



간헐 압축응력 완화와 시간-온도 중첩 원리를 이용한 FKM 오링의 수명 예측 연구

이진혁^{***} · 배종우^{**} · 김정수^{**} · 황태준^{**} · 박성두^{***}

박성한^{****} · 여태민^{*****} · 김원호^{*****†} · 조남주^{*,†}

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

^{***}삼정산업, ^{****}국방과학연구, ^{*****}삼성테크윈, ^{*****}부산대학교 화학공학과

접수일(2010년 8월 30일), 수정일(2010년 9월 10일), 게재확정일(2010년 10월 5일)

Life-time Prediction of a FKM O-ring using Intermittent Compression Stress Relaxation (CSR) and Time-temperature Superposition (TTS) Principle

Jin Hyok Lee^{***}, Jong Woo Bae^{**}, Jung Su Kim^{**}, Tae Jun Hwang^{**}, Sung Doo Park^{***},

Sung Han Park^{****}, Yeo Tae Min^{*****}, Wonho Kim^{*****†}, 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

^{***}Sam Jung Ind. Co., 624-9, Namchon dong, Namdong gu, Incheon 405-846, Korea

^{****}Agency for Defense Development, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

^{*****}Samsung Techwin Co., 28, Sungju-dong, Changwon-city, Gyeongsangnam-do 641-717, Korea

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

(Received August 30, 2010, Revised September 10, 2010, Accepted October 5, 2010)

요약 : 간헐 CSR 측정법을 이용하여 FKM 오링의 노화 거동과 수명 예측에 관하여 연구하였다. Intermittent CSR 지그는 오링의 실제 사용환경을 고려하여 설계 제작하였다. 각 측정 조건에 따른 마찰 영향, 열 손실 영향 및 Mullins 효과에 의한 간헐 CSR의 응력 거동 변화를 관찰하였다. 오링의 노화 거동은 60~160 °C에서의 가속 노화 연구를 통하여 관찰하였다. 고온 영역(100~160 °C)에서 오링은 선형 노화 거동을 나타내었으며, 아레니우스 관계를 만족시켰다. 이때의 활성화 에너지는 60.2 kJ/mol로 나타났다. 아레니우스 도식으로 부터, 오링의 예측 수명은 고장 조건 50%와 40%에 대하여 각각 43.3 년과 69.6 년으로 나타났다. 시간-온도 중첩 원리를 이용하여 60 °C에서의 노화 거동을 관찰하였으며, 실험 시간을 절약 할 수 있었다. 60~100 °C의 저온 영역에서의 활성화 에너지는 48.3 kJ/mol로 감소하였다. WLF(William-Landel-Ferry) 도식을 통하여 FKM 오링은 100 °C 이하에서 비선형 노화 거동을 나타내는 것을 확인하였다. 시간-온도 중첩 원리로부터, FKM 오링의 수명은 고장 조건 50%와 40%에 대하여 각각 19.1년과 25.2년으로 나타났다. 시간-온도 중첩 원리를 이용하여 예측한 오링의 수명이 아레니우스 관계에 의한 수명 보다 보수적인 것으로 나타났다.

ABSTRACT : Intermittent CSR testing was used to investigate the degradation of an FKM O-ring, also the prediction of its life-time. 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 60 and 160 °C. In the high temperature of range (100-160 °C) O-rings showed linear degradation behavior and satisfied the Arrhenius relationship. The activation energy was about 60.2 kJ/mol. From Arrhenius plots, predicted life-times were 43.3 years and 69.9 years for 50% and 40% failure conditions, respectively. Based on TTS (time-temperature superposition) principle, degradation was observed at 60 °C, and could save testing time. Between 60 and 100 °C the activation energy decreased to 48.3 kJ/mol. WLF(William-Landel-Ferry) plot confirmed that O-rings show non-linear degradation behavior under 80 °C. The life-time of O-rings predicted by TTS principle was 19.1 years and 25.2 years for each failure condition. The life-time predicted by TTS principle is more conservative than that from the Arrhenius relationship.

Keywords : FKM O-ring, intermittent compression stress relaxation(CSR), life-time prediction, Arrhenius plot, time-temperature superposition(TTS)

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 아레니우스 관계를 이용한 방법이 있다. 아레니우스 관계는 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 조건에 도달하기 까지 걸리는 시간을 측정하여 사용한다.

아레니우스 관계를 이용한 고무의 수명 예측법은 국제 규격 ISO 11346에 표준 규격화 되어 있으며,¹ 이를 이용한 많은 수명 예측 연구가 이루어져왔다. 하지만, 아레니우스 관계에 의한 수명 예측과 실제 고무의 수명 사이에 차이가 있음이 꾸준히 보고 되어 왔으며, 아레니우스 관계에 의한 수명 예측에 관한 한계성이 지적되어 왔다. 아레니우스 관계는 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.^{2,3} 따라서 많은 과학자들이 다양한 기법을 이용하여 보다 정확한 고무의 노화 거동과 수명 예측 기법에 관하여 연구하였다. Celina와 그의 동료들의 리뷰에 의하면 보다 정확한 수명 예측을 위하여 modulus profiling, oxygen permeability, NMR, TGA, DTA 등의 다양한 기법을 이용하여 고무의 노화 거동 연구가 진행되어져 왔음을 알 수 있다.⁴ 대표적인 사례로 Gillen과 그의 동료들은 modulus 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.^{2,3,5,7} 고무의 노화 거동 분석에 관한 연구를 통하여, 고무는 저온에서 활성화 에너지 값이 작기 때문에 고온 실험 데이터를 기반으로 한 아레니우스 관계를 이용하여 예

측한 수명보다 짧은 수명을 갖는 것으로 보고 되고 있다.

압축 응력 완화(compression stress relaxation, CSR) 측정법은 오링의 기밀력 측정과 수명 예측 연구에 사용되는 대표적인 측정 방법이다. CSR 측정법은 1979년에 국제 규격 ISO 3384에 표준 규격화 되었다.⁸ R. P. Brown과 F. N. B. Bennett은 CSR 측정 방법과 실험 지그 종류에 따른 CSR 측정법의 기본 특성 변화에 대하여 보고한바 있다.⁹ CSR 측정법은 크게 연속 CSR과 간헐 CSR로 나누어진다. Continuous CSR은 일반적으로 사용되는 방법으로써, 측정이 간단하고 실시간으로 오링의 기밀력 및 노화 거동을 관찰할 수 있는 장점이 있다. 그러나 구성 요소가 고가이며, 지그의 형태 및 크기에 제약이 있는 단점이 있다. 간헐 CSR은 일정 주기마다 측정을 해야 하기 때문에 측정이 번거로운 단점이 있다. 하지만, 간헐 CSR은 지그와 시험편의 형태와 크기에 제한이 없기 때문에 오링의 사용환경을 모사하기에 적합한 측정법이다. 또한, 간헐 CSR 측정법은 지그, 오븐, 그리고 기밀력 측정을 위한 universal test machine (UTM)과 같은 일반적이고 저가인 설비로 구성된다. Tuckner는 간헐 CSR의 장점과 지그 종류에 따른 특성, 그리고 간헐 CSR 측정 조건에 따른 특성에 대하여 보고한 바 있다.^{10,11} Ronan과 그의 동료들은 연속 CSR과 간헐 CSR 측정법을 이용하여 천연고무의 수명을 예측한 바 있다.¹²

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 실린더 형태의 경우에는 직경이 30 mm이하이며, 워셔 형태일 경우에는 외경이 42 mm 이하인 오링 혹은 모사 시편을 주로 사용하였다.^{3,10,11} 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 가교도에 차이를 나타내기 때문에 수명 예측 결과에 대한 신뢰도가 저하되는 문제가 있다.

본 연구에서는 FKM 오링의 노화 거동을 간헐 CSR 측정법을 이용하여 관찰 하였다. 사용한 시편은 모사 시편이 아닌 내경이 90.0 mm, 선경이 7.0 mm인 실제 오링을 사용하였다. 간헐 CSR 지그는 오링의 사용 환경을 고려하여 설계 제작하였다. 오링의 수명은 아레니우스 도식과 WLF 도식을 이용하여 예측하였다.

II. 실험

1. 재 료

본 연구에서는 (주) 삼정산업에서 생산 판매되어지는 FKM 오링을 사용하였다. 내경이 90.0 mm, 선경이 7.0 mm인 오링을 사용하였다.

2. 열 가속 노화 시험

아성 시험기(대한민국)의 AS-F0-05 모델의 대류 오븐을 가속 노화 시험에 사용하였다. 각 온도별 대류 오븐의 실제 온도와 gauge 온도를 비교한 결과, 온도 오차는 ± 1 °C로 나타났다.

3. 기밀력 측정

간헐 CSR 측정에서 오링의 기밀력은 Instron(U.S.A)사의 UTM(3345(Q3776) model)을 이용하여 측정하였다. Indenter는 실린더 형태이며, 크기는 25 mm×180 mm(직경높이)이다. 측정 속도는 1.0 mm/min이다.

4. 간헐 CSR 측정용 지그

간헐 CSR 지그는 오링의 사용 환경을 고려하여 Figure 1에 나타난 바와 같이 설계 제작하였다. 지그는 부식을 방지하기 위하여 스테인레스 스틸을 사용하였다. 아래 지그판의 크기는 185 mm×25 mm로 설계하였다. 오링 장착을 위한 아래 지그판의 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 88.9 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, 아래 지그판의 평행도가 간헐 CSR 측정에 적합한 것을 확인하였다. UTM의 indenter와 접촉하는 금속판의 크기는 오링의 내경(90.0 mm)을 고려하여 직경을 120.0 mm로 설계하였다. 금속판과 indenter의 지름 비율이 약 4.8 : 1로 차이가 크기 때문에, 간헐 CSR 측정에서 금속판의 휘어짐에 의한 기밀력 측정에 오차가 발생할 것으로 사료된다. 따라서, 금속판의 휘어짐을 방지하기 위하여 두께를 4.0 mm로 설계하였다. 위 지그판의 크기는 185 mm×30 mm로 설계하였다. Figure 1에 나타난 바와 같이, 위 지그판의 일부분을 무게 감소와 금속판의 중앙 위치 확인을 위하여 제거하였다. 위 지그판의 바닥에 shim 역할을 하는 5.0 mm 길이의 돌출부를 설계하였다. 오링을 지그에 체결하면, 오링은 5.25 mm로 압축 되며, 이때의 압축율은 실제 사용환경과 동일한 25%이다. 위 지그판의 중앙 홀의 직경은 indenter의 직경(25.0 mm)을 고려하여 27.0 mm로 설계하였다. 위 지그판의 중앙 홀을 indenter의 직경보다 크게 설계함으로써, 간헐 CSR 측정 시 indenter에 의한 지그 중앙에서의 기밀력 측정이 용이하였다. 설계 제작한 간헐 CSR 지그의 전체 크기는 185 mm×55 mm이다.

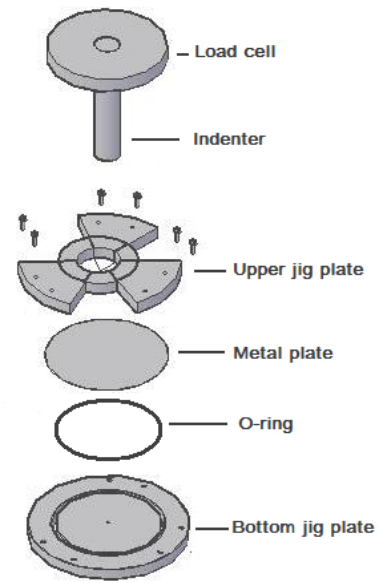


Figure 1. The intermittent CSR test jig.

5. 간헐 CSR 측정

간헐 CSR 측정은 다음과 같은 과정을 통하여 측정하였다. 1) 오링을 설계 제작한 지그에 체결한다. 2) 오링이 체결된 지그를 가속 노화를 위하여 60~160 °C의 대류 오븐에 보관한다. 3) 일정 시간 간격으로 지그를 대류 오븐에서 꺼낸 후, UTM을 이용하여 오링의 기밀력을 측정한다. 4) 측정이 끝나면 지그를 대류 오븐에 보관하고 열 가속 노화 실험을 계속 진행한다. 대류 오븐에서 지그를 꺼내는 순간부터 지그와 FKM 오링은 공냉에 의한 수축 거동을 나타내며, 수축이 과도하게 이루어질 경우에는 1) FKM 오링의 수축에 의한 strain state 변화, 2) 수축 혹은 팽창 시에 지그 표면과 오링 사이의 마찰 발생으로 인하여 기밀력 측정에 오차가 발생할 수 있다. 따라서, 일정 시간 간격으로 이루어지는 간헐 CSR 측정은 최대한 열 손실이 적어야 하며, 본 연구에서는 대류 오븐을 UTM 옆에 설치하여 열 손실에 의한 기밀력 측정 오차 발생을 최소화하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 간헐 CSR

(a) 기밀력

설계 제작한 지그를 이용하여 상온에서 간헐 CSR 측정을 통하여 오링의 기밀력을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2의 region 1은 indenter가 지그의 금속판과 접촉하지 않은 무측정 영역이다. UTM의 crosshead가 아래로 이동하면서, indenter가 지그의 중앙 홀을 통하여 금속판과 접

촉하게 된다. Indenter가 금속판과 접촉한 후, 금속판의 stiffness가 region 2의 Line (a) (5,021 N/mm)로 측정된다. 이후, 금속판은 위 지그판으로부터 분리되며, 오링은 금속판에 의하여 추가적으로 압축된다. 이때, 오링의 stiffness가 region 3의 Line (b) (3,243 N/mm)에 측정된다. 금속판과 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.² 이는 금속판과 indenter의 직경 비율이 4.8 : 1로 차이가 크기 때문에, indenter에 의하여 금속판이 위 지그판으로부터 분리되는데 거리가 필요하기 때문인 것으로 사료된다. Line (a)와 Line (b)의 교점은 오링의 기밀력을 나타내며, Figure 2로부터 상온에서의 FKM 오링의 기밀력은 3,520 N으로 나타났다.

(b) 마찰 영향

지그의 표면 거칠기와 윤활유 사용에 따른 기밀력의 변화를 Figure 3에 나타내었다. 오링과 접촉하는 지그의 홈부와 금속판의 표면 거칠기는 ISO 4288을 기준으로 하여 Ra 1.6a (JR16)과 Ra 6.3a(JR63)으로 각각 준비하였다. 윤활유로써 실리콘유를 사용하였으며, 표면 거칠기가 Ra1.6a인 지그에 사용하였다 (JR16L). 간헐 측정은 상온에서 한 시간 간격으로 10회 측정하였다. JR63의 평균 기밀력은 3.48 kN으로 JR16에 비하여 19.1% 높게 나타났다. JR63의 기밀력 측정 편차는 $\pm 17\%$ 로 JR16에 비하여 11% 높게 나타났다. 표면 거칠기가 Ra 1.6a이고 윤활유를 사용한 JR16L은 평균 기밀력이 가장 낮은 2.75 kN이며, 기밀력 측정 편차 역시 $\pm 2.0\%$ 로 매우 좁게 나타났다. JR16L은 균일한 기밀력 측정결과를 나타내었는데, 이는 낮은 표면 거칠기와 윤활유가 홈부와 금속판의 오링과의 접촉면에서 발생하는 마찰을 최소화하였기 때문으로 사료된다. 간헐 CSR 측정에서 마찰은 다음의 두 단계로 발생된다.

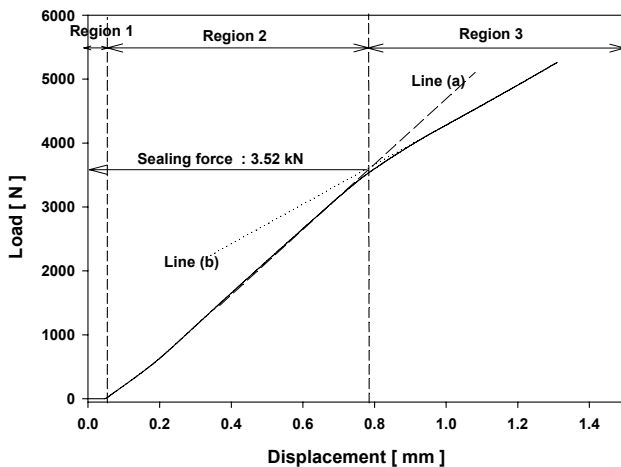
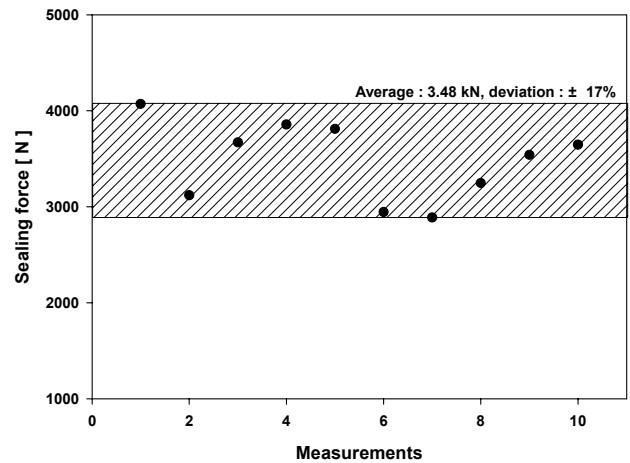
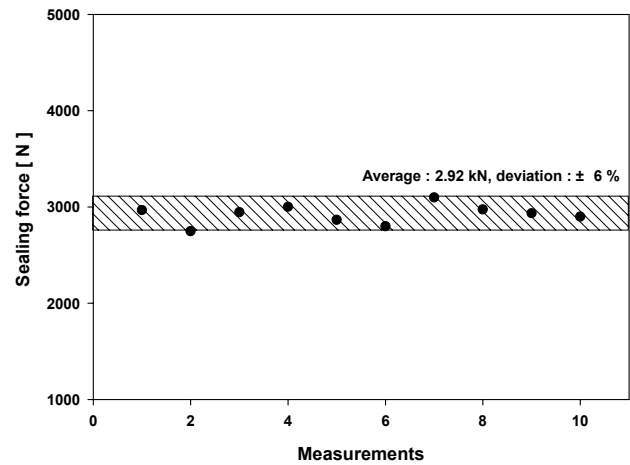


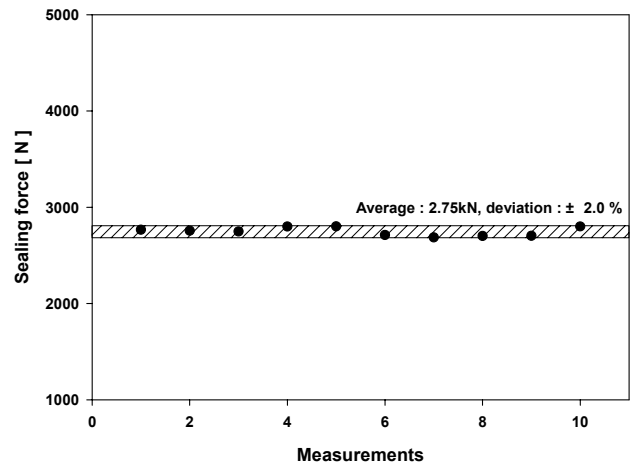
Figure 2. Load vs. displacement behavior of a FKM O-ring from intermittent CSR; at 23 °C.



(a)



(b)



(c)

Figure 3. Sealing force of a FKM O-ring according to the number of measurement at 23 °C; (a) JR63, (b) JR16 and (c) JR16L.

1) 오링이 25%의 압축율로 지그에 체결될 때 1차 마찰이 발생되며, 2) 간헐 CSR 측정에서 indenter에 의한 추가 압축에 의하여 2차 마찰이 발생된다. 기본적으로 마찰은 오링과의 접촉면의 상태에 좌우된다. 마찰 영향은 접촉면의 표면 거칠기가 감소하고 윤활유를 사용할수록 감소하며, 마찰 영향의 감소는 정확하고 균일한 기밀력 측정으로 나타나는 것을 확인하였다.

가속 노화 실험에서 지그의 체결 조건에 따른 기밀력 측정 결과를 Figure 4에 나타내었다. 지그의 체결 조건은 다음의 두 가지로 구분하였다. 1) 상온에서 오링을 지그에 체결한 후, 대류 오븐에 보관(LTA(low temperature assembly) 조건), 2) 오링과 지그를 대류 오븐에 보관하여 열 평형에 도달시킨 후, 오링을 지그에 체결(HTA(high temperature assembly) 조건). 이때의 대류 오븐의 온도는 160 °C로 설정하였다. 각각의 체결 조건에서 대류 오븐에 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 사용한 지그의 표면 거칠기는 Ra 1.6a 이며, 간헐 CSR 측정은 각각 5회 측정하였다. LTA 조건의 평균 기밀력은 3.24 kN으로 HTA 조건에 비하여 7.7% 높게 나타났다. 오링을 대류 오븐에 보관하면, 오링은 1.3% 열 팽창하여 선경은 7.09 mm(초기 선경 7.00 mm)를 나타낸다. 따라서, LTA와 HTA 조건에서의 오링의 실제 압축율은 26.0%가 된다. LTA 조건의 경우, 마찰은 다음의 3단계로 발생된다. 1) 오링이 지그에 체결될 때 1차 마찰이 발생되며, 2) 대류 오븐에 보관하여 오링의 열 팽창으로 인하여 2차 마찰이 발생되며, 3) 간헐 CSR 측정에서 indenter에 의한 추가 압축에 의하여 추가적인 3차 마찰이 발생된다. 2번째 마찰 단계에서, 오링의 열 팽창은 오링 표면에 torsional strain을 발생시켜, HTA조건보다 높은 평균 기밀력을 나타내는 것으로 사료된다.

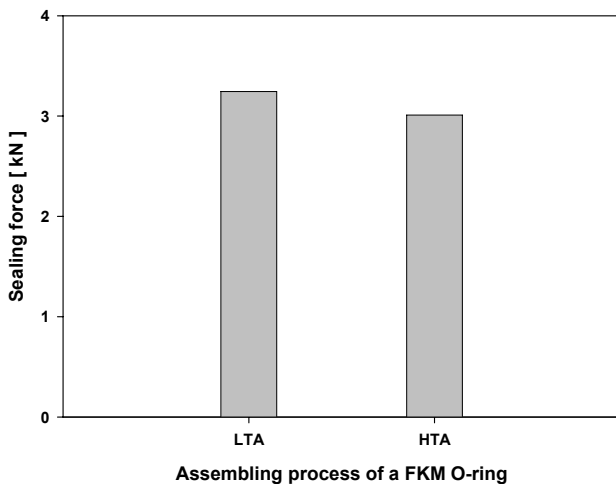


Figure 4. Sealing force of a FKM O-ring according to the assembling process at 160 °C; (a) LTA condition and (b) HTA condition.

(c) 열 손실

공냉 시간에 따른 오링의 기밀력과 선경 변화를 Figure 5에 나타내었다. 오링이 체결되어 있는 지그와 선경 측정용 오링을 대류 오븐에 두 시간 보관하여 열 평형을 유지하였다. 지그와 오링을 대류 오븐에서 꺼낸 후, 간헐 CSR과 선경 측정을 시간 경과에 따라 반복적으로 측정하였다. 대류 오븐의 온도는 160 °C로 설정하였다. 2분 경과 시 측정된 기밀력은 초기 기밀력과 비교하여 감소하였다. 3분에서 6분 까지 측정된 기밀력은 서로 유사한 값을 나타내었다. 6분에서 12분까지는 기밀력이 급격하게 감소하였다. 12분에서 30분까지는 기밀력이 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 공냉 시간에 따른 기밀력의 감소는 오링이 수축하여 새로운 strain state를 형성하기 때문인 것으로 사료된다. 3분에서 6분 사이에 측정된 기밀력 결과에 비추어 볼 때, 2분 경과 시에 나타난 기밀력의 감소는 열 손실에 의한 것이 아니라 Mullins 효과 ((d) Mullins 효과 참조)에 의한 것으로 사료된다. 오링의 선경은 4분 후부터 수축이 이루어지는 것으로 나타났다. 이는 오링의 대기 중에 노출되는 면적이 지그에 체결된 오링의 노출 면적보다 크기 때문에 빠르게 수축되는 것으로 사료된다. 10분 후에는 오링의 선경이 초기 선경인 7.0 mm에 도달하였다. 오링의 선경이 초기 상태에 도달했음에도 불구하고 기밀력이 지속적으로 감소하는 것은 지그에 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.³ 본 연구에서의 간헐 CSR 측정에 소요되는 시간은 1분 미만이다. 따라서, 열 가속 노화 실험에서 간헐 CSR 측정에서 발생하는 열 손실은 무시 가능하며, 측정 조건은 “isothermal state”라 할 수 있다.

(d) Mullins 효과

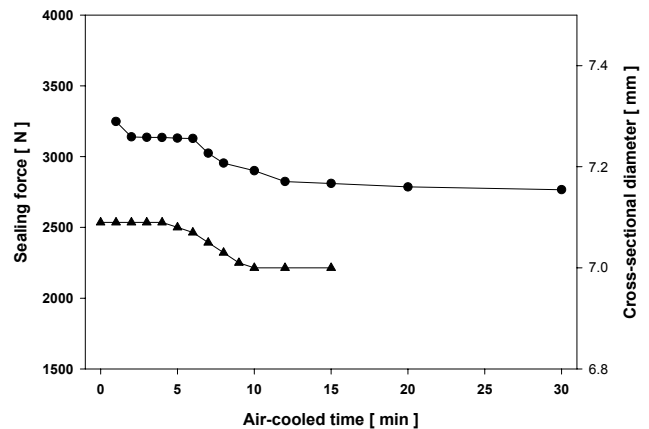


Figure 5. Changes of sealing force (●) and cross-sectional diameter (▲) of a FKM O-ring according to air-cooled time at room temperature.

지그 체결 횟수에 따른 간헐 CSR과 기밀력 측정 결과를 Figure 6에 나타내었다. 표면 거칠기가 Ra 1.6a인 지그를 사용하였다. 오링은 상온에서 지그에 체결과 해체를 4회 반복하였다. 각 체결 단계에서 간헐 CSR 측정을 통하여 기밀력 변화를 관찰하였다. 초기 체결 단계에서의 기밀력은 2.84 kN이며, 2~4회 반복 체결 시의 기밀력은 2.69 kN으로 초기 기밀력에 비하여 5.2% 감소하였다. 반복 체결 과정을 통하여 오링은 압축, 해제, 재압축 단계를 거치며, FKM 분자 사슬 및 filler-rubber network가 재배열하게 된다. 이러한 재배열은 오링의 응력 거동에서 “stress decaying phenomenon”을 발생시키는 Mullins 효과를 나타내는 것으로 사료된다.¹³

간헐 CSR의 반복 측정에 따른 기밀력 변화를 Figure 7에 나타내었다. 표면 거칠기가 Ra 1.6a인 지그와 윤활유로 실리콘유를 사용하였다. 간헐 CSR은 상온에서 5회 반복 측정하였다. 초기 기밀력은 2.74 kN으로 나머지 4회 측정 기밀력에 비하여 3.2% 높게 나타났다. Figure 6에서 설명한 바와 같이, 기밀력의 감소는 Mullins 효과에 기인하는 것으로 사료된다.

만약 간헐 CSR 측정에서 Mullins 효과를 고려하지 않는다면, 부정확한 기밀력 측정이 발생할 수 있다. 기밀력 측정 오차가 비록 5.2% 이하로 낮게 나타나지만, 이는 수명 예측 결과에서 수 개월에서 수 년에 이르는 큰 오차로 작용할 수 있다. 따라서, 체결 공정 및 측정 조건은 Mullins 효과를 고려하여 설정해야 한다.

(e) 간헐 CSR 표준 측정법

간헐 CSR 측정은 표면 거칠기가 R1.6a인 지그를 사용하였다. 오링과 간헐 CSR 지그를 각 온도별 대류 오븐에 2시간 보관하여 예열한 후, 간헐 CSR 지그에 오링을 2회 반복 체결하였다. 체결 과정에서 오링과 지그의 접촉면과의 마찰 영향을 최소화 하기 위하여 실리콘유를 윤활유로 사용하였다. 오

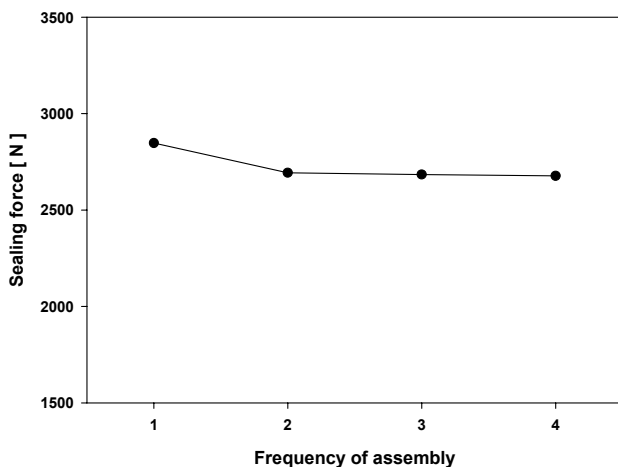


Figure 6. Sealing force of a FKM O-ring according to the frequency of assembly at 23 °C.

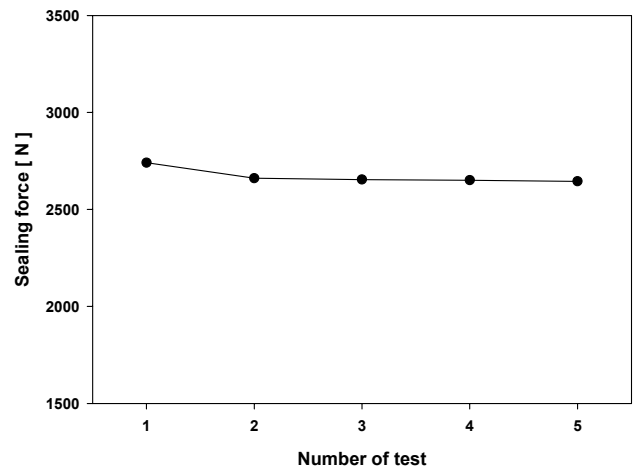


Figure 7. Sealing force of a FKM O-ring according to the number of test at 23 °C.

링을 체결한 지그를 대류 오븐에 30분 보관한 후, 간헐 CSR 측정을 통하여 오링의 초기 기밀력을 측정하였다. 간헐 CSR 측정은 UTM을 이용하여 3회 반복 측정하여, 2회 혹은 3회 측정 결과를 사용하였다. 간헐 CSR 측정은 3분 이내에 측정을 완료하여 열 손실에 의한 영향을 최소화 하고 “isothermal state”를 유지하도록 하였다. 측정이 끝난 지그를 다시 대류 오븐에 보관하여 가속 노화 실험을 계속 진행하였으며, 일정 시간 간격으로 간헐 CSR 측정을 통하여 오링의 노화 거동을 관찰하였다.

2. 아레니우스 모델

100 °C, 120 °C, 그리고 160 °C에서의 오링의 압축 응력 완화 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. 오링의 기밀력이 100 °C에서 고장 조건인 50%와 40%에 도달하는 시간은 각각 시간을 각각 3,004 시간과 3,962 시간으로 나타났다. Figure 8의 결과를 이용하여 Figure 9에 아레니우스 도식을 나타내었다. $\ln k(T)$ 와 $1/T$ 가 선형 관계를 나타내었으며, 이는 오링이 100 °C 이상에서 선형 노화 거동을 나타내는 것을 의미한다. Figure 9의 아레니우스 도식을 상온(23 °C)으로 외삽하여 오링의 수명을 예측하였다. 상온에서 오링의 수명은 각 고장 조건에 대하여 각각 43.3 년과 69.6 년으로 나타났다. 100 °C 이상에서의 오링의 활성화 에너지는 아레니우스 관계로부터 유도한 다음의 식 (2)를 이용하여 계산하였다. 50% 고장 조건에 대하여 오링의 활성화 에너지는 60.2 kJ/mol로 나타났다.

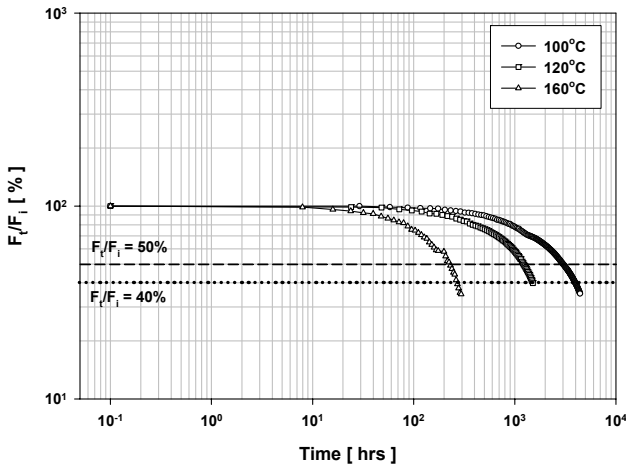


Figure 8. Stress relaxation of a FKM O-ring over 100°C.

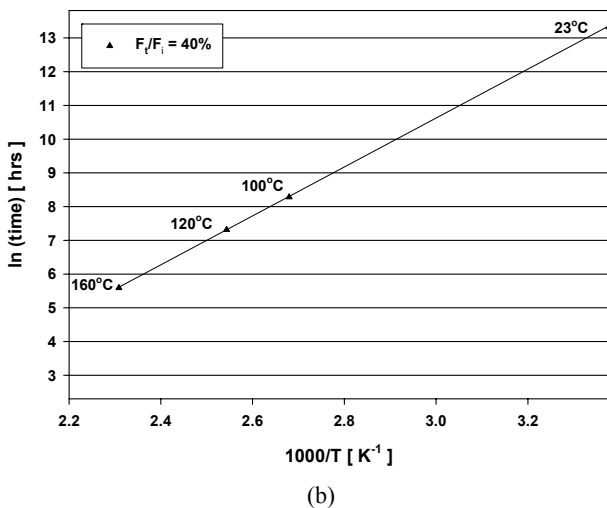
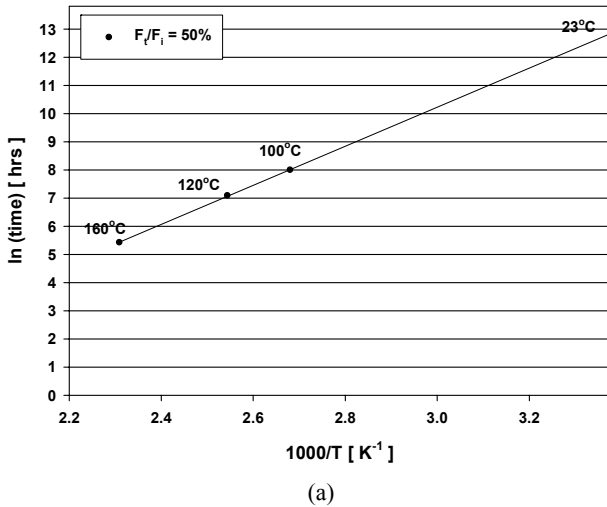


Figure 9. Arrhenius plots of a FKM O-ring; (a) 50% and (b) 40% failure conditions.

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

3. WLF 모델

60 °C, 80 °C, 그리고 100 °C에서의 오링의 압축 응력 완화 결과를 Figure 10에 나타내었다. 60 °C와 80 °C 측정 결과에서 오링은 측정 시간 동안 고장 조건에 도달하지 않았음을 알 수 있다. 60 °C에서 3,088 시간 동안 열 가속 노화 결과, 오링은 10.1% 노화($F_i/F_i = 89.9\%$)에 그쳤으며, 고장 조건에 도달하기 위해서는 보다 긴 실험 시간이 필요한 것으로 나타났다. 60 °C, 80 °C, 100 °C의 실험 결과에 시간-온도 중첩 (TTS) 원리를 적용하여 60 °C에서의 master curve를 Figure 11에 나타내었다. 기준 온도(T_{ref})로 60 °C를 선정하였으며, shift factor, a_T 는 실험 결과의 시간-중첩 결과로부터 계산하였다. 오링이 60 °C에서 50%와 40%의 고장 조건에 도달하는 시간은 각각 19,552 시간과 25,766 시간으로 나타났다. Figure 10과 비교하였을 때, TTS 원리를 이용하여 실험시간을 약 22,678시간 (약 945일) 절약할 수 있었다(고장조건 40% 기준).

온도에 따른 $\ln a_T$ 의 변화를 Figure 12에 나타내었다. 고온 영역(100 °C 이상)과 저온 영역(100 °C 이하) 모두에서 $\ln a_T$ 와 $1/T$ 가 아레니우스 관계를 나타내는 것을 알 수 있다. 활성화 에너지는 아레니우스 관계로부터 유도 되어진 다음의 식 (3)을 이용하여 계산하였다.²

$$E_a = \frac{R \ln \frac{a_{T2}}{a_{T1}}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (3)$$

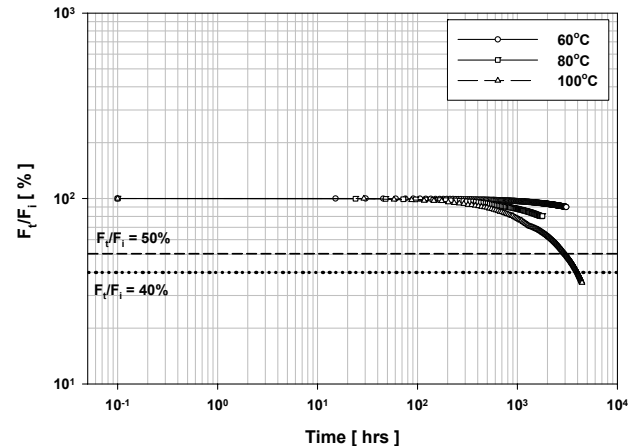


Figure 10. Stress relaxation of a FKM O-ring below 100°C.

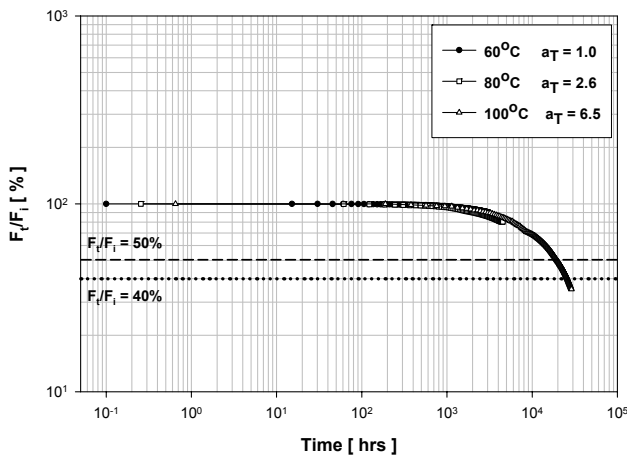


Figure 11. Stress relaxation master curve of a FKM O-ring at 60°C.

여기서 a_{T1} 과 a_{T2} 는 T_1 과 T_2 에서의 shift factor 이다.

100~160°C 에서의 활성화 에너지는 62.7 kJ/mol로 나타났다. 이는 앞에서 언급한 고온 영역에서의(Figure 9 참조) 실험 결과에 의한 활성화 에너지인 60.2 kJ/mol과 매우 유사한 결과를 나타내는 것을 알 수 있다. 따라서, TTS 원리에 의한 shift factor로부터 구한 활성화 에너지의 신뢰성이 매우 높음을 알 수 있다. 60~100 °C에서의 활성화 에너지는 48.3 kJ/mol로 나타났다. 저온 영역에서 활성화 에너지가 감소하는 이러한 현상은 Gillen과 그의 동료들에 의해 보고 된 바 있다.² Gillen과 그의 동료들은 산소 소모 속도의 shift factor 분석을 통하여 활성화 에너지의 변화를 관찰하였고, 이러한 활성화 에너지의 변화는 저온 영역에서의 노화 거동이 고온 영역에서의 노화 거동과는 다르기 때문인 것으로 보고된 바 있다.³ 본 연구에서는 압축 응력 완화 관찰을 통하여 활성화 에너지의 변화를 확인할 수 있었다. 또한, 실제 사용되고 있는 오링을 그대로 시편으로 사용하여, 직접적으로 기밀력의 변화와 비선형 노화 거동을 관찰할 수 있었다.

Figure 11의 결과를 이용하여 WLF plot을 Figure 13에 나타내었다. 이때, 상온(23 °C)에서 고장 조건에 도달하는데 소요되는 시간은 다음의 방법으로 계산하였다. 1) Figure 12에서 외삽을 통하여 상온에서의 shift factor, a_T 를 계산하였다. 2) 상온에서의 수명 예측은 60 °C에서 고장 조건에 도달하는데 소요되는 시간과 상온에서의 $1/a_T$ 의 곱으로 계산하였다. 100 °C 이하에서, 아레니우스 관계와는 다르게 오링은 비선형 노화 거동을 나타내었으며, 이는 활성화 에너지의 감소로 인하여 노화 반응 속도가 증가되기 때문인 것으로 사료된다. 상온에서 오링의 예측 수명은 고장 조건에 대하여 각각 19.1년과 25.2년으로 나타났다. 오링의 비선형 노화 거동이 고려되는 WLF plot에 의한 수명 예측이 아레니우스 관계에 의한 수명 예측에 비하여 보다 보수적인 것으로 판단된다. 고온 영역에

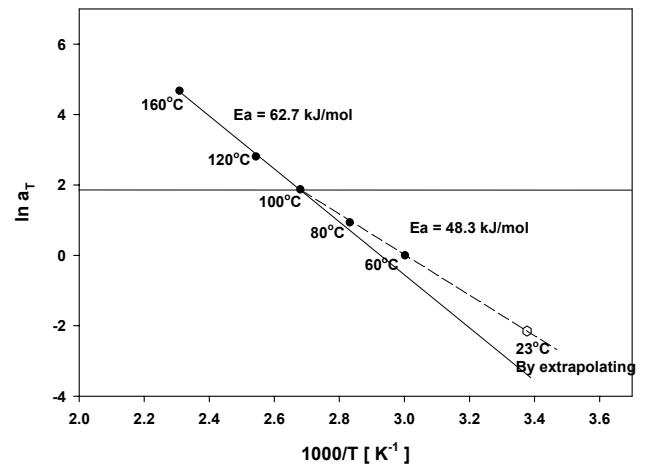


Figure 12. Arrhenius plot of shift factor a_T .

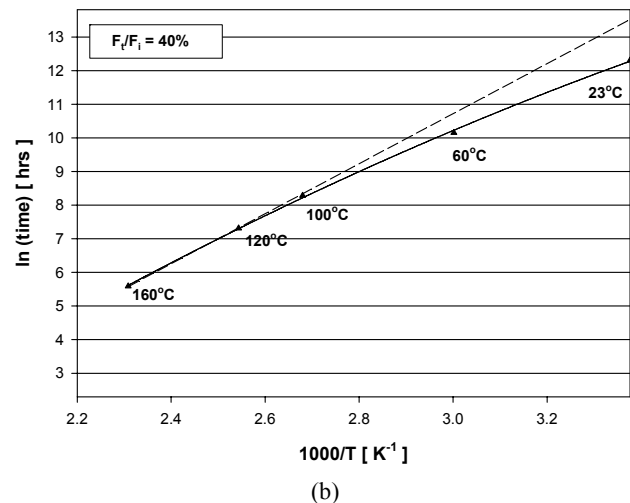
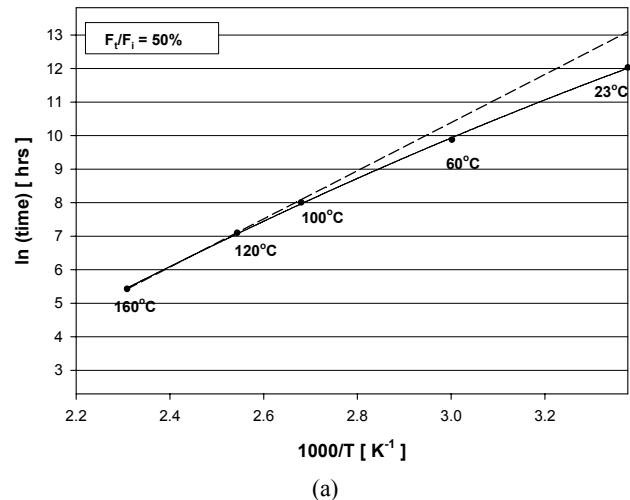


Figure 13. WLF plots of a FKM O-ring; (a) 50% and (b) 40% failure condition.

서의 높은 활성화 에너지에 의하여 아레니우스 관계는 정확한 수명 예측에 한계성을 가지며, 이는 실제 수명과의 차이로 나타난다. 정확한 수명 예측을 위해서는 저온 영역에서의 노화 거동 관찰이 필요하며, 아레니우스 관계 보다는 TTS principle 이 적합하다고 사료된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 오링의 노화 거동을 간헐 CSR 측정법을 이용하여 관찰하였다. 작은 크기의 모사 시편의 오링이 아닌 선경 7.0 mm, 내경 90.0 mm인 실제 오링을 시편으로 사용하였다. 간헐 CSR 지그는 오링의 사용환경을 고려하여 설계 제작하였다. 각 측정 조건에 따른 간헐 CSR 측정을 통하여 다음과 같은 간헐 CSR의 특성을 관찰하였다. 1) 오링과 지그의 접촉면 사이의 마찰은 접촉면의 표면 거칠기와 윤활유의 사용에 영향을 받는다. 마찰이 증가하면 기밀력과 기밀력 측정 편차가 증가한다. 2) 오링이 지그에 체결된 후에 대류 오븐에 보관될 경우에는, 오링의 열 팽창으로 인하여 오링과 지그 접촉면 사이에 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 지그에 대한 반복 체결 혹은 간헐 CSR의 반복 측정 시에는 Mullins 효과에 의한 stress dissipation이 나타난다. 고온 영역(100~160 °C)에서 오링은 선형 노화 거동을 나타내며, 아레니우스 관계를 만족하였다. 이때의 활성화 에너지는 60.2 kJ/mol로 나타났다. 저온 영역에서는 노화 거동 분석에 많은 시간이 소요되어지기 때문에, TTS 원리를 이용하여 60 °C에서의 노화 거동을 분석하였다. 60~100 °C에서의 활성화 에너지는 48.3 kJ/mol로 감소하는 것으로 나타났다. 고온 영역에서의 높은 활성화 에너지에 의하여 아레니우스 관계는 한계성을 가지며, 이는 긴 수명을 갖는 것으로 예측되었다. WLF plot으로부터, FKM 오링이 100 °C 이하에서 비선형 노화 거동을 나타내는 것을 확인하였다. 저온 영역에서의 노화 거동을 관찰하는데 많은 시간이 요구됨에도 불구하고, TTS 원리가 보수적이고 정확한 수명 예측에 적합하다고 판단된다. FKM 오링의 경우, 고장 조건 50%에 대하여 아레니우스 관계에 의하여 예측한 수명은 43.3년인 반면, TTS 원리에 의하여 예측한 수명은 19.1년으로 나타났다.

감사의 글

본 논문은 (주)삼성테크윈의 경비지원과 2008년도 부산대학교 해외파견 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. K. T. Gillen, R. Bernstein, and M. Celina, "Non-Arrhenius behavior for oxidative degradation of chlorosulfonated polyethylene materials", *Polym. Degrad. Stab.*, **87**, 335 (2005).
3. 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).
4. M. Celina, K. T. Gillen, and R. A. Assink, "Accelerated aging and lifetime prediction : Review of non-Arrhenius behavior due to two competing processes", *Polym. Degrad. Stab.*, **90**, 395 (2005).
5. J. Wise, K. T. Gillen, and R. L. Clough, "An ultrasensitive technique for testing the Arrhenius extrapolation assumption for thermally aged elastomers", *Polym. Degrad. Stab.*, **49**, 403 (1995).
6. K. T. Gillen and M. Celina, "The wear-out approach for predicting the remaining lifetime of materials", *Polym. Degrad. Stab.*, **71**, 15 (2001).
7. R. Bernstein and K. T. Gillen, "Predicting the lifetime of fluorosilicone O-rings", *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 2107 (2009).
8. ISO 3384, "Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of stress relaxation in compression at ambient and elevated temperatures" (2005).
9. R. P. Brown and F. N. B. Bennett, "Compression Stress Relaxation", *Polym. Test.*, **2**, 125 (1981).
10. P. Tuckner, "Compression, Compression stress relaxation test comparisons and development", *SAE Technical report* 2000-01-0752 (2001).
11. P. Tuckner, "Compression stress relaxation testing - comparisons, methods, and correlations", *SAE Technical report* 2001-01-0742 (2001).
12. 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).
13. 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).