

## 고분자재료의 Cavitation Erosion 손상에 관한 연구

김기주 · 김동섭\*

전북대학교 화학공학과  
\*산업기술정보원

(1993년 6월 16일 접수, 1993년 10월 19일 채택)

## A Study on the Cavitation Erosion of Polymeric Materials

Ki Ju Kim and Dong Sup Kim\*

*Dept. Chemical Engineering, Chonbuk National University*

*\*Korea Institute of Industry and Technology Information*

(Received 16 June 1993; accepted 19 October 1993)

### 요 약

순수수중에서 각종 고분자재료에 대하여 자기압축식 진동장치를 이용한 cavitation erosion 실험을 행하였다. 고분자재료의 손상량은 일정 시간마다 직시천칭을 이용하여 측정하였으며, 그 손상거동 및 기구는 광학 및 주사형 전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 고분자재료의 손상속도는 시간의존성을 나타내며, 진폭이 증가할수록 증대하였다. 또 불포화 폴리에스테르수지나 지환식 에폭시수지는 crack의 발생과 성장에 의한 취성적인 손상기구를 나타내지만, 폴리프로필렌, PEEK 등은 소성변형이 선행되어 포화상태에 달한 후 인열 등에 의해 손상이 일어나는 연성적인 손상기구를 나타내었다. 한편 고분자재료의 내erosion성은 취성적인 손상기구를 나타내는 재료는 파괴인성치와, 연성적인 손상기구를 나타내는 재료는 결정화도와 좋은 상관성을 보였다.

**Abstract**—The cavitation erosion tests of polymeric materials were made by using a magnetostriction vibratory apparatus in pure water. The results were as following: (1) The erosion rate of polymeric materials depends on the test time and increases as the amplitude of the vibration is increased. (2) Alicyclic epoxy resin and orthophthalic unsaturated polyester resin shows brittle fracture caused by the formation and growth of cracks while polypropylene and polyetherether ketone(PEEK) shows ductile fracture caused by plastic deformation and tearing. (3) It is also noted that the erosion resistance of the brittle materials shows a good correlation with fracture toughness, and that of the ductile materials is also correlated well with the degree of crystallinity.

### 1. 서 론

최근 고분자재료나 섬유강화 플라스틱은 경량, 비강도, 가격 등의 면에서 타재료를 능가하는 특성을 지니고 있어, 파이프 등 배관류, 반응탑, 대형 탱크 등의 화학장치 재료로서 사용되고 있으며, 또한 우수한 내식성을

살려 lining재료로서도 널리 사용되고 있다. 그러나, 물리적으로 가혹한 조건하에서 사용할 경우, 항상 기계적인 손상이 문제시된다. 특히, 펌프, 밸브류, 벤츨리관, 배관류에 사용되는 재료는 고속으로 흐르고 있는 유체와의 상대적인 속도차이로 인해 일어나는 cavitation이라는 현상[1] 때문에 기계적인 손상 즉 erosion손상(cavita-

Table 1. Mechanical and physical properties of resins used in this study

Material	Abbreviation	Tensile strength (kg/mm <sup>2</sup> )	Fracture toughness (kg/mm <sup>1.5</sup> )	Rockwell hardness hr(H scale)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
Alicyclic epoxy resin	AL-EP	5.8	1.84	103	1.25
Bisphenol-A type epoxy resin	BIS N-2	4.65	6.4	68	1.20
Unsaturated polyester resin	ORTHO	5.5	2.26	85	1.20
Polypropylene	PP	3.45	6.8	13	0.92
Polyvinyl chloride	PVC	3.75	—	35	1.40
Poly ether ether ketone	PEEK	9.90	17.5	84	1.30

tion이란 유체가 가속 또는 고진동의 영향을 받아 그 부위에서의 정압이 유체 자신의 증기압정도까지 저하함에 따라 유체중에 기포가 발생하는 현상을 말하며, 이와 같이 발생한 기포가 주위의 압력증가로 급격하게 붕괴될 때 이론적으로는 수백에서 수천 기압에 이르는 충격압이 발생하게 되는데, 이 충격압 때문에 받는 재료의 손상을 cavitation erosion이라 함)을 받기 쉽다.

Cavitation erosion에 관한 연구는 금속재료를 중심으로 널리 연구되어 왔으나[1-5] 고분자재료에 대해서는 거의 이루어지지 않고 있다[6-9]. 또한, 기계적인 손상이라 하여도 고분자재료는 erosion의 형태에 따라 그 손상기구가 달라지므로, 향후 고분자재료의 용도는 더욱 다양해질 것으로 예상되는 바 이 분야에 관한 연구에 더욱 충실을 기하여야 할 것이다.

따라서 본 연구에서는 magnetostriction vibratory장치를 이용, cavitation erosion실험을 행하여, 각종 플라스틱의 erosion 손상거동 및 내erosion성에 대하여 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 실험재료 및 시편

본 실험의 실험재료는 일반용에서 섬유강화 플라스틱(Fiber Reinforced Plastics : FRP)용까지 널리 사용되는 에폭시수지(지환식, 비스페놀 A형 등), 불포화 에스테르수지, 노불락형 비닐에스테르수지 등의 열경화성수지와 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 엔지니어링 플라스틱(폴리에테르에테르케톤 등)의 열가소성수지를 주로 사용하였으며, Table 1에는 이들 실험재료의 기계적 특성(표중의 파괴인성치는 모드 I의 실험법에 의해 구하였음), 약기명 등을 나타내었다. 이밖에 손상기구 및 내erosion성을 비교하기 위해 필요에 따라서는 중합도(경화전 올리고머의 중합도)가 다른 비스페놀 A형 에폭시수지나 폴리이미드(PI), 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리아세탈(POM) 등의 엔지니어링 플라스틱도 사용하였다.

시편은 이미 밝힌 각각의 고분자재료를 주형한 원주상의 수지로부터 직경 14.3 mm, 두께 3 mm의 원판상의 크기로 잘라내어, sand paper 및 미세한 알루미나 분말로 연마한 다음 실험에 사용하였다.

### 2-2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용한 실험장치의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. Erosion실험은 진동자의 선단부분에 홀더(Fig. 2)를 이용하여 시편을 고정하고, 실험액중에 액면으로부터 3 mm 잠긴 상태로 종진동시키면 시편의 표면에서 기포의 발생과 붕괴가 되풀이되면서 손상이 일어난다. 손상량은 일정시간마다 시편을 꺼내어 중량변화를 직시천칭(정밀도 0.01 mg)으로 측정하였다.

진폭은 25-40  $\mu\text{m}$ 까지 변화시켰으며 실험온도는 순수를 넣은 비이커의 주위에 항온조로부터 물을 순환시켜 40 또는 60°C로 일정하게 유지하였다. 특히 기포의 거동에 미치는 용존가스의 영향이 일정하도록 공기로 포화시킨 순수를 사용하였고 20-30분 마다 새로운 액으로 교환하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 손상량의 경시변화

고분자재료의 cavitation erosion 손상거동을 검토하기 위해 이미 밝힌 6종류의 재료를 이용하여 각각 제작한 시편으로 순수중에서 cavitation erosion실험을 행하였다. Fig. 3은 진폭 30  $\mu\text{m}$ 에서 시편의 부피감소, 즉 부피손상량(재료에 따라 밀도가 달라 직접적인 비교가 어려우므로 중량손상량을 밀도로 나누어 부피손상량으로 나타냄)의 경시변화를 나타낸 것이다.

이 부피손상량-실험시간의 그래프를 보면 사용한 재료중에서는 열경화성수지가 열가소성수지에 비해 대체로 erosion 손상량이 크고(그런데 비스페놀형 에폭시수지가 PVC보다 손상량이 작은 것은 중합도(n)가 2로, 중합도가 증가함에 따라 인장강도, 파괴인성치 등 기계적 특성이 향상되기 때문이며[10], n=0 또는 1의

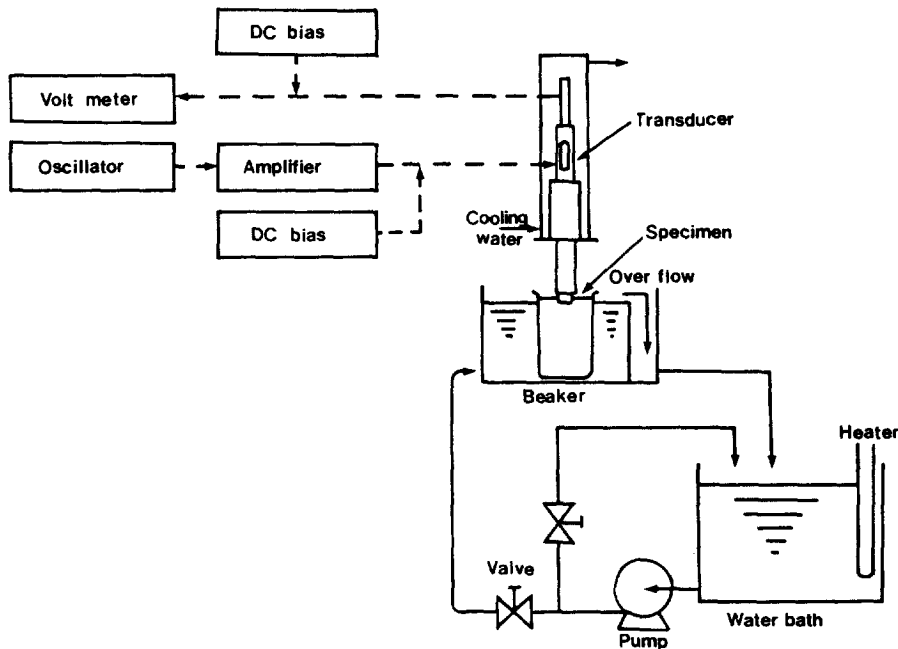


Fig. 1. Schematic diagram of magnetostriction vibratory apparatus.

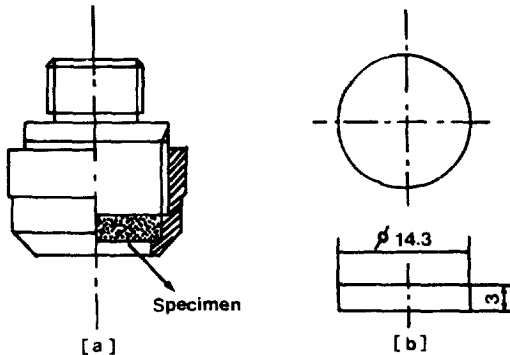


Fig. 2. Specimen holder [a] and dimensions of test specimen [b].

경우는 PVC보다 손상량이 큼) 같은 열경화성수지중에서는 인성이 큰 비스페놀형 에폭시수지가 불포화에 스테르수지나 지환식 에폭시수지보다 손상량이 작다. 한편 열가소성수지의 경우, 고결정성의 폴리프로필렌과 PEEK가 폴리염화비닐수지에 비해 erosion 손상량이 매우 작다.

한편 Fig. 4는 지환식 에폭시수지에 대하여 진폭을 변화시켜 실험한 결과이다. 진폭이 증가함에 따라 발생하는 기포의 크기나 수도 증대하므로 붕괴시 충격압이 커 손상량도 증가하게 된다.

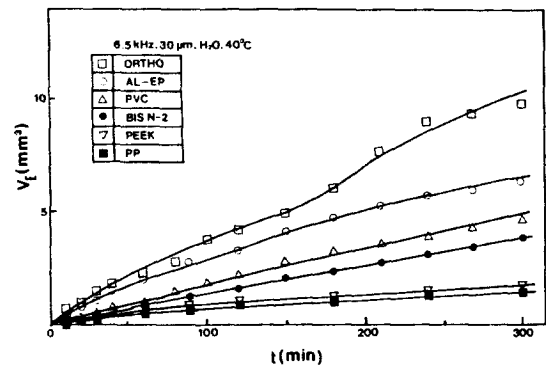


Fig. 3. The volume loss of various polymeric materials by cavitation erosion in water at 30  $\mu$ m, 40°C.

### 3-2. 손상속도 및 손상상태의 경시변화

Fig. 3과 4의 손상량-시간 그래프를 도미분하면 Fig. 5 및 6과 같이 단위시간당 손상량, 즉 손상속도가 얻어진다. 이 그래프로부터 고분자재료의 손상속도가 시간에 의존함을 알 수 있으며, 대체로 증가→극대→감소→정상상태로의 경시변화를 나타낸다. 그러나 진폭이 커지거나 내erosion성이 떨어지는 재료일 경우, 정상상태에 이른 후에도 충격이 누적되면, 재차 큰 손상을 일으키기 때문에 극대점이 다소 나타나는 경우도 있다.

Fig. 7은 지환식 에폭시수지의 거시적인 손상표면의

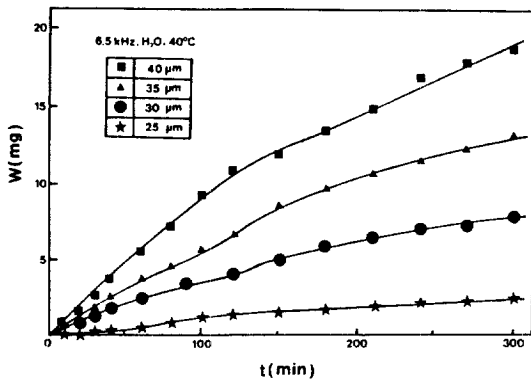


Fig. 4. The weight loss of alicyclic epoxy resin(AL-EP) by cavitation erosion in water at the various amplitudes at 40°C.

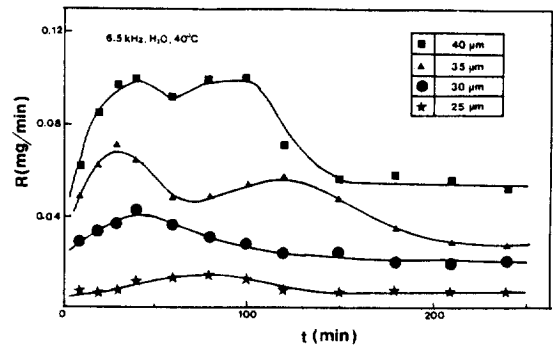


Fig. 6. Variations of the cavitation erosion rate of alicyclic epoxy resin(AL-EP) in water at the various amplitudes at 40°C.

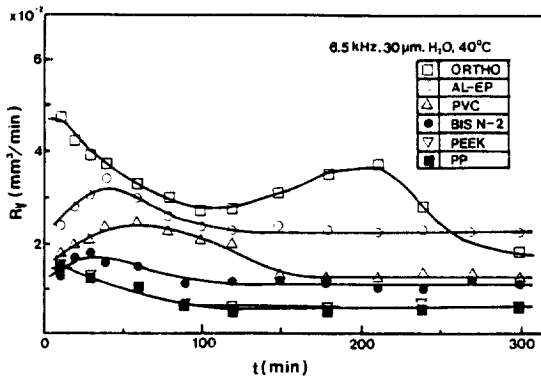


Fig. 5. Variations of the volumetric cavitation rate with the testing time for the various polymeric materials in water at 30 μm, 40°C.

경시변화를 나타낸다. 시험개시 직후 중앙부분에 pit가 생겨 중량감소를 일으킨다. 이 pit는 시간의 흐름에 따라 커지지만, 주변부에서도 pit가 생기기 시작한다. 더욱 시간이 경과함에 따라 pit의 수나 크기도 증가하여 재료는 커다란 덩어리로서 탈락하므로 극대의 손상속도를 나타내며, 후술하는 바와 같이 기포거동의 영향을 받아 감소, 정상상태에 이르게 된다.

Fig. 8은 진폭 30 μm, 실험온도 40°C의 실험조건하에서 진동하는 진동자의 선단에 부착시킨 시편 표면에 발생하는 기포의 거동을 나타낸다. 일반적으로 재료가 cavitation에 노출되면 시편의 중앙부분에서 부ام이 가장 커지므로 기포도 중앙부분에 집중한다[(a)]. 따라서 기포가 붕괴될 때 생기는 충격압도 주변부에 비해 중앙부가 크기 때문에 pit도 먼저 중앙부에서 발생한다. 이리하여 손상초기에 생긴 pit는 기포 발생의 핵으로

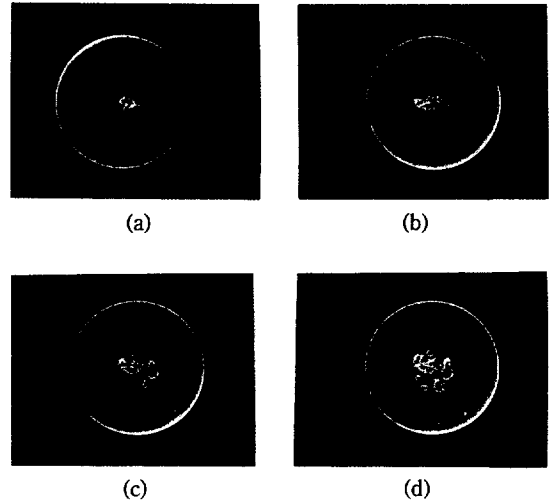


Fig. 7. Progressive change of the damage on the specimen surface in pure water at 30 μm (a) 10 min, (b) 30 min, (c) 90 min, (d) 150 min.

서도 작용하기 때문에 기포의 발생과 손상은 더욱 격렬하게 일어난다[(b)]. 그러나 손상이 상당히 진행된 상태에서는 커다란 구멍이 생기고, 기포가 그 구멍속에 갇힌 상태로 발생, 소멸을 반복함으로[(c)], 이 단계에서는 기포의 damping효과 때문에 충격압이 완화되어 손상속도가 작아지게 된다.

이와 같이 magnetostriction vibratory 시험장치에 있어서 거시적인 손상거동은 손상표면 및 기포거동과 밀접한 연관성을 갖고 있으며, Thiruvengadam[2] 등이 주창한 잠복기→증가기→(극대)→감소기→정상기의 네 기간으로 분할되는 금속재료와 유사한 거동을 보이고

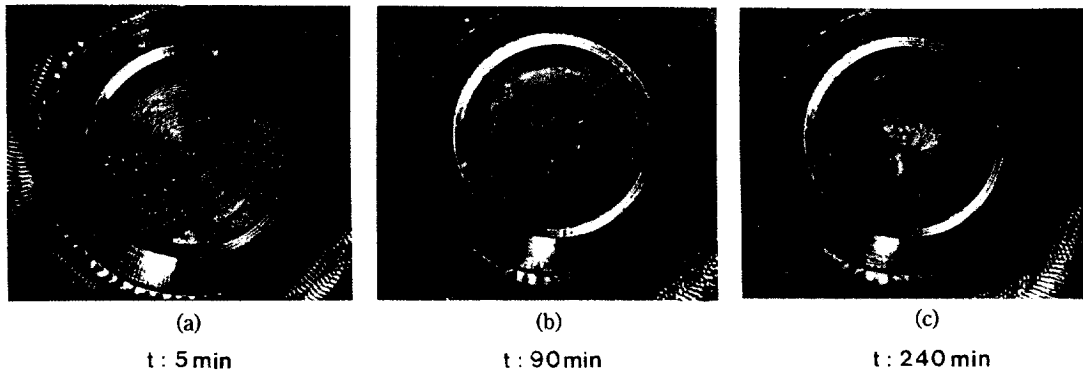


Fig. 8. The cavity behavior on the specimen surface in water at 30  $\mu\text{m}$ , 40°C.

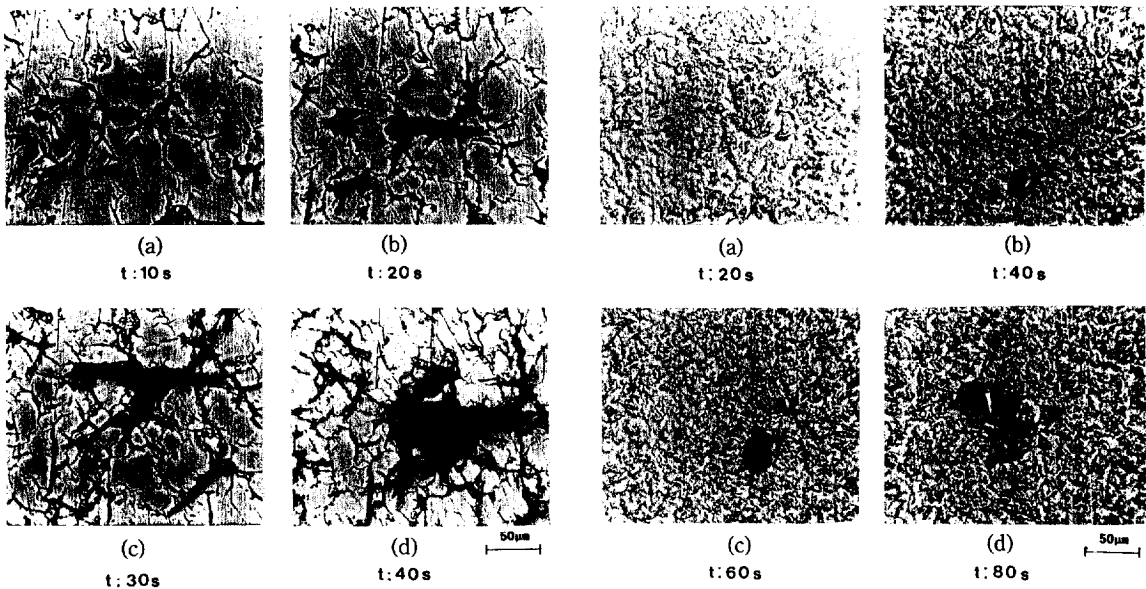


Fig. 9. The initial damage of the surface by cavitation erosion for alicyclic epoxy resin(AL-EP) in water at 30  $\mu\text{m}$ , 40°C.

있다. 그러나 전술한 바와 같이 재료에 따라 erosion량, 손상속도 peak의 출현시간이나 수에 있어서는 현저한 차이를 나타낸다.

### 3-3. 손상 기구

거시적인 손상거동 즉 손상속도의 경시변화는 재료간 큰 차이는 보이지 않고 있으나, 손상량 및 손상면의 파괴상태를 살펴보면 재료의 특성에 따라서 현저한 차이점을 발견할 수 있다. 이하에서는 각 재료의 손상표면에 대한 미시적인 관찰을 통하여 손상기구를 고찰한다.

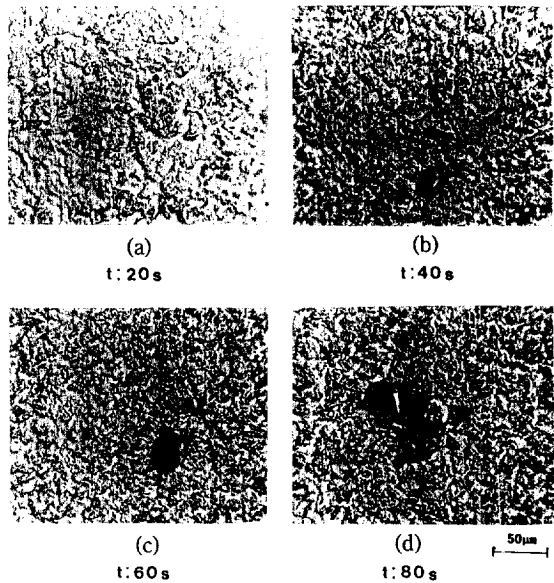


Fig. 10. The initial damage of the surface by cavitation erosion for polypropylene(PP) in water at 30  $\mu\text{m}$ , 40°C.

취성재료인 지환식 에폭시수지의 경우 육안으로 식별가능한 pit가 생기기 전까지의 손상초기에 있어서 광학현미경을 이용하여 관찰한 표면의 경시변화를 Fig. 9에 나타낸다. 시편표면의 근방에서 붕괴하는 기포의 충격압에 의해 (a)와 같이 재료의 표면에 작은 crack이나 pit가 생긴다. Cavitation에 노출되는 시간이 길어짐에 따라 crack의 성장과 함께 새롭게 발생하는 crack의 수도 많아져 그 결과 crack이 서로 연결되어 재료의 일부가 이탈해 간다[(b),(c)]. 그러나, 연성적인 손상에서 많이 볼 수 있는 소성변형 등은 거의 찾아볼

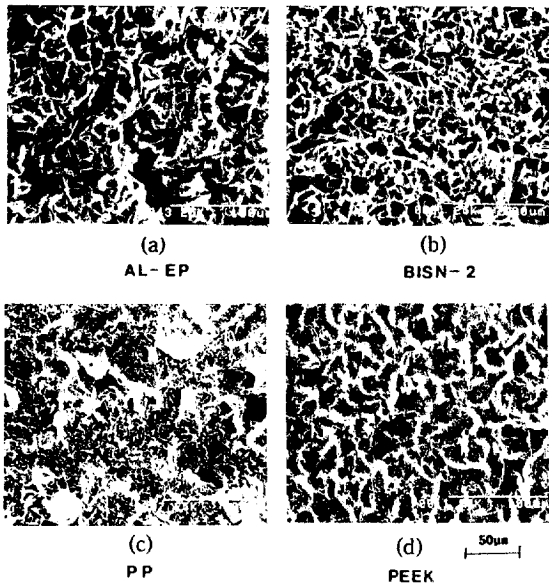


Fig. 11. Scanning electron micrographs of the damaged surface by cavitation erosion for the various polymeric materials in water at 30  $\mu$ m, 40°C.

수 없다. 더욱 시간이 경과하면 다수 발생했던 pit의 주변이나 pit와 pit사이에도 crack이 발생하고, 그것이 성장, 합체되어 육안으로 식별가능한 큰 구멍을 형성해 간다[(d)].

한편, 폴리프로필렌과 같이 flexible한 수지의 손상초기에 있어서 광학현미경으로 관찰한 표면의 경시변화를 Fig. 10에 나타낸다. 이 경우는 재료가 연질이고 인성이 우수하기 때문에 기포의 충격압에 대해 소성변형이 선행되고, crack이 즉시 생기지 않는다. 따라서 손상량은 변형능에 의존하게 되며, 더욱 시간이 지나면 변형이 포화상태에 달해 재료의 일부가 떨어져 나간다. 일부에서는 crack도 발생하고 있다.

이상 재료에 따라 손상기구가 달라지는 것에 대하여 고찰하였으나, 각각에 대하여 주사형 전자현미경을 이용하여 손상표면을 관찰하였다(Fig. 11). 지환식 및 비스페놀형 에폭시수지에 있어서는 전체적으로 crack이나 벽개(cleavage)에 가까운 파손면이 생겨 취성파괴가 지배적임을 알 수 있다. 한편 PP 및 PEEK의 경우는 소성변형이나 인열(tearing)적인 파면을 볼 수 있어 연성적인 손상이 지배적임을 나타내고 있다. 이러한 손상기구의 차이가 손상량에도 영향을 미침을 알 수 있다.

### 3-4. 내erosion성

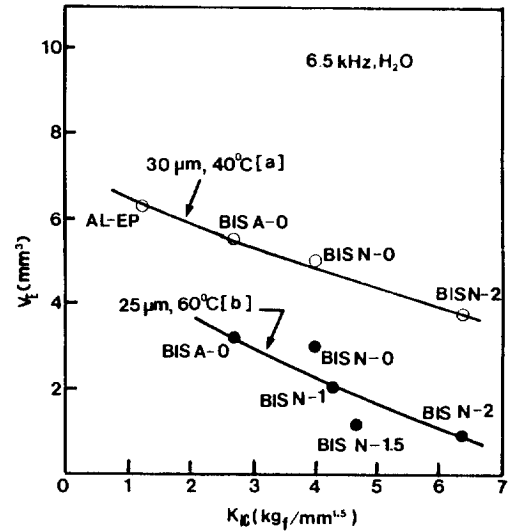


Fig. 12. Relationship between the volume loss by cavitation erosion after 300 min in water and the fracture toughness for the various epoxy resins at: [a] 30  $\mu$ m, 40°C. [b] 25  $\mu$ m, 60°C.

Cavitation erosion의 경우 재료의 종류에 따라 대략 두 종류의 손상기구를 나타낸다. 즉 하나는 불포화 폴리에스테르수지, 지환식 및 비스페놀형 에폭시수지와 같이 crack의 발생, 성장에 의한 취성적인 손상거동을 나타내는 것과 다른 하나는 PP, PEEK 등의 소성변형을 동반하는 연성적인 손상거동을 보이는 그룹이다.

이와 같이 손상기구에 따라 재료의 손상량도 달라지는데, 취성적인 손상거동을 나타내는 재료에 있어서는 비스페놀형 에폭시수지가 불포화 에스테르수지나 지환식 에폭시수지보다 내erosion성이 우수하다. 이것은 Table 1에 표시한 것처럼 비스페놀형은 다른 수지에 비해 파괴인성치가 크기 때문에, crack의 전파속도나 그 수에 있어서 차이가 있으므로 내erosion성이 향상된 것으로 생각된다. 그래서 crack 성장의 난이도를 나타내는 지표로서 파괴인성치에 주목하여 손상량과의 관계를 검토하였다(Fig. 12). 동그래프는 다른 기계적 특성의 영향을 최소화하기 위해 지환식 및 비스페놀 A형 에폭시수지에 한정하여 실험하였으며, 특히 비스페놀 A형의 경우 경화촉진제의 사용유무, 주쇄의 길이에 따라 파괴인성치를 변화시킨 경우의 실험결과이다. 그래프에서 약기명 다음의 문자 A는 경화촉진제(옥틸산 제1주쇄)의 사용을 의미하고, N은 사용하지 않았음을 의미한다. 또 그 다음의 숫자 0-2는 중합도(n)를 의미한다. 종축은 각 수지의 실험시간  $t=300$  min에 있어서 부피손상량  $V_c$ 를 나타낸다. 어느 것이나 대략 파괴인성치가 증가함

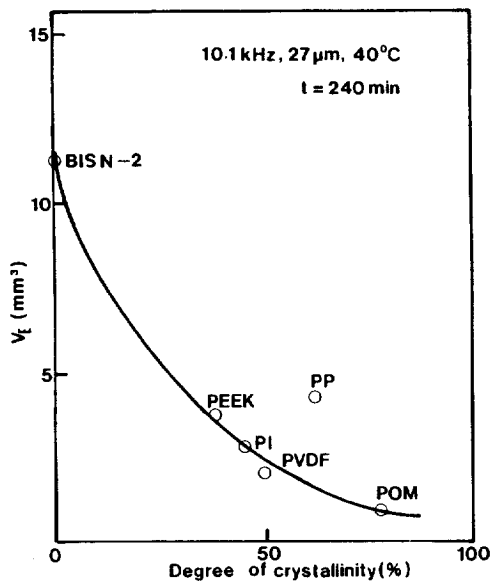


Fig. 13. Relationship between the volume loss by cavitation erosion in water and the degree of crystallinity for the various polymeric materials.

에 따라 손상량이 감소하는 경향을 보이고 있다. 이와 같이 취성적인 손상거동을 나타내는 재료의 내erosion성에 있어서는 내crack성의 지표인 파괴인성치가 주요 인자이며 그 값이 클수록 우수한 내erosion성을 나타낸다.

한편, 연성적인 손상거동을 보이는 재료는 취성적인 거동을 나타내는 재료보다 내erosion성이 크고, 연성재료중에서는 변형능이 큰 재료일수록, 특히 결정화도가 높은 재료가 우수하다. Fig. 13은 PP 및 엔지니어링 플라스틱(PEEK, PI, PVDF, POM)을 예로 들어 손상량과 결정화도와의 관계를 나타낸 것인데 대략의 경향으로서는 결정화도가 높을수록 손상량이 감소하여 내erosion성이 뛰어난 것을 알 수 있다.

이상 파괴인성치나 결정화도가 내erosion성과 비교적 좋은 상관성을 갖고 있음을 나타냈으나, 이들 인자만으로 내erosion성을 평가할 수 있는 것은 아니다. 예를 들면 파괴인성치나 결정화도 뿐만 아니라 인장강도, 경도 등의 기계적 특성에도 큰 영향을 받으며[6-7], 또한 같은 재료라 할지라도 erosion의 종류에 따라서는 손상거동이 달라지는 경우가 있으므로 재료의 내erosion

성을 비교할 경우는 손상기구에 충분히 주의할 필요가 있다.

#### 4. 결 론

각종 고분자재료를 사용하여 순수중에서 cavitation erosion실험을 행하여 그 손상거동 및 기구를 검토한 결과 다음의 결론을 얻었다.

(1) 고분자재료의 손상속도는 금속재료와 마찬가지로 cavitation erosion 손상의 특징인 시간의존성을 나타냈으며, 진폭이 증가함에 따라 증대하였다.

(2) 불포화 폴리에스테르수지나 지환식 에폭시수지는 crack의 발생과 성장에 의한 취성적인 손상기구를 나타내지만, 폴리프로필렌, PEEK 등은 소성변형이 선행하여 포화상태에 달한 후 인열 등에 의해 손상이 일어나는 연성적인 손상기구를 나타냈다.

(3) 고분자재료의 내erosion성은 취성적인 손상기구를 나타내는 재료는 파괴인성치와, 연성적인 손상기구를 나타내는 재료는 결정화도와 좋은 상관성을 갖고 있음을 밝혔다.

#### 참고문헌

1. Plesset, M. S.: *J. Basic Eng., Trans. ASME*, **82**, 808 (1960).
2. Thiruvengadam, A. and Preiser, H. S.: *J. Ship Research*, **8**, 39(1964).
3. Plesset, M. S. and Devine, R. E.: *J. Basic Eng., Trans. ASME*, **88**, 691(1966).
4. Suezawa, Y., Matsumura, M. and Tsuda, K.: *日本材料科學*, **6**, 86(1969).
5. Tsuda, K. and Suezawa, Y.: *日本化學工學論文集*, **1**, 213(1975).
6. Barletta, A. and Ball, A.: *Proc. 6th Int. Conf. on Erosion by Liquid and Solid Impact*, 1-1(1983).
7. Hojo, H. and Tsuda, K.: *潤滑*, **30**, 233(1985).
8. Rao, P. V.: *Wear*, **122**, 77(1988).
9. Hojo, H., Tsuda, K. and Kim, D. S.: *日本防蝕技術*, **38**, 639(1989).
10. Hojo, H., Tsuda, K. and Kim, D. S.: *日本材料科學*, **28**, 109(1990).