

열 스트레스에 의한 고무 오링의 가속수명시험에 관한 연구

신영주 · 정유경 · 최길영 · 신세문

한국화학연구원 신뢰성평가센터

Study on Accelerated Life-time Test of O-ring Rubber by Thermal Stress

Young-Ju Shin · Yu-Kyung Chung · Kil-Yeong Choi
and Sei-Moon Shin

Reliability Assessment Center, Korea Research Institution of Chemical Technology(KRICT)

Abstract

The function of O-ring seals is to prevent leakage during the service life of the components in which they are installed. The life prediction of O-ring is very important at various industry fields. Generally, to evaluate the long-term performance of O-ring in severe environments has applied a life prediction technique based on accelerated life test(ALT). In this work, Accelerated thermal aging test(120, 130, 140, 150℃) of O-ring was applied for life prediction of O-ring. The property changes after thermal aging test was measured using TGA, DSC, FT-IR, Video Microscope and SEM. Shape parameter and life prediction were obtained using MINITAB program.

Key Words : Accelerated Life-time Test(가속수명시험), Shape Parameter(형상모수), Thermal Stress(열 스트레스), O-ring Rubber(고무 오링)

1. 서론

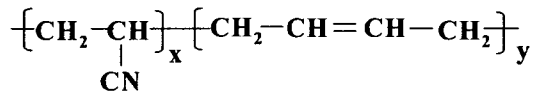
고무 O링은 기밀을 유지하거나 기계의 마찰부분에 기계작동을 원활하게 하게 하기 위하여 사용하는 오일이 누출되는 것을 방지하도록 사용되는 부품소재이다. 비록 고무 O링 자체만으로는 전체 장비가격에서 차지하는 비중이 극히 작을지라도 O링의 파손으로 인한 전체장비에 끼치는 경제적 손실은 엄청나게 큰 것을 알 수 있다. 이와 같은 O링의 경우 전 산업분야에서 없어서는 안 되는 부속 부품의 하나로 위상을 확고히 하고 있으며, 주로 NBR(Nitrile Butadiene Rubber), SBR(Styrene Butadiene Rubber), SR(Silicone Rubber), FR(Fluoro Rubber)등의 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 가속내열시험을 통하여 형상모수(Shape Parameter)를 구하고 이를 바탕으로 수명예측기법을 개발하고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료

본 연구에서는 NBR 공중합체를 시료로 이용하였으며, 그 구조는 <그림 1>과 같다.



<그림 1> NBR의 화학구조식

2.2 실험방법

본 연구에서는 굴삭기 고무 O링의 사용온도인 80℃보다 높은 120, 130, 140, 150℃의 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 물성변화는 열중량 분석(TGA), 시차열주사 분석(DSC), 적외선 분광분석(FTIR-ATR), 비디오 현미경(Video Microscope), 전자현미경 분석(SEM) 등을 이용하여 온도와 시간에 따른 물성변화를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 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.

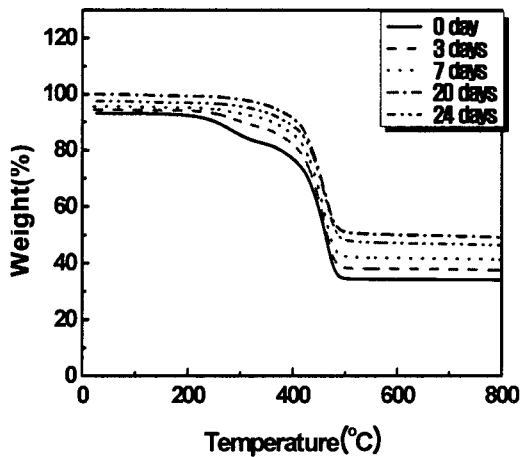
NBR은 아크릴로니트릴과 부타디엔으로 이루어진 공중합체로 Hard Segment인 아크릴로니트릴의 함량이 높으면 Tg는 증가하는 반면 Soft Segment인 부타디엔의 함량이 높으면 Tg는 감소한다. <표 1>에 보여진 바와 같이 초기 값은 -40oC 부근으로 낮은 Tg 값을 보이고 있으나 가속시험온도에서의 Tg는 크게 증가된 것을 확인할 수 있었다. 이는 내열노화 시험시간이 증가할수록 경화가 일어나 Tg 값이 증가된 것으로 사료되었다.

<표 1> 내열노화시험 후 DSC 분석결과

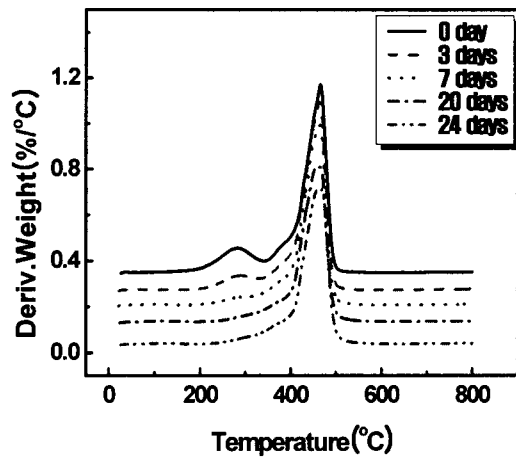
시험항목	온도(°C)	시험시간(일)	Tg(°C)
시험 전			-40.8
내열노화시험	120	55	-16.4
		84	-16.6
		104	-17.7
		136	-15.2
	130	27	-24.3
		42	-22.5
		57	-22.9
		69	-21.6
	140	3	-30.7
		7	-25.6
		20	-16.2
		24	-17.1
	150	19	-20.2
		24	-22.6
		25	-23.3
		26	-23.2

3.2 TGA(Thermo Gravimetry Analysis) 분석

고무 O링 소재의 열분해 특성을 확인하기 위해 TA Instrument사의 Thermal Analyzer 2950을 이용하여, 50cc/min의 공기분위기 하에서 10°C/min의 승온 속도로 측정하였다. 140°C에서의 시간별 TGA 분석결과를 <그림 2, 3>에 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.



<그림 2> 140°C에서 내열노화시험 시간에 따른 TGA 분석

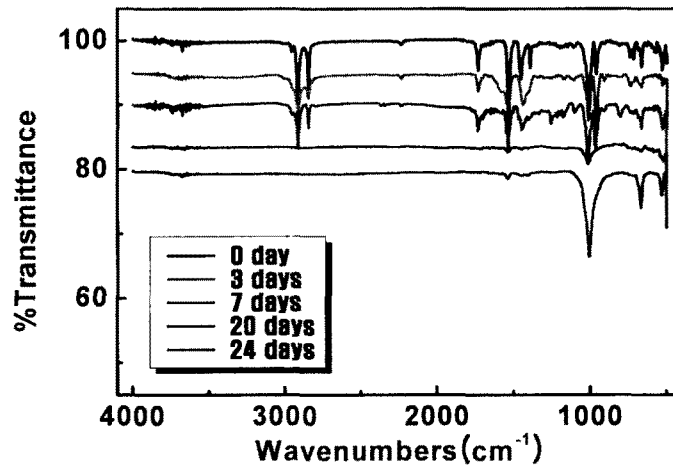


<그림 3> 140°C에서 내열노화시험 시간에 따른 DTG 분석

3.3 FTIR-ATR(Fourier Transform Infrared Spectrometer-Attenuated Total Reflectance) 분석

고무 O링 표면의 열화에 대한 정성분석은 Thermo Electron Corporation사의 Nicolet 5700을 이용하여 측정하였다. <그림 4>에서 보여진바와 같이 내열노화 시험전의 경우 2916 cm⁻¹ 과 1450cm⁻¹ 부근의 hydrocarbon absorption에 의한 stretch, 2250cm⁻¹ 부근의 CN group, 1730cm⁻¹ 부근의 C=O group에 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.

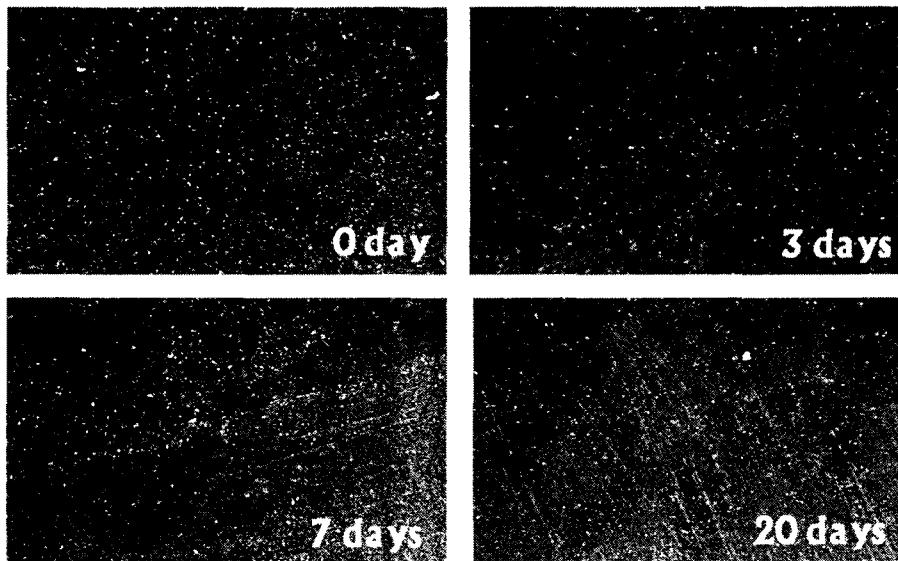
내열노화 시험 후의 FT-IR 분석결과, 열화가 진행됨에 따라 1730cm⁻¹부근의 피크가 점차적으로 없어지는 것을 확인할 수 있었는데 이는 고무 성분 중에 함유되었던 가소제나 연화제 등의 첨가제 성분이 열에 의하여 분해되거나 migration 된 것으로 추측되었다.



<그림 4> 140°C에서의 내열노화시험 시간에 따른 FT-IR 스펙트럼

3.4 비디오 현미경 (Video Microscope)

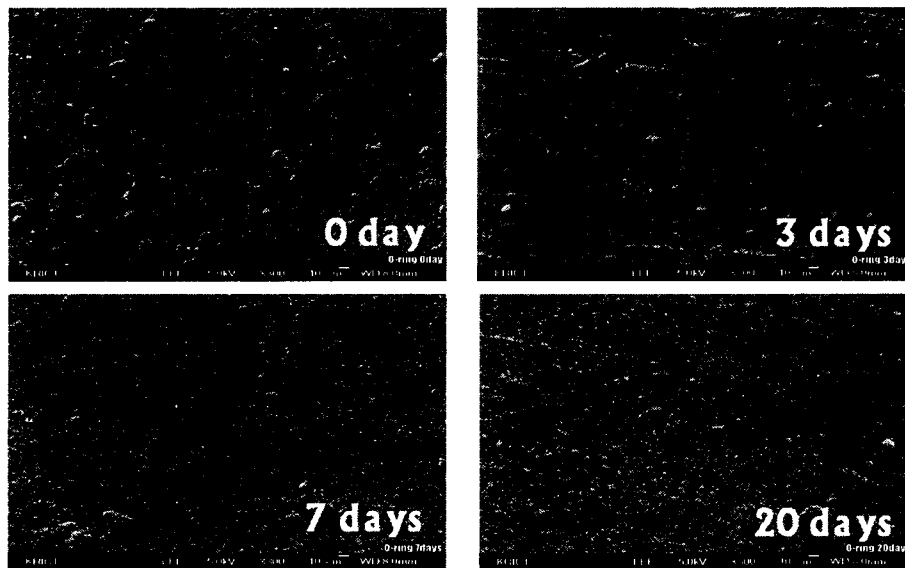
고무 O링의 표면 관찰을 위해 썬텍비전사의 SV-305B를 이용하여 저배율의 사진을 관찰하였다. <그림 5>에는 140°C에서의 내열노화시험 시간에 따른 Video Microscope 사진을 보여주었는데, 시간이 경과함에 따라 열화가 진행되면서 잔 크랙이 발생됨을 확인할 수 있었다.



<그림 5> 140°C에서의 내열노화시험 시간에 따른 Video Microscope 분석(×40)

3.5 전자현미경(SEM) 분석

고무 O링의 내열노화 시간별 표면 관찰을 위해 JEOL사의 JSM-6700F를 이용하였다. <그림 6>에는 내열노화시험 시간에 따른 SEM 사진을 나타내었는데, Video Micro-scope에서 보여주었던 양상과 비슷한 결과로서 시간이 증가할수록 고무 성분 중에 함유되었던 가소제나 연화제 등의 첨가제성분이 migration 되면서 입자의 aggregation이 일어남을 알 수 있었다.

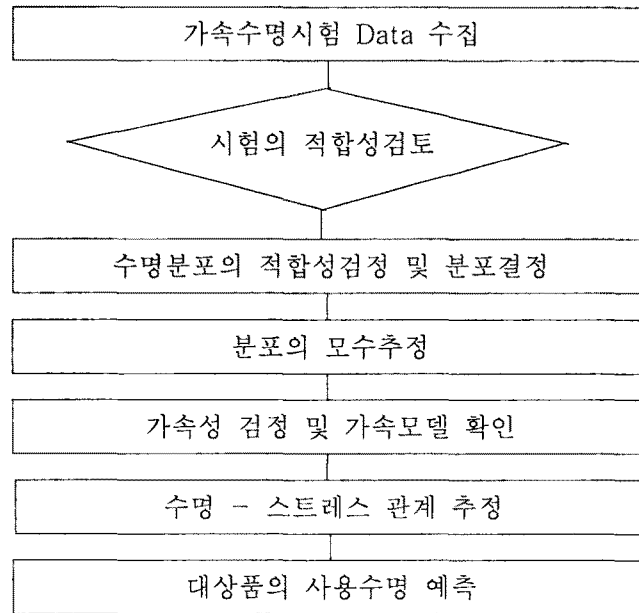


<그림 6> 140℃에서 내열노화시험 시간에 따른 SEM 분석(×300)

3.6 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 <그림 7>과 같이 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)으로 행하였다.

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 평균 인장강도 변화율 50%의 물성 저하 점(고장값 5.4 MPa)을 기준으로 하였으며, 인장강도 시험은 ISO 11346에 준하였다.



<그림 7> 고무O링의 가속수명시험 설계도

3.6.1 수명시험의 고장 데이터

수명시험을 위한 고장데이터 값을 얻기 위하여 열화온도 및 시간에 따른 인장강도 값의 변화를 <표 2>에 나타내었다. <표 2>에서 보듯이 열화온도가 높을수록 인장강도의 급격한 물성 저하와 열화시간의 단축을 확인 할 수 있었다.

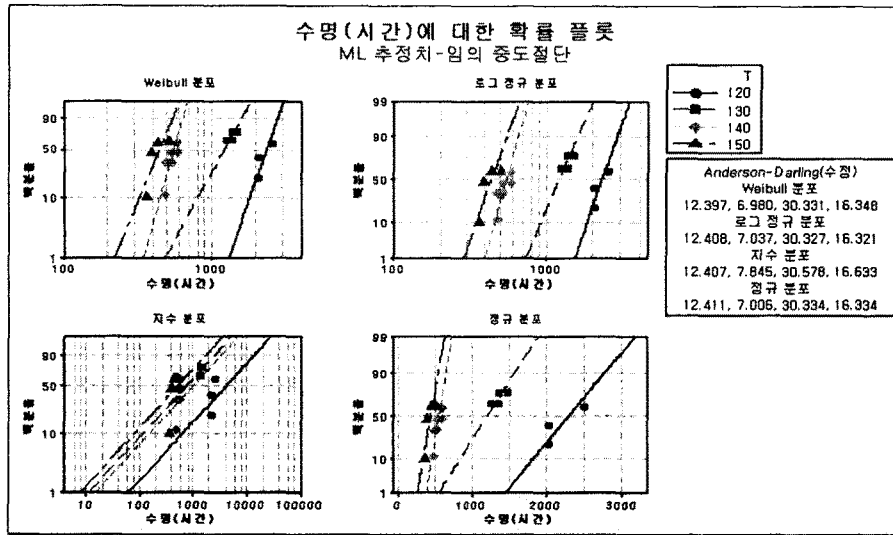
<표 2> 수명시험 고장 데이터

(단위 : MPa)

온도(℃)	시험시간(일)	1회	2회	3회	4회	5회	평균
시험 전		10.9	11.2	10.7	10.4	10.9	10.5
120	45	12.0	12.5	13.3	11.7	12.0	12.0
	55	13.3	14.2	11.7	14.0	8.4	12.3
	84	7.5	5.2	9.8	5.4	6.0	6.8
	104	3.4	4.4	6.8	5.0	5.7	5.1
130	27	7.2	10.3	10.1	5.7	9.8	8.6
	52	4.7	4.3	7.0	5.0	5.3	5.3
	57	4.8	5.4	6.8	4.8	4.4	5.2
	62	5.0	6.0	4.6	4.5	6.0	5.2
140	69	4.0	4.0	4.4	4.1	4.2	4.1
	1	12.1	12.6	10.6	11.3	11.0	11.5
	2	12.5	11.7	11.1	12.2	11.8	11.9
	3	12.1	11.8	11.3	9.8	11.3	11.3
	5	12.4	10.3	10.5	11.7	11.3	11.2
	7	9.9	10.8	12.2	11.0	12.3	11.2
	13	11.0	10.6	11.2	10.6	10.3	10.8
	20	7.4	5.4	6.7	5.1	5.5	6.1
	21	10.2	6.1	8.8	3.9	6.0	7.1
	22	5.3	3.7	6.2	5.4	5.9	5.3
150	24	6.7	5.5	5.2	5.8	6.6	5.8
	15	5.0	6.1	6.0	5.9	6.9	6.0
	16	6.3	5.5	5.4	8.9	7.1	6.6
	18	7.3	6.0	5.0	4.8	4.1	5.5
	21	3.9	6.0	4.9	4.5	5.8	5.1

3.6.2 분포의 적합성 검토

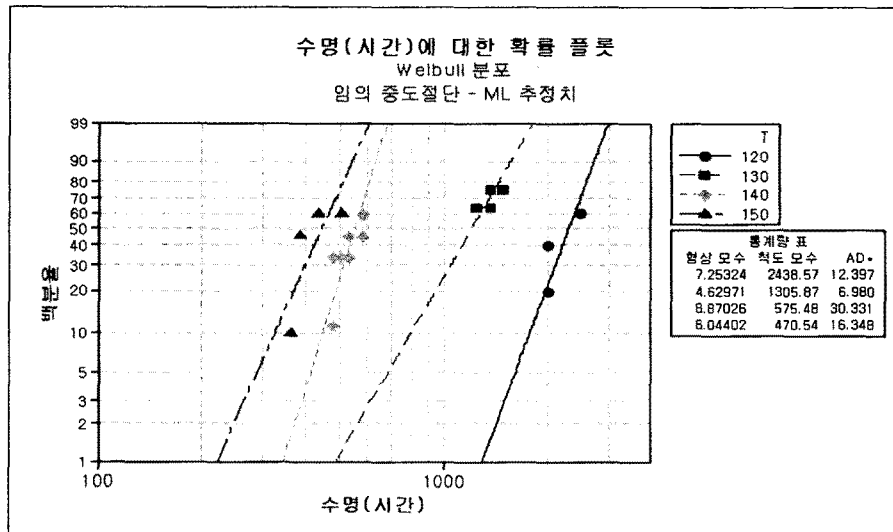
MINITAB을 사용하여 <그림 8>과 같이 해당 고장 데이터에 적합한 분포를 검토하였다. 분포의 적합성을 나타내는 척도인 Anderson Darling(adj) 값을 사용하였는데, 이 값은 분석자에게 관측된 자료가 어떤 분포에 가장 적합한지를 판단하는 정보를 제공해준다. 본 시험의 경우 Weibull 분포, 로그정규분포, 지수분포 및 정규분포 등을 플롯한 결과 Weibull 분포의 Anderson Darling 값이 가장 작은 값을 보여, 본 시험의 경우 Weibull 분포가 가장 적합한 것으로 판단되었다.



<그림 8> 적합한 수명분포 검토

3.6.3 수명분포의 모수추정

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



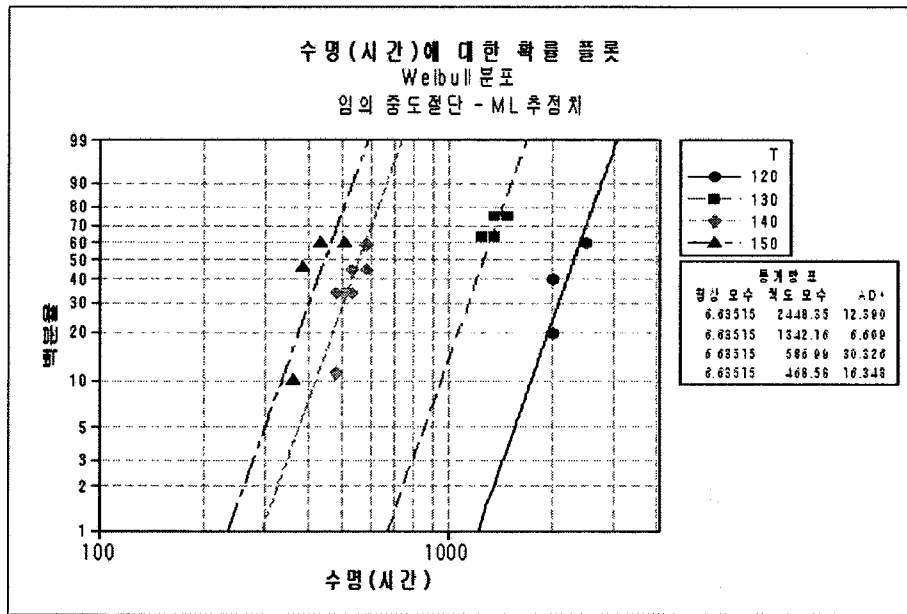
<그림 9> 스트레스 수준별 모수추정

그 결과 형상모수(Shape Parameter = β)는 7.3, 4.6, 8.9, 6.0의 값을 가지고 척도모수(Scale Parameter = η)는 2438, 1305, 575, 470의 값을 가짐을 알 수 있었다.

<표 3>은 형상모수의 동일성검정을 한 것이다. P값이 0.757로서 형상모수가 동일한 것으로 나타났으며, 여기서 적용한 온도의 범위에서 가속성이 성립함을 알 수 있다. 그리고 <그림 10>과 같이 공통형상모수(Shape Parameter = β)를 추정한 결과 $\beta = 6.6$ 의 값을 얻었다.

<표 3> 형상모수의 동일성검정 결과

Chi-Square	DF	P-value
1.18144	3	0.757



<그림 10> 공통형상모수 추정

3.6.4 가속모델의 적용(수명-스트레스 관계추정)

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

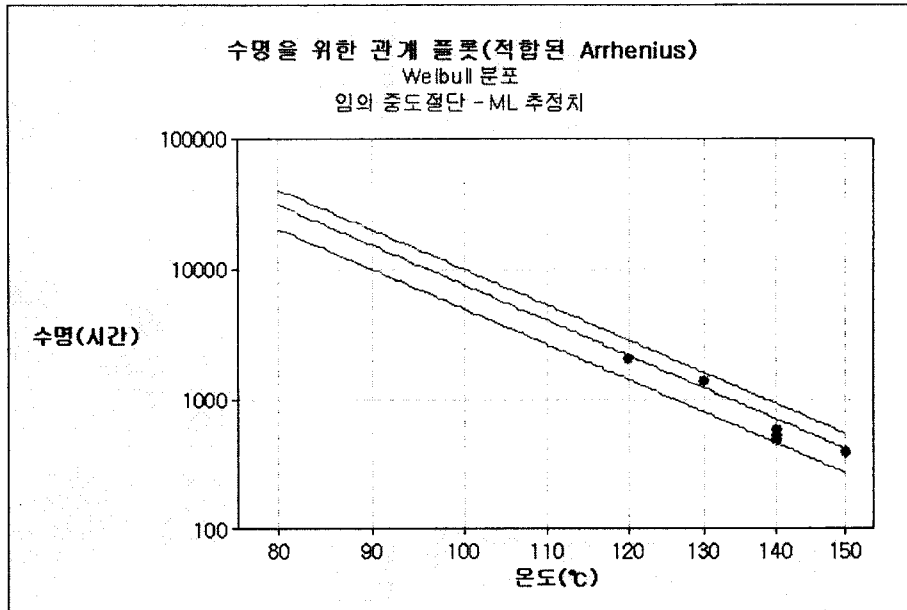
$$L(V) = C e^{\frac{B}{V}}$$

L : 정량적 수명 척도(평균수명, 중앙수명, 수명특성치 등)

V : 스트레스 수준(절대 온도)

C, V : 상수이며 결정해야 할 모델의 모수

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



<그림 11> 아레니우스모델(온도스트레스)의 수명 - 스트레스관계 추정

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

3.6.5 사용수준의 백분위수 검·추정

<표 4> 사용수준의 백분위수 검·추정

백분율(%)	온도(°C)	백분위수	표준오차	90%정규CI	
				하한	상한
10	80	20,275	4,984	13,532	30,378
50	80	31,117	6,985	21,510	45,015
63.2	80	33,819	7,546	23,429	48,816

<표 4>와 같은 결과로부터 모집단의 B10 수명은 신뢰수준 90%에서의 신뢰구간이 13,532와 30,378 사이임을 알 수 있다. B10 수명에 대한 90% 신뢰구간의 하한이 13,532시간으로써 이는 처음 목표했던 사용보증 수준인 온도(80°C)에서의 수명 1년(8,760시간) 이상을 충분히 만족함을 알 수 있었다.

3.6.6 가속계수 추정

<표 5>는 수명-스트레스의 관계에서 고무O링의 사용수준이 80℃라고 할 때 각각의 가속 시험조건(스트레스)하에서 가속계수를 추정한 것이다.

- 각 가속인자별 척도모수 : $\eta_{120} = 2,438$, $\eta_{130} = 1,305$, $\eta_{140} = 575$, $\eta_{150} = 470$

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

<표 5> 각 가속인자별 가속계수

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

4. 결 론

본 논문에서는 고무 O링의 가속내열시험을 통하여 수명특성을 산출하고, 고무 O링의 수명 특성에 맞는 수명분포 및 가속모델을 도출해 내기 위해 가속수명시험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

고무 O링의 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 스트레스 수준의 형상모수가 동일하다고 볼 수 있어 고무 O링의 가속수명시험은 가속성이 성립한다고 볼 수 있다.

또한 사용수준에서의 B10 수명의 90%에서의 신뢰구간을 추정해본 결과 하한 값이 13,532 시간으로써 이는 처음 목표했던 사용보증 수준인 온도(80℃)에서의 수명 1년(8,760시간) 이상을 충분히 보증함을 알 수 있었고, 수명과 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·소재신뢰성기반기술확산사업으로 수행되었습니다.

참고문헌

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