

열가속 열화에 따른 NBR의 산화반응과 기계적 특성

김기엽 · 강현구 · 류부형* · 이 청** · 임기조**

한국원자력연구소 · *동국대학교 안전공학과 · **충북대학교 전기공학과

1. 서 론

원전 계통에서는 gas circulator, fuel handling system 등에 수 천여 개의 봉합(seal) 부위가 존재하며, 그 형상 또한 5 mm 에서부터 600 mm로 다양하다. 이러한 sealing 재료는 사용온도가 유리전이온도 이상인 열가소성 수지이며, 유연성 있는 segment의 조합으로 자유운동을 가지게 되는데 이러한 구조는 비교적 낮은 방사선 선량에 대해 취약하며, 원전계통에서는 NBR 및 ethylene-propylene 계열의 높은 내방사선 특성을 가지는 O-ring이 주로 사용되어지며, 10년을 교체시기로 주기적으로 교체하는 실정이다[2]. 이러한 seal 부위는 공정 전체에 걸쳐 다양한 열화요인에 노출되며, 최대 200°C의 온도, 압력 40 bar, 연간 1Gy~1MGy의 방사선에 노출된다. 다양한 열화인자들 중 O-ring과 같은 sealing 재료에 가장 취약하게 작용하는 것은 열과 방사선 열화를 들 수 있으며, 내열성 및 내방사선성에 관한 여러 실험들이 외삽법을 이용한 가속열화 시험으로 수행되고 있다[3]. 본 연구에서는 원전 계통에서 사용되는 NBR의 열적 열화검지의 수단으로, 열가속 열화에 따른 시차주사열량분석을 통한 산화반응과 기계적 특성의 변화를 측정하였다.

2. 실험

2.1. 원재료

실험에 사용된 NBR은 acrylonitrile 함량이 35%인 KNB-0230(금호석유화학사)이 사용되었다. 보강제로는 카본블랙 종류 중에서 HAF Black (IRB#7)을 고무무게 100에 대하여 40, 활성제로는 산화아연을 5, 스테아린산은 1, 가교제와 가교촉진제로는 유황과 TBBS (N-tert-Butyl-2-benzothiazole sulfenamide, 금호몬산토사)를 1.5와 0.7을 조성물로 사용하였다.

2.2. 열열화

2.2.1. 활성화에너지의 측정

TGA 측정으로 Flynn-Wall-Ozawa 방정식을 이용한 열분해 반응의 활성화 에너지는 다음에 나타낸 식(1)을 통하여 구할 수 있다. 이는 여러 승온속도에서의 중량감소와 온도에 대해 직접적으로 반응차수에 관계없이 직분법으로 활성화에너지를 구하는 것이

다[6]. 식(1)을 이용하여 활성화에너지를 구하기 위하여 본 연구에서는 conversion level 을 5.0%로 설정하여 1, 2, 5, 10°C/min의 승온속도로 측정한 열중량 감소곡선을 이용하였다.

$$\log F(\alpha) = \log \frac{AE_a}{R} - \log \beta - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

E_a : 열분해 활성화에너지 [kJ/mol], A : 지수변환인자
 R : 이상기체상수 (=8.314 J · mol⁻¹K⁻¹), β : 승온속도 [K/min]

2.2.2. 활성화에너지에 의한 NBR의 등가수명예측

아레니우스 식은 사용온도에 따른 반응속도에 관련한 식으로 이에 의해 화학적 반응의 속도 예측에 사용되며, 활성화에너지의 측정, 사용온도와 기간에 따른 등가수명을 예측하는데 일반적으로 사용된다. 아레니우스 식은 식(2)와 같이 비율상수 (reaction rate) k 와 온도 T 의 관계로 표현되어지며, 식(2)의 양변에 로그를 취해 식(3)과 같이 전개할 수 있다. TGA 측정으로부터 구한 NBR의 활성화에너지 83.136 [kJ/mol]를 이용하여, 사용온도 40°C를 기준으로 가속열화온도 130°C에서 각각 2.5년에서 40년까지의 가속열화 등가수명을 계산하면 표 1과 같다.

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = -\left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (3)$$

k_1 : 가속열화시간 [hour], k_2 : 등가수명 [hour]
 T_1 : 가속열화온도 [K], T_2 : 사용온도 [K]

Table 1. Equivalent lifetime of NBR at T_1 : 130°C, T_2 : 40°C

Sample No.	NBR ₀	NBR _{2.5}	NBR ₅	NBR _{7.5}	NBR ₁₀	NBR ₁₅	NBR ₂₀	NBR ₃₀	NBR ₄₀
가속열화시간 (시간, 분)	0	17, 45	35, 30	53, 15	71, 0	106, 30	142, 0	213, 0	284, 0
등가수명	초기	2.5년	5년	7.5년	10년	15년	20년	30년	40년

2.3. 측정

NBR의 활성화에너지를 이용하여 사용온도를 40°C로 모의한 후, 130°C의 oven에서 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 30, 40년의 수명에 해당하는 시간만큼 가속열화시켜, 각각의 시차주사열량 분석, 동적 기계적 특성, 파단시 연신율을 측정하였다.

2.3.1. 시차주사열량 분석

열적 열화에 대한 고분자 재료의 열화형태는 산화반응의 영향을 받으며, 시차주사열량분석기 (TA instrument, Model Q1000)를 이용하여 열적 열화에 따른 유리전이온도, 분해개시온도 및 산화유발시간의 변화를 측정하였다. 유리전이온도의 변화는 알루미늄 가열판에 약 10 mg의 NBR을 두고 질소 분위기에서 -90°C로 평형을 유지한 후 5°C

/min의 승온속도로 가열하여 나타난 피크점의 변화로 결정하였다. 분해개시온도 (Decomposition onset temperature : DOT)는 시료를 알루미늄 가열판 위에 두고 산소 분위기에서 5°C/min의 승온속도로 발열반응이 발생하기까지의 온도를 측정하여 구하였으며, 산화유발시간(Oxidative induction time : OIT)은 질소 분위기에서 20°C/min의 속도로 170°C까지 승온시킨 후, 5분간 등온을 유지, 산소 분위기로 전환하여 발열반응이 발생하기까지의 시간을 측정하여 구하였다.

2.3.2. 동적 기계적 특성 측정

동적 기계적 특성의 측정은 Dynamic mechanical analyzer (TA instrument, Model 2980)를 이용하여 열화에 따른 NBR의 저장탄성율, 손실탄성율, $\tan \delta$ 를 온도 -100°C부터 50°C사이의 범위에서 3°C/min의 속도로 승온시키면서 주파수 1 Hz에서 측정하였다.

2.3.3. 파단시 연신율 측정

열적 열화에 따른 NBR의 파단시 연신율의 측정은 인장시험기(Instron, Model 1130)를 사용하여 실온에서 측정하였다. ASTM D 638 규정에 의거하여[7] dumb-bell 형태의 시편 양끝을 지그에 3×10^5 MPa의 압력으로 고정시킨 후 시편이 파단할 때까지 인장시켜 시편의 초기길기와 파단 후 시편의 길이를 비교하여 파단시 연신율을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시차주사열량 분석

그림 1은 열적 열화에 따른 NBR의 시차주사열량 분석 곡선을 나타낸 것이다. NBR은 -45°C 부근에서 유리전이온도를 가지는 것으로 알려져 있으며, 본 연구에서도 건전한 상태의 NBR의 유리전이온도는 -45.67°C로 나타났다. 열화의 진행에 따라 유리전이온도가 증가하였으며, 특히 40°C의 사용온도에서 2.5년, 10년, 20년의 열화에 상당하는 NBR_{2.5}, NBR₁₀, NBR₂₀의 유리전이온도는 크게 증가하였다. NBR₂₀ 이후의 열화에 대해서 유리전이온도의 차이는 거의 나타나지 않았다. 열화에 따른 유리전이온도의 증가는

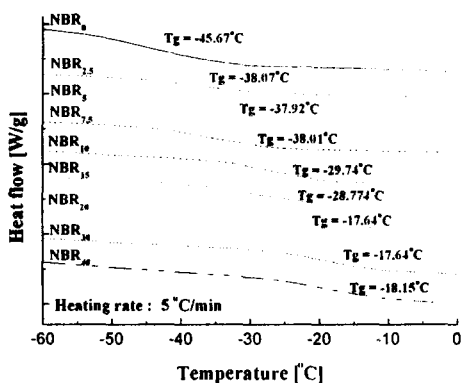


Fig. 1. DSC curves of thermally aged NBR

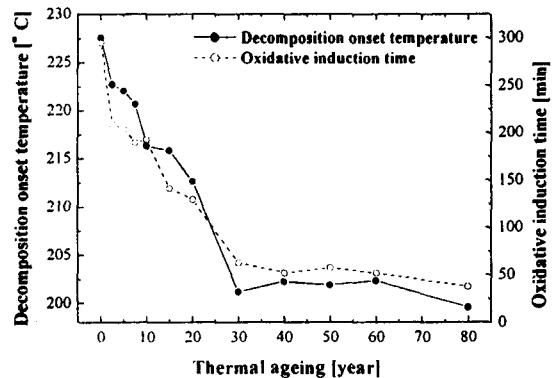


Fig. 2. DOT and OIT of thermally aged NBR

NBR의 분자 segment 운동이 더 높은 온도에서 활발하게 발생하기 때문에 내한성을

떨어뜨리게 된다. 이러한 분자 segment 운동의 변화는 산화반응과 밀접한 연관이 있으며, 열화에 따른 산화반응이 결정영역의 분해를 유발시킨 것으로 보인다. 산화반응은 열적 열화 중 또는 열화원의 제거 후에도 지속적으로 발생하여, 열화로 인해 생성된 peroxy 라디칼이 주로 주변의 산소와 반응하거나 다른 분자들의 수소와 결합할 경우 과산화물이 생성되어, 이러한 반응은 연쇄적으로 발생하는 것으로 알려져 있다[12].

열적 열화에 따른 NBR의 분해개시온도와 산화유발시간의 변화를 그림 2에 나타내었다. 열화의 증가에 따라 분해개시온도와 산화유발시간은 유사한 경향을 나타내고 있으며, 30년 상당의 열화에 해당되는 시점까지 산화반응이 급격히 발생하여 그 이후 포화하는 경향을 나타내고 있다.

3.2. 동적 기계적 특성

일반적으로 고무를 포함한 고분자 재료는 온도 및 주파수에 따라 탄성율이 변화하는데 대표적인 선형, 비정형 고분자의 온도에 대한 탄성율의 변화를 관찰하면 낮은 온도에서는 유리상태의 단단한 고체의 특성을 나타내고, 고온에서는 고무상태의 특성을 나타낸다. 이러한 두 종류의 상태가 공존하는 온도영역, 즉 유리상태에서 고무상태로 전이하는 온도를 유리전이온도라고 부르며 고무의 저온특성을 나타내는 척도로 사용되고 있다. 즉 유리전이온도가 낮을수록 고무 자체의 내한성이 우수함을 의미한다.

그리고 유리전이온도는 고분자 재료의 화학적, 물리적 구조에 영향을 받는다. 저장탄성율은 온도가 증가함에 따라 감소하는데 유리전이온도 전후에서 급격히 감소하여 재료의 기계적 특성이 크게 변화된다. 이때 손실탄성율의 변화도 수반되며, 손실탄성율은 유리전이온도 부근에서 최대값을 나타내며 $\tan \delta$ 값도 유리전이온도 부근에서 피크를 나타낸다. $\tan \delta$ 의 피크는 항상 손실탄성율의 피크보다 높은 온도에서 나타나며, 이것은 유전체의 유전특성에 있어서 온도, 주파수에 따라 발생하는 유전율의 분산과 유전손실계수의 에너지 흡수와도 같이 취급되고 있다[13].

본 연구에서는 1 Hz의 주파수로 하중을 인가하여 열가속 열화에 따른 NBR의 저장탄

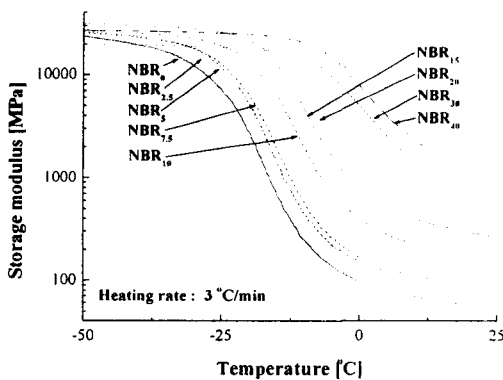


Fig. 3. Storage modulus of thermally aged NBR

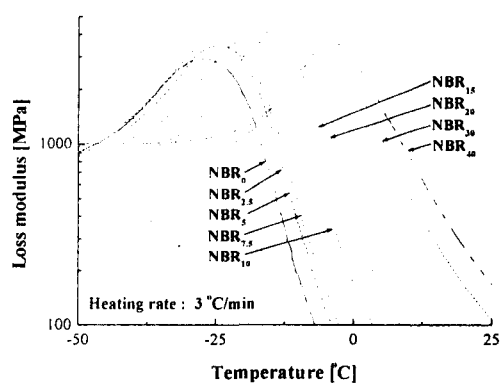


Fig. 4. Loss modulus of thermally aged NBR

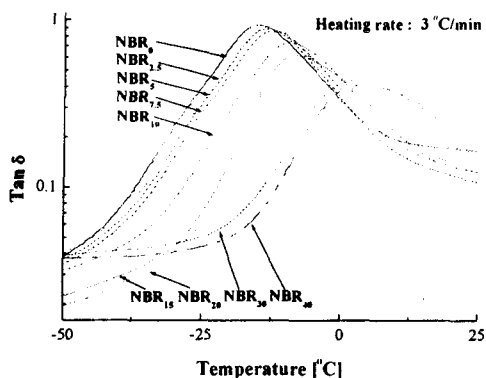


Fig. 5. Mechanical $\tan \delta$ of thermally aged NBR

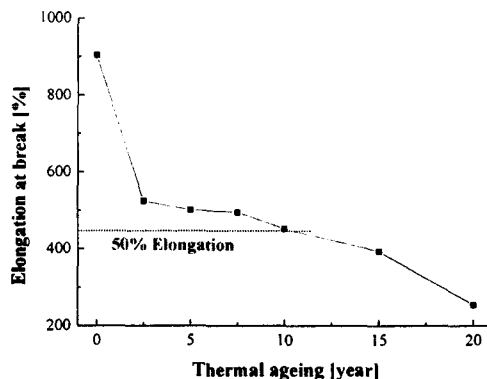


Fig. 6. Elongation at break of thermally aged NBR

성율, 손실탄성율 및 $\tan \delta$ 의 변화를 측정하였다. 시차주사열량 분석에서 열화가 진행될수록 NBR의 유리전이온도는 증가하였으며, 동적 기계적 특성에서도 같은 경향을 나타내었다. 저장탄성율은 온도의 증가에 따라 NBR₀부터 NBR₄₀까지 모두 감소하는 경향을 나타내고 있으며 -25°C에서 0°C의 범위에서 저장탄성율의 분산(dispersion) 특성을 보였다. 열가속 열화시간의 증가에 따라 저장탄성율의 값은 대체적으로 증가하였으며, 분산이 발생하는 온도 또한 증가하는 경향을 나타내고 있다. 저장탄성율의 분산이 발생하는 시점에서는 또한 에너지 흡수가 발생하기 때문에 손실탄성율-온도 곡선에서 최대점으로 표시되며, 이 온도의 증가는 유리전이온도의 열화에 따른 변화와 유사한 경향을 나타내게 된다. 건전한 상태의 NBR₀의 시차주사열량 분석을 통한 유리전이온도는 -45.67°C로 나타났으며 동적 기계적 특성에서 에너지 흡수가 발생한 점은 약 -25°C로 상이한 값을 나타내지만, 열화의 증가에 따른 증가 경향은 동일하게 나타났다.

3.3. 파단시 연신율

열적 열화에 따른 NBR의 파단시 연신율의 변화를 그림 6에 나타내었다. 열화에 따른 파단시 연신율은 2.5년 상당의 열열화를 받은 NBR_{2.5}에서 급격한 감소가 발생하였으며, 이후 서서히 감소하다 10년 상당의 열화 시편 NBR₁₀에서 초기치의 50% 값에 해당하는 연신율의 감소를 나타내었다. 20년 이상의 열화 시편은 형상 유지가 어려워 연신율의 측정에는 적합하지 않았다. NBR의 열화에 따른 연신율의 감소는 동적 기계적 성질인 저장탄성율의 열화에 따른 감소와 유사한 경향을 나타내고 있으며, 재료의 저장탄성율의 증가로 자체의 탄성을 잃기 때문인 것으로 생각된다. 10년 상당 이상의 열화 영역에서는 가교반응과 산화반응이 경쟁적으로 발생하기 때문에[15], 열적 열화의 정도가 증가하더라도 NBR의 구조적인 변화는 현저하게 발생하지 않아 파단시 연신율은 포화하는 경향을 나타낼 것으로 사료된다. 파단시 연신율을 이용한 재료의 수명 한계 평가법인 50% 감소치를 적용하면 본 연구에 사용한 NBR의 열적 열화에 대한 한계수명은 10년인 것으로 나타났다.

4. 결 론

O-ring 재료로 사용되어지는 NBR의 열가속 열화를 시차주사열량분석, 동적 기계적 특성, 과단시 연신율 등의 측정을 통하여 검토하였으며, 열적 열화와와의 관계를 검토한 결과 다음과 같았다.

- 열중량 분석을 이용하여 계산한 NBR의 활성화에너지는 83.136 [kJ/mol]로 나타났다.
- 열적 열화에 따른 NBR의 분해개시온도와 산화유발시간의 측정으로로 주된 열화 메카니즘은 산화반응에 기인함을 확인할 수 있었다.
- 열적 열화의 증가에 따른 NBR의 저장탄성율의 분산과 손실탄성율로 측정한 에너지의 흡수가 발생하는 온도는 증가하였으며, 유리전이온도의 변화와 같은 경향을 나타내었다.
- 열화에 따른 과단시 연신율의 변화는 10년 상당의 열화된 NBR에서 초기치의 50% 값을 나타내어, 열적 열화에 따른 NBR 수명의 임계치는 10년인 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업지원을 받았기에 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] F. Bouquet *et al*, "Radiation Data for Design and Qualification of Nuclear Plant Equipment", EPRI Report, NP-4172SP, 1985
- [2] D. W. Clegg and A. A. Collyer, "Irradiation Effects on Polymers", ISBN 1-85166-563-3, pp.360-370, Elsevier Science Publishers, 1991
- [3] Annual book of ASTM standards, E1641, "Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry", pp.1041-1045, 1994
- [4] Annual book of ASTM standards, D 638, "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics", Vol.8.02, pp. 52-64, 1998
- [5] M. Al-Sheikhly and A. Christou, "Tutorial - How Radiation Affects Polymeric Materials", *IEEE Trans. on Reliability*, Vol. 43, No. 4, 1994
- [6] 家田正之 外 3人, "誘電體現象論", 日本電氣學會, pp. 83-101, 1975
- [7] K. Y. Kim *et al*, "Dielectric Properties on Gamma Ray Irradiated Low Density Polyethylene", *J. of Korean Insti. of Electric. and Electron. Mater. Engg.*, Vol. 13, No. 11, pp.938-942, 2000