



간헐 압축응력완화 시험법과 시간-온도 중첩 이론을 이용한 NBR 오링의 노화 거동 분석 연구

이진혁^{a,b} · 배종우^a · 최명찬^a · 윤유미^a · 김원호^c · 박성환^d · 조남주^{b,*}

Study on the Degradation Behavior of Acrylonitrile Rubber(NBR) O-ring by Intermittent CSR and Time-Temperature Superposition Principle

Jin Hyok Lee^{a,b} · Jong Woo Bae^a · Myung Chan Choi^a · Yu Mi Yun^a · Wonho Kim^c ·
Sung Han Park^d · Nam-Ju Jo^{b,*}

^aRubber Research Division, Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Korea

^bDepartment of Polymer Engineering, Pusan National University, Korea

^cDepartment of Polymer Science and Chemical Engineering, Pusan National University, Korea

^dAgency for Defense Development, Korea

*Corresponding author. E-mail: namjujo@pusan.ac.kr

ABSTRACT

Intermittent CSR testing was used to investigate the degradation of a NBR O-ring, and also the prediction of its life-time. An intermittent CSR jig was designed taking into consideration the O-ring's environment under use. Degradation of O-rings by thermal aging was observed between 40 °C and 120 °C. O-rings showed non-linear degradation behavior under 80 °C. At 20% of failure condition, predicted life-times were 32.5 years by Arrhenius plot and 22.6 years by WLF plot.

초 록

Intermittent CSR 측정법을 이용하여 NBR 오링의 노화 거동과 수명 예측에 관하여 연구하였다. Intermittent CSR jig는 오링의 실제 사용 환경을 고려하여 설계 제작하였다. 오링의 노화 거동은 40~120 °C에서의 가속 노화 연구를 통하여 관찰하였다. 오링은 80 °C 이하에서 비선형 노화 거동을 나타내었다. 오링의 수명은 고장 조건 20%에 대하여 Arrhenius plot으로부터 32.5년, WLF plot으로부터 22.6년으로 나타났다.

Key Words: NBR O-ring(NBR 오링), Intermittent CSR(compression stress relaxation) test(간헐 압축
응력완화 시험법), Degradation behavior(노화 거동), Time-temperature superposition
principle(시간-온도 중첩 이론)

Received 17 June 2018 / Revised 29 November 2018 / Accepted 2 December 2018

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

[이 논문은 한국추진공학회 2018년도 춘계학술대회(2018. 5. 30- 6. 1,
리마다프라자 제주호텔) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

1. 서 론

고무 O-ring은 추진기관의 작동 환경에서 가스의 누설을 방지하며, 추진력의 전달을 원활히 유지시키는 역할을 하는 부품 소재이다. 고무 O-ring은 화약, 금속재료 등과는 다르게 제조 시점부터 노화가 진행되어지며, 고무 O-ring의 노화가 진행되어짐에 따라 기밀력(sealing force), 영구압축줄임율(compression set), 탄성 등의 특성이 저하된다. 고무 O-ring의 기밀력이 요구 수준 이하로 저하될 경우에는 추진기관 작동 시 가스 누출로 인하여 추진력 전달이 원활히 이루어지지 않는 문제를 야기할 수 있다. 이에 고무 O-ring의 성능 평가, 수명 예측 및 노화 거동 분석에 대한 연구가 필요하다.

고무의 노화는 성 누설 방지를 고무의 수명 예측 방법으로는 대표적으로 Arrhenius relationship을 이용한 방법이 있다. Arrhenius relationship은 노화 반응($k(T)$)이 $\exp(-E_a/RT)$ 에 비례한다는 가정에 전제된 관계식으로 반응 속도($k(T)$)와 온도($1/T$)의 ln plot은 선형 관계를 나타내며, 특정 온도(ambient temperature) 로의 외삽을 통하여 수명을 예측하는 방법이다. Arrhenius relationship을 이용한 고무의 수명 예측법은 국제 규격 ISO 11346에 표준 규격화 되어 있으며, 이를 이용한 많은 수명 예측 연구가 이루어져 왔다 [1].

하지만 Arrhenius relationship을 이용한 고무의 수명 예측과 실제 고무의 수명 사이에 차이가 있음이 꾸준히 보고되어 왔으며, Arrhenius relationship에 의한 수명 예측에 관한 한계성이 지적되어 왔다. Arrhenius relationship은 사용 온도에서의 노화 반응과 열 가속 노화 실험 온도에서의 노화 반응이 동일하며, 활성화 에너지가 온도에 영향을 받지 않는다는 가정을 전제로 한다. 그러나 저온과 고온에서의 활성화 에너지는 다른 값을 나타내는 것으로 보고된 바 있다. 많은 과학자들이 다양한 기법을 이용하여 보다 정확한 고무의 노화 거동과 수명 예측 기법에 관하여 연구하였다. 대표적인 사례로 K. T. Gillen과 그의 동료들은 moduus profiling,

oxygen permeability와 oxygen consumption rate 분석 등을 통하여 온도에 따른 활성화 에너지의 변화와 고무의 비선형 노화 거동을 분석하고 보다 정확한 수명을 예측한 연구를 보고한 바 있다[2,3]. 고무의 노화 거동 분석에 관한 연구를 통하여, 고무는 저온에서 활성화 에너지가 감소하고 비선형 노화 거동을 나타내기 때문에 Arrhenius relationship을 이용하여 예측한 수명보다 적은 수명을 갖는 것으로 보고 되고 있다.

Compression stress relaxation(CSR) 측정법은 오링의 기밀력(sealing force) 측정과 수명 예측 연구에 사용되는 대표적인 측정 방법이다. CSR 측정법은 1979년에 국제 규격 ISO 3384에 표준 규격화 되었다. R. P. Brown과 F. N. B. Bennett은 CSR 측정 방법과 실험 jig 종류에 따른 CSR 측정법의 기본 특성 변화에 대하여 보고한 바 있다[4-7].

본 연구에서는 NBR O-ring의 노화 거동을 intermittent CSR 측정법을 이용하여 관찰 하였다. 사용한 오링은 내경이 91.73 mm, 선경이 3.53 mm인 오링을 사용하였다. Intermittent CSR jig는 오링의 사용 환경을 고려하여 설계 제작하였다. 오링의 수명은 Arrhenius plot과 WLF plot을 이용하여 예측하였다. 또한 시간-온도 중첩 이론을 활용하여 상온(23 ℃)에서의 노화 거동을 관찰하였다.

2. 실 험

2.1. NBR 오링

오링은 삼정산업사에서 생산·판매되고 있는 내경과 선경이 각각 91.73 mm, 3.53 mm인 NBR 오링을 사용하였다.

2.2. 열 가속 노화 시험

A-Sung Tester(South Korea)의 AS-F0-05 모델의 convection oven을 가속 노화 시험에 사용하였다. 각 온도별 convection oven의 실제 온도와 gauge 온도를 비교한 결과, 온도 오차는 ± 1 ℃ 이내로 나타났다.

23. 기밀력 측정

Intermittent CSR 측정에서 오링의 기밀력은 Instron(U.S.A)사의 UTM(3345(Q3776) model)을 이용하여 측정하였다. Indenter는 cylinder 형태이며, 크기는 2.5 mm×18.0 mm(직경높이)이다. 측정 속도는 1.0 mm/min이다.

24. Intermittent CSR 측정용 jig

Intermittent CSR jig는 오링의 사용 환경을 고려하여 Figure 1에 나타난 바와 같이 설계 제작하였다. Jig는 부식을 방지하기 위하여 stainless steel을 사용하였다. Bottom jig plate의 크기는 180 mm×30 mm (diameter×thickness)로 설계하였다. 오링 장착을 위한 bottom jig plate의 홈부는 KS B 2799 (O-rings housings design criteria; Korea Standard) 규격을 기준으로 설계하였으며, 이때 기밀력 측정을 위한 추가 압축을 고려하여 0.1 mm의 여유 공간을 설계하였다. 홈부의 크기는 각각 92.79 mm×4.75 mm×2.58 mm(내경×너비×깊이)이다. 홈부의 평행도는 dial gauge를 이용하여 측정하였다. Dial gauge의 측정에 의한 홈부의 깊이 편차는 0.01 mm로 나타났으며, bottom jig plate의 평행도가 intermittent CSR 측정에 적합한 것을 확인하였다. UTM의 indenter와 접촉하는 metal plate의 크기는 오링의 내경(91.73 mm)을 고려하여 직경을 120.0 mm로 설계하였다. Metal plate와 indenter의 지름 비율이 약 4.8 : 1로 차이가 크기 때문에, intermittent CSR 측정에서 metal plate의 휘어짐에 의한 기밀력 측정에 오차가 발생할 것으로 사료된다. 따라서, metal plate의 휘어짐을 방지하기 위하여 두께를 5.0 mm로 설계하였다. Upper jig plate의 크기는 180 mm×30 mm (diameter×thickness)로 설계하였다. Fig. 1에 나타난 바와 같이, upper jig plate의 일부분을 무게 감소와 metal plate의 중앙 위치 확인을 위하여 제거하였다. Upper jig plate의 바닥에 shim 역할을 하는 5.0mm 길이의 돌출부를 설계하였다. 오링을 jig에 체결하면, 오링은 2.68 mm로 압축되며, 이때의 압축율은 실제 사용환경과 동일한 25%이다. Upper jig plate의 중앙 홀의 직경

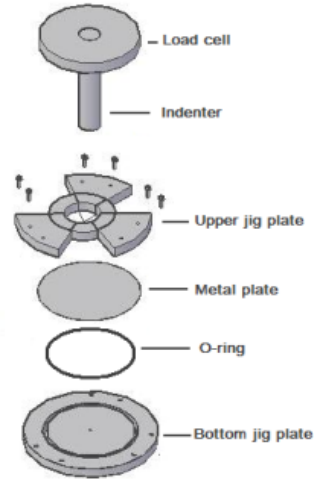


Fig. 1. The intermittent CSR test jig.

은 indenter의 직경(25.0 mm)을 고려하여 27.0 mm로 설계하였다. Upper jig plate의 중앙 홀을 indenter의 직경보다 크게 설계함으로써, Intermittent CSR 측정에서 오링의 기밀력은 Instron(U.S.A)사의 UTM(3345(Q3776) model)을 이용하여 측정하였다. Indenter는 cylinder 형태이며, 크기는 2.5 mm×18.0 mm(직경높이)이다. 측정 속도는 1.0 mm/min이다.

25. Intermittent CSR 측정

Intermittent CSR 측정은 다음과 같은 과정을 통하여 측정하였다. 1) 오링을 설계 제작한 jig에 체결한다. 2) 오링이 체결된 jig를 가속 노화를 위하여 40~120 °C의 convection oven에 보관한다. 3) 일정 시간 간격으로 jig를 convection oven에서 꺼낸 후, UTM을 이용하여 오링의 기밀력을 측정한다. 4) 측정이 끝나면 jig를 convection oven에 보관하고 열 가속 노화 실험을 계속 진행한다. Convection oven에서 jig를 꺼내는 순간부터 jig와 NBR 오링은 공냉에 의한 수축 거동을 나타내며, 수축이 과도하게 이루어질 경우에는 1) 오링의 수축에 의한 strain state 변화, 2) 수축 혹은 팽창 시에 jig surface와 오링 사이의 마찰 발생으로 인하여 기밀력 측정에 오

차가 발생할 수 있다. 따라서 일정 시간 간격으로 이루어지는 intermittent CSR 측정은 최대한 열 손실이 적어야 하며, 본 연구에서는 convection oven을 UTM 옆에 설치하여 열 손실에 의한 기밀력 측정 오차 발생을 최소화하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기밀력

설계 제작한 jig를 이용하여 상온에서 intermittent CSR 측정을 통하여 O링의 기밀력을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2의 region 1은 indenter가 jig의 metal plate와 접촉하지 않은 무측정 영역이다. UTM의 crosshead가 아래로 이동하면서, indenter가 jig의 중앙 홀을 통하여 metal plate와 접촉하게 된다. Indenter가 metal plate와 접촉한 후, metal plate의 stiffness가 region 2의 Line (a)로 측정된다. 이후, metal plate는 upper jig plate로부터 분리되며, O링은 metal plate에 의하여 추가적으로 압축된다. 이때, O링의 stiffness가 region 3의 Line (b)에 측정된다. Line (a)와 Line (b)의 교점은 O링의 기밀력을 나타내며, Fig. 1으로부터 상온에서의 NBR O링의 기밀력은 1283.3N으로 나타났다.

3.2. Arrhenius plot

40 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C, 그리고 120 °C에서의 NBR O링의 compression stress relaxation 결과를 Fig. 3에 나타내었다. F_t 는 시간 t 에서의 기밀력이고, F_i 는 초기 기밀력이다. 고장 조건은 F_t/F_i 가 20% 되는 조건으로 선정하였으며, dashed line으로 표시하였다. 노화 속도는 열 가속 노화 실험에서의 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 40 °C와 60 °C 측정 결과에서 O링은 고장 조건에 도달하지 않았음을 알 수 있다. O링의 기밀력이 80 °C, 100 °C, 그리고 120 °C에서 고장 조건인 $F_t/F_i=20\%$ 에 도달하는 시간은 각각 4,924.8시간, 2,895.8시간, 620.9시간으로 나타났다.

Fig. 3의 결과를 이용하여 Fig. 4에 Arrhenius

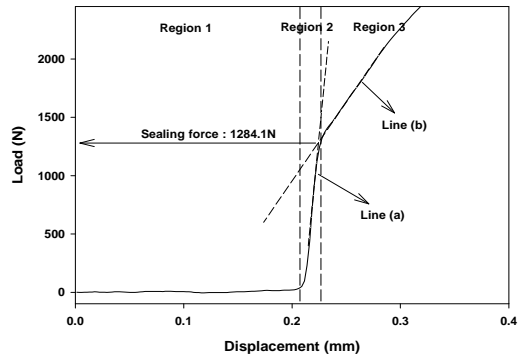


Fig. 2. Load vs. displacement behavior of a NBR O-ring from intermittent CSR; at 23 °C.

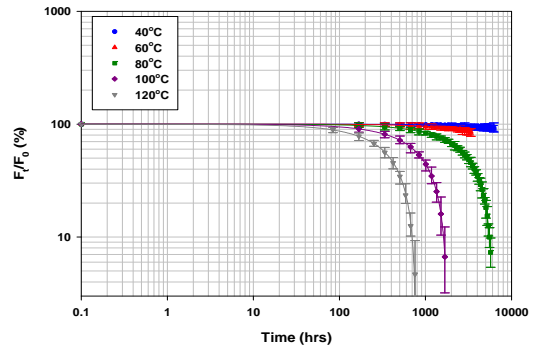


Fig. 3. Stress relaxation of a NBR O-ring.

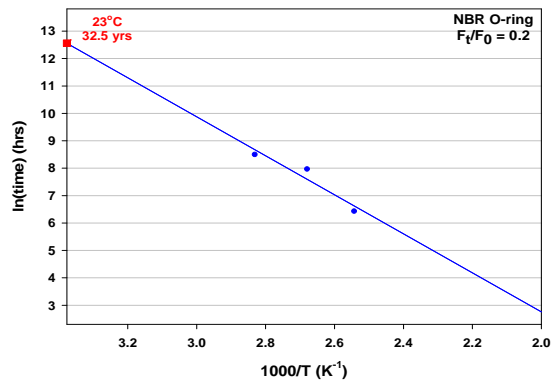


Fig. 4. Arrhenius plot of a NBR O-ring; $F_t/F_i=20\%$ failure condition.

plot을 나타내었다. $\ln k(T)$ 와 $1/T$ 가 선형 관계를 나타내었으며, 이는 O링이 80 °C 이상에서 선형 노화 거동을 나타내는 것을 의미한다. Fig. 4의 Arrhenius plot을 상온(23 °C)으로 외삽하여

오링의 수명을 예측하였다. 상온에서 오링의 수명은 고장 조건 $F_t/F_i=20\%$ 에 대하여 32.5년으로 나타났다.

3.3. Time-temperature superposition

Time-temperature superposition(TTS) principle로 40 °C에서의 master curve를 Fig. 5에 나타내었다. 기준 온도(Tref)로 40 °C를 선정하였으며, shift factor, aT는 실험 결과의 시간-온도 중첩 결과로부터 계산하였다. 오링이 40 °C에서 $F_t/F_i=20\%$ 의 고장 조건에 도달하는 시간은 61,684.5시간으로 나타났다. Fig. 3와 비교하였을 때, TTS principle을 이용하여 실험 시간을 약 55,468시간 절약 할 수 있었다. Fig. 5의 결과를 이용하여 WLF plot을 Fig. 6에 나타내었다. 상온(23 °C)에서 오링의 예측 수명은 $F_t/F_i=20\%$ 고장 조건에 대하여 22.6년으로 나타났다. 오링의 비선형 노화거동이 고려되는 WLF plot에 의한 수명 예측이 Arrhenius relationship에 의한 수명 예측에 비하여 보다 보수적이고 정확한 것으로 사료된다. 고온 영역에서의 Arrhenius relationship은 정확한 수명 예측에 한계성을 갖고며, 이는 실제 수명과의 차이로 나타난다. 정확한 수명 예측을 위해서는 저온 영역에서의 노화 거동 관찰이 필요하며, Arrhenius relationship 보다는 TTS principle이 적합하다고 사료된다.

온도에 따른 $\ln aT$ 의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 고온영역(80 °C 이상)과 저온 영역(80 °C 이

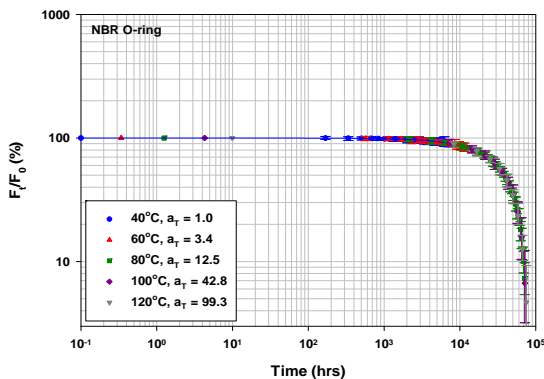


Fig. 5. Stress relaxation master curve of a NBR O-ring at 40 °C.

하) 모두에서 $\ln aT$ 와 $1/T$ 가 Arrhenius relationship을 나타내는 것을 알 수 있다. 활성화 에너지는 Arrhenius relationship으로부터 유도된 다음의 Eq. 1을 이용하여 계산하였다[2].

$$E_a = \frac{R \ln \frac{a_{T2}}{a_{T1}}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \tag{1}$$

여기서 aT_1 과 aT_2 는 T_1 과 T_2 에서의 shift factor이다. 80~120 °C에서의 활성화 에너지는 59.6kJ/mol로 나타났다. 40~80 °C에서의 활성화 에너지는 46.5kJ/mol로 나타났다. 저온 영역에서 활성화 에너지가 감소하는 이러한 현상은 Gillen과 그의 동료들에 의해 보고되어진 바 있다[3].

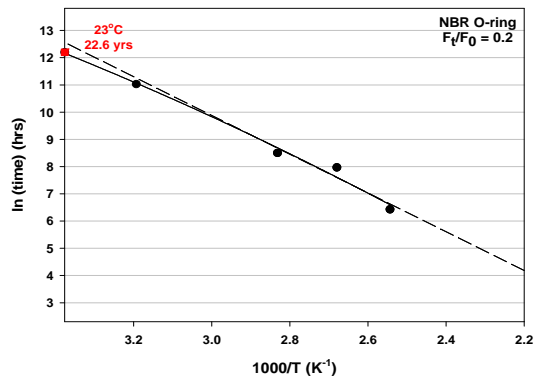


Fig. 6. WLF plot of a NBR O-ring; $F_t/F_i=20\%$ failure condition.

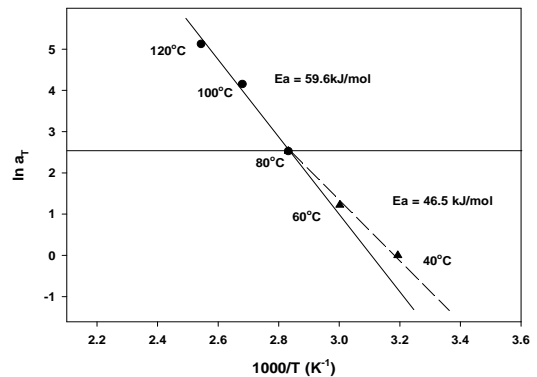


Fig. 7. Arrhenius plot of shift factor aT .

Gillen과 그의 동료들은 oxygen consumption rate의 shift factor 분석을 통하여 활성화 에너지의 변화를 관찰하였고, 이러한 활성화 에너지의 변화는 저온 영역에서의 노화 거동이 변화하기 때문인 것으로 보고한 바 있다[8]. 본 연구에서는 compression stress relaxation 관찰을 통하여 활성화 에너지의 변화를 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 오링의 노화 거동을 intermittent CSR 측정법을 이용하여 관찰하였다. 선경 3.53 mm, 내경 91.73 mm인 NBR 오링을 시편으로 사용하였다. Intermittent CSR jig는 오링의 사용 환경을 고려하여 설계 제작하였다. 오링은 80 °C 이하에서 비선형 노화 거동을 나타내었다. 고장 조건 $F_t/F_i=20\%$ 에서 오링의 수명은 Arrhenius plot에서는 32.5년으로 나타났으며, 저온 노화 거동을 고려한 WLF plot에서는 22.6년으로 나타났다. 저온 영역에서의 노화 거동을 관찰하는데 많은 시간이 요구됨에도 불구하고, TTS principle을 이용하여 실험 시간을 획기적으로 절감하였다. 80~120 °C에서의 활성화 에너지는 59.6kJ/mol로 나타났다. 40~80 °C에서의 활성화 에너지는 46.5kJ/mol로 나타났다. Arrhenius plot에 비하여 80 °C 미만의 저온 영역에서의 비선형 노화 거동을 고려한 WLF plot에서의 수명 예측이 보수적이고 정확하다고 사료된다.

후 기

본 연구는 국과연에서 주도하는 사업인 '실장착 오링 잔여노화수명평가' 과제의 일환으로 수행되었습니다.

References

1. ISO 11346, "Rubber, vulcanized or thermoplastic - Estimation of life-time and maximum temperature of use", 2004.
2. K.T. Gillen, "Non-Arrhenius behavior for oxidative degradation of chlorosulfonated polyethylene materials", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 87, pp. 335-346, 2005.
3. K.T. Gillen, "Validation of improved methods for predicting long-term elastomeric seal lifetimes from compression stress-relaxation", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 82, pp. 25-35, 2003.
4. P. Tuckner, "Compression, Compression stress relaxation test comparisons and development", SAE Technical report 2000-01-0752, 2001.
5. P. Tuckner, "Compression stress relaxation testing - comparisons, methods, and correlations", SAE Technical report 2001-01-0742, 2001.
6. S. Ronan, T. Alshuth, S. Jerrams and N. Murphy, "Long-term stress relaxation prediction for elastomers using the time-temperature superposition method", *Materials & Design*, Vol. 28, pp. 1513-1523, 2007.
7. R. W. Ogden and D. G. Roxburgh, "A pseudo-elastic model for the Mullins effect in filled rubber", *Proceedings: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 455, pp. 2861-2877, 1999.
8. M. Celina, K.T. Gillen, and R.A. Assink, "Accelerated aging and lifetime prediction : Review of non-Arrhenius behavior due to two competing processes", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 90, Issue. 3, pp. 395-404, 2005.