

자동차 냉각기 호스용 고무의 전기화학적 복합노화시험

곽 승 범¹⁾ · 서 부 석²⁾ · 최 낙 삼³⁾

한양대학교 대학원 기계공학과¹⁾ · (주)세명기업 기술연구소²⁾ · 한양대학교 기계공학과³⁾

An Electro-chemical Combined-stress Degradation Test of Rubber for Automotive Radiator Hoses

Seung-Bum Kwak¹⁾ · Boo-Seok Seo²⁾ · Nak-Sam Choi³⁾

¹⁾Department of Mechanical Engineering, Graduate School, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

²⁾R&D Center, Semyung Industrial Co., Ltd., 1210 Sinsang-ri, Jinryang-eup, Gyeongsan-si, Gyeongbuk 712-838, Korea

³⁾Department of Mechanical Engineering, Hanyang University, Gyeonggi 426-791, Korea

(Received 29 September 2010 / Accepted 5 January 2011)

Abstract : Coolant rubber hoses for automotive radiators under thermal and mechanical loadings can be degraded and thus failed due to the influences of the locally formed electricity. In this study, an advanced test method was developed to simulate the failure problem of the rubber hose. For carbon black filled EPDM (ethylene-propylene diene monomer) rubber used as a radiator hose material the ageing behaviors by the electro-chemical stresses combined with a tensile strain were analyzed. As the tensile strain increased, the current of the rubber specimen reduced indicating an increase of the internal defects and electrical resistance of the rubber specimen. Elongation at break and IRHD hardness rapidly decreased with increasing the ageing time. Both electro-chemical stress and mechanical tensile stress clearly accelerated the degradation of EPDM rubber.

Key words : Electro-chemical degradation test(전기화학적 노화시험), Mechanical strain(기계적 변형률), EPDM rubber(EPDM 고무), Mechanical property(기계적 물성), Coolant(냉각수), Distilled water(증류수), Test temperature(시험 온도)

1. 서론

자동차용 냉각기 고무호스는 냉각기(라디에이터)와 엔진을 연결하여 엔진의 과열을 방지하는 냉각수의 이동통로로 사용된다. 이 고무호스는 냉각수뿐만 아니라 냉각수내에 포함된 화학 첨가제, 방청제 및 부동액에 대한 장기 내구성이 요구되며, 또한 엔진룸의 온도상승 및 열충격에 대한 내열 내구성능이 요구되는 부품이다.^{1,2)}

정상적인 운전상태에서 자동차 엔진의 냉각수 온도는 통상 60°C 이상으로 오르게 되는데, 이 온도가

장시간 유지되면 고무호스의 부분적인 노화가 일어나 엔진부 이음새 부위를 관통하는 미세균열이 발생하여 냉각수가 누출되는 고장이 발생하게 된다. 이들 고장은 호스의 외부 변형에 어떠한 표시 없이 발생하는데, 이러한 고장의 주된 원인은 호스 고무 재질에 대한 전기화학적 노화(Electro-Chemical Degradation, ECD)인 것으로 확인되었다.¹⁾ 이 노화 현상은 고무호스와 엔진/라디에이터 fitting부의 금속부위가 에틸렌글리콜 수용액(냉각수)을 매체로 하여 ‘갈바니 셀’이란 전기회로를 형성하였기 때문에 일어난 것이다. 이러한 전기화학반응은 호스관 내부에 마이크로 크랙을 유발시키고, 냉각수가 호

*Corresponding author, E-mail: nschoi@hanyang.ac.kr

스 보강섬유까지 침투하여 약화시키며, 높은 열과 급속변형에 의하여 가속노화된 호스는 정상 압력하에서 냉각수누출 또는 파열을 일으킬 수 있다.

자동차용 냉각기 고무호스의 신뢰성제고와 관련하여 국내에서는 2001년에 신뢰성인증기준 RS M0004²⁾를 제정하였다. 신뢰성 인증기준에서는 전기화학적 노화시험 방법으로 U-tube type 시험법을 사용하여 평가하고 있다. U-tube type 시험방법은 U자형 시험관에 시험편의 75%를 잠기게 하여 DC12V, 100°C에서 168시간동안 노화시킨 후 (-)극 시험편의 무게변화를 측정하여 무게변화율이 5% 미만일 때 신뢰성 인증 기준을 만족하는 것으로 보고 있다.^{1,2)} 하지만 U-tube type 시험법은 실제 고무호스의 전기화학적 노화거동과 다소 거리가 있으며, 기계적인 스트레스를 적절하게 가할 수 없기 때문에 고무호스의 전기화학적 노화에 의한 고장 메커니즘을 체계적으로 규명할 수 없다.

U-tube type 시험법의 단점을 보완하기 위해 네덜란드(DSM Elastomer Europe 연구소)에서는 기계적 열적 부하를 동시에 가한 상태에서 전기화학적 노화시험이 체계적으로 가능한 시험기를 제작하였다. 이 시험 장치는 실제 고무호스에서 발생하는 고무내벽의 전기화학적 미세균열을 구현함으로써 시험기의 효용성을 입증하였으며, ECD시험에 의한 전류량의 변화를 측정하여 ECD노화 및 파괴거동을 관측하고 있다.^{3,4)}

본 저자는 자동차용 냉각기 고무호스 재질에 대해 시험편 수준의 열화거동을 연구하였다.⁵⁾ 열가속 및 산소, 냉각수 스트레스, U-tube type 시험을 이용한 전기화학적 스트레스에 대한 물성변화 특성을 평가하였다. 또한 이 스트레스들 중에서 고장에 영향이 컸던 열가속 및 산소 스트레스와 전기화학적 스트레스에 대해 표피층의 열화거동을 평가하고, 이들 결과를 거시적인 인장강도 및 신장률 데이터와 비교하여 냉각기 고무호스의 내구성평가를 위한 고장분석기술을 제시하였다.^{6,7)} 열가속 및 산소 스트레스의 경우, 노화온도 및 시간에 따른 가교밀도를 측정하여 가교밀도가 고무호스의 물성적 열화거동에 미치는 효과를 분석하였다.⁸⁾

본 연구에서는 기계적 열적 부하를 동시에 가할

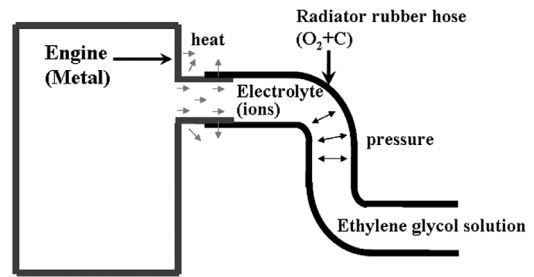


Fig. 1 Various stresses acting on the coolant rubber hose under the service condition of an engine

수 있는 ECD 복합 시험장치를 개발하여 기계적 변형 스트레스와 냉각수 조건에 따른 냉각기 호스용 고무 시험편의 전류값 변화거동 및 노화 후의 기본물성(인장강도, 파괴 신장률, IRHD 표면경도)을 비교 분석하고자 한다.

2. 전기화학적 노화 이론

자동차용 냉각기 고무호스의 전기화학적 원리^{3,4)}를 살펴보면 다음과 같다. 냉각기 고무호스는 Fig. 1과 같이 에틸렌 글리콜 수용액의 냉각수를 라디에이터로부터 공급받아 엔진의 가열상태를 냉각시키고 냉각수는 엔진열을 흡수하여 가열된 상태에서 고무호스를 타고 다시 라디에이터에 환수되는 순환 과정을 보호하고 지지하는 역할을 한다. 이 때 엔진에서 배출되는 냉각수가 많이 가열되므로 엔진과 고무호스의 접속부 사이에는 가열된 냉각수를 매체로 하여 고무호스에 있는 카본블랙이 (+)전극, 금속부가 (-)전극이 되어 자연스럽게 갈바니셀 전지 회로가 활성화 되는 것이다.

즉, Fig. 2와 같이 갈바니셀 전지 회로가 형성되면, 금속부에는 다음식과 같이 산화층이 형성되어 표면물성저하와 변색을 일으키며 전자를 방출한다.

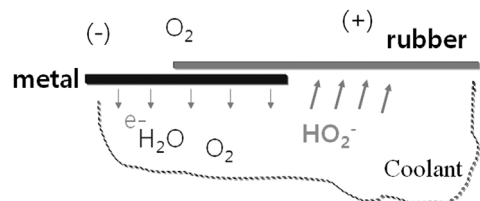
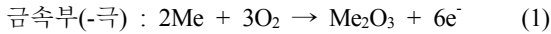
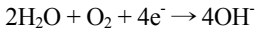
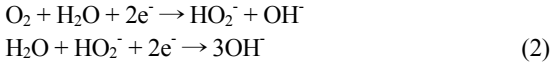


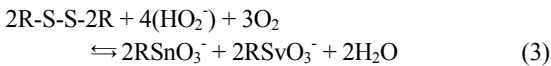
Fig. 2 Galvanic cell formation and electro-chemical reaction around the coolant rubber hose and engine metal part



금속부의 산화층 형성시에 배출되는 전자는 다음 식과 같이 고무호스(카본블랙, +극) 벽면에 접촉하는 냉각수와 주변(냉각수중 혹은 공기중)에 있는 산소와 함께 다량의 수산화이온(OH⁻)을 생성한다.



이 전기회로는 수산화이온(OH⁻)의 형성 도중에 산화력이 강한 과산화수소(HO₂⁻)음이온을 생성시키는데, 이 HO₂⁻음이온이 고무호스 내벽에서 다음 반응식과 같이 황가교 구조를 산화시키면서 가교절단을 일으키는 것이다.



이들 전기화학적 반응은 온도가 높을수록 전위차가 클수록 활발해지고 고무호스의 가교절단을 가속시켜, 기계적 인장응력이 작용하면 호스내벽에 미세한 균열을 유발시키는 것이다.

3. 실험 방법

3.1 시험편의 선정 및 제작

자동차용 냉각기 호스에 많이 사용되는 EPDM 고무를 세명기업(주)를 통해 입수하였다. 시험편은 두께 2 mm의 판상고무 형태로 압축 성형하였으며, 전기화학적 노화시험 후 인장강도 및 파괴 신장률을 측정하기 위하여 덤벨형 시험편을 제작하였다.

3.2 전기화학적 복합노화시험

Fig. 3은 ECD 시험장치의 제작도를 나타낸 것이다. 이 시험장치는 온도와 전압을 조절할 수 있으며 시험편을 고정하는 지그를 별도로 제작하여 기계적 인장변형률을 가할 수 있게 하였다. 또한 컴퓨터와 연결하여 시험편에 걸리는 전류값을 실시간으로 모니터링 할 수 있도록 프로그램을 구성하였으며, Video microscope system을 이용하여 노화에 따른 시험편의 변화모습을 촬영하였다.

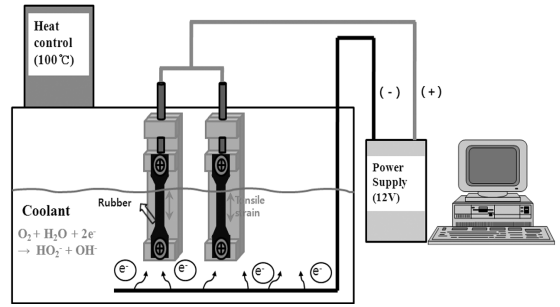


Fig. 3 Schematic of ECD tester design

시험에 사용된 냉각수의 부동액은 극동제연공업(주)의 ‘크라운 냉각/부동액(Anti-Freeze Coolant)’으로 국내 자동차 메이커 신차 증진용 및 A/S용으로 사용되는 제품이다. 종류는 에틸렌글리콜 부동액 2종(LLC)이며 주요성분으로 에틸렌글리콜과 부식/산화방지제가 포함되어있다.

시험 조건은 냉각수를 부동액 50%, 증류수 50%로 혼합하여 만들고 시험 온도 100°C에서 DC 12V, 인장변형률 0%, 5%, 20%, 30%를 가하였다. 노화 시험 시간은 480시간동안 진행하였으며, 인장변형률 20%, 30%의 경우 시험편이 끊어지는 시점에서 노화를 종료시켰다.

또한 냉각수 종류에 따른 영향을 알아보기 위해 냉각수(부동액 50%, 증류수 50%)와 100% 증류수에서 각각 시험을 수행하였다. 냉각수 효과를 구하기 위한 시험의 경우 냉각수 및 증류수에 대해 증류수의 증발 속도를 낮게 하기위해 시험 온도를 90°C로 하였으며 DC 12V, 인장변형률 30%를 가하였다.

3.3 고무의 물성 측정

EPDM 고무시험편에 대해 RS M0004²⁾에서 규정하는 물성을 검토하기 위해 인장강도, 파괴 신장률, IRHD(International Rubber Hardness Degrees) 경도를 측정했다. 인장시험에서는 RS M0004²⁾의 인장강도 및 파괴 신장률 측정 방법에 따라 두께 2.0±0.2 mm, 게이지 길이 20.0 mm의 덤벨형 시험편을 사용하였다. 500 mm/min의 변위속도로 응력-변형률곡선을 측정하였으며, 시험편은 시험조건 당 3개를 사용하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 시험중의 전류 및 저항의 거동

Fig. 4는 인장변형률 20%를 가한 시험편의 전기 화학적 노화시간에 따른 전류 및 저항값의 변화 거동을 나타낸 것이다. 전류값의 변화거동은 실험을 통해 얻은 데이터이며, 저항값의 변화거동은 전류값으로부터 다음의 전류(I)와 저항(R)의 관계식을 이용해 얻은 결과이다.

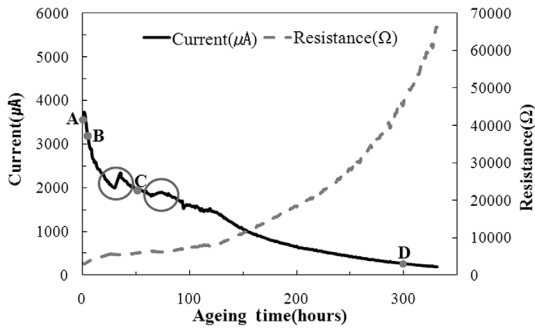


Fig. 4 Behaviors of the current and the resistance of an EPDM rubber specimen during the ECD test at a tensile strain of 20%

$$R = \frac{V}{I} - R_0 \quad (4)$$

여기서, 전압(V)은 12 volt 이며, R_0 는 시험장치에 전류의 안정성을 위해 장착한 저항(100 Ω)이다.

전류값의 변화거동을 살펴보면 노화 초기 약 50 시간까지 급격한 저하를 보이다가 50시간 이후 완만하게 낮아지는 것을 알 수 있다. 이것은 전기화학적 노화가 초기에 집중적으로 발생한다고 볼 수 있다. 전류값이 낮아진다는 것은 식 (4)와 같이 고무 시험편의 저항값이 증가한다는 것을 뜻한다. 즉, 전기 화학적 스트레스를 받게 되면 시험편 내부에서 화학적인 변화에 의해 고분자 사슬의 끊어짐(chain scission)과 미세기공, 미세균열이 발생하고 이로 인해 시험편의 전기저항이 증가한 것이다. Fig. 4의 동그라미 친 부분에서 데이터의 거동이 급격하게 증가한 것은 실험 중간의 해당 시간에서 냉각수 증발량을 보충할 때 온도가 일시적으로 낮아지면서 냉각수 경로에서 일시적인 전기저항의 감소로 전류값의 증가가 나타난 것이다.

4.2 인장변형 스트레스의 효과

Fig. 5는 Fig. 4의 고무시험편에 대해 노화 시간에 따른 변형모습을 나타낸 것이다. 고무 시험편은 전기 화학적 스트레스를 받으면서 냉각수 수면 위쪽의 단면이 점차 축소되어 네킹(necking) 변형거동을 보이는데 노화시간에 따라 네킹 부위가 확장되고 있다. 이러한 변형 현상은 노화초기 약 50시간까지 급격하게 나타났으며 50시간 이후로는 서서히 진행되었다.

Fig. 6은 인장변형률 20% 시험편의 ECD 시험 후 표면 균열을 광학현미경을 이용하여 관찰한 것이

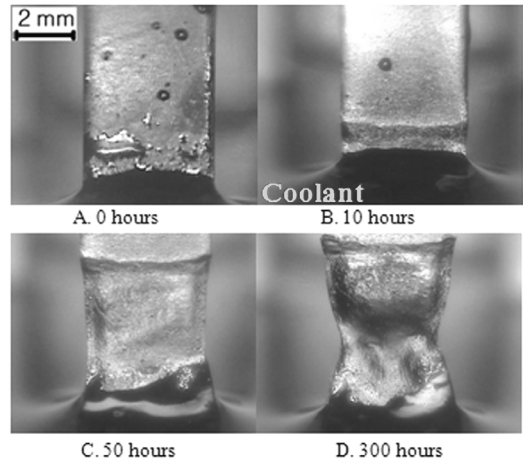


Fig. 5 Photographs of an EPDM rubber specimen as a function of ECD test time

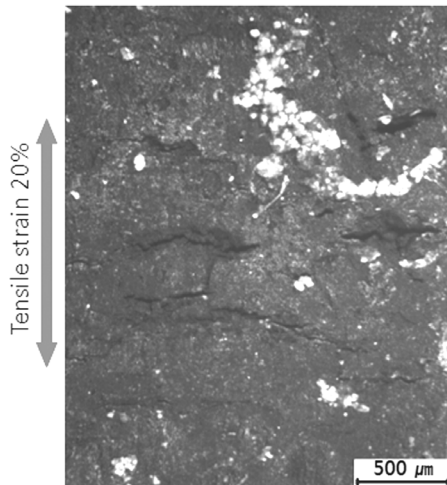


Fig. 6 Surface crack formation of a specimen by an ECD test

다. 냉각수 수면아래 부근에서 미세 균열들이 주로 관찰되었으며 그 중에서 크게 성장된 균열을 Fig. 6에 나타내었다. 고무 시험편은 전기화학적 스트레스를 받으면서 많은 망상미세결합(defect network)이 형성되는데 이때 인장변형이 동시에 가해지면서 미세결합이 인장형 균열로 진행된 것으로 생각된다.

Fig. 7은 기계적 변형 스트레스에 따른 전류값의 변화거동을 나타낸 것이다. 인장변형률 0%, 5%의 경우 노화시간에 따른 전류값의 변화거동은 전체적으로 비슷하게 나타났으며, 5%에서의 전류값이 다소 낮게 측정되었다. 이것은 인장변형이 가해지면서 시험편의 단면이 축소되는 만큼 저항값이 증가하였기 때문으로 생각된다. 인장변형률 20%의 경우 전류값은 전체적으로 낮게 측정되었으며, 30%의 경우 시험가동 직후부터 약 50시간까지 급격한 저하를 보였다. 인장변형률 20%, 30%의 두 조건에서 노화시간이 늘어남에 따라 시험편의 소성 변형이 냉각수 표면 근처에서 집중적으로 크게 나타났으며 최종적으로는 시험편이 끊어졌다. 이러한 결과로 볼 때 인장변형이 가해질 경우 시험편 게이지부의 냉각수 표면에 근접한 부분에서 네킹(necking)변형이 집중적으로 진행하고 단면의 급격한 축소로 저항값이 증가하여 전류값이 크게 낮아졌던 것이다. 즉, 인장변형률이 커지면 전기화학적 노화가 가속되면서 EPDM 고무 시험편의 노화를 촉진하는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 8은 인장변형률의 크기에 따른 ECD 시험 전-후의 인장강도와 파괴 신장률 변화를 나타낸 것이다. ECD 노화 후 인장강도와 파괴 신장률이 급격하게 저하된 것으로 보아 전기화학적 스트레스에 의한 재료열화가 크게 발생했음을 확인할 수 있다. 인장변형률 5%의 경우 변형률 0%와 비교하여 동일한 ECD 노화시간(480시간)에서 인장강도와 파괴신장률이 좀 더 저하하였다.

Fig. 9는 ECD 시험 전-후의 IRHD 표면 경도 변화를 나타낸 것이다. 노화 후 IRHD 표면 경도가 전체적으로 낮아진 것을 확인할 수 있는데 이것은 전기화학적 스트레스를 받으면서 냉각수가 시험편 표피에 침투하여 표면경도가 낮아진 것으로 볼 수 있다.

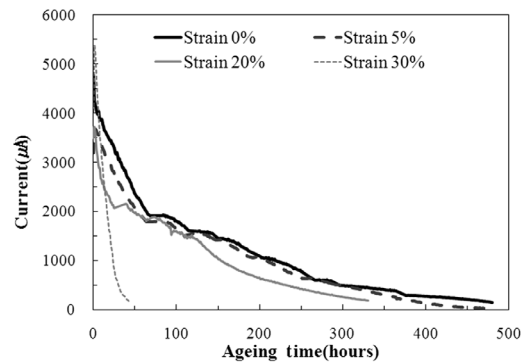


Fig. 7 Variation of the current of EPDM rubber under various tensile strains

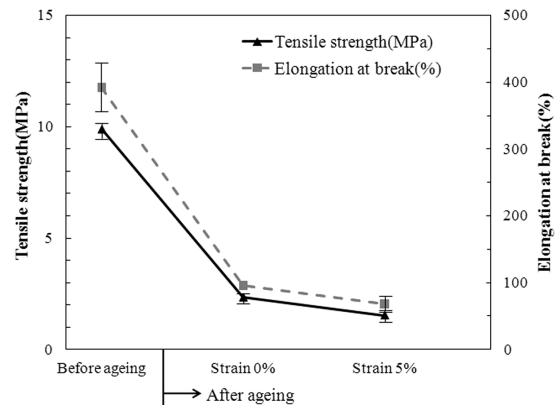


Fig. 8 Tensile strength and elongation at break of EPDM rubber before and after the ECD test

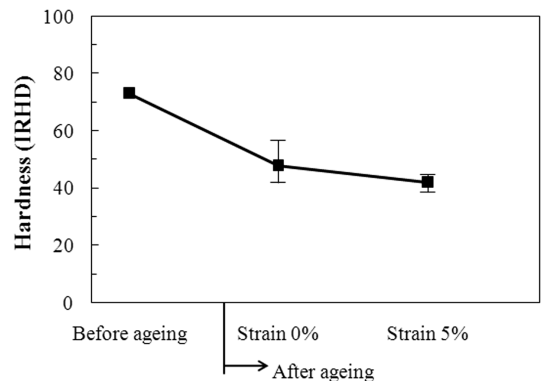


Fig. 9 IRHD hardness of EPDM rubber before and after the ECD test

또한 인장변형률 5%에서 좀 더 경도가 낮아져 기본적으로 Fig. 8의 인장강도 및 파괴신장률 변화와 유사한 거동을 보였다.

4.3 냉각수 종류의 효과

냉각수와 증류수의 시험 조건에서 전류값의 변화 거동(Fig. 10)을 비교해 보면 상당한 차이가 있었다. 냉각수를 이용하여 90°C, 인장변형률 30%에서 ECD 시험을 한 결과, 전류값이 초기값의 10% 이하로 급격히 낮아지면서 약 70시간 부근에서 시험편이 끊어졌다. 이러한 결과는 100°C에서의 시험결과(Fig. 7 참조, 50시간에서 파단됨)와 상당히 근접하였다. 반면에 증류수에서 노화시킨 시험편의 경우 전체적으로 낮은 전류값을 나타내고 있으며 노화시간에 따라 전류값이 서서히 감소하여 480시간에서 약 60%만큼 낮아졌다. 전류값이 저하되는 것으로 보아 증류수 조건에서도 전기화학적인 노화가 발생은 하였지만 냉각수 조건에 비해 훨씬 적음을 알 수 있다. 이러한 결과로 볼 때 전기화학적인 노화는 여러 가지 첨가물을 함유한 냉각수에 의해 오히려 가속된다고 볼 수 있다. 한편, 증류수 시험의 초기 전류값이 냉각수 시험과 비교하여 현저히 낮게 측정되었는데, 이는 증류수의 전기저항이 냉각수의 경우보다 훨씬 크게 작용한 것이며 첨가제가 전무한 순수한 물은 이온화도가 상대적으로 적었기 때문으로 생각된다.

Fig. 11은 인장변형률 30% 및 증류수 조건에서 480시간의 ECD 시험으로, 노화후의 인장강도와 파괴 신장률은 각각 39%, 57%만큼 낮아졌다. Fig. 12는 Fig. 11과 동일한 조건에서 ECD 시험 전-후의 표면 경도 변화를 나타낸 것이다. 인장변형률 30%의 조건임에도, 시험 후 표면 경도값이 낮아졌으나 Fig. 9와 같은 현저한 감소를 보이지는 않고 있다.

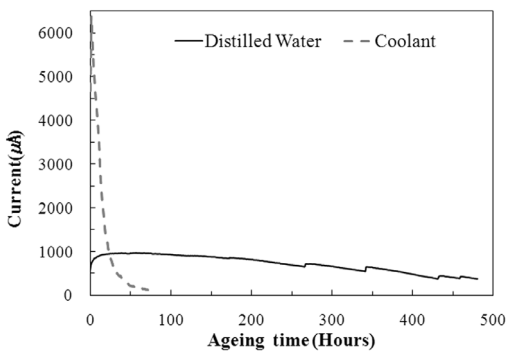


Fig. 10 Change of the current of EPDM rubber depending on the coolant kinds

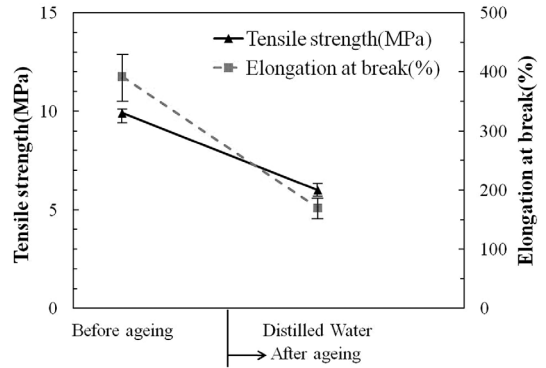


Fig. 11 Tensile strength and elongation at break of EPDM rubber before and after ECD test in distilled water

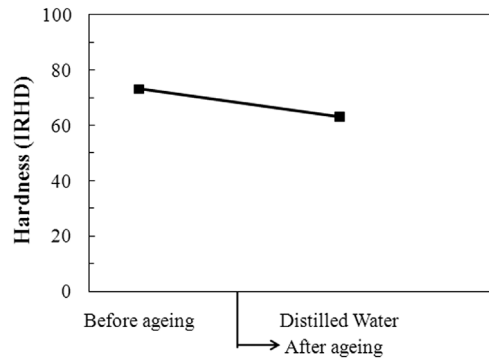


Fig. 12 IRHD hardness of EPDM rubber before and after ECD test in distilled water

5. 결론

본 연구에서는 기계적 열적 부하를 동시에 가할 수 있는 ECD 복합시험장치를 제작하여 EPDM 고무 시험편의 전기화학적 노화거동을 분석하였으며 그 결과는 다음과 같다.

- 1) 기계적 변형 스트레스를 증가 시킬수록 EPDM 고무 시험편의 내부 결함증가로 전기저항성이 증가하여 전류값은 낮게 측정되었다. 고무 시험편은 전기화학적 스트레스를 받으면서 내부의 고분자 사슬이 끊어지게 되는 데 이때 인장변형 스트레스가 동시에 가해지면 노화가 보다 빨리 진행하여 기계적 물성을 크게 저하시킨다.
- 2) 냉각수 조건과 증류수 조건에서 전기화학적 노화시험을 한 결과 전류값 및 기계적 물성의 변화에 상당한 차이가 생겼다. 증류수 조건에서 노화된 EPDM 고무 시험편의 전류값과 기계적 물성

이 노화전에 비해 낮아졌으나 냉각수 조건에서 노화된 시험편의 결과에 비해 훨씬 적은 저하거동을 보였다. 이러한 결과로 볼 때 전기화학적 노화는 냉각수에 첨가된 많은 첨가물로 인해 오히려 급격히 가속된다고 볼 수 있다.

References

- 1) Coolant Hose for Automotive Radiator Guide Book RS M0004, Korean Agency for Technology and Standards, 2001.
- 2) Coolant Hose for Automotive Radiator Reliability Standards RS M0004, Korean Agency for Technology and Standards, 2001.
- 3) G. Vroomen and H. Verhoef, "Electrochemical Degradation of EPDM Cooling Water Hoses," *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*, Vol.48, pp.749-753, 1994.
- 4) G. L. M. Vroomen, S. S. Lievens and J. P. Maes, "Influence of Engine Coolant Composition on the Electrochemical Degradation Behavior of EPDM Radiator Hoses," *Engine Coolant Testing: Fourth Volume*, ASTM STP 1335, pp.183-195, 1999.
- 5) S. B. Kwak, N. S. Choi, B. S. Kang and S. M. Shin, "Reliability Analysis and Failure Mechanisms of Coolant Rubber Hose Materials for Automotive Radiator," *Transactions of KSAE*, Vol.13, No.5, pp.152-162, 2005.
- 6) S. B. Kwak, N. S. Choi, Y. J. Choi and S. M. Shin, "Nondestructive Characterization of Degradation of EPDM Rubber for Automotive Radiator Hoses," *Journal of the Korean Society for Nondestructive Testing*, Vol.25, No.5, pp. 368-376, 2005.
- 7) S. B. Kwak, N. S. Choi, S. M. Shin and W. G. Shin, "Degradation Behavior and Microhardness Analysis of a Coolant Rubber Hose for Automotive Radiator," *Transactions of the KSME, A*, Vol.31, No.9, pp.915-923, 2007.
- 8) S. B. Kwak, N. S. Choi and J. K. Kim, "Cross-link Density Measurement and Thermal Oxidative Degradation Analysis of a Carbon Black Compounded EPDM Rubber Hose," *Journal of the Korean Society for Composite Materials*, Vol.22, No.3, pp.35-43, 2009.