

열중량 분석에 의한 유기절연재료의 방사선 열화 평가

김기엽, 류부형*, 이청**, 임기조**
 한국원자력연구소, 동국대학교 안전공학과*, 충북대학교 전기공학과**

Assessment of Radiation Degradation of Insulating Materials using Thermogravimetry Analysis

K. Y. Kim, B. H. Ryu*, C. Lee**, K. J. Lim**
 Korea Atomic Energy Research Institute
 * Dept. of Safety Engineering, Dongguk Univ.
 ** Dept. of Electrical Engineering, Chungbuk Nat'l Univ.

Abstract - The radiation degradation of five insulating materials such as silicone rubber, ethylene-propylene rubber, polybutylene terephthalate, poly carbonate, nylon 66 were evaluated by using thermogravimetry analysis (TGA) and tensile properties as a function of radiation doses. The results of temperature at 5% weight loss and activation energy from TGA showed linearly decreasing and increasing tendency as radiation doses comparing with tensile properties. Consequently, the assessment of TGA for the radiation degradation of materials was effective.

(silicone rubber (SR), ethylene-propylene rubber (EPR), polybutylene terephthalate (PBT), poly carbonate (PC), nylon 66). 각각의 시편들은 기계적 특성 측정을 위해 ASTM D 638에 따라 특정한 치수로 하여 dumb-bell 형태로 제작하였다 [4]. 방사선 열화에 따른 물성변화 측정을 위해 제작한 dumb-bell 형태의 시편을 한국원자력연구소 방사선 조사시설의 Co⁶⁰ γ-ray 선원을 사용하여 실온, 대기 중에서 선량을 5 kGy/hr로 각각 500, 1000, 1500, 2000 kGy의 선량으로 조사하였다.

1. 서론

원전에서 전력용 뿐만 아니라 계측용 케이블의 절연 및 자켓 재료로 고분자 재료가 널리 사용되고 있다. 케이블 절연재는 전기적으로 우수한 절연내력을 가져야 하며, 기계적으로도 유연성(flexibility)을 유지하여야 한다. 전기절연재의 전리 방사선에 관한 영향의 평가는 국제규격에 규정하고 있으며, 주로 조사 선량율과 온도의 영향이 고려되고 있다[1]. 사고상황의 재현실험과는 별개로, 고분자 재료의 거동은 수명예측과 유지보수에 있어 중요한 문제이다. 수명예측 모델은 Savannah River reactor에 사용되고 있는 PVC 케이블과 같은 특별한 케이블 재료에 대해 연구된 적이 있지만[2], 이는 열화 상태에서의 화학적 특성 변화에 관한 아주 세밀한 지식이 수반되어야만 하며, 뚜렷이 확고한 일반화된 모델은 아직 충분하지 않다. 원전용 전선/케이블의 수명은 원전 수명연장을 위해 우선적으로 고려되어야 하며, 원전의 안전성과도 직접적인 관계를 가지고 있다. 케이블의 열화는 주로 고분자 재료인 절연재와 피복재에서 발생되고 있으며, 원전용 케이블의 절연 및 피복재료는 종류와 배합내용이 다양하기 때문에 종래의 자료로부터 전선/케이블의 열화 또는 수명을 추정하기가 극히 어려운 것으로 되고 있다[3].

2.2 실험방법

2.2.1 열중량 분석

열중량 분석은 TA Instrument사의 Thermogravimetry Analyzer (Model. TGA 2950)를 사용하여 질소 분위기에서 50℃로 평형을 유지한 후, 10℃/min의 승온속도로 측정하였다. 방사선 조사에 따른 원전 유기재료의 분해 정도를 조사선량에 따라 비교, 분석하기 위하여, 시료 중량의 5% 감소시 온도(T_{5%})를 측정하였다. 또한 15℃/min, 20℃/min의 승온속도로 구한 데이터와 비교하여 분해반응의 속도 차에 따른 활성화에너지(E_a)를 구하였다.

2.2.2 기계적 특성

방사선 조사에 따른 원전 유기재료들의 파단시 연신율 및 인장강도의 측정은 인장시험기(Instron, Model 1130)를 사용하여 실온에서 측정하였다. ASTM D 638 규정에 의거하여[4] dumb-bell 형태의 시편 양끝을 지그에 3×10⁵Pa의 압력으로 고정시킨 후 표 1에 나타난 조건으로 시편이 파단할 때까지 인장시켜 식 (1)과 같이 파단시 인장강도를 구하였으며, 식 (2)와 같이 시편의 초기길이와 파단 후 시편의 길이를 비교하여 파단시 연신율을 구하였다.

표 1. 원전유기절연재료의 인장실험 조건

	SR	EPR	PBT	PC	Nylon
Load cell [kg]	50	50	500	1000	1000
Crosshead speed [mm/min]	50	50	5	50	5

2. 시편의 제작 및 실험방법

2.1 시편의 제작

본 연구에서는 국내에서 사용하는 다른 5가지의 Class 1E 등급의 원전 유기재료를 사용하였다

$$\text{인장강도} [kg/cm^2] = \frac{\text{파단시의 응력} [kg_f]}{\text{파단 단면적} [cm^2]} \quad (1)$$

$$\text{연신율} [\%] = \frac{\text{파단 후의 길이} - \text{초기의 길이}}{\text{초기의 길이}} \times 100 \quad (2)$$

3. 실험결과 및 고찰

3.1 열중량분석

본 연구에서 사용한 5종의 원전유기재료의 방사선 조사에 따른 5% 중량감소온도를 그림 1에 활성화에너지의 변화를 그림 2~6에 나타내었다. 표기한 그림은 모두 미조사시의 특성을 100%로 하여 방사선 조사에 따른 5% 중량감소온도, 활성화에너지, 파단시 연신율, 인장강도 변화의 수치를 백분율로 환산하여 표시한 것이며, 방사선 미조사시의 물성치를 표 2에 나타내었다. 모든 재료에서의 5% 중량감소온도는 조사선량의 증가에 따라 미세하게 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 활성화에너지는 크게 증가함을 보이고 있다. 조사선량의 증가에 따라 5% 중량감소온도는 감소의 정도는 미세하지만 선형성을 보였으며, 5종의 재료 중 poly carbonate를 제외한 나머지 4종의 시료에서는 2000 kGy의 고선량의 방사선조사에 대해서도 미조사시의 10% 미만의 감소를 나타내었다.

활성화에너지의 변화는 그림에서 나타내듯이 크게 증가하는 경향을 나타내고 있는데, 고무계열의 재료에서는 1500 kGy (silicone rubber), 1000 kGy (ethylene-propylene rubber) 이후에서 특히 큰 폭의 변화를 보이고 있다. 반면 polybutylene terephthalate, poly carbonate, nylon 66과 같은 플라스틱계열의 경우는 조사선량에 따라 활성화에너지의 증가가 선형적이며, 2000 kGy 이내의 선량에서 모두 미조사시의 2배 이상이 증가하였다. 본 연구에서 실험한 3종의 플라스틱계열 재료는 모두 우수한 내방사선을 지닌 벤젠고리를 함유하여 방사선 열화에 대해 큰 활성화에너지 수치를 나타낸 것으로 고려된다.

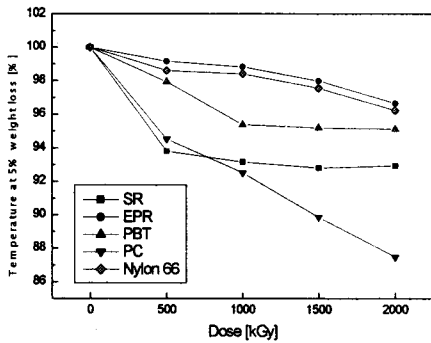


그림 1. 방사선조사에 따른 절연재료의 5%중량감소온도의 변화

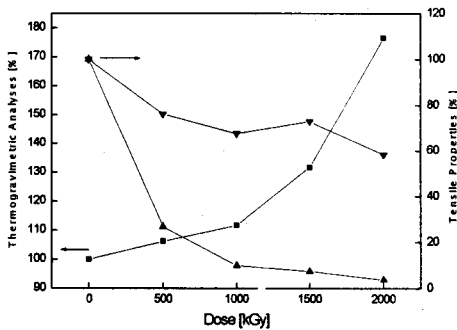


그림 2. 방사선조사에 따른 silicone rubber의 활성화에너지, 연신율 및 인장강도

■ 활성화 에너지 ▲ 연신율
▼ 인장강도

3.2 기계적 특성

대부분의 고분자 재료에서 열화 매커니즘의 주된 요인은 산화에 기인하며, 이로 인해 재료는 유연성을 잃기 쉽게 된다. 따라서 재료의 열화 정도를 평가하는 지침으로 인장실험을 통한 파단시의 연신율을 사용하며, 케이블 재료의 허용치는 건전한 상태에서 연신율의 약 50%에 해당하는 값을 기준으로 사용하고 있다. B. Bartonicek과 R. M. Bell 등은 고분자 재료의 열화에 따른 산화유발시간(oxidation induction time)과 파단시 연신율 사이의 상관관계를 나타내고 있으며 [5,6], 본 실험에서도 5%중량감소온도와 연신율 사이에서 비례관계를 나타내고 있다. 그림에 나타낸 것과 같이 고무계열의 경우는 파단시 연신율의 50% 감소시점이 조사선량 500 kGy 내에서 발생하였으며, 플라스틱계열은 500 kGy 이후에서 발생하였다. 특히, Nylon 66의 경우는 2000 kGy의 고선량 조사에서도 79%만이 감소하였으며, 5%중량감소온도 또한 96.2%로 내방사선성이 우수한 것으로 밝혀졌다. 파단시 인장강도는 본 실험에서와 같이 저선량율의 경우는(5 kGy/hr) 산소의 확산에 의한 열화가 미세하게 되어 재료의 중심에서 가교도를 향상시키게 되므로, 인장강도는 저선량영역에서 증가하지만 조사선량이 증가할수록 서서히 감소하게 된다 [7]. 본 실험결과에서도 전반적으로 선량의 증가에 따라 인장강도가 감소하는 경향을 나타내고 있지만, 어떤 특정한 경향 또는 선형성을 나타내지는 않게 되어 열화평가의 지침으로는 적절하지 못함을 보이고 있다.

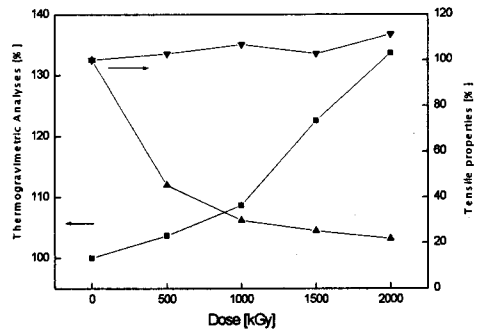


그림 3. 방사선조사에 따른 ethylene-propylene rubber의 활성화에너지, 연신율 및 인장강도

■ 활성화 에너지 ▲ 연신율
▼ 인장강도

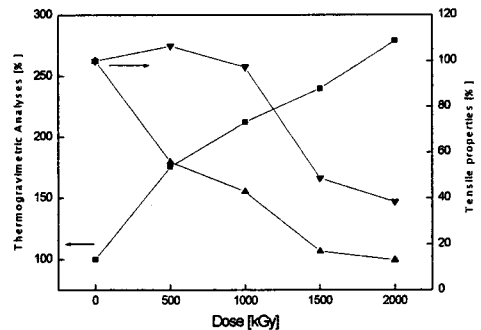


그림 4. 방사선조사에 따른 polybutylene terephthalate의 활성화에너지, 연신율 및 인장강도

■ 활성화 에너지 ▲ 연신율
▼ 인장강도

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업지원을 받았기에 감사드립니다.

(참고 문헌)

- [1] International Electrochemical Commission, IEC Standard, Guide for Determining the Effects of Ionising Radiation on Insulating Materials, Publication 544. 544-1 (1977) Part 1. Radiation Interaction: 544-2 (1979) Part 2. Procedures for Irradiation: 544-3 (1979)
- [2] K. T. Gillen and R. L. Clough, General Extrapolation Model for an Important Chemical Dose Rate Effect. Report NUREG/CR-4008, SAND 84-1948, 1984
- [3] 원전수명관리연구(I)-(요소기술개발) 최종보고서, '96 전력연-단76, pp. 467-601, 1996
- [4] Annual book of ASTM standards, D 638, "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics", Vol. 8.02, pp.52-64, 1998.
- [5] B. Bartonicek *et al.*, "Life-Assessment Technique for Nuclear Power Plant Cables", Radiat. Phys. Chem., Vol.52, No.1, pp.639-642, 1998
- [6] R. M. Bell *et al.*, "Correlation of Oxidative Induction Time And Radiation Aging of EPR and XLPE Cable Insulation", Conf. of IEEE Inter. Symp. on EI., Canada, pp.348-351, 1990
- [7] B. Pinel *et al.*, "Life Prediction of Electrical Cable Equipment EPR Insulating material", Conf. of IEEE Inter. Symp. on EI., USA, pp.395-397, 1994

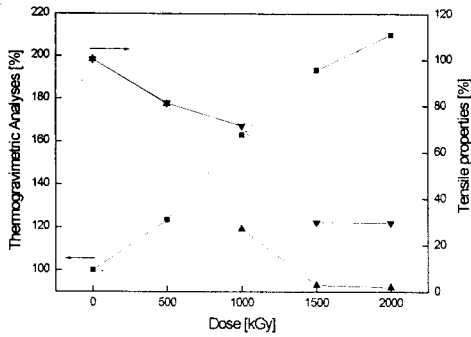


그림 5. 방사선조사에 따른 poly carbonate의 활성화에너지, 연신율 및 인장강도

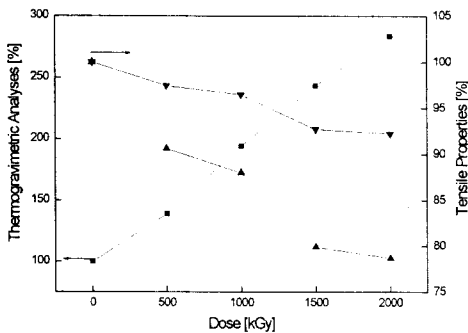


그림 6. 방사선조사에 따른 nylon 66의 활성화에너지, 연신율 및 인장강도

표 2. 원전유기절연재료의 미조사시 열적 특성 및 기계적 특성

	SR	EPR	PBT	PC	Nylon
$T_{5\%}$ [°C]	449.4	429.1	352.5	455.1	384.9
E_a [kJ/mol]	121.4	91.9	55	88.2	87.7
Elongation at break [%]	322	234	14.7	115	9.16
Tensile strength [kgf/cm ²]	111.2	116.6	576.2	645.4	1062

4. 결 론

국내 원전에서 사용되는 5종의 유기재료의 방사선 조사선량에 따른 재료의 열분해속도의 변화온도와 기계적 물성과의 관계를 검토하였다.

- 1) 방사선 열화에 따른 5%중량감소온도의 변화는 선형적인 감소를 나타내었다.
- 2) 조사선량의 증가에 따라 활성화에너지는 크게 증가하는 경향을 나타내었다.
- 3) 파단시 연신율은 저선량 영역에서는 크게 감소하지만, 500 kGy 이후에서는 포화하였으며, 인장강도의 변화에서는 선량증가에 대해 선형성이 없었다.
- 4) 열중량분석에 의한 5%중량감소온도 및 활성화에너지의 변화는 현저한 특성을 나타내며 극소량의 재료로도 평가할 수 있어, 비파괴적인 열화평가방법으로 우수함을 알 수 있었다.