

원전기기 비금속재료의 활성화에너지 측정 및 적용성 분석 Analysis on Activation Energy Measurement and Application of Nuclear Equipment Non-metallic Materials

방극진* · 홍준희***
Keug-Jin Bhang* and Jun-Hee Hong***

(Received 4 May 2016, Revision received 19 August 2016, Accepted 19 August 2016)

Abstract: Safety-related equipments of Nuclear Power Plants(NPP) have to perform environmental qualification test in accordance with IEEE-323 standards. However, non-metallic materials replace new one regularly instead of the test because they are considered as consumable parts. In this study, the seven kinds of non-metallic materials are selected and their activation energy was experimentally evaluated with uncertainty analysis by using thermogravimetric analyzer(TGA). In order to obtain activation energy of non-metallic materials, mass difference, temperature raising rate and conversion rate on the specimen are analyzed. It is postulated that the three experiment conditions are important to get a reliable activation energy. This postulate was experimentally confirmed using Arrhenius equation and Flynn-Wall-Ozawa analysis.

Key Words : Non-metallic Material, Environment Qualification, Thermal Aging, activation energy

— 기호 설명 —

k : 불쯔만 상수($8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/}^\circ \text{K}$)

1. 서 론

원자력발전소의 모든 안전성 관련 기계류 기기의 설계 및 설치에 ASME code 및 Standard의 기준에 따라 이루어지며, 금속 구성부품은 고온, 고압, 방사선 및 습분 등과 같은 환경 및 경년열화로부터 기본적인 성능을 보증하고 있다.¹⁾ 현행 원자력발전

소의 안전등급 기기들에 대한 내환경검증 기술기준으로 IEEE Std 323(전기1급 기기검증) 및 ASME QME-1 Appendix QR-B를 적용하고 있으나, 동 조건에는 안전등급 기계기기의 비금속부품에 대한 환경영향 분석 및 성능검증 방법이 명확히 기술되어있지 않다. 따라서 국내, 외 산업계에서는 비금속기기에 대한 내환경검증시험을 비금속부품 제작자가 권고하는 기기수명에 따라 주기적으로 부품을 교체하는 정비방법을 적용하고 있다. 최근 후쿠시마 원전사고 이후 국내, 외 원전 규제기관들은 장기 가동되는 원자력발전소의 경우 설계수

*** 홍준희(교신저자) : 충남대학교 기계공학과
E-mail : hongjh@cnu.ac.kr Tel : 042-821-5642
*방극진 : 한수원(주) 중앙연구원 안전검증센터

*** Jun-Hee Hong(corresponding author) : Mechanical Engineering Department, Chungnam National University
E-mail : hongjh@cnu.ac.kr, Tel : 042-821-5642.
*Keug-Jin Bhang : Safety Qualification Center, KHNP Central Research Institute.

명기간(30~60년)에 걸쳐 보수적인 안전성을 요구하고 있어 시한성 비금속재료라 할지라도 내환경 검증요를 요구하고 있는 추세이다.

본 연구에서는 국내, 외에서 현재까지 시한성 품목으로 간주되어 기기검증사례가 없는 일반적인 비금속부품 시편 7종을 선정하여 열중량시험 분석기(Thermogravimetric Analyzer)를 통해 활성화에너지값 산출 결과에 대한 불확도를 분석하였다. 시편에 가해지는 승온속도 및 시편의 질량 변화에 따른 활성화에너지의 분해반응을 분석한 결과로서 시편에 가해지는 승온속도에 따른 활성화에너지값은 시편의 자체 질량 변화 및 승온속도에 민감한 반응을 나타내었으며, 특히 Graphite 시편은 내재된 발화성 물질로 인한 연소반응으로 일정 온도에 이르면 급격한 중량감소를 나타냈다. 이에 열중량분석시험 수행 중 활성화에너지 분해반응에 따른 시험방법 및 분석결과에 대한 불확도를 분석하였으며, 본 연구결과를 바탕으로 원전기기에 대한 열중량분석 적용 적합성을 도출하였다.

2. 이론적 고찰

원자력 부품의 열노화 영향을 평가하기 위해서는 그 부품을 구성하고 있는 재료들에 대한 온도와 시간에 관련된 열노화 데이터를 근거로 노화 메카니즘을 분석해야 한다. 안전 관련 기기 및 부품을 구성하고 있는 비금속 재료의 노화 현상은 시간과 응력의 크기라는 함수 관계를 가지며, 대부분의 비금속 재료에 있어서 열노화 이론으로 IEEE Std. 101 에 기술되어 있는 아레니우스 모델(Arrhenius Model)을 적용하고 있다.^{1,2)} 아레니우스 모델은 여러 가지 형태로 표현될 수 있으나, 가속 열노화를 나타내는 목적으로 가장 유용한 형태는 식 (1) 과 같다.

$$\frac{t_s}{t_a} = \exp\left[\left(\frac{\Phi}{k}\right)\left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_a}\right)\right] \quad (1)$$

여기서 :

Φ : 활성화에너지 (eV) (1eV = 23.06 Kcal/mol)

k : 볼츠만 상수 (8.617×10^{-5} eV/°K)

t_a : 가속 노화 시간

t_s : 모의된 운전 시간

T_a : 가속노화 온도 (°K)

T_s : 운전 온도 (°K)

이다.

식 (1)에 의해 서로 다른 환경온도 및 화학반응시간 조건간의 등가관계를 얻을 수 있다. 기기의 노화 관점에서 화학반응시간은 온도 환경에 의해 재료가 변형되는 시간으로서 기기의 노화가 진행되는 시간으로 볼 수 있다. 따라서 낮은 온도 조건에 오랜 시간 사용되는 기기의 경우 식 (1)를 통해 더 높은 온도에서 시간을 단축시켜 동일한 노화 환경을 인가하여 열중량분석시험을 수행할 수 있다.

3. 실험장치 및 방법

3.1 실험장치 및 측정원리

비금속 재료의 열노화 특성 및 열수명 평가에 사용되는 실험적 방법으로는 아레니우스 관계식을 이용한 장기간 열노화 물성시험(Long Term Thermal Aging Property Test) 및 열중량분석시험(Thermo Gravimetric Analysis) 그리고 시차열분석시험(Differential Thermal Analysis) 등이 있으나, 본 연구에서는 일반 산업계 기술기준에서 인정하고 있는 아레니우스 모델을 이용한 열중량분석시험(Thermo Gravimetric Analysis) 방법을 통해 시편 7종에 대한 활성화에너지값을 산출하여 민감도를 분석하였다. 열중량 분석기는 Table 1과 같은 사양을 가진 TA사의 Q-5000을 사용하였으며, 시험 기기는 Fig. 1과 같다. 시험자는 국가공인기관으로부터 인증된 EQ level II 이상 자격을 보유한 자로 구성하였다.

Table 1 Specification of TGA

Temperature range	Ambient to 1200°C
Balance capacity	5000 mg
Weight range	10 mg
Sensitivity	0.1µg
Weight Accuracy	±0.1%
Weight Precision	±0.01%
Linear heating rate	0.1 to 500°C/min
Furnace heating	Infrared
TGA Auto sampler 장착기능(25 sample)	



Fig. 1 TGA(Thermogravitic Analyzer)

열중량분석기(TGA)는 시료에 온도프로그램을 가하여 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 재료의 질량손실은 증발이나 가스상 산화물을 생성하는 화학반응에 의해 발생한다. 질량 변화는 매우 감도 있는 전자저울에 의해 연속적으로 측정된다. 열중량 분석은 휘발성 물질(수분, 용매 등), 고분자, 카본블랙, 카본섬유(fiber), 회분, 충전재(filler) 등의 함량을 검출하는데 이상적인 조성 분석법이며, 고분자가 연소되는 온도영역에서는 분해속도가 고분자마다 서로 다르기 때문에 가지는 고분자의 정량적 분석이 가능하다.

3.2 열중량 활성화에너지 산출

열중량 분석(TGA)은 열분해에 따른 휘발성 고체나 액체, 가연성 물질 등의 질량 혹은 질량변화를 측정하는 실험이다. 여기서는 평가 모델을 설명하

는 여러 가지 열중량 분석 방법 중 통계학적 기반을 갖고 있으며 수식 적용이 간단한 Ozawa법을 중심으로 열중량 분석법을 이용하였다. 열적 노화에 따른 재료의 물성변화가 n차 반응을 하고 있다면 반응물이 t시간 후에 c로 변하여 1-c로 변하므로 t시간 후의 반응속도는 다음과 같다.

$$\frac{dc}{dt} = k(1 - c)^n \quad (2)$$

여기서, n은 반응차수, c는 전환율(또는 열분해율, 질량 감소율), k는 반응속도상수를 의미한다. 반응속도 상수의 온도 의존성은 아레니우스 식으로 아래와 같이 표현된다.

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

여기서, A는 Collision Factor, E는 Activation Energy, R은 기체상수, T는 온도이다. 식 (2)와 (3)을 결합하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{dc}{dt} = A(1 - c)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (4)$$

이 TGA 실험이 동적 방법, 즉 시간당 일정비율로 온도를 올리는 방법으로 시행될 경우, 그 가열속도($\beta = dT/dt$)를 식 (3)에 대입하면⁴⁾,

$$\frac{dc}{(1 - c)^n} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (5)$$

위의 식을 주어진 가열 속도에서 적분형으로 나타내면 다음과 같다.

$$\int_0^c \frac{dc}{(1 - c)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (6)$$

Ozawa는 A, c, n 및 E가 T에 무관하다고 가정 우변을 F(c)로 두어 다음과 같이 정리하였다.

$$F(c) = \int_0^c \frac{dc}{f(c)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (7)$$

여기서, 위의 식의 우변을 적분하고 다음과 같이 p(x)로 치환하면,

$$p(x) = \exp(-x)x^{-1} - \int_0^\infty \exp(-x)x^{-1} dx \quad (8)$$

아래의 식이 구해진다. 여기서, $x = E/RT$ 이다.

$$F(c) = \frac{AE}{\beta R} [p(x) - p(x_0)] \quad (9)$$

이때 $p(x) - p(x_0)$ 는 Flynn과 Slade에 의하면 $p(x) - p(x_0) \cong p(x)$ 이므로 위의 식은 다음과 같이 된다.

$$F(c) = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad (10)$$

위의 식 양변에 대수를 취하면

$$\log F(c) = \log\left(\frac{AE}{R}\right) - \log \beta + \log p\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (11)$$

$10 < E/RT < 60$ 에서 Dolye 근사법을 사용하면

$$\log p\left(\frac{E}{RT}\right) \cong -2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (12)$$

위의 식을 일정한 전환율에서 미분하면 상수항들은 모두 사라지고

$$\frac{d \log \beta}{d(1/T)} \cong \left(\frac{0.4567}{R}\right) E \quad (13)$$

주어진 전환율에 대하여 $\ln \beta$ 와 $1/T$ 의 관계로 부

터 활성화에너지값을 구할 수 있다.

4. 실험결과

4.1 활성화에너지 분석시험 결과

활성화에너지는 약 10mg이하의 시험시편을 25 ml/min의 질소 분위기(atmosphere)에서 2~16 °C/min에서 승온속도를 선정하여 100°C~900°C까지 가열하여 열중량 분석을 관측하였으며, 각각 온도조건에서의 초기 시편중량은 Table 2에 나타내었다. 실험시 중량감소곡선에서 95% 잔류량이 남는 부분에서의 온도를 구하여 반응속도 차에 의한 열분해 활성화에너지를 산출하였다. 열중량 분석기를 이용한 활성화에너지 산출 방법은 실험조건에 따라 최소 3회 이상 열중량 분석 실험을 수행하였다.

Table 2 Mass of test specimen

Material Name	Mass (mg)			
	case 1	case 2	case 3	case 4
EPR	7.043	7.457	9.479	7.513
EPDM	6.807	7.569	7.310	7.135
Nitrile Buta. Rubber	6.451	6.193	3.254	11.017
Teflon	6.927	7.138	7.311	7.584
Viton	6.889	7.501	7.043	7.027
Peek	14.710	12.198	12.278	12.701
Graphite	5.574	3.226	5.890	8.583

Table 3 Lab. Test Activation Energy(eV)

Material Name	Test Method		
	Temp. (°C/min)	LAB I (eV)	LAB II (eV)
EPR	2,4,8,16	1.13	1.31
EPDM	1,2,4,8	1.09	1.71
Nitrile Buta. Rubber	2,4,7,10	0.66	0.89
Teflon	1,2,4,8	3.72	1.69
Viton	2.4,7,10	2.21	2.65
Peek	2.4,6,8	2.88	0.01
Graphite	2.4,6,8	0.08	0.07

Table 3은 시편7종에 대한 열중량분석시험을 통해 산출한 활성화에너지값을 표기하였다. 열중량분석방법으로 산출한 활성화에너지값은 대체로 안정된 기울기를 갖고 있는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 3~6은 대표시편 EPR과 Graphite에 대한 활성화에너지 분석을 시편 질량퍼센트 및 승온속도에 따른 열중량 분해 상태를 나타낸 곡선이며, 이때 중량감소시 $\log \beta$ 와 온도 관계를 나타낸 그래프이다. Fig. 2, 3과 같이 EPR은 안정된 활성화에너지 분포로서 열중량 분해 곡선이 완만한 기울기를 나타내고 있으나 Fig. 4, 5와 같이 Graphite는 내재된 발화성 물질로 인한 연소반응으로 온도 불안정한 열중량 분해곡선을 나타내고 있다.

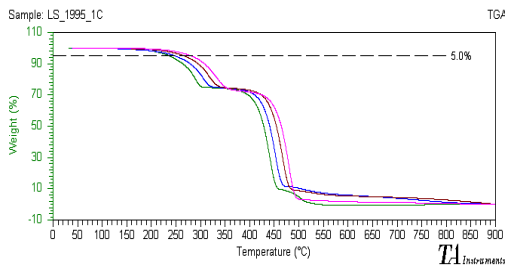


Fig. 2 TGA measurement curve of EPR

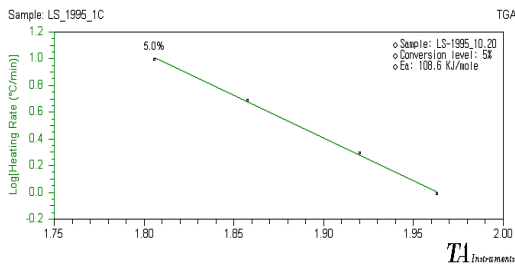


Fig. 3 Relation between $\log \beta$ and Temperature at 5% gravity loss of EPR

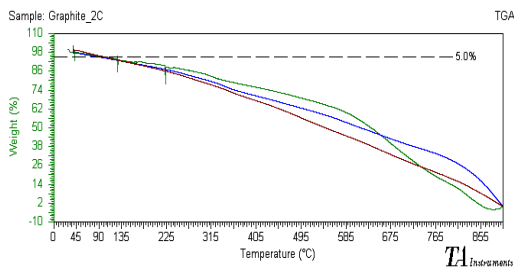


Fig. 4 TGA measurement curve of Graphite

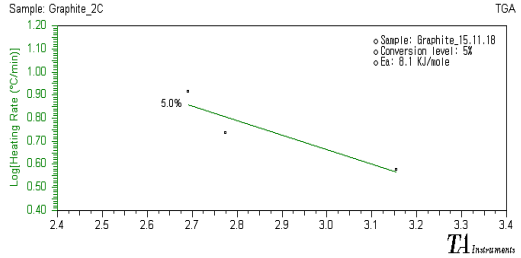


Fig. 5 Relation between $\log \beta$ and Temperature 5% gravity loss of Graphite

본 연구에서는 시편7종에 대한 열중량분석시험을 통해 활성화에너지값을 산출하였다. 또한 열중량분석방법으로 산출한 활성화에너지값은 대체로 안정된 기울기를 갖고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 단일 분자의 특성변화에 기인한 것으로 복합 물질의 분자구조를 가진 재료에서는 보다 체계적인 반응도 분석이 필요하다. 열중량분석 시험방법에서 시편 질량차이 및 승온속도에 따라 재료의 특성변화는 반응속도에 민감한 것을 확인하였다. 추가적으로 Graphite와 같이 발화성 물질을 내재하고 있는 재료는 열중량분석 뿐만 아니라 추가적인 안정화 분석모델 분석이 필요하다고 사료된다.

5. 결론

비금속재료에 대한 열적노화현상을 분석하기 위해서 아레니우스 열적 노화 모델을 적용하여 비금속재료에 대한 활성화에너지를 열중량분석방법으로 산출하였다. 시편 6종(EPR, EPDM, NBR, Teflon, Viton, Peek)은 시편의 온도상승률에 따른 열중량 분해곡선이 안정 상태를 유지하고 질량 감소율 또한 일정한 기울기를 갖고 있음을 확인하였다. 그러나 Graphite시편은 온도상승률에 따른 열중량 분해곡선과 질량 감소율 기울기가 매우 불안정한 상태를 나타냈다. 이에 대한 불확도를 분석한 결과 시험시편에 가해지는 승온속도에 따른 활성화에너지값은 시편질량차이 및 승온속도에 민감한 분해 반응도를 가지는 것으로 판단된다.

본 연구와 데이터베이스를 비교해 보았을 때, 활성화에너지값은 시험조건에 따라 산출 편차가 크게 발생할 수 있다고 사료된다. 따라서 원자력 발전소

처럼 안전을 최우선으로 하는 경우 사용되는 기기의 활성화에너지값은 항상 보수적으로 선택되어져야 될 것으로 판단된다. 보수적인 활성화 에너지 값은 다음의 3가지 특성을 갖는 경우에 신뢰할 수 있다고 판단된다.

1. 활성화에너지값은 기기에 사용된 비화합물의 시험결과에 근거한다.
2. 활성화에너지값은 가장 적절한 재료 특성과 특성 종료점에서 실시한 시험결과에 근거한다.
3. 비선형적인 요소와 데이터를 외삽시키는 것을 최소화하기 위해서는 해당 온도 범위에서 얻어진 재료시험데이터에 근거한 활성화에너지 값을 사용한다.

References

[1] IEEE Std. 323, 2003, Standard for Qualification Class 1E Equipment for Nuclear Power Generating Stations.

[2] S. Schuller, P. Schilinsky, J. Hauch, C. J. Brabec, 2004, "Determination of the degradation constant of bulk heterojunction solar cells by accelerated lifetime measurements," *Appl. Phys. A* 79, pp. 37-40.

[3] M. Celina, K.T. Gillen and R.A. Assink, 2005, "Accelerated aging and lifetime prediction: review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes," *Polym. Degrad. Stab.* Vol. 90, pp. 395-404.

[4] H. E. Kissinger, *Anal and Chem.*, 29, 1702, 1957

[5] S. Vyazovkin, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, M. E. Brown and P. K. Gallagher, Elsevier, Vol 5, p 503, 2008.

[6] Elena V. Bystritskaya, Tatyana V. Monakhova, Victor B. Ivanov, 2013, "TGA application for optimising the accelerated aging conditions and predictions of thermal aging of rubber, *Polymer Testing*," Vol. 32, pp. 197-201.