

## 내유성 HNBR 고무의 인장강도 성능에 대한 가속수명예측

김경필<sup>1\*</sup>, 이용석<sup>2</sup>, 여용현<sup>3</sup>

<sup>1</sup>국방기술품질원 자원계획부, <sup>2</sup>전북대학교 화학공학부, <sup>3</sup>국방기술품질원 전투물자센터

## Accelerated Life Prediction on Tensile Strength of Oil Resistance HNBR

Kyung Pil Kim<sup>1\*</sup>, Yong Seok Lee<sup>2</sup>, Yong Heon Yeo<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Resources Planning Division, Defense Agency for Technology and Quality (DTaQ)

<sup>2</sup>Chemistry Engineering Department, Chonbuk National University

<sup>3</sup>Combat Materiel Center, Defense Agency for Technology and Quality (DTaQ)

**요 약** 최근 우주 항공 분야 발전으로 인해 NBR에 대한 관심이 높아지고 있으나, HNBR의 항공용 윤활유 관련 연구는 많지 않고, 특히 가혹인자들에 대한 가속수명 평가는 그렇게 많이 보고되지 않고 있다. 본 연구에서는 항공분야에 사용되는 HNBR(Hydrogenated Acrylonitrile Butadiene Rubber) 제품의 가속수명을 평가하기 위해 성능평가 인자로 인장강도를 채택하고, 성능 노화특성에 영향을 미치는 가속 스트레스 인자를 온도로 정의했다. 가속 스트레스 인자는 온도(60 ℃, 80 ℃, 100 ℃)로 정하여 시간(0 ~ 720시간)에 따른 인장강도 변화를 측정한 결과값으로 결정했다. 가속 조건은 일정 기간 동안 노화된 시편을 오븐에서 꺼내어 24시간 상온에서 방치한 후, 시험편을 KS M 6518에 명시된 기준에 따라 아령형 3호 시편을 제작하여 가속수명 평가의 한 요소인 인장강도를 측정하였다. 아레니우스 모델을 이용하여 얻어진 활성화 에너지 값은 0.895임을 알 수 있고, 형상모수는 1.152이었으며, 20℃에서 항공용 오일에 침지한 HNBR 시편의 인장강도로부터 얻어진 특성수명은 272,256시간, 평균수명(MTTF)는 258,965시간, B10 수명은 38,624시간이었다.

**Abstract** Although the interest in NBR has been increasing due to the recent developments of the aerospace sector, there are few reports on HNBR's aeronautical oil, particularly evaluations of the accelerated life of harsh factors. In this study, the tensile strength was adopted as a performance evaluation factor to evaluate the accelerated life of HNBR used in the aviation field. The accelerated stress factor affecting the performance-aging characteristics was defined as temperature. The acceleration stress factor was determined to be temperature, and the result of measuring the tensile strength change over time. The sample for the acceleration condition was taken out of the oven for a certain period and left at room temperature for 24 hours. The dumbbell type 3 specimens were manufactured according to the standard specified in KS M 6518 and were measured the tensile strength, a factor in accelerated life evaluations. The activation energy was 0.895, and the shape parameter was 1.152 using the Arrhenius model. The characteristic life obtained from the tensile strength of the HNBR specimen immersed in aviation oil at 20°C was 272,256 hours; the average life was 258,965 hours, and the B10 life was 38,624 hours.

**Keywords** : Accelerated Life, HNBR, Tensile Strength, Activation Energy, Minitab

\*Corresponding Author : Kyung Pil Kim(DTaQ)

email: feel0127@dtqa.re.kr

Received October 14, 2020

Accepted November 6, 2020

Revised October 28, 2020

Published November 30, 2020

## 1. 서론

Acrylonitrile Butadiene Rubber(NBR)는 두 가지의 명확한 특징을 가진 고무이다. 분자사슬 중에 이중 결합을 가지고 있어 유황 가황이 가능하나, 이로 인해 내오존성과 산화에 약한 단점을 가지고 있는 것과 아크릴로 나이트릴 함량이 증가함에 따라 내유성을 좋게 하고, 고무의 유리전이온도(Glass Transition Temperature, Tg)를 높인다는 특징을 가진 고무이다. 최근 우주 항공 분야 발전으로 인해 NBR에 대한 관심이 높아지고 있는데 그 중 NBR의 분자사슬 이중결합으로 인한 내산화성과 내오존성 단점 향상시키기 위해 등장한 고무가 HNBR(Hydrogenated Acrylonitrile Butadiene Rubber)이지만, HNBR의 항공용 윤활유 관련 연구는 많지 않고 특히, 가혹인자들에 대한 가속수명 평가는 그렇게 많이 보고되지 않고 있다.

고무 제품의 시험 시간을 단축시킬 목적으로 부품에 가해지는 스트레스의 수준을 사용조건보다 높임으로써 인위적으로 고장시간을 단축시켜 빠른 시간 내에 고무 제품의 수명 예측에 많이 사용되는 것이 가속시험이다. 가속시험의 기본 개념은 특정 성능 저하를 일으키는 인자의 수준을 증가 혹은 가혹하게 하여 고무제품의 수명을 감소시키는 것으로 사용온도를 높게 설정하여 고무부품의 노화속도를 빠르게 하거나 오존농도를 증가시켜 균열이 보다 빠르게 진행되도록 하는 것이 그 예이다.

이러한 가속시험 방법은 비교적 빠른 시간에 제품의 수명을 판단할 수 있다는 장점을 가지고 있는 반면, 예측 오차가 발생할 수 있다는 단점을 항상 가지고 있다. 따라서 이러한 예측 오차를 줄이는 방법이 가속수명의 최대 과재이기도하다. 가속시험을 통하여 얻어진 데이터로 고무제품의 수명을 예측하는 방법에는 아레니우스(Arrhenius) 모델과 WLF(Williams Landel Ferry) 모델이 있으나, 산업계에서는 아레니우스 모델이 가장 많이 사용되고 있다[1]. 아레니우스 모델은 주어진 가속 시험 온도에서 고무제품의 초기 특성값의 변화를 측정한 다음 수명단계 수준 성능값 도달 시점을 수명으로 판단하여 시간-온도의 Master Curve 및 관계식으로 표현된다. 이러한 관계로부터 특정 온도에서 예측 수명을 계산할 수 있으며, 상온에서의 자연노화(Natural Aging)에 의한 수명을 가속시험 결과로 얻어진 데이터를 환산하여 예측할 수 있다[2]. 아레니우스 관계식을 이용해 고무 부품의 노화수명을 예측한 연구는 국내·외에서 많이 보고되고 있는데 국내 연구자들의 연구 결과를 살펴보면, Choi 등은

아레니우스 식을 이용하여 고무소재의 수명평가를 수행하였으며[3], Lee 등은 연료탱크에 장착이 가능하고 내열 및 내유성이 있으며 기체의 팽창에도 견딜 수 있는 탄성을 가진 고무복합체를 개발하였고, 고무층, 보강포, 내유성을 가진 필름과 내열성 접착제로 이루어진 고무복합체가 20 ℃ 기준에서 30년의 수명을 가지는 것을 확인하였고, 400 ℃의 운용시험 후 시편 검사에서 외형 및 열전도도 성능에 이상이 없음을 확인하였다[4]. 또한, Lee 등은 “내열 및 내유성 고무복합체 특성연구”에서 얻어진 고온축진노화에 의한 수명 예측값과 저온축진노화간의 인장강도 변화를 및 신장률 변화를 그리고 부피 변화율, 무게 변화율, 두께 변화율 및 열전도도를 비교 검토하였다[5]. 검토 결과, 요구 한계수명은 모두 만족하였지만, 고온축진노화 결과와 저온축진노화 결과 간 변화율에서 약간의 격차를 보였다. Kim 등은 EPDM(Ethylene-Propylene Diene Monomer) 고무로 만들어진 환기팬용 모터 방진고무 부품의 수명을 예측하기 위해 다양한 온도에서 가속 열 노화 시험을 수행하여 아레니우스 관계식으로부터 방진고무 부품의 수명과 활성화에너지를 평가하는 가속시험을 수행하기도 하였다[6]. 그리고 Park 등은 고무 시편 간 서로 다른 온도에서 인장강도의 영향을 조사하였다[7]. 이와 같이 아레니우스 관계식과 고무시편을 사용한 인장강도 측정은 많은 국내·외 연구자들에 의해 고무 부품의 노화수명 예측에 사용된 바 있어 본 연구에서 해석에 활용해도 무방할 것으로 판단되었다. Table 1은 위의 참고 문헌에서 언급한 노화수명 평가 재료, 분석에 활용한 물리적 특성 값과 해석에 이용한 도구를 다른 인용 논문과 비교 정리한 것이다.

Table 1. The Comparative Study on Rubber Tensile Strength of References

| Reference No. | Test Material | Analysis Property | Simulation Tool |
|---------------|---------------|-------------------|-----------------|
| 3.            | NR            | Tensile Strength  | Arenius Eq      |
| 6.            | EPDM          | Tensile Strength  | Arenius Eq.     |
| 7.            | FKM           | Tensile Strength  | Arenius Eq.     |

본 연구에서는 항공용 고무제품에 사용되는 HNBR의 가속수명 평가를 위하여 성능평가 인자로는 인장강도를 채택하였으며, 성능 노화특성에 영향을 미치는 가속 스트

레스 인자는 온도로 정하였다. 측정된 결과값을 가지고 미니탭에서 형상모수와 활성화에너지를 구하여 가속수명 관계식을 정의하고 이에 따른 특정 사용 조건에서의 저장 수명결과를 도출하였다.

## 2. 실험

### 2.1 연구방법

Fig. 1은 본 연구의 진행 과정을 나타낸 것이다. 본 연구를 위한 실험 재료와 조건을 선정 한 다음, HNBR 재료에 적합한 노화 온도 60 ℃, 80 ℃, 100 ℃에서 노화 촉진 실험을 실시하였다. 온도변화에 따른 노화조건은 60 ℃, 80 ℃, 100 ℃에서 720시간 동안 노화시간을 갖도록 하였으며, 일정 기간 동안 노화된 시편은 오븐에서 꺼내어 24시간 상온에서 방치한 후 시험편을 KS M 6518에 명시된 기준에 따라 아령형 3호 시험편을 제작하여 가속수명 평가의 한 요소인 인장강도를 측정하였다.

이와 같이 획득한 데이터를 가지고 엑셀을 이용하여 아레니우스식에 따라 활성화에너지와 형상모수를 구하여 상온에서의 인장강도 한계 수명을 예측하였다. 또한 획득한 데이터로 미니탭에서 최적의 분포를 구하여 아레니우스 해석을 통해 특성수명, 평균수명, B10 수명을 구하여 엑셀에서 구한 수명 시간들과 비교하여 보았다.

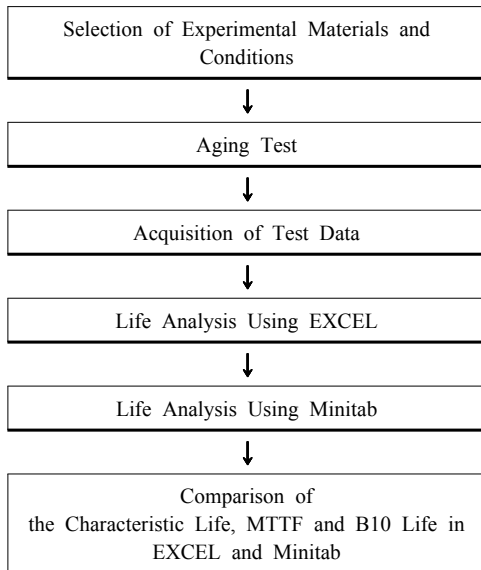


Fig. 1. The Steps in Research Process

#### 2.1.1 재료

HNBR 컴파운드는 Acrylonitrile 함량 28 %이고, 98 % 이상 Hydrogenation된 Nippon Zeon사 HNBR 제품을 사용하였으며, 고무 함량은 45 wt%인 컴파운드를 이용하였다. 충전제는 HAF(High Abrasion Furnace) 카본블랙을 45 phr(Part per Hundred)이용하였고, 가교제로는 유황 0.5 phr와 가교 활성화제로는 산화아연을 5 phr를 사용하였다. 가교촉진제는 MBTS(Dibenzothiazyl Disulfide)와 TETD (Tetraethylthiuram disulfide)를 0.75phr와 1.0phr를 각각 이용하였으며, 노화방지제는 BHT (2,6-di-t-butyl-p-cresol)를 1.5 phr를 사용하였다.

#### 2.1.2 데이터 획득 및 분석

HNBR의 가속수명 평가를 위하여 성능평가 인자로는 인장강도를 채택하였으며, 성능 노화특성에 영향을 미치는 가속 스트레스 인자는 온도로 정하였다. 각 온도 조건에서 각 시간대별 시료 수는 3개이며, 각 온도 조건에서 10개의 시간대에 대하여 인장강도를 측정하여 평균값을 분석에 활용하였다. 이렇게 측정된 결과값을 가지고 지수형 열화모델에 의한 인장강도 고장시간  $\pm 50$  %를 벗어날 때의 고장시간을 구한 다음 미니탭에서 형상모수와 활성화에너지에 대한 가속수명 관계식을 정의하였다. 분석에 이용한 미니탭은 펜실베니아 주립대학교에서 개발하여 미니탭사에서 판매하고 있는 미니탭15를 활용하였다.

Table 2. The Comparative Study on Rubber Tensile Strength of References

| 60 ℃       |                                         | 80 ℃       |                                         | 100 ℃      |                                         |
|------------|-----------------------------------------|------------|-----------------------------------------|------------|-----------------------------------------|
| Time (Hrs) | Tensile Strength (kgf/cm <sup>2</sup> ) | Time (Hrs) | Tensile Strength (kgf/cm <sup>2</sup> ) | Time (Hrs) | Tensile Strength (kgf/cm <sup>2</sup> ) |
| 0          | 226.4                                   | 0          | 226.4                                   | 0          | 226.4                                   |
| 30         | 233.4                                   | 3          | 243.6                                   | 1          | 252.8                                   |
| 60         | 227.5                                   | 7          | 234.7                                   | 3          | 221.4                                   |
| 120        | 221.7                                   | 14         | 226.4                                   | 5          | 227.9                                   |
| 180        | 217.8                                   | 30         | 219.3                                   | 7          | 204.6                                   |
| 240        | 216.4                                   | 60         | 220.2                                   | 14         | 191.1                                   |
| 300        | 232.4                                   | 120        | 159.1                                   | 30         | 202.7                                   |
| 360        | 207.3                                   | 180        | 137.6                                   | 60         | 152.8                                   |
| 450        | 218.7                                   | 240        | 115.2                                   | 180        | 82.0                                    |
| 540        | 214.1                                   | 450        | 61.8                                    | 450        | 32.0                                    |
| 720        | 198.0                                   | 720        | 43.0                                    | 720        | 21.1                                    |

본 연구 대상인 HNBR은 자동차 부품 혹은 광물성 오일에 대한 내유성이 필요한 곳에 많이 사용되는 고무 소재로 가속 온도 노화에 따른 수명을 평가하기 위해 두께 2 mm의 판상고무 형태로 압축 성형한 다음 항공용 오일에 침지하여 시간에 따른 인장강도 변화를 측정하였다. 인장강도는 고무 인장강도 측정 방법인 KS M 6518에 따라 측정하였으며, 미리 지정된 10개의 시간에서 인장강도를 측정한 다음 평균값을 구하였다. Table 2은 HNBR 60 ℃, 80 ℃와 100 ℃에서 3개의 시료에 대하여 10개 시간대에서 측정한 인장강도의 평균값을 나타낸 것이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 고장시간

가속 온도에서 시간에 따른 성능 노화특성(인장강도)의 열화모델은 일반적으로 고무 성능 변화에 대하여 많이 채택되고 있는 지수모델 식 (1)과 (2)를 선정하였으며, 인장강도의 고장기준은 각 고무시편의 초기 인장강도에서  $\pm 50\%$ 가 되는 시점으로 정하였다. 즉 60 ℃, 80 ℃, 100 ℃ 온도에서 시간 경과에 따라 인장강도가  $\pm 50\%$ 가 변화하는 시점을 고장으로 판단했다.

$$y = b \cdot \exp(ax) \quad (1)$$

$$\text{고장시간}(x) = \frac{\ln(y) - \ln(b)}{a} \quad (2)$$

여기서,  $y$ 는 성능 노화특성이며,  $x$ 는 시간,  $a$ 와  $b$ 는 모델 계수이다. 따라서  $y$ 에 성능 노화특성의 고장기준 값을 대입했을 때 얻어지는  $x$ 값이 고장시간(Failure Time)이 된다. 가속 온도에서 성능 노화특성(인장강도) 고장기준으로 예상되는 각 온도별(60 ℃, 80 ℃, 100 ℃) 시간에 따른 고장시간과 모델 계수는 Table 3과 같다.

Table 3. Exponential Function Model Coefficient and Failure Time for HNBR Specimens

| Temperature (℃) | Model Parameter, a | Model Parameter, b | Failure Time (hrs) |
|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 100             | 0.01691560         | 226.4              | 152                |
| 80              | 0.00497669         | 226.4              | 399                |
| 60              | 0.00034610         | 226.4              | 4,299              |

#### 3.2 가속모델 결과

Table 3에서 구한 고장시간을 이용하여 미니탭에서 수명분포의 적합도 검정을 한 결과를 Figure. 2와 Table 4에 나타내었다. Table 4 결과에서 보듯이 AD(Anderson Darling) 값이 60 ℃에서 웨이블 분포가 가장 낮았으며, 80 ℃와 100 ℃에서는 지수 분포의 AD 값이 가장 낮게 나타났으나, 본 가속모델에서는 고무 수명해석에 보다 많이 적용하고 있는 웨이블 분포를 고무 시편의 수명분포로 선정하였다.

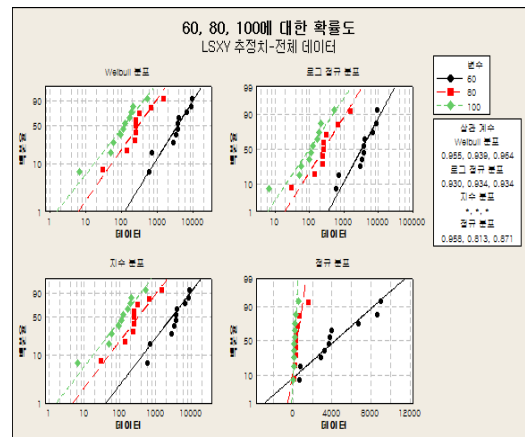


Fig. 2. Evaluation of Tensile Strength of HNBR for Temperature using Minitab(at 60 ℃, 80 ℃ and 100 ℃)

Table 4. Goodness of Fit AD Value of Oil Immersion HNBR Failure Time Distribution

| Specification | Temperature (℃) |       |       |
|---------------|-----------------|-------|-------|
|               | 60              | 80    | 100   |
| Weibull       | <b>1.525</b>    | 1.981 | 1.471 |
| Lognormal     | 1.753           | 1.836 | 1.617 |
| Exponential   | 2.061           | 1.791 | 1.452 |
| Normal        | 1.569           | 2.652 | 2.023 |

고무시편의 가속모델은 실험에 적용된 온도를 가속 스트레스 인자로 사용하므로 앞서 언급한 바와 같이 많은 국내·외 연구자들에 의해 고무 부품의 노화수명 예측에 사용된 바 있는 아레니우스 모델을 선택하였다.

또한, 미니탭을 이용하여 활성화에너지 값과 형상모수를 구하면 다음 Table 5와 같다.

Table 5. Activation Energy Value and Shape Parameter Obtained Using Minitab(Regression Table, 95% Normal CI)

| Variable        | Coef            | Error     | Z     | P    | Lower           | Upper          |
|-----------------|-----------------|-----------|-------|------|-----------------|----------------|
| Intercept       | -22.9053        | 3.16401   | -7.24 | 0.00 | -29.1067        | -16.7040       |
| Temp (A.E)      | <b>0.894779</b> | 0.0958344 | 9.34  | 0.00 | <b>0.706947</b> | <b>1.08261</b> |
| Shape Parameter | <b>1.15217</b>  | 0.165747  | -     | -    | <b>0.869090</b> | <b>1.52745</b> |

Table 5에서 Temp는 활성화에너지 값을 나타내며 0.894779임을 알 수 있고, 형상모수는 1.15217이다. 또한 추정치 95 % 신뢰구간에서 살펴보면 활성화에너지는 0.706947 ~ 1.08261, 형상모수는 0.869090 ~ 1.52745 범위에 있음을 알 수 있다. 즉, 온도 수준 차이에 따라 수명의 차이가 크지 않다는 의미이다.

Table 6은 미니탭과 엑셀을 이용하여 HNBR 시편의 인장강도에 대한 특성수명, 평균수명 그리고 B10 수명을 보여준다. 사용조건(20 ℃) 오일에 침지한 HNBR 시편의 특성수명은 272,256시간이며, 평균수명(MTTF)는 258,965시간, B10 수명은 38,624시간이 된다. 이는 엑셀에서 구한 특성수명 272,454시간과 B10 수명시간 35,705시간과 비교하였을 때 크게 차이나지 않음을 확인할 수 있었다.

Table 6. Comparative of Life Time, MTTF and B10 for Tensile Strength of HNBR Using of Minitab and Excell Tool at 20℃

| Contents                 | Minitap        | Excell         |
|--------------------------|----------------|----------------|
| Characteristic Life(Hrs) | <b>272,256</b> | <b>272,454</b> |
| MTTF(Hrs)                | 258,965        | -              |
| B10(Hrs)                 | <b>38,624</b>  | <b>35,705</b>  |

항공용 제트 엔진오일에 침지한 HNBR 시편의 인장강도 변화에 따른 사용 조건에서의 예상 수명이 크게 나타나는 이유는 Figure. 3에서 보는 바와 같이 HNBR 시편이 항공용 오일에 침지한 다음 60 ℃ 저온 영역에서 보다 80 ℃와 100 ℃ 고온 영역에서의 촉진노화시간에 따른 변화가 크게 나타나기 때문으로 판단된다.

다만 본 해석에서는 이러한 초기 인장강도의 급격한 저하에 대한 어떠한 검토 없이 인장강도가 초기부터 감소했다는 가정 하에서 해석하다보니 나타난 오류도 일정 부분 있을 것으로 판단된다. 따라서 HNBR의 항공용 제

트 엔진오일 침지에 따른 초기 인장강도 감소에 대한 재검토 후 특성수명, 평균수명, B10 수명에 대한 수식화가 필요할 것이다.

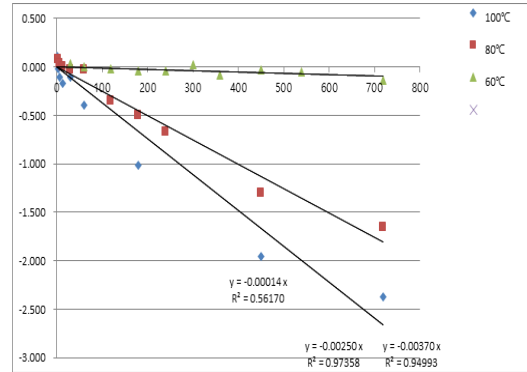


Fig. 3. Tensile Strength Changes by Temperature with Time of HNBR Specimens

## 4. 결론

항공용 고무제품에 사용되는 HNBR의 가속수명 평가를 위하여 성능평가 인자로는 인장강도를 채택하였으며, 가속 스트레스 인자는 온도로 정하여 시간에 따른 인장강도 변화를 측정된 결과값으로 구한 활성화에너지 값은 약 0.895임을 알 수 있고, 형상모수는 약 1.152이다. 또한 추정치 95 % 신뢰구간에서 살펴보면, 활성화에너지는 0.706947 ~ 1.08261, 형상모수는 0.869090 ~ 1.52745 범위에 있음을 알 수 있었다.

이들 활성화에너지와 형상모수를 이용하여 가속모델 관계식을 구하였으며, 사용조건(20 ℃)에서 항공용 오일에 침지한 HNBR 시편의 특성수명은 272,256시간, 평균수명(MTTF)는 258,965시간, B10 수명은 38,624시간임을 확인하였다.

## References

- [1] Brown, R. P., "Physical Testing of Rubber," 3rd, 287 ~ 316, Chapman & Hall, 1996.  
DOI: <https://doi.org/10.1007/978-94-011-0529-3>
- [2] Brown, R. P., "Practical Guide to the Assessment of the Useful life of Rubbers," Rapra Technology, 2001.
- [3] Choi, j. S., Jang, G. S., Sim, G. C., Lee, H. p., "Life Assessment of Natural Rubber using the Arrhenius'

Equation", *Korean Society of Civil Engineers* pp. 3-4, 2016.

- [4] Lee, B. C., Park J. B., Park S. H. and Min S. G., "The study on characteristics of the thermal and oil resistance rubber composite", *Proceedings of the Korean Society of Propulsion Engineers Conference*, pp.1354-1361, 2016.
- [5] Lee, B. C., Park J. B., Park S. H. and Jung, Y. S., "A Comparative Study on the Characteristics of Accelerated aging at Low and High Temperatures of the Fluorocarbon Rubber Composites", *Proceedings of the Korean Society of Propulsion Engineers Conference*, pp. 915-922, 2017.
- [6] Kim, W. D., Kim, W. S., Woo, C. S. and Cho, S. J., "Prediction of Useful Life by Heat Aging of Motor Fan Isolating Rubber," *Elastomers and Composites*, Vol. 37, No. 2, pp. 107~114, 2002.
- [7] Park, B. H., and Go, Y. C., "Temperature Effect on Tensile Strength of Filled Natural Rubber Vulcanizates," *Elastomers and Composites*, Vol. 36, No. 4, pp. 255~261, 2001.

여 용 현(Yong Heon Yeo)

[정회원]



- 2013년 2월 : 부산대학교 유기소재 시스템공학과 (학사)
- 2013년 12월 ~ 현재 : 국방기술품질원 연구원

<관심분야>

품질경영, 섬유공학, 고분자, 신리성, 복합재료

김 경 필(Kyung Pil Kim)

[정회원]



- 2004년 2월 : 부산대학교 대학원 섬유고분자공학 (공학석사)
- 2007년 6월 : ㈜새한(現 도레이첨단소재) 섬유개발실
- 2007년 7월 ~ 현재 : 국방기술품질원 선임연구원

<관심분야>

국방품질경영, 전력지원체계, 고분자, 섬유, 예산

이 용 석(Yong Seok Lee)

[준회원]



- 2019 9월 ~ 현재 : 이스캠 주식회사
- 2020년 3월 ~ 전북대학교 화학공학부 (석사과정)

<관심분야>

고분자화학, 고무, 미니텅