

개질 및 노블락형 에폭시수지 차폐재의 장기내열성에 관한 연구

조수행[†] · 오승철 · 도재범 · 노성기 · 박현수

한국원자력연구소

(1998년 5월 14일 접수, 1998년 7월 24일 채택)

A Study on the Prolonged Time Heat Resistance of Shielding Materials Based on Modified and Novolac Type Epoxy Resin

Soo-Haeng Cho[†], Seung-Chul Oh, Jae-Bum Do, Seung-Gy Ro, and Hyun-Soo Park

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-353, Korea

(Received May 14, 1998; accepted July 24, 1998)

요약: 고온 분위기하의 가열시간이 방사성물질의 수송용기 등에 사용하기 위하여 개발한 개질(KNS(Kaeri Neutron Shield)-102) 및 수소 첨가된(KNS-106) 비스페놀-A형 에폭시수지계와 페놀-노블락형(KNS-611) 에폭시수지계 중성자 차폐재들의 열분해온도, 열전도도, 열팽창 등의 열적 성질 및 인장강도, 압축강도, 굴곡강도, 비중, 무게변화, 수소함량변화 등의 역학적 성질에 미치는 영향을 검토하였다. 고온 분위기하에서 가열시간이 증가함에 따라 초기단계에서 중성자 차폐재, KNS-102, KNS-106 및 KNS-611의 열분해온도는 증가하는 것으로 나타났으나, 초기단계 이후에는 거의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 또한 가열시간의 증가에 따라 KNS-102와 KNS-106 차폐재의 열전도도는 감소하는 경향을 나타내었으나, KNS-611의 경우에는 증가하는 경향을 나타내었다. 반면 가열시간의 증가에 따라 중성자 차폐재들의 열팽창계수값은 모두 감소하였다. 고온 분위기하에서 가열시간의 증가에 따라 KNS-102와 KNS-611 차폐재의 인장강도 및 굴곡강도는 증가하는 경향을 나타내었으나, KNS-106은 감소하는 경향을 나타내었다. 그리고 고온 분위기하에서 가열시간은 중성자 차폐재들의 무게변화 및 수소함량의 변화에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

Abstract: Effects of heating time under high temperature on the thermal and mechanical properties of neutron shielding materials based on modified (KNS-102), hydrogenated(KNS-106) bisphenol-A type epoxy resin and phenol-novolac(KNS-611) type epoxy resin for radioactive material shipping casks have been investigated. At early stages, the initial decomposition temperatures of the shielding materials of KNS-102, KNS-106 and KNS-611 increased with the heating time under high temperature, but it was rarely affected by the heating time in the later stages. In addition, the thermal conductivities of KNS-102 and KNS-106 decreased with heating time, but that of KNS-611 increased with the heating time. On the contrary, the thermal expansion coefficients of neutron shielding materials decreased with increase of heating time. At the high temperature, the tensile strength and flexural strength of the shielding materials of KNS-102 and KNS-611 increased with heating time, but those of KNS-106 decreased with increase of heating time. And the heating time under high temperature on the neutron shielding materials did not show measurable loss of weight and hydrogen content.

Key words: Shielding Materials, Epoxy Resin Shield, Heat Resistance, Shipping Cask

1. 서 론

방사성물질의 수송 및 저장용기, 원자로, 액체금속로 등으로부터 발생하는 중성자는 에너지가 높고 투과력이 강하며, (n, γ) 반응에 의한 2차 감마선을 발생시켜 인체에 장애를 주기 때문에 중성자를 안전하게 차폐할 고성능 차폐재료 개발이 요망된다. 고속중성자는 거의 같은 질량의 수소원자와 충돌하여 에너지가 흡수되면서 효과적으로 감속되기 때문에 수소원자수 밀도가 높은 고분자물질이 중성자 차폐재의 기본소재로 많이 사용되고 있으며, 최근에는 미국, 일본 등지에서 개발 중에 있다[1-3]. 열중성자에 대한 차폐효과를 크게 하기 위하여 고분자물질의 기본소재에 열중성자 포획단면적이 큰 붕소 혹은 붕소화합물, 리튬화합물 등이 첨가되며, 또한 각종 성능향상제가 첨가되어 제조되는 중성자 차폐재는 그 종류가 매우 다양하다[4-9]. 특히 고분자계 중성자 차폐재들은 가공성, 차

폐능, 내방사선성, 열적 및 역학적 성질 등이 서로 다른 특성들을 가진다[5-8]. 개발된 중성자 차폐재들에 미치는 고온분위기하에서 가열시간의 영향에 관한 실질적인 자료들은 국내·외를 막론하고 미흡한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 기계적 및 전기적성질, 내후성, 내부식성 및 치수 안정성 등이 우수한 비스페놀A형 에폭시수지와 페놀-노블락형 에폭시수지에 수산화알루미늄, 탄화붕소 등의 첨가제를 혼합하여 중성자 차폐재를 제조하여, 고온 분위기하에서의 열적 안정성을 고찰하였다. 이와 같은 연구를 통해 최적의 조건으로 제조된 중성자 차폐재는 앞으로 방사성물질의 수송용기 등에 매우 효과적으로 사용될 수 있을 것으로 생각된다.

2. 실험

2.1. 실험재료

본 실험에서 기본물질로 사용된 프리 폴리머인 에폭시수지들은 비스페놀A형의 diglycidyl ether resin을 alkyl glycidyl ether로 개

[†] 주 저자 (e-mail: nshchol@nanum.kaeri.re.kr)

Table 1. Composition of Epoxy Resin for Shielding Materials

Shielding material	Composition (wt. %)			
	Resin	Hardener	Al(OH) ₃	B ₄ C
KNS-102	27.5	10.5	59	3
KNS-106	27.5	10.5	59	3
KNS-611	26.5	11.5	59	3

질한 저점도형 에폭시수지(YD-114E, 국도화학(주))(KNS-102)이고, 비스페놀 A의 구조에서 공액2중결합을 갖는 페닐기가 포화된 시크로헥산 고리가 되도록 수소를 첨가한 비스페놀A형 에폭시수지(ST-3000, 국도화학(주))(KNS-106)이며, 또한 페놀-노블락형 에폭시수지(YDPN-631, 국도화학(주))(KNS-611)이다. 경화제로는 fatty acid, polymerized acid 및 tetraethylene pentamine의 혼합물을 탈수축합에 의해 제조한 폴리아미도아민(G-A0533, 국도화학(주))과 폴리테트라아민인 polyoxypropylenediamine(JEFFAMINE, D-230)을 개질 및 수소 첨가된 비스페놀A형 에폭시수지에 그리고 변성 방향족 아민 경화제는 페놀-노블락형 에폭시수지에 사용하였다. 저속 혹은 열중성자에 대한 차폐효과를 크게 하기 위하여 붕소화합물중에서 열중성자 포획면적이 크고, 중성자 차폐시에 고준위의 2차 방사선이나 장수명 2차 부산물을 발생시키지 않는 등 중성자 흡수재로서 이상적인 특징을 많이 갖고 있는 탄화붕소(B₄C)(유니온 카바이드사, 입자크기, 5~8 μm)를 첨가하였다. 또한 차폐재에 유독가스를 발생시키지 않으면서, 난연성을 부여하고 자기소화성을 촉진시키는 것으로 알려져 있고, 결정수형으로 약 35%의 물을 함유하고 있어, 고속중성자를 열중성자로 감속시키는 작용을 하는 수산화알루미늄(입자크기, 21 μm)을 첨가하였다[10].

2.2. 실험방법

본 연구에 사용한 실험장치는 중성자 차폐재 제조의 기본물질인 액상 에폭시수지와 경화제, 분말형태의 수산화알루미늄, 탄화붕소 등의 첨가제들을 균일하게 혼합하기 위하여 Dispermat VL-C형의 진공혼합기를 사용하였다. 혼합시에는 정해진 무게비율로 각 시료들을 준비하여 액상의 프리 폴리머인 에폭시수지와 경화제를 당량비율로 혼합한 후, 소포제(BYK-Chemie GmbH, BYK-066)와 분말 시료들을 진공혼합기에 넣어 일정시간 동안 진공하에서 혼합하였다. 기포가 제거된 액상의 혼합물을 몰드에 주입하고 상온에서 경화시켜서 특성시험에 알맞는 시편을 제작하였다[11].

반응성, 내열성, 가공성의 용이 및 중성자 차폐재의 다른 특성을 고려하여 제조된 중성자 차폐재의 조성비를 Table 1에 나타내었다.

제조된 시편에 대한 장기적인 열안정성시험은 열노화시험기(DAT-300)의 고온 분위기(130 °C)에서 회전속도 6 rpm으로 30, 50, 70, 100일 동안 열화시킨 후 열분해온도, 열전도도, 열팽창계수 등의 열적 특성 및 인장강도, 굴곡강도, 무게변화 등의 역학적 특성과 중성자 차폐재의 주요 구성원소인 수소함량의 변화를 측정하였다.

2.3. 특성시험

열안정성시험인 열분해온도는 ASTM E537에 따라서 10~15 mg의 시료를 질소 유속 90 mL/min, 가열속도 5 °C/min, 상온에서 800 °C까지 TGA로 열무게 변화를 측정하였다. 열전도도는 ISO 8894-1에 따라서 hot wire method인 QTM-500(Kyoto Electronics)에 의해 측정하였으며, 시편의 크기는 50 mm(W) × 100 mm(L) × 10 mm(T)이었다. 열팽창계수는 ASTM D696에 따라서 DuPont 2100 Thermal Analysis(TMA)에 의해 측정하였으며, 시편의 크기는 6 mm(W) × 6 mm(L) × 4 mm(T)이었다.

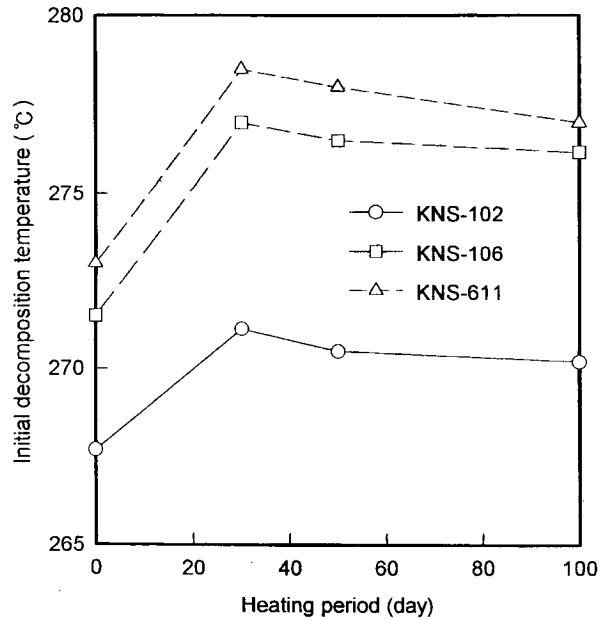


Figure 1. Effects of heating period on the initial decomposition temperature of shielding materials.

인장강도 및 굴곡강도시험은 KS M3015에 따라서 행하였으며 [11], 차폐재의 한 가지 시험값을 얻기 위하여 4개의 동일한 시편을 만들어 각각의 강도를 측정하고 평균치를 중성자 차폐재의 인장 및 굴곡강도값으로 하였다. 이때 인장강도 및 굴곡강도의 시험결과 평균값의 편차는 1.1~8.7% 정도의 범위였다. 주요 구성원소인 수소의 고온 분위기하의 가열시간에 대한 변화량의 측정은 CE EA-1110 Elemental Analyzer로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열안정성에 대한 영향

고온 분위기하에서 가열시간이 중성자 차폐재, KNS-102, KNS-106 및 KNS-611의 열분해온도에 미치는 영향을 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에서 보는 바와 같이 초기단계에서 열분해온도는 약간 증가하는 경향을 나타내었으나, 초기단계 이후에는 가열시간이 증가해도 열분해온도는 크게 변하지 않았다. KNS-611의 열분해온도가 KNS-102와 KNS-106보다 높게 나타났으며, 이것은 KNS-611의 기본물질인 수지와 경화제의 aromatic group의 구성으로 인한 열적 안정성과 유리전이온도가 높은 것에 기인한 것으로 생각된다[12]. 사용후핵연료 수송용기의 정상수송조건에서 중성자 차폐재 부분의 온도가 120 °C 전후임을 고려할 때 제조된 중성자 차폐재들이 모두 열적으로 안정하다는 것을 알 수 있다.

3.2. 열전도도에 대한 영향

고온 분위기하에서 가열시간이 중성자 차폐재, KNS-102, KNS-106 및 KNS-611의 열전도도에 미치는 영향을 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 보는 바와 같이 페놀-노블락형 에폭시수지계 차폐재, KNS-611은 가열시간이 증가함에 따라 열전도도값은 증가하는 경향을 보였으며, 개질 및 수소 첨가된 비스페놀A형 에폭시수지계 중성자 차폐재, KNS-102와 KNS-106은 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 KNS-611이 페놀구조를 갖는 에폭시수지로 비스페놀A형 에폭시수지가 한 분자에 2개의 에폭시기를 갖는 것에 비해 평균 2.2개의 에폭시기를 갖기 때문에 반응성 및 내

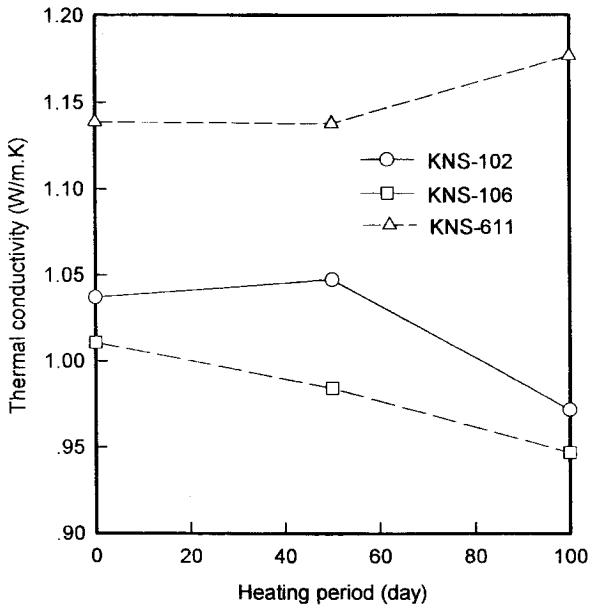


Figure 2. Effects of heating period on the thermal conductivity of shielding materials.

열성이 우수한 것으로 인하여 가열시간의 증가에 따라 가교결합이 발달되어 더욱 고밀도화하는 경향에 기인한 것으로 생각된다[13].

3.3. 치수안정성에 대한 영향

고온 분위기하에서 가열시간이 증성자 차폐재, KNS-102, KNS-106 및 KNS-611의 열팽창계수값에 미치는 영향을 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에서 보는 바와 같이 증성자 차폐재들의 열팽창계수값은 가열시간이 증가함에 따라 낮게 나타났다. 이것은 가열시간의 증가에 따른 가교결합의 증가로 큰 망상구조를 갖게 됨으로써 더욱 단단하게 된 중합체로 열적 팽창이 적기 때문으로 생각된다[6]. 이러한 실험결과로부터 제조된 증성자 차폐재들의 열치수안정성이 우수할 것으로 생각된다. 또한 KNS-611의 열팽창계수값이 KNS-102와 KNS-106보다 낮게 나타났다. 이것은 노블락의 고리구조가 비스페놀A 구조식에서 페닐기가 시크로록산 고리로 된 수소 첨가된 비스페놀A형과 개질된 비스페놀A형보다 열적으로 안정하기 때문으로 생각된다.

3.4. 인장강도에 대한 영향

고온 분위기하에서 고분자물질은 주쇄(main chain)와 측쇄(side chain)의 절단 및 분해기체의 발생과 불포화결합의 생성이 경쟁적으로 일어나며, 주쇄절단으로 생긴 말단의 자유라디칼은 서로 반응하여 불균등화 또는 재결합을 하고, 측쇄절단으로 생긴 자유라디칼은 서로 반응하여 절단 혹은 가교결합을 하게 되어[12,14] 분자의 구조가 바뀌게 된다. 고온 분위기하에서 가열시간이 증성자 차폐재, KNS-102, KNS-106 및 KNS-611의 인장강도에 미치는 영향을 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 보는 바와 같이 가열시간의 증가에 따라 KNS-102와 KNS-611의 인장강도는 증가하는 경향을 나타내었으나, KNS-106의 인장강도는 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같이 가열시간의 증가에 따라 인장강도값이 증가하는 이유는 주쇄의 절단보다는 측쇄에 생긴 자유라디칼간의 결합이 우세하여 큰 망상구조를 이루는 가교결합수가 증가하는 것에 기인한 것으로 생각된다.

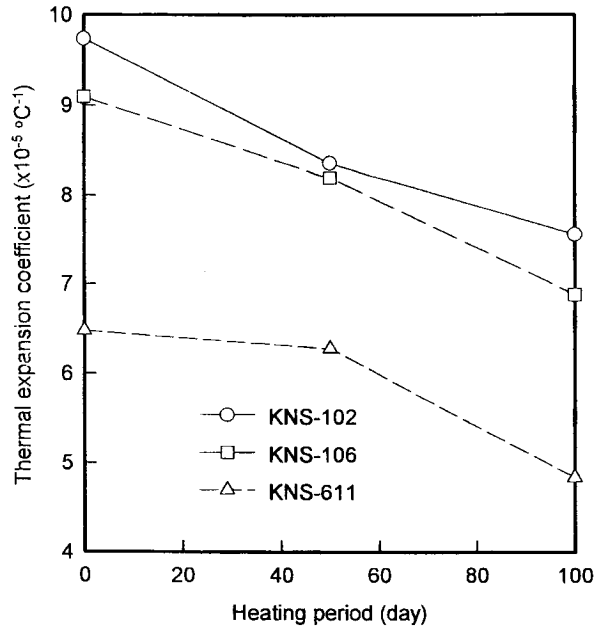


Figure 3. Effects of heating period on the thermal expansion coefficient of shielding materials.

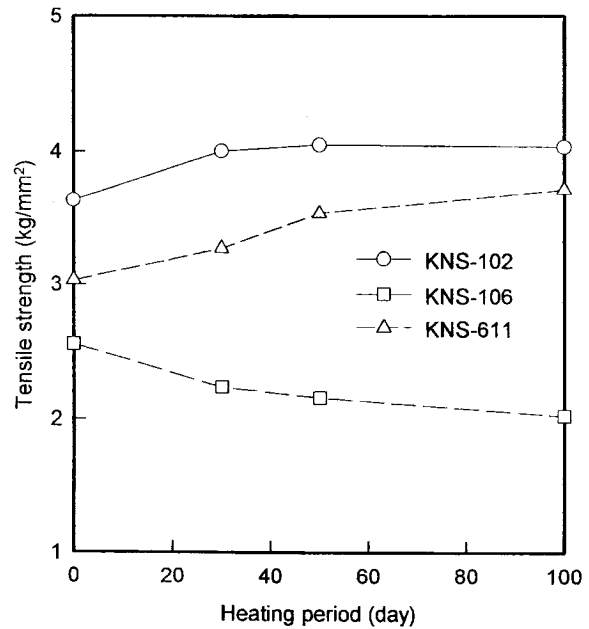


Figure 4. Effects of heating period on the tensile strength of shielding materials.

3.5. 굴곡강도에 대한 영향

고온 분위기하에서 가열시간이 증성자 차폐재, KNS-102, KNS-106 및 KNS-611의 굴곡강도에 미치는 영향을 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 보는 바와 같이 가열시간이 증가함에 따라 KNS-102와 KNS-611의 굴곡강도는 증가하는 경향을 나타내었으나, KNS-106의 굴곡강도는 감소하는 경향을 나타내었다.

3.6. 무게변화에 대한 영향

고온 분위기하에서 가열시간이 KNS-102, KNS-106 및 KNS-

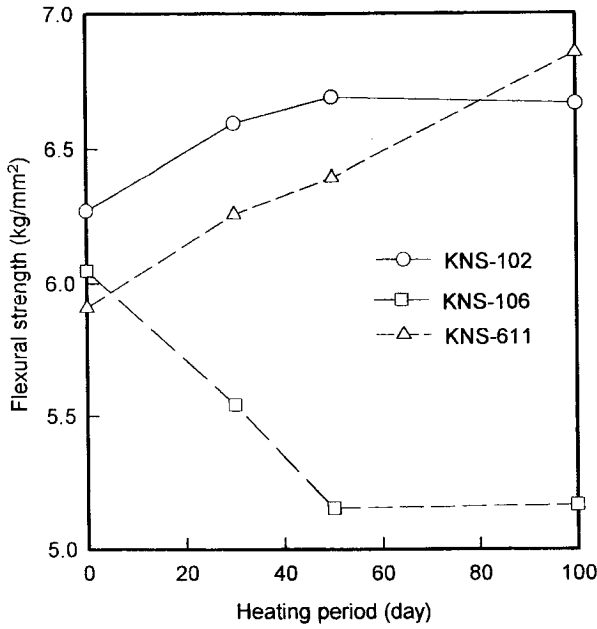


Figure 5. Effects of heating period on the flexural strength of shielding materials.

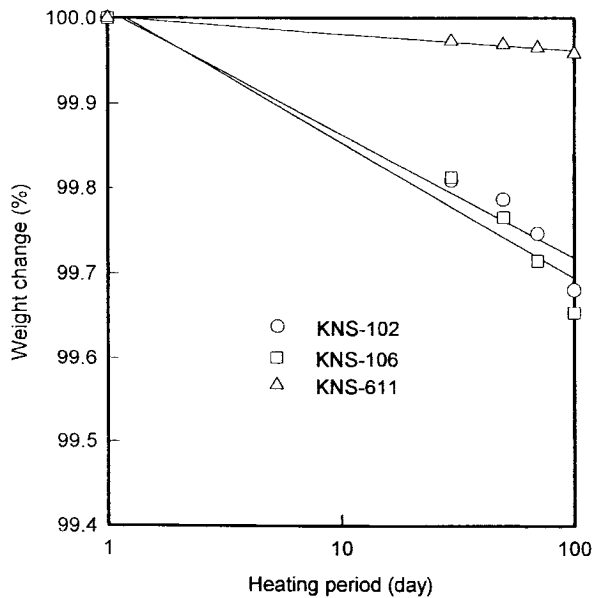


Figure 6. Estimation of thermal degradation of shielding materials at 130 °C.

611의 무게변화에 미치는 영향을 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에서 보는 바와 같이 중성자 차폐재들의 무게변화는 가열시간의 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, KNS-611이 영향을 가장 적게 받는 것으로 나타났다. 이는 기본물질인 수지 및 경화제가 aromatic group으로 구성되어 있고 가교밀도의 증가에 화학적·열적 안정성을 보이고 유리전이온도가 매우 높게 증가되는 것에 기인한 것으로 생각된다[12]. 또한 가열시간에 따른 무게변화치의 실험값을 근거로 하여 계산한 직선관계식을 Figure 6에 나타내었다. 이는 온도에 따른 무게변화를 시간의 대수함수에 선형으로 나타내는 식(1)과 같이 나타낼 수 있다[15].

Table 2. Estimation of Thermal Degradation of Neutron Shielding Materials (weight loss: %)

Purpose	Temp. (°C)	Neutron shielding material		
		KNS-102	KNS-106	KNS-611
Transport	130	-0.505	-0.546	-0.070
T_0 (°C)				
200 day/year × 20 years				

Table 3. Effects of Heating Period on the Hydrogen Content of Shielding Materials

Heating period (day)	Shielding material (hydrogen content (wt. %))		
	KNS-102	KNS-106	KNS-611
0	5.9	6.6	5.6
30	5.9	6.5	5.6
50	5.8	6.4	5.6
70	5.8	6.3	5.6
100	5.8	6.3	5.5

$$W_{130} \tau(t) = W_0 - k_{130} \tau \times \ln(t) \quad (1)$$

여기서 $W_{130} \tau(t)$: 일정한 가열시간 후의 무게, W_0 : 초기무게, $k_{130} \tau$: 분해상수, t : 가열시간(day)을 나타낸다. Figure 6에서 실험치에 의한 계산된 최적 직선의 기울기인 분해상수는 각각 KNS-102, 0.06089, KNS-106, 0.06588, KNS-611, 0.00838이었다. 이 분해상수값을 식(1)에 도입하여 1년에 200일 사용하는 사용후핵연료 수송용기의 20년 후 중성자 차폐재의 무게손실에 대한 예측값을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 이러한 예측값으로 보아 중성자 차폐재의 손실이 거의 없어 중성자 차폐능에 크게 영향을 미치지 않을 것으로 생각된다.

3.7. 수소함량의 변화에 대한 영향

고온 분위기하에서 가열시간이 중성자 차폐재, KNS-102, KNS-106 및 KNS-611의 수소함량에 미치는 영향을 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 고온 분위기하의 가열시간이 중성자 차폐재들의 수소함량의 변화에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 이는 중성자 차폐재의 중성자 차폐능에 거의 영향을 미치지 않을 것으로 생각된다.

4. 결 론

이상과 같은 본 연구의 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 고온 분위기하에서 가열시간이 중성자 차폐재, KNS-102, KNS-106 및 KNS-611의 열분해온도에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. KNS-611의 열전도도는 가열시간의 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었으나, KNS-102와 KNS-106의 열전도도는 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 KNS-102, KNS-106 및 KNS-611의 열팽창계수값은 가열시간의 증가에 따라 감소하였다.

2) 중성자 차폐재, KNS-102와 KNS-611의 인장강도와 굴곡강도는 고온 분위기하에서 가열시간의 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, KNS-106의 인장강도와 굴곡강도는 감소하는 경향을 나타내었다.

3) 고온 분위기하에서 가열시간의 증가는 중성자 차폐재, KNS-102, KNS-106 및 KNS-611의 무게변화 및 수소함량의 변화에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

감 사

본 연구는 과학기술부 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. P. Aleksander and A. A. Ilhan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 775(1989).
2. K. A. Blakely, M. F. Gaffney and P. T. B. Shaffer, *Trans. Am. Nucl. Soc.*, **34**, 199(1980).
3. H. J. Rack, S. A. Dupree and J. F. Smugeresky, SAND78-2317(1979).
4. H. Taniuchi, T. Iida, F. Matsuda and H. Nagahama, IAEA-SM-286, 123(1987).
5. L. W. Dickson, AECL-9556 (1988).
6. R. R. Burn and G. R. Blessing, *Trans. Am. Nucl. Soc.*, **39**, 429(1981).
7. C. B. Saunders, L. W. Dickson and A. Singh, AECL-9084 (1987).
8. H. Wilski, *Radiat. Phys. Chem.*, **29**, 1(1987).
9. Y. Morita, M. Hagiwara and N. Kasai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3569(1982).
10. S. H. Cho, J. B. Do, S. G. Ro and C. H. Do, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **7**, 597 (1996).
11. S. H. Cho, S. S. Hong, H. Y. Kim, J. B. Do and S. G. Ro, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **8**, 92(1997).
12. M. Marcel, "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1996).
13. Technical Bulletin, Kuk Do Epoxy, 1996.
14. E. A. Turi, "Thermal Characterization of Polymeric materials", Academic Press, New York (1984).
15. T. Iida, H. Taniuchi and K. Fujisawa, *RAMTRANS*, **2**, 79 (1991).