



자동차 엔진 개스킷용 아크릴 고무의 물리적 특성과 수명 예측에 관한 연구

이형석[†] · 도종환 · 안원술* · 김 철**

한국셀텍(주), *계명대학교 화학공학과, **경북대학교 기계공학부
접수일(2012년 8월 7일), 수정일(2012년 8월 20일), 게재확정일(2012년 8월 21일)

A Study on Physical Properties and Life Time Prediction of ACM Rubber for Automotive Engine Gasket

Hyung Seok Lee[†], Jong Hwan Do, WonSool Ahn*, and Cheol Kim**

R&D Center, HanKook Sealtech, INC., Daegu 704-833, Korea

*Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

**Department of Mechanical Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received August 7, 2012, Revised August 20, 2012, Accepted August 21, 2012)

요약: 자동차 엔진 개스킷용 아크릴 고무(ACM)의 재료 특성과 수명 예측에 관하여 연구하였다. 클로린 가교사이트를 포함하는 ACM (Chlorine Cure-Site ACM)과 카르복실기 가교사이트를 포함하는 ACM (Carboxyl Cure-Site ACM)을 이용하여 최적상태의 배합물을 제작하여 특성을 살펴보았다. 엔진용 개스킷의 주요한 특성인 열과, 엔진오일에서의 압축영구줄음율을 시험 평가한 결과 Carboxyl Cure-Site ACM 배합물이 상대적으로 더 우수한 것으로 나타났다. Carboxyl Cure-Site ACM 고무 재료에 대한 수명을 예측하기 위해 가속열노화시험을 수행하여 시간-온도 환산식인 아레니우스(Arrhenius) 관계식을 구하였다.

ABSTRACT: Material characteristics and the prediction of life time of polyacrylic rubber (ACM) for automotive engine gasket were studied. Two kinds of ACM rubber compounds, having chlorine cure-site and carboxyl cure-site, were made with optimum formulations and the properties of each materials were examined. As a test results for the thermal properties and compression set, which are very important in the application for the automotive engine gasket, the compound using ACM with carboxyl cure-site was evaluated as having a better characteristics than that of ACM with chlorine cure-site. Arrhenius relationship based on time-temperature superposition principle (TTSP) was obtained through the accelerated heat aging test to predict the useful life-time for the compound using ACM with carboxyl cure-site.

Keywords: automotive gasket, ACM, compression set, life time prediction

I. 서 론

자동차 산업의 기술발전에 따라 엔진기술 또한 발전을 거듭해왔다. 특히 엔진기술은 고출력화, 배출가스 개선 및 다운사이징과 같은 엔진 효율 향상에 주력하고 있다. 이러한 기술 발전으로 인해 엔진 룸의 분위기 온도가 고온화되어 엔진 룸 내의 고무 재료에 대한 내열성과 내구성의 향상이 크게 요구되고 있다. 최근에는 이상기온에 의한 혹한 발생이 잦으므로 내한성 또한 중요한 특성이 되었다. 이와 같이 엔진 룸 내부가 고온, 저온, 및 고압 등의 열악한 사용 환경으로 변함에 따라 엔진에 장착되는 개스킷과 같은 고무 부품들의 내구성 및 기밀성의 요구수준이 지속적으로 높아지고 있다. 또한

자동차업계에서는 엔진 부품의 중요성을 강조하여 보증기간을 10년 10만 마일, 특정업체에서는 10년 15만 마일을 요구하고 있다.¹

최근 자동차 엔진용 개스킷의 사용 한계온도가 150 °C까지 높아지면서 요구조건을 만족하기 위하여 내열성과 내유성 및 압축영구줄음율(Compression Set, CS)이 우수한 아크릴 고무(Acrylic rubber, ACM)를 많이 사용하고 있다. 최근에는 ACM 고무의 이러한 특성을 더 개선하기 위하여 ACM 고무의 가교 반응 사이트에 따른 가교시스템에 대한 많은 연구가 이루어졌다.^{2,3}

고무제품의 특성은 외부 환경인 온도, 오존, 유체, 기계적 응력 등과 같은 사용 조건에 의한 특성 저하 요인과 내부 환경인 배합 조건, 제조 산포 등과 같은 특성 저하 요인 등의 다양한 조건에 의해 달라지게 된다. 이와 같이 고무제품을 실제

[†]Corresponding Author. E-mail: hslee@sealtech.co.kr

사용조건과 동일한 시험조건을 적용하여 수명을 예측하기란 매우 어렵다.⁴ 그래서 실제 사용 환경이나 조건보다 가혹하게 시험을 수행하는 가속시험(accelerated test) 방법으로 빠른 시간에 제품의 수명을 판단하는 방법이 많이 사용된다. 고무소재에 대한 수명예측을 위하여 열 노화,⁵ 산-열노화,⁶ 압축응력 완화⁷ 등과 같은 다양한 가속시험방법이 연구되고 있다.

본 연구에서는 물리적 특성과 내열성이 우수하여 현재 널리 사용되고 있는 고무재료인 Chlorine Cure-Site ACM과 내열성, 압축영구줄음율 등이 우수한 Carboxyl Cure-Site ACM³ 고무 각각에 대하여 기본 물성과 장기 노화물성인 압축영구줄음율, 내열성, 내유성을 측정하여 자동차 엔진용 개스킷에 적합한지를 살펴보았다. 또한 수명예측을 위하여 개스킷의 중요 특성인 압축영구줄음율을 시험 평가하였으며, 여러 특성 저하 인자 중에서 가장 중요한 인자로 판단되는 내열특성을 살펴보기 위하여 실제 제품의 사용 온도보다 높은 온도에서 열노화(heat ageing)시키는 가속 시험 방법을 선택하였다.⁸⁻¹⁰ 가속시험을 통하여 얻어진 데이터로 아레니우스(Arrhenius) 모델¹⁰ 을 이용하여 수명을 예측하여 보고자 하였다.

II. 실 험

1. 실험재료

본 연구에서는 Chlorine Cure-Site ACM 고무와 Carboxyl-Cure Site ACM 고무를 각각 이용하여 두 종류의 자동차 엔진 개스킷용 고무재료를 만들었다. Chlorine Cure-Site ACM 고무 재료는 TOHPE사의 AR825를 베이스 수지로 하여 충전제로서 동양제철화학의 FEF, 가소제는 ADEKA사 ADK CIZER RS-735, 산화방지제는 Uniroyal Chemical사의 Naugard 445, 가공조제는 Stearic acid와 Struktol WS-180을 사용하였다, 가교시스템은 Soap-Sulfur를 사용하였다. Carboxyl Cure-Site ACM 고무 재료는 TOHPE사의 XF5160를 사용하였으며 나머지 첨가제는 앞에서의 배합과 동일하게 하였다. 단 가교시스템은 아민 가류제인 Hexamethylenediamine carbamate(HMDC)을 사용하였고 촉진제는 Di-o-tolylguanidine(DOTG)를 사용하였다.

2. 시편제조

시편제조는 1차 배합과 2차 배합으로 나누어서 배합하였다. 1차와 2차 배합 모두 우성기공사의 3 l Kneader를 사용하였다. 1차 배합에서는 Kneader 충전율 0.8, Rotor 속도 30 rpm, Chamber 초기온도 50 °C, 최종온도 120 °C로 적용하였으며, 고무, 충전제, 및 기타 첨가제를 함께 투입하여 배합시간 12분으로 모두 동일하게 적용하였다. 2차 배합에서는 1차 배합물과 함께 가류제 및 촉진제를 넣어 50 °C에서 5분간 균일하게 배합하여 최종 배합하였고, 현진기계의 8 inch roller를 사용하여

시트를 제조하였다.

3. 물성 및 특성 분석

물리적 성질 각 재료의 시험편은 187 °C에서 10분 간 1차 가황한 후, 170 °C에서 6시간 2차 가황하였다. 가교 고무의 물리적 특성 시험은 각 배합물 시편 당 3개의 시편을 사용하여 측정하여 평균하였다. 경도는 ASTM D2240에 따라 스프링식 경도계(Tecklock, Japan)를 사용하여 시험하였고, 인장강도 및 신율은 ASTM D412의 방법에 따라 만능시험기(명지테크, Korea)를 사용하여 시험하였다. 공기 중에서 노화시킨 시편의 압축영구줄음율은 KS M6518에 따라 두께 12.7±0.13 mm, 직경 29 mm의 직원주형 시편으로 만들고 압축 비율은 25%, 시험 조건은 온도 150 °C의 공기순환오븐에 70, 250, 500, 및 1000 시간 동안 각각 방치한 후, 압축장치에서 꺼내어 실온에서 30분간 방치하였다가 최종 두께를 측정하여 아래의 식 (1)에 의해 계산하였다. 또한 엔진오일에 침적시킨 시료의 압축영구줄음율(Compression Set, CS)은 시편크기 및 시험 온도조건을 앞에서와 동일하게 하고, 엔진 오일이 담긴 항온조(에넥스과학, Korea)에 각각의 시험시간 별로 방치한 후, 시편을 압축장치에서 꺼내 실온에서 30분간 방치하였다가 최종 두께를 측정하였다.

$$CS(\%) = \frac{t_0 - t_1}{t_0 - t_2} \times 100 \quad (1)$$

CS : 압축영구줄음율(%)

t_0 : 시험편의 원두께(mm)

t_1 : 압축장치에서 꺼낸 30분 후 시험편의 두께(mm)

t_2 : 스페이서의 두께(mm)

내열성 시험 고무노화시험기(대경엔지니어링사, Korea)에 시편을 넣고 온도 150 °C에서 70시간과 1000시간을 방치한 후 경도변화, 인장강도, 및 신율 변화를 측정하여 기본물성과 비교함으로써 내열성을 평가하였다.

내유성 시험 내유성 시험기(명지테크, Korea)를 사용하여 가황고무 시편을 엔진오일(5W-20) 속에서 150 °C에서 70시간과 1000시간 방치 후 경도변화, 인장강도, 신율, 및 체적 변화를 측정하여 기본물성과 비교함으로써 내유성을 평가하였다.

수명예측 KS M6518에 따라 CS 시험편을 제작하였으며 압축량은 25%를 적용하여 가속시험을 하였다. ACM 고무재료에 대해 일반적으로 사용온도 한계가 150 °C로 알려져 있으므로, ASTM D2000에서 기술한 내용을 참고로하여 150, 160, 170, 및 180 °C를 가속노화시험 온도로 설정하였다. 각각의 온도로 설정된 오븐에 압축시편이 장착된 지그를 챔버에 넣고 일정시간 동안 압축된 상태로 노화시켰다. 노화된 압축 시편

을 지그에서 꺼내서 30분간 상온에서 방치한 후 회복한 두께를 측정하여 CS를 계산하였다. 이로부터 시간-온도 중첩원리 (Time-Temperature Superposition Principle, TTSP)를 이용하여 아레니우스 관계식을 구하여 엔진시스템의 운용 온도에서의 수명을 예측하였다.

III. 결과 및 검토

1. 고무시편의 기초물성 및 특성 연구

자동차 엔진용 가스킷 재료로서의 특성을 가지는 최적 재료를 만들기 위하여 적절한 배합제를 선정하고, 가류제 함량을 조절하여 경도 60 (Shore A)의 수준으로 제작하였다. Chlorine 및 Carboxyl Cure-Site를 가진 두 종류의 ACM 배합고무의 기본물성과 내열성 및 내유성 시험의 결과를 Table 1에 나타내었다. 표에서 보아 잘 알 수 있듯이 기본 물성 시험에서는 Chlorine 및 Carboxyl Cure-Site ACM 재료의 인장강도는 약 100 kg/cm²로 둘 다 비슷하게 나타났다. 신율은 Chlorine-Cure Site ACM 재료가 315%를 나타낸 반면, Carboxyl Cure-Site ACM 재료는 205%를 나타내었다.

내열특성을 시험한 결과 Carboxyl Cure-Site ACM 재료의 경도, 인장강도, 신율 변화율 모두 Chlorine Cure-Site ACM 재

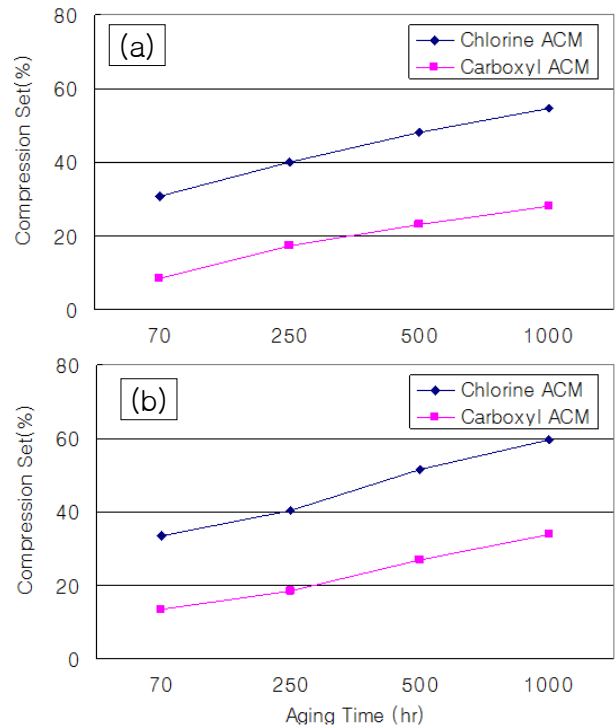


Figure 1. CS changes of Chlorine Cure-Site ACM and Carboxyl Cure-Site ACM as function of ageing time at 150 °C; (a) in air, and (b) in oil.

Table 1. Property changes of ACM Compounds before and after heat ageing in air and oil, respectively

Properties		Chlorine Cure-Site ACM	Carboxyl Cure-Site ACM	
Basic Properties	Hardness	59	60	
	TS(kg/cm ²)	104	101	
	Elongation(%)	315	205	
In Air at 150 °C	70hr	Hardness	+6	0
		TS (kg/cm ²)	+12	-5
		Elongation(%)	-17	9
	1000hr	Hardness	+11	+5
		TS(kg/cm ²)	-24	-5
		Elongation(%)	-23	-6
In Oil at 150 °C	70hr	Hardness	+6	+1
		TS (kg/cm ²)	-1	-14
		Elongation(%)	-37	-5
		Volume Change(%)	-0.4	+1.6
	1000hr	Hardness	+11	+8
		TS (kg/cm ²)	-40	-34
		Elongation(%)	-37	-39
		Volume Change(%)	-0.8	+2.0

료의 변화율 보다 훨씬 작았으며, 내유특성은 두 재질 모두 유사한 결과를 나타내었다. 이로부터 내열 특성의 경우에는 Carboxyl Cure-Site ACM 재료가 상대적으로 우수한 것으로 평가할 수 있다.

한편 두 가지 재료를 150 °C의 온도에서 공기 중 및 엔진오일 내에서의 노화시간에 따른 압축영구줄음을 CS의 변화를 Figure 1에 나타내었다. 두 경우 모두에서 CS는 노화시간이 증가할수록 거의 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 그러나 공기 중에서의 1000시간 후의 장기 노화 특성 면에서는 Chlorine Cure-Site ACM 재료의 CS값은 54%인 데 반해 Carboxyl Cure-Site ACM 재료의 CS 값이 28%로서 상대적으로 훨씬 우수한 내열 특성을 보여 준다. 또한 150 °C 엔진오일에 침적시켜 노화시간에 따른 CS 변화를 측정할 경우에도 Carboxyl Cure-Site ACM 재료의 1000시간 후 CS 값이 34%로서 Chlorine Cure-Site ACM 재료의 CS값 60% 보다 훨씬 우수한 특성을 나타냄을 알 수 있다. Carboxyl Cure-Site ACM 재료가 Chlorine Cure-Site ACM 재료에 비해 열노화 특성이 상대적으로 더 우수한 이유는 Carboxyl Cure-Site ACM의 아민가교시 발생하는 C-N 결합에너지(80 kcal/mol)가 Chlorine Cure-Site ACM의 황가교시 발생하는 C-S 결합에너지(64 kcal/mol)보다 더 높기 때문인 것으로 생각된다.

2. 수명 예측

앞에서의 CS값의 실험 결과로부터 Carboxyl Cure-Site ACM 재료의 내열 특성이 공기 중에서와 엔진오일에서의 양 쪽 모두 상대적으로 우수하게 나타난 것을 관찰할 수 있었다. 이를 실질적으로 적용하기 위하여서는 재료의 장기 사용에 따른 성능수명의 예측이 필수적이다. 그러나 현실적으로는 시간상의 제약으로 인하여 앞에서 기술한 바와 같이 가열축진 시험에 의한 수명 예측법을 많이 사용하게 되며, 여기에 기본적인 바탕이 되는 이론은 시간-온도 중첩원리이다. 즉, “고온에서의 짧은 시간 동안의 시험결과는 저온에서의 긴 시간 동안의 시험결과와 이동인자 만큼 수평이동하면 중첩된다”라는 것이다.

가열축진 시험에 의한 노화시간에 따른 CS의 변화는 다음의 식(2)와 같이 표현될 수 있다.^{5,9}

$$\ln(CS\%) = -kt \quad (2)$$

여기서 CS%는 주어진 온도에서 노화시간 t에서의 CS 퍼센트 값을 나타낸다. k는 속도상수로서 아레니우스(Arrhenius) 타입의 형태로 표현될 수 있다.

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (3)$$

또는

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

여기서 E는 활성화 에너지, R은 기체상수, T는 절대온도를 나타낸다. 따라서 주어진 CS값에 이르는 수명시간 t와 시험온도 T와의 관계는 식 (2) 및 식 (3)으로 부터 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$t = \ln(CS\%) / (-k) = \ln(CS\%) / (-k_0 e^{-E/RT}) = -C e^{E/RT} \quad (5)$$

여기서 $C = \ln(CS\%) / k_0$ 로서 상수이다. 식 (5)로부터 주어진 CS%에 대하여 온도 T_1 에서의 수명 t_1 은 온도 T_2 에서의 수명 t_2 와 같게 된다는 것을 알 수 있다.

$$\ln\left(\frac{t_1}{t_2}\right) = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (6)$$

따라서 저온에서의 장시간 시험에 의한 CS값의 변화는 고온에서의 단시간 변화의 값으로 예측이 가능하게 된다.

150, 160, 170, 및 180 °C의 각각 온도에서 Carboxyl Cure-Site ACM 재료의 노화시간에 따른 CS값의 변화를 측정된 결과를 Table 2에 나타내었다. 표에서 보아 잘 알 수 있듯이 노화 온도

Table 2. CS changes of Carboxylic Cure-Site ACM with ageing time at 150, 160, 170, and 180 °C, respectively

150 °C		160 °C		170 °C		180 °C	
time (hr)	CS (%)	time (hr)	CS (%)	time (hr)	CS (%)	time (hr)	CS (%)
70	9	240	29	120	23	48	21
250	17	360	33	168	30	72	29
500	23	420	37	204	37	84	18
1000	28	480	34	240	33	96	24
1500	38	600	40	300	34	108	21
2000	44	720	40	360	37	120	27
		900	42	420	36	144	33
		1080	50	480	40	168	41

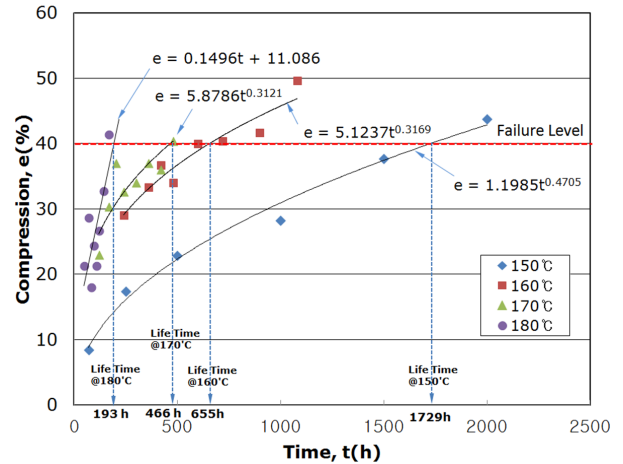


Figure 2. Fitted CS curves based on Table 2 for calculation of time for CS 40% of Carboxyl Cure-Site ACM.

가 높을수록 또한 노화 시간이 증가할수록 CS 값이 증가하는 것을 알 수 있다. 이 결과를 바탕으로 하여 주어진 온도에서의 노화시간에 따른 CS값을 plot하고 최소사승법에 의하여 curve fitting한 결과를 Figure 2에 나타내었다. ACM 재료의 수명 예측을 위하여 CS%값의 한계점을 완성차에서 요구하는 40%로 설정하여 각 사용 온도에서의 수명 한계 시간을 curve fitting한 결과로부터 계산해 보면, 150 °C에서는 1729시간, 160 °C에서는 655시간, 170 °C에서는 466시간, 및 180 °C에서는 193시간으로 계산되었다. 이로부터 식 (6)과 같은 수명시간-사용온도의 관계식을 얻기 위하여 계산되어 예측된 노화수명 시간에 대하여 자연로그를 취한 값을 사용온도의 역수 값에 대하여 Figure 3에 나타내었다. 그럼으로부터 알 수 있는 바와 같이 시험온도 구간에서의 시간-온도간의 Arrhenius plot은 선형적인 관계식으로 curve fitting할 수 있음을 알 수 있다. 즉, CS 40%의 설정 값에 대한 사용온도-사용시간의 관계식은 다음의

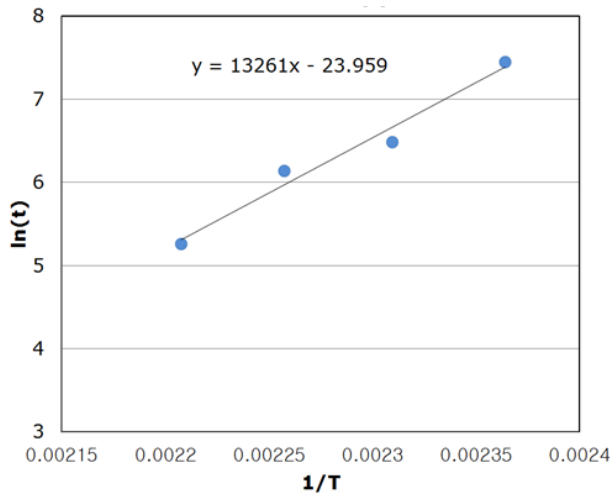


Figure 3. Time-temperature relationship of Carboxyl Cure-Site ACM for life-time prediction by Arrhenius model.

식 (7)과 같이 아레니우스 관계식의 형태로 표시될 수 있다.

$$\ln(\text{time}) = -23.959 + 1.326 \times 10^4 \frac{1}{T} \quad (7)$$

이 관계식으로부터 계산되는 자동차 엔진용 ACM개스킷의 노화수명은 예상 운용 조건을 120 °C로 할 때는 16,368시간으로서 하루 3시간 운행하는 것을 기준으로 할 때 약 15년으로 예측되었다.

IV. 결 론

자동차 엔진 개스킷용 고무소재로 사용되는 ACM 고무에 대한 물리적 특성과 장기노화물성 및 노화수명 예측에 관한 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Chlorine Cure-Site ACM과 Carboxyl Cure-Site ACM 재료의 기계적 성질을 시험한 결과로서, 인장강도는 둘 다 약 100 kg/cm²로 비슷하게 나타났으나 신율의 경우에는 Chlorine Cure-Site ACM 재료가 315%로서 Carboxyl Cure-Site ACM 재료 205%에 비해 큰 값을 나타내었다.

2) 경도, 인장강도, 신율 변화에 대한 공기 중에서의 내열특성을 시험한 결과, Carboxyl Cure-Site ACM재료가 Chlorine Cure-Site ACM 재료에 비해 변화율이 상대적으로 훨씬 작게 나타났으며, 내열특성은 두 재질 모두 유사한 결과를 나타내었다.

3) 150 °C의 온도에서 공기 중 및 엔진오일 내에서의 1000시간 노화에 따른 CS 변화를 시험한 결과, 공기 중에서의 Chlorine Cure-Site ACM 재료의 CS값 변화는 54%인 데 반해 Carboxyl Cure-Site ACM 재료의 CS값은 28%로서 상대적으로

훨씬 우수한 내열 특성을 보여 주었다. 또한 150 °C 엔진오일에서의 경우에도 Carboxyl Cure-Site ACM 재료는 34%로서 Chlorine Cure-Site ACM 재료의 60%보다 훨씬 우수한 특성을 나타내었다.

4) Carboxyl Cure-Site ACM 재료의 노화수명을 예측하기 위하여 가속열노화시험을 통한 CS값의 변화를 측정하여 분석한 결과, 시간-온도 중첩원리에 의한 아레니우스 식은 $\ln(\text{time}) = 13260/T - 23.959$ 로 표현될 수 있었으며, 이로부터 사용온도 120 °C에서 CS 40% 되는 수명한계점에 이르기까지의 시간은 16,368시간으로 예측되었다.

5) 본 연구를 통하여 Carboxyl Cure-Site ACM 재료가 Chlorine Cure-Site ACM 재료에 비해 열노화 특성이 상대적으로 더 우수하며 자동차 엔진용 개스킷에 적합함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청이 지원하는 중소기업기술개발 지원사업(과제번호; S1071413)의 연구비로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. I. S. Huh, "Engine Gasket Materials and Property Evaluation", *Rubber Technology(Korea)*, **1**, 78 (2000).
2. TOA Acron, AR-501, 501L, AR540, AR540L Heat and Oil Resistance Polyacrylate Elastomer Bulletin.
3. R. C. Klingender, "Handbook of Specialty Elastomer", CRC Press, **5**, 155 (2008).
4. R. P. Brown, T. Burtler, and S. W. Hawley, "Aging of Rubber - Accelerated Heat Ageing Test Results", *Rapra Technology* (2001).
5. C. S. Woo, "Effects of Thermal Aging on Properties and Life-time Prediction of NBR and EPDM Vulcanizates", *Elastomer*, **40**, 119 (2005).
6. J. K. Kim, "A Study on the Life Time Prediction and Acid-Heat aging Property of NBR Rubber for Fuel Cell Gasket", *Elastomer*, **42**, 20 (2007).
7. S. Ronan, T. Alshuth, S. Jerrams, and N. Murphy, "Long-term stress relaxation prediction for elastomers using the time-temperature superposition method", *Mater. Des.*, **28**, 1513 (2007).
8. W. D. Kim, "Prediction of Useful Life by Heat Aging of Motor Fan Isolating Rubber", *Elastomer*, **37**, 107 (2002).
9. R. P. Brown, "Practical Guide to the Assessment of the Useful life of Rubbers", *Rapra Technology*, (2001).
10. R. P. Brown, "Physical Testing of Rubber", 3rd Ed., Chapman & Hall (1996).