

Study on Properties and Accelerated Life-time Test of Rubber O-ring by Temperature Stress

Young-Ju Shin, Bong-Sung Kang, Yu-Kyung Chung, Kil-Yeong Choi
and Sei-Moon Shin[†]

Reliability Assessment Center of Chemical Materials
(smshin@kriect.re.kr)

Abstract

In this thesis, accelerated life test (ALT) method and procedure for rubber O-ring are applied to assure specified reliability of the products at guaranteeing the life of the products.

Rubber O-ring is parts that keep intensity or make machine operation smoothly on attrition portion of machine and is used to prevent that oil is leaked.

Usually, Rubber O-ring used NBR that is copolymer of acrylonitrile and butadiene. this are superior oil resistance, heat resistance, durability of abrasion, cold resistance, chemical resistance etc.

The accelerated life test model for rubber O-ring are developed using the relationship between stresses and life characteristics of products. Using the accelerated life test method and the acceleration life test equipment which is developed, we performed life test, collected life data and analyzed the results of tests.

The proposed accelerated life test method and procedure may be extended and applied to testing similar kinds of products to reduce test times and costs of the tests remarkably.

I 서론

고무 O링은 기밀을 유지하거나 기계의 마찰부분에 기계작동을 원활하게 하게 하기 위하여 사용하는 오일이 누출되는 것을 방지하도록 사용되는 부품소재이다. 비록 고무 O링 자체만으로는 전체 장비가격에서 차지하는 비중이 극히 작을지라도 O링의 파괴로 인한 경제적 손실은 엄청나게 큰 것을 알 수 있다. 이와 같은 O링이 경우 전 산업분야에서 없어서는 안 되는 부속 부품의 하나로 위상을 확고히 하고 있으며, 주로 NBR, SBR, SR, FR등의 소재가 이용되고 있다. 이 중에서도 내유성, 내열성, 내마모성, 내한성, 내약품성 등이 우수한 아크릴로니트릴과 부타디엔의 공중합체로 이루어져 있는 NBR이 주로 많이 이용되고 있다.

본 연구에서는 굴삭기에 사용되는 고무 O링의 수명예측을 위하여 NBR의 가속내열 시험을 통하여 Shape Parameter 값 및 수명예측기법을 개발하고자 하였다.

II 실험

1. 시료

본 연구에서 사용된 시료는 아크릴로니트릴과 부타디엔의 공중합체로 이루어진 NBR

을 이용하였으며 인장시험은 ISO 11346에 준한 방법에 따라 측정하였다.

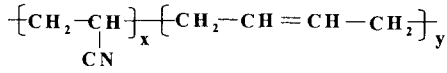


Fig. 1 NBR의 화학구조식

2. 실험방법

본 연구에서는 굴삭기 고무 O링의 사용 온도인 80°C보다 높은 120, 130, 140, 150°C의 가속내열시험을 통하여 UL 746B의 방법에 따라 인장강도의 50% 저하되는 값을 고장으로 하여 O링의 Shape Parameter 및 수명예측을 MINITAB을 이용하여 시도하였다. 각 가속시험 온도와 시간에 따른 물성 변화는 열중량 분석(TGA), 시차열주사 분석(DSC), 적외선 분광분석(FTIR-ATR), 비디오 현미경(Video Microscope), 전자현미경 분석(SEM) 등을 이용하여 온도와 시간에 따른 물성변화를 측정하였다.

III 실험결과 및 고찰

1. DSC 분석

고무 O링의 소재인 NBR의 열적특성을 확인하기 위하여 TA Instrument사의 Thermal Analyzer 2910를 이용하여, 50cc/min의 N₂ 분위기 하에서 10°C/min의 승온 속도로 유리전이온도(Tg)를 확인하였다.

NBR은 아크릴로니트릴과 부타디엔으로 이루어진 공중합체로 Hard Segment인 아크릴로니트릴의 함량이 높으면 Tg는 증가하는 반면 Soft Segment인 부타디엔의 함량이 높으면 Tg는 감소한다. 표 1에 보여진 바와 같이 초기 값은 -40°C 부근으로 낮은 Tg 값을 보이고 있으나 가속시험온도에서의 Tg는 크게 증가된 것을 확인할 수 있었다. 이는 내열노화 시험시간이 증가할수록 경화가 일어나 Tg 값이

증가된 것을 확인할 수 있었다.

Table. 1 내열노화시험 후 DSC 분석결과

구 분		Tg(°C)
시험전		-40.8
110°C	90일	-14.7
	130일	-10.8
	180일	-
	200일	-
120°C	55일	-16.4
	84일	-16.6
	104일	-17.7
	136일	-15.2
130°C	27일	-24.3
	42일	-22.5
	57일	-22.9
140°C	69일	-21.6
	3일	-30.7
	7일	-25.6
150°C	20일	-16.2
	24일	-17.1
	19일	-20.2
150°C	24일	-22.6
	25일	-23.3
	26일	-23.2

2. TGA 분석

고무 O링 소재의 열분해 특성을 확인하기 위해 TA Instrument사의 Thermal Analyzer 2950를 이용하여, 50cc/min의 공기분위기 하에서 10°C/min의 승온 속도로 측정하였다.

140°C에서의 시간별 TGA 분석결과를 Fig 2, 3에 나타내었다. 분해의 형태는 크게 두 그룹으로 이루어 졌는데 초기 상온에서부터 350°C부근의 1차 분해는 고무성분 중의 분자량이 작은 가소제, 연화제, 노화방지제 등이 포함된 것으로 추측되며 350°C~500°C 부근의 2차 분해는 폴리머 성분인 NBR 고무의 분해로 여겨진다.

는데 이는 고무 성분 중에 함유되었던 가소제나 연화제 등의 첨가제 성분이 열에 의하여 분해되거나 migration 된 것으로 추측되었다.

Fig. 2 내열노화시험 시간에 따른 TGA 분석(140℃)

Fig. 4 내열노화시험 시간에 따른 FT-IR 스펙트럼(140℃)

Fig. 3 내열노화시험 시간에 따른 DTG 분석(140℃)

4. 비디오 현미경(Video Microscope)

3. FTIR-ATR 분석

고무 O링의 표면 관찰을 위해 썬텍비전사의 SV-305B를 이용하여 저배율의 사진을 관찰하였다.

고무 O링 표면의 열화에 대한 정성분석은 Thermo Electron Corporation사의 Nicolet 5700을 이용하여 측정하였다.

Fig. 5에는 140℃에서의 내열노화시험 시간에 따른 Video Microscope 사진을 보여 주었는데, 시간이 경과함에 따라 열화가 진행되면서 잔 크랙이 발생됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 4에서 보여진바와 같이 내열노화 시험전의 경우 2916cm^{-1} 과 1450cm^{-1} 부근의 hydrocarbon absorption에 의한 stretch, 2250cm^{-1} 부근의 CN 그룹, 1730cm^{-1} 부근의 C=O 그룹에 의한 stretch 및 960cm^{-1} 부근의 CH=CH deformation에 의한 강한 peak와 910cm^{-1} 부근의 CH=CH₂에 의한 stretch 등을 통하여, 에스테르 그룹을 함유한 NBR 공중합체임을 확인할 수 있었다.

내열노화 시험 후의 FT-IR 분석결과 열화가 진행됨에 따라 1730cm^{-1} 부근의 peak가 점차적으로 없어지는 것을 확인할 수 있었

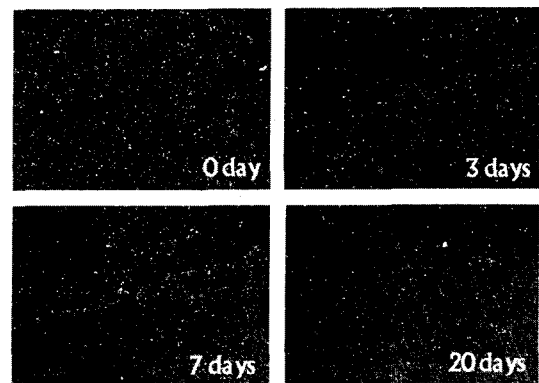


Fig. 5 내열노화시험 시간에 따른 Video Microscope 분석(140℃)×40

5. 전자현미경(SEM) 분석

고무 O링의 내열노화 시간별 표면 관찰을 위해 JEOL사의 JSM-6700F를 이용하였다.

Fig. 6에는 내열노화시험 시간에 따른 SEM 사진을 나타내었는데, Video Microscope에서 보여주었던 양상과 비슷한 결과로서 시간이 증가할수록 고무 성분 중에 함유되었던 가소제나 연화제 등의 첨가제성분이 없어져 particle의 aggregation이 일어나고 크랙의 발생됨을 볼 수 있었다.

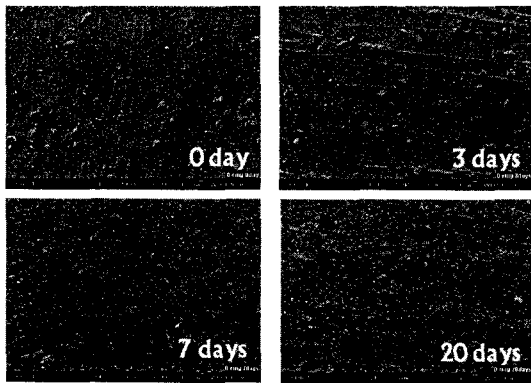


Fig. 6 내열노화시험 시간에 따른 SEM 분석(140℃)×300

6. 가속 수명 시험

고무 O링의 최고 사용온도인 80℃보다 가혹한 온도환경인 120, 130, 140, 150℃에서 ISO 11346 및 UL 746B의 시험방법에 따라 인장강도 변화율 50%의 물성 저하 점을 고장기준으로 하여 수명예측을 시도하였다.

고무 O링의 가속내열시험을 위한 전체적인 순서는 고장데이터 수집(STEP 1), 수명시험의 적합성검토(STEP 2), 수명분포의 적합성검정 및 분포결정(STEP 3), 분포의 모수추정(STEP 4), 가속성 검정 및 가속모델 확인(STEP 5), 수명-스트레스관계 추정 및 사용수명 예측(STEP 6)이다.[Fig. 7]

본 시험은 시료의 고장시간을 연속적으로 모니터링 할 수 없기 때문에 일정한 시간(고장시점)마다 성능 값을 측정하고 이로부터 고장시간을 예측하는 방법을 사용하였다.

고무 O링의 고장판정기준은 평균인장강도변화율 50% 물성 저하 점으로 고장을 정의하였다.(고장: 5.406 MPa)

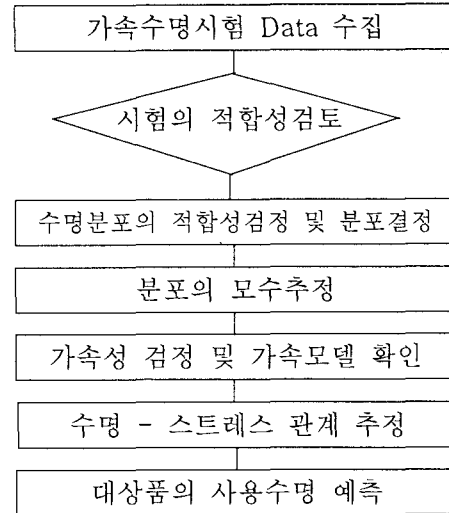


Fig. 7 고무O링의 가속수명시험 설계도

6.1 수명시험의 고장 데이터

고무 O링의 고장형태는 온도에 따른 시간이 길어질수록 시험편의 물성이 저하되며, 온도가 높아질수록 시험편의 물성은 짧은 시간 안에 나빠지고 있다.

Table. 2 수명시험 고장 데이터

온도 · 시간	회수	1	2	3	4	5	평균
	기본		10.9	11.2	10.7	10.4	10.9
120℃	45일	12.0	12.5	13.3	11.7	12.0	12.0
	55일	13.3	14.2	11.7	14.0	8.4	12.3
	84일	7.5	5.2	9.8	5.4	6.0	6.8
	104일	3.4	4.4	6.8	5.0	5.7	5.1
130℃	27일	7.2	10.3	10.1	5.7	9.8	8.6
	52일	4.7	4.3	7.0	5.0	5.3	5.3
	57일	4.8	5.4	6.8	4.8	4.4	5.2
	62일	5.0	6.0	4.6	4.5	6.0	5.2
	69일	4.0	4.0	4.4	4.1	4.2	4.1

온도 · 시간	회수						
	1	2	3	4	5	평균	
140°C	1일	12.1	12.6	10.6	11.3	11.0	11.5
	2일	12.5	11.7	11.1	12.2	11.8	11.9
	3일	12.1	11.8	11.3	9.8	11.3	11.3
	5일	12.4	10.3	10.5	11.7	11.3	11.2
	7일	9.9	10.8	12.2	11.0	12.3	11.2
	13일	11.0	10.6	11.2	10.6	10.3	10.8
	20일	7.4	5.4	6.7	5.1	5.5	6.1
	21일	10.2	6.1	8.8	3.9	6.0	7.1
	22일	5.3	3.7	6.2	5.4	5.9	5.3
150°C	24일	6.7	5.5	5.2	5.8	6.6	5.8
	15일	5.0	6.1	6.0	5.9	6.9	6.0
	16일	6.3	5.5	5.4	8.9	7.1	6.6
	18일	7.3	6.0	5.0	4.8	4.1	5.5
	21일	3.9	6.0	4.9	4.5	5.8	5.1

6.2 분포의 적합성 검토

MINITAB을 사용하여 Fig. 8과 같이 해당 고장 데이터에 적합한 분포를 검토하였다. 분포의 적합성을 나타내는 척도인 Anderson Darling(adj) 값을 사용하였다. 이 값은 분석자에게 관측된 자료가 어떤 분포에 가장 적합한지를 판단하는 정보를 제공해주며, 다수의 분포를 적합시켰을 경우 가장 작은 값을 갖는 분포가 가장 적합하다는 것을 의미한다. 수명시험결과 Weibull 분포가 가장 적합함을 나타내고 있다.

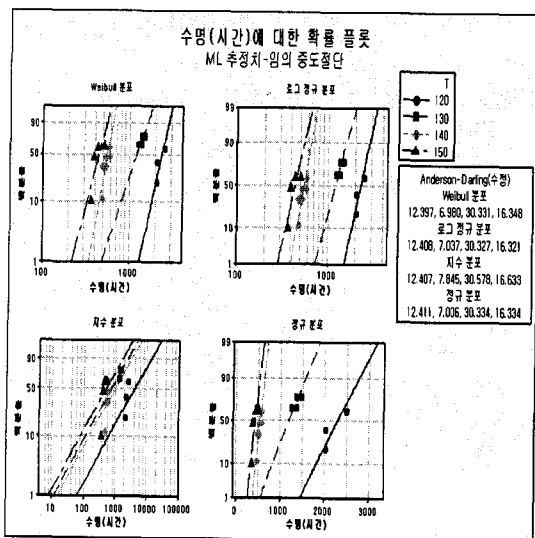


Fig. 8 적합한 수명분포 검토

6.3 수명분포의 모수추정

Weibull 분포를 적용하여 가속수명시험 데이터를 최우추정법을 이용하여 각각의 가속조건별 형상모수(Shape Parameter) 및 척도모수(Scale Parameter)를 추정해본 결과 Fig. 9와 같은 값을 얻었다.

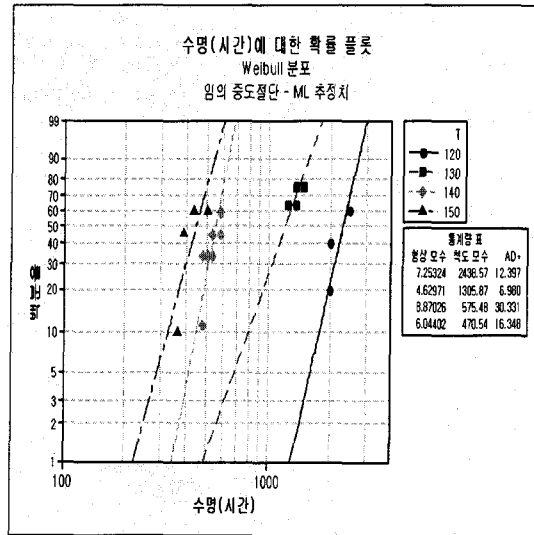


Fig. 9 스트레스 수준별 모수추정

그 결과 형상모수(Shape Parameter = β)는 7.25324, 4.62971, 8.87026, 6.04402의 값을 가지고 척도모수(Scale Parameter = η)는 2438.57, 1305.87, 575.48, 470.54의 값을 가짐을 알 수 있다.

Table. 3은 형상모수의 동일성검정을 한 것이다. P값이 0.757로서 형상모수가 동일한 것으로 나타났으며, 여기서 적용한 온도(°C)의 범위에서 가속성이 성립함을 알 수 있다. 그리고 공통형상모수(Shape Parameter = β)를 추정한 결과 공통형상모수 $\beta=6.6$ 의 값을 얻었다.[Fig. 10]

Table. 3 형상모수의 동일성검정 결과

Chi-Square (검정통계량)	DF (자유도)	P-value
1.18144	3	0.757

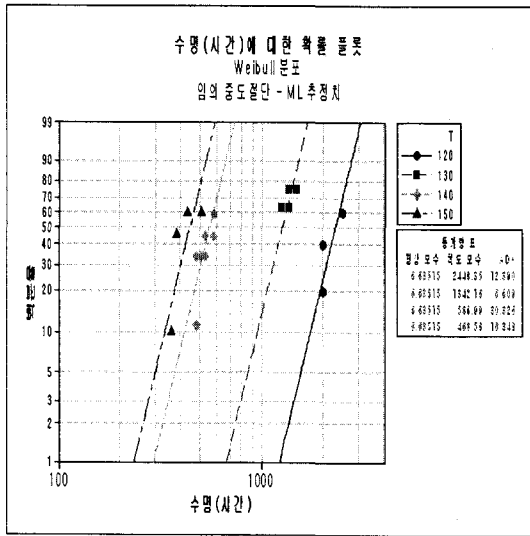


Fig. 10 공통형상모수 추정

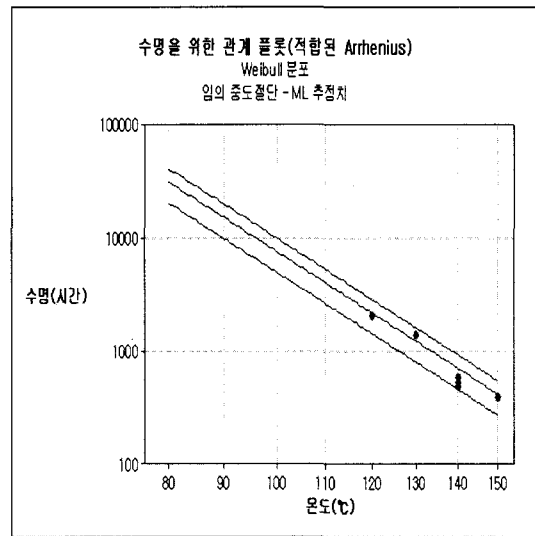


Fig. 11 아레니우스모델(온도스트레스)의 수명- 스트레스관계 추정

6.4 가속모델의 적용(수명-스트레스 관계 추정)

가속모델의 적용은 온도인자 스트레스에 가장 잘 맞고 널리 알려진 아레니우스(Arrhenius) 모형을 적용시켰다. 아레니우스 모형은 온도와 반응율의 관계식(활성화 에너지, 온도와 반응속도의 관계)으로부터 도출되었다. 이는 수명이 반응율의 역수에 비례한다는 내용이며, 온도와 반응 속도가 밀접한 관계를 갖는 경우에 적용한다.

$$L(V) = C e^{\frac{B}{V}}$$

L : 정량적 수명 척도(평균 수명, 중앙 수명, 수명 특성치 등)

V : 스트레스 수준(절대 온도)

C, V : 상수이며 결정해야 할 모델의 모수

Fig. 11은 가속인자와 Weibull분포의 척도모수와의 관계를 나타내는 아레니우스모델(온도)을 적용하여 두 변수들 간의 (수명-스트레스)의 관계를 직선 식으로 나타내었다.

위 그래프로부터 두 변수간의 관계가 거의 직선임을 알 수 있었고, 그 결과 아레니우스모델이 적합한 것으로 사료된다.

6.5 사용수준의 백분위수 검추정

Table. 4 사용수준의 백분위수 검추정

백분율	온도	백분위수	표준오차	90%정규CI	
				하한	상한
10%	80℃	20275	4984	13532	30378
50%	80℃	31117	6985	21510	45015
63.2%	80℃	33819	7546	23429	48816

Table. 4와 같은 결과로부터 모집단의 B₁₀수명은 신뢰수준 90%에서의 신뢰구간이 13532와 30378 사이임을 알 수 있다. B₁₀수명에 대한 90% 신뢰구간의 하한이 13532회로써 이는 처음 목표했던 사용보증 수준인 온도(80℃)에서의 수명 1년(=8760시간)이상을 충분히 만족함을 알 수 있었다.

6.6 가속계수 추정

수명-스트레스의 관계에서 고무O링의 사

용수준이 80℃라고 할 때 각각의 가속시험 조건(스트레스)하에서 가속계수를 추정하면 다음과 같다.[Table. 5]

- 각 가속인자별 척도모수 : $n_{120}=2438$, $n_{130}=1305$, $n_{140}=575$, $n_{150}=470$

- 가속계수 : $AF = \frac{L_{use}}{L_{accelerated}}$

Table. 5 각 가속인자별 가속계수

온도 스트레스	120(℃)	130(℃)	140(℃)	150(℃)
가속 계수	14.4	25.8	44.9	76.3

IV. 결론

본 논문에서는 고무O링의 가속수명시험을 통하여 수명특성을 빠른 시간 내에 산출하고, 고무O링의 수명특성에 맞는 수명분포 및 가속모델을 도출해 내기 위해 가속수명시험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

고무O링의 수명분포는 MINITAB의 분석방법인 최우추정법(MLE)을 사용하여 분석한 결과, Weibull 분포가 가장 적합한 수명분포임을 확인할 수 있었고 분포의 형태를 결정하는 형상모수(β)의 동일성 검정결과 각각의 가속수준에서 기울기가 비슷하므로 네 개의 스트레스수준의 형상모수가 동일하다고 볼 수 있어 계전기의 가속수명시험은 가속성이 성립한다고 볼 수 있다.

또한 사용수준에서의 B_{10} 수명의 90%에서의 신뢰구간을 추정해본 결과 하한 값이 13532시간으로써 이는 처음 목표했던 사용보증 수준인 온도(80℃)에서의 수명 1년(=8760시간) 이상을 충분히 보증함을 알 수 있었고, 수명 - 스트레스관계를 밝히는 가속모델로는 아레니우스 모델이 적합함을 알

수 있었다.

각각의 스트레스 수준별 가속계수(가속수명시험의 데이터의 간단한 분석만으로 사용수준의 수명을 추정할 수 있는 계수)는 $AF_{120}=14.4$, $AF_{130}=25.8$, $AF_{140}=44.9$, $AF_{150}=76.3$ 의 값을 얻었다.

※본 연구는 한국부품소재산업진흥원의 2005년도 부품·소재신뢰성기반기술확산사업(신뢰성기반기술구축)으로 수행되었습니다.

Reference

1. 서순근, 「MINITAB 신뢰성 분석」, 이레테크, 2002.
2. 윤상운, 「신뢰성 분석」, 자유아카데미, 1996.
3. Bruce. G. Parker and Charles C. Raines, Elastomerics, May, 20, 1989
4. Dimitri Keceioglu, Ph.D, 「Reliability and Life Testing Handbook Volume I, II」 PTR Prentice Hall, 1993.
5. G. William Lawless, Rubber World, May, 23, 1986
6. H.P Weise. H Kowalewsky and R Wenz, Vaccum, 43(5-7), 555, 1992
7. Lawless, J.F., 「Statistical models and Methods of lifetime data」, Wiley, New York, 1982.
- 8 Nelson, W., 「Accelerated Testing - Statistical Models, Test Plans, and Data Analyses」, Wiley, New York, 1990.