

열 노화에 따른 NBR과 EPDM 가황물의 물성변화 및 노화수명 예측

우 창 수[†] · 최 성 신^{*}

한국기계연구원 마이크로응용역학연구실 · *세종대학교 응용화학과
(2005년 2월 2일 접수, 2005년 4월 4일 수정 및 채택)

Effects of Thermal Aging on Properties and Life-time Prediction of NBR and EPDM Vulcanizates

C. S. Woo[†] and S. S. Choi^{*}

Micro · Applied Mechanics Lab., Korea Institute of Machinery & Materials, Daejeon 305-343, Korea

**Dept. of Applied Chemistry, Sejong University, Seoul 143-747, Korea*

(Received February 2, 2005, Revised & Accepted April 4, 2005)

요 약 : 고무부품의 신뢰성을 확보하기 위해서 고무재료의 물성과악과 수명평가는 매우 중요하다 하겠다. 본 연구에서는 냉장고 콤프레샤 모터에서 발생하는 소음 및 진동 제어 목적으로 고무마운트에 사용되는 고무재료인 NBR과 EPDM에 대해 상온과 70℃, 85℃, 100℃에서 75일 동안 노화시킨 상태에서 단축 인장과 이축 인장으로 물성시험을 수행하여 가교밀도, 100% 모듈러스 변화와 응력-변형률 관계를 파악하였다. 또한, 고무소재의 노화수명을 예측하기 위해 가속 열 노화시험을 수행하여 시간-온도 환산적인 아레니우스 관계식을 구하였다.

ABSTRACT : Material characteristics and lifetime evaluation are very important in design procedure to assure the safety and reliability of the rubber components. In this paper, the material test and accelerated heat aging test were carried out to predict the useful life of NBR and EPDM rubber mount for a compression motor which is used in a refrigerator. In order to investigate the effects of heat-aging on the material properties, crosslink density, modulus at 100% strain, stress-strain curves were obtained from uniaxial and equi-biaxial tensile tests. The change of compression set were used for assessment of the useful life and the time to threshold value were plotted against the reciprocal of absolute temperature to give the Arrhenius plot. The useful life at variable temperatures are obtained in the Arrhenius relationship.

Keywords : NBR, EPDM, heat-aging, crosslink density, life time, arrhenius plot

[†] 대표저자(e-mail : cswoo@kimm.re.kr)

I. 서 론

최근 일류화를 지향하는 선진 제품의 경우, 기본적인 기능 외에 저 진동, 저 소음 및 작동감 향상 등을 통한 고 품질, 고 품위, 고 신뢰성 달성을 위해 고무부품의 사용이 날로 증가하고 있다.^{1,2}

국산부품의 국내외 시장 진출 시, 고무소재의 신뢰성 문제가 주요 장애요인으로 대두되고 있어 고무부품에 대한 체계적인 신뢰성 향상기술이 절실히 요구되고 있다.

특히 수출품의 경우에는 관련제품의 응용 실적을 요구하여 선진국에 비해 기술 후발국인 우리나라는 새롭게 진입하는 시장의 경쟁력 확보를 위해 관련기술 확보가 절실하나 국내 대부분의 고무부품 생산업체가 영세한 중소기업으로 기술개발의 투자부족과 관련 기술 인력의 잦은 이동 등으로 인해 체계적인 기술축적이 어려워 고무부품에 대한 연구가 절실하다 하겠다.

고무는 금속과는 달리 큰 변형에서도 탄성을 유지하며, 하중과 변형이 비선형 관계를 보이는 초탄성(hyperelastic) 특성을 지니고 있어 고무재료의 비선형 물성을 파악해야 하나 아직까지 규격화된 물성 및 표준화된 시험방법이 자리 잡지 못하고 있다. 이는 제조과정에서 배합성분 및 함량조건이 다양하고 제조과정에서 재현성을 확보하지 못하기 때문이다. 따라서 고무부품의 보다 정확한 해석결과를 얻기 위해서는 제품과 동일한 성분과 공정조건으로 시편을 제작하여 물성시험을 수행하여야 한다.

고무의 기계적 물성을 보다 정확히 결정하기 위해서는 단축 인장, 단축 압축, 순수 전단(또는 평면 인장), 이축 인장 시험 등이 필요하지만 시험의 편리성으로 인하여 단축 인장 및 압축 시험이 주로 수행되어 왔다.³

Mullins 등⁴은 반복 부하-제하(loading-unloading)에 따른 응력완화 현상 및 손상으로 인한 영구변형에 대해 연구하였으며, Rivlin, Ogden 등은 초탄성 재료를 위하여 변형률 에너지 함수를 기반으로 한 비선형 대변형 재료 모델을 제시하였다.^{5,6}

본 연구는 냉장고 콤프레샤 모터에서 발생되는

소음 및 진동 제어 목적으로 사용되는 고무마운트(rubber mount)에 사용되는 고무소재인 NBR 및 EPDM에 대해 단축 인장시험과 이축 인장시험을 수행하여 노화온도 및 노화기간에 따른 가교밀도, 100% 변형률에서의 모듈러스 변화와 응력-변형률 관계를 측정하였으며 가속 열 노화시험을 통하여 NBR 및 EPDM의 노화수명을 예측하였다.

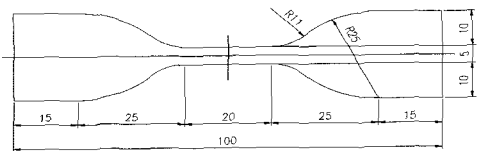
II. 실험

1. 고무시편 제작

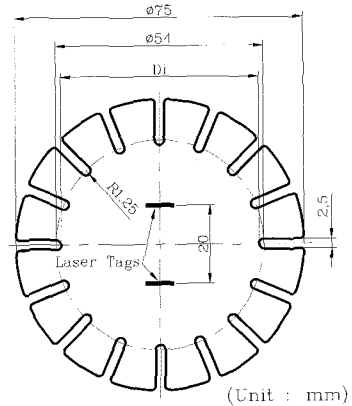
고무시편은 Table 1에 표시된 바와 같이 냉장고 콤프레샤 고무마운트에 사용되는 NBR과 EPDM으로

Table 1. Compound Recipes Investigated

	NBR	EPDM
유 기 물	40.39	8.23
고 무	33.12	66.85
카본블랙	16.89	18.63
회 분	9.63	6.29
황	1.13	2.01



(a) Specimen of uniaxial tension



(b) Specimen of equi-biaxial tension (Unit : mm)

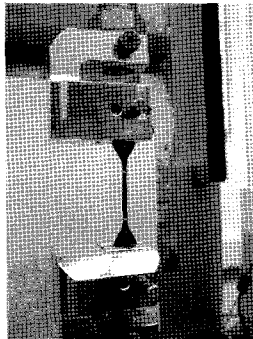
Figure 1. Specimens for rubber material test.

로, 가황시킨 고무 컴파운드를 STM D3182에 따른 금형을 이용하여 크기가 대략 $150 \times 150 \times 2$ mm가 되도록 가황프레스를 이용하여 압축성형으로 제작하였다. 단축 인장시편은 제작한 고무판으로부터 시편커터를 이용하여 KS M6518의 아령 3호로, 이축 인장시편은 지름 75 mm인 원형 금형 커터를 이용하여 Figure 1과 같이 제작하였다.⁷

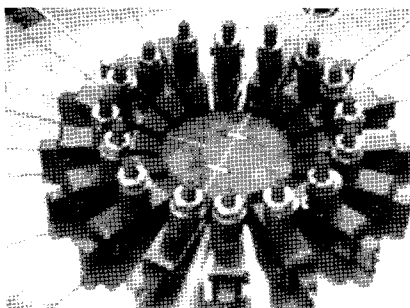
2. 물성시험

2.1 단축인장시험 및 이축인장시험

고무재료는 점탄성으로 인하여 변형률 속도에 영향을 받는다. 일반적으로 변형률 속도가 클수록 재료의 응력은 증가하며, 작을수록 응력완화현상으로 인하여 상대적으로 응력이 감소한다. 정적 물성을 얻기 위한 적절한 속도 범위는 $0.007/s \sim 0.17/s$ 이며⁸ 이 구간 내에서 고무의 응력-변형률 곡선은 별 차이가 없으므로 본 연구에서는 $0.01/s$ 의 동일한 변형률속도로 시험을 수행하였다.



(a) Uniaxial



(b) Equi-biaxial

Figure 2. Mechanical tests of rubber material.

단축 인장시험은 Figure 2(a)와 같이 재료시험기 (Testometric, UK)에 500 N 용량의 로드셀을 장착하여 수행하였으며 시편의 변형률을 측정하기 위해 레이저 신장계를 사용하였다. 시편의 표점거리는 레이저 반사 테잎을 이용하여 20 mm가 되도록 하였다. 단축 압축시험은 압축판과 고무시편의 접촉면에서 발생하는 마찰로 인하여 근본적으로 순수한 압축응력-변형률 관계를 얻기 어렵다. 이러한 문제를 극복하기 위해 압축시험과 동일한 변형모드를 갖는 이축인장시험이 필요하다.

본 연구에서 이축 인장시험은 원형시편을 Figure 2(b)와 같이 원주방향으로 균일하게 인장시켜 하중-변형률관계를 측정하는 방법을 선택하였다. 시험기는 구동 모터에 의해 상하방향으로 작동되며 레이저 신장계가 시험기 상단에 장착되어 있어 시편의 변형률을 측정하였다. 시편의 표점거리는 20 mm이며 사용된 로드셀의 용량은 5 kN이다.

2.2 열 노화시험

대부분의 고무부품들은 환경적인 영향에 의한 열 노화와 반복하중에 의한 피로손상 누적으로 인해 수명을 다하게 된다.

본 논문에서는 여러 가지 특성저하 인자 중에서 가장 주요한 인자인 온도만을 고려하여 실제 제품이 사용되는 곳의 온도보다 높은 오븐에서 열 노화(heat aging)시키는 가속 시험방법을 선택하여 고무소재의 물성변화와 수명을 예측하였다.

노화는 70°C , 85°C , 100°C 에서 75일 동안 시켰으며 일정기간동안 노화된 시편은 오븐에서 꺼내어 24시간 상온에서 방치한 후 가교밀도, 응력-변형률 관계 및 100% 변형률에서의 모듈러스 변화를 측정하였다.

2.3 압축 영구 줄임률 시험

고무제품은 사용 환경이나 조건이 복잡하고 수명 예측에 필요한 데이터가 절대적으로 부족하기 때문에 고무제품의 기대 수명을 예측하는 것은 쉬운 일이 아니다. 고무제품은 온도, 습도, 오존, 빛, 유체, 기계 및 전기적 응력 등의 특성저하 인자 (degradation factors), 사용 조건(service condition)과 배합 조건(compound recipes) 등이 다양하다. 특히,

실제 사용될 때와 동일한 조건에서의 시험을 설계하여 수명을 예측하기란 매우 어려운 문제이다.⁹

본 연구에서는 전자부품에 사용되는 고무소재에 대한 수명예측을 위해 열 노화시키는 가속방법을 선택하였다. 가속시험을 통해 얻어진 데이터로 아레니우스(Arrhenius) 모델을 이용하여 수명을 예측하였다. 아레니우스 모델은 여러 온도에서 고무제품의 초기 특성 값의 일정 변화가 발생하는 시점을 수명으로 판단하여 시간-온도의 마스터커브 및 관계식으로 표현된다. 이러한 관계로부터 특정 온도에서 예측 수명을 계산할 수 있으며 상온에서의 자연노화에 의한 수명을 가속 시험 결과로 얻어진 데이터를 이용하여 예측할 수 있다.¹⁰

가속 시험에 앞서 아레니우스 관계식에 대해서 알아보기 위해 노화 반응에서 고무의 특성 값을 P 라고 하면 다음 식과 같이 표현할 수 있다.

$$-\frac{dP}{dt} = kP \quad \text{즉,} \quad \ln\left[\frac{P}{P_0}\right] = -kt \quad (1)$$

P : 고무의 특성값, P_0 : 노화전 고무의 특성값,

t : 시간, k : 반응속도정수(reaction rate)

식 (1)에서 반응속도정수 k 는 특성값 P 의 노화반응을 나타내는 정수로 1889년 S. Arrhenius는 식 (2) 및 (3)과 같은 실험식을 구하였다.

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (2)$$

$$\ln k(T) = -\frac{E}{RT} + C \quad (3)$$

A , C : 상수,

E : 활성화에너지(activation energy, J/mol),

R : 기체상수(gas constant, 8.314J/mol · K),

T : 절대온도(absolute temperature, K)

식 (3)에서 $\ln k(T)$ 는 $1/T$ 와 기울기가 E/R 인 선형적인 관계를 보인다. 식 (1)에서 노화시킨 특성값 P 가 있는 시점을 수명이라고 하면 그 시점의 수명 t 는 식 (4)를 통하여 얻을 수 있다.

$$t = -\ln(P/P_0)/k \quad (4)$$

식 (4)에서 수명 t 는 반응속도정수 관계식 (2)로부터 온도의 관계로 표현되어 수명의 온도 환산이 가능해진다. 특성값 P 로 온도 T_1 에서의 수명 t_1 은 온도 T_2 에서의 수명 t_2 와 같은 것이 되어 이것을 식으로 표현하면 식 (5)와 같다.

$$\ln\left[\frac{t_1}{t_2}\right] = \frac{E}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \quad (5)$$

다시 말하면 저온-장시간의 변화는 고온-단시간의 변화와 같게 되어 상온에서 수년의 변화를 고온 가속노화로 단 시간에 평가하는 것이 가능하다.

가속노화시험을 위해 압축 줄음을 장치를 이용하여 시편의 초기 높이의 25%를 압축하여 영구 압축 줄음을 시험을 수행하였다.

압축된 고무시편은 70°C, 85°C, 100°C의 환경 챔버에서 각각 1, 2, 4, 7, 14, 30, 45, 60, 75일 까지 일정기간동안 압축된 상태로 두어 열 노화시켰다. 주어진 시간이 경과된 후 시편을 꺼내어 압축장치로부터 분리한 후 상온에서 30분간 방치하였다. 이 시간동안 시편의 두께는 초기 압축상태보다 일정량 회복하여 두께가 약간 증가되는데 이 때의 두께를 측정하였다. 시편의 초기 두께와 노화시킨 후 두께를 이용하여 압축 영구 줄음을(compression set)을 계산하였다.

Ⅲ. 결과 및 토론

1. 물성시험결과

고무부품은 반복 하중을 받으면 고무 가교 구조의 파손과 고무분자 표면의 보강제(fillers) 이탈 등으로 강성이 감소하는 Mullins 효과가 나타난다.⁴

이는 카본블랙과 같은 보강제가 들어간 고무에서 뚜렷하게 발생하며 이러한 현상으로 인하여 고무물성을 한 가지로 표현하기 어렵다. 일반적으로 고무물성은 분자구조가 어느 정도 안정화되었을 때의 데이터를 이용하여야 한다. 이를 위해서 재료 시험 시에 시편을 일정변형을 구간에서 응력-변형을 관계가 어느 정도 안정화될 때까지 반복적인

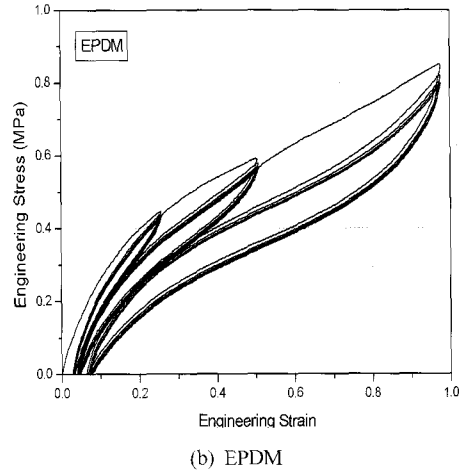
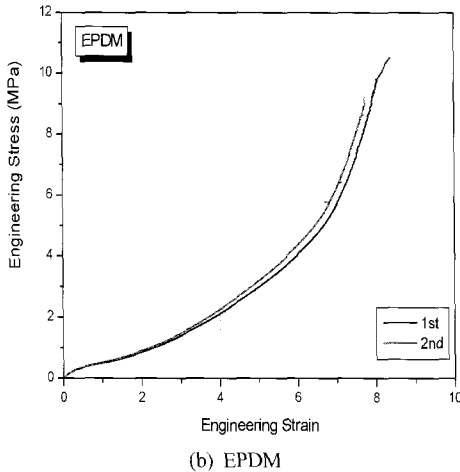
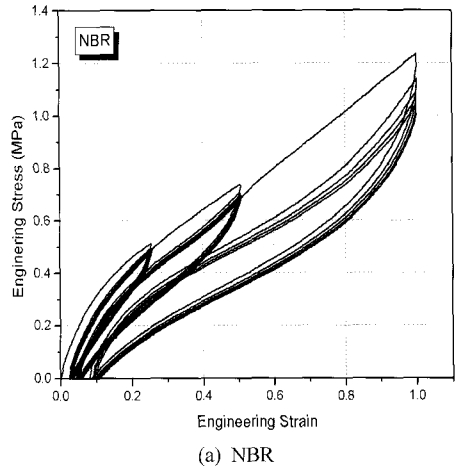
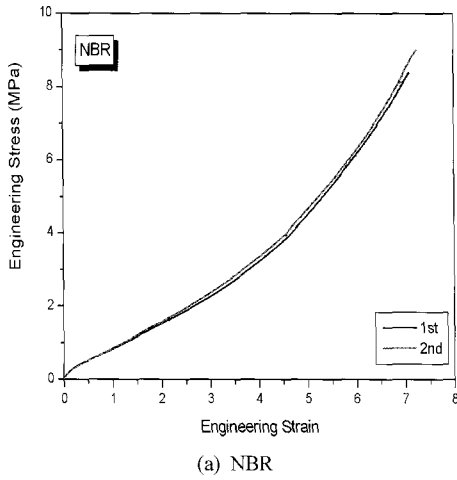


Figure 3. Stress-strain curve of NBR and EPDM.

Figure 4. Mullins effect of NBR and EPDM.

부하-제하과정이 필요하며, 이때의 최대변형률은 고무부품이 시스템에서 받는 하중 또는 변형률 이력을 통하여 결정되어야한다.

Figure 3은 NBR 및 EPDM에 대한 인장강도 및 신율을 구한 것으로 인장강도는 약 9 MPa로 비슷하게 나타났으며 신율은 각 소재 모두 700~800%를 나타내었다.

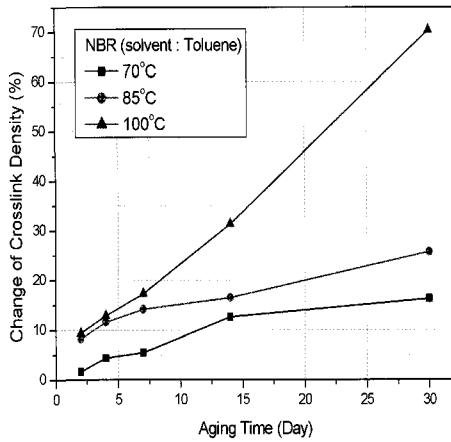
Figure 4는 이축 인장시험을 25%, 50%, 100% 변형률구간에서 각 5회의 반복 부하-제하과정을 통하여 측정된 하중-변위 관계로부터 계산된 응력-변형률 관계를 나타낸 것으로 NBR 및 EPDM 모두

Mullins 효과를 나타내었으며 EPDM이 NBR보다 강성이 낮게 나타났다.

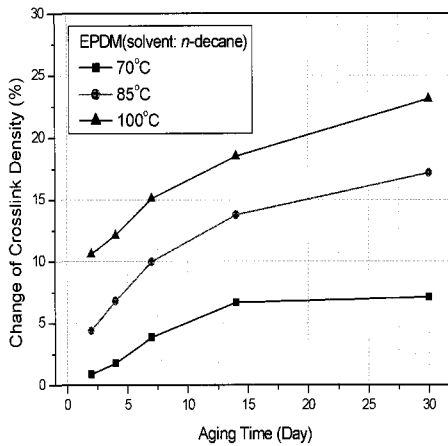
2. 열 노화시험결과

Figure 5는 습윤 팽창법을 이용하여 노화된 소재에 대한 가교밀도 변화를 나타낸 것으로 온도가 올라가고 노화일수가 길수록 가교밀도가 증가하여 강성이 높아짐을 알 수 있었다.

Figure 6은 응력-변형률 관계선도를 나타낸 것으로 노화온도와 노화기간이 증가할수록 강성이 높아짐을 알 수 있었으며 EPDM보다 NBR의 강성변



(a) NBR



(b) EPDM

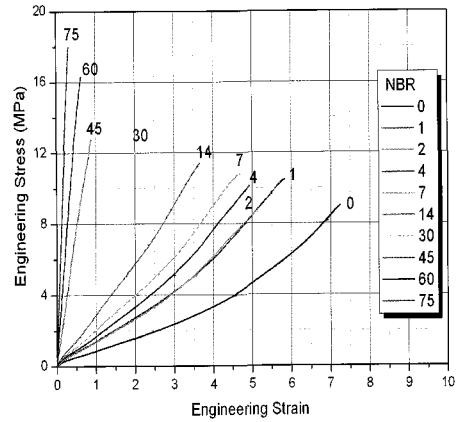
Figure 5. Change of crosslink density.

화가 훨씬 크게 나타남을 알 수 있었다.

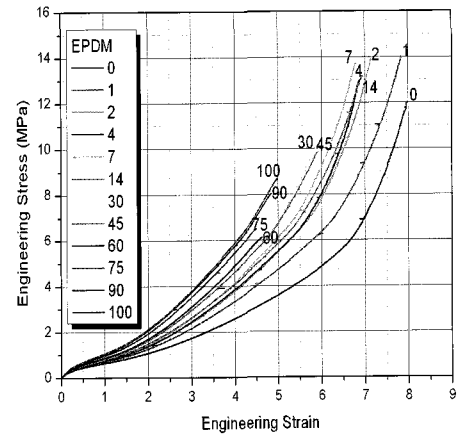
Figure 7은 각 소재에 대한 100% 변형률에 대한 모듈러스 변화를 나타낸 것으로 노화기간이 길수록 강성이 증가함을 알 수 있었으며, 100°C에서 NBR은 30일이 지나면 강성변화가 너무 크게 나타나 내열 특성이 떨어짐을 알 수 있었다.

3. 노화수명 예측

압축 영구 줄임률 시험을 통해 다양한 노화온도에서 노화일수에 대한 두께변화는 온도가 높고 노화일수가 증가할수록 증가함을 알 수 있었다.



(a) NBR



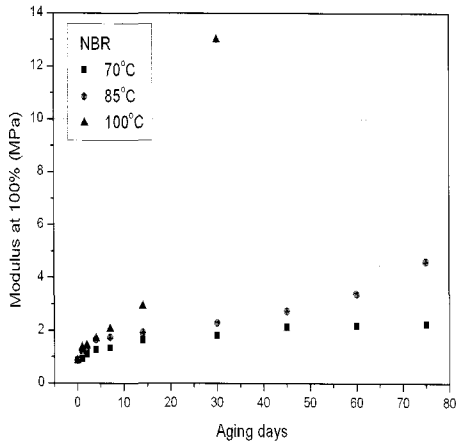
(b) EPDM

Figure 6. Stress-strain curve at aging condition.

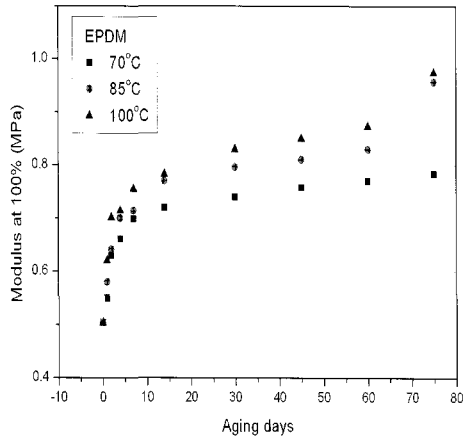
Figure 8은 온도변화에 따른 특성변화를 나타내기 위해 x축의 시간을 대수 값으로 선형화시켰으며 y축은 영구 압축 줄임률을 무 차원 시켜 초기 상태를 기준으로 변화된 값을 나타내었다.

고무소재의 노화수명을 영구 압축 줄임률 변화율이 10%, 15%라고 한다면 온도와 시간 관계로부터 Figure 9와 Figure 10은 같은 아레니우스 선도를 구할 수 있고 최소 자승법으로부터 Table 2와 같은 아레니우스 관계식이 얻어진다.

시간-온도 관계적인 아레니우스 결과식을 이용하여 임의의 온도에서 사용할 수 있는 수명을 구할



(a) NBR



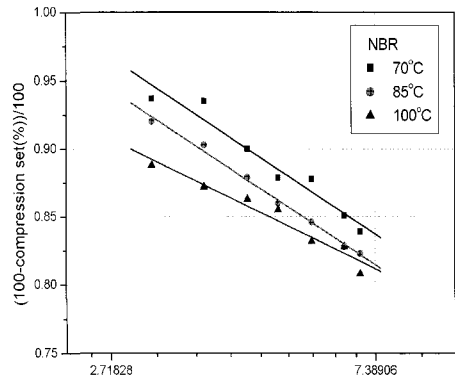
(b) EPDM

Figure 7. Change of modulus at 100% strain.

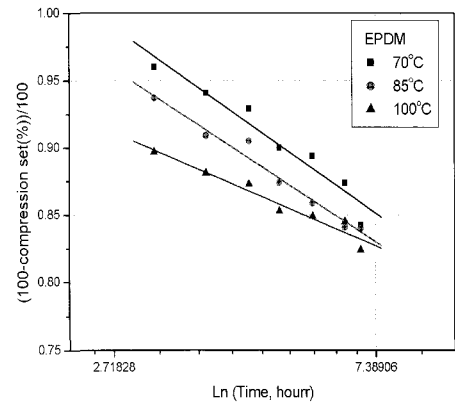
Table 2. Arrhenius Equations for NBR and EPDM

Materials	Degradation	Equations
NBR	10%	$\ln t = -16.94 + 7419/(273 + T)$
	15%	$\ln t = -12.21 + 6390/(273 + T)$
EPDM	10%	$\ln t = -18.034 + 7958/(273 + T)$
	15%	$\ln t = -16.34 + 8065/(273 + T)$

수 있다. Table 2로부터 계산되어 예측된 노화수명은 Figure 11 및 Table 3에서 보는 바와 같이 영구 압축 줄임률이 15%일 때 상온 25°C에서 EPDM은



(a) NBR



(b) EPDM

Figure 8. Variation of properties for heat aging temperatures.

Table 3. Prediction Lifetime on Various Temperatures

Exposure temperatures(°C)	Lifetime (hr)			
	NBR (10%)	NBR (15%)	EPDM (10%)	EPDM (15%)
15	6771	21536	14793	116246
20	4362	14748	9231	72084
25	2852	10228	5862	45422
30	1891	7180	3766	29061

45,422시간으로 NBR의 10,228시간보다 노화수명이 우수한 고무소재임을 알 수 있었다.

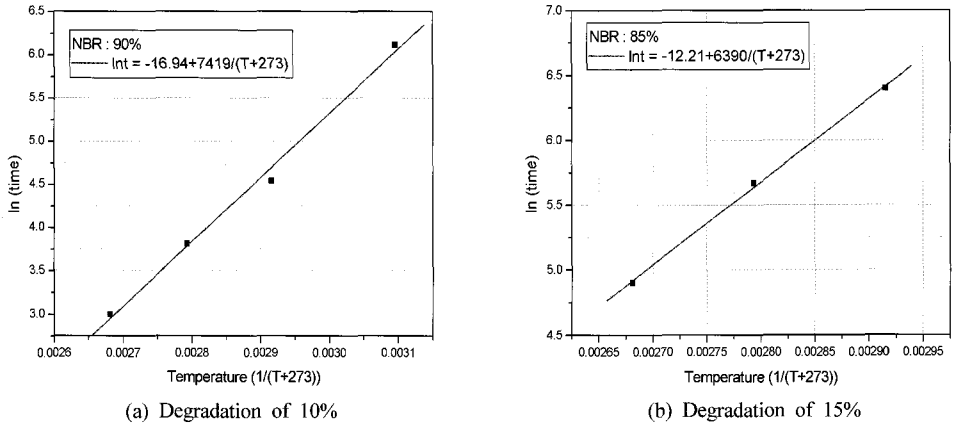


Figure 9. Arrhenius curve of NBR.

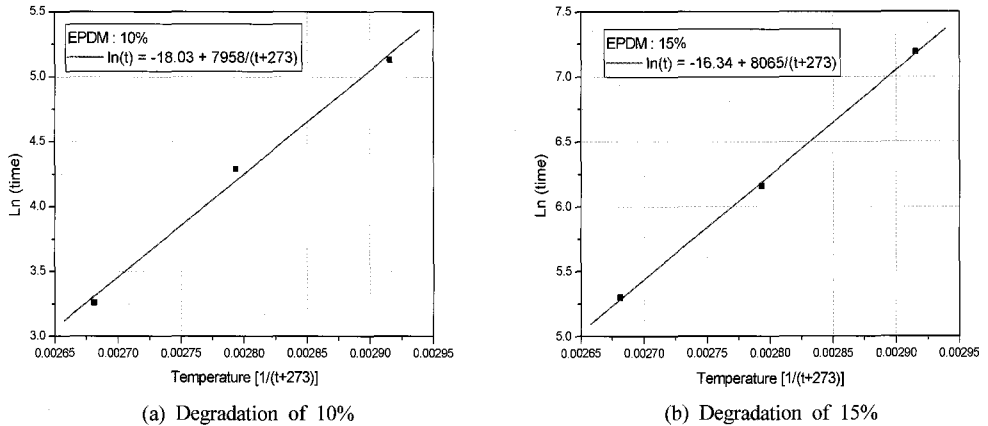


Figure 10. Arrhenius curve of EPDM.

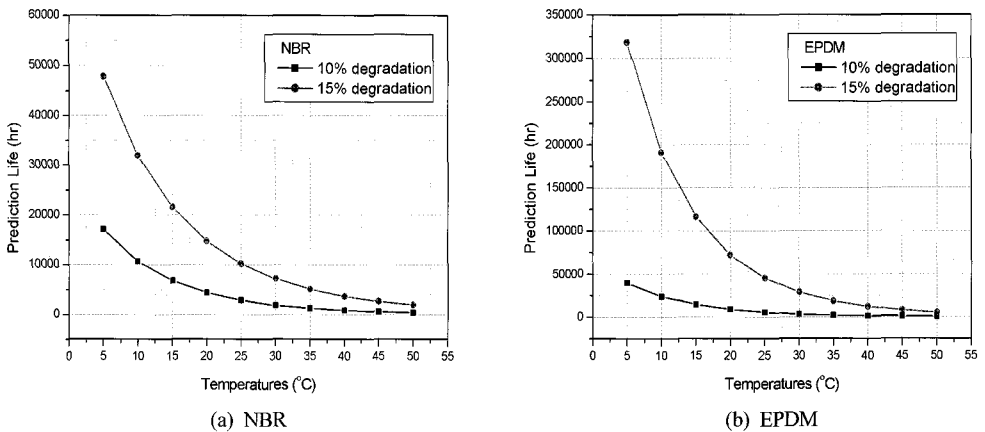


Figure 11. Prediction life curve of NBR and EPDM.

IV. 결 론

전자부품 고무소재로 사용되는 NBR과 EPDM에 대한 물성시험 및 노화수명 예측에 관한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 고무재료 물성시험은 재료의 기계적 특성을 파악하기 위한 시험으로 본 연구에서는 단축인장, 이축인장상태에서 다양한 환경조건에서 시험을 수행하여 물성을 확보하였다.

(2) NBR 및 EPDM에 대한 인장강도는 약 9 MPa로 비슷하게 나타났으며 신율은 각 소재 모두 700 ~ 800%를 나타내었다.

(3) 습윤 팽창법을 이용하여 노화된 소재에 대한 가교밀도는 온도가 올라가고 노화일수가 길수록 증가하여 강성이 높아짐을 알 수 있었으며 각 소재에 대한 100% 변형률에 대한 모듈러스 변화는 노화기간이 길수록 강성이 증가함을 알 수 있었다. 100℃에서 NBR은 30일이 지나면 강성변화가 너무 크게 나타나 EPDM보다 내열 특성이 떨어짐을 알 수 있었다.

(4) 고무소재의 노화수명을 예측하기 위해 가속 열노화시험을 수행하여 시간-온도 환산식인 아레니우스 관계식을 구하였다. 예측된 노화수명은 영구 압축 줄음률이 15%일 때 상온 25℃에서 EPDM은 45,422시간으로 NBR의 10,228 시간보다 노화수명이 우수한 고무소재임을 알 수 있었다.

(5) 본 연구를 통해 가속시험 시 시편, 장치 및 시험자에 의한 측정오차가 아레니우스 모델을 이용한 수명예측에 많은 영향을 주게 되므로 재현성과 신뢰성을 위해서는 보다 정확한 시험과 좀 더 많은 시험 데이터가 축적된다면 고무소재 및 부품의 수명예측에 상당한 도움을 줄 수 있으리라 기대된다.

후 기

본 논문은 과학기술부 국책연구개발사업인 전자부품 신뢰성 설계기술사업의 연구결과의 일부이며 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. N. Gent, "Engineering with Rubber", Hanser Publisher Ltd., 1998.
2. A. J. Tomas, "The Development of Fracture Mechanics for Elastomers", *Rubber Chem. & Tech.*, **67**, 50 (1994).
3. K. Miller, "Structural testing of Materials for Finite Element Analysis of Elastomeric Parts", Automotive Elastomers Conference, 2002.
4. L. Mullins, "Softening of Rubber by Deformation", *Rubber Chem. & Tech.*, **42**, 339 (1969).
5. R. S. Rivlin and D. W. Saunders, "Large Elastic Deformations of Isotropic Materials - VII. Experiments on the Deformation of Rubber", *Philos. Trans. R. Soc.(A)*, **243**, 251 (1951).
6. R. W. Ogden, "Large Deformation of Isotropic Elasticity: on the Correlation of Theory and Experiment for Incompressible Rubberlike Solids", *Proc. of the Royal Society(A)*, **326**, 565 (1972).
7. W. D. Kim and C. S. Woo, "A Study on the Equi-biaxial Tension Test of Rubber Material", *Trans. of KSAE*, **11**(5), 95 (2003).
8. G. L. Bradley and P. C. Chang, "Rubber Modeling Using Uniaxial Test data". *J. of App. Poly. Sci.*, **81**, 837 (2001).
9. R. P. Brown, T. Burtler, and S. W. Hawley, "Ageing of Rubber-Accelerated Heat Ageing Test Results", *RAPRA Technology*, 2001.
10. R. P. Brown, "Practical Guide to the Assessment of the Useful Life of Rubbers", *RAPRA Technology*, 2001.