

가속노화조건 하 연료접촉 고무오링의 수명예측 및 누유시험 연구

정근우^{1*} · 홍진숙² · 김영운¹ · 한정식³ · 정병훈³ · 권영일⁴

¹한국화학연구원 환경자원연구센터 책임연구원

²한국화학연구원 환경자원연구센터 연구원

³국방과학연구소 책임연구원

⁴청주대학교 산업공학과 교수

A Study on the Lifetime Estimation and Leakage Test of Rubber O-ring in Contacted with Fuel at Accelerated Thermal Aging Conditions

Kunwoo Chung^{1*}, Jinsook Hong², Young-wun Kim¹, Jeongsik Han³, Byunghun Jeong³ and Youngil Kwon⁴

¹Senior Researcher, Dept. of Environmental & Resources Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology

²Researcher, Dept. of Environmental & Resources Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology

³Senior Researcher, Agency for Defense Development

⁴Professor, Dept. of Industrial Engineering, Cheongju University

(Received April 29, 2019 ; Revised July 5, 2019 ; Accepted August 12, 2019)

Abstract – As rubber products such as O-rings, which are also known as packings or toric joints, come in regular, long term contact with liquid fuel, they can eventually swell, become mechanically weakened, and occasionally crack; this diminishes both their usefulness and intrinsic lifetime and could cause leaks during the steady-state flow condition of the fuel. In this study, we evaluate the lifetime of such products through compression set tests of FKM, a family of fluorocarbon elastomer materials defined by the ASTM international standard D141; these materials have great compression, sunlight, and ozone resistance as well as a low gas absorption rate. In this process, O-rings are immersed in the liquid fuel of airtight containers that can be expressed as a compression set, and the liquid fuel leakage in a flow rig tester at variable temperatures over 12 months is investigated. Using the Power Law model, our study determined a theoretical O-ring lifetime of 2,647 years, i.e. a semi-permanent lifespan, by confirming the absence of liquid fuel leakage around the O-ring assembled fittings. These results indicate that the FKM O-rings are significantly compatible for fuel tests to evaluate long-term sealing conditions.



© Korean Tribology Society 2019. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License(CC BY, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction of the work in any medium, provided the original authors and source are properly cited.

Keywords – liquid fuel (액체연료), rubber O-ring (고무 오링), compression set (압축영구줄임율), lifetime prediction (수명 예측), leakage test(누유시험)

*Corresponding author: kwchung@kricr.re.kr

Tel: +82-42-860-7600, Fax: +82-42-860-7593

<http://orcid.org/0000-0003-1735-3737>

1. 서 론

액체연료를 사용한 동력기관에는 고무재질의 오링이 많이 사용되고 있으며 연료와 접촉하면서 연료를 흡수하여 팽윤되어 기계적 강도가 약해지기도 하고 경우에 따라서는 균열이 생기기도 한다. 또한 연료에 접촉하면 저분자량의 고무성분이나 가스제, 노화방지제 등 일부 첨가제가 용출되어 물성저하 뿐만 아니라 고무의 수명도 단축되는 현상이 발생한다. 이러한 현상은 접촉하는 연료의 종류에 따라 미치는 영향이 다르게 나타난다.

따라서 본 연구에서는 연료에 대한 오링의 열화현상을 크게 정적 상태와 동적 상태의 두 가지로 나누어 관찰하였다. 정적 상태는 연료에 고무 오링을 침적시켜 일정 온도, 일정 기간 저장 후 고무 물성의 경시변화를 측정하고 고무 오링의 물성변화를 추적하여 이를 바탕으로 고무 오링의 수명을 예측하였다. 한편, 동적 상태는 동일한 고무 오링이 장착된 연료 순환 누유 시험장치를 이용하여 고온조건하에서 장시간 연료를 순환시켜 누유 현상을 관찰하여 확인하였다.

가속조건의 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.

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

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

즉 수명(t)은 온도 T에 대해 지수함수적으로 감소하는데 이를 log로 변환시키면 log(t) 수명은 온도의 역수에 비례하여 직선적으로 증가하게 되며, 이러한 아레니우스 plot으로부터 임의의 사용온도 조건에서의 수명을 예측할 수 있게 된다. 또한 실제로 발생할 수 있는 누유현상을 확인하기 위해 고무 오링이 장착된 연료계통 부품 내에서 장기간 동안에 고온의 연료 순환 시 압력 저하, 연료증기 발생 등을 관찰하여 연료의 누유 여부를 확인하고자 하였다.

2. 실험 재료 및 실험방법

2-1. 재료 및 장치의 내용

실험에 사용한 고무 오링은 Swagelok사 불소고무

(FKM; FCBR-90-OR-916) 1종으로 외경이 30 mm, 두께가 1.77 mm이다. 고무 오링과 접촉하는 연료는 석유계 kerosene type의 ADF D-1으로 비등점의 범위가 160~300°C, 동점도가 8.0cSt(@-20°C), 총발열량은 42.8 MJ/kg 이다.

고무 오링의 압축영구줄임율(compression set)을 측정하기 위하여 사용한 고무 두께 측정기는 일본 Mitsutoyo사의 model ID-S112 디지털 방식의 측정기이며 오링의 4군데에서 두께를 측정하여 평균값을 취하였다. 오링의 누유시험은 가압, 가열된 연료가 오링 체결 부품(Swagelok사의 SS1610-1-16ST)을 통과 시 부품 전·후의 압력변화 등을 측정할 수 있는 방식으로 자체 제작한 누유시험 장비를 사용하였다.

2-2. 실험방법

연료에 대한 실험은 크게 두 가지로 나누어 실행하였다. 먼저 연료와 고무 오링이 접촉한 정적 상태에서 고무 오링의 물성변화를 추적하는 접촉재질 적합성 시험과 연료가 순환되면서 연료의 누유현상을 확인할 수 있는 동적 상태에서의 누유시험으로 구분하였다.

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

압축영구줄임율 시험은 정적 압축이나 전단력을 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 시험에 사용하는 압축장치의 그림을 나타내었다. 먼저 시험에 사용할 고무 오링의 두께를 측정하고 3개의 오링을 한 세트로서 압축장치의 압축판 위에 고무 오링 3개를 놓는다. 스페이서를 장착하고 더 이상 조여지지 않을 때까지 볼트

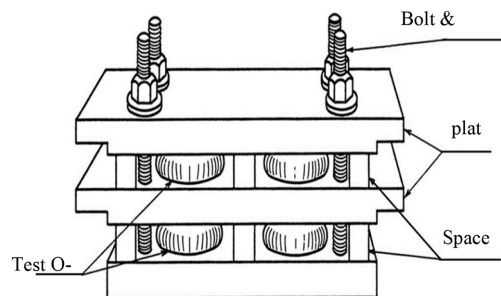


Fig. 1. Diagram of compression set.

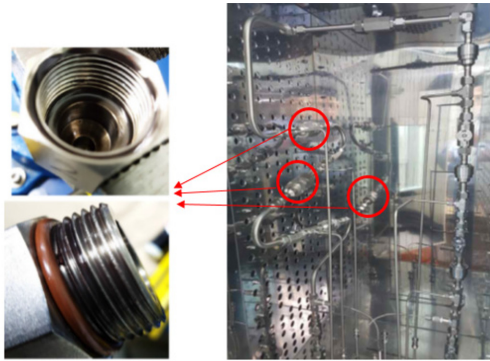


Fig. 2. O-ring assembled fitting and fuel flow rig tester.

로 조인 다음, 5 L용량의 금속제 연료저장 용기에 압축 장치를 넣고 연료를 채운 후 연료누설이 없도록 철저히 밀봉시킨 다음 25, 70, 85, 100, 115°C의 저장온도에서 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 압축 영구줄음율을 계산하였다.

$$C = \frac{t_0 - t_1}{t_0 - t_2} \times 100 \tag{2}$$

여기에서

- C = 압축영구줄음율(%)
- t₀ = 고무 오링의 원두께(mm)
- t₁ = 압축장치에서 꺼내어 냉각 후 고무 오링의 두께(mm)
- t₂ = 스페이스의 두께(mm)

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

오링의 동적 순환 상태에서의 누유시험은 Fig. 2에 나타낸 바와 같은 장비를 사용하였으며, 각각 70, 100, 130°C로 가열된 연료를 90 psi로 가압하여 오링체결 부품에 6개월 동안 순환시키면서 발생하는 압력변화를 연속적으로 측정하였다.

누유시험 중 압력변화에 의한 특이사항이 나타나면 누유 체크 검사액을 도포하여 누유 여부를 확인하였다. 한편 이와 같이 가속시험을 통해 얻어진 시험결과를 이용하여, 아래 2.3절에서 기술한 가속열화시험에 의한 수명 예측 기법을 활용하여 실제 사용온도에서의 수명을 예

측코자 하였다. 실제로 연료가 고무 오링과 접촉하고 있는 온도는 거의 실온에서 높아야 50°C 미만의 온도조건이므로 수명예측은 25~50°C의 온도조건에서 수행하였다.

2-3. 가속열화시험에 의한 수명예측[3,4,5]

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 선형 열화모형을 일반화한 것이며, 다루기가 복잡한 다른 비선형 열화모형의 초기열화를 나타내는 근사적인 모형으로도 사용할 수 있다.

2-3-1. Power Law 모형

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

$$y(t) = bt^n \tag{3}$$

y(t) : 시간 t에서의 열화량

양변에 로그를 취하여 선형모형으로 변환하면 다음과 같다.

$$\ln y(t) = \ln b + n \ln t \tag{4}$$

2-3-2. 아레니우스 관계식

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

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{K_b T}} \tag{5}$$

k = 반응률 상수(rate constant)

E_a = activation energy

K_b = Boltzmann's constant (8.617 × 10⁻⁵eV)

T = absolute temperature, Kelvins

A = frequency factor

위 방정식에서 $\frac{E_a}{K_b} = B$ 라 두면

$$k = Ae^{\frac{-B}{T}} \tag{6}$$

가 되고 양변에 로그를 취하면 다음의 선형관계식으로

변환할 수 있다.

$$lnk = lnA - B \frac{1}{T} \tag{7}$$

즉, lnk 와 $\frac{1}{T}$ 이 선형관계를 갖게 된다.

2-3-3. Power Law 모형과 아레니우스 관계식

Power Law 모형에 아레니우스 관계식을 적용하면 다음의 결과가 얻어진다.

$$y(t) = bt^{ni}$$

$$b = ce^{-\frac{nB}{T}} \tag{8}$$

여기에서 $B = \frac{Ea}{Kb}$ 이고, c 는 미지의 상수이다.

2-3-4. 수명식과 가속계수

Power Law 모형에서 $b = ce^{-\frac{nB}{T}}$ 이고, 양변에 로그를 취하면

$$lnb = lnc - \frac{nB}{T} \tag{9}$$

가 되어 lnb 와 $\frac{1}{T}$ 이 선형관계를 갖게 된다. 이때 power law 모형은

$$lny(t) = ln b + nln t = lnc - nB/T + nln t \tag{10}$$

로 표현된다. 식 (10)에서 각 시료의 로그 열화값 $lny(t)$ 의 오차를 e_i 라 두고 최소제곱 추정방식을 사용하여 모델의 파라미터 b, n , 그리고 B 를 추정할 수 있다. B 값이 얻어지면 활성화 에너지는

$$E_a = B \times k_b \tag{11}$$

로 구해진다.

특성치의 열화가 d^* 에 도달하면 고장으로 판정할 때 온도 T 에서의 고장시간 $L(T)$ 는 다음과 같이 아레니우스 관계식으로 표현된다.

$$L(T) = \left(\frac{d^*}{c}\right)^{1/n} e^{\frac{B}{T}} \tag{12}$$

이 식에서 미지의 상수 C 는 b, n, B 의 추정값을 사용하여 구할 수 있다. 사용조건인 온도를 T_i 가 속조건의 온

도를 T_v 라 하면 가속계수(AF)는 다음과 같다.

$$AF(T_i, T_v) = \left(\frac{b_i}{b_v}\right)^{\frac{1}{n}} = e^{\frac{B}{n} \left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T_i}\right)} \tag{13}$$

여기서 b_i, b_v 는 각각 가속조건 및 사용조건에서의 b 의 추정 값을 말한다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 고무 오링의 장기저장 후 압축영구줄음을 시험결과

앞의 실험에서 기술한 바와 같이 고무 오링 (FCBR-90-OR-916)을 ADF D-1 연료에 침적하고 저장 온도와

Table 1. Determination of compression set for rubber O-ring immersed at ADF D-1 fuel

Storage temp.(°C)	Storage Time (M)	Compression set (%)
		FCBR-90-OR-916
70	2	5.9
	4	5.9
	6	7.5
	8	12.4
	10	11.3
	12	12.5
85	2	11.1
	4	8.6
	6	9.5
	8	16.2
	10	16.3
	12	16.5
100	2	12.2
	4	14.5
	6	15.0
	8	19.3
	10	19.6
	12	22.5
115	2	16.0
	4	22.9
	6	20.9
	8	23.3
	10	28.0
	12	33.8
Limit (max)		60

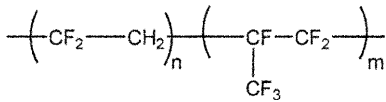


Fig. 3. Chemical structure of FKM rubber.

저장 기간을 달리하면서 매 2개월 경과 시 마다 고무 오링을 꺼내어 두께를 측정하고 압축 영구줄음율을 계산하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 ADF D-1 연료에 침적시킨 고무 오링의 압축영구줄음율은 저장 온도와 저장 시간에 따라 거의 직선적으로 증가하는 경향을 보이고 있다. 본 실험에서 사용한 불소고무계 오링의 경우 미 공군연구소의 압축 영구줄음율이 60%에 다다르면 수명이 다한 것으로 보고되어 있으나[6], 실험결과는 115°C, 12개월 경과 시에도 압축영구줄음율이 33.8%의 결과를 나타내어 아직 수명에 도달하지 않은 것을 알 수 있다.

이와 같이 고무 오링의 변화량이 적은 이유는 다음 Fig. 3에서 보는 바와 같이 불소고무는 분자 내에 열적 및 화학적으로 매우 안정한 불소 원자를 갖고 있기 때문에 높은 온도, 장기 저장과 같은 가혹한 환경의 연료 저장조건에서도 물성면에 변화가 크지 않은 결과를 나타내었다.

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

3-2. 고무 오링의 압축영구줄음을 측정결과로부터 수명 예측

지금까지 얻은 FCBR-90-OR-916 고무 오링의 압축영구줄음을 측정결과를 나타낸 Table 1의 결과로부터, 앞의

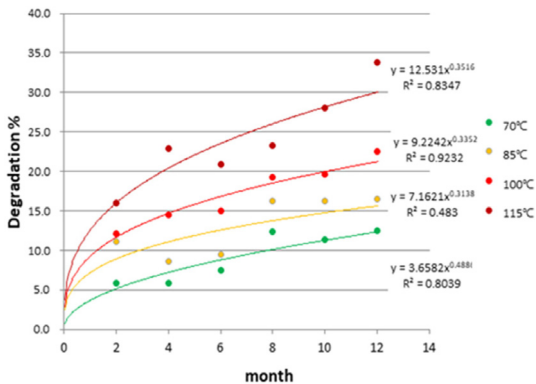


Fig. 4. Plot of compression set vs storage time.

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

Predictor	Coef.	Stand error	T-statistic	p-value
Constant	9.908	0.678	14.610	0.000
1/T	-2884.216	244.950	-11.775	0.000
lnt	0.372	0.051	7.300	0.000

Table 3. Values of acceleration factor AF for selected temperatures

Celsius temp. (°C)	Absolute temp.(K)	AF
25	298.16	1
30	303.16	1.53
40	313.16	3.47
50	323.16	7.46
70	343.16	30.18
100	373.16	185.31
120	393.16	532.78

Table 4. Predicted service life for FKM O-ring

Celsius temp. (°C)	Absolute temp.(K)	Service life (year)
25	298.16	2,647
30	303.16	1,724
40	313.16	762
50	323.16	354

2.3절에서 설명한 바와 같은 수명예측 기법을 활용하여 연료에 접촉한 상태에서 고무 오링의 수명을 예측하였다.

다음 Table 1의 결과를 이용하여 각 온도별로 측정치를 plot한 결과 Fig. 4와 같은 그래프를 얻었다. 불소계 고무 오링의 경우는 열화가 진행되지 않았다고 판단되는 25°C 결과를 제외하면 Power Law 모형이 적합한 것으로 판단되었다.

다음 Table 2에는 Power Law모형을 선형모형으로 변환하여 회귀분석을 실시한 결과를 나타내었다.

p-value로 부터 각 parameter들이 모두 유의함을 볼 수 있고, 그 추정값들은 다음과 같이 $lnc = 9.908$, $nB = 2,884.216$, $n = 0.372$ 가 된다. 따라서 $B = 7,753.269$ 이고 식 (11)에서 활성화 에너지 $E_a = B \times k_b = 0.6675$ 가 된다.

이들 결과를 식(13)에 적용하여 가속계수(AF)를 구하면 다음 Table 3과 같이 도출된다.

위의 결과들을 적용하여 사용조건에서 50%가 고장날 수 있는 평균수명을 예측한 결과는 다음 Table 4와 같다. 이때 고장의 판단은 압축영구줄음율의 초기치 대비 60% (열화량 40%)에 도달하는 시점으로 정의하였다.

이상과 같이 불소계 고무 오링인 FCBR-90-OR-916에

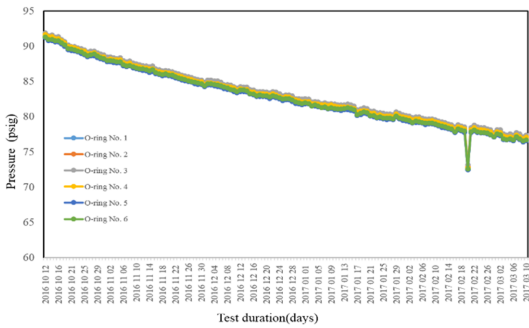


Fig. 5. Leak test results at 130°C.

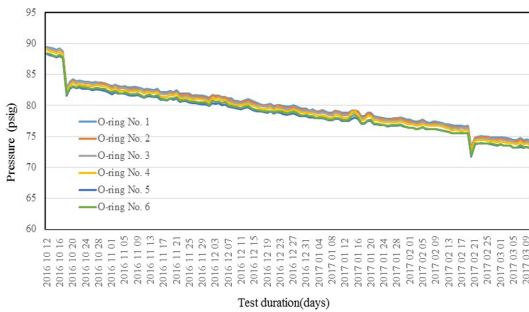


Fig. 6. Leak test results at 100°C.

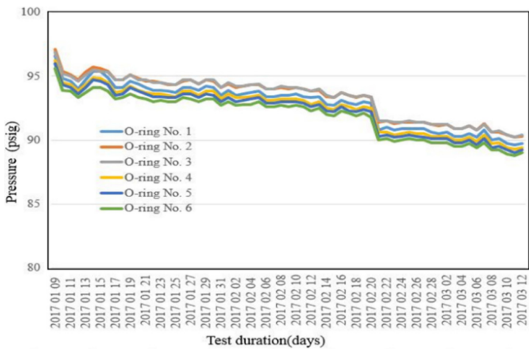


Fig. 7. Leak test results at 70°C.

대해 ADF D-1 연료에 침적시켜 압축영구줄임율을 측정하고, 측정결과로부터 수명을 예측한 결과 Power Law 모형으로 예측이 가능하였으며, 상온 25°C에서 약 2,647년, 30°C에서 약 1,724년의 수명을 갖는 것으로 계산되었다.

3-3. 연료순환식 누유 시험장비에 의한 오링 체결 부품의 누유시험 결과

연료순환식 누유 시험장비에서 70~130°C로 가열된 연

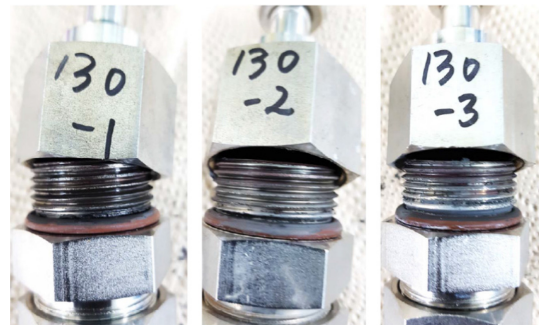


Fig. 8. Disassembled fitting parts and O-ring after 6 month at 130°C.

Table 5. Physical property variations of FKM O-ring in fittings after flow rig test

Change, %	Flow test, °C			Storage test, °C		
	70	100	130	70	100	130
Weight	0.8	1.1	2.5	1.3	1.1	2.2
Volume	1.0	1.7	3.0	5.8	3.1	4.4
Thickness	-1.0	-1.1	0.1	0.5	0.3	0.9
Hardness	-4.8	-6.8	-7.6	12.4	-1.0	-8.2
Tensile strength	-13.0	-8.9	-8.2	-19.5	-22.1	-26.5
Elongation	-6.7	-7.9	0.4	-17.3	-13.2	-34.7

료를 온도별로 가열시킨 오링체결 부품에 6개월 동안 순환시키면서 진행한 누유시험 결과는 아래 Fig. 5~7과 같다.

상기의 그림에서 압력이 서서히 감소하는 현상은 각 구성품의 누유 여부를 확인한 결과 장비의 기본적인 압력손실인 것으로 확인되었으며, 일부 압력이 대폭 감소한 것은 정전으로 인한 펌프의 정지로 나타난 결과이다. 따라서 연료순환에 의한 오링 체결 부품의 누유현상은 나타나지 않았다.

한편 130°C의 고온 조건에서 6개월 동안 누유 순환 시험을 수행한 오링체결 부품을 해체한 결과 Fig. 8과 같이 연료의 탄화물이 나사 홈에 퇴적 되는 것이 확인되었으나, 오링의 밀봉기능은 유지하고 있음을 알 수 있었다.

또한 순환식 누유 시험장비에서 온도별 누유시험 종료 후 오링체결 부품에서 오링을 해체하여 물성을 분석하였으며, 동일 온도조건에서 동일한 오링의 가속노화 저장시험 후에 분석한 물성과 비교하여 Table 5에 나타내었다.

동일 조건 하 저장시험 후의 오링의 물성변화보다 누유 시험에 사용된 오링의 물성변화가 더 작게 나타났으

며, 이는 저장시험에 비해 연료 순환에 의한 누유시험의 열화환경이 더 온화한 것으로 판단되었다.

4. 결 론

연료계통에 실제 적용되는 불소고무계 오링을 사용하여 저장 온도와 저장 기간의 변화에 따른 압축영구줄음을 측정을 통해 고무 오링의 수명을 Power Law모형을 사용하여 예측하였다. 또한 동일한 오링을 사용한 체결 부품에 고온으로 가열된 연료가 흐르는 조건에서 누유 시험을 실시하였다. 가속노화 조건의 저장시험에서 불소 고무계 오링의 경우는 상온에서 약 2,647년이라는 수명이 계산되어 거의 영구적인 수명을 갖는 것으로 예측되었다. 또한 동일한 오링이 체결된 부품에 대한 누유시험 결과 누유 현상이 없었으므로 사용된 오링의 우수성을 확인할 수 있었다.

Acknowledgements

본 연구는 국방과학연구소의 연구비 지원을 통하여 진행되었으며, 이에 감사드린다.

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, Stavinoha, 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. and 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.