

## 장기 저장연료의 열안정성 및 연료접촉 고무오링의 수명예측 연구

정근우<sup>1,\*</sup> · 홍진숙<sup>1</sup> · 김영운<sup>1</sup> · 한정식<sup>2</sup> · 정병훈<sup>2</sup> · 권태수<sup>3</sup> · 서동욱<sup>3</sup> · 성민준<sup>3</sup> · 권영일<sup>4</sup>

<sup>1</sup>한국화학연구원 환경자원연구센터, <sup>2</sup>국방과학연구소, <sup>3</sup>주공산 기술연구소, <sup>4</sup>청주대학교 산업공학과

### A Study on the Thermal Stability of Long-Term Fuel Storage and Lifetime Estimation of Rubber O-ring in Contacted with Fuel

K. W. Chung<sup>1,\*</sup>, J. S. Hong<sup>1</sup>, Y. W. Kim<sup>1</sup>, J. S. Han<sup>2</sup>, B. H. Jeong<sup>2</sup>, T. S. Kwon<sup>3</sup>, D. O. Suh<sup>3</sup>,  
M. J. Sung<sup>3</sup> and Y. I. Kwon<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Environmental & Resources Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology

<sup>2</sup>Agency for Defense Development

<sup>3</sup>Poongsan R&D Institute

<sup>4</sup>Dept. of Industrial Engineering, Cheongju University

(Received June 20, 2018; Revised September 15, 2018; Accepted September 20, 2018)

**Abstract** – Thermal deterioration of fuel due to long-term storage influences engine performance and causes malfunctions. Fuel stability is usually evaluated via heat resistance and thermal stability during a brief heat shock at high temperature; storage stability in this scenario means that there is very little change in the quality of the fuel during long-term storage. In addition, rubber-based products such as oil seals, O-rings, and rubber hoses can influence the quality of the fuel. When these rubber products are in contact with fuel, they can swell, mechanically weaken, and occasionally crack, thus leaking low molar weight rubber and additives including plasticizer and antioxidant into the fuel to degrade its properties and shorten its useful lifetime. This study determines the thermal stabilities of three kinds of synthetic fuels by evaluating their low temperature kinematic viscosities, chemical composition changes via GC analyses, gross heat of combustion, and color changes. We evaluate the compression set of O-rings by immersing one NBR and two FKM rubber O-rings in the three synthetic fuel samples in airtight containers at variable storage temperatures for six months; from this, we estimate the lifetimes of the O-rings using the Power law model. There were very little changes in the chemical compositions and gross heat of combustion after six months of the experiment. The lifetimes are thus dependent on the materials of the rubber products, and in particular, the FKM O-ring was calculated to have a theoretical lifetime of 200 to 5,700 years. These results indicate that the synthetic fuels maintain their physical properties even after long-term storage at high temperatures, and the FKM O-ring is suitable for long-term sealing of these fuels.

**Keywords** – synthetic fuel (합성연료), thermal stability (열안정성), rubber O-ring (고무 오링), compression set (압축영구줄임율), lifetime prediction (수명 예측)

## 1. 서 론

일반적으로 수송용 연료는 정유공장에서 생산되어 엔진에서 소비될 때까지 저장에 따른 안정성 유지라는 문제가 항상 제기되고 있으며 특히 군용으로 사용되는 수송용 연료의 경우, 전쟁이라는 특수한 환경 때문에 품질

\*Corresponding author: kwchung@kriect.re.kr  
Tel: +82-42-860-7600, Fax: +82-42-860-7593  
<http://orcid.org/0000-0003-1735-3737>

© 2018, Korean Tribology Society

에 대한 고도의 신뢰성을 요구한다. 연료의 장기저장에 따른 품질저하는 엔진고장이나 오작동을 유발하는 등 엔진 성능에 어떠한 형태로든 영향을 미치게 된다. 연료의 안정성은 장기간에 걸친 저장 중에 연료의 품질변화가 없어야 하는 저장 안정성을 의미하는 것으로 일반적으로 짧은 기간 동안 높은 온도에서 열충격을 가했을 때 견디는 열적 안정성으로 평가한다. 연료의 변화는 색 변화, 불용성 검 생성여부, 침전물 생성 여부, 연료의 화학적 조성변화, 다른 연료와의 적합성 변화 등 여러 가지 항목을 측정하여 판단하게 된다.

연료의 색이 검게 변하는 색변화는 실제 연료 물성에 미치는 영향 면에서 그다지 중요하지는 않지만 물성변화의 신호역할을 하는 항목으로 연료를 선택하는데 중요한 가이드 역할을 한다. 또한 연료의 산화에 의해 생성되는 용해성 검은 특별히 문제를 야기하지 않지만 불용성 검은 필터 막힘을 유발하며 엔진 노즐이나 인젝터 부분의 오작동을 유발시킬 수 있으므로 연소실로 들어가기 전에 필터를 통해 제거해야 한다.

또한 이러한 검들은 물기나 먼지, 녹 찌꺼기들과 함께 엉겨서 침전물을 형성하여 연료공급 라인의 막힘현상을 유발하기도 한다고 보고되고 있다[1]. 국내에서는 주로 한국석유관리원이 중심이 되어 바이오디젤과 경유와의 혼합연료에 대한 저장안정성 실험을 통해 지방산 메틸 에스테르 함량 등 화학적 분석을 수행하고 자동차용 연료로서의 품질특성을 파악하기 위한 연구를 수행한 바 있다[2].

고무부품은 오일 쉘, 다이아프램, 오링, 호스 등 유체와 접촉한 상태에서 사용되는 경우가 많으며 특히 자동차의 경우 거의 모든 부품이 유체와 접촉하고 있다 해도 과언이 아닐 정도이다. 이와 같은 고무는 유체와 접촉하면서 유체를 흡수하여 팽윤되면서 기계적 강도가 약해지기도 하고 경우에 따라서는 균열이 생기기도 한다. 또한 연료에 접촉하면 팽윤현상을 일으키며 저분자량의 고무성분이나 가스제, 노화방지제 등의 일부 첨가제가 누출되어 물성저하 뿐만 아니라 고무의 수명도 매우 단축되는 현상이 발생한다. 이러한 현상은 접촉하는 유체의 종류에 따라 미치는 영향이 달라지며 또 가황 정도에 따라서도 다르게 나타난다.

따라서 본 연구에서는 연료에 대한 열화현상을 크게 두 가지로 나누어, 연료 자체의 가속 열화시험을 통해 열안정성 평가를 하고자 하였으며 또 하나는 연료에 고무 오링재료를 침적시킨 상태에서 일정 온도, 일정 기간 저장 후 고무 물성의 경시변화를 측정하고 고무 오

링의 물성변화를 추적하여 이를 바탕으로 고무 오링의 수명을 예측하고자 하였다.

가속조건인 수명 데이터로부터 실제 사용 조건에서의 수명을 예측하기 위해 수명과 스트레스의 관계를 사용하며 이때 사용하는 모형은 온도 스트레스에 의한 가속 수명시험으로 가장 널리 사용되는 아레니우스 모형으로 아래의 수식으로 표현된다.

$$t = A \cdot e^{E/(kT)} \rightarrow \ln(t) = \ln(A) + (E/k)(1/T)$$

t: 고장시간, E: 활성화에너지, k: 볼츠만 상수, T: 절대온도(K), A: 상수

즉 수명(t)는 온도 T에 대해 지수 함수적으로 감소하는데 이를 log로 변환시키면 log(t) 수명은 온도의 역수에 비례하여 직선적으로 증가하게 되며 이러한 아레니우스의 plot으로부터 임의의 사용온도 조건에서의 수명을 예측할 수 있게 된다.

## 2. 실험

### 2-1. 재료

#### 2-1-1. 고무 오링

실험에 사용한 고무 오링은 NBR 고무 1종과 불소고무(Fluorocarbon, FKM) 2종으로 NBR 고무 오링은 외경이 30 mm, 두께가 1.77 mm이며 FKM 고무 오링-1은 외경 35 mm, 두께 2.95 mm, FKM 고무 오링-2는 외경이 30 mm, 두께가 1.77 mm이다.

#### 2-1-2. 시험 연료

고무 오링과 접촉하는 연료는 -18°C, 동점도가 7.3 cSt, 총발열량 10,686 cal/g, Saybolt color +30의 무색 투명한 1종의 액상 합성연료(Synthetic Fuel, SF)와 2종의 시험용 합성연료(Test Synthetic Fuel, TSF)로 본 논문에서는 TSF-1, TSF-2로 표기한다.

#### 2-1-3. 시험분석 기기

발열량 측정에 사용한 기기는 미국 Parr사의 model 6200 calorimeter이며 동점도 측정기는 Cannon-Fenske type의 점도계를 이용하여 저온점도를 측정하였다.

Saybolt 색도측정에는 Walter Herzog 사의 LC-955 colorimeter를 사용하였으며 연료의 GC 분석은 Agilent Technologies사의 7890A GC system을 사용하였으며 FID detector를 장착하고 column은 HP-1 (50 m ×

0.200 mm × 0.33 μm) capillary column을 사용하였다.

한편 고무 오링의 압축영구줄임율(compression set)을 측정하기 위하여 사용한 고무 두께 측정기는 일본 Mitutoyo사의 model ID-S112 디지털 방식의 측정기이며 오링의 4군데에서 두께를 측정하여 평균값을 취하였다.

2-1-4. 실험방법

연료에 대한 실험은 크게 두 가지로 나누어 실행하였다. 먼저 고무 오링과의 접촉없이 연료 자체의 열적 안정성만을 평가하는 연료 열안정성 실험과 고무 오링과 접촉한 상태에서 고무 오링의 물성변화를 추적하는 접촉재질 적합성 시험으로 구분하였다.

연료의 열안정성 시험방법은 2 L 용량의 원통형 유리 용기에 시험할 연료 1.5 L를 넣고 이를 다시 dip tube를 장치한 금속제 내압용기에 넣어 밀봉한 후 질소를 충전하고 25, 70, 85, 100, 115, 130°C의 전기오븐에 6개월 보관하면서 매 2개월 간격으로 진공펌프를 이용하여 dip tube를 통해 400 mL의 시료를 채취하였으며 채취한 시료로부터 발열량, 동점도, color 등을 분석하였다.

한편 고무 오링에 대한 적합성 시험은 압축영구줄임율을 측정하여 평가하였으며 사용한 시험방법은 KS M 6518:2006 가황고무 물리시험 방법을 참고하였으며 자세한 내용은 아래와 같다.

압축영구줄임율 측정시험에 사용한 고무 오링은 1종의 NBR 재질의 오링과 2종의 불소고무 재질(FKM)을 사용하였다. 압축영구줄임율 시험은 정적 압축이나 전 단력을 받는 부분에 사용되는 고무의 가열 압축에 따른 잔류 줄임율을 측정하는 시험방법으로 압축비율은 시험하는 고무 오링 두께의 25%로 정해져 있으며 이는 금속제 스페이서를 장착하여 조절한다. 아래 Fig. 1에 시험

함에 사용하는 압축장치의 그림을 나타내었다.

먼저 시험에 사용할 고무 오링의 두께를 측정하고 3개의 오링을 한 셋트로 하여 압축장치의 압축판 위에 고무 오링 3개를 놓는다. 스페이서를 장착하고 더 이상 조여지지 않을 때까지 볼트로 조인 다음 750 mL용량의 금속제 연료저장 용기에 압축장치를 넣고 연료에 채운 후 연료누설이 없도록 철저히 밀봉시킨다. 본 실험에서는 증발성이 낮은 SF 연료는 25, 70, 100, 130°C의 저장오븐에서 보관하고, 상대적으로 증발성이 높은 TSF-1과 TS F-2 연료의 경우는 25, 70, 85, 100, 115°C의 저장오븐에서 보관하였다. 매 2개월 간격으로 압축장치로부터 고무 오링을 꺼내어 실온의 연료유에 담구어 20분간 냉각시키고 오링에 묻어있는 연료를 거름종이로 닦아낸 후 두께 측정기로 오링의 두께를 측정하여 아래의 계산방법에 따라 압축영구줄임율을 계산하였다.

$$C = \frac{t_0 - t_1}{t_0 - t_2} \times 100$$

여기에서 C = 압축영구줄임율(%), t<sub>0</sub> = 고무 오링의 원두께(mm), t<sub>1</sub> = 압축장치에서 꺼내어 냉각 후 고무 오링의 두께(mm), t<sub>2</sub> = 스페이서의 두께(mm)

이와 같은 방법으로 시험에 사용한 3개의 고무 오링의 압축영구줄임율 계산치(%)를 평균하여 시험값으로 하였다.

2-1-5. 가속열화시험에 의한 수명예측[3-5]

온도를 스트레스로 적용하는 가속열화시험에서 반응 속도론에 근거한 수학적 열화모형들 중 본 실험의 데이터에 적합한 것으로 나타난 Power Law 모형을 적용하여 사용조건에서의 사용수명을 예측하였다. Power Law 모형은 선형열화모형을 일반화한 것이며, 다루기가 복잡한 다른 비선형 열화모형의 초기열화를 나타내는 근사적인 모형으로도 사용할 수도 있다.

• Power Law 모형

시간 t에서 특성치의 열화량을 y(t)라 할 때, Power Law 모형에서 y(t)는 다음과 같이 표현된다.

$$y(t) = bt^n$$

y(t): 시간 t에서의 열화량

양변에 로그를 취하여 선형모형으로 변환하면 다음과

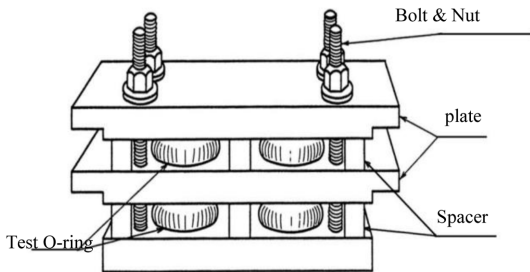


Fig. 1. Diagram of compression set.

같다.

$$\ln y(t) = \ln b + n \ln t$$

• 아레니우스 관계식  
온도를 올리면 반응율이 증가한다는 것은 잘 알려진 사실이다. 반응율과 온도의 정량적 관계는 다음의 아레니우스 방정식으로 결정된다.

$$k = A e^{-\frac{E_a}{k_B T}}$$

$k$  = 반응률 상수(rate constant)

$E_a$  = activation energy

$k_B$  = Boltzmann's constant ( $8.617 \times 10^{-5} \text{eV}$ )

$T$  = absolute temperature, Kelvins

$A$  = frequency factor

시간  $t$ 에서 반응물질의 농도를  $[A(t)]$ 라 하면 반응속도(reaction rate)은  $k[A(t)]$ 이다.

위 방정식에서  $\frac{E_a}{k_B} = B$  라 두면

$$k = A e^{-\frac{B}{T}}$$

가 되고 양변에 로그를 취하면 다음의 선형관계식으로 변환할 수 있다.

$$\ln k = \ln A - B \frac{1}{T}$$

즉,  $\ln k$ 와  $\frac{1}{T}$  이 선형관계를 갖게 된다.

• Power Law 모형과 아레니우스 관계식

Power Law 모형에 아레니우스 관계식을 적용하면 다음의 결과가 얻어진다.

$$y(t) = b t^n \text{ 에서}$$

$$b = c e^{-\frac{nB}{T}}, \quad B = \frac{E_a}{k_B}$$

이고,  $c$ 는 미지의 상수이다.

• 수명식과 가속계수

Power Law 모형에서

$$b = c e^{-\frac{nB}{T}}$$

이고, 양변에 로그를 취하면

$$\ln b = \ln c - \frac{nB}{T}$$

가 되어  $\ln b$ 와  $\frac{1}{T}$  이 선형관계를 갖게 된다. 가속열화 시험 데이터에 Power Law모형을 적용하여 각 온도별로  $b$ 와  $n$  그리고 모수  $B$ 를 추정할 수 있다. 여기서는 최소제곱 추정방식을 사용하여 모수들을 추정하였다. 특성치의 열화가  $d^*$ 에 도달하면 고장으로 판정할 때 온도  $T$ 에서의 고장시간  $L(T)$ 는 다음과 같이 아레니우스 관계식으로 표현된다.

$$L(T) = \left(\frac{d^*}{c}\right)^{1/n} e^{\frac{B}{T}}$$

이 식에서 미지의 상수  $c$ 는  $b$ ,  $n$ ,  $B$ 의 추정값을 사용하여 구할 수 있다. 사용조건 온도를  $T_U$ , 가속조건 온도를  $T_A$ 라 하면 가속계수는 다음과 같다.

$$AF(T_A, T_U) = \left(\frac{b_A}{b_U}\right)^{1/n} = e^{B\left(\frac{1}{T_U} - \frac{1}{T_A}\right)}$$

여기서  $b_A$ ,  $b_U$ 는 각각 가속조건 및 사용조건에서의  $b$ 의 추정 값을 말한다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 연료의 열안정성 시험결과

SF 연료의 열안정성 시험을 수행하고 6개월 경과 시의 시료에 대해 연료로서의 기본물성인 총 발열량과 유동성을 평가하는 동점도를 측정하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보면 총발열량 측정 결과에서는 6개월 저장 후에도 저장 온도에 따른 차이가 없이 10,688 ~ 10,701 cal/g의 발열량을 나타내었으며 이는 시험 전 발열량 10,686 cal/g과 비교하여 유사한 결과를 나타내

**Table 1. Determination of gross heat of combustions and kinematic viscosity for SF**

Storage time (M)	Storage temp. (°C)	Gross heat combustions (cal/g)	Kinematic viscosity (cSt)	
			-18°C	20°C
Before test		10,686	7.30	12.0
	70	10,701	7.41	11.1
6	100	10,688	7.42	11.2
	130	10,697	7.41	12.8

**Table 2. Determination of gross heat of combustions and kinematic viscosity for TSF-1 & 2**

Storage time (M)	Storage temp. (°C)	Gross heat combustions (cal/g)		Kinematic viscosity (cSt)		
		TSF-1	TSF-2	-18°C		20°C
				TSF-1	TSF-2	TSF-1
Before test		10,647	10,609	57.0	13.0	12.0
2	25	10,692	10,695	-	13.2	11.1
	70	10,654	10,688	56.1	13.3	11.2
	85	10,661	10,691	56.2	14.6	12.8
4	100	10,652	10,695	55.8	13.2	11.5
	115	10,660	10,676	56.0	13.5	11.2
	25	-	10,673	-	13.3	-
6	70	-	10,672	-	13.4	-
	85	10,649	10,685	55.9	12.7	11.8
	100	10,641	-	57.4	-	11.9
2	115	10,673	10,661	56.6	13.5	11.7
	25	10,677	10,686	50.8	13.3	12.8
	70	10,648	10,679	51.3	13.4	12.6
4	85	10,654	10,681	51.3	12.7	11.9
	100	10,646	10,694	51.1	13.3	12.2
	115	10,663	10,683	57.0	13.8	12.2

었다.

-18°C나 20°C에서 측정된 동점도 역시 초기 값 7.30 cSt에 비해 약간 증가하는 정도이었으며 큰 차이를 나타내지 않았다.

한편 Table 2에는 TSF-1, TSF-2시료의 열안정성 시험결과를 나타내었다. 6개월 동안 저장하면서 매 2개월 경과 시마다 시료를 채취하여 앞에서와 동일하게 총발열량과 동점도를 측정하였다.

그 결과 Table 2에서 보는 바와 같이 TSF-1 및 TSF-2연료 모두 고온에서 2~6개월 저장해도 10,647, 10,609 cal/g의 시험 전 발열량이 큰 변화가 없는 것으로 나타났으며 동점도 측정결과도 차이가 크지 않았다. 이러한 연료의 물성 측정결과로부터 합성연료 3종의 열적 안정성은 우수한 것을 알 수 있었다.

또한 Table 3에는 TSF-1, TSF-2시료의 각 저장 조건에서 채취한 시료의 Saybolt color 측정결과를 나타내었다. 가장 투명한 color가 +30이며 시간과 저장온도에

**Table 3. Determination of Saybolt color for TSF-1 & 2**

Storage time (M)	Storage temp. (°C)	Saybolt color	
		TSF-1	TSF-2
2	25	+30.0	+30.0
	70	+30.0	+30.0
	85	+29.4	+30.0
	100	+16.9	+30.0
	115	+13.7	-3.7
4	25	+30.0	+30.0
	70	+30.0	+30.0
	85	+30.0	+30.0
	100	+13.8	+30.0
	115	+18.2	-16.0
6	25	+30.0	+30.0
	70	+29.0	+30.0
	85	+22.1	+30.0
	100	+5.0	+16.8
	115	-9.6	-16.0

따라 color가 진행되면서 수치가 감소하게 된다. 측정결과를 보면 TSF-1 연료의 경우는 저장 기간과 저장 온도에 따라 색변화가 서서히 진행되지만 TSF-2 연료는 높은 온도에서 급격히 색변화가 진행되는 것을 알 수 있었다.

이는 두 연료의 조성비에 따라 색변화를 유발하는 메커니즘에 차이가 있는 것으로 판단되며 그 원인에 대해서는 현재 추가연구가 진행 중에 있다.

각각의 저장연료에 대한 화학적 변화정도를 파악하기 위해 매 2개월 간격으로 온도별, 기간별로 저장시료의 대한 GC 분석을 통해 TSF 연료의 조성변화를 추적하였다.

그 결과를 Figs. 2와 3에 나타내었다.

Figs. 2와 3에서 저장 기간별로 온도변화에 따른 각 연료 조성의 GC 면적비를 비교해 보면 신유의 조성별 면적비와 비교해 볼 때 6개월 경과 시까지 조성별로 큰 차이가 없이 거의 일정하게 유지되고 있음을 알 수 있다. 즉, 저장 온도와 저장 기간을 달리하여 저온에서부터 고온에 이르기까지 여러 조건을 달리해서 열안정성을 평가했지만 조성비에 큰 변화가 없었으며 열적으로 충분히 안정함을 알 수 있었다.

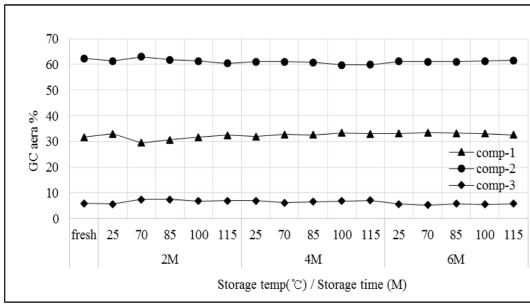


Fig. 2. Change of component ratio for TSF-1.

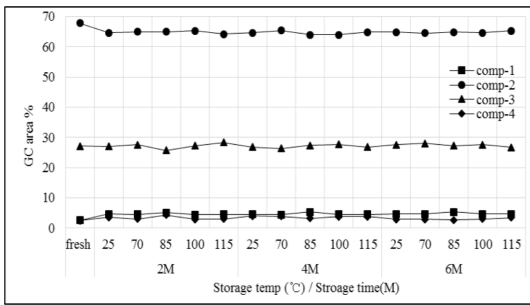


Fig. 3. Change of component ratio for TSF-2.

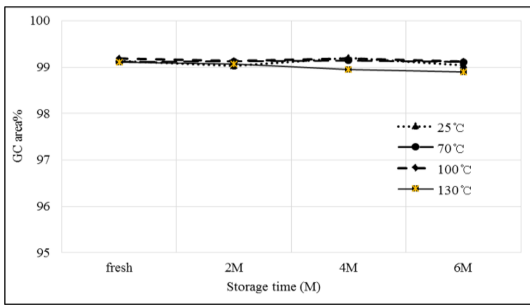


Fig. 4. Change of component ratio for SF.

3-2. 고무 오링의 장기저장 후 압축영구줄음률 시험 결과

앞의 실험에서 기술한 바와 같이 3종의 고무 오링을 3종의 합성연료에 침적하고 저장 온도와 저장 기간을 달리하면서 매 2개월 경과 시마다 고무 오링을 꺼내어 두께를 측정하고 압축영구 줄음률을 계산하였다. 각 고무 종류별로 연료에 침적한 후 저장시간 경과에 따른 측정결과 변화 추이를 graph로 나타내었다. 먼저 NBR 고무 오링의 경우 Fig. 5에서 보는 바와 같이 SF 연료

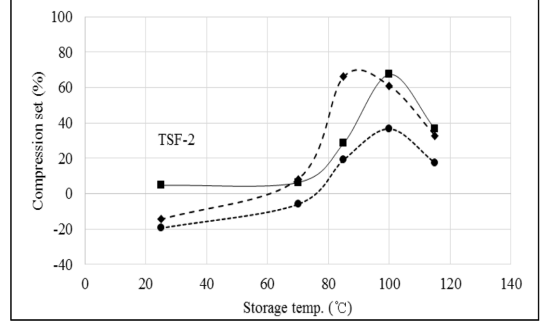
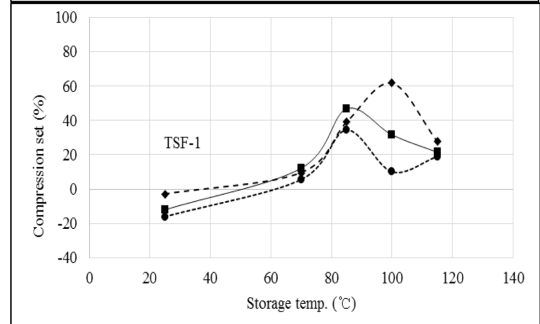
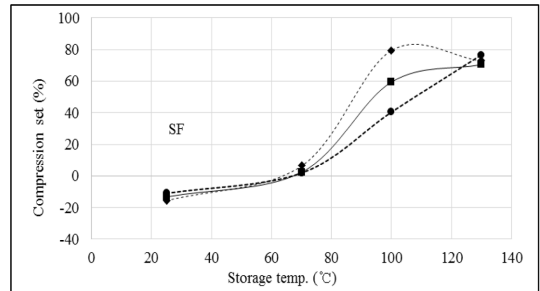


Fig. 5. Graph of compression set for NBR O-ring (●: 2M, ■: 4M, ◆: 6M).

에 침적한 경우 100°C에서 4개월 저장한 오링부터는 압축영구줄음률이 60~80%까지 변화하였다.

이는 NBR 고무 오링의 수명한계치인 50%[6]를 초과하는 것으로 고온에서 장기간 저장하는 경우 수명에 다른 것을 알 수 있었다. 또한 TSF-1 연료에서도 100°C 6개월 경과 시에, TSF-2 연료에서는 100°C, 4개월, 6개월 저장한 오링에서 수명 한계치를 벗어나는 결과가 나타났다.

NBR 고무 오링의 특이한 점은 낮은 온도에서의 저장 초기에는 오링에 연료가 스며들어가 부풀어 오르는 swelling 현상이 발생하여 줄음율이 오히려 감소하는 결과가 나타난다는 점이다. 이는 NBR 고무 오링이 낮은 온도에서 장기간 사용되는 경우 swelling에 의해 오히려

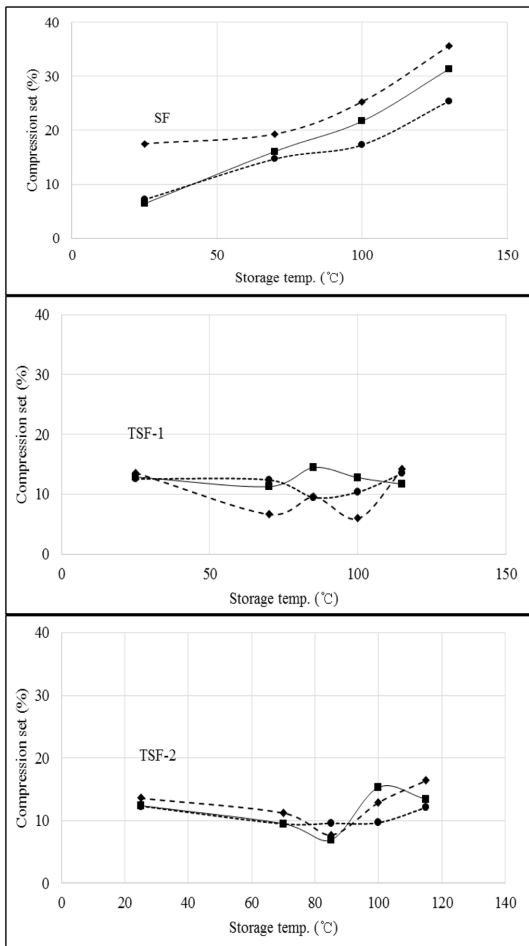


Fig. 6. Graph of compression set for FKM O-ring-1 (●: 2M, ■: 4M, ◆: 6M).

밀봉작용이 더 효과적으로 이루어질 수 있다는 점에서 NBR 고무의 장점이라 할 수 있다. 그러나 높은 온도에서 저장 기간이 길어질수록 줄임율이 크게 증가하여 밀봉작용의 효과가 급격히 감소하는 단점을 갖고 있음도 알 수 있다.

한편 불소고무 오링-1 (FKM O-ring-1)에 대해서도 압축영구줄임율을 측정하여 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6의 graph에서 보면 SF 연료에 침적시킨 FKM O-ring-1의 줄임율은 저장 온도와 저장 시간에 따라 거의 직선적으로 증가하는 경향을 보이고 있다. FKM O-ring의 압축영구줄임율의 수명한계치는 60%[6]이지만, 실험결과 130°C, 6개월 경과 시에 최대 35% 정도까지 줄어드는 결과를 나타내어 아직 수명에 도달하지 않

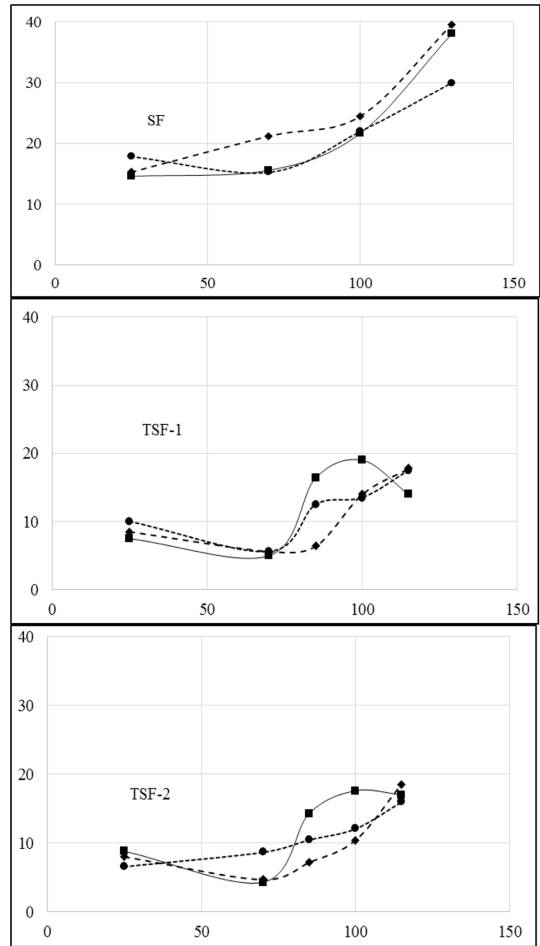


Fig. 7. Graph of compression set for FKM O-ring-2 (●: 2M, ■: 4M, ◆: 6M).

은 것을 알 수 있다.

TSF-1 연료에 침적시킨 경우에는 SF 연료의 결과와 달리 저장 온도나 저장 시간의 변화에 따라 압축영구줄임율이 일정하게 증가하지 않지만 줄임율의 변화량은 SF 연료에 저장한 경우에 비해 매우 적은 최대 15% 정도로 나타났다.

TSF-2 연료에서도 거의 유사한 경향을 보이고 있으며 온도나 시간변화에 무관하게 20% 미만의 줄임율 측정치를 보이고 있다.

한편 또 다른 FKM O-ring-2에 대해서도 압축영구줄임율 측정결과를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서 보면 Fig. 6의 FKM O-ring-1에서와 거의 유사한 형태의 그래프가 얻어졌으며 6개월 경과 후

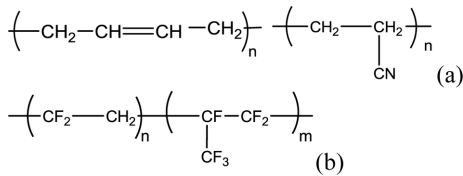


Fig. 8. Chemical structure of NBR (a) and FKM (b) rubber.

에도 수명한계치 60%에 다다르지 않은 결과를 보이고 있다.

지금까지 3종의 합성연료에 대해 3종의 고무 오링을 대상으로 압축영구줄음을 실험을 수행하여 측정결과를 비교하였다. 그 결과 NBR 고무 오링의 경우 3종의 합성연료에 대해 모두 일정 온도, 일정 시간이 경과한 시점에서 수명한계치인 50% 줄음을 초과하는 결과를 얻었다. 그러나 FKM O-ring-1과 2의 경우에는 연료의 종류에 무관하게 수명한계치인 60% 줄음에 도달하지 않는 결과를 얻을 수 있었다. 그러나 동일한 FKM O-ring에서도 연료의 종류에 따라 측정치에 차이가 나타났으며 SF 연료에 비해 TSF-1, TSF-2 연료에서 압축영구줄음의 변화가 적게 발생하는 것을 알 수 있었다.

이와 같이 FKM O-ring이 NBR O-ring에 비해 변화량이 적은 이유는 다음 Fig. 8에서 보는 바와 같이 NBR 고무와 불소고무(FKM)의 화학구조의 차이에 기인하는 것이다.

NBR 고무는 분자구조 내에 이중결합을 갖고 있어 열적으로 안정성이 취약한 반면 불소고무는 분자 내에 열적 및 화학적으로 매우 안정한 불소 원자를 갖고 있기 때문에 높은 온도, 장기 저장과 같은 가혹한 환경의 연료 저장시험에서도 물성면에 변화가 크지 않은 결과를 나타내고 있다.

따라서 이러한 불소계 고무는 고도의 저장 및 사용 안정성이 요구되는 자동차, 항공, 원자력, 군수산업 등의 용도에 널리 사용되고 있다.

### 3-3. 고무 오링의 압축영구줄음을 측정결과로부터 수명예측

지금까지 얻은 압축영구줄음을 측정결과로부터 앞의 2.1.5절에서 설명한 바와 같은 수명예측 기법을 활용하여 연료에 접촉한 상태에서 고무 오링의 수명을 예측하였다. 수명예측에 사용한 측정결과는 SF 연료에 저장한

Table 4. Determination of compression set for NBR and FKM rubber O-ring immersed at SF fuel

Storage temp. (°C)	Storage time (M)	Compression set (%)		
		NBR	FKM-1	FKM-2
25	2	-10.9	7.2	17.9
	4	-13.2	6.4	14.6
	6	-15.4	17.5	15.3
70	2	1.9	14.7	15.3
	4	2.4	16.1	15.6
	6	6.5	19.3	21.2
100	2	40.4	17.3	22.0
	4	59.5	21.7	21.7
	6	79.6	25.3	24.5
130	2	76.5	25.4	30.0
	4	70.5	31.4	38.1
	6	73.0	35.7	39.6
Limit (max)		50	60	

3종의 고무 오링에 대한 분석을 실시하였다. 다음 Table 4에 측정결과를 수록하였다.

다음 Table 4의 결과로부터 각 온도별로 측정치를 plot한 결과 Fig. 9와 같은 그래프를 얻었다. NBR 고무 오링의 경우 열화패턴이 불안정하여 분석에 어려움이 있었으나 FKM-1과 FKM-2 오링의 경우는 열화가 진행되지 않았다고 판단되는 25°C 결과를 제외하면 Power Law 모형이 적합한 것으로 판단되었다.

#### 3-3-1. FKM O-ring-1의 수명 예측

먼저 SF 연료에 침적하였던 FKM O-ring-1의 압축영구줄음을 측정결과를 Power Law model로 plot하여 Fig. 10에 나타내었다.

다음 Table 5에는 Power Law모형을 선형모형으로 변환하여 회귀분석을 실시한 결과이다.

p-value로부터 각 parameter들이 모두 유의함을 볼 수 있고 이들 결과로부터 parameter 값들과 가속계수는 다음 Table 6과 같이 도출된다.

위의 결과들을 적용하여 사용조건에서의 평균수명을 예측하면 다음 Table 8과 같다. 이때 고장의 판단은 압축영구줄음의 초기치 대비 60%(열화량 40%)에 도달하는 시점으로 정의하였다.



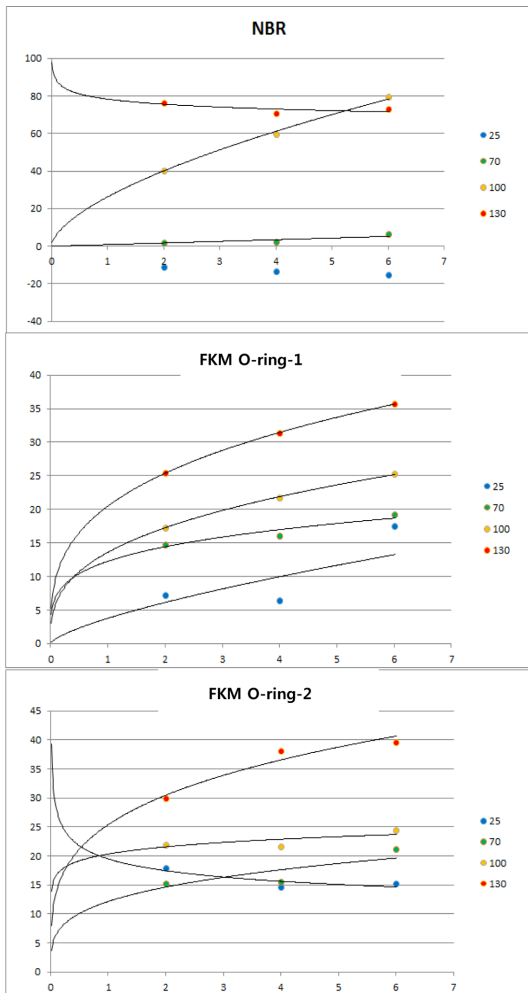


Fig. 9 Plot of Compression set vs storage time.

3-3-2. FKM O-ring-2의 수명 예측

SF 연료에 침적하였던 FKM O-ring-2의 경우에도 Power Law model로 plot하여 다음 Fig. 11에 나타내었다.

다음 Table 8에는 Power Law모형을 선형모형으로 변환하여 회귀분석을 실시한 결과를 나타내었다.

p-value로부터 각 parameter들이 모두 유의함을 볼 수 있고 이들 결과로부터 parameter 값들과 가속계수는 다음 Table 9와 같이 얻어진다.

이상의 결과들을 적용하여 FKM O-ring-2의 사용조건에서의 평균수명을 예측한 결과는 Table 10과 같으며 이때 고장의 기준은 앞에서와 동일하게 특성치가 초기

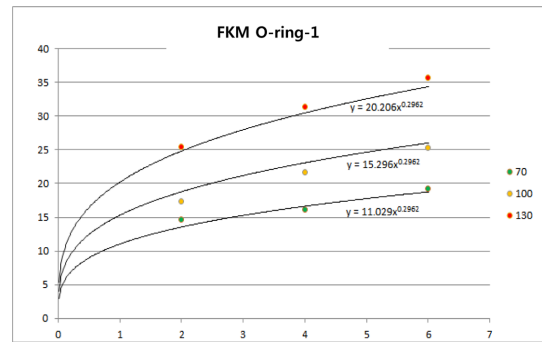


Fig. 10. Power Law model plot of FKM O-ring-1.

Table 5. Results of regression analysis for FKM O-ring-1

Predictor	Coef.	Stand error	T	p-value
Constant	6.468	0.318	20.349	9.16E-07
ln t	0.296	0.045	6.544	0.001
1/T	-1,395.950	115.846	-12.050	0.000

Table 6. Values of b and acceleration factor AF for selected temperatures

Celsius temp. (°C)	Absolute temp. (K)	b	AF
25	298.16	5.969	1
50	323.16	8.574	3.4
70	343.16	11.029	7.9
100	373.16	15.296	24.0
130	403.16	20.206	61.3

n=0.2962, Ea (activation energy) = 0.4061

Table 7. Predicted service life for FKM O-ring-1

Celsius temp. (°C)	Absolute temp. (K)	b	Service Life (year)
25	298.16	5.969	201.6
30	303.16	6.448	155.3
35	308.16	6.948	120.7
40	313.16	7.470	94.5

치의 60%(열화량 40%)에 도달하는 시점을 고장으로 정의하였다.

이상과 같이 3종의 고무 오링에 대해 SF 연료에 침적시켜 압축영구줄임율을 측정하고 측정결과로부터 수명

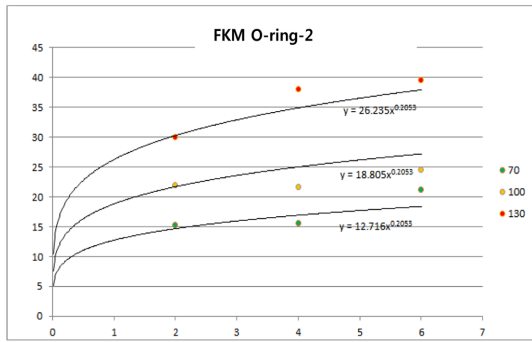


Fig. 11. Power Law model plot of FKM-O-ring-2.

Table 8. Results of regression analysis for FKM O-ring-2

Predictor	Coef.	Stand error	T	p-value
Constant	7.409	0.555	13.342	1.1E-05
ln t	0.205	0.079	2.596	0.041
1/T	-1,669.885	202.381	-8.251	0.000

Table 9. Values of b and acceleration factor AF for selected temperatures

Celsius temp. (°C)	Absolute temp. (K)	b	AF
25	298.16	6.101	1
50	323.16	9.410	8.3
70	343.16	12.716	35.8
100	373.16	18.805	240.7
130	403.16	26.235	1218.8

n=0.2053, Ea (activation energy) = 0.7010

Table 10. Predicted service life for FKM O-ring-2

Celsius temp. (°C)	Absolute temp. (K)	b	Service life (year)
25	298.16	6.101	5713.2
30	303.16	6.691	3643.0
35	308.16	7.317	2357.1
40	313.16	7.978	1546.4

을 예측한 결과 NBR 고무 오링의 경우는 수명 예측 모형에 적합치 않아 예측이 불가능하였으나 FKM 고무 오링은 Power Law 모형으로 예측이 가능하였다. FKM O-ring-1의 경우에는 상온 25°C에서 약 200년, 35°C에

서 약 120년의 수명이 예측되었으며 FKM O-ring-2는 25°C에서 5700년이라는 거의 영구적인 수명을 갖는 것으로 계산되었다.

한편 TSF-1연료와 TSF-2연료에 침적시킨 고무 오링에 있어서는 앞의 Figs. 6과 7에 비교한 바와 같이 SF 연료에 침적시킨 경우에 비해 압축영구줄음율이 더 낮은 값을 갖는 것으로 나타나 TSF 연료에 침적시킨 고무 오링의 수명이 SF 연료에 비해 더 길 것으로 예상되었다.

#### 4. 결 론

지금까지 3종의 합성 연료에 대한 장기 저장에 따른 열안정성을 비교하고, 3종의 고무 오링을 사용하여 저장 온도와 저장 기간의 변화에 따른 압축영구줄음을 측정을 통해 고무 오링의 수명을 Power Law모형을 사용하여 예측하였다. 합성연료의 열안정성은 100°C 이상의 높은 온도에서 6개월간 장기 저장 후에도 연료의 화학적 조성에는 변화가 거의 없이 안정하였으며 연료로서의 특성인 총발열량도 초기값에 비해 큰 차이가 없었고 동점도도 초기값과 유사한 측정치가 얻어졌다. 색변화의 경우에 고온에 장기간 노출될 수록 변화가 큰 것으로 나타났으며 이러한 색변화 원인에 대해서는 앞으로 계속적인 연구가 필요한 부분이다. SF연료에 침적시킨 고무 오링의 압축영구줄음을 측정을 통한 수명예측 결과는 NBR 오링의 경우 예측이 불가능하였으나 FKM 오링의 경우는 O-ring-1이 상온에서 약 200년, O-ring-2는 5700년이라는 수명이 계산되어 거의 영구적인 수명을 갖는 것으로 예측되었다. 또한 TSF-1, TSF-2연료에 침적시킨 경우 압축영구줄음율의 측정치가 SF 연료에 비해 작은 값을 나타내는 것으로 보아 고무 오링의 수명이 더 길 것으로 판단되었으며 본 연구에서 검토한 합성연료는 열적으로나 화학적으로 매우 안정한 연료로 판단되었다.

#### Acknowledgements

본 연구는 (주)풍산 기술연구소의 연구비 지원을 통해 진행되었으며, 연료의 물성평가 지원에 감사드립니다.

#### References

[1] Anderson, R. P., Brinkman, D. W., Goetzinger, J. W.,

- “Long Term Storage Stabilities of Liquid Fuels,” Proc. of the 2nd International Conference on, Stavinocha, L. L., Ed.; pp. 25-38. 1986.
- [2] Yim, E. S., Min, K. I., Jung, C. S., Na, B. K., Kim. J. K., “Study on oxidation properties of biodiesel blended fuels according to storage circumstances”, *J. of the Korean Oil Chemist*, Vol. 30, No. 4, pp. 701-714, 2013.
- [3] Meeker, W. Q., Escobar, L.A., “*Statistical Methods for Reliability Data*”, John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [4] Nelson, W., *Accelerated Testing: Statistical Models, Test Plans, and Data Analyses*, John Wiley & Sons, New York, 1990.
- [5] Meeker, W. Q., Escobar, L. A., and Chan, V, “Using Accelerated Tests to Predict Service Life in Highly Variable Environments”, *Service Life Prediction: Methodologies and Metrologies*, Bauer, D. R., and Martin, J. W., Editors, American Chemical Society: Washington, 2001.
- [6] Alan, F., Larry, P., *Fuel and Fuel System Material Compatibility Test Program for a JP-8+100 Fuel*, Vol. 1, pp. 18, AFRL-PR-WP-YR-2000-2015, Air Force Research Laboratory, Ohio, USA, 2001.