



Non-destructive Evaluation Method for Service Lifetime of Chloroprene Rubber Compound Using Hardness

Kwang-Hwa Park[†], Chan-Gu Lee, Joon-Hyung Park^{*}, and Kyung-Ho Chung^{**}

Reliability Assessment Center, Korea Testing & Research Institute, 98, Gyooyugwon-ro, Gwacheon-si, Gyeonggi-do, Republic of Korea

^{*}HQ of Testing Assessment, Korea Certification & Testing Institute, 1898-35, Wiryeseong-ro, Ipjang-myeon, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do, Republic of Korea

^{**}Department of Polymer Engineering, The University of Suwon, 17 Wauan-gil, Bongdam-eup, Hwaseong-si, Gyeonggi-do, Republic of Korea

(Received August 17, 2021, 1st Revised September 9, 2021, 2nd Revised September 23, 2021, Accepted September 28, 2021)

Abstract: Evaluating service lives of rubber materials at certain temperatures requires a destructive method (typically using elongation at break). In this study, a non-destructive method based on hardness change rate was proposed for evaluating the service life of chloroprene rubber (CR). Compared to the destructive method, this non-destructive method ensures homogeneity of CR specimens and requires a small number of samples. Thermal accelerated degradation test was conducted on the CR specimens at 55, 70, 85, 100, and 125°C, and the tensile strength, elongation at break, and hardness were measured. The results of the experiment were compared to those of the accelerated life evaluation method proposed in this study. Comparing the analyzed lives in the high temperature region (70, 85, 100, and 125°C), the difference between the service lives for the destructive method (using the elongation at break) and non-destructive method (using the hardness) was approximately 0.1 year. Therefore, it was confirmed that the proposed non-destructive evaluation method based on hardness changes can evaluate the actual life of CR under thermally accelerated degradation conditions.

Keywords: thermal accelerated degradation test, arrhenius life-stress model, non-destructive method, hardness, elongation at break

Introduction

클로로프렌 고무(Chloroprene rubber, CR)는 1930년 개발된 이후 가장 많이 사용되어진 합성고무로 내유성, 내화학적, 내열성, 내오존성, 내후성에 우수한 특성을 가지고 있는 고무 소재로 컨베이어벨트, O-링, 개스킷, 호스, 씰, 자동차용 웨더스트립 등에 많이 사용되고 있다. 하지만 CR 고무에 대한 장기 수명을 평가한 연구가 많이 없어 개발부터 사용자에게 필요한 수명 보증을 위한 평가를 수행 하는데 어려움이 있었다. 수명을 평가하는 가장 좋은 방법은 고장(자신의 역할을 수행하지 못하는 시점)이 발생할 때까지 사용하여 실제 수명을 측정하는 것이다.¹ 이러한 평가방법은 장기간의 시간이 필요하고 여러가지 열화 요인이 복합적으로 작용하므로 실제적으로 사용되는 방법은 아니다. 수명을 평가하는 방법으로 가장 많이 사용되고 있는 방법은 열화 요인별로 단기간에 고장을 발생시키는 가속열화수명 평가방법을 사용하고 있다.¹⁻³ 고무 소재의 가속열화수명 평가는 대부분 온도(열)에 의한 열화 요인으

로 평가를 수행하고 있다.³ 특히 CR 고무는 대부분 내열성이 필요한 제품을 만드는데 사용되고 있기 때문에 본 연구에서도 온도에 의한 수명 평가를 수행 하였다. 이제까지 많은 연구에서는 높은 온도에서의 단기간에 마칠 수 있는 가속열화 평가법을 활용하였으나 본 연구에서는 저온 영역을 포함하여 장기간의 가속열화 평가를 통해 고무 소재의 수명을 평가하는 많은 연구자들에게 도움을 주고자 하였다. 그리고 가속열화평가법으로 가장 많이 사용되고 있는 고온에서의 가속수명 평가에 의해 예측된 수명과 실제 저온에서 평가를 통해 얻은 수명을 비교하여 가속열화평가를 통한 예측 수명의 신뢰성을 확보하고자 하였다.⁴⁻⁵

이제까지 많은 국내·외 연구에서 고무 소재의 기본 특성인 인장강도, 파단 시 신장률, 경도의 값을 가지고 온도에 대한 가속수명평가를 수행해 왔으나 최종적으로 수명을 분석하는 경우에는 인장강도와 경도는 많이 활용되지 못하고 파단 시 신장률을 가지고 수명 예측을 한 경우가 많았다.⁶⁻¹² 하지만 고무소재의 파단 시 신장률 변화를 통해 수명 예측을 하는 파괴적 방법에 관한 연구는 실험에 사용되는 시험편의 균질성을 확보해야 하고, 다량의 시험편과 공간을 확보하기 위한 많

[†]Corresponding author E-mail: bable@ktr.or.kr

은 열화 평가 장비가 소요되는 단점들을 가지고 있다. 본 연구는 이러한 파괴적 방법의 단점들을 극복하기 위해 CR 고무의 경도 변화를 이용한 가속수명평가방법을 활용하는 비파괴적 방법에 대하여 제시하고자 한다.

Experimental

1. 가속열화평가 설계

본 연구 목적인 CR 고무의 열 노화 수명 평가를 위하여 사용하고자 하는 실험 소재의 균질성 및 수명 평가를 위한 열 노화 실험 설계가 사전에 필요하다. 우선 장기간의 열 노화 평가를 위하여 사전에 CR 고무 실험 소재에 대한 균질성을 확보하는 것이 가장 중요하다. 만약 균질성을 확보하지 못하면 장기간의 평가 데이터에 대한 신뢰성을 확보하지 못하여 수명 분석의 오류가 발생하기 때문이다.

가속열화평가 방법으로 가장 많이 사용되고 있는 열 노화 실험은 국제 표준인 ISO 188 (Rubber, vulcanized or thermoplastic -- Accelerated ageing and heat resistance tests)⁸에 따라 실시하였으며, 실험 온도는 CR 고무의 최대 사용 온도를 고려하여 저온영역(55°C)부터 고온영역(70°C, 85°C, 100°C, 125°C)으로 온도로 구분하여 각각의 온도에 시험편을 ISO 11346 (Rubber, vulcanized or thermoplastic -- Estimation of life-time and maximum temperature of use)¹¹에서 추천하는 시간별로 가속 열화(또는 노화) 처리를 한 후 16시간 이상 상온에 방치한 후 16시간에서 96시간 이내에 ISO 37 (Rubber, vulcanized or thermoplastic -- Determination of tensile stress-strain properties)⁹의 방법으로 인장시험 및 ISO 48 (Rubber, vulcanized or thermoplastic -- Determination of hardness (hardness between 10 IRHD and 100 IRHD))¹⁰에 나와 있는 방법으로 경도(IRHD)를 각각의 축진 열화 처리 시간대별로 특성값을 측정하는 방법으로 설계하였다.

2. 시험편 준비

Table 1에 CR 배합 조성을 나타내었으며, 여기서 aromatic process oil은 A-2, stearic acid는 ST, *N*-Isopropyl-*N'*-phenyl-1,4-phenylenediamine는 3C, poly(2,2,4-trimethyl-1,2-dihydro-

Table 1. Recipe for CR Compound (CR-60)

Ingredients	Amounts (phr)	Manufacturer (Ltd.)
CR(M-40)	100	Denka Co.
N774(SRF)	60	Birla Carbon Co.
CaCO ₃	100	Kwangsung Chemical Co.
A-2	24	Michang Oil Ind. Co.
MgO	4	POSREC
ST	1	DANSUK
3C	2	Kumho Petrochemical Co.
PA	2	Ouchi Shinko Chemical Ind. Co.
ZnO	5	Hanil Chemical Ind. Co.
NA-22	0.5	Qingdao Chemical Co.
TT	0.5	OCI Co.

quinoline)은 PA, ethylene thiourea은 NA-22, tetramethyl thiuram disulfide는 TT로 표기 하였다. Table 1과 같은 조성으로 제조된 시험편의 IRHD 경도는 60이었고 이를 CR-60으로 표기하였다. 장기간의 열 노화 평가를 위하여 300 × 300 × 2 mm의 Sheet 200매를 준비하였다.

3. 시험편 균질성 확보

제작된 실험용 Sheet간에 병내(시험편 내) 및 병간(시험편 간)의 균질성을 확보하기 위하여 200매 중 랜덤으로 20매를 선택하여 KS M ISO 37의 Die C형 시험편 20개를 채취한 후 인장강도, 파단시 신장률, 경도(IRHD)를 측정하여 시험편의 균질성을 분석하였다. 수명 추정을 위한 가속열화평가는 다량의 시험편이 각각의 온도에서 장기간의 평가가 필요하고, C, 최초 특성값을 정하기 위하여 필수적으로 균질성을 확보해야 한다. 만약 균질성이 확보되지 않으면 장기간의 실험에서 측정된 특성값의 신뢰성을 확보하지 못하기 때문이다. 실질적으로 3번의 Sheet를 제작하였으며 1, 2회에 제작된 Sheet에서는 균질성을 확보하지 못하였고, 사유는 배합 및 프레스 작업 시 동일한 조건(장비, 작업자, 환경)을 확보하지 못하여 발생한 것으로 분석이 되었다.

제작된 Sheet에서 채취한 시험편으로 측정된 파단 시 신장률, 인장강도, 경도값의 분산분석을 수행하여 Tables 2, 3, 4에 각각 나타내었다. 각각의 P-Value 값은 유의수준 0.05보다 크고, F 기각치가 F 보다 큰 것으로 나타나 제작된 Sheet의 병

Table 2. Homogeneity Data of Tensile Strength, CR-60

Source	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	0.26513	4	0.066283	1.359292	0.304964	3.259167
Within Groups	0.4642	3	0.154733	3.173203	0.063577	3.490295
Error	0.58515	12	0.048762			
Total	1.31448	19				

※ P-value is larger than the significance level of 0.05, it can be judged that each data is homogeneous.

Table 3. Homogeneity Data of Elongation at Break, CR-60

Source	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	264.947	4	66.23675	1.314758	0.319529	3.259167
Within Groups	438.5495	3	146.1832	2.901645	0.07866	3.490295
Error	604.553	12	50.37942			
Total	1308.05	19				

※ P-value is larger than the significance level of 0.05, it can be judged that each data is homogeneous.

Table 4. Homogeneity Data of IRHD, CR-60

Source	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	1.497	4	0.37425	1.299855	0.324563	3.259167
Within Groups	2.1775	3	0.725833	2.520984	0.10726	3.490295
Error	3.455	12	0.287917			
Total	7.1295	19				

※ P-value is larger than the significance level of 0.05, it can be judged that each data is homogeneous.

내(Sheet 내) 및 병간(Sheet 간) 모두 균질하다는 것을 확인하였다.

4. 기본 특성값 측정

제작된 시험편의 초기 및 가속열화실험 후 측정된 특성값은 ISO 37과 ISO 48(Rubber, vulcanized or thermoplastic-Determination of hardness (hardness between 10 IRHD and 100 IRHD))⁹⁻¹⁰에 나와 있는 시험방법으로 측정하였다. 인장 시험 속도는 500 mm/min를 적용하였고, gauge length는 25 mm를 적용하였다. 국제고무경도는 시험편의 두께를 10 mm 이상으로 하여 측정하였다.

5. 가속 열 노화 수명 분석 모델 적용

고무 소재의 열화 요인 중에서 가장 많은 열화 요인인 온도에 대하여 수명을 분석하는데 가장 많이 사용되고 있는 아레니우스 방정식(Arrhenius equation)^{5,7,13,14}을 사용하였다. 아레니우스 방정식은 온도와 반응 속도의 관계를 사용하여 수명을 추정할 수 있다.

가속 노화 실험에서 시간에 따라 측정되는 고무의 특성값을 P 라고 하면 식 (1)과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{dP}{dT} = kP, \ln\left[\frac{P}{P_0}\right] = -kt \quad (1)$$

여기서, P 는 실험으로 측정된 특성값, P_0 는 초기값, t 는 시간(time, h), k 는 반응속도정수(reaction, 1/time)이다. 식 (1)에서 반응 속도 정수 k 는 특성값 P 의 노화 반응을 나타내는 정수로 식 (2)로부터 구할 수 있다.

$$K = A \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad (2)$$

식 (2)에서 양변에 로그를 취하면

$$\ln K(T) = \frac{E_A}{RT} + \ln(C) \quad (3)$$

여기서, R 은 반응속도정수, A , C 는 상수, E_A 는 활성화 에너지(activation energy, J/mol), K 는 Boltzmann's constant (8.617×10^{-5} eVK⁻¹), T 는 절대온도(absolute temperature, K)이다. 식 (3)에서 $\ln K(T)$ 는 $\frac{1}{T}$ 와 $\frac{E_A}{R}$ 은 기울기가 선형적인 관계를 알 수 있다. 식 (1)에서 가속 열화 실험에서 시간에 따라 측정되는 고무의 특성값 P 가 측정되는 시간 t 를 수명이라고 하면 측정값의 시간 t (즉 수명 t)는 식 (4)에 의해서 구할 수가 있다.

$$t = \ln\left[\frac{P}{P_0}\right] / k \quad (4)$$

식 (4)에서 수명 t 는 반응속도 정수 관계식인 식 (2)로부터 온도로 표시 될 수 있어 수명에 대한 온도 환산이 가능해진다. 즉, 고무의 특성값 P 로 온도 T_1 에서의 수명 t_1 은 온도 T_2 에서의 수명 t_2 와 같은 것이 되어 이것을 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\ln\left[\frac{t_1}{t_2}\right] = \frac{E_A}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \quad (5)$$

식 (5)에서 보는 것과 같이 시간에 대한 특성값의 변화를 고온에서 가속하여 짧은 시간에 수년 후 즉 장시간의 특성값의 변화의 정도를 추정하는 것이 가능하다. 고무의 노화에 의하

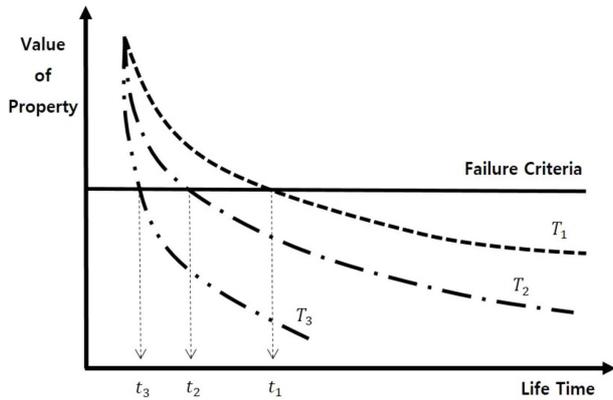


Figure 1. Change in property against time.

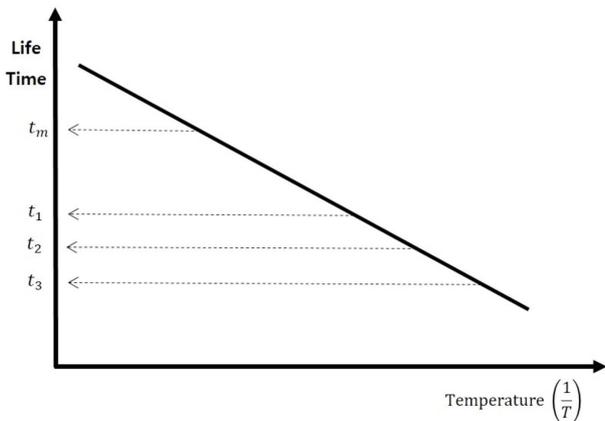


Figure 2. Arrhenius plot (time against temperature).

여 열화가 진행되는 최소의 에너지를 활성화 에너지라고 한다. 활성화 에너지는 각 온도에서의 각각 다른 값을 가지고 있다. 따라서 각 온도별 활성화 에너지를 구하기 위해서는 온도별 고무의 특성 변화값을 측정하여 구해야 한다.

ISO 11346¹¹에서 정하고 있는 일반적인 수명은 초기 특성값의 50% 변화가 이루어지는 시점의 시간으로 정하고 있다. 따라서 각 온도에서 수명을 구하기 위하여 특성값의 변화를 Y축으로 하고, 온도별 변화의 시간을 X축으로 하여 Figure 1로 나타낼 수 있다. Figure 2는 각 온도별 초기 특성값의 50% 변화가 나타나는 시간을 구하여 이때를 각 온도에서의 수명 시간(t_m)으로 정할 수 있다.

Results and Discussion

1. 장기 열 노화 평가 결과

고무 소재의 수명을 평가하는 방법으로 가장 많이 사용되고 있는 국제 표준인 ISO 11346¹¹에서는 초기 특성값의 50% 감소까지의 시간을 측정하는 방법을 사용하고 있다. 본 연구에서는 파단 시 신장률 및 IRHD의 50% 감소까지의 실험을

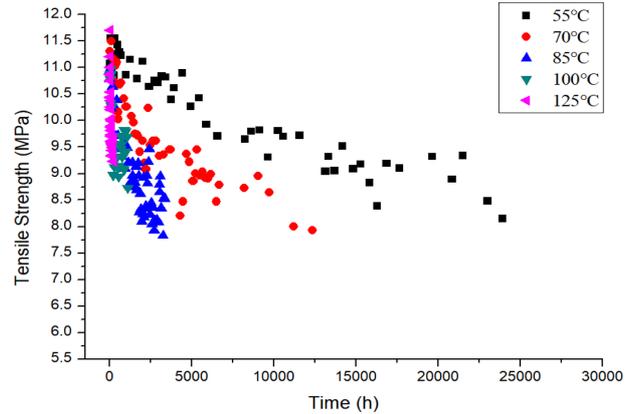


Figure 3. Change of tensile strength.

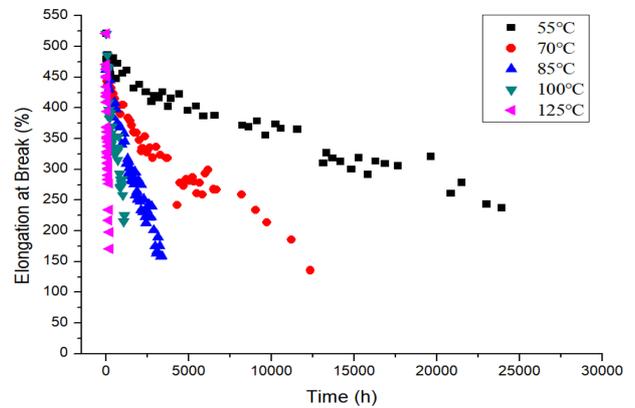


Figure 4. Change of elongation at break.

실시하였으며, 최단 시간은 207시간, 최장 시간은 23,904시간이 수행됐다. ISO 11346¹¹에서 최소한으로 요구하는 수명 평가는 소재의 사용 온도 범위 내에서 최고 온도에서는 최소 100시간, 최저 온도에서 최소 1,000 시간 이상의 데이터를 확보 한 후 그래프의 연장을 통한 분석으로 수명을 평가하는 것을 권장하고 있다.

하지만 본 연구에서는 정확하고 신뢰성이 있는 결과를 확인하기 위하여 파단 시 신장률이 50%까지 감소되는 시간을 23,904 시간에 걸쳐(약 2.8 년) 장기간의 가속 열 노화 평가를 수행하였다. 인장강도, 파단 시 신장률, IRHD를 각각의 온도에서 시간대별로 측정된 결과는 Figures 3, 4, 5와 같다. 파단 시 신장률은 시간이 지남에 따라 감소 되었고, 경도는 증가하는 것을 볼 수 있다. 하지만 인장강도의 경우는 100°C 이상의 고온 영역에서 시간이 지남에 따라 감소하다가 다시 증가하는 경향으로 나타났다.

본 연구 이전에는 고무 소재의 기본적 특성인 인장강도, 파단 시 신장률, 경도값을 가지고 수명을 평가할 때 인장강도는 실험 데이터에서 보이는 경향처럼 ISO 11346¹¹에서 요구하는 초기 특성값의 50% 감소가 발생하는 경향이 적고 오히려 경화에 따라 시간이 경과하면서 다시 증가하는 경향이 많이 발생되어 수명 분석에는 사용되지 못하고 있었다. 또한 경도의

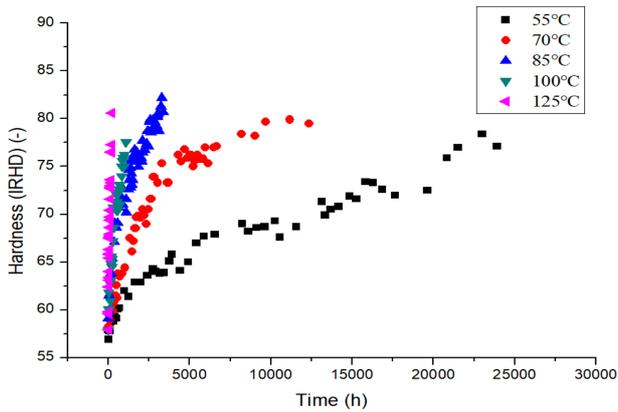


Figure 5. Change of hardness (IRHD).

경우에도 특성값의 감소가 아닌 증가가 발생하여 사용되지 못하고 있었다. 일부 연구자들은 감소의 개념이 아닌 증가의 개념으로 경도값의 변화 정도로 수명을 분석하려는 시도는 있었지만 경도값의 변화 정도를 구하는 식이 파단 시 신장률과 인장강도와는 다르게 국제표준에서 요구하고 있어 파단 시 신장률에서 분석된 수명과 큰 차이를 보여 사용하는데 어려움이 있었다.

따라서 고무 소재의 수명 평가는 국제 표준에서 요구하는 수준에 적합한 파단 시 신장률로 거의 모두 평가하고 있었다. 일부 고무 소재의 수명평가에서 인장강도, 경도의 특성값이 초기값 대비 50% 감소가 아닌 10%, 20%, 30% 등 일정 특성값의 감소 또는 증가로 수명을 평가하는 경우도 있다. 하지만 국제적 표준을 적용한 수명 보증에는 대외적으로 데이터의 신뢰성에 문제가 있기 때문에 많은 활용을 하지 못하고 있다.

2. 시간에 따른 열화량 분석 방법 설정

기존에 사용하던 소재의 열화량 측정 방법은 ISO 11346¹¹에 나와 있는 방법으로 측정하였다. 하지만 고무 소재의 열화

량을 측정하는데 적합한 것으로 가장 많이 사용되어 왔던 방법은 시험편을 파괴시키는 방법을 활용한 파단 시 신장률의 열화량으로 수명을 추정하였다. 이러한 시험편 파괴 방법은 다량의 시험편을 제작해야 하고, 다량의 시험편에 대한 균질성 확보의 어려움 및 가속 열화를 위한 많은 노화 장비를 갖추고 있어야 하는 불편함이 있어 연구자 및 기업들에서 개발한 고무 소재의 수명을 평가하는데 어려움이 있었다.

시험편을 파괴하는 방법인 파단 시 신장률을 가장 많이 사용한 이유는 시간의 흐름에 따라 열화량의 변화 정도가 수명을 분석방법인 ISO 11346¹¹에서 요구하는 열화 모델에 가장 적합 하였기 때문이다. 인장강도는 일정한 시간이 경과하면 열화량이 반대, 또는 유지되는 특성을 보여 사용하지는 못하고 있었고, 비파괴 방법인 경도는 시간에 따른 변화의 정도를 열화량으로 변화시키는 방법이 없어 수명을 추정하는 50%의 감소점을 찾을 수 없어 사용을 하지 못하고 있었다.

본 연구에서는 경도의 변화에 대한 열화량을 측정하는 새로운 식을 사용하여 파괴 방법인 파단 시 신장률의 열화량과 비교하였다. 기존 파괴 방법의 열화량 측정은 초기 값 대비 시간별 열화에 따른 측정값의 변화 또는 감소를 구할 수 있는 식 (6)을 활용하였다.

$$DA_e = \frac{X_t}{X_0} \tag{6}$$

여기서, DA_e 는 열화량(Degradation Amount), X_t 는 열화 후 특성값, X_0 는 열화 전 특성값 이다. 하지만 경도의 열화량은 이제까지 감소 값이 아닌 변화의 정도값으로만 측정되고 있어 식 (6)을 활용하지 못하여 수명을 분석하는데 어려움이 있었다. 즉 변화의 정도로 열화량을 구할 수 없었기 때문에 시험편 제작, 균질성 확보, 공간 절약 등의 장점이 많이 있지만 실제적으로는 활용하지 못하고 있었다. 파단 시 신장률과 인장강도 등은 소재에 따라 고유의 초기값을 가지고 있지만 경도값은 초기값의 범위가 0에서 100 내에서 측정되는 측정 한

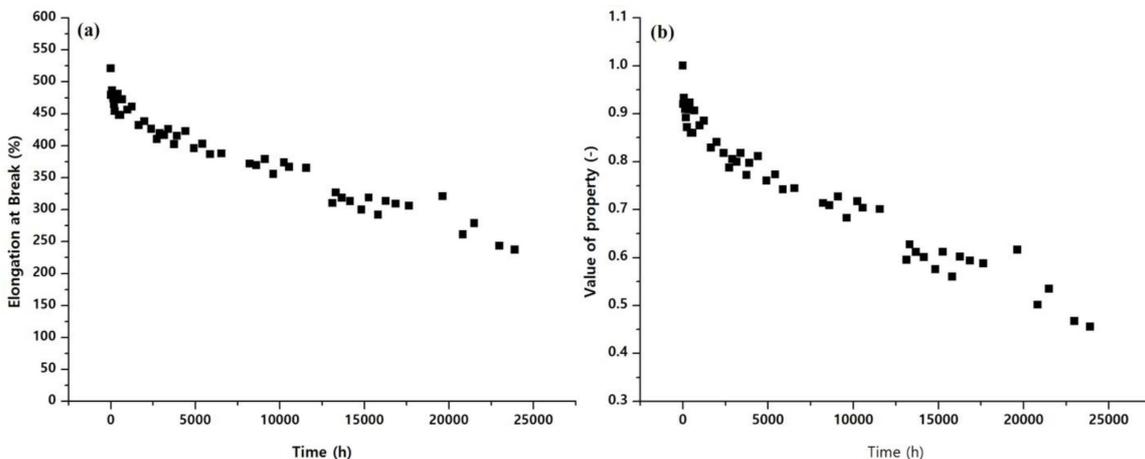


Figure 6. Change in elongation at break against time (at 55°C).

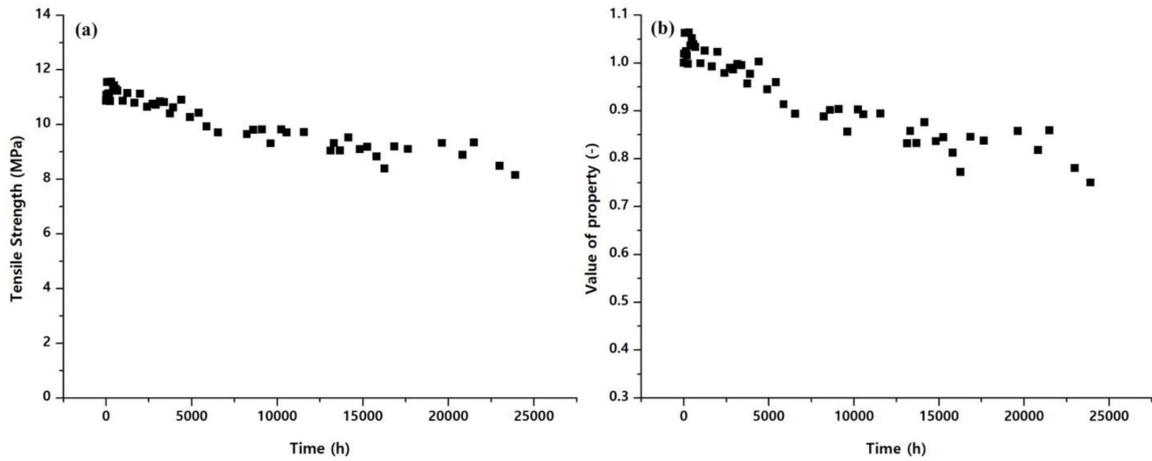


Figure 7. Change in tensile strength against time (at 55°C).

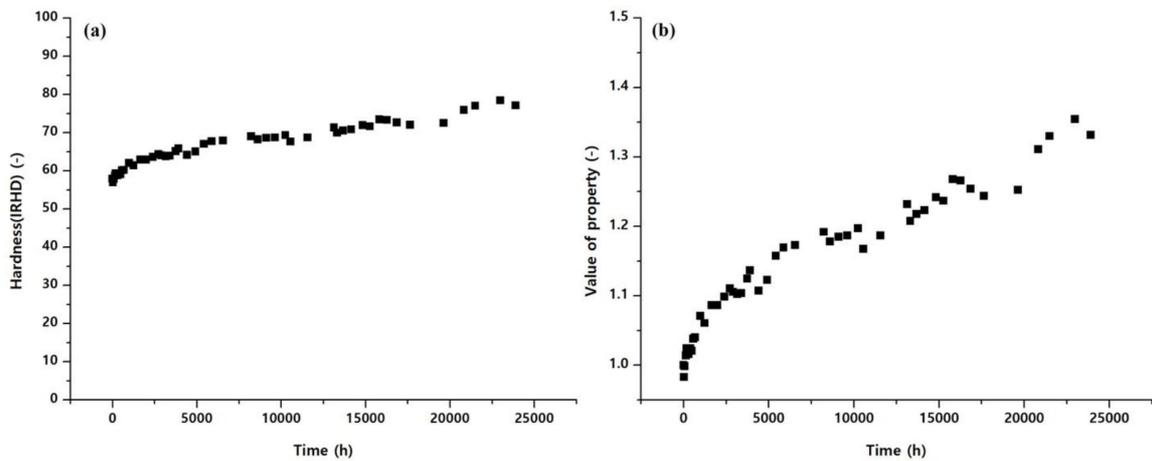


Figure 8. Change in hardness(IRHD) (at 55°C).

계를 가지고 있기 때문에 식 (6)의 방법으로 열화량을 구하는데 한계가 있다. 따라서 경도값 열화의 정도를 측정하기 위해 본 연구에서는 새로운 식 (7)을 적용하여 열화량을 구했다.

$$DA_n = \frac{100 - X_A}{100 - X_0} \tag{7}$$

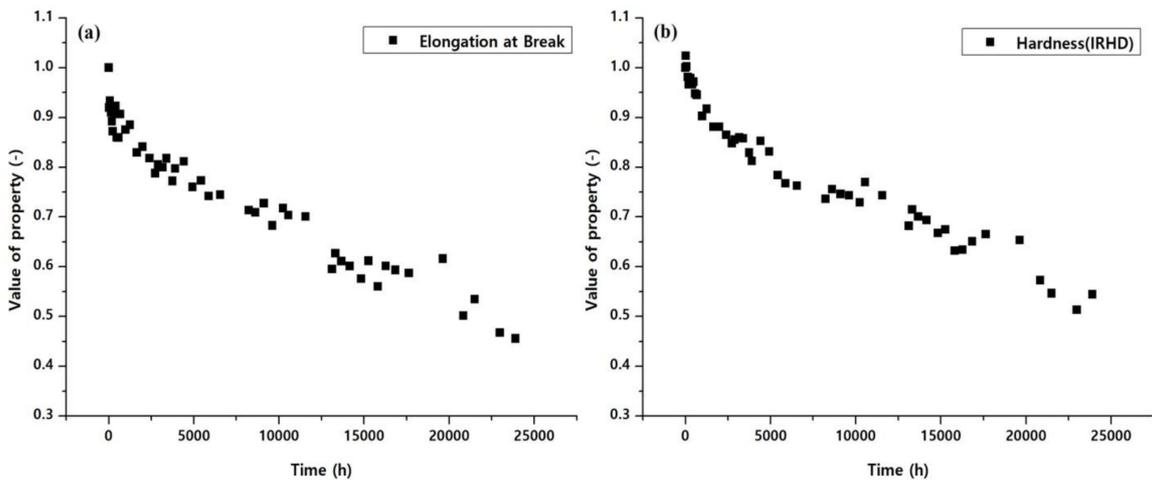


Figure 9. Amount of deterioration in elongation at break and hardness (IRHD).

여기서, DA_n 는 열화량(Degradation Amount), X_n 는 열화 후 특성값, X_0 는 열화 전 특성값이다. Figures 6, 7, 8은 최장 기간 동안 평가한 55°C에서의 파단 시 신장률, 인장강도, 경도의 열 열화 데이터 (a)와 식 (6)을 사용한 열화량(DA_e)을 (b)에 나타내었다.

Figures 6, 7에서 보는 것과 같이 파단시 신장률과 인장강도는 시간이 경과함에 따라 열화량이 감소하는 것으로 나타났다. 하지만 Figure 8에서 보는 것과 같이 경도값 및 열화량은 감소하지 않고 증가하는 것을 알 수 있다. 이제까지 많은 고무 소재의 열화량은 ISO 11346¹¹에서 요구하는 50% 감소 시점이 파단 시 신장률에서 발생될 때 인장강도의 감소가 충분히 나타나지 않는 경우가 많고 오히려 감소를 하다가 소재의 열에 의한 경화가 발생되어 시간의 경과에 따라 다시 증가가 발생하는 경우가 많았다. 또한 경도는 처음부터 증가하는 경향을 보여 많은 연구자들은 파단 시 신장률을 가지고 수명을 연구하였다.

하지만 본 연구에서는 비파괴 방법인 경도값의 열화량을 감소로 나타낼 수 있는 식 (7)을 도입하여 열화량을 분석한 결과, 식 (6)을 활용한 파단 시 신장률의 열화량(Figure 9a)과 식 (7)을 활용한 경도의 열화량(Figure 9b)에서 보는 것과 같이 두 분석값의 열화량이 거의 유사한 패턴 (Pattern)을 보이는 것을 확인 할 수 있었다.

3. 각 온도에서의 열화 패턴 분석 결과

파단 시 신장률, 인장강도는 식 (6)을 적용하고 및 경도는 식 (7)을 적용하여 열화 패턴을 각각의 실험 온도에 대하여 종합적으로 분석해 본 결과는 Figures 10, 11, 12와 같다. 파단 시 신장률과 경도는 ISO 11346¹¹에 요구하는 초기값의 50% 감소가 나타났지만, 인장강도는 최대 30.1% 감소하였고 85°C 이상의 온도에서는 일정 시간 후에는 오히려 증가하는 경향이 나타났다. 따라서 인장강도의 감소값으로 열화 수명을 평가하는 것은 적합하지 않다고 판단하여 수명 분석을 제외하였다.

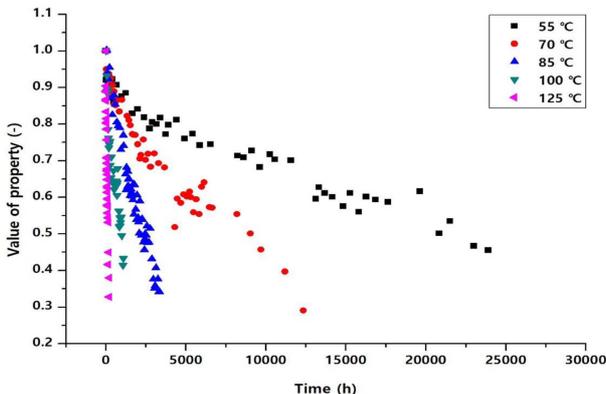


Figure 10. Change in elongation at break against time (total).

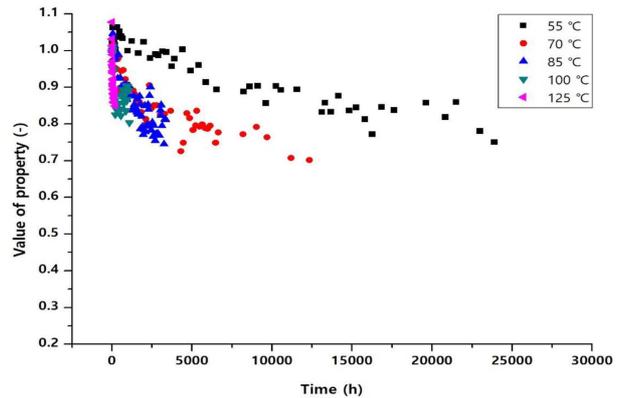


Figure 11. Change in tensile strength against time (total).

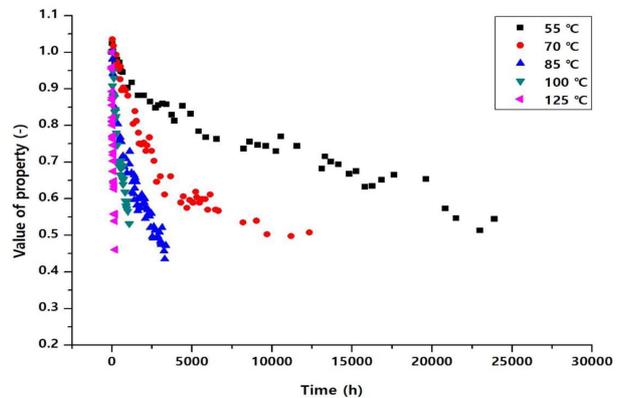


Figure 12. Change in hardness(IRHD) against time (total).

4. 사용 수명 분석

파단 시 신장률과 경도에 대한 성능 열화 모형의 적합도를 분석하기 위해 가속열화평가 분석 프로그램인 ALTA software¹²을 활용하였다. ALTA software의 degradation model wizard를 활용하여 모델식을 분석한 결과, 파단시 신장률과 경도를 지수(exponential) 모델로 분석하는 경우 1순위로 나왔다.

가속열화수명의 열화 모형을 Figures 13, 14에서 보는 것과 같이 지수 모형을 활용하여 시간(X축)과 열화량(Y축)으로 하여 고장 판단 기준을 초기 특성값의 50% 감소되는 지점으로 설정하여 열화 모델을 Plot 하였다.

Figures 13, 14에서 보는 것과 같이 고장 판단 기준(수명 기준)을 초기값의 50% 감소가 되는 지점으로 설정하였으며 파단 시 신장률과 경도는 critical point가 50% 감소까지 열화가 이루어졌으나 인장강도는 50% 감소까지 열화가 진행되지 않아 앞서 언급한 바와 같이 본 연구에서는 많은 연구자들이 사용한 외삽법(Extrapolation)을 사용하지 않고 실제 고장 수명을 판단을 할 수 있는 50% 감소값을 가지고 수명을 평가하기 위해서 본 연구에서는 제외하였다. 따라서 실제 고장 판단 기준인 50% 감소가 발생된 지점을 가지고 ALTA software¹²로 분석된 고장 시간을 Table 5에 나타내었다.

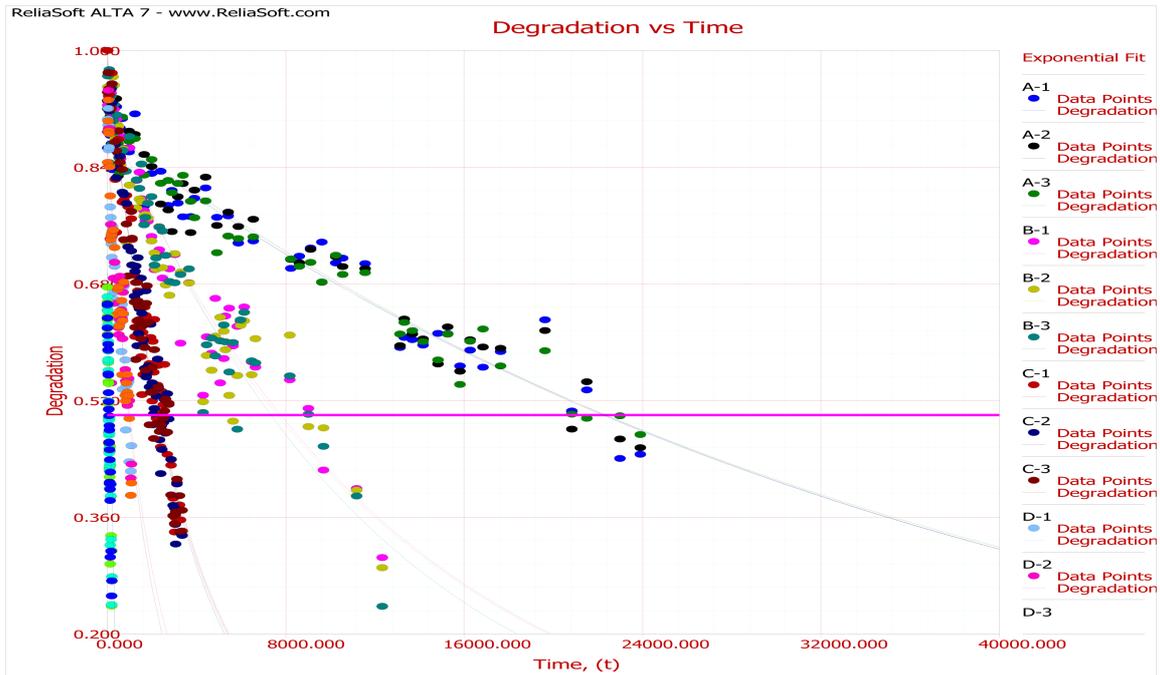


Figure 13. Elongation degradation graph over time.



Figure 14. Hardness(IRHD) degradation graph over time.

Table 5. Failure Time Prediction Results

Temperature(°C)	Time to failure (h)	
	Elongation at break	Hardness(IRHD)
55	22 290	26 751
70	7 581	8 997
85	2 295	2 754
100	964	1 186
125	74	210

온도에 대한 열화 수명을 평가하는데 가장 적합한 관계식인 아레니우스 방정식을 적용하여 ALTA software¹²를 활용하여 수명의 분포에 대한 적합성을 평가 한 결과는 Figures 15, 16과 같다.

파단 시 신장률과 경도에 대한 열화 수명 분포의 적합을 검토한 결과는 두 특성 모두 수명 분포가 와이블 분포(Weibull Distribution)⁶를 따르는 것으로 분석되었다. 따라서 수명 분포

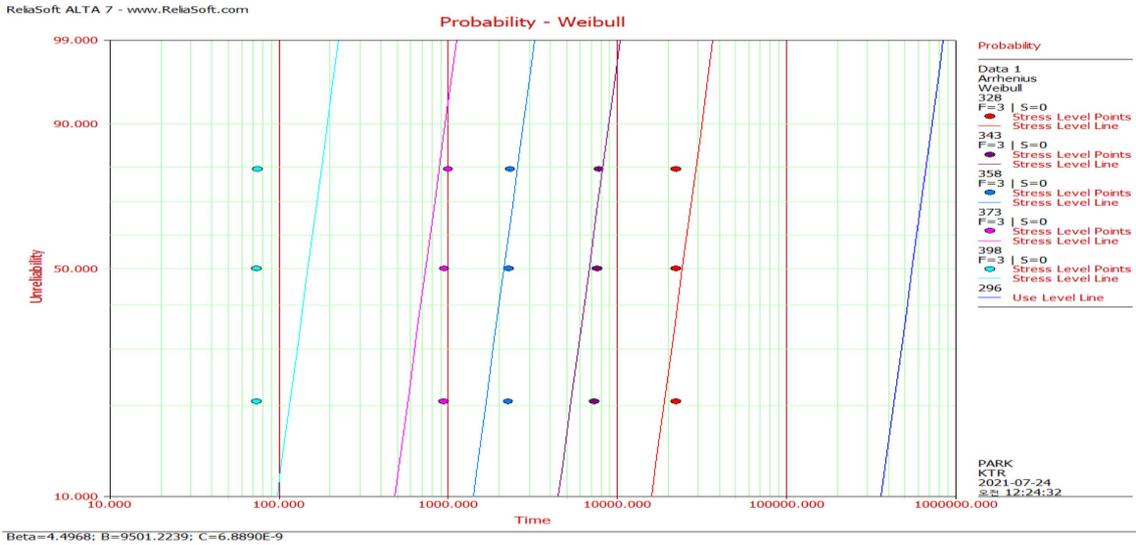


Figure 15. Consideration of distribution suitability(elongation at break).

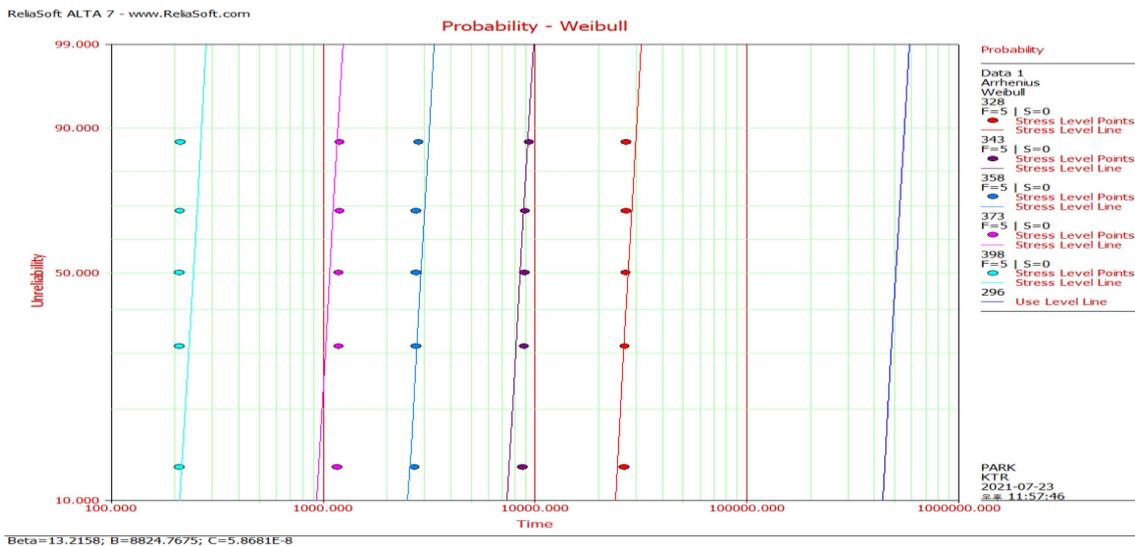


Figure 16. Consideration of distribution suitability(hardness(IRHD)).

가 와이블 분포를 따르는 온도와 수명에 대한 관계적인 아레니우스 Plot을 한 각각의 결과는 Figures 17, 18과 같이 나타났다.

5. 사용 수명 분석 결과

파단 시 신장률 및 경도 특성 모두 수명분포 적합성 평가 결과 와이블 분포를 따르므로 와이블 분포에 따른 아레니우스 Plot을 실시한 결과이며 와이블 분포의 특성 파라미터 (Characteristic parameter)인 형상 모수(Shape parameter)가 ALTA software¹²로 분석한 결과 파단 시 신장률의 경우는 4.4, 경도의 경우는 13.2로 나타났다. 이는 그래프의 분포도에서도 확인할 수 있듯이 형상 모수가 클수록 고장 발생이 동일시간

대에 일괄적으로 발생하는 것을 의미한다. 즉, 파단 시 신장률의 경우는 분포도가 넓은 반면 경도의 분포도는 매우 좁게 형성되어 있으며 이를 형상모수 값으로 표현할 수 있는 것이다.

파단 시 신장률과 경도에 대한 수명 분석을 통해 얻어진 결과를 가지고 신뢰수준 95%에서 B_{50} 에서의 사용 온도별 수명을 예측한 결과는 Table 6과 같다. 단 실험 온도인 55°C를 제외한 결과이다. 제외한 이유는 측정된 열화 데이터를 가지고 70, 85, 100, 125°C에서의 분석된 55°C의 수명과 실제 55°C에서 측정된 수명을 비교하기 위해서다.

Table 6에서 보는 것과 같이 실험 온도인 70, 85, 100, 125°C의 열화데이터를 가지고 분석한 수명은 55°C에서는 파단 시 신장률이 2.42년, 경도는 2.95년으로 분석되었고, 40°C에서는

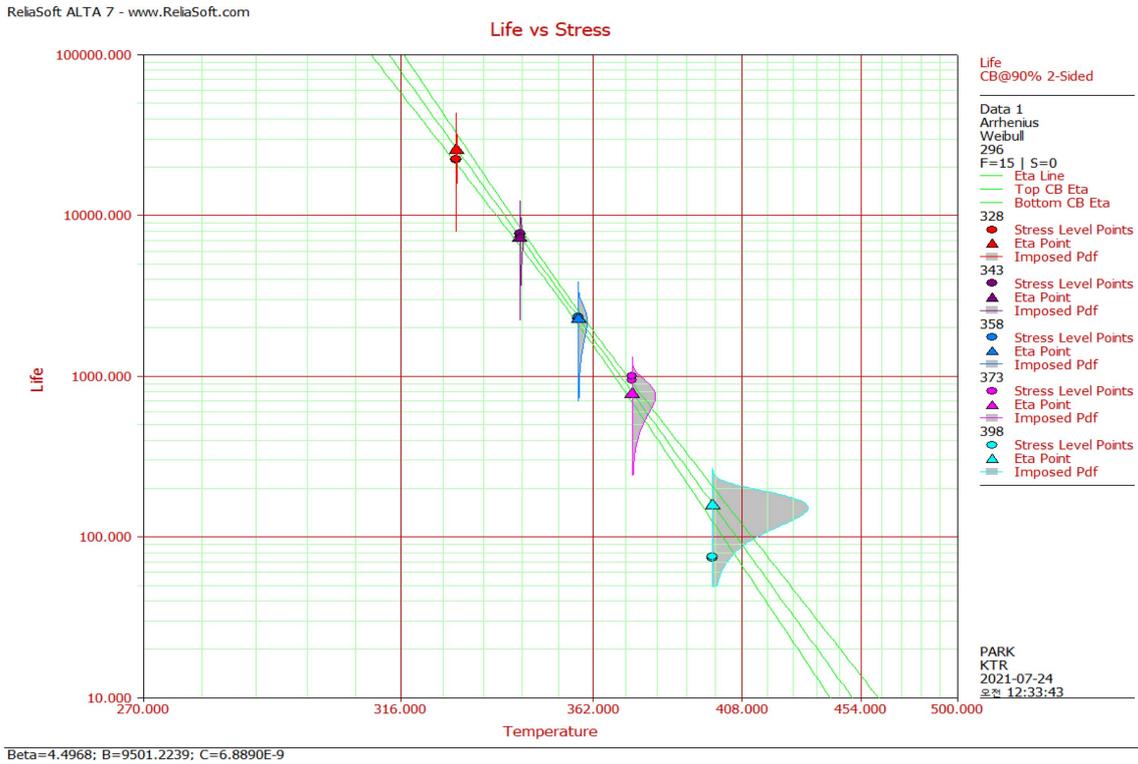


Figure 17. Arrhenius plot of elongation at break.



Figure 18. Arrhenius plot of hardness(IRHD).

파단 시 신장률은 11.34년, 경도는 11.12년으로 분석되었고, 30°C에서는 파단 시 신장률은 34.61년, 경도는 28.95년으로 분

석 되었다. 사용 온도에 대한 분석된 수명은 Figure 19와 같다. Figure 19에 나타난 바와 같이 사용 수명을 분석 한 결과 파

Table 6. Life Time Prediction

Confidence Level : 95 %					
Temperature	Percentile	Elongation		Hardness(IRHD)	
		hour	year	hour	year
30	50	303 170	34.61	253 620	28.95
35	50	171 960	19.63	155 950	17.80
40	50	99 317	11.34	97 396	11.12
45	50	58 361	6.66	61 733	7.05
50	50	34 863	3.98	39 685	4.53
55	50	21 156	2.42	25 857	2.95
60	50	13 032	1.49	17 066	1.95

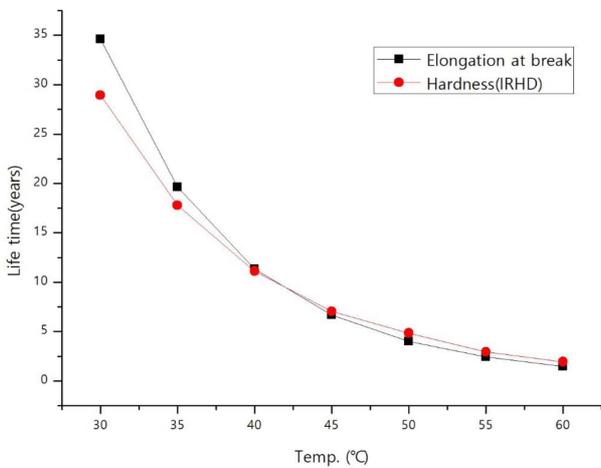


Figure 19. Life time with the temperature.

Table 7. Lifetime Comparison

Temp.	Elongation at break		Hardness(IRHD)	
	Measurement Life (Years)	Prediction Life (Years)	Measurement Life (Years)	Prediction Life (Years)
55°C	2.5	2.4	3.1	3.0

단 시 신장률과 경도의 사용 수명이 사용 온도가 낮을수록 차이가 커지는 것을 볼 수 있었으나, 40°C 이상의 온도에서는 거의 유사한 것으로 나타났다. 분석된 사용 수명은 실제 실험을 실시한 55°C를 제외한 결과이다. 하지만 본 연구에서는 실험 온도를 55°C에서도 실시 하였기 때문에 위 결과와 실제 55°C에서 측정된 B₅₀ 수명과 비교를 통해서 가속 수명 실험을 통한 수명 분석의 정확도를 평가하고자 하였다. 위에서 분석된 결과에서 55°C에서의 분석한 수명과 실제 측정된 수명과 비교한 결과는 Table 7에 나타나 있다.

실험 온도인 125°C, 100°C, 85°C, 70°C에서 가속수명평가를 수행 결과를 가지고 예측된 사용 수명 결과와 55°C에서 실제 측정된 수명을 비교한 결과 약 0.1년(1,000시간)의 차이로 거의 유사하게 나타나는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서 수행한 열화 수명 평가 결과는 가속성이 성립되면서 정

확한 평가가 수행되었다고 볼 수 있다.

본 연구에서 중점적으로 보고자 하였던 파괴 방법과 비파괴 방법에 의한 수명을 평가 한 결과는 Tables 3, 4에서 보는 것과 같이 본 연구에서 제한한 식 (7)을 적용하여 파단 시 신장률과 비교한 정도의 수명 모두 거의 유사한 수명을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다.

Conclusions

본 연구에서는 고무 소재의 열화 스트레스 중 가장 많은 영향을 차지하는 온도에 대하여 수명을 평가하였다. 많은 연구자들이 고무 소재의 수명을 평가하면서 가장 많이 사용하고 있는 파단 시 신장률에 대한 문제점으로 대량의 실험 시료를 준비해야 하고, 실험 시료의 신뢰성을 위한 균질성 확보의 어려움, 그리고 대량의 실험 시료에 의한 실험 공간 확보(열화 장비)가 필수적으로 이루어져야 했었다. 따라서 연구자들은 일정 규모의 연구 공간과 장비를 확보하는데 큰 어려움이 있어 개발되는 고무 소재의 열화 수명을 평가한 데이터 확보가 충분히 이루어지지 않고 있었던 것이 현실이다. 또한 파단 시 신장률을 측정하는 방법이 파괴적 방법을 활용하는데 있어 금속 같은 소재와 비교하였을 때 고무 소재가 가지고 있는 가황 조건, 제작 장비, 제작자 등의 이유로 발생하는 균질성 확보가 가장 큰 문제가 되어 수명을 평가하고 분석한 결과에 대한 신뢰성을 확보에 어려움이 있었다.

이러한 문제점을 극복하기 위한 가장 좋은 방법은 비파괴 방법인 경도를 가지고 측정하는 것이다. 소량 및 균질한 실험 시료, 적은 공간 확보 등으로 가장 좋은 방법으로 판단된다. 본 연구에서 평가한 결과를 보면 파단 시 신장률 측정법인 파괴 방법과 비파괴 방법인 경도에서 측정 및 분석 되는 수명의 결과가 유사하게 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과는 향후 고무 소재의 가속 열화 수명을 평가하는데 있어 공간적, 비용적 측면에서 많은 도움이 될 것으로 판단된다. 또한 본 연구를 통하여 고온에서의 가속 열 열화 평가를 수행하여 분석된 예측 수명이 저온 영역에서의 실제 수명과

거의 유사한 결과를 나타나는 것을 확인 할 수 있었다.

향후 더 많은 연구가 필요하겠지만 본 연구에서는 기존에 사용하고 있는 파괴 방법 대신 공간성 및 효율성이 높은 비 파괴 방법을 활용한 고온 영역의 가속 열 열화 평가를 수행하여 수명을 예측하는 방법을 제안하였다.

Acknowledgements

이 조사 연구는 산업통상자원부의 가속수명평가법 개발에 대한 연구 지원으로 수행되었기에 감사 드립니다.

References

1. P. Y. Le Gac, V. Le Saux, M. Paris, and Y. Marco, "Ageing mechanism and mechanical degradation behaviour of poly-chloroprene rubber in a marine environment: Comparison of accelerated ageing and long term exposure", *Polym. Degrad. Stab.*, **97**, 288 (2012).
2. Y. Itoh, H. Gu, K. Satoh, and Y. Kutsuna, "Experimental investigation on ageing behaviors of rubbers used for bridge bearings", *J. Civ. Eng.*, **62**, 176 (2006).
3. H. Sameshima, K. Mitsuhashi, and S. Suga, "Correlation and acceleration of a Geer oven test to natural exposure", *Polym. Tes.*, **24**, 346 (2005).
4. D. H. Stamatis, "Failure Mode and Effect Analysis : FMEA from theory to execution", pp. 125-151, American Society for Quality, Quality Press, Milwaukee, 2003.
5. W. B. Nelson, "Accelerated Testing : Statistical Models, Test Plans and Data Analysis", pp. 167-229, John Wiley & Sons, New Jersey, 2004.
6. Accelerated Life Testing Analysis, www.weibull.com.
7. J. Wise, K. T. Gillen, and R. L. Clough, "An ultrasensitive technique for testing the Arrhenius extrapolation assumption for thermally aged elastomers", *Polym. Degrad. Stab.*, **49**, 403 (1995).
8. ISO 188:2011, Rubber, vulcanized or thermoplastic -- Accelerated ageing and heat resistance tests.
9. ISO 37:2017, Rubber, vulcanized or thermoplastic -- Determination of tensile stress-strain properties.
10. ISO 48:2010, Rubber, vulcanized or thermoplastic -- Determination of hardness (hardness between 10 IRHD and 100 IRHD).
11. ISO 11346:2014, Rubber, vulcanized or thermoplastic -- Estimation of life-time and maximum temperature of use.
12. ReliaSoft, "Accelerated Life Testing Reference : ReliaSoft's ALTA version 7", ReliaSoft Pub., 2010.
13. D. Sung and S. Hong, "A simple method to assess replacement period of polyurethane railpad in urban railway", *Const. and Buil. Mater.*, **248**, 118607 (2020).
14. D. Y. Sung and K. H. Park, "Evaluation of the degradation trend of the polyurethane resilient pad in the rail fastening system by multi-stress accelerated degradation test", *J. Kor. Soci. Rail.*, **16**, 466 (2013).