



## 고온 열화 고무의 응력 완화를 이용한 가속 수명 평가

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

# Evaluation of Accelerated Life of High-temperature Deteriorated Rubber by Stress Relaxation

Sunghun Oh<sup>a</sup>, Hong Seok Kim<sup>b</sup>, Seong-Kyun Cheong<sup>b</sup>, Ki-Hoon Shin<sup>b\*</sup><sup>a</sup> Dept. of Mechanical Engineering, Graduate School of Seoul National University of Science and Technology, 232, Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 01811, Korea<sup>b</sup> Dept. 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	11	December	2017
Revised	3	January	2018
Accepted	12	January	2018

#### Keywords:

Life of rubber materials  
Deterioration  
Stress relaxation  
NR65 natural rubber

### ABSTRACT

Rubber materials are indispensable in various industrial environments. However, it is very difficult to predict the physical properties and life of rubber materials depending on their usage environment. Physical properties begin to deteriorate owing to chemical changes even when rubber materials are not used. Despite this deterioration, they can be used within a range that does not impair safety or performance. In this study, rubber specimens made of NR65 natural rubber were first deteriorated at 80°C for one week and one month, respectively. Next, the stress relaxations of three groups of specimens were observed at various elongation conditions (50%, 100%, and 150%). An inverse power model for predicting life was derived from the experimental results. Finally, life at a relatively low elongation condition (30%) was predicted and validated by comparison.

## 1. 서론

고무재료는 그 고유한 특성에 의해 철도나 차량 등의 다양한 산업에서 대체할 수 없는 재료로 사용되고 있다. 하지만 고무재료는 성분이나 공정, 사용 환경에 의해 물성과 수명의 변화가 큰 폭으로 발생하여 예측이 어렵다. 고무의 기계적 물성 및 수명의 예측은 각 산업분야의 안전에 막대한 영향을 미칠 수 있기에 고무의 물성 및 수명이 다양한 변수에 의해 어떻게 변화하는지를 측정하고 예측하려는 다양한 연구가 진행되고 있다.

고무 재료는 반복 하중 혹은 변형을 받으면 초기의 분자구조의 수정 및 재배치로 인해 강성이 낮아지는 Mullins 효과(Mullins

effect)<sup>[1,2]</sup>를 비롯한 물리적인 요인이나 고온 열화를 비롯한 화학적인 변화 등 다양한 요인에 의해 물성과 수명이 변화한다. 이는 고무 재료의 물성 평가와 수명 평가에 부정적인 영향을 미친다. 이에 고무를 비롯한 폴리머 재료의 물성 및 수명 평가에는 다양한 평가법이 시도 및 사용되고 있다<sup>[3-9]</sup>.

예를 들면 가속 열화 시킨 고무의 경도 변화를 이용하여 수명을 예측하거나 반복 하중이나 변위를 부여하는 등 다양한 평가 방법이 시도되고 있으며 그 중 하나로 일정 변위를 부여하여 시간에 따른 고무의 응력 변화, 즉 응력 완화(stress relaxation)를 이용하여 수명을 측정하는 방법이 있다. 부품의 응력 상태나 연신율에 따라 고무의 수명도 크게 달라지기 때문에 응력 완화를 이용하여 수명을

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

Fax: +82-2-949-1458

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

평가하는 방법은 하중 하에서의 고무의 수명을 평가할 수 있는 방법 중 하나이다.

Lee<sup>[8]</sup> 등은 응력완화를 이용하여 상온에서 NR55 고무재료의 가속조건(고연신율) 수명을 평가하고 이를 이용하여 실제 사용조건과 유사한 저연신율에서의 수명을 예측하고자 하였다. 하지만 Lee 등의 연구에서는 물린스 효과에 의한 영향을 고려하지 않아 초기값이 크게 측정되는 동시에 응력 완화가 물린스 효과를 제거하지 않았을 때보다 급격히 발생하기 때문에 측정된 수명이 실제 사용 수명보다 과소평가되었을 가능성이 높다.

따라서 보다 정확한 평가를 위해서 반복 인장 혹은 압축을 부여하여 물린스 효과에 의한 영향을 낮춰 물성값을 안정시킬 필요가 있다.

고무 재료는 산소, 일광이나 열 등의 조건에 의해 그 속도는 달라질 수 있지만 사용하지 않더라도 화학적인 변화를 통해 열화한다. 하지만 고무 부품에 어느 정도 열화가 발생하였다하더라도 안전성이나 부품의 성능을 해치지 않는 범위 내에서 계속 사용할 수 있다. 다만 열화가 발생한 고무는 기존의 물성과 달라지므로 안전성 및 경제성 확보를 위해서는 열화가 발생한 고무의 수명이나 물성 변화에 대한 예측이 필요하다.

본 연구에서는 철도차량에 주로 사용되는 NR65 천연 고무를 고온 열화시킨 후, 다양한 연신율 조건에서 응력 완화를 관찰하여 가속수명을 평가하였다. 고무의 응력값이 초기 응력값에 비해 일정 이하로 감소하는 시점을 수명으로 정의하고, 응력완화를 이용한 고온열화 고무의 가속 수명을 평가하고 실제 실험결과와 비교하여 고무 재료에 대한 신뢰성과 안전성을 확보하고자 하였다.

## 2. 시험 장비 및 시험 방법

본 연구에서는 고온 열화 고무의 가속 수명 평가를 위해 고무 시편을 80°C에서 각각 1주, 1개월 간 열화시킨 후 응력 완화 시험을 실시하였다.

### 2.1 고무 시편

고무 재료는 Fig. 1에 나타난 것처럼 철도 차량 부상 부품에 사용되는 방진 고무인 천연 고무 NR65(Natural Rubber, Shore hardness 65)의 KS M 6518 규격 아령형 3호 인장 시편을 사용하였다.

Fig. 2는 위와 같이 제작된 NR65 시편의 인장 시험 결과를 응력-변형을 선도로 나타낸 것이다. 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.

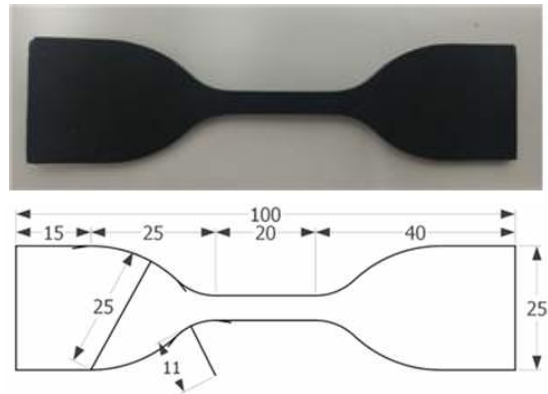


Fig. 1 KS M 6518 dumbbell rubber specimen

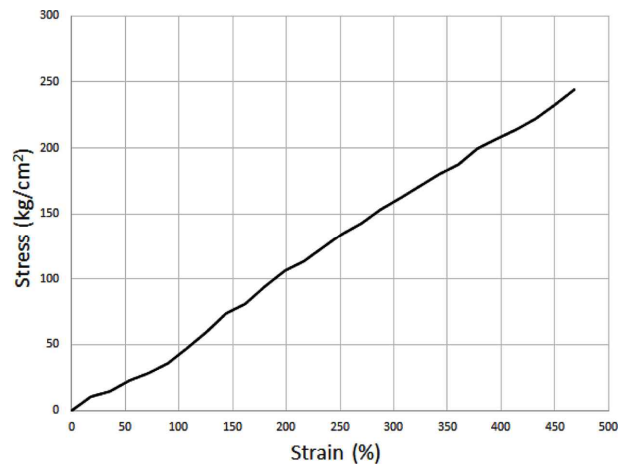


Fig. 2 Stress-strain curve of NR 65 rubber specimen

### 2.2 응력 완화 시험기 제작

고무 재료의 응력 완화 시험을 실시하기 위해 Fig. 3에 나타난 것과 같은 고무 인장 시험기를 제작하였다. 고무 재료는 온도 변화에 민감하므로 온도 변화에 의한 영향을 낮출 수 있도록 상온과 같은 온도의 챔버에 넣어 실험을 진행하였다. 또한 물린스 효과의 영향을 낮추기 위해 실시하는 왕복 이동 등에서도 백래쉬(backlash)와 같은 오차가 발생하지 않도록 볼스크류를 사용하였다. 그리고 스테핑모터를 사용하여 컴퓨터로 제어할 수 있도록 제작하였다.

### 2.3 시험 방법

먼저 가속 수명 평가에 앞서 열화 기간에 따른 응력 완화 곡선의 변화를 확인하기 위해 3종의 고무시편(열화시키지 않은 일반 NR65 고무 시편, 80°C 고온에서 1주간 열화시킨 고무 시편, 80°C 고온에서 1개월 간 열화시킨 고무 시편)에 대해 응력 완화 곡선을 측정하여 열화 기간에 따른 응력 완화의 경향성을 확인하였다.

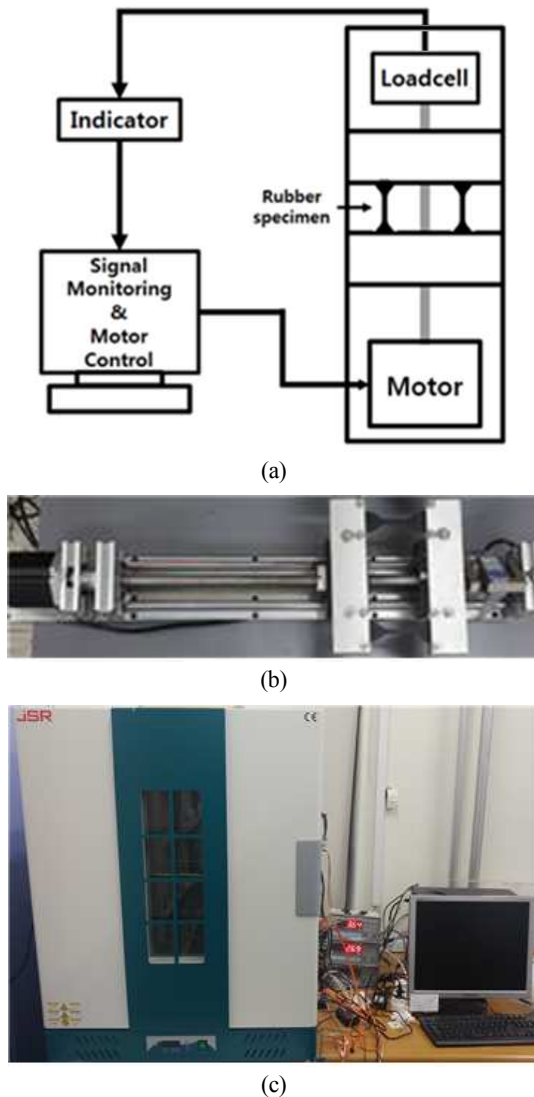


Fig. 3 Stress relaxation tester of rubber specimens: (a) schematic diagram, (b) apparatus to stretch rubber specimens, (c) system set-up

NR65 고무의 열화 시편은 Fig. 1에 나타난 NR65 인장 시편을 상온보다 높은 80°C를 유지하는 항온 챔버에 임의의 시간인 1주, 1달 동안 방치하여 열화 시킨 후, Fig. 2에 나타난 응력 완화 시험기에 장착하여 가속조건인 50%, 100%, 150%의 고연신율을 부여하여 열화 전후의 응력완화 곡선을 약 열흘 간 측정하여 실제사용 조건과 유사한 30%에서의 수명을 예측하고, 30% 연신율의 실제 시험 결과와 비교하였다<sup>[8]</sup>.

모든 조건의 실험에서 물린스 효과(Mullin's effect)에 의한 급격한 물성 변화에 대한 영향을 낮추기 위해 데이터 취득 전 연신율 조건과 같게 5회 왕복시킨 직후 다시 인장하여 응력 완화 측정을 시작하였다<sup>[9]</sup>. 왕복 및 인장 속도는 시편 내부에 열이 발생하지 않도록 충분히 낮은 속도인 0.0167 s<sup>-1</sup>로 부여하였다<sup>[10]</sup>.

### 3. 시험 결과 및 가속 수명 모델

#### 3.1 시험 결과

Fig. 4는 일반 시편과 80°C에서 1주간 열화시킨 시편 그리고 80°C에서 1개월간 열화시킨 시편을 상온에서 5회간 왕복시켰을 때의 응력 변화를 그래프로 나타낸 것이다. 일반 시편에서는 초기 인장 시 최대 피크값이 약 35.2 kgf/cm<sup>2</sup>였으나, 1주 열화 시편에서는 53.35 kgf/cm<sup>2</sup>, 1개월 열화 시편에서는 62.35 kgf/cm<sup>2</sup>까지 증가하여 각각 66%, 77% 높았다. 세 조건 모두 물린스 효과에 의해 왕복 회수가 반복됨에 따라 하중이 점차 감소하였으며 4회째와 5회째에서는 큰 차이를 보이지 않을 정도로 물린스 효과의 영향이 감소하였다.

Fig. 5는 연신율 100% 조건에서 일반 시편과 80°C에서 각각 1주, 1개월간 열화시킨 시편의 응력 완화를 시간에 따른 응력 완화 곡선을 나타낸 그래프이다. 열화가 발생한 고무가 열화하지 않은 일반 고무 시편에 비해 응력 완화가 빠르게 일어났고 이는 열화시킨 시간이 증가함에 따라 응력 완화가 더욱 빠르게 진행되었다.

응력 완화 시험을 통해 고무 재료의 물성 변화를 약 열흘 간 관찰한 결과, Fig. 6에 나타난 바와 같이 초기 응력은 1주 열화 조건에서는 30%, 50%, 100%, 150%에서 각각 12.35 kgf/cm<sup>2</sup>, 20.8 kgf/cm<sup>2</sup>, 39.7 kgf/cm<sup>2</sup>, 57.4 kgf/cm<sup>2</sup>이었고, 1개월 열화 조건에서는 각각 13.3 kgf/cm<sup>2</sup>, 24.95 kgf/cm<sup>2</sup>, 45.5 kgf/cm<sup>2</sup>, 58.65 kgf/cm<sup>2</sup>이었다.

Fig. 7은 초기값 대비 응력을 나타낸 것으로 사용 수명은 초기 응력의 75%의 응력으로 낮아지는데 걸리는 시간으로 설정하였다. 1주 열화 조건에서의 수명은 30%, 50%, 100%, 150%에서 각각 272.66시간, 103.97시간, 22.01시간, 12.69시간이었으며, 1개월간 열화 조건에서의 시편은 각각 19.92시간, 14.19시간, 9.04시간, 7.29시간이었다.

#### 3.2 가속 수명 시험 모델

열화 전 고무에 대한 연신율을 이용한 가속평가에 기존에 적용하였던 역승모델을 사용하였다<sup>[6]</sup>. 역승 모델은 식 (1)로, 이는 식 (2)와 같이 로그 형태로도 나타낼 수 있다.

$$L = Ax^{-k} \tag{1}$$

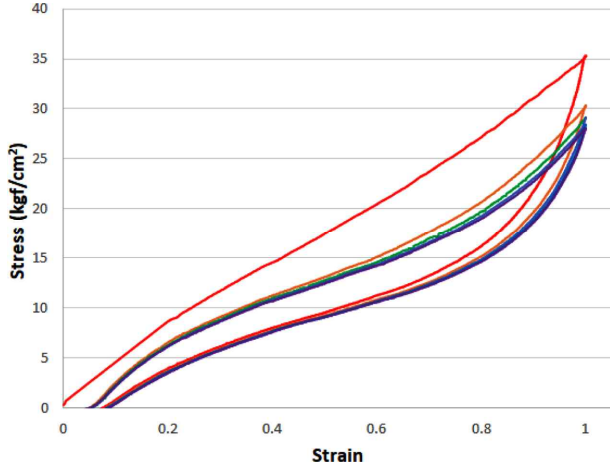
여기서,  $L$  은 사용 수명(min),  $A$  및  $k$  는 상수,  $x$  는 가속 변수이다.

$$\ln(L) = -k \ln(x) + \ln(A) \tag{2}$$

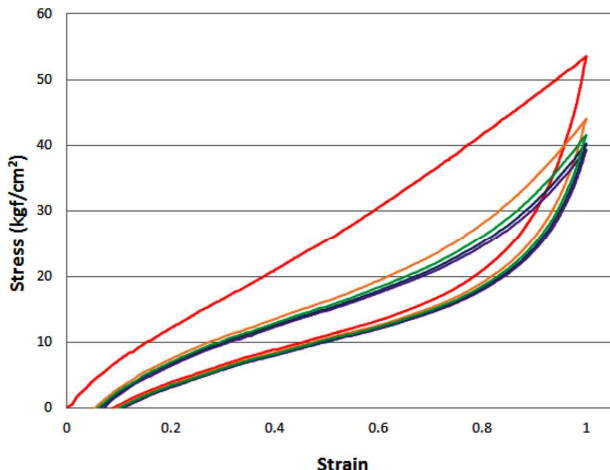
또한 역승모델에서 가속 수명을 통해 단축할 수 있는 시험기간의 정도를 나타내는 가속 계수(acceleration factor)를 식 (3)와 같이 구할 수 있다.

$$AF = \frac{L_{use}}{L_{acc}} = \frac{Ax_{use}^{-k}}{Ax_{acc}^{-k}} = \left( \frac{x_{use}}{x_{acc}} \right)^{-k} \quad (3)$$

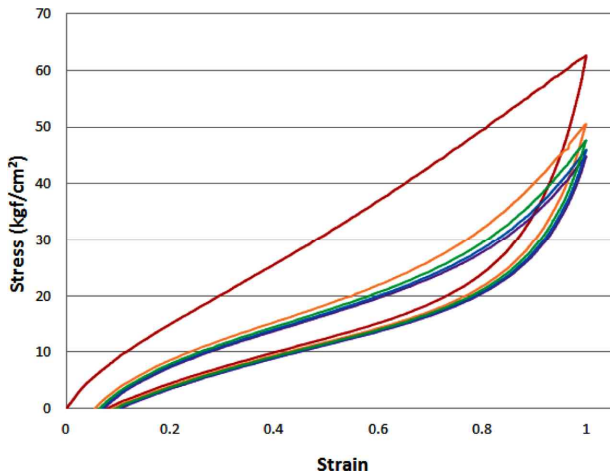
여기서,  $AF$  는 가속계수,  $L_{use}$  는 사용수명(정상조건),  $L_{acc}$  는 사



(a)



(b)



(c)

Fig. 4 Stress softening of NR65 by Mullins effect: (a) normal, (b) deteriorated at 80°C for 1 week, (c) deteriorated at 80°C for 1 month

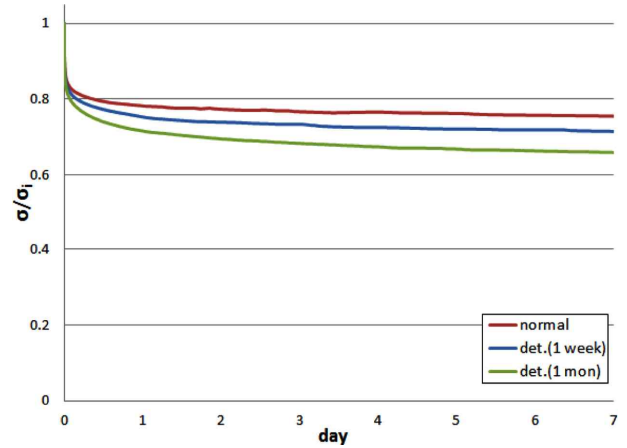
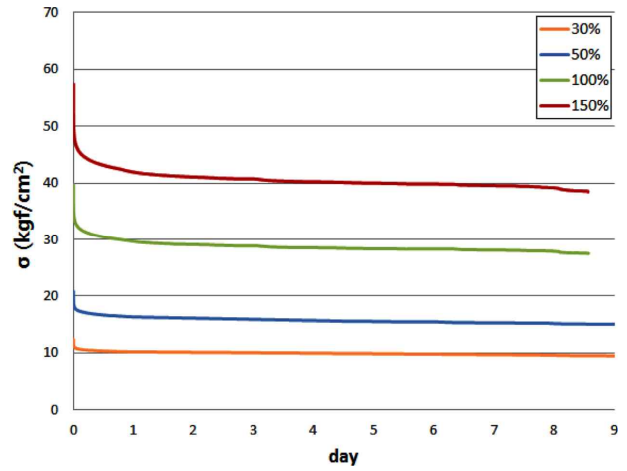
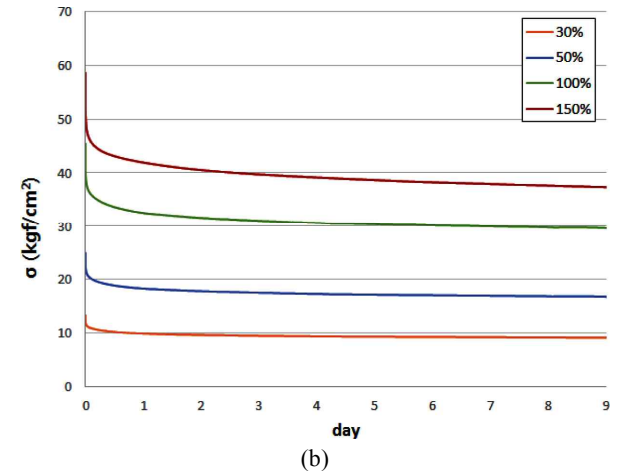


Fig. 5. Stress relaxation of NR65 by deterioration time



(a)



(b)

Fig. 6 Stress relaxation curve of deteriorated NR65: (a) deteriorated at 80°C for 1 week, (b) deteriorated at 80°C for 1 month

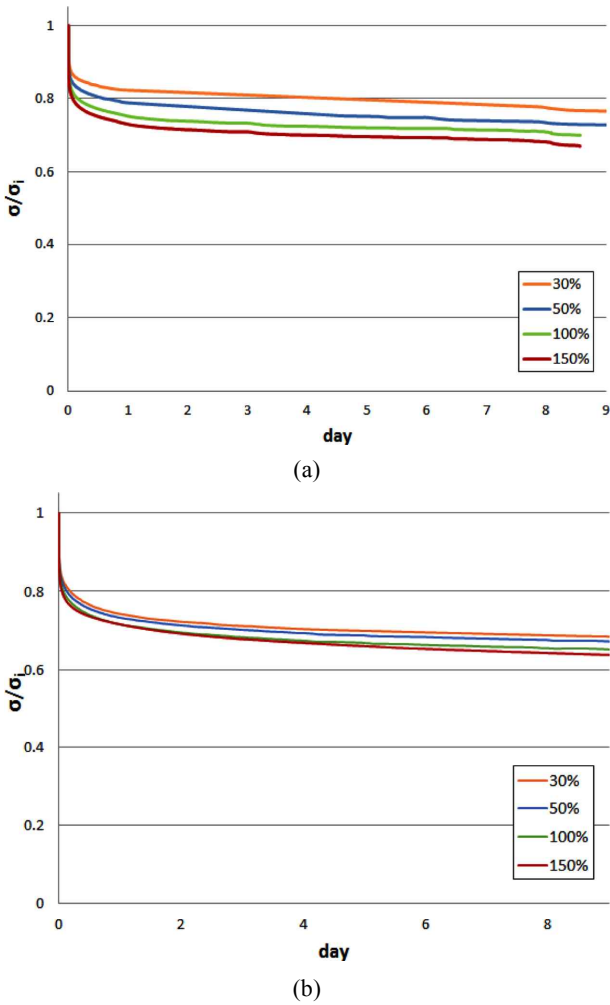


Fig. 7 Normalized stress relaxation curve of deteriorated NR65: (a) deteriorated at 80°C for 1 week, (b) deteriorated at 80°C for 1 month

용수명(가속조건),  $x_{usc}$  는 연신율(정상조건),  $x_{acc}$  는 연신율(가속 조건) 이며  $A$  및  $k$  는 상수 이다.

### 3.3 역승 모델을 이용한 수명 예측 결과

초기 물성 대비 75%에 이르기까지 걸리는 시간을 사용 수명으로 가정하고 부여한 연신율과 실험 결과를 이용하여 역승 모델의 상수  $A$ 와  $k$ 의 값을 최소자승법을 통해 구할 수 있으며 그 값을 Table 1에 나타내었다. Table 1에는 실험 조건의 모든 경우에 따라 얻을 수 있는 수명 예측 식 (2)의 상수값  $k$ 와  $\ln(A)$  그리고 30% 연신율에 대한 예측수명과 실제 수명과의 오차를 나타내었다. 식 (4)와 식 (5) 그리고 Fig. 8의 (a)와 (b)는 각각 1주, 1개월 열화 조건의 50%, 100%, 150%의 수명에 역승모델을 이용하여 연신율에 따른 수명값을 이용하여 작성한 식 및 그래프로 수명-연신율 ( $\ln(L)-\ln(x)$ )의 관계를 나타내고 있으며 상수  $A$ 와  $k$ 는 최소자승법을 이용하여 계산하였다.

Table 1 Life prediction by inverse power model

(a) deteriorated at 80°C for 1 week

elongation	k	ln(A)	lifetime (hour)	error (%)
50% 100%	2.2399	13.407	326.57	19.8%
100% 150%	1.3583	9.3467	112.94	-58.6%
50% 150%	1.9145	12.134	276.55	1.4%
50% 100% 150%	1.9496	12.217	266.67	-2.2%

(b) deteriorated at 80°C for 1 month

Elongation	k	ln(A)	Lifetime (hour)	Error (%)
50% 100%	0.6507	5.1981	19.78	-0.7%
100% 150%	0.5318	4.6505	17.15	-13.9%
50% 150%	0.6068	5.0264	19.35	-2.9%
50% 100% 150%	0.6115	5.0376	19.25	-3.3%

$$\ln(L) = -1.9496 \ln(x) + 12.217 \quad (4)$$

$$\ln(L) = -0.6115 \ln(x) + 5.0376 \quad (5)$$

1주, 1개월 열화 조건 모두 가장 가혹한 두 조건 100%, 150%만을 사용하여 예측했을 때 오차가 각각 -58.6%, -13.9%로 가장 크게 나타났다. 그리고 세 조건을 모두 사용하였을 때 각각 -2.2%, -3.3%로 약간 과소평가하였지만 상대적으로 우수한 예측 결과를 보였다.

식 (4)와 식 (5)를 사용하여 가속 수명 평가를 실시하였을 때 가속계수 AF는 1주 열화 조건에서는 연신율 50%, 100%, 150%에 대하여 각각 2.707, 10.457, 23.052으로, 1개월 열화 조건에서는 각각 1.367, 2.088, 2.675으로 나타났다. 1주 열화 조건이 1개월 열화 조건보다 가속계수가 크게 나왔는데, 이는 1개월 열화 조건이 상대적으로 응력 완화가 빨리 발생하여 사용 수명이 짧아지고 결과적으로  $k$ 값이 감소하여 발생한 것으로 보인다.

또한 1개월 조건의 낮은 가속계수는 예측하고자 하는 사용 조건의 연신율을 설정했던 30% 보다 낮추거나 혹은 가속 조건의 연신율을 50%, 100%, 150%가 아닌 그 이상의 연신율로 설정한다면 더욱 높은 가속 계수를 얻을 수 있을 것이다. 다만 가속 조건을 상



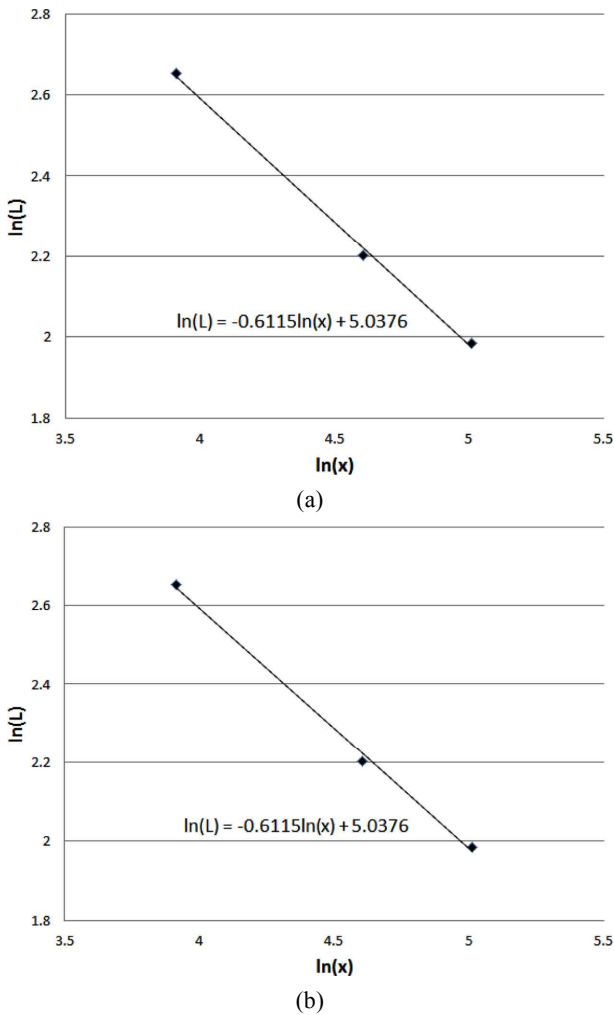


Fig. 8 Inverse power model plot: (a) deteriorated at 80°C for 1 week, (b) deteriorated at 80°C for 1 month

향시켜 더욱 빠른 평가를 실시한다면 오차가 크게 발생할 수 있으므로 오차를 최소화하면서도 가속계수를 높일 수 있는 적절한 가속 조건의 탐색이 필요하다고 생각된다.

본 논문에서는 80°C에서 1주, 1개월 동안 열화한 고무만을 이용하여 연신율을 가속 조건으로 하는 상온에서의 가속 수명 평가를 실시하였다. 하지만 열화 조건의 온도나 기간을 달리한다거나 사용 조건을 상온이 아닌 고온 혹은 저온에서 실험하는 등의 추가적인 수명 평가 및 연구가 필요할 것으로 생각된다.

#### 4. 결론 및 고찰

본 연구에서는 철도 차량의 방진 부품에 사용되는 천연 고무 NR65에 고온 열화가 발생한 상황에서도 수명을 예측할 수 있는지 확인하기 위해 인장 시편을 열화 시켜 응력 완화를 이용하여 수명을 측정하고 가속 수명 시험 평가를 실시하였다.

(1) 고온 열화 시간이 증가할수록 고무 시편이 화학적으로 경화

되어 열화하지 않은 일반 고무 시편에 비해 초기 피크 응력값은 증가하지만 응력 완화 속도는 빨라져 수명이 짧아지는 것으로 관측되었다.

(2) NR65 천연 고무를 1주와 1개월간 열화시켜 초기값의 75%의 물성을 보이는 점을 수명으로 설정하고 연신율 50%, 100%, 150%에서의 수명을 측정하여 30%에서의 수명을 예측한 결과, 각각 266.67, 19.25시간으로 실제 수명인 272.66시간, 19.92시간과 비교하여 상대오차가 -2.2%, -3.3%로 비교적 작게 나타났으며, 다른 연신율 조건에서도 수명 예측이 가능할 것으로 보인다.

(3) 연신율을 가속 조건으로 사용하여 역승모델로 열화 고무의 가속 수명을 평가한 결과, 가속 수명 조건으로 사용한 연신율이 클수록 오차가 크게 발생하는 경향을 보였다. 특히, 100%, 150%만 사용한 조건에서 예측한 수명이 실제 수명과의 오차가 각각 -58.6%, -13.9%로 지나치게 과소평가하였다.

(4) 본 연구를 통해 열화 부여 시간을 달리한 고무에도 상온에서 연신율을 가속조건으로하는 역승모델을 이용한 가속 수명 평가가 큰 오차 없이 적용 가능함을 알 수 있었다. 다만 열화 조건이나 사용 조건 등에 따라 크게 변화하므로 각 조건에 따른 수명 변화에 대해서 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

#### 후 기

이 논문은 국토교통과학기술진흥원에서 시행하는 철도기술연구사업(17RTRP-B084184-04)의 일환으로 수행되었습니다.

#### References

- [1] Mullins, L., 1948, Effect of stretching on the Properties of Rubber, Rubber Chemistry and Technology, 21: 2281-300.
- [2] Mullins, L., 1969, Softening of Rubber by Deformation, Rubber Chemistry and Technology, 42: 1339-362.
- [3] Woo, C. S., Park, H. S., 2008, Useful Lifetime Evaluation of Rubber Component for Elevator Cabin, Proceedings of KSME Autumn Conference, 576-580.
- [4] 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: 739-744.
- [5] Woo, C. S., Park, H. S., Choi, B. I., Choi, J. H., 2010, Evaluation of Rubber Material Properties Considering Perceived Quality Based on Reliability, Proceedings of KSME Autumn Conference, 1139-1145.
- [6] Cui, T., Chao, Y. J., Chen, X. M., Zee Van J. W., 2011, Effect of Water on Life Prediction of Liquid Silicone Rubber Seals in Polymer

- Electrolyte Membrane Fuel Cell, *Journal of Power Sources*, 196 9536-9543.
- [7] Zhou, K., Wang, C. Z., Hu, B., 2015, The Storage Length Evaluation of Rubber Sealing Components With Accelerated Thermal Ageing Tests, *Advanced Materials Research*, 1061-1062 619-625.
- [8] Lee, S.Y., You, J. H., Lee, Y. S., 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.
- [9] Oh, S. H., Lee, S. Y., You, J. H., Kim, H. S., Cheong, S. K., Shin, K. H., 2017, Temperature-Dependant Mullins Effect in Anti-Vibration Rubber for Railway Vehicles, *Journal of the Korean Society of Manufacture and Technology*, 26: 2 193-198.
- [9] Rebouah, M., Chagnon, G., Favier, D., 2013, Anisotropic Modelling of the Mullins Effect and the Residual Strain of Filled Silicone Rubber, In 8th European Conference Constitutive Models for Rubber. Netherland : Taylor & Francis Group, 431-435.