



간헐 압축응력 완화를 이용한 가교 구조가 hydrogenated NBR 오링의 수명에 미치는 영향 연구

이진혁^{***} · 배종우^{**} · 김정수^{**} · 황태준^{**} · 최유석^{***} · 백광세^{****} · 조남주^{*†}

^{*}부산대학교 고분자공학과, ^{**}한국신발피혁연구소 산업소재융합기술센터 고무연구팀,
^{***}부경대학교 고분자공학과, ^{****}엘라켄

접수일(2011년 3월 24일), 수정일(2011년 4월 12일), 게재확정일(2011년 5월 2일)

Effect of Cure System on the Life-time of Hydrogenated NBR O-ring using Intermittent Compression Stress Relaxation(CSR)

Jin Hyok Lee^{***}, Jong Woo Bae^{**}, Jung Su Kim^{**}, Tae Jun Hwang^{**},
Yu Seok Choi^{***}, Kwang Sae Baek^{****}, and Nam-Ju Jo^{*†}

^{*}Department of Polymer Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

^{**}Rubber Material Research Division, Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 614-100, Korea

^{***}Department of Polymer Engineering, Pukyong National University,
Yong-so street 45, Nam gu, Busan 608-737, Korea

^{****}Elachem Co., 350-1 Sam-rak dong, Sa-sang gu, Busan 617-825, Korea

(Received March 24, 2011, Revised April 12, 2011, Accepted May 2, 2011)

요약 : Intermittent CSR 측정법을 이용하여 hydrogenated NBR(이하 HNBR) 오링의 노화 거동과 수명 예측에 관하여 연구하였다. HNBR 오링의 가교 구조는 황 가교와 퍼옥사이드 가교를 이용하여 각각 제조하였다. Intermittent CSR jig는 오링의 실제 사용환경을 고려하여 설계 제작하였다. 각 측정 조건에 따른 마찰 영향, 열 손실 영향 및 Mullins effect에 의한 intermittent CSR의 응력 거동 변화를 관찰하였다. 오링의 노화 거동은 100~120 °C에서의 가속 노화 연구를 통하여 관찰하였다. 고장조건 50%와 40%에 대하여 HNBR 오링은 선형 노화 거동을 나타내었으며, Arrhenius relationship을 만족시켰다. HNBR-S 오링의 활성화 에너지는 70.6 kJ/mol로 나타났으며, Arrhenius plot으로부터 오링의 예측 수명은 고장 조건 50%와 40%에 대하여 각각 31.1년과 33.7년으로 나타났다. HNBR-P 오링의 활성화 에너지는 72.1 kJ/mol로 나타났으며, Arrhenius plot으로부터 오링의 예측 수명은 고장 조건 50%와 40%에 대하여 각각 34.0년과 36.5년으로 나타났다. 황 가교에 비하여 퍼옥사이드 가교에서 고무의 노화 속도가 느리게 나타났으며, 활성화 에너지는 높게 나타났다.

ABSTRACT : Intermittent CSR testing was used to investigate the degradation of a hydrogenated NBR(HNBR) O-rings, and also the prediction of its life-time. The cure system of HNBR O-ring was controlled as sulfur cure and peroxide cure system. An intermittent CSR jig was designed taking into consideration the O-ring's environment under use. The testing allowed observation of the effects of friction, heat loss, and stress relaxation by the Mullins effect. Degradation of O-rings by thermal aging was observed between 100 and 120 °C. In the temperature range of 100 - 120 °C, O-rings showed linear degradation behavior and satisfied the Arrhenius relationship. The activation energy of HNBR-S was about 70.6 kJ/mol. From Arrhenius plots, predicted life-times of HNBR-S O-ring were 31.1 years and 33.7 years for 50% and 40% failure conditions, respectively. In case of HNBR-P, the activation energy was about 72.1kJ/mol, and predicted life-times were 34.0 years and 36.5 years for 50% and 40% failure conditions, respectively. The peroxide cure system showed slower degradation rate and higher activation energy than the sulfur cure system.

Keywords : intermittent compression stress relaxation(CSR), life-time prediction, Arrhenius plot, hydrogenated NBR, cure system, activation energy

I. 서 론

지난 수십 년간 고무의 수명 예측에 관한 연구는 고무 산업에 있어서 가장 중요하고 흥미로운 과제 중 하나였다. 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 다음의 식(1)과 같다. 식 (1)에 알 수 있듯이 반응 속도(k(T))와 온도(1/T)의 ln plot은 기울기 $-E_a/R$ 의 선형 관계를 나타내며, 특정 온도(ambient temperature) 로의 외삽을 통하여 수명을 예측할 수 있다.

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \Leftrightarrow \ln k(T) = -\frac{E_a}{RT} + C \quad (1)$$

여기서,

k(T): 반응 속도

E_a : 활성화 에너지

R : 기체 상수(8.314 J/mol K)

T : 절대 온도

A : 지수 상수

그러나 실험적으로 고무의 노화 반응(k(T))을 측정하는 것은 매우 어렵기 때문에 일반적으로 노화 반응을 대신하여 고무의 물리적 특성이 고장 조건(failure condition)에 도달하기 까지 걸리는 시간을 측정하여 사용한다. Arrhenius relationship을 이용한 고무의 수명 예측법은 국제 규격 ISO 11346에 표준 규격화 되어 있으며,¹ 이를 이용한 많은 수명 예측 연구가 이루어지고 있다.

고무의 노화는 빛, 온도, 자외선, 수분 및 사용 환경에서 나타나는 각종 환경적 요인에 의하여 발생되어진다. 이중 산소에 의한 산화 반응이 고무 노화의 가장 주된 원인으로 알려져 있다. 산화 반응에 의한 고무의 노화는 고무 자체의 구조 및 산소 확산 계수와 보강제와 가교 구조에 의하여 결정된다.

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.² R. P. Brown과 F. N. B. Bennett은 CSR 측정 방법과 실험 jig 종류에 따른 CSR 측정법의 기본 특성 변화에 대하여 보고한바 있다.³ CSR 측정법은 크게 continuous CSR과 intermittent CSR로 나누어진다. Continuous CSR은 일반적으로 사용되는 방법으로써, 측정이 간단하고 실시간으로 오링의 기밀력 및 노화 거동을 관찰할 수 있는 장점이 있다. 그러나 구성 요소가 고가이며, jig의 형태 및 크기에 제약이 있는 단점이 있다. Intermittent CSR은 discontinuous CSR이라고도 하며, 일정 주기마다 측정을 해야 하기 때문에 측정이 번거로운 단점이 있다. 하지만, intermittent CSR은 jig와 시험편의 형

태와 크기에 제한이 없기 때문에 오링의 사용환경을 모사하기에 적합한 측정법이다. 또한, intermittent CSR 측정법은 jig, oven, 그리고 기밀력 측정을 위한 universal test machine (UTM)과 같은 일반적이고 저가인 설비로 구성된다. Tuckner는 intermittent CSR의 장점과 jig 종류에 따른 특성, 그리고 intermittent CSR 측정 조건에 따른 특성에 대하여 보고한 바 있다.^{4,5} S. Ronan과 그의 동료들은 continuous CSR과 intermittent CSR 측정법을 이용하여 천연고무의 수명을 예측한 바 있다.⁶

고무의 노화 거동을 분석하고 수명을 예측하는데 있어서 가장 중요한 것은 고무의 실제 사용 환경을 모사하는데 있다. 지금까지의 CSR 측정법을 이용한 고무의 수명 예측 연구에서는 주로 모사 시편을 사용하였다. 시편이 cylinder 형태의 경우에는 직경이 30 mm이하이며, washer 형태일 경우에는 외경이 42 mm 이하인 오링 혹은 모사 시편을 주로 사용하였다.^{4,5,7} 이와 같이, 작은 모사 시편을 사용할 경우에는 형상 차이에 의하여 1) 압축 시 응력 거동 변화, 2) 시편의 표면적과 대기 노출 면적 비율 변화에 따른 노화 속도 변화, 3) 시편의 제조 단계에서 실제 오링과 가교도에서 차이를 나타내기 때문에 수명 예측 결과에 대한 신뢰도가 저하되는 문제가 있다.

본 연구에서는 HNBR 오링의 노화 거동을 intermittent CSR 측정법을 이용하여 관찰 하였다. 사용한 시편은 모사 시편이 아닌 내경이 37.0 mm, 선경이 7.0 mm인 실제 오링을 사용하였다. Intermittent CSR jig는 오링의 사용 환경을 고려하여 설계 제작하였다. 오링의 수명은 Arrhenius plot을 이용하여 예측하였다. 또한, HNBR의 가교 시스템을 황 가교와 퍼옥사이드 가교 시스템으로 조절하여, 가교 구조에 따른 노화 거동 특성, 활성화 에너지 및 수명 변화를 관찰하였다.

II. 실 험

1. 재 료

본 연구에서는 (주) 엘라캠에서 생산 판매되어지는 HNBR 오링을 사용하였다. HNBR 오링의 배합을 다음의 Table 1에 나타

Table 1. The Formulation of HNBR O-rings

Material	HNBR-S	HNBR-P
Hydrogenated NBR	54.3	54.3
Carbon black	32.6	32.6
Zinc oxide	2.7	2.7
DOP	5.4	5.4
Anti-aging reagent	2.8	2.8
Sulfur	0.8	-
Accelerators	1.4	-
Peroxide	-	2.2
Total	100.0	100.0

내었다. HNBR의 가교 구조는 황 가교와 퍼옥사이드 가교로 구분하였으며, 각각 HNBR-S, HNBR-P로 명명하였다.

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 °C로 나타났다.

3. 기밀력 측정

Intermittent CSR 측정에서 오링의 기밀력은 Instron(U.S.A)사의 UTM(3345(Q3776) model)을 이용하여 측정하였다. Indenter는 cylinder 형태이며, 크기는 25 mm × 180 mm (직경높이)이다. 측정 속도는 2.0 mm/min이다.

4. Intermittent CSR 측정용 jig

Intermittent CSR jig는 오링의 사용 환경을 고려하여 Figure 1에 나타낸 바와 같이 설계 제작하였다. Jig는 부식을 방지하기 위하여 stainless steel을 사용하였다. Bottom jig plate의 크기는 185 mm × 25 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 1 mm의 여유 공간을 설계하였다. 홈부의 크기는 각각 33.6 mm × 9.2 mm × 4.25 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. 오링과 접촉하는 jig의 홈부와 metal plate의 표면 거칠기는 선행 연구 결과를 토대로 하여 Ra 1.6a(ISO 4288 ; Geometrical product specifications)로 준비하였다.⁸ UTM의 indenter와 접촉하는 metal plate의 크기는 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 4.0 mm로 설계하였다. Upper jig plate의 크기는 185 mm × 30 mm (diameter × thickness)로 설계하였다. Figure 1에 나타낸 바와 같이, upper jig plate의 일부분을 무게 감소와 metal plate의 중앙 위치 확인을 위하여 제거하였다. Upper jig plate의 바닥에 shim 역할을 하는 5.0 mm 길이의 돌출부를 설계하였다. 오링을 jig에 체결하면 오링은 5.25 mm로 압축되며, 이때의 압축율은 실제 사용환경과 동일한 25%이다. Upper jig plate의 중앙 홀의 직경은 in-

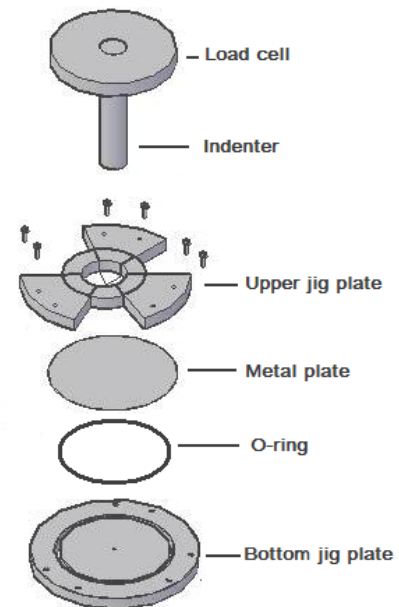


Figure 1. The intermittent CSR test jig.

dent의 직경(25.0 mm)을 고려하여 27.0 mm로 설계하였다. Upper jig plate의 중앙 홀을 indenter의 직경보다 크게 설계함으로써, intermittent CSR 측정 시 indenter에 의한 jig 중앙에서의 기밀력 측정이 용이하였다. 설계 제작한 intermittent CSR jig의 전체 크기는 185 mm × 55 mm (diameter × thickness)이다.

5. Intermittent CSR 측정

Intermittent CSR 측정은 다음과 같은 과정을 통하여 측정하였다. 1) 오링을 설계 제작한 jig에 체결한다. 2) 오링이 체결된 jig를 가속 노화를 위하여 100~120 °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 HNBR 오링은 공냉에 의한 수축 거동을 나타내며, 수축이 과도하게 이루어질 경우에는 1) HNBR 오링의 수축에 의한 strain state 변화, 2) 수축 혹은 팽창 시에 jig surface와 오링 사이의 마찰 발생으로 인하여 기밀력 측정에 오차가 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.

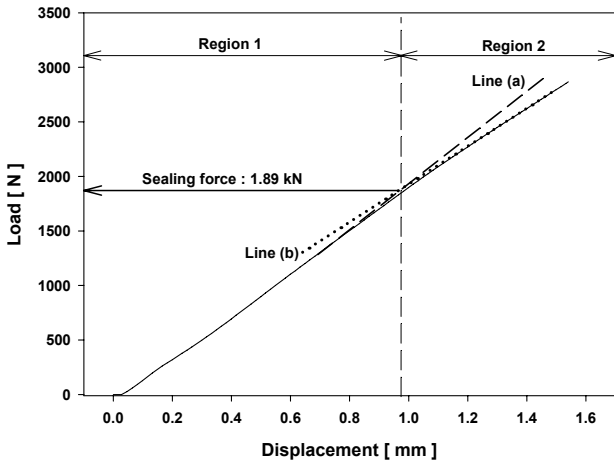


Figure 2. Load vs. displacement behavior of a HNBR-S O-ring from intermittent CSR; at 23 °C.

III. 결과 및 고찰

1. Intermittent CSR

1.1 기밀력

설계 제작한 jig를 이용하여 상온에서 intermittent CSR 측정을 통하여 HNBR-S 오링의 기밀력을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. Intermittent CSR 측정에서 UTM의 crosshead가 아래로 이동하여 indenter가 jig의 중앙 홀을 통하여 metal plate와 접촉하게 된다. Indenter가 metal plate와 접촉한 후, metal plate의 stiffness가 region 1의 Line (a) (2,017N/mm)로 측정된다. 이후, metal plate는 upper jig plate로부터 분리되며, 오링은 metal plate에 의하여 추가적으로 압축된다. 이때, 오링의 stiffness가 region 2의 Line (b) (1,804 N/mm)에 측정된다. Metal plate와 오링의 stiffness는 서로 다른 기울기를 나타내는 것을 알 수 있다. Tuckner의 연구에서 Line (a)의 기울기가 매우 급격한 반면, Figure 2의 Line (a)는 완만한 기울기를 나타내고 있다.⁹ 이는 metal plate와 indenter의 직경 비율이 4.8 : 1로 차이가 크기 때문에, indenter에 의하여 metal plate가 upper jig plate로부터 분리되는데 거리가 필요하기 때문인 것으로 사료된다. Line (a)와 Line (b)의 교점은 오링의 기밀력을 나타내며, Figure 2로부터 상온에서의 HNBR-S 오링의 기밀력은 1.89 kN으로 나타났다.

1.2 마찰 영향

Lubricant 사용에 따른 기밀력의 변화를 Figure 3에 나타내었다. Lubricant로써 수층 나프텐 계열의 insulating oil을 사용하였다. Intermittent CSR 측정은 HNBR-S 오링을 이용하여 상온에서 한 시간 간격으로 각각 10회 측정하였다. Lubricant를 사

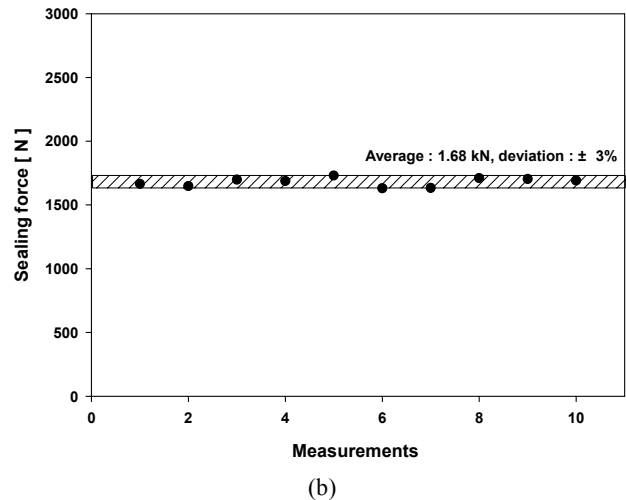
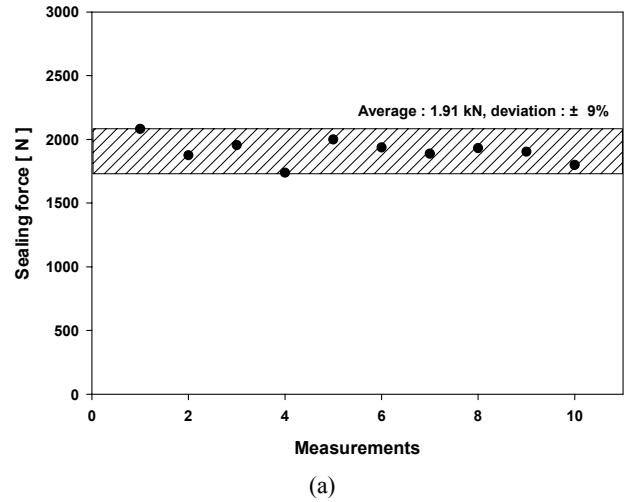


Figure 3. Sealing force of a HNBR-S O-ring according to the number of measurement at 23 °C; (a) no lubricant, (b) lubricant added.

용하지 않은 오링의 평균 기밀력은 1.91 kN으로 lubricant를 사용한 오링에 비하여 13.7% 높게 나타났다. Lubricant를 사용하지 않은 오링의 기밀력 측정 편차는 ±9%로 lubricant를 사용한 오링에 비하여 6% 높게 나타났다. Lubricant를 사용한 오링의 평균 기밀력은 1.68 kN이며, 기밀력 측정 편차 역시 ±3%로 매우 좁게 나타났다. 이는 lubricant가 홈부와 metal plate의 오링과의 접촉면에서 발생하는 마찰을 최소화하였기 때문으로 사료된다. Intermittent CSR 측정에서 마찰은 다음의 두 단계로 발생된다. 1) 오링이 25%의 압축율로 jig에 채워질 때 1차 마찰이 발생되며, 2) intermittent CSR 측정에서 indenter에 의한 추가 압축에 의하여 2차 마찰이 발생된다. 기본적으로 마찰은 오링과의 접촉면의 상태에 좌우된다. 마찰 영향은 lubricant를 사용하면 감소하며, 마찰 영향의 감소는 정확하고 균일한 기밀력 측정으로 나타나는 것을 확인하였다.

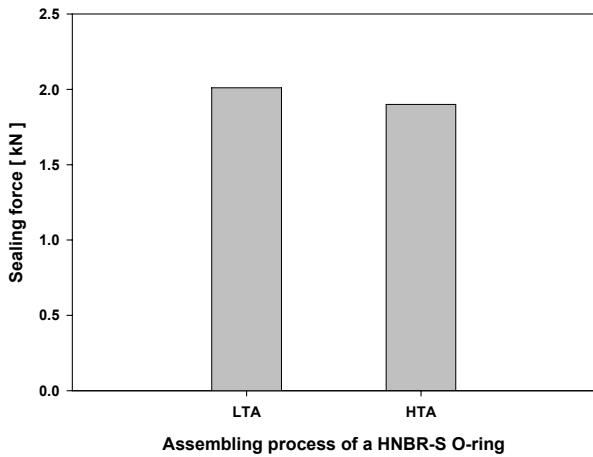


Figure 4. Sealing force of a HNBR-S O-ring according to the assembling process at 120 °C; (a) LTA condition and (b) HTA condition.

가속 노화 실험에서 jig의 체결 조건에 따른 기밀력 측정 결과를 Figure 4에 나타내었다. HNBR-S 오링을 사용하였으며, jig의 체결 조건은 다음의 두 가지로 구분하였다. 1) 상온에서 오링을 jig에 체결한 후, convection oven에 보관(LTA(low temperature assembly) 조건), 2) 오링과 jig를 convection oven에 보관하여 열 평형에 도달 시킨 후, 오링을 jig에 체결(HTA(high temperature assembly) 조건). 이때의 convection oven의 온도는 120 °C로 설정하였다. 각각의 체결 조건에서 convection oven에 보관하는 시간은 열 평형에 도달시키기 위하여 2시간으로 설정하였다. 만약 보관 시간이 충분히 길면 보다 안정한 열평형 상태에 도달 할 수 있지만, 오링의 노화가 발생하여 체결 조건에 따른 응력 거동 변화가 발생할 수 있는 문제가 있다. 각 체결 조건에서 intermittent CSR 측정은 각각 5회 측정하였다. LTA 조건의 평균 기밀력은 2.01 kN으로 HTA 조건에 비하여 5.4% 높게 나타났다. 오링을 convection oven에 보관하면, 오링은 1.0% 열 팽창하여 선경은 7.07 mm(초기 선경 7.00 mm)를 나타낸다. 따라서, LTA와 HTA 조건에서의 오링의 실제 압축율은 25.7%가 된다. LTA 조건의 경우, 마찰은 다음의 3단계로 발생된다. 1) 오링이 jig에 체결될 때 1차 마찰이 발생되며, 2) convection oven에 보관하여 오링의 열 팽창으로 인하여 2차 마찰이 발생되며, 3) intermittent CSR 측정에서 indenter에 의한 추가 압축에 의하여 추가적인 3차 마찰이 발생된다. 2번째 마찰 단계에서, 오링의 열 팽창은 오링 표면에 torsional strain을 발생시켜, HTA 조건보다 높은 평균 기밀력을 나타내는 것으로 사료된다.

1.3 열 손실

HNBR-S 오링이 체결되어져 있는 jig와 선경 측정용 HNBR-S 오링을 120 °C convection oven에 두 시간 보관하여 열 평형을 유지하였다. Jig와 오링을 convection oven에서 꺼낸 후, in-

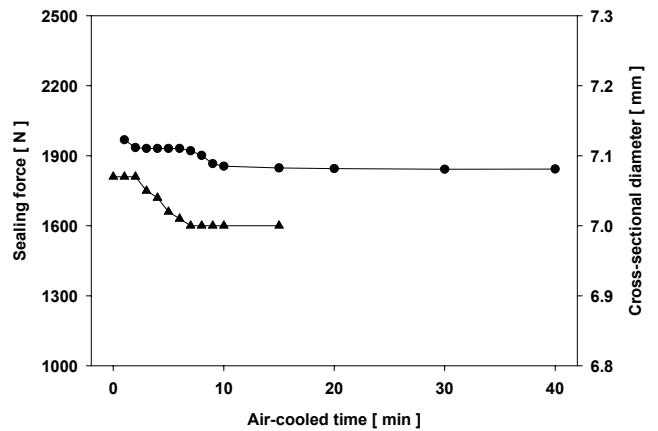


Figure 5. Changes of sealing force (●) and cross-sectional diameter (▲) of a HNBR-S O-ring according to air-cooled time at room temperature.

termittent CSR과 선경 측정을 시간 경과에 따라 반복적으로 측정하였다. 공냉 시간에 따른 오링의 기밀력과 선경 변화를 Figure 5에 나타내었다. 2분 경과 시 측정된 기밀력은 초기 기밀력과 비교하여 감소하였다. 3분에서 7분까지 측정된 기밀력은 서로 유사한 값을 나타내었다. 7분에서 12분까지는 기밀력이 급격하게 감소하였다. 12분에서 40분까지는 기밀력이 유사한 값을 나타내었다. 공냉 시간에 따른 기밀력의 감소는 오링이 수축하여 새로운 strain state를 형성하기 때문인 것으로 사료된다. 3분에서 7분 사이에 측정된 기밀력 결과에 비추어 볼 때, 2분 경과 시에 나타난 기밀력의 감소는 열 손실에 의한 것이 아니라 Mullins effect ((d) Mullins effect 참조)에 의한 것으로 사료된다. 오링의 선경은 4분 부터 수축이 이루어지는 것으로 나타났다. 이는 오링의 대기 중에 노출되는 면적이 jig에 체결된 오링의 노출 면적보다 크기 때문에 빠르게 수축되는 것으로 사료된다. 8분 후에는 오링의 선경이 초기 선경인 7.0 mm에 도달하였다. 오링의 선경이 초기 상태에 도달했음에도 불구하고 기밀력이 지속적으로 감소하는 것은 jig에 체결된 오링의 수축이 천천히 이루어지고 새로운 strain state에 대하여 응력 평형에 도달하는데 보다 많은 시간이 필요하기 때문인 것으로 사료된다. Gillen과 그의 동료들은 열 손실에 따른 응력 변화에 대하여 유사한 결과를 발표한 바 있다.⁷ 본 연구에서의 intermittent CSR 측정에 소요되는 시간은 1분 미만이다. 따라서, 열 가속 노화 실험에서 intermittent CSR 측정에서 발생하는 열 손실은 무시 가능하며, 측정 조건은 “isothermal state”라 할 수 있다.

1.4 Mullins effect

Jig 체결 횟수에 따른 intermittent CSR과 기밀력 측정 결과를 Figure 6에 나타내었다. 오링은 HNBR-S 오링을 사용하였으며, 상온에서 jig에 체결과 해제를 5회 반복하였다. 각 체결 단계에서 intermittent CSR 측정을 통하여 기밀력 변화를 관찰하였다.

초기 체결 단계에서의 기밀력은 1.93 kN이며, 2~5회 반복 체결 시의 기밀력은 1.84 kN으로 초기 기밀력에 비하여 4.7% 감소하였다. 반복 체결 과정을 통하여 오링은 압축, 해제, 재압축 단계를 거치며, HNBR 분자 사슬 및 filler-rubber network가 재배열하게 된다. 이러한 재배열은 오링의 응력 거동에서 “stress decaying phenomenon“을 발생시키는 Mullins effect를 나타내는 것으로 사료된다.¹⁰

Intermittent CSR의 반복 측정에 따른 기밀력 변화를 Figure 7에 나타내었다. 오링은 HNBR-S를 사용하였으며, lubricant로 수침 나프텐계의 insulating oil을 사용하였다. Intermittent CSR은 상온에서 5회 반복 측정하였다. 초기 기밀력은 1.66 kN으로 나머지 4회 측정 기밀력에 비하여 2.4% 높게 나타났다. Figure 6에서 설명한 바와 같이, 기밀력의 감소는 Mullins effect에 기인하는 것으로 사료된다.

만약 intermittent CSR 측정에서 Mullins effect를 고려하지

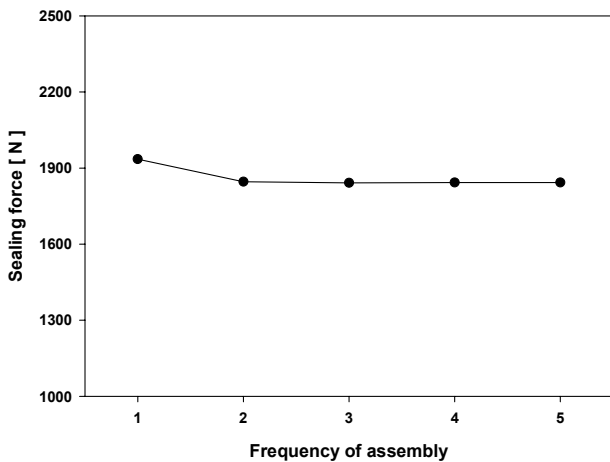


Figure 6. Sealing force of a HNBR-S O-ring according to the frequency of assembly at 23 °C.

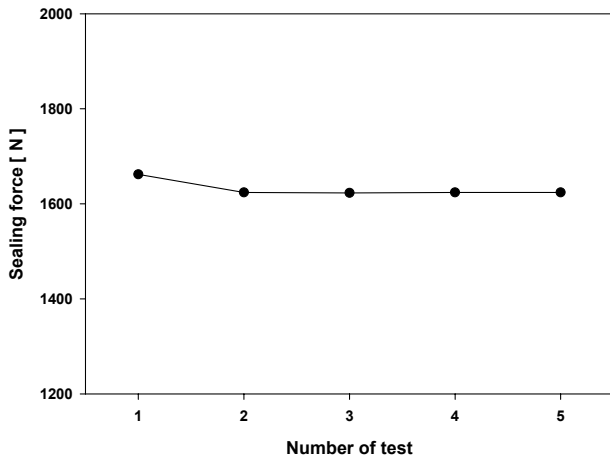


Figure 7. Sealing force of a HNBR-S O-ring according to the number of test at 23 °C.

않는다면, 부정확한 기밀력 측정이 발생할 수 있다. 기밀력 측정 오차가 비록 4.7%와 2.4%로 낮게 나타나지만, 이는 수명 예측 결과에서 수 개월에서 수 년에 이르는 큰 오차로 작용할 수 있다. 따라서, 체결 공정 및 측정 조건은 Mullins effect를 고려하여 설정해야 한다.

1.5 Intermittent CSR 표준 측정법

오링과 intermittent CSR jig를 각 온도별 convection oven에 2시간 보관하여 예열한 후, intermittent CSR jig에 오링을 2회 반복 체결하였다. 체결 과정에서 오링과 jig의 접촉면과의 마찰 영향을 최소화 하기 위하여 수침 나프텐계 insulating oil을 lubricant로 사용하였다. 오링을 체결한 jig를 convection oven에 30분 보관한 후, intermittent CSR 측정을 통하여 오링의 초기 기밀력을 측정하였다. Intermittent CSR 측정은 UTM을 이용하여 3회 반복 측정하여, 2회 혹은 3회 측정 결과를 사용하였다. Intermittent CSR 측정은 3분 이내에 측정을 완료하여 열 손실에 의한 영향을 최소화 하고 “isothermal state“를 유지하도록 하였다. 측정이 끝난 jig를 다시 convection oven에 보관하여 가속 노화 실험을 계속 진행하였으며, 일정 시간 간격으로 intermittent CSR 측정을 통하여 오링의 노화 거동을 관찰하였다.

2. 아레니우스 모델

100 °C, 110 °C, 그리고 120 °C에서의 HNBR-S와 HNBR-P 오링의 compression stress relaxation 결과를 Figure 8에 나타내었다. F_t 는 시간 t 에서의 기밀력이고, F_i 는 초기 기밀력이다. 고장 조건은 F_t/F_i 가 50%와 40% 되는 조건으로 선정하였으며, 각각 dashed line과 dotted line으로 표시하였다. 노화 속도는 열 가속 노화 실험에서의 온도가 증가함에 따라 증가하였다. HNBR-S 오링의 기밀력이 100 °C에서 고장 조건인 50%와 40%에 도달 하는 시간은 각각 544 시간과 654시간으로 나타났으며, HNBR-P 오링은 각각 580 시간과 684 시간으로 나타났다. Figure 8의 결과를 이용하여 Figure 9와 Figure 10에 Arrhenius plot을 나타내었다. $\ln k(T)$ 와 $1/T$ 가 선형 관계를 나타내었다. Figure 9와 Figure 10의 Arrhenius plot을 상온(23 °C)으로 외삽하여 오링 각각의 수명을 예측하였다. 상온에서 HNBR-S 오링의 수명은 고장 조건에 대하여 각각 31.1년과 33.7 년으로 나타났다. HNBR-P 오링의 수명은 고장 조건에 대하여 각각 34.0년과 36.5년으로 나타났다. 오링의 활성화 에너지는 Arrhenius relationship으로부터 유도한 다음의 식 (2)를 이용하여 계산하였다. 50% 고장 조건에 대하여 HNBR-S오링의 활성화에너지는 70.6 kJ/mol이며, HNBR-P 오링의 활성화에너지는 72.1 kJ/mol로 나타났다. 가교 구조에 따라 오링의 노화 속도 및 수명에 차이가 있으며, 황 가교에 비하여 피옥사이드 가교에서 고무의 노화 속도가 느리게 나타났다. 일반적으로 과산화물 결합에 의한 C-C 결합은 351 kJ/mol의 결합에너지를 가지

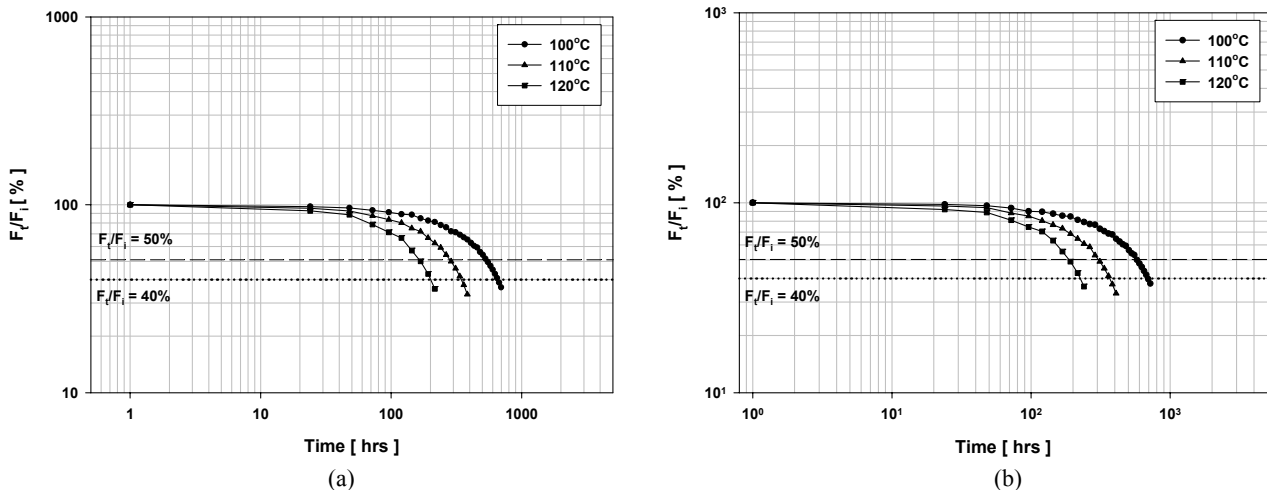


Figure 8. Stress relaxation of a HNBR O-ring ; (a) HNBR-S, (b) HNBR-P.

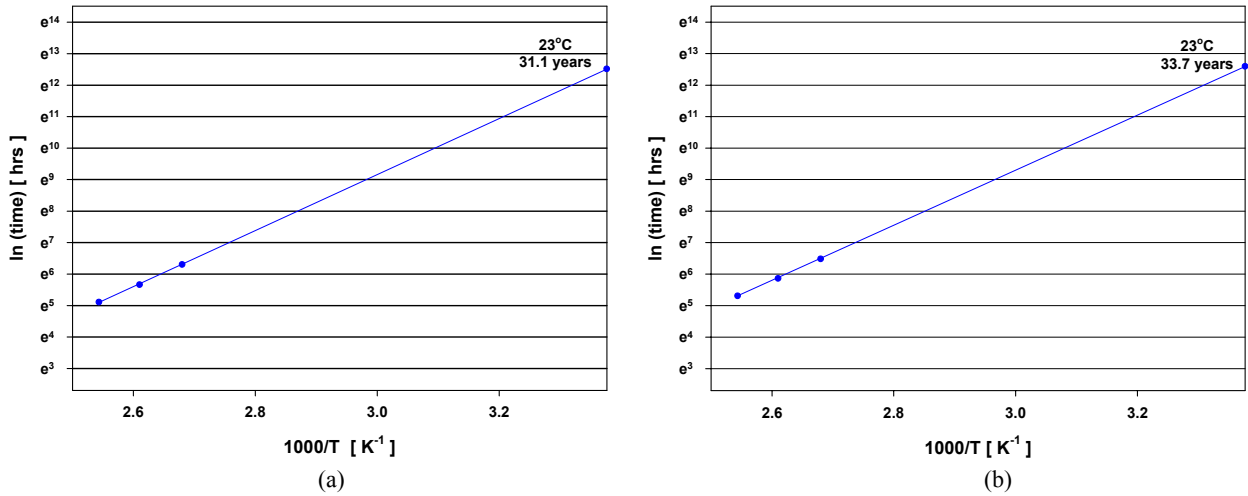


Figure 9. Arrhenius plots of a HNBR-S O-ring; (a) 50% and (b) 40% failure conditions.

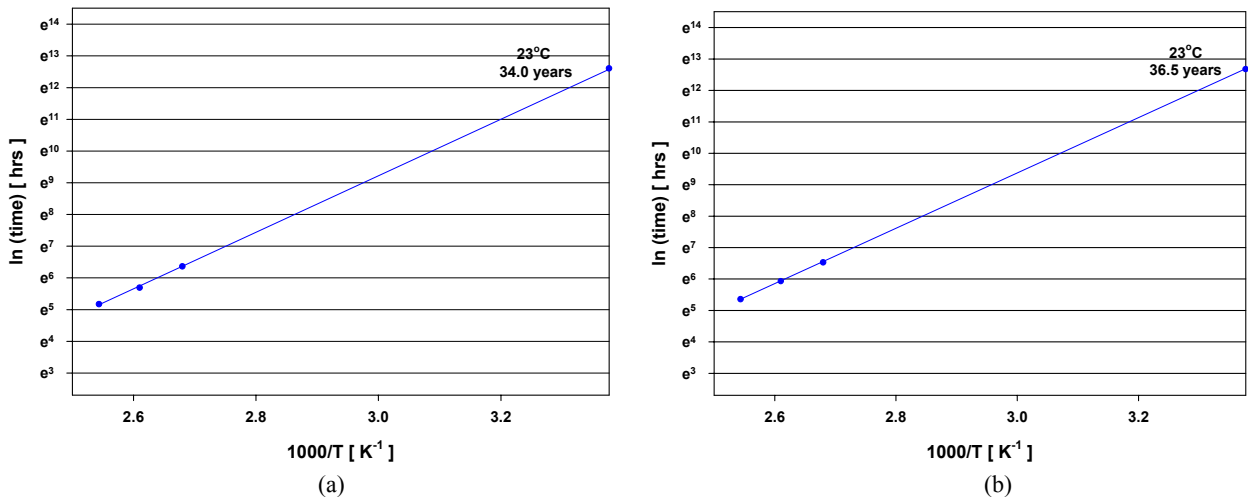


Figure 10. Arrhenius plots of a HNBR-P O-ring; (a) 50% and (b) 40% failure conditions.

며, C-S 결합은 285 kJ/mol, S-S 결합은 267 kJ/mol의 결합에너지를 갖는다. 산화에 의한 가교 사슬의 파괴가 노화의 주 원인을 고려할 때, 각 가교에서 형성 되어지는 가교 구조의 결합 에너지 차이에 의하여 노화 속도 차이가 나타나는 것으로 사료된다.

$$E_a = R \frac{\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (2)$$

IV. 결 론

본 연구에서는 오링의 노화 거동을 intermittent CSR 측정법을 이용하여 관찰하였다. 작은 크기의 모사 시편의 오링이 아닌 선경 7.0 mm, 내경 37.0 mm인 실제 오링을 시편으로 사용하였다. Intermittent CSR jig는 오링의 사용환경을 고려하여 설계 제작하였다. 각 측정 조건에 따른 intermittent CSR 측정을 통하여 다음과 같은 intermittent CSR의 특성을 관찰하였다. 1) 오링과 jig의 접촉면 사이의 마찰은 lubricant의 사용에 영향을 받는다. 마찰이 증가하면 기밀력과 기밀력 측정 편차가 증가한다. 2) 오링이 jig에 체결된 후에 convection oven에 보관될 경우에는, 오링의 열 팽창으로 인하여 오링과 jig 접촉면에 추가적인 마찰이 발생한다. 이러한 마찰은 오링 표면의 torsional strain을 발생시키며, 기밀력의 증가로 나타난다. 3) 열 손실에 의한 오링의 열 수축은 새로운 strain state를 형성하고 응력 응답 거동의 변화로 나타난다. 4) 오링의 jig에 대한 반복 체결 혹은 intermittent CSR의 반복 측정 시에는 Mullins effect에 의한 stress dissipation이 나타난다. 100~120 °C에서 오링은 선형 노화 거동을 나타내며, Arrhenius relationship을 만족하였다. HNBR-S 오링의 활성화 에너지는 70.6 kJ/mol로 나타났으며, Arrhenius plot으로부터 오링의 예측 수명은 고장 조건 50%와 40%에 대하여 각각 31.1년과 33.7년으로 나타났다. HNBR-P 오링의 활성화 에너지는 72.1 kJ/mol로 나타났으며, Arrhenius plot으로부터 오링의 예측 수명은 고장 조건 50%와 40%에 대하여 각각 34.0년과 36.5년으로 나타났다. 황 가교에 비하여 피옥사이드 가교에서 고무의 노화 속도가 느리게 나타났으며, 활성화 에너지는 높게 나타났다. 산화에 의한 가교

사슬의 파괴가 노화의 주 원인을 고려할 때, 각 구조의 결합 에너지 차이에 의하여 노화 속도 차이가 나타나는 것으로 사료된다.

감사의 글

본 논문은 2010년도 지방과학연구단지육성사업 경비지원으로 수행된 결과이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. ISO 11346, "Rubber, vulcanized or thermoplastic - Estimation of life-time and maximum temperature of use" (2004).
2. ISO 3384, "Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of stress relaxation in compression at ambient and elevated temperatures" (2005).
3. R. P. Brown and F. N. B. Bennett, "Compression Stress Relaxation", *Polym. Test.*, **2**, 125 (1981).
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", *Mater. Des.*, **28**, 1513 (2007).
7. K. T. Gillen, M. Celina, and R. Bernstein, "Validation of improved methods for predicting long-term elastomeric seal lifetimes from compression stress-relaxation", *Polym. Degrad. Stab.*, **82**, 25 (2003).
8. J. H. Lee, J. W. Bae, J. S. Kim, T. J. Hwang, S. D. Park, S. H. Park, Y. T. Min, W. H. Kim, and N. J. Jo, "Life-time Prediction of a FKM O-ring using Intermittent Compression Stress Relaxation (CSR) and Time-temperature Superposition (TTS) Principle", *Elastomers and Composites*, **45**, 263 (2010).
9. K. T. Gillen, R. Bernstein, and M. Celina, "Non-Arrhenius behavior for oxidative degradation of chlorosulfonated polyethylene materials", *Polym. Degrad. Stab.*, **87**, 335 (2005).
10. R. W. Ogden and D. G. Roxburgh, "A pseudo-elastic model for the Mullins effect in filled rubber", *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, **455**, 5861 (1999).