

Carbon Black이 첨가된 가스용 피복강관의 제조 및 물성평가

최송천, 김지윤, 이성민*, 고영태*, 이성우**, 조규철***

한국가스안전공사 가스안전시험연구원, *한국가스공사 연구개발원,

한화석유화학중앙연구소 유화연구센터, *SK(주) 대덕기술원

Evaluation and Manufacture of Coated Steel Pipes with Carbon Black on Gas Pipeline

Songchun Choi, Jiyeon Kim, Sungmin Lee, Youngtea Kho,

Institute of Gas Safety Technology, Korea Gas Safety Corporation, 332-1 Daeya-Dong, Shihung, Kyunggi-do, 429-712, Korea

**R&D Center of Korea Gas Corporation, Ansan, Kyunggi-do, 425-790, Korea*

***Hanwha Chemical Research & Development Center, Daejeon, 305-345, Korea*

****Daeduk Institute of Technology, SK corporation, Daejeon, 305-712, Korea*

1. 서론

지하에 매설되는 가스배관용 피복강관은 시공현장의 상황변화에 따라 장시간 옥외에 보관하는 경우가 종종 발생한다. 이 경우, 폴리에틸렌에 카본블랙을 혼합한 차광막을 사용하여 자외선에 배관피복이 열화되지 않도록 방지하고 있다. 그러나 시공현장에서의 차광막 설치와 유지·보수에는 여러 가지 어려움이 발생한다.

선진외국의 경우, 오래전부터 이러한 자외선 열화현상을 방지하기 위하여 카본블랙을 첨가한 배관 피복을 행하여 왔었다.

현재, 많은 종류의 화학적 자외선(UV) 안정제가 있지만, 최근까지 가장 일반화된 UV 안정제는 카본블랙이다. UV 열화를 억제하기 위한 플라스틱에서의 카본블랙 성능은 수년동안 전선용 피복재로도 잘 알려져 왔다. 몇 년 전 연구결과, Western Electric사에서는 최소의 UV 차단에 대한 카본블랙의 적정수준은 2%라고 밝혔으며[1] 최근, Hardie Irrigation에서의 연구결과 UV 차단 효과가 카본블랙 함량이 1.5% ~ 2%사이에서 급격히 변화함을 밝혔다.[2]

PE내에서 카본블랙은 UV를 흡수하여 적외선 또는 열복사선으로 변환시키는 특성을 가진다.

1950년 Bell 연구소의 Wallder와 그의 동료들은 옥외에서 사용되는 wire와 cable의 용도로 25nm의 입자경보다 작은 카본블랙을 1 ~ 2% 함유한 폴리에틸렌이 아주 우수한 자외선 안정성을 나타냄을 발견하였다.[3] 그 후 1969년 Howard와 Gilroy는 4가지 입자경과 5가지의 카본블랙 함유 조성으로 22년간의 옥외노출 실험을 행하였다.[4] 결국 카본블랙의 입자경은 UV 흡수계수와 밀접한 관계가 있음을 알아내었으며, 작은 입자경과 분산도가 극히 좋은 경우 375nm의 흡수계수가 일반적으로 UV에 견딜 수 있는 것으로 받아들이고 있다.[5]

그러나, 현재 국내 도시가스법 제 12조 2항에서 압력에 따른 피복배관의 색상을 구분하도록 정해져 있음으로 인해 카본블랙 첨가 PE의 사용이 가스용 강관에는 사용되지 못하고 있다.[6]

그림 1 ~ 2는 자외선 열화에 의한 피복손상사례를 나타낸 것으로서 초기에는 표면에 작은 균열이 발생하기 시작하여 점차 시간이 경과함에 따라 피복층이 가지고 있는 잔류응력과 함께 피복재료에 치명적인 영향을 미치게 된다. 따라서, 폴리에틸렌은 반결정성 고분자로서 용융 및 냉각과정에 따라 밀도가 다르게 형성될 수 있고 폴리에틸렌의 잔류응력이 특정부위로 집중될 수 있는 고분자이다.

따라서, 본 연구에서는 현재 국내 PE 원소재 공급업체 및 피복제조업체의 기술력에 의해 제조된 카본블랙 첨가 PE의 시험생산을 통하여, 현재 사용중인 적색 또는 황색의 일반적인 가스배관의 피복재와 카본블랙을 2% 첨가한 폴리에틸렌의 물성 및 내후성을 상호 비교 평가하여 향후 관련 법규 개정에 따른 근본적인 실험자료를 제공하고자 한다.

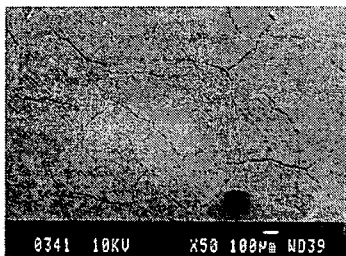


그림 1. 자외선 열화에 의한 강관 피복재 표면 손상(주사전자현미경 사진)

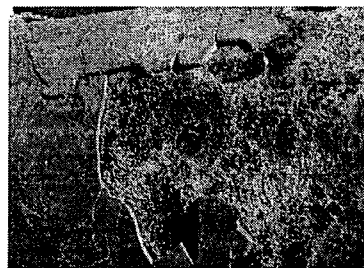


그림 2. 자외선 열화에 의한 크랙 발생 후 피복 분리 및 강관 부식 발생 현상.

2. 카본블랙 첨가 피복강관 제조

본 연구를 위해 참여한 원소재 제공 및 물성평가는 2개 업체에서 담당하였으며, 가스용 강관 피복제조는 총 7개사(분말용착(KS D3607)[7] 2개사), 압출피복(KS D3589)[8] 5개사)에서 카본블랙이 2% 첨가된 강관 피복의 시험생산을 행하였다. 원소재 제공 및 피복제조업체와 시험재료명을 표 1에 나타내었다.

본 연구의 목적과 같이 현재 국내에서 사용중인 적색의 PE와 2% 카본블랙이 첨가된 PE의 원소재 물성평가와 함께 피복 제조업체에서 강관에 직접 피복하는 시험생산을 거쳐 만들어진 적색의 PE와 C/B 첨가 흑색의 PE 물성 값을 상호 비교하였다.

표 1. 실험재료 생산 업체명

	업 체 명	제 품 명		비 고	관 경
수지 원료	I 사 연구소	Red	2558NT	C/B : P사 제공	-
		Black	2558BK		
	H사 연구소	Red	MB509U+Red M/B	C/B : Q 사 제공	-
		Black	ET509B		
카본 블랙	P사	Vulcan 9A32		-	-
	Q사			-	-
피복 제조	A사	KS D3589 P1S (Compound)		H사 제공	300A
	B사	압출식 2-layer(P1H) (Compound)		H사 제공	300A
	C사	압출식 3-layer (Master Batch)		J사 제공	30"
	G사	KS D3607(Compound)		I사 제공	30'/22.5" (45°, 90°)
	F사	KS D3607(Compound)		I사 제공	300A
	D사	KS D3589 P1S (Compound)		H사 제공	300A
	E사	압출식 3-layer (Master Batch)		H사 제공	300A

먼저, 피복제조업체에 제공될 수지를 생산하는 원소재 제조업체(H사, I사 및 J사)에서 카본블랙이 2% 첨가된 콤파운드를 제조하여 기본물성 및 여러 가지 제반특성을 평가하였으며, 피복 제조업체에서 시험생산한 피복강관으로부터 PE를 분리하여 물성평가를 행하였다. 또한, 피복강관을 절단하여 절연 저항과 음극박리 시험을 수행하였다.

3. 카본블랙 첨가 PE 강관 피복 후 물성 평가 결과

3.1 시험생산용 피복재 물성 시험결과 및 고찰

수지공급 업체에서 제공한 원료를 사용하여 각 피복 제조업체별 공정을 이용하여 직접 가스용 강관에 피복처리를 한 피복 시료를 수거하여 분말용착식과 압출식 피복재의 물성평가를 실시하여 그 결과를 그림 3 ~ 9에 나타내었다.

3.1.1 분말용착식 피복 수지 물성평가

분말용착식 가스강관 피복 제조업체(F사, G사)에서 제조한 카본블랙 첨가 PE 피복재를 강관에서 분리하여 분리된 피복재에 대한 물성평가를 한 결과를 표 2에 나타내었다.

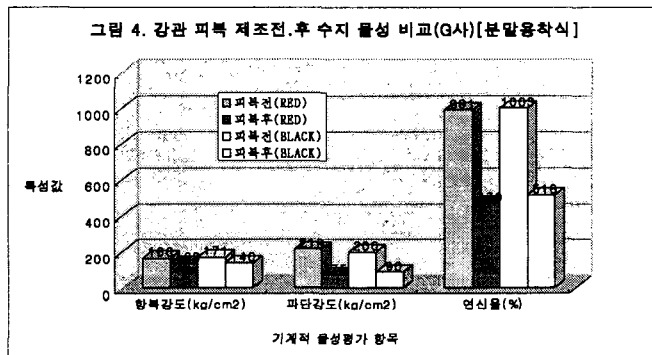
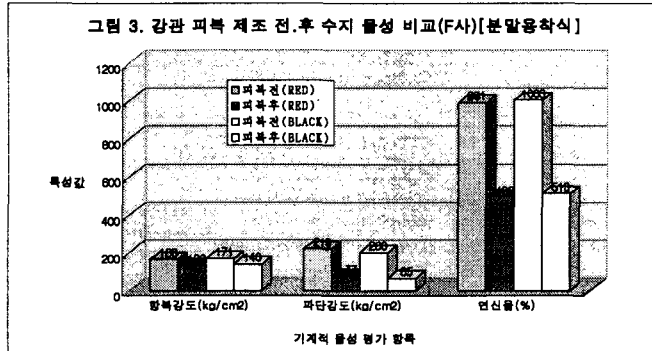
표 2의 실험 결과중에서 G사 피복재의 경우 피복 두께가 너무 두꺼워 ESCR 특성을 측정할 수가 없었다. 여기서 MD(Machine Direction)는 파이프 종방향 시료를 의미하며, TD(Transverse Direction)는 파이프 횡방향 시료를 나타낸다.

표 2. 분말용착식 피복재 업체 적용평가 결과

		단 위	F사		G사	
			RED (2558NT)	BLACK (2558BK)	RED (2558NT)	BLACK (2558BK)
파이프 규격		mm, inch	300A 직관		30" /22.5" Elbow	
피복층 두께		mm	2.4	2.3	4.35	4.40
MD	항복강도	kg/cm ²	133	140	139	140
	파단강도	kg/cm ²	77	65	75	90
	연신율	%	492	513	470	518
TD	항복강도	kg/cm ²	136	138	137	140
	파단강도	kg/cm ²	81	75	80	80
	연신율	%	478	490	502	536
ESCR, Fo		hr	>500	>500	-	-
내후성 시험 결과(Xenon-Arc Weather-O-Meter model Ci65)						
노출시간(hr)	Ultimate Elongation, %		Residual Elongation, %			
0	1,100		-			
2000	1,100		≥100			

다음은 피복 제조 공정 전의 base resin과 피복 후 분리된 피복상태의 시험 결과를 비교한 값을 그림 3과 4에 나타내었다.

그림 3에서 보여지는 값은 분말용착식 피복강관을 생산하는 F사에서 제조한 피복 시료를 비교한 결과이다. 위의 결과와 마찬가지로 이형관 피복 제조업체인 G사에서의 값(그림 4)과도 큰 차이를 보이지 않았다.



위의 실험결과에서 보여주듯이 피복전과 피복후의 기계적 물성 값의 차이가 나타남을 알 수 있다. 먼저, 인장강도가 저하되는 원인은 피복강관으로부터 피복재를 분리할 때 상온에서는 분리가 힘들기 때문에 열을 가하여 제거하게 되는데 이때 피복재가 받은 열이력이 균일하지 않기 때문으로 사료된다.[9] 파단강도 값은 피복전·후에 큰 차이를 나타내는데 이것은 인장시험시 폴리에틸렌에서 생기는 Strain Hardening 현상이 나타나지 않았기 때문이다. 그 이유는 분말피복 공정 특성상 강관의 표면에 열을 가한 후 그 열에 의해 분말이 접착되는 공정이므로 용융과정에서 피복재내에 기포가 발생하여 결함(defect)으로 작용하여 연신율의 저하뿐만 아니라 파단강도 또한 극히 저하하게 되기 때문이다.

ESCR 특성분석의 경우 이형관 시료인 G사 제품은 피복재의 두께가 너무 두꺼워 분석이 불가능하였으며, F사 제품의 경우 RED 및 BLACK 모두 Fo가 500시간 이상(10개의 시료가 500시간 경과 후에도 Crack이 발생하지 않음)으로 나타났다.

내후성 시험은 촉진폭로시험 전·후의 인장특성(특히 연신율)으로서 평가하게 되는데 200시간 노출 후에도 연신율의 저하는 나타나지 않았다.

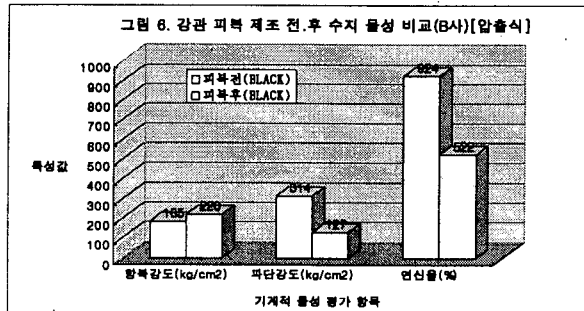
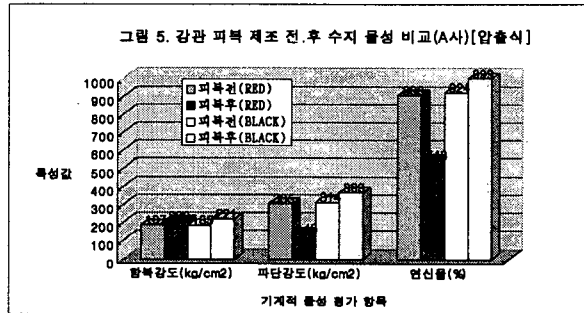
3.1.2 압출식 피복 수지 물성평가

압출식 가스강관 피복 제조업체(A사, B사, C사, D사, E사)에서 제조한 카본블랙 첨가 PE 피복재를 강관에서 분리하여 물성평가를 한 결과를 표 3에 나타내었으며, 그림 5 ~ 9에는 각 제조사별 피복공정 후의 적색(RED)과 흑색(BLACK)의 평가 결과를 비교하였다.

C사 및 E사의 경우 마스터베치를 사용하여 피복 현장에서 직접 용융하여 카본블랙을 2%로 조절하여 피복하였으며, 그 외 4개 압출식 피복업체에서는 콤팩운드 상태의 2% 카본블랙 첨가 PE를 사용하였다.

표 3. 자외선 조사에 대한 안정성

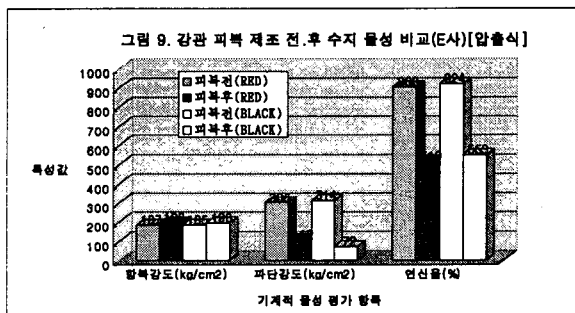
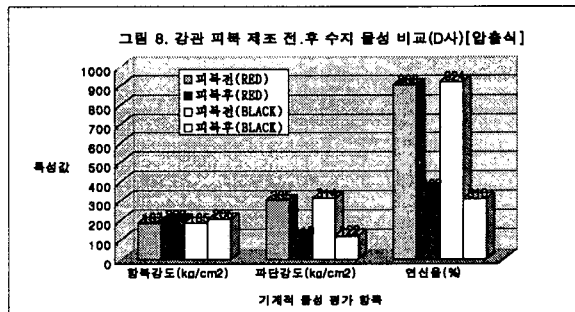
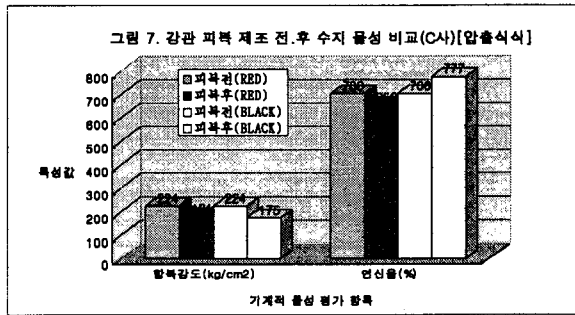
Sample	4100M + Black M/B		4100M + Red M/B	
	용융지수 (g/10min)	파단신율 (%)	용융지수 (g/10min)	파단신율 (%)
0	0.249	777	0.249	656
200	0.216	809	0.235	773
400	0.224	801	0.237	772
600	0.230	800	0.242	776
800	0.237	800	0.246	772
파단신율 변화율(%)	-	102.96 (2.96)	-	117.68 (17.68)
용융지수 변화율(%)	95.2 (-4.8)	-	98.8 (-1.2)	-



그림들로부터 알 수 있듯이 강관 피복재의 현장 피복 전·후의 물성값은

현저한 차이를 나타낸다. 특히 현장 피복 후에는 연신율의 큰 변화를 나타내고 있으며, 가공 공정에서 발생하는 Strain Hardening에 의해 항복강도가 증가하는 현상을 알 수 있었다.

그러나 파단강도는 A사 제품의 BLACK을 제외한 모든 제품에서 피복 후에 급격한 저하현상이 나타나며 업체마다 그 값은 큰 차이를 보이고 있다. A사 제품의 경우가 프레스 시편을 사용한 파단강도 물성치(314kg/cm²)에 가장 근접하였으며 적색(RED)과 흑색(BLACK) 피복재를 비교하면 E사를 제외한 콤파운드를 사용한 나머지 업체들의 물성치는 카본블랙을 첨가한 피복재가 적색의 피복재보다 다소 우수한 기계적 물성을 나타내었다.



C사의 경우에는 마스터베치를 사용했음에도 불구하고 연신율은 피복후에도 우수한 성능을 나타내었다.

연신율은 A사의 카본블랙 첨가 피복재에서 프레스 시편에 준하는 높은 물성

치를 나타내었으며 D사 제품을 제외한 모든 제품에서 500%가 넘는 연신율을 보였다.

굴곡강도와 경도는 카본블랙을 첨가했을 경우 증가한 값을 나타내었으며, 굴곡강도가 용융된 고분자의 냉각과정에 따라 변한다는 것을 고려할 때 A사 제품의 경우 공정조건이 가장 우수한 것으로 사료된다.

ESCR 시험 결과, B사의 경우 1,100시간 후에 crack이 발생하였으며, E사의 카본블랙 첨가 피복재는 700시간 후에 crack이 발생하였다. 그 외 다른 제품에서는 모두 1,000시간 이상의 우수한 ESCR 특성을 나타내었다. E사 제품의 카본블랙 첨가 피복재의 경우에는 C/B 마스터베치를 사용한 결과 분산도가 콤파운드에 비하여 고르지 않은 관계로 ESCR 특성이 다소 낮은 값을 나타내었다고 사료된다.

UV안정성은 모든 시편이 UV 안정제가 처방된 H사의 제품으로서 더 이상의 검증이 필요하지 않았다.

3.1.3 절연저항 및 음극박리 시험

국내 피복업체별 시험생산한 시료에 대한 절연저항 및 음극박리 저항에 대한 실험을 하였다.

3.1.3.1. 절연저항

100일 동안 시효화 후 절연저항을 평가하는 한국산업규격의 기준은 KS D3607(분말용착식 피복강관)에서 정의하는 바에 따랐다. 이 기준은 독일의 DIN30670에 정하는 바와 동일하며 그 기준은 다음과 같다.

0.1N 염수에 100일간 침지 후 절연저항이 $10^8 \Omega \cdot m^2$ 이상일 것

사용된 전극의 면적 : $1 \times 10^{-2} m$

각 피복업체별 절연저항의 실험 결과, 대부분의 시험편이 국내 KS 기준 ($10^8 \Omega m^2$ 이상)에는 못 미치는 결과가 나타났다. 이것은 RED와 BLACK 모두에서 나타났으며, 카본블랙 첨가에 의한 영향은 없는 것으로 사료된다. 다만, 피복재의 두께 차이에 따라 절연저항의 값이 다소 차이를 나타냄을 알 수 있었다.

각 피복업체에서 제조한 시험편은 모두 현재 국내 KS 기준의 두께(KS D3589 : 2.5mm 이상, KS D3607 : 2.2mm 이상)를 모두 만족하지만 절연저항값은 미흡한 수준이었다. 그 이유는 3-Layer 피복방법을 적용하거나 보호층을 입히는 P2S를 시험하는 경우 높은 절연저항값을 나타낼 수 있으나, 본 연구에 사용된 재료는 대부분이 PIH 또는 P1S의 제품으로 총 피복두께가 상당히 낮은 수준으로 만족할 만한 결과는 얻을 수 없었다. 분말용착 피복의 경우에

도 두께가 아주 두꺼운 피복재의 경우에는 높은 절연저항값을 나타내었다.

실제 국내 도시가스 및 가스공사에 공급되어지는 P2S 및 3층 피복재의 경우, 총 피복두께에 따른 절연저항은 모두 KS 기준을 만족시키고 있었다.

3.1.3.2. 음극박리

28일간 $23 \pm 2^\circ\text{C}$, 3% NaCl 수용액중에서 -1.5V의 인가전압을 가한 후 박리면적을 측정하여 그림 10에 나타내었다. 실험기준은 한국산업규격 KS D3607에 따라 행하였으며 합격기준은 박리면적이 7500 mm^2 이하로 규정하고 있다. 표 4는 음극박리시험에 대한 국내외 기준을 비교한 것으로서, 피복재 모두가 KS 기준(7500 mm^2 이하)에는 만족하며, 또한 엄격한 캐나다 기준인 CAN/CSA Z245.21 기준(707 mm^2 이하)도 만족하는 것을 알 수 있었다.[10]

또한, 본 연구에서의 실험결과는 제조 공정에서의 여러 가지 변수에 의해 서로 다른 값을 나타낼 수 있다. 따라서, 본 연구에서의 모든 실험값이 피복업체 각각의 대표값으로 인정할 수는 없다.

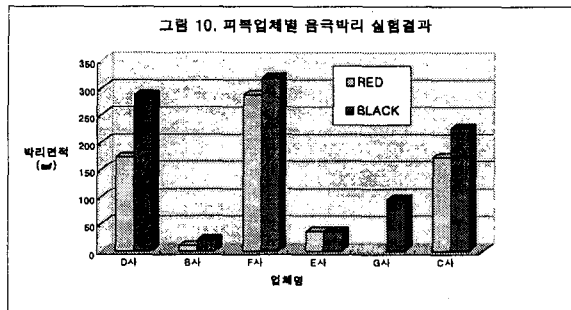


표 4. 음극박리에 대한 국내외 시험 기준

	시험방법	합격기준
한국(KS D3607)	-1.5V, 28일간 $23 \pm 2^\circ\text{C}$, 3% NaCl 용액중	박리면적이 7500 mm^2 이하
캐나다 (CAN/CSA Z245.21-M92)	① -1.5V, 28일간 $20 \pm 3^\circ\text{C}$, 3% NaCl 용액중 ② -1.5V, 48시간 $65 \pm 3^\circ\text{C}$, 3% NaCl 용액중	i) 접착제까지 벗길 경우 : 최대 박리 반경이 15 mm 이하(707 mm^2) ii) Primer까지 벗길 경우 : 최대 박리 반경이 10 mm 이하(314 mm^2)
프랑스 (NF A49-705)	-1.5V, 28일간 20°C , 3% NaCl 용액중	박리면적이 7500 mm^2 이하 (분말용착 피복강관에 적용)
독일(DIN30670)	100일간 23°C , 3% NaCl 용액중	별도의 내용없이 절연저항값으로 대체 : $10^6 \Omega \text{ m}^2$

9. 결 론

본 연구에서는 현재 사용중인 국내 가스배관의 피복재와, 동일한 수지에

카본블랙(C/B)을 2% 첨가한 폴리에틸렌 피복재의 제조 및 물성평가에 대한 비교 성능평가를 실시하였다. 그러나 여기에 수록된 실험값은 각 업체 공정에서의 대표값으로는 볼 수가 없으며, 공정에서의 여러 가지 변수에 의해 상이한 결과를 나타낼 수도 있음을 밝혀둔다.

따라서, 본 연구를 통하여 해외에서 널리 사용되어오고 있는 검정색의 카본블랙이 첨가된 폴리에틸렌의 국내 가스용 강관 피복재로서의 적용 가능성을 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 분말용착용 수지 및 압출용 원소재 수지에 대하여 C/B을 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 물성시험결과, 기계적 특성중에서 항복강도, 파단강도, 연신율은 서로 비슷한 값을 나타내어 C/B의 첨가에 따른 두드러진 물성 변화가 없었으며, 굴곡강도에서는 C/B 첨가 후 크게 향상되었다.

자외선 안정성 및 내후성 실험 결과 카본블랙을 첨가한 폴리에틸렌의 경우 우수한 내환경성을 나타냄을 알 수 있었다.

(2) 분말용착식 강관 피복제조 업체(2개 참여업체)에서 직접 시험 생산한 피복강관의 경우, 현재 사용중인 적색의 피복재와 C/B를 첨가한 피복재의 성능 시험결과 큰 차이점을 나타내지 않았다. 다만 분말용착식의 공정 특성상 가공에 따른 Strain Hardening을 나타내지 않는 것은 적색과 검정색 모두 동일하게 나타났다.

(3) 압출식 피복강관의 경우, 5개 참여업체의 시험 생산한 시료에 대한 성능 시험 결과 공정조건에 따라 서로 상이한 결과를 나타내었다. 이 중에서 콤파운드(Compound) 및 마스터배치(Masterbatch, M/B)를 사용한 경우에도 파단강도 및 연신율에서 공정조건에 따라 큰 차이를 보였다. 즉, 압출속도와 냉각공정이 PE의 물성변화를 일으키는 중요한 변수로 작용하였음을 알 수 있었다. 특히, 마스터배치를 사용하는 경우 공정조건에 특히 유의할 필요가 있음을 강조한다.

(4) 각 업체별 기존에 공급하고 있는 피복재(P2S 및 3-Layer)의 경우에는 공인시험기관의 성적서 결과 KS 기준 이상의 높은 절연저항을 나타냄으로서 안정성에는 문제가 없음을 알 수 있었다.

음극박리 시험에서는 모든 참여 피복업체에서의 시험생산한 시료에 대하여 KS 기준(7500mm²)은 물론 엄격한 CAN/CSA Z245.21 기준(707mm²)에도 모두 만족하는 결과를 나타내었다.

현재, 국내 KS 기준에는 KS D3607(분말용착식 폴리에틸렌 피복강관)에서 음극박리를 규정하고 있으나, 향후에는 피복강관 전반에 걸쳐 적용해야 할 것으로 사료된다. 또한, 그 기준의 경우에도 접착제까지 분리할 경우와 프라이머까지 분리할 경우로 구분하여 CAN/CSA Z245.21와 동일한 수준으로 적용하거나, 최근의 유럽통합기준과 같은 수준으로 규정해야 할 것으로 사료된다.

(5) 현재 국내 도시가스사에서 배관 피복 검사에 상응한 적절한 절차를 개발하고 이에 대한 검사가 철저히 이루어져야 한다. 특히, 피복 자체의 성능과 무관한 외관검사에서 나타나는 문제점(물집 등)으로만 제품의 성능을 가늠하는 식의 허술한 품질검사는 하루빨리 시정되어야 할 사항이다. 이와 함께 국제적 기술수준에 부합하는 PE 피복관련 KS 기준의 개정이 시급한 실정이며, 국내의 강관 피복기술에 대한 전반적인 기술적 고찰이 요구된다.

참 고 문 헌

1. R. S. Turley and A. B. Strong, "Using Carbon Black to Protect Linear Low Density Polyethylene from Ultraviolet Light degradation", Journal of Advanced Materials, April 1994.
2. Michael Bauswell, Telephone interview, Jan. 2, 1987.
3. V.T. Wallder, W.J. Clark, J.B. DeCoste, and J.B. Howard, "Industrial and Engineering Chemistry", 1950.
4. J.B. Howard, and H.M. Gilroy, "Polymer Engineering Science", 286, 1969.
5. Ru Yu Wu, L. D. McCarthy, " Pitch as a UV stabiliser for polymers", Polymer Degradation and Stability Vol. 47, pp.435-440, 1995.
6. 한국가스안전공사, "도시가스사업법" 1999.
7. 한국산업규격, "분말용착식 폴리에틸렌 피복강관", KS D3607, 1990.
8. 한국산업규격, "폴리에틸렌 피복강관", KS D3589, 1994.
9. 한국가스공사 연구개발원, "가스용 강관의 피복재료로 카본블랙이 첨가된 폴리에틸렌에 관한 연구", 2000. 10.
10. CAN/CSA-Z245.21-M92, "External Polyethylene Coating for Pipe", 1992.