

## 철도 차량용 방진고무의 온도에 따른 물린스 효과

오성훈<sup>a</sup>, 이수영<sup>a</sup>, 유지혜<sup>a</sup>, 김홍석<sup>b</sup>, 정성균<sup>b</sup>, 신기훈<sup>b\*</sup>

## Temperature-dependent Mullins Effect in Anti-vibration Rubber for Railway Vehicles

Sunghun Oh<sup>a</sup>, Su-Yeong Lee<sup>a</sup>, Jihye You<sup>a</sup>, Hong Seok Kim<sup>b</sup>, Seong-Kyun Cheong<sup>b</sup>, Ki-Hoon Shin<sup>b\*</sup><sup>a</sup> Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Seoul National University of Science and Technology, 232, Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 01811, Korea<sup>b</sup> Department of Mechanical and Automotive Engineering, Seoul National University of Science and Technology, 232, Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 01811, Korea

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received	6	January	2017
Revised	28	February	2017
Accepted	13	March	2017

## Keywords:

Rubber materials  
Mullins effect  
Stress softening tester  
KS M 6518 standard

## ABSTRACT

Rubber materials are widely used for anti-vibration in various industries such as railways, automobile, and aviation. However, various factors hinder the accurate prediction of mechanical properties and lifetime of these materials. Particularly, a stress softening phenomenon Mullins effect greatly affects the accuracy of test results by reducing the initial peak stress. Although the Mullins effect has been studied previously, research on its temperature dependence is lacking. In this study, we performed experiments to estimate the temperature dependence of the Mullins effect. Dumbbell specimens made of natural rubber (NR65) was mounted on a stress softening tester and placed in a heat chamber, where they were tested at temperature of 25, 50, and 80°C. Further, five test sets, each consisting of 10 loading/unloading cycles were sequentially performed at predetermined time intervals. Based on the test results, we assessed the effect of temperature and time interval on stress softening and recovery.

## 1. 서론

고무재료는 철도나 차량, 항공 등의 다양한 산업 환경에서 두루 사용되는 필수재이다. 하지만 고무는 금속 재료에 비해 성분비와 제조방법, 사용 환경 등에 따라 물성과 그 수명이 크게 변화하여 예측이 까다롭다. 고무의 기계적 물성 및 수명 예측은 산업분야의 안전과 직접적인 연관이 있기 때문에, 다양한 변수가 고무의 물성 및 사용 수명에 미치는 영향과 그때의 사용 수명을 예측하기 위한 연구가 꾸준히 진행되고 있다.

특히 고무에는, 반복적인 변위나 하중을 부여하였을 때 비가역적으로 연화되는 현상인 물린스 효과(Mullins effect)가 존재한다<sup>1,2</sup>. 사용 재료에 따라 다르지만 일반적으로 초기상태의 고무재료에서는 반복 변위나 하중을 부가하면 물린스 효과에 의해 급격하게 연화가 발생하여 물성이 변화한다. 이에 안정적인 물성 획득을 위해 보통 4~5회의 반복 변위나 하중을 부여하여 피크 응력값 혹은 스프링 상수(= 하중/변위) 등의 물성 감소율을 허용 가능한 수준으로 안정화시켜 시험한다.

따라서 고무의 경도 혹은 스프링 상수를 초기 값과 비교하여 고

\* Corresponding author. Tel.: +82-2-970-6320

Fax: +82-2-949-1458

E-mail address: shinkh@seoultech.ac.kr (Ki-Hoon Shin).

무의 사용 수명을 예측하는 경우 혹은 고무의 응력 완화(stress relaxation)를 이용하여 사용 수명을 예측하는 경우<sup>[3-5]</sup>와 같이 고무의 초기 피크 응력값의 영향이 큰 시험들은 안정적인 데이터를 얻기 위해 몇 번 정도의 반복 변위 사이클을 실제 실험에 선행하여 수행할 필요가 있다.

지금까지 고무뿐만 아니라 다양한 재료의 물린스 효과에 대해 연구가 지속적으로 진행되어 왔다<sup>[6-10]</sup>. Harwood<sup>[7]</sup> 등은 반복변위 혹은 하중에 의한 물린스 효과로 연화된 고무를 고온 진공상태에서 에이징(aging) 시키면 원래 물성을 회복시키는 것이 가능하다는 연구결과를 소개하였다. 또한 Laraba-Abbes<sup>[8]</sup> 등의 연구에서는 연화된 고무시편을 특정 용액에 담가두면 원래의 물성을 되찾는 것이 관찰되었다. 한편 Rigbi<sup>[9]</sup> 그리고 Hanson<sup>[10]</sup> 등은 상온에서는 고무시편을 수개월 간 방치하여도 물성 회복이 일부밖에 일어나지 않는다는 사실을 소개하였다. 하지만 다양한 온도 조건에서 사용되는 고무 부품의 기계적 물성 및 수명 예측을 위한 가속실험에 선행하여 필요한 온도에 따른 물린스 효과 연구는 현재까지 미미한 실정이다. 또한 반복적인 하중 및 변위의 부가에 의해 연화된 고무의 물성은 온도 뿐 아니라 실험 후 방치시간에 대해서도 어떤 회복 경향을 보이는 지에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 고무부품의 기계적 물성 및 수명 예측 실험에 선행하여 초기 피크 응력값의 안정화에 필요한 온도별 반복 로딩 (loading)-언로딩(unloading) 사이클의 횟수 및 방치시간에 따른 물성의 회복 경향을 관찰하기 위해 기초 실험을 수행하였다. 이를 위하여 철도 차량용 방진부품에 주로 사용되는 NR65 천연고무 재료를 사용하여 실험에 필요한 고무시편들을 제작하였다. 고무 시편 2개씩을 한 조로 전용시험기에 장착한 후 항온 챔버에서 25°C, 50°C, 80°C 각 온도별로 실험을 수행하였다. 구체적으로 각각 10번의 로딩-언로딩 사이클로 구성된 5 세트의 실험을 세트 간에 일정한 시간 간격(1 min, 10 min, 100 min, 1,000 min)을 두고 수행하여, 물린스 효과와 그 회복의 경향을 관찰하고 분석하였다.

## 2. 시험 장비 및 시험 방법

본 연구에서는 물린스 효과에 의한 응력 연화(stress softening)를 지속적으로 관찰하기 위해 고무시편에 반복 로딩-언로딩을 부가할 수 있는 시험 장비를 제작하였다.

### 2.1 고무 시편

고무 부품의 인장 특성 및 물린스 효과를 관찰하기 위해 고무 시편을 준비하였다. 철도 차량용 방진부품에 주로 사용되는 NR65 (Natural Rubber, Shore hardness 65) 천연 고무를 사용하여,

Fig. 1과 같이 KS M 6518 규격 아령형 3호에 해당되는 고무시편들을 제작하였다.

Fig. 2는 위와 같이 제작된 NR65 시편의 인장 시험 결과를 응력-변형률 선도로 나타낸 것이다. 고무재료용 디지털 인장압축시험기 (MODEL DUT-500C)를 이용하여 인장 속도를 500 mm/min로 실시한 인장 시험 결과, 평균 인장 강도는 241.40 kgf/cm<sup>2</sup>이었으며, 평균 최대 연신율은 472.37%로 나타났다.

### 2.2 물린스 효과 시험기 제작

고무 시편의 반복 로딩-언로딩에 의한 연화 현상을 관찰하기 위하여 Fig. 3(a), (b)와 같이 시험기에 로드 셀(load cell)과 인디케이터(indicator)를 장착하여 실시간으로 고무에 걸리는 하중 데이터를 측정하였다. 시편 별 측정오차를 평균하여 줄이기 위해 2개의 고무시편을 동시에 장착할 수 있는 시험기를 제작하였다. 또한 모터의 회전운동을 직선운동으로 변환할 때 발생하는 백래쉬(backlash) 오차를 최소화할 수 있도록 시험기에는 볼스크류를 채용하였다.

다양한 온도 조건에서 물린스 효과를 측정하기 위해 제작된 시험

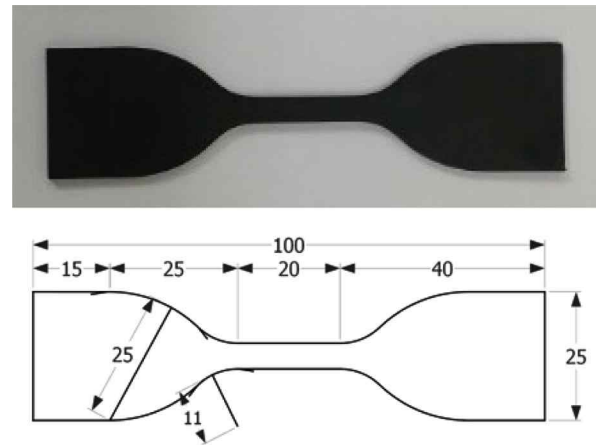


Fig. 1 KS M 6518 dumbbell rubber specimen

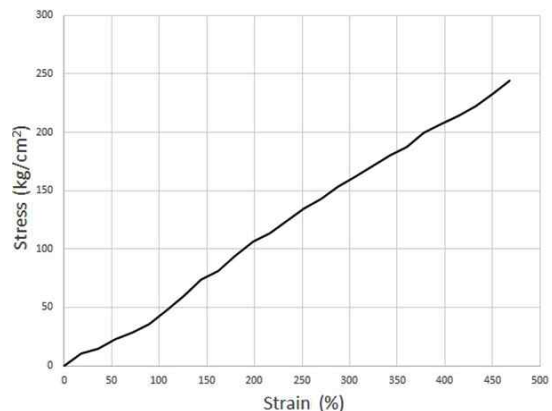


Fig. 2 Stress-strain curve of NR 65 rubber specimen

기에 고무시편들을 장착한 후 Fig. 3(c)와 같이 항온 챔버에 넣어 반복 로딩-언로딩 실험을 수행하였다.

### 2.3 시험 방법

철도 차량용 방진고무의 온도 및 방치시간에 따른 물린스 효과와 그 회복을 관찰하기 위해 NR65 고무 시편을 시험기에 장착한 후 챔버에 넣어 반복 로딩-언로딩 사이클 실험을 수행하였다.

먼저 고무시편이 장착된 시험기를 실험온도로 설정된 항온 챔버에서 시편과 장비를 1시간 정도 충분히 방치하여 고무 시편의 온도가 안정화되도록 하였다.

Fig. 4와 같이 반복 로딩-언로딩 10사이클 당 1분, 10분, 100분, 1,000분의 시간 간격을 두고 5 세트의 실험을 반복하여, 총 50 사

이클의 반복 로딩-언로딩 실험을 진행하였다<sup>[11]</sup>. 로딩 및 언로딩에서 변형속도(strain rate)가 빠른 경우 내부의 물성에 영향을 미칠 수 있어 충분히 낮은  $0.0167 \text{ s}^{-1}$ 로 부여하였다.

물린스 효과는 연신율이 클수록 차이가 뚜렷하게 나타나므로 연화와 회복을 보다 원활하게 관찰하기 위해 고무 부싱 제작사에서 주로 사용하는 최대설계 연신율(50%)의 2배인 100%로 실험을 진행하였다.

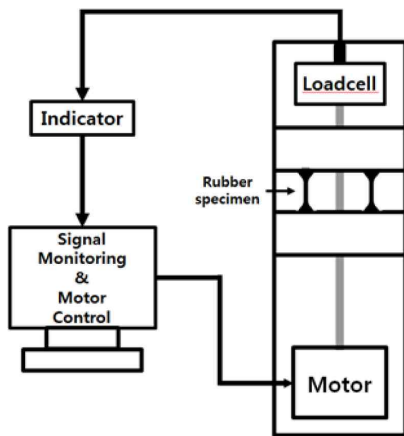
또한 챔버의 온도 조건은 세 가지(25°C, 50°C, 80°C)로 부여하여 시간에 따른 하중 값의 변화를 실시간으로 모니터링하고, 이를 바탕으로 물린스 효과에 의한 연화와 방치시간에 따른 물성의 회복 정도를 관찰하였다.

### 3. 시험 결과

Fig. 5는 초기 5회의 반복 로딩-언로딩 사이클을 각 온도 별로 NR65 고무시편에 부가했을 때 측정된 응력-변형률 선도를 보여주고 있다.

모든 온도 조건에서 로딩-언로딩 사이클이 진행됨에 따른 전형적인 물린스 효과로 인해 연화가 진행됨을 확인할 수 있다. 여러 온도 조건에서 인장시킨 고무는 온도에 의한 연화로 인해 초기 최대 평균 응력값이 25°C에서  $33.78 \text{ kgf/cm}^2$ , 50°C에서  $28.22 \text{ kgf/cm}^2$ , 80°C에서  $26.57 \text{ kgf/cm}^2$ 로 고온으로 갈수록 보다 낮은 응력값을 나타내었다. 실험 온도가 높을수록 사이클 당 최대 응력값의 감소율이 줄어드는 경향을 보여, 물린스 효과의 영향은 온도에 반비례하는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 Fig. 4와 같이 로딩-언로딩 10 사이클 당 1분, 10분, 100분, 1,000분의 시간 간격을 두고 5세트의 실험을 반복하여, 총 50 사이클의 반복 로딩-언로딩 실험을 진행했을 때, 측정된 각 사이클에서의 최대 응력값을 보여주고 있다. 특히 실험의 재현성을 검증하기 위해 각 온도별로 3회씩 동일한 실험을 수행하여, 각 그래프에 최대 응력값의 상한값, 하한값, 평균값을 표시하였다.



(a) Schematic diagram



(b) Apparatus to stretch rubber specimens



(c) System set-up

Fig. 3 Tester for Mullins effect of rubber

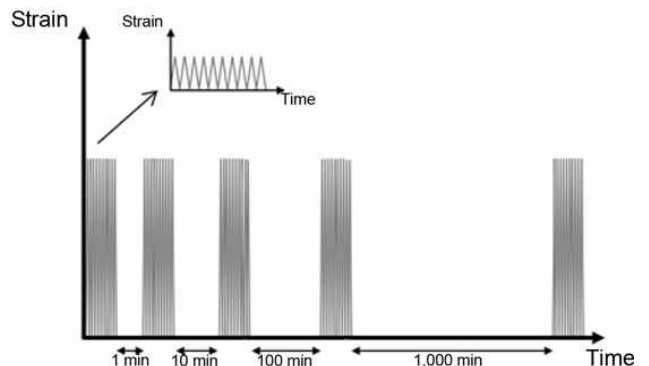
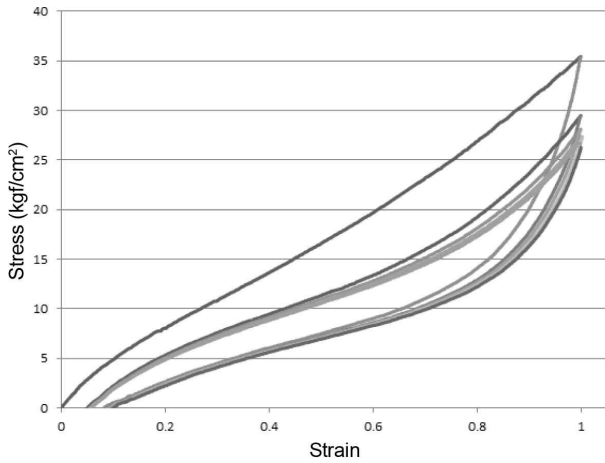


Fig. 4 Schematic of loading and unloading cycles

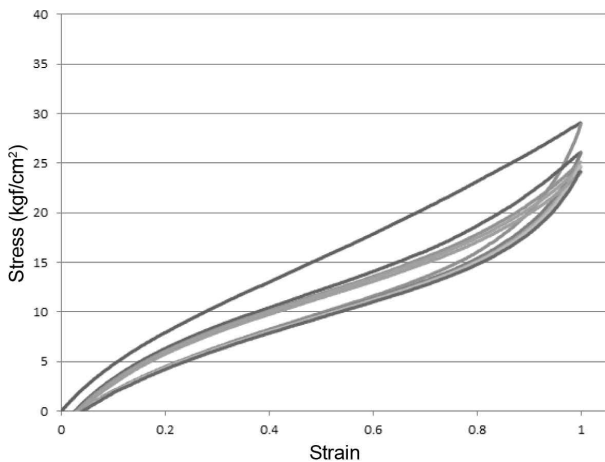
Fig. 5의 초기 5사이클 결과와 마찬가지로 실험 온도가 높을수록 고무시편의 사이클 당 연화율(최대 응력값의 감소율)은 작아지는 경향을 보였다. 즉 저온에 비해 고온에서는 상대적으로 적은 횟수의 반복 로딩-언로딩만으로도 최대 응력값을 빠르게 안정화시킬

수 있을 것으로 판단된다.

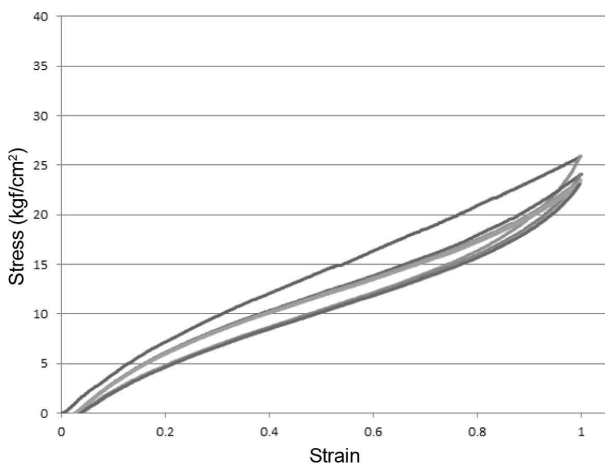
또한 물린스 효과에 의해 연화된 물성은 온도 및 방치시간에 비례하여 회복되는 경향을 보였다. 특히 Fig. 6의 i와 ii에 나타난 것처럼 80°C에서 1,000분 동안 방치 후 수행된 41 사이클에서의 최



(a) 25°C

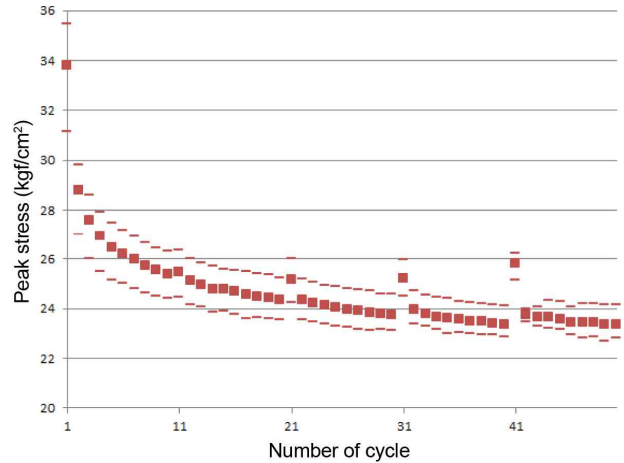


(b) 50°C

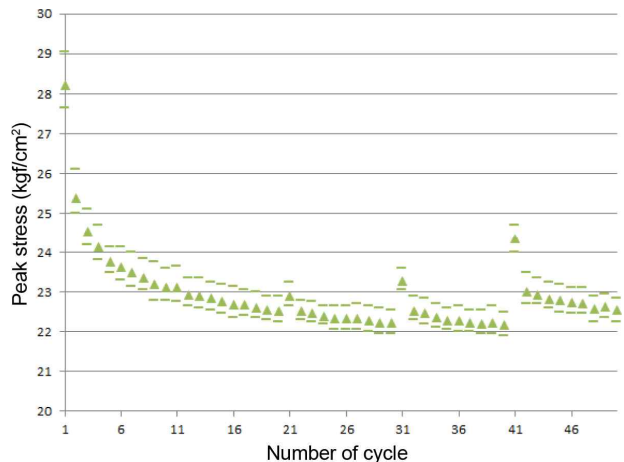


(c) 80°C

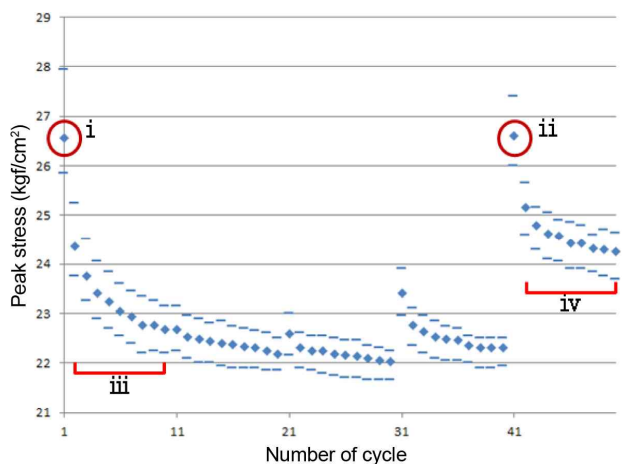
Fig. 5 Stress softening of NR65 rubber specimens by Mullins effect at three temperature conditions



(a) 25°C



(b) 50°C



(c) 80°C

Fig. 6 Peak stresses of NR65 rubber specimens at each stretch cycle

Table 1 Recovery rates of peak stresses vs. time

	Recovery rate			
	1 min	10 min	100 min	1,000 min
25°C	0.322%	3.272%	6.241%	10.607%
50°C	-0.004%	1.705%	4.728%	9.850%
80°C	-0.075%	1.792%	6.332%	19.128%

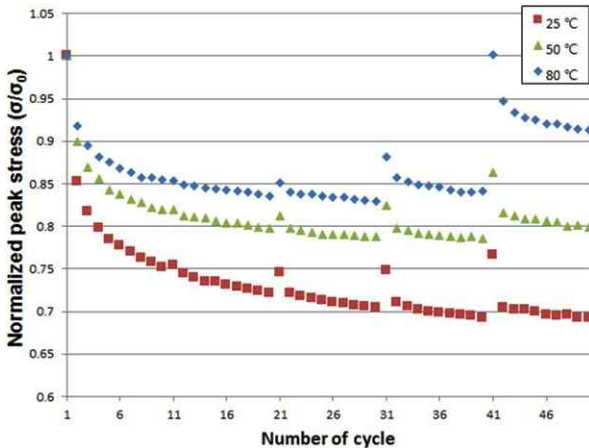


Fig. 7 Normalized peak stresses of NR65 rubber specimens at each stretch cycle: (a) 25°C, (b) 50°C, (c) 80°C

대 응력값은 Fig. 6 동일 온도의 1 사이클의 초기값(= 26.6 kgf/cm<sup>2</sup>)에 가깝게 회복되어, 상온(25°C)에서의 41 사이클 응력값(= 25.82 kgf/cm<sup>2</sup>)보다 큰 값으로 측정되었다.

한편 80°C에서는 Fig. 6의 iii와 iv와 같이 2~10 사이클의 최대 응력값(= 22.68 kgf/cm<sup>2</sup>) 보다 42~50 사이클의 최대 응력값(= 24.25 kgf/cm<sup>2</sup>)이 크게 나타나는 특이한 현상이 관찰되었다. 이는 고온 환경에서 고무 시편이 방치되어 공기 중 산소에 의해 산화하여 고온 경화가 일어난 결과로 판단된다. 이러한 고온경화에 따른 스프링 상수 변화율을 측정하여 아레니우스 모델(Arrhenius model)을 이용하면 고무 부품의 수명을 예측할 수 있다<sup>[12]</sup>.

Table 1은 물린스효과로 연화된 고무의 시간에 따른 물성회복을 나타낸 표로 각 온도 조건의 10사이클 당 1세트로 각 세트 전후의 방치시간에 따른 응력 증가량을 나타낸 것이다. 어떤 온도 조건에서도 방치시간이 길수록 회복량이 증가하였다.

Fig. 7은 Fig. 6의 데이터를 각각의 초기 최대 응력값으로 노말라이징하여 나타낸 그래프이다. 온도가 높을수록 물린스 효과에 의한 연화율은 감소하며, 반대로 대기시간에 따른 물성의 회복율은 증가하는 경향을 뚜렷이 확인할 수 있다. 특히 대기시간을 1,000분 부여한 41사이클에서는 1사이클에서 보인 최대 응력값과 비교했을 때, 25°C에서 76.6%, 50°C에서 86%, 80°C에서 100%까지 회복되었다.

#### 4. 결론 및 고찰

본 연구에서는 철도 차량용 방진고무인 NR65의 온도 및 방치시간에 따른 물린스 효과와 그 회복을 관찰하고 분석하여 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

NR65로 제작한 고무시편을 사용하여 세 가지 온도 조건에서 실험한 결과 모든 온도 조건에서 로딩-언로딩 사이클이 진행됨에 따른 전형적인 물린스 효과로 인해 연화가 진행됨을 확인할 수 있었다. 고온 조건에서 인장시킨 고무는 온도에 의한 연화로 인해 초기 최대 응력값이 저온보다 낮게 측정되었다. 또한 실험 온도가 높을수록 고무시편의 사이클 당 연화율(최대 응력값의 감소율)은 작아지는 경향을 보였다.

저온에 비해 고온에서는 상대적으로 적은 횟수의 반복 로딩-언로딩 만으로도 최대 응력값을 빠르게 안정화 시킬 수 있었다. 따라서 다양한 온도 조건에서 고무의 물성 및 수명 예측 실험을 실시할 경우 온도별로 최대응력의 안정화에 필요한 반복 로딩-언로딩 사이클을 설정할 필요가 있다.

또한 NR65 고무 시편에서 물린스 효과에 의해 연화된 물성의 회복은 노출 온도가 높을수록, 노출 시간이 길수록 크게 나타났다. 특히 고온 조건의 경우 초기 최대 응력값에 연화가 진행되었음에도 불구하고 장시간 방치할 경우 물성 회복 및 산화로 인한 경화로 동일 사이클의 상온 고무 시편보다 더 높은 최대 응력값을 나타내었다. 따라서 재료나 환경과 같은 조건에 따라 변화할 수 있겠지만 실험 결과에 의거하여 반복 로딩-언로딩 사이클을 부가해 물린스 효과로 인한 응력 감소율이 1% 이내로 물성이 안정되는 시점에서 특별한 대기시간 없이 물성 및 수명 예측 실험을 진행하는 것이 바람직하다고 판단된다.

이와 같이 실험결과는 향후 여러 온도 환경에 노출된 부품이나 온도를 가속 인자로 사용하는 가속 수명 시험에서 다양한 온도 조건의 NR65 방진 고무부품의 기계적 물성 및 수명 예측시험에 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

#### 후 기

이 연구는 국토교통과학기술진흥원에서 시행하는 철도기술연구사업(16RTRP-B084184-03)의 일환으로 수행되었습니다.

#### References

[1] Mullins, L., 1948, Effect of Stretching on the Properties of Rubber, Rubber Chemistry and Technology, 21:2 281-300.

- [2] Mullins, L., 1969, Softening of Rubber by Deformation, *Rubber Chemistry and Technology*, 42:1 339-362.
- [3] Woo, C. S., Park, H. S., Yang, S. C., Jang, S. Y., Kim, E., 2009, Lifetime Prediction of Rubber Pad for High Speed Railway Vehicle, *Transactions of KSME A*, 33:8 739-744.
- [4] Woo, C. S., Park, H. S., 2008, Useful Lifetime Evaluation of Rubber Component for Elevator Cabin, *Proceedings of KSME Autumn Conference*, 576-580.
- [5] Lee, S. Y., You, J. H., Kim, H. S., Cheong, S. K., Shin K. H., 2016, A Study on the Accelerated Life Test of Rubber Specimens by using Stress Relaxation, *Journal of the Korean Society of Safety*, 31:1 19-24.
- [6] Diani, J., Fayolle, B., Gilormini, P., 2009, A review on the Mullins effect, *European Polymer Journal*, 45:3 601-612.
- [7] Harwood, J. A. C., Payne, A. R., 1966, Stress softening in natural rubber vulcanizates. Part IV. Unfilled vulcanizates, *Journal of Applied Polymer Science*, 10:8 1203-1211.
- [8] Laraba-Abbes, F., Ienny, P., Piques, R., 2003, A New Taylor-made Methodology for the Mechanical Behaviour Analysis of Rubber-like Materials: II. Application to the Hyperelastic Behaviour Characterization of Acarbon-black Filled Natural Rubber Vulcanizate, *Polymer*, 44 821-840.
- [9] Rigbi, Z., 1980, Reinforcement of Rubber by Carbon Black, *Properties of Polymers*, 21-68.
- [10] Hanson, D. E., Hawley, M., Houlton, R., Chitanvis, K., Rae, P., Orle, E. B., Wroblewski, D. A., 2005, Stress Softening Experiments in Silica-filled Polydimethylsiloxane Provide Insight into a Mechanism for the Mullins Effect, *Polymer*, 46:24 10989-10995.
- [11] Yan, L., Dillard, D. A., West, R. L., Lower, L. D., Gordon, G. V., 2010, Mullins Effect Recovery of a Nanoparticle Filled Polymer, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 48:21 2207-2214.