

EPR의 가속 열화에 의한 기계적 특성 및 통계적 평가

김지연¹, 양종석¹, 이길수², 성백용¹, 방정환³, 박대희^{1,a}

¹ 원광대학교 정보통신공학과

² 한국원자력안전기술원

³ 서남대학교 보건환경학과

Mechanical Properties and Statistical Evaluation of EPR According to the Accelerated Degradation

Ji-Yeon Kim¹, Jong-Suk Yang¹, Gil-Soo Lee², Baek-Yong Seong¹, Jeong-Hwan Bang³, and Dae-Hee Park^{1,a}

¹ Department of Information & Communication Engineering, WonKwang University, Iksan 570-749, Korea

² Korea Institute of Nuclear Safety, Instrumentation & Electrical Evaluation Center, Daejeon 305-338, Korea

³ Department of Environmental Health, Seonam University, Namwon 590-711, Korea

(Received July 9, 2015; Revised July 23, 2015; Accepted July 24, 2015)

Abstract: In this paper, EPR (ethylene propylene rubber) insulation material was accelerated degradation test at 121 °C, 136 °C, 151 °C, and experiment the typical EAB (elongation at break) at mechanical characteristics analysis. It is shown that the failure-time at the point of 50% of the initial value of Elongation rate to obtain the activation energy. The failure-time was shown each 5,219 hr, 3,165 hr, and 668 hr at three temperatures. In order to derive the activation energy, Arrhenius methodology was applied. Also, we got the Arrhenius plot from three accelerated temperatures. The activation energy values got 0.98 eV from EAB test. The experimental data were evaluated for estimating the probability density, and the suitable distribution by using statistical program MINITAB. It is shown that EAB data by the acceleration thermal degradation is most suitable for the Weibull distribution.

Keywords: Nuclear cable, EPR, Arrhenius equation, Activation energy, EAB, Statistical evaluation

1. 서론

케이블의 절연체 및 자켓은 XLPE (cross-linking polyethylene), EPR (ethylene propylene rubber), CR (chloroprene rubber) 고무, CSP (chloro sulphonated polyethylene) 등이 사용되고 있으며, 원자력발전소에 사용되는 케이블의 경우에는 고온, 고압, 방사선에 견디

는 절연재료가 요구되고 있다 [1]. 또한 원자력 케이블은 고온, 고압, 방사선 등 특수한 환경에서도 특성을 유지해야 하므로, 다양한 열화시험을 통해 열화 및 수명을 예측한다. 즉 내열성 및 내방사선에 관한 가속 열화 시험으로 수행되고 있다 [2].

장시간 사용함에 따라 결함, 트리발생, 산화 등의 열화 요인에 의해 재료가 열화되어 수명 단축, 절연사고가 발생하게 된다 [3]. 이러한 사고를 발생하기 위해서는 열화 인자와 수명과의 상호관계를 규명하고, 재료의 수명 예측을 통계학적으로 체계화시키는 것이 매우 중요하다 [4]. 또한 가속 조건 하에서도 쉽게 고장이 나지 않아 적정 기간 내에 평가가 어렵다. 수명데이터는 일반적으로 산만

a. Corresponding author; parkdh@wku.ac.kr

하고 흐트러져 있어서 어떠한 통계처리를 해야 한다 [5].

열에 의한 고분자 재료의 노화는 물성의 저하를 가져오게 되며 수명에 직접적인 영향을 준다 [6]. 수명 예측에 온도와 화학반응 속도식에 대하여 아레니우스법칙을 기초로 한 수명 예측 방법이 사용되고 있다 [7]. 현재까지 절연재료의 기계적, 열적, 전기적, 화학적 특성, 수명 진단을 위한 방법 제시, 신뢰성 예측, 복합 스트레스 하에서 수명 예측에 관한 실험과 통계적인 수명모델 제시 등에 관한 연구가 진척되어 왔다 [8-12]. 그러나 재료의 신뢰성이라는 관점에서 아직까지 많은 연구가 요구되고 있다.

본 논문에서는 EPR (ethylene propylene rubber)을 원자력케이블에 적용하기 위한 사전 평가와 체계적인 통계분석을 통해 신뢰성 있는 데이터 수집을 목적으로 열 가속 열화의 진행에 따라 파단연신을 즉, EAB (elongation at break) 실험을 진행하였다. 아레니우스 방정식을 적용하여 활성화에너지를 도출하고, 연신을 데이터를 기반으로 통계적 평가를 MINITAB 프로그램으로 진행하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편 준비

본 연구에서는 원자력발전소 내 케이블 절연으로 사용되고 있는 EPR (ethylene propylene rubber)을 배합하여 시편을 시트 형태로 성형하였다. 성형 가교조건은 프레스 온도 170°C, 시간 15분, 압력 200 kg으로 진행하였다. 가교도는 ASTM D 2765A(데카하이드로나프탈렌 용액/온도: 190°C, 시간 6시간)에 의해 측정하였으며, 측정된 가교도는 91.7%였다.

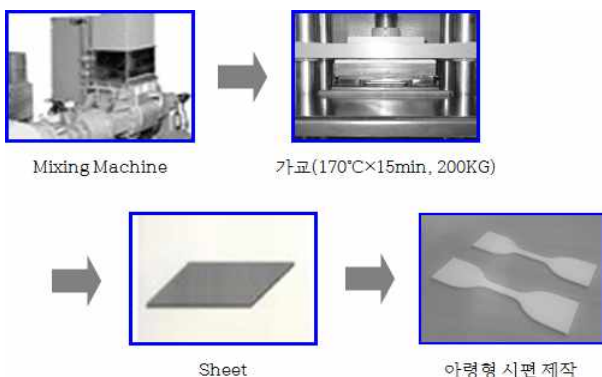


Fig. 1. The using specimen manufacturing process.

그림 1과 같이 상기 소재의 EAB (elongation at break) 실험시편은 ASTM D638 Type IV [13]에 따라 덤벨 형태로 여유분을 고려하여 126개 제작하였다.

2.2 EAB (elongation at break)

재료의 인장특성 즉, 기계적 특성을 측정하는 실험으로 일정 시편에 외력(인장하중)을 가하여 재료가 파괴될 때까지의 응력과 변형의 관계를 가지는 성질이다. 인장강도는 재료가 인장 하중에 의해 파단될 때의 최대 응력을 말하며, 최대 하중을 정상 시편 단면적으로 나눈 kg/cm^2 의 단위로 나타낸다. 신장률(tensile elongation)은 재료가 인장 하중에 의해 파단될 때의 최대 늘어난 길이를 말하며, 단위는 %로 나타낸다. EAB 시험은 노화에 따른 케이블 절연의 경화 예측기로 사용하기 위한 정량화 가능 기준을 제공하며, 사고 상태 동안과 정상 회로 운영을 보장하는데 필요하다 [14].

EAB 실험과 비교하기 위해서 EPR 재료의 활성화에너지를 구하는 방법으로 열중량분석법(thermogravimetric analysis, TGA)을 진행하였다. 열중량분석법은 소량의 샘플과 간단한 실험을 통해 재료의 열화기구를 예측할 수 있는 장점이 있으므로 고온 촉진 노화시험과 연계하여 재료의 수명 예측을 하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다 [6].

2.3 실험 조건 및 방법

열화시험용 노화시험기(Aging Tester, Oven 제조사: (주) 랩텍, 주요사양: Capacity : 100 Liter/Temp. controller : Digital P.I.D Controller / Temp. sensor : K type / Power : AC 220 V, 60 Hz, 3.0 KW)은 3대 사용하였으며, 온도는 121°C, 136°C, 151°C로 고정된 후 시편을 오븐 내 고리에 걸고 공통적으로 최대 80여 일까지 가속 열화를 시켰다. 가속온도는 IEEE Std. 383(1974) [15]의 열적 노화에 따라 136°C를 기준으로 최소 10°C 간격의 두 데이터 지점, 즉 3개 데이터 지점을 구하고자 위와 같은 온도 지점을 선택하였다.

EAB (elongation at break) 실험을 위한 장비는 TENSOMETER 2000(제조사 : (주)랩텍, 주요사양: Max. Load Capacity 1,000 kgf, Crosshead Stroke 700 mm, Power 220 V, 60 Hz)을 사용하였다. 측정 속도는 200 [mm/min]이었고, 응력(stress)과 변형도(strain) 측정 범위는 $400 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ 와 600%이다.

제작한 EPR 시편은 값을 비교할 수 있는 정상시편과 가속 열화 시편으로 나누어서 실험한다. 가속 열화 시킨 시편 126개와 정상시편 10개는 ASTM D 638 [13]에 제시된 시편 수에 따라, 1회 실험에 5개 시편을 사용하였으며, 최댓값과 최솟값은 제외하고 나머지 값의 평균값을 도출하였다.

정상시편은 기준값이 되므로 데이터의 신뢰도를 높이기 위해서 실험을 2회 진행하였다. 연신을 데이터를 산출하여 초기값의 50% 파단시간을 구한 후, 아레니우스 식에 대입하여 활성화에너지를 구한다.

2.4 통계적 평가

통계적 평가는 일반적으로 산만하고 흐트러져 있는 수명데이터를 정량적으로 처리하기 위해 유용하다. 수명분포는 지수 분포(exponential distribution), 정규 분포(normal distribution), 대수정규 분포(lognormal distribution), 와이블 분포(weibull distribution) 등의 분포 함수 형태가 존재한다. 통계프로그램을 통해서 데이터의 최적 분포 함수를 결정할 수 있다.

적합도 검정방법으로 Anderson-Darling 검정을 이용하였다. MINITAB은 분포 적합도 검정통계량으로 조정된 Anderson-Darling (AD)값을 제공하며, 이 A-D 값은 관측된 자료가 어떤 분포에 가장 적합 하는지를 판단할 수 있는 정보를 제공한다 [21]. 따라서 본 연구에서는 통계적 평가를 위해 MINITAB 프로그램을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 EAB (elongation at break) 결과

다음 그림 2~4는 각 121°C, 136°C, 151°C에서 가속 열화시킨 시편으로 시간에 따른 인장강도 신율을 나타낸 것이다. 또한 그림에서 나타난 붉은 점선은 50% 파단시간이 될 때를 표시한 것이다. 즉, 그림 2에서는 5,219 hr, 그림 3에서는 3,165 hr, 그림 4에서는 668 hr의 파단시간을 의미한다. 아레니우스 방법을 적용시켰을 때 어떤 재료들은 선형 거동을 보이고, 그렇지 않은 재료도 있다는 연구 결과가 있다 [16]. 특히 EPR 재료는 시간에 따른 연신을 경향은 비선형 거동 결과를 보인다 [16]. 실제 그림 2~4를 보면 알 수 있듯이 점들이 일정하게

감소하지 않아서 비선형 형태를 띄고 있다.

가속 열화 전 초기 시편의 신장률 값에서 50%가 된 지점을 파단시간으로 구했다. 활성화에너지는 아레니우스 변형식 (1), (2)에 의해 계산되었으며, 온도와 시간에 따른 변화를 그림 5과 같은 아레니우스 플롯을 얻었다.

$$\frac{1}{t} = A_e \times e^{-\frac{E_a}{k_b} \left(\frac{1}{T}\right)} \quad (1)$$

$$\ln(t) = \frac{E_a}{k_b} \left(\frac{1}{T}\right) + c \quad (2)$$

여기서, t 는 시간(hr)을 나타내며, E_a 는 활성화에너지(kJ/mol, eV), T 는 온도(K), A_e 비례계수, c 는 상수를 나타내며, k_b 는 볼츠만 상수(eV/K)값을 의미한다. 그림 6과 같은 1차식을 얻기 위해 $y=mx+b$ 의 관계를 구해야 하는데, 식 (2)에 치환해서 계산한다. 치환 형태는 (3)과 같다.

$$\ln(t) = y, \frac{E_a}{k_b} = m, \frac{1}{T} = x, c = b \quad (3)$$

계산 값은 다음 표 1에 정리하였다. 아레니우스 공식을 이용한 활성화에너지 값은 94.23 kJ/mol 즉, 0.98 eV이었다. 또한 IEEE Std. 101 [17]에 의하면, 세 점의 온도를 plot시킨 연장선 즉, 외삽(extra-polation)하면 수명을 예측할 수 있다. 외삽법은 많은 불확실성을 수반하지만 [7], 아레니우스 모델에 근거한 수명 예측에 많이 사용되고 있는 방법이며, 일반적으로 예측값은 추정치를 보여주는데 이는 시험에서 노화 조건을 다루는데 보수적인 접근이 필요한지의 이유가 된다.

아레니우스 모델은 여러 온도에서 고무제품의 초기 특성 값의 일정 변화가 발생하는 시점을 수명으로 판단하여 시간-온도의 master curve 및 관계식으로 표현된다. 그러므로 특정 온도에서 수명을 계산할 수 있으며 상온에서의 자연 노화에 의한 수명을 가속 시험 결과로 얻어진 데이터를 이용하여 예측 가능하다 [18]. 또한 아레니우스 방법을 기초로 한 수명 예측 방법은 IEEE와 IEC standard에도 채택되어 있을 정도로 그 신뢰성을 인정받고 있다 [19].

Table 1. The applied result value of Arrhenius equation for to obtain the activation energy.

x [K]	y [hr]
0.00254	8.56
0.00244	8.059
0.00236	6.504

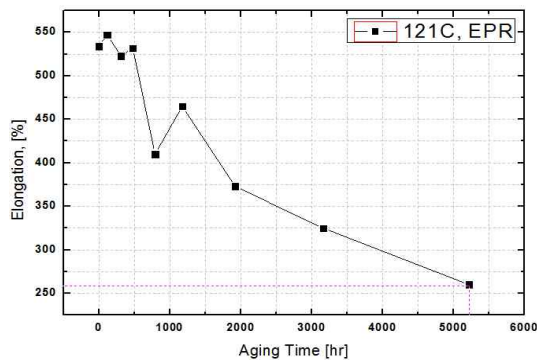


Fig. 2. The result of elongation at break at 121°C.

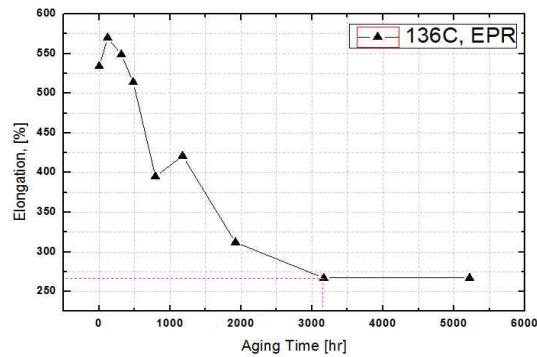


Fig. 3. The result of elongation at break at 136°C.

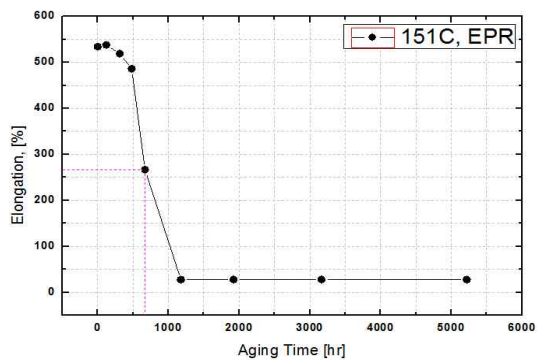


Fig. 4. The result of elongation at break at 151°C.

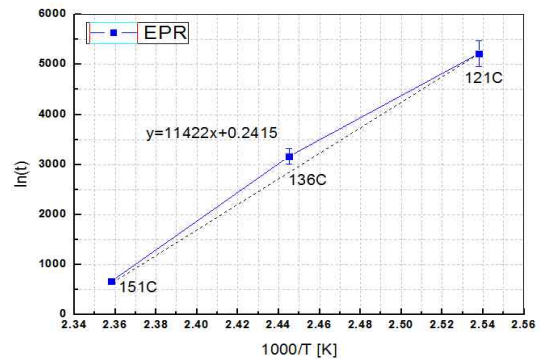


Fig. 5. Arrhenius plot.

3.2 열분석

EAB (elongation at break) 실험으로 얻은 활성화에너지값과 비교하기 위하여 TGA (thermogravimetric, 열중량 분석)를 진행하였다. 사용 장비는 Q5000IR이며, 10 µg 이하 정도의 무게변화를 온도, 시간 함수로 측정한다. 보통 1,200°C까지 가열 가능하고, 불활성기체나 반응성 기체를 투입해서 사용한다. 1, 2, 5, 10°C/min 의 서로 다른 승온 속도로 50°C에서부터 800°C까지 가열하였다. 샘플의 양은 약 5~10 mg으로 하고, 5% 전환율에서의 온도를 Flynn-Wall-Ozawa 해석방법으로 승온 속도에 따른 중량감소를 logβ와 1/T의 관계로 그림 6에 나타내었다.

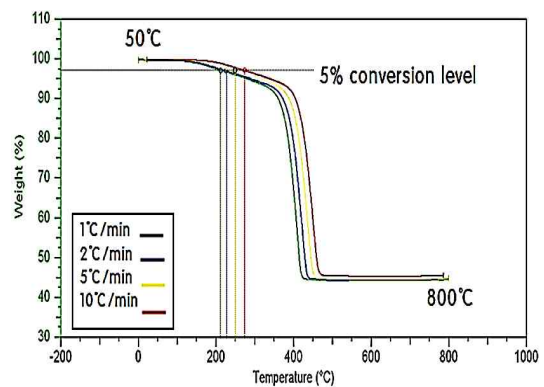


Fig. 6. Temperature by rising rate of 1, 2, 5, 10°C/min.

구한 전환율 5%에서 데이터의 아레니우스 plot 형태는 그림 7에 나타내었다. TGA로 구한 활성화에너지값은 118.6 kJ/mol 즉, 1.23 eV이다. 따라서 EAB 실험

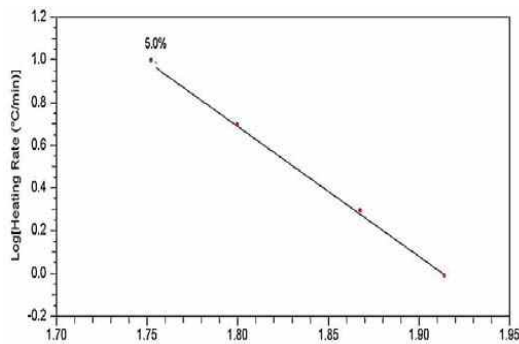


Fig. 7. Arrhenius plot in a 5% conversion level.

험에 의한 활성화에너지는 0.98 eV로, TGA 실험보다 보수적인 값을 도출할 수 있다고 판단할 수 있다.

3.3 통계적 평가 결과

실험으로 얻은 연신율 데이터에 대한 통계분석을 MINITAB 프로그램으로 수행하였다. 우선 그림 8과 같이 통계분석의 기초가 되는 상자도표(box plot)를 나타내었다. EPR 절연재는 그림에서 보듯이 데이터 산포도가 시간에 따른 연신율이 일정하지 않다는 것을 알 수 있다. 앞의 그림 2~4에서도 알 수 있듯이, 스트레스(열)가 높아진다고 해서 연신율 값이 선형적으로 감소하는 것이 아니기 때문이다. 이것은 여러 조건(ex.배합율, 첨가제, 비율, 사용 환경 등)에 따라 달라지는, 절연재료의 고유한 특성으로 판단할 수 있다.

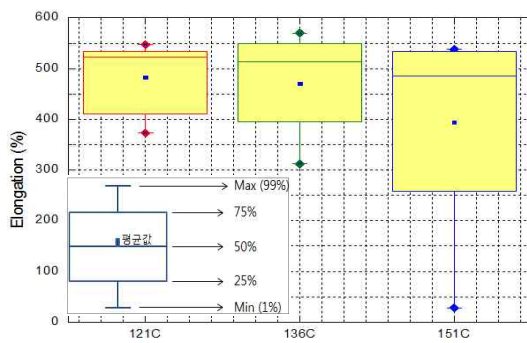


Fig. 8. Box plot of the elongation rate according to the temperature.

데이터 점들은 1회 실험당 5개의 시편을 사용하여 얻은 것 중에서 최대, 최소값을 제외한 3개 값을 확률

도에 나타내었다. 즉 통계 분석에 사용된 실제 데이터는 각 온도 당 22개이며, 시험 온도에 따른 신장률 변화를 기준으로 분포의 적합성을 검토하였다. 연신율의 확률도는 시간에 따른 백분율이며, 점(연신율)들에 대한 적합 분포는 그림 9에 나타내었다. EPR 재료는 상관계수 값과 분포적합성을 고려했을 때 Weibull 분포가 가장 적합함을 보였다. 분포의 적합성을 판단할 때 두 가지 방법을 적용할 수 있다. 하나는 최우추정법을 사용하여 A-D (Anderson-Darling) 통계량을 기준으로 적합 분포 선택하는 것이고, 다른 하나는 최소 제곱법을 사용하여 상관계수를 기준으로 적합 분포를 선택하는 방법이다. A-D값은 관측된 자료가 어떤 분포에 적합한지를 판단할 수 있는 정보를 제공하는데, 가장 적은 값을 가지는 분포가 가장 적합한 분포를 가짐을 의미한다 [21].

즉, 그림 9에서 구한 A-D값과 상관계수 값을 비교했을 때, Weibull 분포가 가장 적합하다. A-D값과 상관계수는 표 2에 정리하였다. 적합된 Weibull 분포에 대하여 확률밀도함수(pdf), 확률지, 생존함수(sf), 고장률 함수(hf)의 함수들을 그림 10에 도시하였다. 모수추정 및 통계량은 표 3에 나타내었다.

따라서 MINITAB을 활용한 열 열화 데이터 분석 절차는 첫째 상자도표로 산포도를 구하고, 둘째 A-D값과 상관계수 값으로 적합 분포를 구한 후, 셋째 적합 분포에 대한 분포 개관 그림(pdf, 확률지, sf, hf), 모수추정, 통계량을 구했다. 열 열화에 의한 연신율 데이터는 통계 분석을 통해 Weibull 분포와 적합성을 보였다.

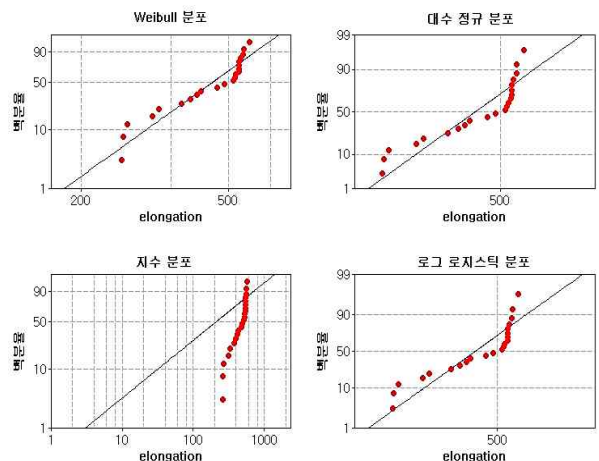
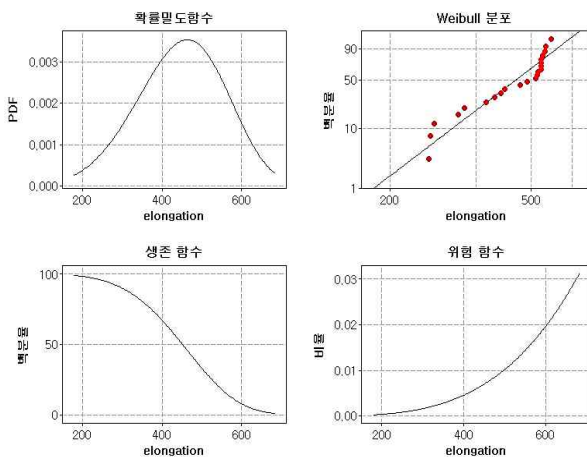


Fig. 9. The suitable distribution of the elongation rate data of EPR insulation material.

Table 2. The A-D value and correlation coefficient according to the suitable distribution result.

Suited distribution	A-D value	correlation coefficient
Weibull	1.544	0.954
Lognormal	2.093	0.916
Exponential	12.328	-
log logistic	2.245	0.909

**Fig. 10.** Distribution overview plot (probability density, survival function, hazard function).**Table 3.** Parameter estimation and statistics value output.

Output	Value
Shape parameter	4.603
Scale parameter	886.594
Average	447.116
Standard deviation	110.436
Anderson-darling value	1.544
Correlation coefficient	0.954

4. 결론

본 논문에서는 원자력발전소용 케이블 절연재료로 사용되는 EPR (ethylene propylene rubber)에 대한 가속 열화 시험을 진행하였다. 기계적 특성 분석을 위해 파단연신율 (elongation at break) 시험을 하였고, 데이터를 기반으로 통계적 평가를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) EPR 절연재는 아레니우스 식을 적용했을 때, 시간에 따라 연신율 감소가 비선형 거동을 보였다.

2) 기계적 물성치가 초기값의 50%로 감소한 파단 시간을 아레니우스 식에 대입하여 꺾은 선형 형태의 아레니우스 플롯을 얻었다.

3) EAB (elongation at break) 실험으로 얻은 활성화에너지 값은 94.23 kJ/mol 즉, 0.98 eV이다. TGA (열중량 분석) 실험으로 얻은 활성화에너지 값은 118.6 kJ/mol 즉, 1.23 eV이다. 따라서 EAB 실험으로 얻은 활성화에너지는 0.98 eV로 TGA 실험보다 보수적인 값을 보였다.

4) EPR 절연재의 연신율 데이터를 상자도표에 나타내면 분포가 고르지 않고, 열적 스트레스와 연신율 값이 선형적으로 감소하지 않는다. 이는 절연재료가 가지고 있는 고유한 특성으로 판단할 수 있다.

5) 연신율 데이터의 통계적 분석 결과 A-D값이 가장 낮고, 상관계수가 높은 Weibull 분포와 적합성을 보였다. 즉, EPR의 열 열화에 의한 연신율 데이터 분포는 Weibull 분포와 적합함을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2014년도 원자력안전기술연구원(KINS)의 연구비 지원에 의한 것입니다.

REFERENCES

- [1] C. Lee, G. Y. Kim, and P. H. Kang, *J. KSIEC, Applied Chemistry*, **10**, 13 (2006).
- [2] D. W. Clegg and A. A. Collyer, *Irradiation Effects on Polymers* (Elsevier Science Publishers Ltd., England) p. 360-380.
- [3] N. R. Mann and K. W. Fertig, *Technometrics*, **17**, 361 (1975).[DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/00401706.1975.10489342>]
- [4] K. S. Kim, T. S. Lee, H. T. Park, C. W. Nam, and K. C. Lee, *J. Engineering Research*, **28**, 317 (1997).
- [5] J. Y. Kim, C. Y. Hwang, Y. G. Park, J. D. Lee, J. H. Bang, and D. H. Park, *Proc. of the Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Annual Summer Conf.* (KIEEME, Sokcho, Korea, 2014) p. 193.
- [6] W. S. Ahn, J. M. Lee, and H. S. Lee, *J. Elastomers and Composites*, **49**, 144 (2014).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.7473/EC.2014.49.2.144>]
- [7] R. R. Dixon, *J. IEEE Trans. Electrical Insulation*, **EI-15**,

- 331 (1980). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1109/TEI.1980.298259>]
- [8] N. Fuse, M. Kanegami, H. Misaka, H. Homma, and T. Okamoto, *J. IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation*, **21**, 2012 (2014).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1109/TDEI.2014.004464>]
- [9] X. Qi and S. Boggs, *J. IEEE Electrical Insulation Magazine*, **22**, 19 (2006).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1109/MEI.2006.1639026>]
- [10] L. Simoni, *J. IEEE Trans. on Electrical Insulation*, **8**, (1975).
- [11] G. C. Montanari, *J. IEEE on Electrical Insulation*, **20**, (1985).
- [12] J. H. Kim, D. G. Park, and H. K. Han, *J. Korea Academia-Industrial Cooperation Society*, **7**, 393 (2006).
- [13] *ASTM D 638-03*, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics
- [14] K. S. Kang, *J. Journal of the Electric World / Monthly Magazine*, **46** (2014).
- [15] *IEEE Std. 383, IEEE Standard for Type Test of Class IE Electric Cables*, Field Splices and Connections for Nuclear Power Generating Stations (1974).
- [16] R. Lofaro, B. Bowerman, J. Carbonaro, S. Kasturi, B. Lee, M. Subudhi, J. Taylor, and M. Villaran, *NUREG/CR-6384*, **2**, 2
- [17] *IEEE Std. 101*, IEEE Guide for the Statistical Analysis of Thermal Life Test Data, (1987).
- [18] W. D. Kim, W. S. Kim, C. S. Woo, and S. J. Cho, *J. Elastomer*, **37**, 107 (2002).
- [19] D. S. Shim, S. K. Park, and C. H. Lee, *J. Trans. KIEE*, **51**, 473 (2002).
- [20] J. Y. Kim and D. H. Park, *Proc. of the IEEE Electr. Insula. Conf.* (IEEE EIC, Seattle, USA, 2015) p. 5-8.
- [21] S. G. Seo, *Minitab Reliability Analysis* (Eretec, Korea, 2009) p. 25.