

NBR의 방사선 열화특성과 열적 열화특성 비교

김 기 업 · 이 청 · 김 평 종 · 김 진 아 · 류 부 형*

한국원자력연구소 · *동국대학교 안전공학과

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[1]. 이러한 seal 부위는 공정 전체에 걸쳐 다양한 열화요인에 노출되며, 최대 200°C 의 온도, 압력 40 bar, 연간 1Gy~1MGy의 방사선에 노출된다. 다양한 열화인자들 중 O-ring과 같은 sealing 재료에 가장 취약하게 작용하는 것은 방사선과 열 열화를 들 수 있으며, 내열성 및 내방사선성에 관한 여러 실험들이 외삽법을 이용한 가속열화 시험으로 수행되고 있다[2]. 본 연구에서는 원전 계통에서 사용되는 NBR의 열화검지의 수단으로, 열 및 방사선 가속열화에 따른 NBR의 시차주사열량분석, 겔화율, 기계적 특성, 열분해 특성 등의 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

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 적분법으로 활성화에너지를 구하는 것이다[6]. 식(1)을 이용하여 활성화에너지를 구하기 위하여 본 연구에서는 conversion level

을 5.0%로 설정하여 1, 2, 5, 10°C/min의 승온속도로 측정된 열중량 감소곡선을 이용하였다.

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

E_a : 열분해 활성화에너지 [kJ/mol],

A : 지수변환인자

R : 이상기체상수 (=8.314 J · mol⁻¹K⁻¹),

β : 승온속도 [K/min]

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 비율상수 (reaction rate) k 와 온도 T 의 관계로 표현되어지며 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.

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. 방사선 열화

본 연구에서는 NBR의 내방사선 특성을 실험하기 위하여 한국원자력연구소 방사선 조사시설의 ⁶⁰Co γ -ray 선원을 사용하여 실온, 대기 중에서 5 kGy/hr의 선량율로 각각 200, 400, 600, 800, 1000, 1500, 2000 kGy의 선량으로 조사하였다.

2.4. 측정

방사선 및 열 가속열화시킨 NBR의 열화에 따른 물성 변화를 관찰하기 위하여, 각각의 시차주사열량 분석, 인장강도, 파단시 연신율, 겔화율 및 열중량 분석 등을 측정하였다.

2.4.1. 시차주사열량 분석

열화에 대한 고분자 재료의 열화형태는 산화반응의 영향을 받으며, 시차주사열량분석기(TA instrument, Model Q1000)를 이용하여 열 및 방사선 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 구하였다.

으며, 산화유발시간(Oxidative induction time : OIT)은 질소 분위기에서 20℃/min의 속도로 170℃까지 승온시킨 후, 5분간 등온을 유지, 산소 분위기로 전환하여 발열반응이 발생하기까지의 시간을 측정하여 구하였다.

2.4.2. 겔화율 측정, 기계적 특성 측정

열화에 따른 NBR의 겔화율과 기계적 특성으로 측정한 인장강도 및 파단시 연신율의 측정법은 이전의 연구에서 자세히 제시하고 있다[3].

2.4.3. 열중량 분석

NBR의 열 및 방사선 열화에 대한 화학적 변화를 분석하기 위하여 열중량 분석을 TA Instrument사의 Thermogravimetric Analyzer (Model. TGA 2950)를 사용하여 수행하였으며, 질소 분위기에서 100℃로 평형을 유지한 후, 5℃/min의 승온속도로 시료의 중량변화를 측정하였다. 열적 열화에 따른 NBR의 분해 정도를 열화에 따라 비교, 분석하기 위하여, 시료 중량의 일정 감소시점에서의 온도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시차주사열량 분석 및 겔화율

방사선 및 열적 열화에 따른 NBR의 분해개시온도와 산화유발시간의 변화를 그림 1에 나타내었다. 열화의 증가에 따라 방사선과 열 가속열화에 대해 분해개시온도와 산화유발시간은 유사한 경향을 나타내고 있으며, 1000~1500 kGy, 20~30년 상당의 열화에 해당되는 시점 영역에서 산화반응이 급격히 발생하여 그 이후 포화하는 경향을 나타내고 있다. 열열화한 NBR의 분해개시온도는 30년 상당 이후 약 200~205℃에서 포화하는 경향을 나타내었지만, 이 범위는 방사선 열화에서는 200 kGy에 해당하며, 열 열화한 산화유발시간은 10년 상당의 열열화 NBR과 1000 kGy 조사한 NBR과 유사한 수치를 나타내고 있다. NBR의 열화에 따른 분해는 방사선 열화에 더 민감하게 나타내고 있으나 산화는 열적 열화에 더욱 영향을 받는 것을 알 수 있다.

그림 2는 방사선 및 열적 열화에 따른 NBR의 시차주사열량 분석 곡선을 나타낸 것이다. NBR은 -45℃ 부근에서 유리전이온도를 가지는 것으로 알려져 있으며, 본 연구에서도 건전한 상태의 NBR의 유리전이온도는 -45.67℃로 나타났다. 방사선 및 열적 열화 모두 열화의 진행에 따라 유리전이온도가 증가하였으며, 특히 1000 kGy 이상의 방사선 열화와 40℃의 사용온도에서 2.5년, 10년, 20년의 열화에 상당하는 NBR_{2.5}, NBR₁₀, NBR₂₀의 유리전이온도는 크게 증가하였다. NBR₂₀ 이후의 열화에 대해서 유리전이온도의 차이는 거의 나타나지 않았다. 방사선 조사한 경우는 1000 kGy 이상에서 유리전이온도가 약 -38℃로 열적 열화에 비해 증가의 폭이 적게 나타났다. 열화에 따른 유리전이온도의 증가는 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]. 방사선 및 열적 열화에 대한 겔화율의 변화는 열화의 진행에 따라 증가하였으며, 2000 kGy의 방사선 열화에 해당하는 겔화율과 10년 상당의 열적 열화에 해당하는 NBR의 겔화율은 유사한 값을 나타내고 있다. 일정한 열화 영역에서는 가교반응과 산화반응이 경쟁적으로 발생하기 때문에 열화의 정도가 더욱 증가하더라도 NBR의 구조적 변화는 현저하게 발생하지 않는다[4].

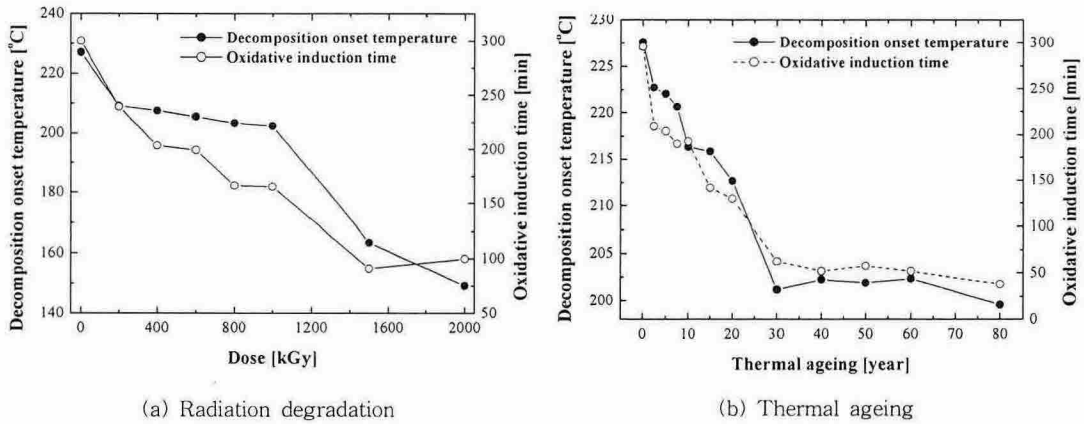


Figure 1. Decomposition onset temperature and oxidative induction time of radiation and thermally aged NBR

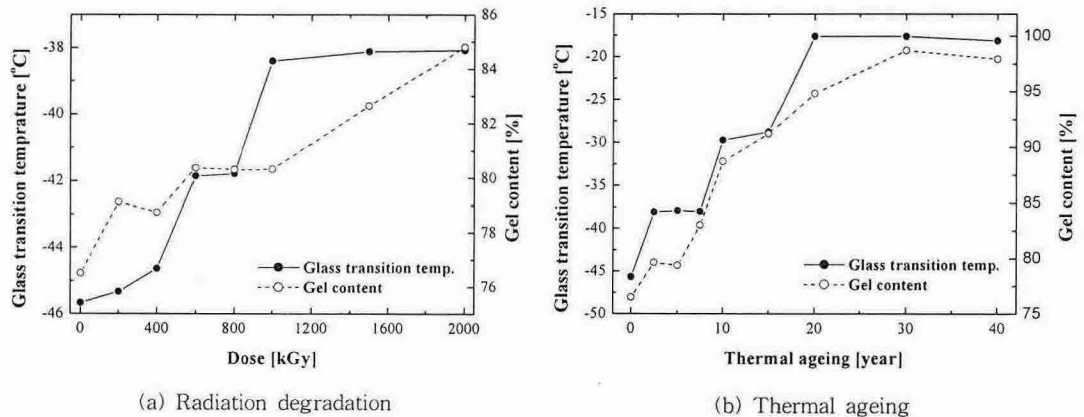


Figure 2. Glass transition temperature and gel content of radiation and thermally aged NBR

3.3. 기계적 특성

방사선 및 열적 열화에 따른 NBR의 인장강도와 파단시 연신율의 변화를 그림 3에 나타내었다. 열화에 따른 기계적 특성은 200 kGy 및 2.5년 상당의 열열화를 받은 NBR 시편에서 급격한 감소가 발생하였으며, 이후 서서히 감소한 후 포화하는 경향을 나타내었다. 20년 이상의 열적 열화 시편은 형상 유지가 어려워 연신율의 측정에는 적합하지

않았다. NBR의 열화에 따른 인장강도 및 연신율의 감소는 그림 2의 겔화율에서 나타난 경향과 반대로 겔화율의 증가로 인한 NBR 자체의 탄성을 잃기 때문인 것으로 생각된다. 파단시 연신율을 이용한 재료의 수명 한계 평가법인 50% 감소치를 적용하면 본 연구에 사용한 NBR의 방사선 및 열적 열화에 대한 한계수명은 200 kGy, 10년인 것으로 나타났다.

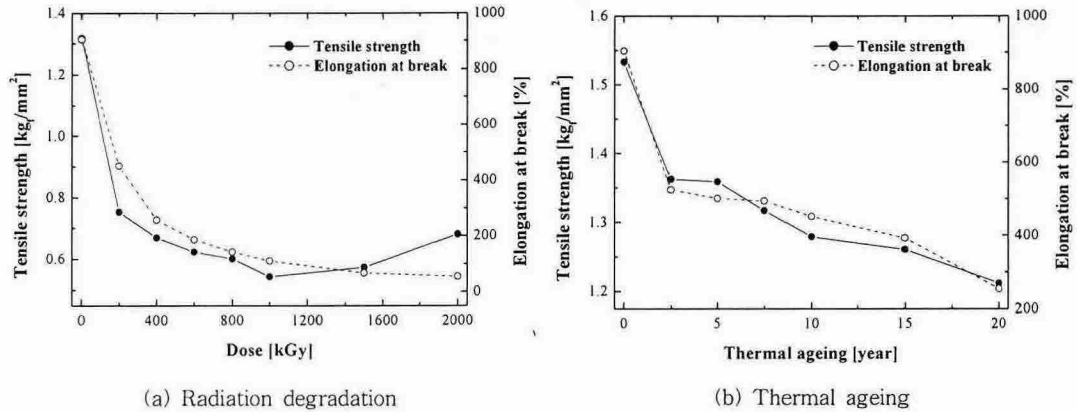


Figure 3. Mechanical properties of radiation thermally aged NBR

3.4. 열중량 분석

그림 4는 방사선 및 열 가속열화에 따른 NBR의 열중량 분해곡선을 나타낸 것이다. NBR의 열분해 곡선은 150°C 부근에서 1차 분해와 250°C 부근에서 2차 분해로 2단계의 분해반응을 보이며, 1차 분해에서 약 20%의 중량감소가 발생하는데 이것은 acrylate monomer의 분해에 기인한 것으로 보인다[5]. 그림 4에 나타낸 것과 같이 방사선 열화에 대해 중량감소가 발생하는 온도는 열화의 정도에 따라 감소하고 있으나, 열적 열화

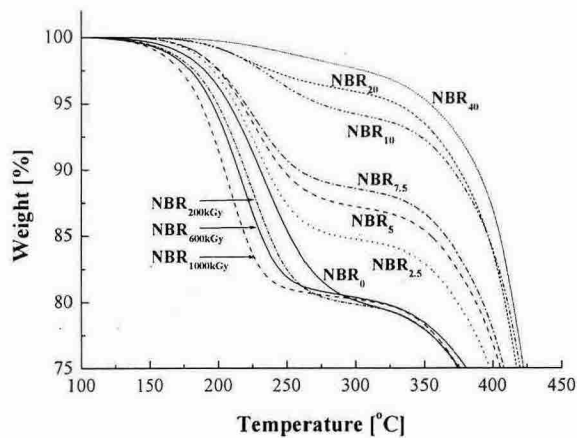


Figure 4. TG thermograms of radiation and thermally aged NBR

에 대해서는 반대의 경향을 보이고 있다. 이것은 공기 중에서 열적 열화가 진행됨에 따

라 산화반응에 의해 NBR에 함유된 acrylate monomer의 함량이 감소하게 되어 열화를 많이 받을수록 중량감소온도가 증가하는 것으로 보여지며, 방사선에 의한 열화는 NBR의 산화, 붕괴가 발생하여 더 낮은 온도에서 분해가 발생한 것으로 생각된다.

4. 결 론

O-ring 재료로 사용되어지는 NBR의 방사선 및 열 가속열화를 시차주사열량분석, 겔화율, 기계적 특성, 열중량 분석 등의 측정을 통하여 검토하였으며, 방사선 및 열적 열화와의 관계를 검토한 결과 다음과 같았다.

- 방사선 및 열적 열화한 NBR의 분해개시온도, 산화유발시간, 겔화율, 인장강도 및 파단시 연신율은 모두 유사한 경향을 나타내었으나, 초기 분해온도는 반대의 경향을 나타내었다.
- 열화에 따른 파단시 연신율의 변화는 200 kGy의 방사선 열화 및 10년 상당의 열적 열화된 NBR에서 초기치의 50% 값을 나타내어, 방사선 및 열적 열화에 따른 NBR 수명의 임계치는 200 kGy, 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] K. Y. Kim *et al*, "A Study on Thermal Degradation of Acrylonitrile butadiene rubber", *J. of KIIS*, Vol.18, No.4, pp.57-63, 2003
- [4] 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
- [5] S. Ray *et al*, "Characterization of electron-beam-modified surface coated clay fillers and their influence on physical properties of rubbers", *Radiation Physics and Chemistry*, Vol.65, pp.627-640, 2002