

졸-겔공정에 의해 Polymethylmethacrylate위에 실리카 코팅

이상근, 양천희*

대명케미칼(주), 대전산업대학교*

1. 서론

졸-겔법에 의한 코팅기법은 금속의 부식억제와 세라믹 및 반도체의 박막코팅 공정에 중요하게 이용되고 있을 뿐만아니라 최근에는 플라스틱과 같은 약한 소재에 표면 경도를 높여 안전성과 내구성이 보강된 복합재료를 만드는데 광범위 하게 연구가 진행되고 있다.¹⁻²⁾

졸-겔법은 액상에서 가수분해에 의해 졸의 겔화 과정을 거쳐 목적하는 산화물을 제조하는 방법이다.³⁻⁴⁾ 이 방법은 기존의 분말-혼합물 용융법보다 낮은 온도에서 분자 수준의 혼합에 의해 수용 액상에서 혼합을 시킬 수 있는 장점을 살려 고 순도의 실리카를 합성하는 새로운 방법이기도 하지만 우수한 화학적 균질성과 유동성 그리고 겔화 특성 및 겔의 높은 반응성 등을 이용함으로써 다른 공법들과 비교하여 다양한 종류의 ceramic film⁵⁾, fiber⁶⁾ 및 ceramic coating⁷⁾ 등에 응용되고 있다.¹⁵⁻¹⁶⁾

졸-겔법에서 일반적으로 사용되고 있는 출발 물질인 Alkoxide와 물은 실온에서 서로 섞이지 않고 두 층으로 분리되기 때문에 반응은 두층의 경계에서만 일어난다. 따라서 매우 긴 반응시간을 필요로 하기 때문에 일반적으로 공통 용매로 알코올을 첨가하여 세 물질이 서로 혼합되게 하므로써 반응성을 증진시켜 반응 시간을 줄이게 한다. 이처럼 졸-겔 공정은 전통적인 박막(thin film)코팅 방법에 비해 낮은공정 온도에서 금속이나 ceramic에 산화물 박막을 입히는 것이 가능할 뿐만 아니라 plastic 표면에 입히는 것도 가능하다.⁸⁻⁹⁾

유리 대체용 광학 plastic으로서는 오래전부터 Polymethylmethacrylate(PMMA)가 가장 많이 사용되고 있는데, 이것은 PMMA가 다른 유기 고분자 물질 중에서 투명성이 우수하고 먼지나 충격에 대한 저항성이 비교적 큰것으로 알려져 있기 때문이다. 그러나 많은 유기 고분자 물질들은 표면이 부드러워 실제로 이용하는 데는 어려움이 없지 않으나, 광학적 성질이 유리에 비해 손색이 없기 때문에 현

재 광학적 응용에 일부 쓰이고 있는것이 사실이다. 따라서 표면 경도가 약한 결점을 보완하기 위해 Electrodeposition이나 Chemical Vapor Deposition(CVD)와 같은 기술을 이용하여 plastic 표면에 산화물이나 금속 코팅을 실시하여 plastic 표면 경도를 개선 시킬려는 노력이 꾸준히 진행되어 왔다.

본 연구는 plastic인 PMMA표면에 실리카 박막을 졸-겔 방법에 의해 dip-coating했을 때 출발액 조성에 따른 PMMA표면의 영향, 열처리 및 가수분해 조건 등을 조사하여 보다 튼튼한 표면 경도로 안전성이 향상된 PMMA-SiO₂복합 재료를 얻는데 목적이 있다.

2. 실험방법

PMMA표면에 SiO₂박막을 만들기 위해서 시판중인 Tetraethylorthosilicate Si(OC₂H₅)₄ (TEOS)를 이용하였다.

① 졸 용액을 이용한 SiO₂박막 제조¹⁰⁾

Alkoxide-H₂O-C₂H₅OH-HCl의 여러 가지 mole비 조성은 table 1과 같이 하였다.

Sol-Gel법에 있어서 막의 질은 원료물질의 가수분해 정도에 의해 결정되어 지는데 본 실험에서는 일정 mole비로 에탄올에 물을 첨가한 후 이를 앞에서 제조한 sol에 미량씩 일정한 시간 간격으로 주입하여 가수분해 속도를 조절하였다. 가수분해에 사용한 물은 탈 이온화된 증류수를 사용하였다. 또한 국부적인 급격한 가수분해로 인해 colloid입자끼리 덩어리가 형성되는 것을 막기위해 petizer로 HCl을 첨가하였다.

Dip-coating용액은 사용전에 상온에서 2시간 이상 방치한 후 사용하였다.

Coating은 졸의 점도가 2-5 centipoise일때 dip-coater를 이용하여 수 μ m 정도의 박막을 형성시키는데 dip-coating속도 조절 모터에 linear head를 달아 시료를 상하 운동 시키면서 인출속도를 0.2-1.5mm/s로 유지시켜 PMMA시편위에 코팅을 행한다.

코팅된 PMMA재료는 대기중에서 약 5분 정도 건조시킨 후 80 $^{\circ}$ C-120 $^{\circ}$ C온도에서 5분-6시간 동안 열처리를 실시하였다.

Fig.1은 dip-coating에 사용한 장치를 나타낸 것이다.

② 박막 물성 조사

표면의 미세구조는 주사 전자 현미경(SEM, Jeol JSM-6300)을 사용하여 관찰

하였고, 결정구조는 X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer, Rigaku-D/maxⅢA Cu K α , 1.5405Å)를 사용하였다.

점도는 ubbelohde type viscometer를 사용하여 측정하였고, IR투과 스펙트럼은 Shimadzu-440R로 KBr을 이용하였다.

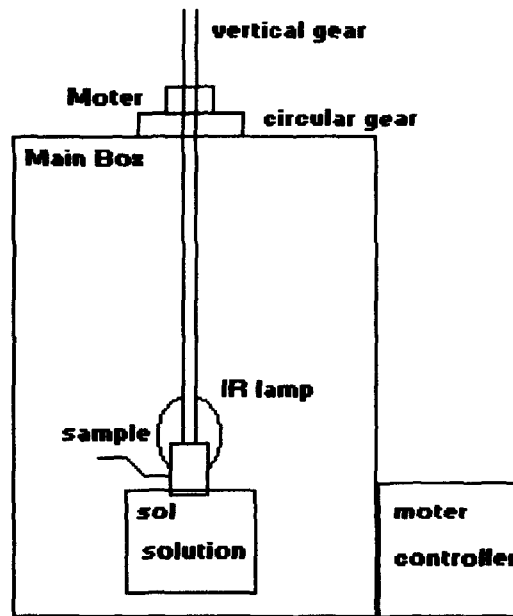


Fig. 1 Schematic illustration of the apparatus for dip-coating

③ 코팅 경도시험

경도는 loading weight 10g, loading time 15sec로 유지시킨 vickers hardness tester(Akashi Co. model MVK-HO)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.2는 용액의 점도를 함수로 하여 코팅막 두께를 나타낸 것인데, 시료는 1 mm/s속도로 끌어올린 후 100℃에서 2시간동안 열처리를 한 것이다.

두께는 실험에서 측정한 여러 가지 함수를 이용하여 다음식에 따라 계산하였다.¹¹⁻¹²⁾

$$t = k(\eta v / \rho g)^{1/2}$$

여기서 η =sol의 점도

v =끌어올리는 속도

ρ =sol의 밀도

g =중력 가속도

k 는 상수

가수분해가 진행함에 따라 점도는 점점 증가하고 두께 또한 점도의 증가에 따라 증가하였다. 점도 5cp에서 두께는 0.5 μ m 정도이었고 5cp이하에서는 0.2-0.3 μ m의 두께를 나타내 보였는데 두께가 얇아짐에 따라 열처리 과정에서 크랙이 더욱 심하게 나타났다.

(Fig.2 Change of the thickness of SiO₂ film with the viscosity of solution)

한편 Fig.3은 점도를 3cp로 유지 시키면서 시편 끌어올리는 속도에 따른 코팅두께 변화를 나타낸 것이다. 점도를 일정하게 했을 때 끌어올리는 속도에 따라 두께가 달라졌는데 0.2-0.6 μ m 정도 이었다. 이것은 H₂O/Si(OC₂H₅)₄ 의 mole비에 따라 가수분해 진행과정의 차이로 판단되었다.

(Fig.3 Change of the thickness of SiO₂ film with the withdrawal speed)

Fig.4는 코팅 두께를 함수로 하여 시편의 표면 경도를 나타낸 것인데, 시편은 80 $^{\circ}$ C에서 6시간 그리고 120 $^{\circ}$ C에서 5분간 열처리 하였다.

코팅두께가 두꺼울수록 경도는 향상되었는데, 특히 저온에서 열처리를 장시간 하는 것이 고온에서 짧은 시간 하는 것보다 표면경도가 우수함을 보여주고 있다. 이것은 80 $^{\circ}$ C에서 6시간 열처리를 할 때 Si-OH사이의 축합반응이 가속되어 120 $^{\circ}$ C에서 5분간 열처리 하는 것보다 코팅막이 오히려 튼튼해지는 것으로 판단되었다.

4. Reference

1. S.P.Moulick and B.N.Goch ; J.Ind.Chem.Soc., 40 (1963).
2. D.W.Johnson ; J.Am.Ceram.Soc.Bull., 64, 1597 (1985).
3. D.E.Clark ; "Ultrastructure Processing of Ceramics Glass and Composite", Wiley, New York (1984).
4. J.Wenzel ; J.of Non-Cryst.Solids, 73, 693 (1986).
5. S.Sakka ; J.of Non-Cryst.Solids, 73, 651 (1985).
6. S.Sakka,K.Kamiya ; J.of Non-Cryst.Solids, 48, 31 (1982).
7. G.Wilson and R.Heathcote ; J.Am.Ceram.Soc.Bull., 69, 113 (1967)
8. S.Sakka and K.Kamiya ; J.of Non-Cryst.Solids, 42, 403 (1980).
9. S.Sakka ; "Treatise on Materials Science and Technology", Vol.22,eds., M.Tomozawa, Academic Press, New York, p.129 (1982).
10. S.Sakka, K.Kamiya and Y.Yamamoto ; J.of Non-Cryst.Solids, 63, 223-235 (1984).
11. I.Strawbridge and P.F.James ; J.of Non-Cryst.Solids, 82, 366-372 (1986).
12. M.Murakami, K.Izumi and A.Morita ; J.Ceram.Soc.Jpn., 97, 91 (1989).

주기적으로 항상 EWS 펌프를 가동중 정비할 경우 CDF가 일시적으로 변하는 것이라기 보다 영구적으로 변한 것으로도 생각할 수 있다. 따라서 그림 2의 영구적 CDF 증가 허용 기준을 이용하여 안전성에 위배되는지 살펴 보았다. 울진 3,4 호기의 경우 CDF가 $8.29 \times 10^{-6} / \text{yr}$ 이므로 그림 2의 영구적 CDF 증가 허용 기준에 의하면 허용 $\Delta \text{CDF} = 2.879 \times 10^{-6} / \text{yr}$ (= 울진 3,4 호기 CDF의 34.73 %)이므로 울진 3,4호기의 CDF가 영구적으로 1.12×10^{-5} 까지 커지는 것도 허용이 된다.

울진 3,4 호기에서 FT 방법론을 이용하여 계산하면 Loss of a Component Cooling Water (LOCCW) 빈도는 0.153/yr 로 계산되었다. ESW계통의 train A 에서 하나의 펌프를 가동중 정비할 경우, 하나의 펌프가 이용불능 됨은 물론, LOCCW 빈도가 커지게 된다. ESW계통 트레인 A 에서 하나의 펌프가 이용불능 되면 LOCCW 빈도가 0.153/yr 에서 0.432/yr 로 약 3배정도 증가하게 되어, LOCCW 로 인한 CDF 도 약 3배로 커진다. 그러나 전체 CDF 에 대해서는 약 3% 정도 증가한다. 즉, ESW 펌프 한대의 가동중 정비에 의한 CDF 변화를 보면 가동중 정비하기 전의 CDF $8.29 \times 10^{-6} / \text{yr}$ 가 $8.54 \times 10^{-6} / \text{yr}$ 으로 약 3% 증가 한다. 따라서 ΔCDF 허용치 34.73 % 보다 적게 증가하므로 ESW 펌프 한대의 가동중 정비에 의해 영구적으로 CDF가 증가하더라도 안전하다. EWS 펌프 한대의 가동중 정비에 의한 영구적 CDF 증가 계산 결과를 표 1에 요약하였다.

- 경제성 측면 검토

ESW 펌프 한대를 가동중 정비하면 LOCCW에 의한 reactor trip 빈도가 0.153 / yr 에서 0.432 / yr 로 0.28/yr 증가한다 (표 1 참조). 기술사양서에서는 비록 이용불능 ESW train을 72시간 안에 이용 가능하게 한다면 shutdown 하지 않아도 된다고 하지만 ESW 한 train이 이용불능하면 원자로 냉각펌프 (Reactor Coolant Pump) seal 등이 냉각되지 않기 때문에 trip된다고 가정했다. 따라서 일부 분해 점검 등을 포함한 가동중 점검을 1년에 14일 동안 실시한다고 가정하면

$$\Delta \text{LOCCW에 의한 연간 reactor trip 발생 수} = 0.28/\text{yr} \times 2\text{주} = 0.011$$

즉, LOCCW에 의한 reactor trip이 1년에 0.011 번 더 일어 나게된다. 보통 원전의 불시정지는 1년에 한번 일어난다고 가정하면 1년에 0.011번 더 일어나는 결과는 미미한 것으로 판단된다. 한편, 가동중 정비 실시로 이득을 보는 부분은 재장전 기간중에 실시하던 정비기간이 단축되는 것이고 그 밖에 정비 인력이 재장전 기간 중에 과도하게 집중되는 것을 줄일 수 있는 정비인력 효율적 사용

효과가 있다. 따라서 ESW 펌프 한대의 가동중 정비의 경제성 평가는 더 검토가 필요하나 상당한 경제성이 있는 것으로 판단된다.

표 1 가동중 정비에 의한 CDF 변화

	Normal	One ESW Pump OOS
LOCCW Frequency	0.153 / yr	0.432 / yr
CDF due to LOCCW	9.72e-8 / yr	3.11e-7 / yr
CDF	8.29e-6 / yr	8.54e-6 / yr
CDF Increase (%)		2.5e-7 / yr (3%)

5. 결론

PSA 결과의 원전 운전, 정비 및 규제 응용 연구의 일환으로 Risk Monster라는 risk monitor를 개발하였으며 이를 이용하여 울진 3.4 호기의 ESW 펌프 한대의 가동중 정비의 타당성을 연구 하였다. 그 결과 안전성 면에서는 위험하지 않았으며 경제성 여부는 더 검토 해야 하나, 상당한 경제성이 있는 것으로 판단된다. 또, ESW 펌프 한대의 수리 중에도 원전을 계속 운전 하는 것은 기술사양서를 위반하는 것이 아니고 안전성에도 문제가 없다. 이러한 원전의 risk monitor 기술은 화학 설비 등 비원전 설비에서도 기기 배열에 따른 위험도를 감시할 수 있으므로 비원전 설비의 안전성 제고에 활용 할 수 있다.

6. 참고문헌

- [1] B.E.Horne, "Introduction of Probabilistic Evaluations Into the Operation of CEGB NPP Using ESSM Facility", ANS/END, Inter. Topic Meeting on PSA and Risk Management, Zurich, Switzerland, Sept. 1987
- [2] J.Q. Kirman, et al, "PRISIM at Arkansas Nuclear One-Unit, Daily in Plant Use of PRA Information", Reliability Engineering and System Safety, Vol. 22, 1988
- [3] S.C. Chang, et al., "Development of Dynamic PSA Tool (PEPSI) for the Risk Management of NPP", IAEA TCM on Numerical Safety Indicator, Vienna, Austria, Nov. 1990.
- [4] S.H.Han, et al, "KIRAP Release 2.0 User's Manual", KAERI/TR-361/93, 1993
- [5] Kilyoo Kim, et al., " A Missing Cutsets Finding Algorithm for Risk Monitor(McFarm)", PSA '96, Set. 29 - Oct 3, 1996, Park City, Utah, USA
- [6] EPRI " PSA Applications Guide" EPRI-TR-105396, Aug. 1995