

열가소성 수지 열분해 모델을 이용한 열가소성 플라스틱의 연소물성치 추정방법에 관한 연구

이승한, 김상철, 최용목, 윤용진, 김동익
한국건설자재시험연구원 안전환경평가센터

Material Property Estimation Method of Thermoplastic Using a Thermoplastic Pyrolysis Model

Seung-Han Lee, Sang-Cheol Kim, Yong-Mook Choi,
Yong-Jin Yoon, Don-Gik Kim

The Center of the Safety and Environment, Korea Institute of Construction Materials

1. 서론

그동안 많은 화재공학자들에 의해 화재의 현상을 이해하려는 노력이 이어져왔다¹. 화재는 기상의 변화와 마찬가지로 자연의 본질에 속하는 부분이며 화재에 의한 피해정도를 과학적인 방법으로 계산하고 예측하는 데에는 늘 어려움이 따른다. 이러한 한계를 극복하고자 다양한 화재실험연구가 진행되어 오고 있다. 최근 추세는 비용이 비교적 적은 벤치 스케일 규모의 실험들이 많이 이뤄지고 있고 전산유체 방법을 이용한 화재시뮬레이션도 활발히 진행되고 있다. 본 논문에서는 이러한 연구추세에 맞추어 일차원 열전도 모델을 이용한 열가소성 플라스틱의 연소물성치 추정방법을 논의하고자 한다.

2. 연구 개요

이번 연구의 일차적 목표는 벤치스케일의 콘칼로리미터 시험에 의해 나온 결과값을 화재시뮬레이션에서 요구하는 재료의 입력변수로 활용할 수 있게 하는 것이다 (그림 1 참조). 목표가 되는 화재시뮬레이션은 NIST에서 개발한 Fire Dynamics Simulator² (이하 FDS) 프로그램이다.

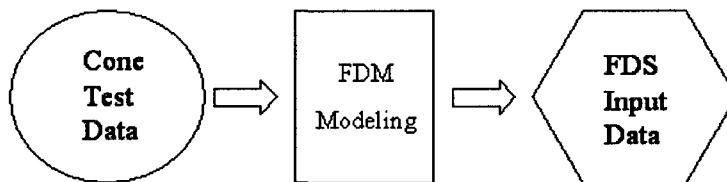


그림 1. 연구 개략도

입력변수의 종류는 열방출률 (*Heat release rate*, kW/m^2), 착화온도 (T_{ig} , K), 열전도율 (k , kW/mK), 밀도 (ρ , kg/m^3), 비열 (c , J/kgK), 기화열 (H_v , $kg/m^2 s$) 등이 있으며, 이 중 이번 연구에서 밝히고자 하는 재료 물성치는 열전도율, 밀도, 비열, 기화열, 활성화 에너지 (E , kJ/mol) 및 Pre-exponential factor (A , s^{-1}) 등 6가지이다. 이들 6가지의 재료 물성치는 FDS에서 동일하게 요구되는 값들이다. 그림 2에서 설명되는 바와 같이, 본 연구는 크게 세 부분으로 나뉜다. 첫째 콘 칼로리미터 시험에 의해서 시편의 표면온도 (T_s , K)와 질량감소율 (\dot{m} , kg/s)을 구한다. 둘째로 임의의 변수를 지정하여 열분해 모델링을 통한 재료의 표면온도와 질량감소율을 구한다. 마지막으로 Bounding Exercise를 통하여 모델링에 의한 값과 콘 칼로리미터 시험 값을 비교판단하고 두 값이 일정 오차범위 내에서 일치할 때까지 모델의 입력 값을변경시켜 최종적으로 원하는 6가지의 물성치를 얻게된다.

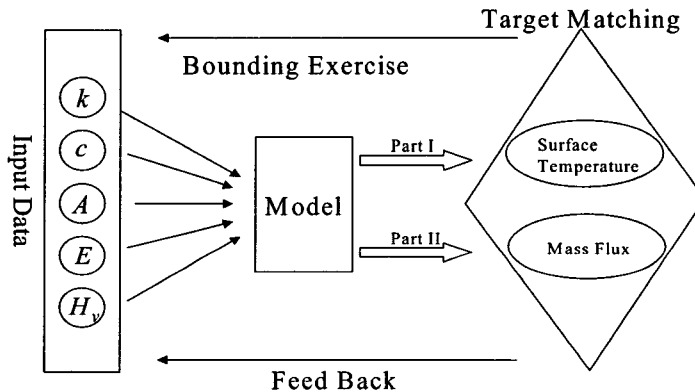


그림 2. 연구 진행 방향

본 연구에서 사용된 열가소성 플라스틱은 아크릴수지 계열인 Polymethyl Methacrylate (이하 PMMA)으로 산업전반에 걸쳐 널리 응용되는 소재다. 또한 PMMA는 재료 물성치가 비교적 잘 알려져 있어 화재 실험에서도 자주 사용된다.

3. Cone Calorimeter 실험

콘 칼로리미터는 ISO 5660³ 및 ASTM 1354⁴ 등의 시험규격에 의해 열방출률, 총방출열량, 질량감소율, 연기발생량 등 재료의 열 및 연기특성을 파악하는데 사용되는 기기이다. 이번 실험에서는 기존의 콘 칼로리미터 시험기기에 표면온도 측정용 적외선 온도측정기 (IR Thermometer) 와 개량된 샘플홀더를 장착하였다 (그림 3, 4 참조).

적외선 온도계는 콘 가열기 상부에서 시편이 착화하기 전까지의 표면온도변화를 측정하게 된다. 시편의 질량감소율은 플랫폼 하단에 있는 저울 (Load Cell)에 의해 계산된다.

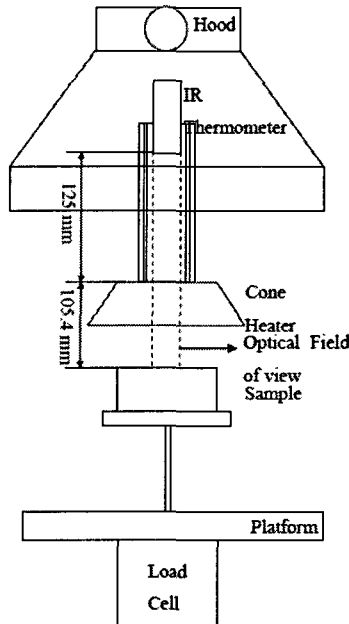


그림 3. 질량감소를 및 표면온도측정을 위한 장치설명

이번 연구에서 사용하는 일차원 열전달 모델에 대한 콘 칼로리미터 결과 값을 최적화 시키기 위해 시편가장자리의 열손실을 막을 수 있는 개량된 샘플홀더를 사용하였다 (그림 4 참조). De Ris와 Khan⁵ 및 Choi⁶ 등은 실험을 통해 샘플홀더에 의한 Edge Effect를 감소할 수 있는 방법을 제시 하였고 이들의 의견을 반영하여 철제 프레임대신 두께가 넓은 세라믹보드로 시편의 외곽을 감쌌다.

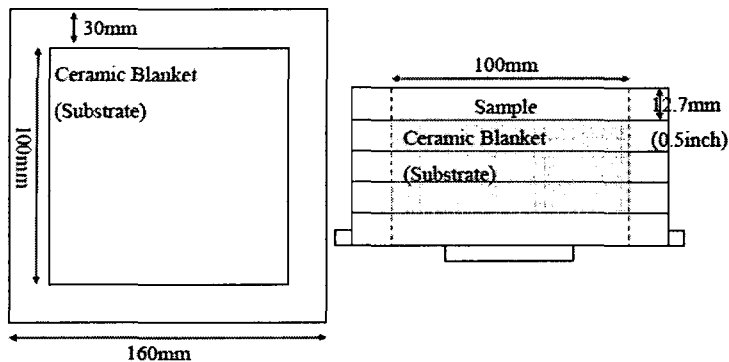


그림 4. 개량된 샘플홀더 설명

모델링과 Bounding Exercise에 직접적으로 사용되지는 않으나 시편 내부와 샘플홀더 내부의 온도변화를 살펴보기위해 시편의 내부 (표면에서 약 2mm 하단)와 세라믹보드 각 층에 각각 T.C. Probe 와 30 AGW Type K 열전대를 설치하였다. 한편 콘 칼로리미터 실험에 사용된 시편 Black PMMA의 두께는 25mm이고 Radiant Heat Flux는 50 kW/m^2 이었다. 시편의 아래에는 단열성능이 우수한 Ceramic Blanket을 설치하였다.

3. One Dimensional Thermoplastic Pyrolysis Modeling

이번 연구에 사용되는 모델은 FDS에서 채택하고 있는 열경계조건 (Thermal Boundary Condition) 중 “Thermally-Thick Solid Pyrolysis Model”⁷을 기본으로 한다. 모델의 지배방정식 (Governing Equation), 경계조건 (Boundary Condition), 수치해석 (Numerical Analysis)은 다음과 같다.

3.1 지배방정식 및 경계조건

지배방정식은 다음과 같다.

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (3.1)$$

Where, ρ : density (kg/m³)

c : specific heat (kJ/kgK)

k : thermal conductivity (kW/mK)

식 3.1에 보는 것처럼 모델의 지배방정식은 일차원 열전달식이며 경계조건과 함께 유한차분법 (Finite Difference Method, 이하 FDM)으로 수치해석 된다. 해석도구로는 마이크로소프트사의 상용 프로그램인 엑셀 (Excel)을 사용했다. 엑셀을 선택한 이유는 수치해석을 위한 다른 전문 코드 프로그램보다 일반인이 사용하기에 유리한 점이 있기 때문이다. 다음은 표면 및 뒷면 경계조건이다.

$$-k \frac{\partial T}{\partial x}(0, t) = \dot{q}''_c + \dot{q}''_r - \dot{m}'' \Delta H_v \quad (3.2)$$

Where, \dot{q}''_c : convective heat flux (kW/m²)

\dot{q}''_r : net radiative heat flux (kW/m²)

\dot{m}'' : pyrolysis flux (kg/s m²) = $A\rho \exp(-\frac{E}{RT})$

E : activation energy (kJ/mol)

R : universal gas constant (kJ/k mol)

T : surface temperature (K)

ΔH_v : heat of vaporiation (kJ/kg)

식 3.2는 표면 경계조건으로서 식의 우항 끝에 열분해 에너지(Pyrolysis Kinetics)항이 있는 것이 특징이다. 열분해 플럭스는 1차 아레니우스 방정식 (Arrhenius Equation)으로 구성되어 있다. 그 결과 활성화 에너지 E 가 열분해 에너지에 크게 영향을 미치는 인자라는 사실을 알 수 있고 모델링을 통해 확인할 수 있다. 다음은 뒷면 경계조건이다.

$$-k \frac{\partial T}{\partial x}(M, t) = 0 \quad (\text{Type A}) \quad (3.3)$$

$$T(M, t) = f(t) \quad (\text{Type B}) \quad (3.4)$$

재료 뒷면의 경계조건에는 두 가지 종류가 있는데, 식 3.3은 단열조건 (Addiabatic Condition)으로 초기값인 상온에서 온도변화가 없다. 이에 반해 식 3.4는 뒷면의 온도변화를 시간에 대한 함수로 표시하였다. 이것은 시간에 따른 시편 뒷면의 온도정보를 현실적으로 활용할 수 있게 하고 실제 모델링의 경우 콘 칼로리미터 시험에서 구한 온도를 사용하였다.

3.2 수치 해석

모델의 지배방정식은 컴퓨터 프로그램을 이용한 수치해석 방법으로 풀었다. 앞서 설명한 바와 같이 이번 연구에서는 일반인들이 비교적 쉽게 이해하고 실행할 수 있도록 마이크로소프트사의 엑셀 프로그램을 이용한 유한차분법 방식을 채택하였다. 해석 알고리즘은 초기 입력값을 가지고 일정한 조건 (시간지정 또는 총질량감소가 0인 상태)을 만족시킬 때까지 계산을 수행하도록 하였다.

모델 내부 그리드 시스템 (Grid System)은 FDS와 마찬가지로 불균일 시스템 (Non-uniform System)으로 표면에 가까울수록 그리드 간격이 좁아지게 되어있다. 그리드 간격은 자유롭게 지정할 수 있으나 Explicit Method 고유특성인 해석불안전성 (Instability) 한계 내에서 조정되었다. 다음은 그리드 시스템의 예이다.

표 1. Un-uniform Grid System 예

Thickness : 0.07m						Number of Node : 25				
Node i	dx (m)					Cell Location (m)				
	s=0.001	s=1	s=2	s=3	s=4	s=0.001	s=1	s=2	s=3	s=4
0	0.0028	0.0016	0.0008	0.0004	0.0002	0	0	0	0	0
1	0.0028	0.0017	0.0009	0.0005	0.0002	0.00280	0.00166	0.00091	0.00047	0.00023
2	0.0028	0.0017	0.0010	0.0005	0.0003	0.00560	0.00339	0.00190	0.00099	0.00049
5	0.0028	0.0020	0.0013	0.0008	0.0004	0.01399	0.00902	0.00539	0.00302	0.00160
10	0.0028	0.0024	0.0019	0.0014	0.0010	0.02799	0.02004	0.01343	0.00851	0.00516
15	0.0028	0.0029	0.0028	0.0025	0.0021	0.04199	0.03349	0.02542	0.01852	0.01309
20	0.0028	0.0036	0.0042	0.0046	0.0047	0.05599	0.04993	0.04331	0.03676	0.03073
25	0.0028	0.0043	0.0062	0.0083	0.0105	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07

표 1에서 재료의 전체 두께는 70 mm, 내부 노드 (Node)는 25개이고 s는 각 그리드 간격조정 상수이다. s값이 커질수록 그리드의 불균일 정도가 커지는 것을 알 수 있다. 본 연구에서 사용되는 노드의 수는 25개이고 s값은 4이다.

4. 실험결과 및 Bounding Exercise

콘 칼로리미터 시험 결과값 (그래프 상에서 Target으로 명명)과 Bounding Exercise를 통한 모델링 결과값을 비교하였다 (그림 5 ~그림 8 참조). 이번 연구에서 사용된 모델은 찾고자하는 6개의 물성치를 자동으로 찾아 결과를 나타내는 기능이 없다. 즉, 사용자는 한개의 모델링이 끝나면 표면온도와 질량감소율에서 Target과 비교하여 모델링 데이터가 실험값에 근접하도록 입력값을 각각 변경시켜야 한다. 이러한 접근방법은 사용자의 경험과 시간을 필요로 하는 단점이 있다.

Bounding Exercise의 목적은 이러한 단점을 보완하기 위해서 한 가지 값이 아닌 복수 (Upper, 표준, Lower)의 모델링 데이터를 이용하여 시험 결과값을 적절한 범위 내에서 두개의 밴드 (Upper, Lower)로 묶음 (Bounding)으로서 FDS에서 활용시 한 가지 이상의 값으로 결정할 수 있게 하는 데에 있다. 즉, 사용자에 따른 결과값의 오차를 하나의 범위로 묶

음으로서 최소화 시킬 수 있게 하였다.

Bounding Exercise는 크게 두 단계로 나뉘는데, 첫 번째 단계는 재료의 착화전 상황이다. 착화전 단계에서는 재료의 열분해 에너지를 무시할 수 있다는 가정아래 먼저 착화전까지의 시편의 표면온도 비교를 통해 재료의 밀도, 비열 및 열전도율을 구할 수 있다(그림 5참조). 두 번째 단계에서는 재료가 착화된 후의 질량감소율 비교를 통해 나머지 열분해에 관련된 물성치(Pre-exponential factor, 기화열 및 활성화 에너지)를 구하게 된다.

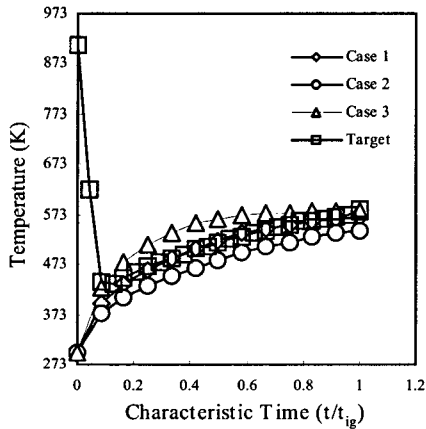


그림 5. Case별 표면온도 비교 (표준)

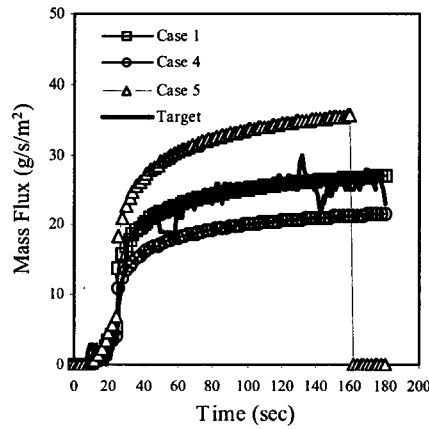


그림 6. Case별 질량감소율 비교 (표준)

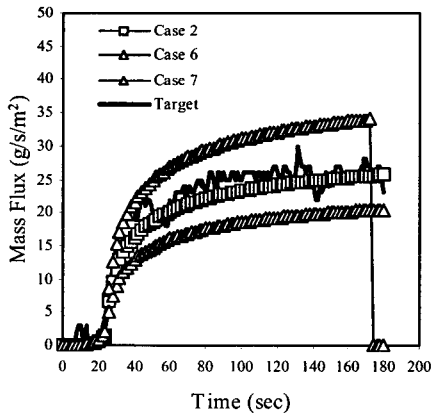


그림 7. 질량감소율 비교 (Lower Bound)

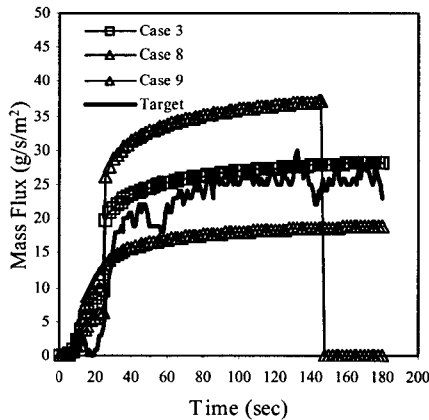


그림 8. 질량감소율 비교 (Upper Bound)

그림 6, 7, 8은 Bounding Exercise를 통해 세 가지 범위(Upper, 표준, Lower)를 나타내고 있는데, 최종적으로 사용자는 총 아홉 가지의 경우를 Target과 면밀히 비교하여 표준 및 Lower and Upper Bounds 경우 등 세 가지를 결정한다. 질량감소율의 경우 그래프 상에서는 착화 후 급격히 상승하게 되는 시점과 전체적인 크기 등을 보게 된다. 이것을 통해 활성화 에너지와 Pre-exponential Factor 값을 결정할 수 있기 때문이다. 다음은 PMMA에 대한 Bounding Exercise 결과값과 Vovelle 외⁸⁾의 물성치 측정값을 비교한 것이다.

표 2. PMMA 물성치 비교

Property	Unit	Vovelle et al	B.E.	(%)
k	[kW/m/K]	0.000185	0.00017	-9
ρ	[kg/m ³]	1170	1180	1
c	[kJ/kg/K]	-	1.9	-
H_v	[kJ/kg]	1007	2000	50
A	[s-1]	3.20E+09	8.50E+09	62
E	[kJ/mol]	142	119	-19
\mathcal{E}	-	0.92	1	8
hc	[kW/m ² /K]	0.01	0.01	0

* B.E. : Bounding Exercise

표 2에서 나타난 것처럼 기화열 및 Pre-exponential Factor를 제외한 나머지 값들은 근접하고 있음을 알 수 있다. 이것은 모델링과 Bounding Exercise가 제대로 역할을 할 수 있다는 것을 의미한다. 다만 기화열과 Pre-exponential Factor의 경우에는 다른 외부 참고자료를 구하기가 쉽지 않고 이 값을 구하기 위해서는 별도의 분석시험을 거쳐야 하는 관계로 이번 연구결과를 정확하게 비교하는 데에는 어려움이 따른다.

5. 결론

열가소성 플라스틱의 열분해 모델을 기반으로 화재시물레이션에 쓰이는 재료의 연소 물성치를 구하는 방법을 살펴보았다. 실험결과 이번 연구에 쓰인 모델과 Bounding Exercise는 열가소성 플라스틱의 경우 실험값에 근사하는 것을 알 수 있었다. 이를 통해 비교적 구조가 단순하고 사용이 용이한 열분해 모델을 다른 열가소성 플라스틱에 적용시킬 수 있는 기회를 얻게 되었다.

향후 FDS를 통해 이 값들이 정확한지에 대해 고찰할 필요가 있다. 또한 열가소성 플라스틱 재료 이외의 경우에도 모델링이 가능하도록 보다 정교한 수학적 모델을 세울 필요가 있다. 예를 들어 두 개의 다른 연소층을 가지는 목재의 경우 재료에 탄화층을 형성하는 인자들을 모델에 적용시켜야 하기 때문이다.

6. 참고문헌

1. Dougal Drysdale, An Introduction to Fire Dynamics, 2nd Edit., pp.1-2
2. NIST, Fire Dynamics Simulator, Version 4, 2005
3. ISO 5660, Reaction to Fire Tests - Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate - Part I & Part II
4. ASTM E 1354, Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rate for Materials and Products Using on Oxygen Consumption Calorimeter
5. John de Ris and Mohammed Khan, "A Sample Holder for Determining Material Properties", Fire and Materials, Vol. 24, pp. 219-226, 2002
6. Keum-Ran Choi, 3D Thermal Mapping of Cone Calorimeter Specimen and Development of a Heat Flux Mapping Procedure Utilizing an Infrared Camera, PhD dissertation, WPI (2005)
7. Kevin McGrattan and Glenn Forney, Fire Dynamics Simulator (Version 4) User's Guide, NIST Special Publication 1019, NIST, 2005
8. Christian Vovelle et al., "Experimental and Numerical Study of the Thermal Degradation of PMMA", Combustion and Flame, Vol. 53, pp. 407-413, 2003