

선형저밀도 폴리에틸렌 튜빙의 파손 메커니즘과 장기 정수압 거동

원종일 · 정유경 · 신세문 · 최길영[†]

한국화학연구원 신뢰성평가센터

(2008년 4월 18일 접수, 2008년 6월 25일 수정, 2008년 7월 29일 채택)

Failure Mechanism and Long-Term Hydrostatic Behavior of Linear Low Density Polyethylene Tubing

Jong-Il Weon, Yu-Kyoung Chung, Sei-Moon Shin, and Kil-Yeong Choi[†]

Reliability Assessment Center for Chemical Materials,

Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

(Received April 18, 2008; Revised June 25, 2008; Accepted July 29, 2008)

초록: 정수압 상태의 선형저밀도 폴리에틸렌 튜빙의 파손 메커니즘과 파손 모폴로지를 연구하였다. 비디오현미경과 주사전자현미경을 이용한 관찰 결과, 선형저밀도 폴리에틸렌 튜빙의 파손모드는 내면에서 외면으로 진전되는 크랙을 수반하는 취성파괴임을 확인하였다. 또한 산화유발시간과 적외선분광분석을 통하여, 파손된 선형저밀도 폴리에틸렌 튜빙의 단면상에 열화에 의한 발열 피크와 카르보닐 피크의 증가를 관찰하였다. 열 가속에 의한 응력과 수명특성 사이의 관계를 고려한 선형저밀도 폴리에틸렌 튜빙의 가속수명시험법 및 시험장치를 개발하였다. 선형저밀도 폴리에틸렌 튜빙의 장기 정수압 상태의 수명을 예측하기 위해 아레니우스 모델과 와이블 분포를 적용한 통계학적 기법을 도입하였다. 그 결과, 사용온도 25 °C에서의 선형저밀도 폴리에틸렌 튜빙의 장기수명을 평가/분석하였다.

Abstract: The failure mechanism and failure morphology of linear low density polyethylene (LLDPE) tubing under hydrostatic pressure were investigated. Microscopic observations using video microscope and scanning electron microscope indicate that the failure mode is a brittle fracture including cracks propagated from inner wall to outer wall. In addition, oxidation induction time and Fourier transform infrared spectroscopy results show the presence of exothermic peak and the increase in carbonyl index on the surface of fractured LLDPE tubing, due to thermal-degradation. An accelerated life test methodology and testing system for LLDPE tubing are developed using the relationship between stresses and life characteristics by means of thermal acceleration. Statistical approaches using the Arrhenius model and Weibull distribution are implemented to estimate the long-term life time of LLDPE tubing under hydrostatic pressure. Consequently, the long-term life time of LLDPE tubing at the operating temperature of 25 °C could be predicted and also be analyzed.

Keywords: failure mechanism, linear low density polyethylene, degradation, oxidation induction time, accelerated life-time.

서 론

플라스틱 파이프는 물이나 유체가 이동하는 관으로 가격적인 이점과 더불어 가혹한 외부 환경 조건에 부식 저항성이 강하다는 장점을 가지고 있다. 대표적으로 폴리에틸렌(polyethylene, PE) 소재는 설치 용이성, 경제성, 내환경성의 장점을 지니고 있어 플라스틱 파이프에 가장 보편적으로 사용된다.^{1,2} 현재까지 플라스틱 관에 관한 연구는 파손 메커니즘(failure mechanism), 외부 환경적 효과, 내부 잔류응력, 기계적 물성, 사용수명 등 다양한 측면에서 연구가 진행되

고 있다.³⁻⁹ 특히, 파손 메커니즘을 규명하는 연구는 플라스틱 파이프의 사용 환경, 사용이력 등을 조사하여 파손 원인을 규명하고, 재발 방지에 직접적으로 도움을 줄 수 있다. 하지만, 현재까지 공개된 파손 메커니즘에 관한 참고문헌이나 연구결과가 미흡한 실정이다.⁷

폴리에틸렌 플라스틱 관의 파손모드를 분류하여 보면, 작용하중과 작용환경에 대하여 비교적 단기간에 안정적인 크랙 성장을 보이는 연성(ductile) 파괴와 장시간에 걸쳐 소재가 열화된 후 급격히 크랙이 성장하는 취성(brittle) 파괴로 구분될 수 있다.^{1,10-12} 이러한 폴리에틸렌 관의 파손 메커니즘과 더불어 신뢰성 혹은 내구성에 관한 연구결과를 기술한 관련 문헌은 전무한 상태이다. 이러한 플라스틱 관의 사용환경에서의 장기 수명 예측은 최초 설계 면에서나 사후 보수/유지 측면

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kychoi@kriect.re.kr

에서 매우 중요한 일이라 판단된다.

본 연구에서는 선형저밀도 폴리에틸렌 플라스틱 튜빙의 파손 메커니즘을 규명하기 위하여, 비디오현미경 분석, 주사전자현미경(SEM) 분석, 적외선분광(FT-IR) 분석 및 시차주사열량계(DSC)에 의한 산화유발시간(oxidation induction time, OIT) 분석을 수행하였다. 또한, 실제 파손모드를 고려하여 선형저밀도 폴리에틸렌 튜빙의 장기 정수압 수명을 예측하였다. 열가속(thermal-acceleration)을 통한 가속수명시험을 개발하였고, 이러한 가속수명시험에서 얻어진 실험 결과로부터 와이불(Weibull) 분포와 아레니우스(arrhenius) 모델을 적용하여 장기 정수압 내구 수명을 예측하였다.^{13,14}

실 험

재료. 플라스틱 튜빙은 한화석유화학(주)의 선형저밀도 폴리에틸렌(LLDPE HS 1100, 밀도 : 0.93 g/cc, 유동지수(melt index): 0.7 g/10 min)을 사용하여, 외경이 6.4 mm, 두께가 1.1 mm인 플라스틱 튜빙을 제작하였다. 플라스틱 튜빙의 파손 메커니즘을 분석하기 위해, 실제 기동환경에서 크랙이 발생한 정수기용 튜빙의 파손품을 수집하였다. 신폴과 파손품의 소재 및 치수는 동일한 것을 사용하였다.

파손 분석.

현미경 관찰: 파손된 플라스틱 튜빙의 파손모드 및 모폴로지를 관찰하기 위하여 썸텍비전사의 SV-305B 비디오 현미경으로 튜빙의 전체적인 크랙 형태를 관찰하였다. 또한, 좀더 자세한 관찰을 위해, 전계 방사형 주사전자현미경(Jeol JSM-6700F)을 이용하여 가속전압 5 kV로 크랙 파면을 관찰하였다.

산화유발시간 측정: TA Instrument사의 시차주사열량계 DSC 2910을 사용하여, 산화유발시간(OIT)을 측정하였다. 25~190 °C 까지 10 °C/min 속도로 승온시키며 N₂로 분석 후, 190 °C 등온상태에서 O₂ 가스로 바꾸어서 180분간 시험하여 발열피크 시간을 기록하였다.

적외선분광 분석: Thermo Electron사의 Nicolet 5700 적외선 분광 분석기를 사용하여 파손 전·후의 성분 변화를 관찰하기 위해서, 플라스틱 튜빙의 파손 전 표면 부위와 파손 후 크랙 부위를 비교 측정하였다.

장기 정수압 수명 예측.

수명분포 모델: 재료의 파손강도를 분석하는 대표적인 수명분포 모델인 와이불 분포는 1937년 Waloddi Weibull에 의해 고안된 확률분포로, 식 (1)과 같이 형상모수(shape parameter, β)와 척도모수(scale parameter, η)의 값에 따라 다양한 수명분포를 표현할 수 있다.

$$f(t) = \frac{\beta}{\eta} \left(\frac{t}{\eta}\right)^{\beta-1} e^{-\left(\frac{t}{\eta}\right)^\beta} \quad (1)$$

가속수명시험 모델: 사용환경 보다 가혹한 환경에서 시험하여 파손을 촉진시키고, 가속조건에서의 관측된 결과를 분석하여 수명-스트레스 관계를 추정한다. 이를 실제 사용환경으로 외삽(extrapolation)하여 실제 사용조건에서의 수명을 예측하게 된다.¹⁵⁻¹⁷ 아레니우스(arrhenius) 모델은 온도에 의한 가속수명시험을 통하여 장기 수명을 예측하는 모델로서 식 (2)와 같다.¹⁸⁻²⁰

$$K = A'e^{\left(\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (2)$$

여기서,

K : 화학반응률

E_a : 활성화에너지(eV)

k : 볼츠만 상수(8.6171×10⁻⁵ eV/K)

T : 절대온도

A' : 재료와 시험조건에 따른 상수

아레니우스 모델은 화학반응률이 임계치(critical point)에 도달하면 파손이 발생한다고 가정한다. 따라서, 고장시간(t)은 반응량에 반비례하므로 식 (3)과 같이 표현된다.

$$\tau(T) = A e^{\left(\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (3)$$

실제 사용환경에서의 수명(T_d)과 가속 조건에서의 수명(T_a)의 비를 나타내는 가속계수(AF)는 식 (4)와 같다.

$$AF = \frac{\tau(T_d)}{\tau(T_a)} = e^{\left[\left(\frac{E_a}{k}\right)\left(\frac{1}{T_d} - \frac{1}{T_a}\right)\right]} \quad (4)$$

가속수명시험 방법과 수명 예측 : 정수압 조건하의 선형저밀도 폴리에틸렌 튜빙의 가속수명 시험은 ASTM D 1598(Standard test method for time-to-failure of plastic pipe under constant pressure) 시험법에 준하여 수행하였다. 가속시험 조건으로 각 각 80 °C와 90 °C 온도에서, 임의의 압력을 가한 후 파손시간과 파손모드를 기록하였다. 마개로부터 튜빙 길이의 10% 이내에서 파손이 일어나면 그 결과는 버리고 재시험하였다. 가속수명시험 결과는 와이불 수명분포를 따른다고 가정하여 형상모수를 계산하였고, 아레니우스 모델을 적용하여 가속계수(AF)와 플라스틱 튜빙의 실제 사용온도 25 °C에서의 수명을 예측하였다.

결과 및 토론

현미경 관찰. 비디오 현미경으로 관찰된 선형저밀도 폴리에틸렌 플라스틱 튜빙의 실제 파손품의 사진을 Figure 1에 나타냈다. Figure 1(a), (b)와 (c)에서와 같이 실제 파손품에서는 축 방향, 원주 방향 및 혼합 방향의 크랙 등 다양한 크랙 형태가 관찰되었다. 더욱이, 이들 크랙의 형태가 소성변형, 즉 국부적인 부풀음(ballooning)이나 팽창 현상이 없이, 파단면이 비교적 깨끗한 취성파손 형태가 관찰되었다.²¹ 이는 다음 절에 설명될 사용환경에서 플라스틱 튜빙의 열화에 기인한 것으로 보인다. 크랙의 진전 방향은 Figure 1(d)와 같이 내면에서 외면으로 진행되었으며, 이는 내면에 작용하는 정수압이 일정부분 튜빙 파손에 영향을 준 것으로 보인다. 또한 튜빙이 열화됨에 따라 첨가제의 블루밍(blooming) 현상에 따른 백화(whitening)현상이 크랙 끝단에 원주방향으로 생긴 것이 관찰되었다.

SEM 관찰은 좀더 자세한 파손 메커니즘과 모폴로지를 조사하기

위해 수행되었다. Figure 2(a)는 파손된 선형저밀도 폴리에틸렌 튜빙의 크랙 표면을 나타낸다. 날카롭게 형성된 메인 크랙과 더불어 크랙의 단면에 수직한 물결 모양의 2차 크랙이 관찰되었다. 크랙 주변에 소성 변형은 거의 관찰되지 않으며, 전체적인 크랙 양상은 비디오 현미경에서와 같은 취성파괴의 모습을 보인다. 좀더 높은 배율로 관찰하여 보면, 미세한 크랙 혹은 공동(cavitations)이 관찰되는데, 이런 결과는 다음 절에 자세히 설명될 튜빙 표면의 열화에 기인한 것으로 보인다(Figure 2(b)).

산화유발시간 분석. 시차주사열량계를 이용하여 선형저밀도 폴리에틸렌 튜빙의 열화 정도를 확인하기 위해 파손 전·후 시험편을 준비하여 산화유발시간(OIT)를 측정하였다.²² 190 °C에서 산소(O₂) 환경에서 시험한 OIT 실험 결과, 파손 전 시험편은 180분 동안 산화에

의한 발열 피크가 관측되지 않지만, 파손된 시험편의 경우에는 튜빙 내면에서는 3분, 외면에서는 30분쯤에서 발열피크를 확인할 수 있었다(Figure 3). 이러한 결과는 파손된 플라스틱 튜빙의 내·외면에서도 열화 정도가 다르며, 수압이 작용하고 있는 내면이 외면보다 많이 열화되었음을 보여준다.²³ 또한, 크랙이 내면에서 시작되는 이유는 수분의 직접적인 접촉과 내압이 존재하여, 내부 표면 열화를 더욱 촉진시키는 것으로 보인다.

적외선분광 분석. 파손 전·후 시험편의 특성 흡수피크를 비교하기 위하여 적외선분광 분석을 수행하여 Figure 4에 나타내었다. 파손 전 샘플에서는 C-H stretching(2900 cm⁻¹) 그리고 CH₂ deformation bending(1460 cm⁻¹) 및 CH rocking bending(717 cm⁻¹) 등을 나타내는 피크가 관찰되어 소재가 폴리에틸렌임을 확인하였

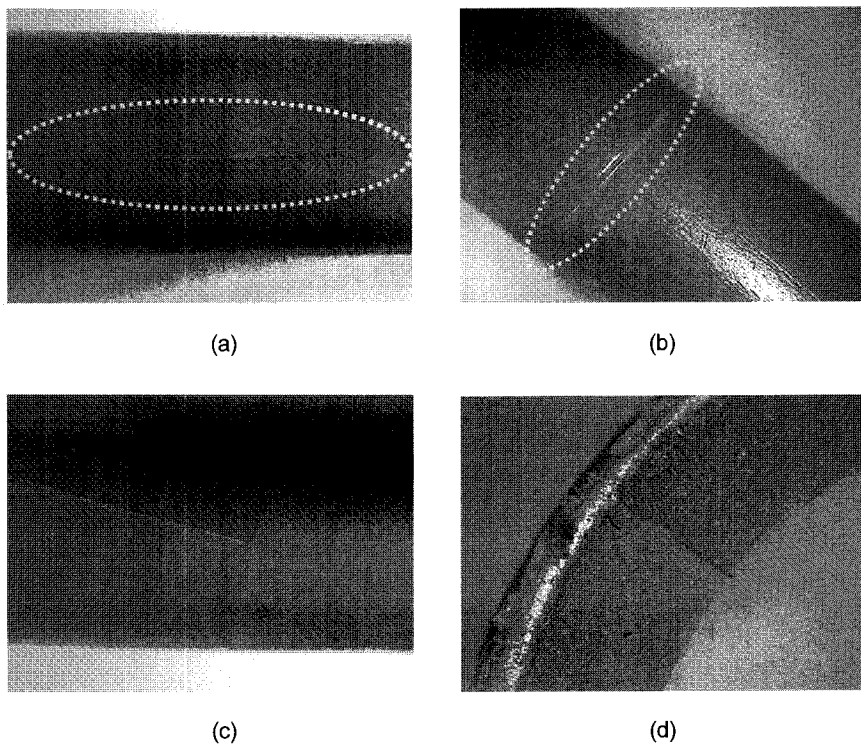


Figure 1. Crack patterns of LLDPE plastic tubing for water purifier: (a) longitudinal crack, (b) circumferential crack, (c) mixed cracks, and (d) cross section of crack.

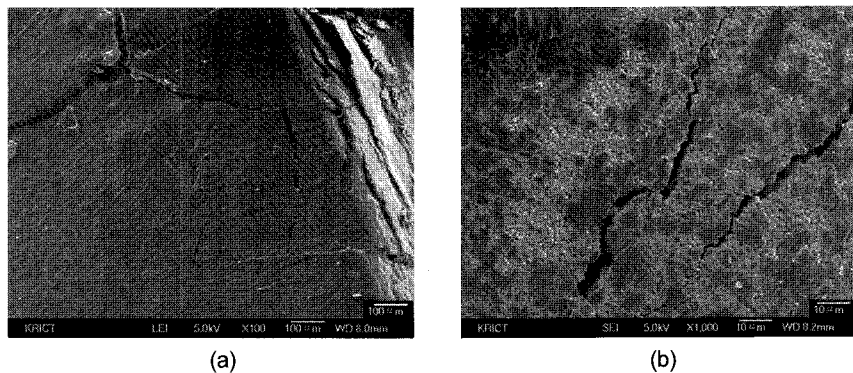


Figure 2. SEM micrographs of fractured LLDPE plastic tubing: (a) low magnification and (b) high magnification.

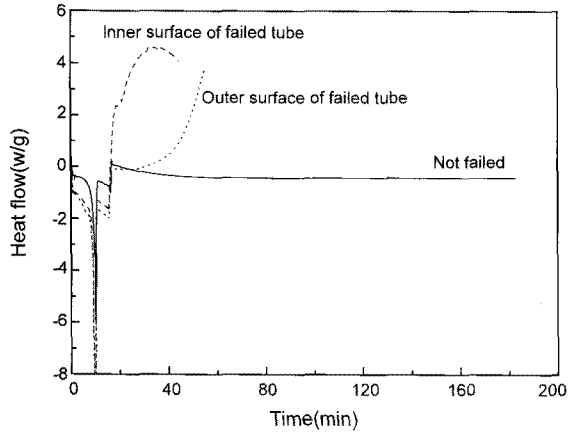


Figure 3. Oxidation induction time of on-failed and failed tubing.

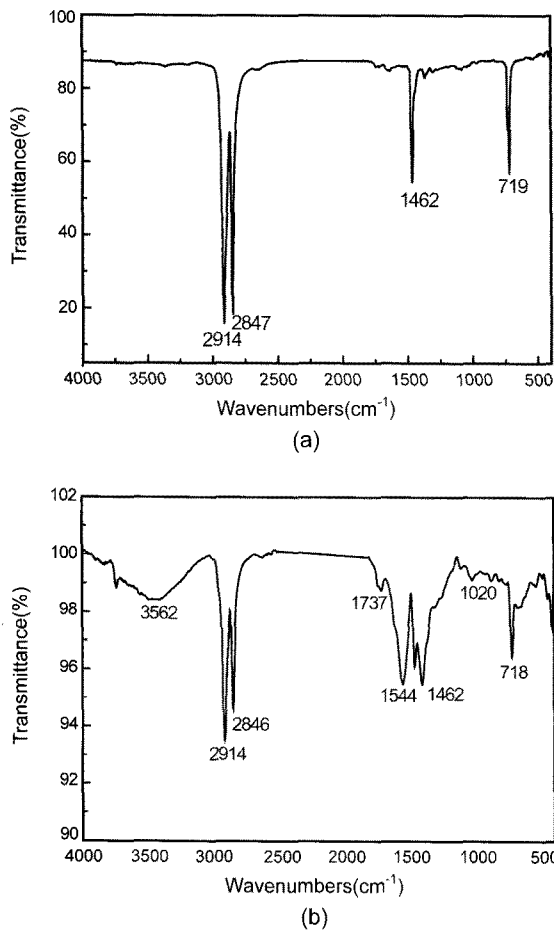


Figure 4. FT-IR profiles of (a) non-failed tubing and (b) failed tubing.

다. 파손 후 시험편에서는 파손 전 샘플에서 나타나지 않았던 카르보닐 피크($1715-1720\text{ cm}^{-1}$)와 카복실기 및 카복실산 염에 의한 것으로 추정되는 1540 cm^{-1} 피크가 관찰되었다. 이러한 결과는 파손된 선형저밀도 폴리에틸렌 튜빙의 표면에 열화가 진행되었음을 증명한다.²⁴

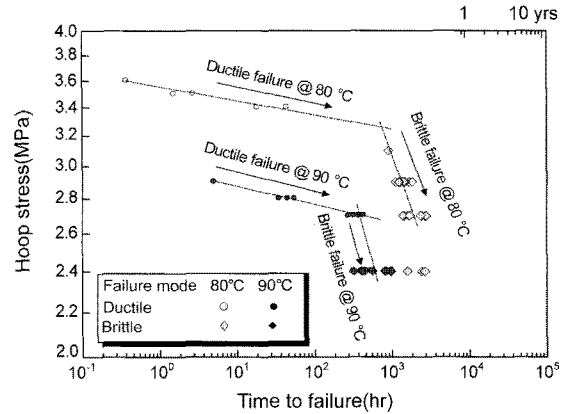


Figure 5. Hoop stress vs. time-to-failure for LLDPE plastic tubing.

가속수명시험. ASTM D 1598에 따라, 선형저밀도 폴리에틸렌 플라스틱 튜빙의 가속시험을 수행하였다. 가속시험 조건으로 각각 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서, 임의의 압력을 가한 후 파손될 때의 파손시간과 파손모드를 기록한 결과를 Figure 5에 나타내었다. 가속온도인 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 모두 처음 일정시간 동안은 부풀음과 같은 연성 파손모드가 나타났지만, 일정시간 경과 후 튜빙 소재의 열에 의한 열화 및 취화가 진행되면서 취성 파손모드로 전환됨을 보였다. 이러한 취성 파손모드는 실제 수집된 정수기용 튜빙의 파손모드와 일치함을 확인하였다. $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서의 가속시험은 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서와 비슷한 경향을 보이며, 파손 시간이 보다 짧아짐을 확인하였다. 따라서, 실제 파손모드와 가속조건에서의 파손모드들이 서로 일치하여 수명분포를 이용한 플라스틱 튜빙의 사용수명을 예측하는 것은 유효하다고 판단된다.

플라스틱 튜빙의 수명예측.

수명분포의 모수 측정: 선형저밀도 폴리에틸렌 튜빙의 수명예측은 가속수명시험에서 구한 실험 데이터 중 실제 플라스틱 튜빙의 파손모드인 취성파손 데이터만을 이용하여 수행되었다. Minitab 소프트웨어를 90% 신뢰구간에서 와이블 분포로 수명 예측을 하였다(Figure 6).²⁵ 가속조건별, 즉 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서의 형상모수는 각각 2.01과 2.68이고 척도모수는 각각 1895과 646임을 확인하였다.²⁶ 또한, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서의 가속수명시험 결과를 바탕으로 가속성의 성립여부와 공통형상모수를 산출하기 위해, 두 온도에서 형상모수의 동일성 검증을 실시하였다. 검정통계량으로부터 P 값이 0.53으로 유의수준 0.1보다 크므로 두 형상모수는 동일하다고 볼 수 있다. 따라서, 형상모수가 다른 두 온도조건에서 동일하므로 가속성이 성립됨을 입증하였다.

가속수명모델의 적용: 아레니우스 모델은 온도와 반응율의 관계식에 의한 가속수명시험에서 가장 널리 사용된다. 가속변수와 와이블 분포의 척도모수와의 관계를 나타내는 아레니우스 모델을 적용하여 가속수명을 예측하였다. Figure 7은 가속성이 성립한다는 전제하에 가속변수(온도)에 따른 적합화된 직선을 나타낸다. 여기서 구한 공통형상모수 값은 2.3이며, 우측부분의 세 개의 직선은 실제 사용온도인 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서의 추정직선과 신뢰구간(Confidence Interval, CI) 90%을 나타낸다. Figure 8은 온도와 백분위수(5, 10, 63.2%)의 관계를 나타내었다. 10% 백분위수(percentile), 즉 B_{10} 수명의 90% 신뢰구간을 표시하였다. 선형저밀도 폴리에틸렌 플라스틱 튜빙의 실제 사용

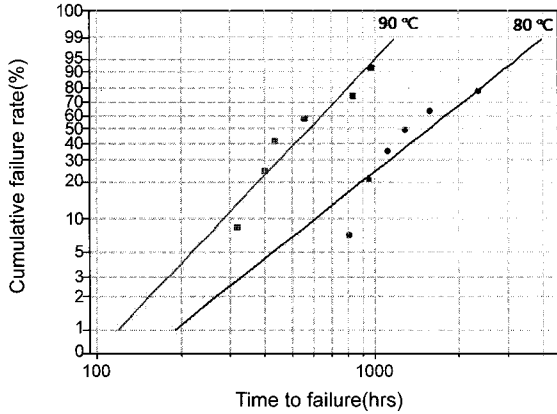


Figure 6. Weibull probability plot for LLDPE plastic tubing failed with brittle mode.

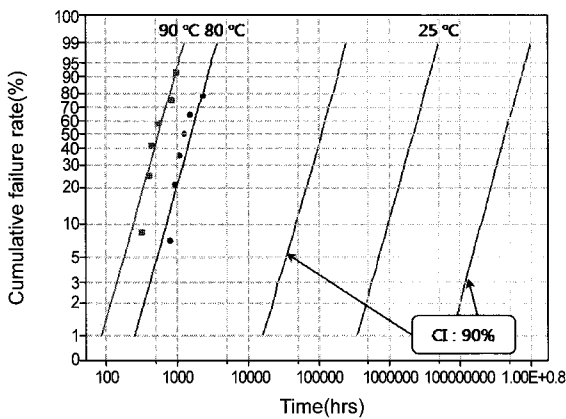


Figure 7. Weibull probability plot displaying an estimated line at 25 °C and confidence interval (CI).

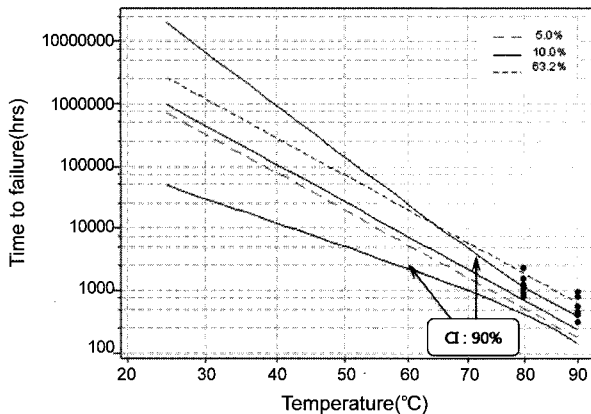


Figure 8. Prediction of life-time at 25 °C for LLDPE plastic tubing.

온도인 25 °C에서 수명을 예측한 결과 964727 시간임을 확인하였다. 이는 사용온도 25 °C에서 B₁₀ 수명 110년 이상을 만족하는 수준이다. 아레니우스 관계식으로부터 가속시험조건에서 가속계수는 80 °C에서 430, 90 °C에서 1065이며, 계산된 선형저밀도 폴리에틸렌의 활성화 에너지는 1.0 eV이다.

결론

선형저밀도 폴리에틸렌의 튜빙의 파손 메커니즘과 장기 정수압 거동을 관찰하였다. 이를 위해 현미경 분석, 산화유발시간 측정, 적외선 분광 분석 및 아레니우스 모델을 이용한 가속수명시험을 수행하였다. 선형저밀도 폴리에틸렌 플라스틱 튜빙의 주요 파손모드는 취성파괴이며, 튜빙 내부의 수분과 압력이 존재하여 열화를 촉진시키는 것으로 보인다. 이러한 열화 메커니즘은 튜빙 소재의 주시슬 절단을 일으켜 카복실산이 생성되고, 결과적으로 튜빙의 취성파괴로 이어지는 크랙을 발생시켰다. 가속수명시험을 통하여 와이בל 분포의 형상모수를 측정하였고, 가속변수(온도)에서의 동일성 검증을 실시하여 가속성이 성립됨을 밝혔다. 아레니우스 모델을 적용하여 수명-스트레스 관계로부터 플라스틱 튜빙의 실제 사용온도 25 °C, 90% 신뢰구간에서 수명을 예측한 결과, 약 110년 후에 전체 튜빙의 10% 정도가 고장날 확률을 가지는 것으로 추정되었다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부의 부품소재 신뢰성평가기반구축사업(TS073-05)의 지원을 받았기에 감사드립니다.

참고 문헌

1. R. K. Krishnaswamy, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 516 (2007).
2. R. Stewart, *Plast. Eng.*, **61**, 14 (2005).
3. H. B. H. Hamouda, M. Simoes-betbeder, F. Grillon, P. Blouet, N. Billon, and R. Piques, *Polymer*, **42**, 5425 (2001).
4. A. Chudnovsky and Y. Sulkhin, *Int. J. Fract.*, **97**, 83 (1999).
5. The Plastic Pipe Institute, Nature of hydrostatic stress rupture curves, Technical note TN-7/2000, p. 11.
6. L. Hubert, L. David, R. Séguéla, G. Vigier, C. Corfias-Zuccalli, and Y. Germain, *J Appl. Polym. Sci.*, **84**, 2308 (2002).
7. Y. Zhou, X. Lu, Z. Zhou, and N. Brown, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2101 (1996).
8. T. Tränkner, M. Hedenqvist, and U. W. Gedde, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2069 (1996).
9. B.-H. Choi, Z. Zhou, A. Chudnovsky, S. S. Stivala, K. Sehanobish, and C. P. Bosnyak, *Int. J. Solid Struct.*, **42**, 681 (2005).
10. W. Balika, G. Pinter, and R. W. Lang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 1745 (2007).
11. S. K. M. Ting, J. G. Williams, and A. Ivankovic, *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 792 (2006).
12. T. Trankner, M. Hedenqvist, and U. W. Gedde, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2069 (1996).
13. M. B. Kong and I. G. Park, *J. Korean Inst. Indus. Eng.*, **29**, 145 (2003).
14. L. F. Ahang, M. Xie, and L. C. Tang, *Qual. Reliab. Engng. Int.*, **22**, 905 (2006).
15. K. Devarajan and N. Ebrahimi, *Naval Res Logist.*, **45**, 629 (1998).
16. W. Ahan and E. A. Elsayed, *Qual. Reliab. Engng. Int.*, **21**,

- 701 (2005).
17. E. Gouno, *Qual. Reliab. Engng. Int.*, **17**, 11 (2001).
 18. K. S. Jung, J. B. Cha, and G. S. Kim, *Korea Inst. Pla. Eng.*, 104 (2001).
 19. S. K. Seo, *Reliability Analysis Using MINITAB*, Eretec, Korea, 2002.
 20. T. Trankner, M. Hedenqvist, and U. Gedde, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1581 (1994).
 21. J. Hassine, M. Ludnback, M. Ifwarson, and U. W. Gedde, *Polym. Degrad. Stab.*, **84**, 261 (2004).
 22. John Scheirs, *Compositional Failure Analysis of Polymers*, Wiley, Chichester, 2000.
 23. M. Salvalaggio, R. Bagation, M. Fornaroli, S. Fanutti, S. Palmery, and E. Battistel, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 2775 (2006).
 24. W. D. Lee, *J. Stat. Theo. Meth.*, **7**, 263 (1996).
 25. K. R. Skinner, J. B. Keats, and W. J. Zimmer, *Qual. Reliab. Engng. Int.*, **17**, 249 (2001).
 26. D. G. Kim, S. Y. Park, and C. R. Park, *Polymer(Korea)*, **24**, 58 (2000).