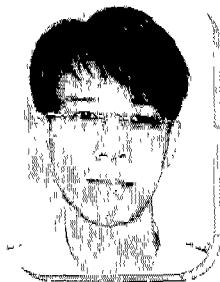


유기절연재료의 방사선 열화



· 이 청 ·
충북대
전기전자공학부 박사과정



· 강성화 ·
충청대학
산업안전과 부교수



· 임기조 ·
충북대
전기전자공학부 교수

1. 서론

방사선 구역 내에서 전기기기의 동작은 최대의 신뢰도를 가져야 하기 때문에 다양한 재료에 대한 방사선 특성에 관한 연구가 진행 중이다. 특히, 원자력 발전소 내 격납용기, 고준위 에너지를 가지는 전자 가속기, 그 외 방사선 조사 시설 및 Van Allen 대(帶)를 순환하는 위성 등에 사용되는 전기적 절연재료로서의 플라스틱, 고무계열의 재료는 내방사선 특성에 따라 선택되게 된다. 현 장별로 사용되어지는 환경이 다르기 때문에, 선택한 재료의 사용 환경에 대한 이해뿐만 아니라 재료의 열화조건과의 요구되는 특성과의 관계가 중요하다. 환경에 따라서는 방사선에 의한 열화의 예외도 온도, 습도, 산소의 농도, 기계적인 응력 및 변형, 진동, 전압 등의 열화요인이 중요하게 작용한다.

특히 여러 열화요인들 중에서 집적되는 방사선에 의한 열화의 정도는 고분자 재료에 심각한 손상을 입힐 수 있으며, 원자력 발전소와 같은 방사선 구역 내에서의 기기의 오동작 및 사고로 인한 방사선 유출시에도 재료의 기능유지 정도를 평가하는 것은 중요하다. 따라서 여기서는 유기 고분자 재료의 방사선 특성, 방사

선 열화 메커니즘, 방사선 관련 용어 및 단위, 방사선 조사에 따른 고분자 재료의 물성 변화 등에 대해 기술하고자 한다.

2. 유기재료의 방사선 특성

방사선(Radiation)은 고에너지의 입자(중성자, 양성자), 전자와 감마선(x-ray)의 세 가지 형태로 분류된다. 물질에 침투하는 것은 방사선의 종류에 따라 다양하게 구분되지만, 화학반응을 도출하는 재료 내 원자와의 작용, 충돌 등의 에너지 전이는 방사선의 전리작용(ionization : ejection of an electron) 또는 여기작용(excitation : raising an electron into an excited state)에 따라 달라지게 된다. 방사선 특성에 대한 연구의 주된 목적은 방사선에 의해 재료가 어떤 영향을 받는지 뿐만 아니라 방사선 조사에 따른 재료의 특성 변화 정도와 특성변화가 조사선량과 어떤 관계를 가지는지에 대한 것이다.

유기 재료의 전리방사선에 대한 노출은 막대한 변화율 초래하며, 고분자 재료가 가진 유용한 특성을 가지게 하는 독특한 결합들을 변화시켜 구조적으로 하나의 거대 분자(giant molecule) 또는

망상(network) 구조로 변화하게 된다. 방사선에 의해 고분자의 긴 주쇄는 가교되어 망상구조를 형성하거나 (polymer chain crosslinking) 또 다른 경우로 더 작은 분자들로 쪼개어진 형태를 이루어 기계적으로 더 약하게 하기도 하는데(polymer chain scission), 이 두 반응은 장기간 방사선의 노출에 의해 동시에 발생하게 된다.

2.1 고분자 쇠의 가교 (Crosslinking)

전자선이나 방사선의 조사에 의한 가교는 유기과산화물이나 실란화합물에 의한 가교와는 전혀 다른 방법이다. 즉, 유기과산화물이나 실란화합물에 의한 가교는 화학적 분해반응에 의해 생성된 라디칼에 의한 가교인 반면, 조사에 의한 가교는 조사된 전자선이나 방사선의 에너지에 의해 고분자 쇠에 라디칼을 생성시켜서 이들 사이에서 가교반응이 일어나도록 하는 것으로 성형상태의 상온에서도 가교반응이 일어난다.

조사에 의해 고분자재료에 전자선 또는 방사선이 충돌하면 사슬상에 라디칼이 생성되며, 잘려나간 수소원자들끼리의 결합으로 고분자 재료는 다른 쇠와 결합하여 가교되거나 인접한 쇠와 결합하여 주쇄의 이중결합을 이루기도 한다[1]. 경우에 따라서는 주

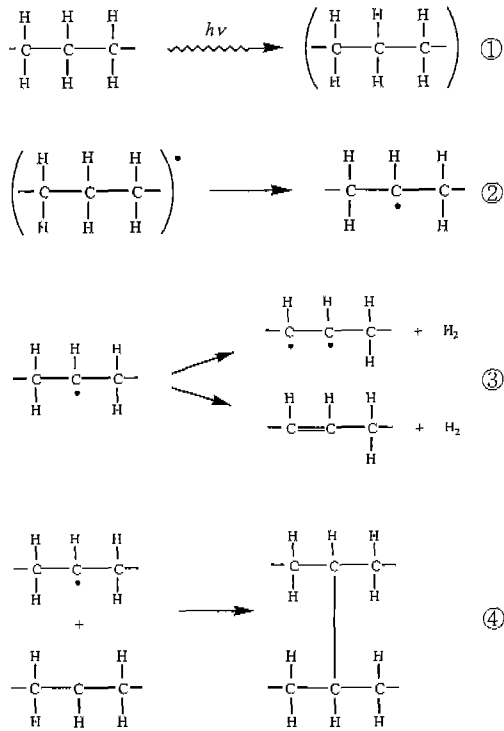


그림 1. 폴리에틸렌의 방사선 가교.

쇄 자체가 절단되기도 하며, 측쇄절단과 주쇄절단 중 어느 것이 우선하느냐에 따라 가교반응, 절단반응의 우위가 정해진다.

그림1은 방사선 조사에 의해 가교가 일어나는 대표적인 고분자인 폴리에틸렌의 가교반응과정을 나타낸 것이다. 먼저 전자선이나 방사선의 조사에 의한 PE chain에 전자선 또는 γ 선이 충돌하면 사슬상에 라디칼이 생성되고(반응①), 즉시 라디칼 위치잡기(반응②)가 이루어지면서 반응③의 수소원자 재배열로 반응이 마무리되거나 또는 다른 chain의 라디칼과 결합하여 가교반응을 일으킨다.(반응④)

2.2 고분자 쇠의 절단 (Scission)

방사선 조사에 의해 선택적인 분자의 chain은 영구적으로 끊어질 수 있으며, 이로 인해 물리적 특성의 급격한 열화가 발생한다. Charlesby의 연구결과에 의하면 분자쇄의 절단(scission)은 가교와 동시에 발생하며, 절단이 더욱 우세하게 발생하기 위해서는 방사선이 조사되는 동안의 온도와 다른 조건들에 의존하게 된다[2].

고분자 재료의 방사선에 대한 직접적인 영향은 수소와 메틸이온이 초기에 분리된 후 수소 분자와 메탄이 고분자 재료의 쇠에서 떨어져 나와 결합하게 된다. 직접 선량이 증가함에 따라 degradation이 더욱 진행되어 더 많은 수의 monomer를 생성시키게 된다.

방사선에 의해 주쇄절단을 겪은 고분자 재료는 원래 가지고 있던 특성의 열화가 급속히 진행되기 때문에 일반적으로 사용되지 않는다.

고분자 재료의 방사선 열화에 대한 화학구조 변화가 기존의 연구에서 밝혀졌으며, 고분자 재료의 형태에 따른 방사선 조사시 일관적인 구조변화는 다음과 같다.

- 아래의 구조를 가지는 고분자는 주로 방사선에 대해 절단(scission)이 우세하게 나타난다.

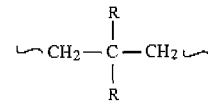


그림 2. 가교폴리에틸렌의 FT-IR 스펙트럼.

- 측쇄에 탄화수소를 가지는 고분자는 가교보다 절단이 우세하다.
- 폴리아세탈과 같이 고분자에 C-O기가 반복적으로 연결된 곳에서는 절단이 매우 빠르게 진행된다.
- 고분자 주쇄에 C-O 결합을 가지는 기(group)가 있는 경우, 분해되기 쉽다
- 폴리스티렌과 같이 벤젠고리를 가지거나 열적 안정성이 있

는 것은 방사선에 비교적 안정하다.

3. 방사선 관련 용어 및 단위

고분자 재료의 방사선 조사에 따른 특성변화는 흡수되는 에너지에 비례하므로, 흡수선량은 가장 중요한 요소 중의 하나이다. 방사선에 관한 간략한 용어와 단위를 정리하고자 한다.

3.1 흡수선량과 조사선량

흡수선량(dose)은 피조사물에 투과된 방사선의 에너지량을 의미한다. 흡수선량의 단위로는 관용적으로 rad를 사용해 왔지만, 현재는 SI 단위계를 따라 gray(Gy)를 사용하고 있다.

$$1\text{Gy} = 1\text{J/kg} (= 100\text{rad})$$

이것을 열량으로 표시하면, 1kGy는 1g의 물질에 약 0.24cal의 열량을 부여하는 것에 해당된다. (1cal=4.187J)

조사선량이란, 광자(光子)에 의한 단위 질량 공기의 전리량(電離量)이며, 방사선의 강도를 나타내는 것으로 실제로 조사를 받는 물질과 관계없이 어느 정도의 방사선을 물질에 조사하였는가를 나타내는 량이다. 흡수선량과 상호간 오해를 방지하기 위해 조사선량은 일반적으로 "exposure"로 표현한다. 그 단위는 국제단위에서는 C/kg이며, 일반적으로 사용되는 조사량의 단위는 R(Röntgen)이다. 1R은 표준상태의 공기 1cm³(0.001293g/cm³)에서 1esu의 + 또는 - 이온을 만들어 낼 수 있는 양을 나타낸다.

$$1\text{R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{C/kg}$$

방사선에는 물질과 거의 상호작용을 하지 않고 없어지는 것이 있는 가 하면 전자선과 γ선과 같이 물질에 흡수되어 반응에 관여하는 것도 있다. 따라서 일정한 단위 면적을 통과하는 방사선의 양(조사선량)보다는 흡수선량이 더 큰 의미를 가진다.

또 선량율(dose rate)은 단위시간의 선량을 의미하는 것으로 조사선량율은 단위시간당의 조사선량, 흡수선량율은 단위시간에 대해 흡수된 선량을 말한다. 조사선량율의 단위는 C/kg·s 또는 R/k 등이 이용된다. 1kCi의 강도를 가지는 60Co 소스로부터 10cm 떨어진 점의 조사선량율은 130kR/h이며, 1R 1rad로 볼 수 있으므로 130(kR/h)×8h 1Mrad이다.

흡수선량율의 단위로는 Gy/s 또는 Mrad/s의 단위가 사용된다.

3.2 흡수선량과 조사선량의 관계

전자 1개의 전하량은 1.602×10⁻¹⁹C=4.803×10⁻¹⁰esu이므로 조사선량의 정의에 의해 1R의 방사선의 공기에 조사되었을 때 생성하는 이온대(對)의 수는 1.602×10¹² ion대/g이 공기 1g 중에 생성되는 것으로 된다. 한편 이온대 1조(組)를 만들기 위해 필요로 하

는 에너지는 기체의 종류에 따라 차이는 있으나 공기에서는 33.73 eV/對 이므로

$$1.607 \times 10^{12} \times 33.73 = 5.431 \times 10^{16} \text{eV/g} = 87\text{erg/g}$$

로 된다. 즉 1R의 조사선량은 87erg=0.87rad를 공기에 흡수선량으로 부여하는 것으로 된다. 물의 경우는 1R의 조사선량은 0.97rad의 흡수선량을 부여하기 때문에 1R=1rad가 된다.

4. 방사선 조사에 의한 물성 변화

고분자 재료의 방사선 조사에 의한 일반적인 특성 변화는 상기 제시한 바와 같이 가교반응(crosslinking)과 쇄의 절단(scission)에 의한 분해 반응이 주로 발생하게 되며, 이에 의해 고분자 재료는 처음 가지고 있던 물성들이 집적선량의 증감에 따라 변화하게 된다. 본 절에서는 전기적 절연체로 사용되어지는 고분자에 대한 방사선 조사에 따른 몇몇 물성들을 나타내었다.

4.1 화학적 분석

고분자 재료의 방사선 열화에 따른 물성변화를 규명하기 위해 다양한 화학적 분석이 행해지고 있다. 일반적으로 분석하는 항목은 재료의 분자량 측정, IR(Infrared spectrum), NMR(Nuclear magnetic resonance) 등을 이용한 원소분석, TGA(Thermogravimetric analysis), DSC(Differential scanning calorimeter), DTA 등의 열분석을 통한 분해온도의 변화 및 유리전이온도, 용융온도 등의 측정이 행해지고 있다.

가교폴리에틸렌의 대기 중 방사선 조사에 따른 FT-IR 스펙트럼을 그림 2에 나타내었다. 대기 중에서의 방사선 조사는 가교뿐만 아니라 산소와의 결합도 이루어지므로, 고분자 재료의 구조가 변하게 된다[3]. 그림에 나타내었듯이 약 1750cm⁻¹에서는 주변 산소와의 결합으로 인해 카르보닐기가 생성되었으며, 선량이 증가할수록 카르보닐기의 농도도 더욱 증가함을 알 수 있다. 약 1000kGy 이상의 고선량 영역에서는 카르보닐기의 생성과 동시에 탄소 이

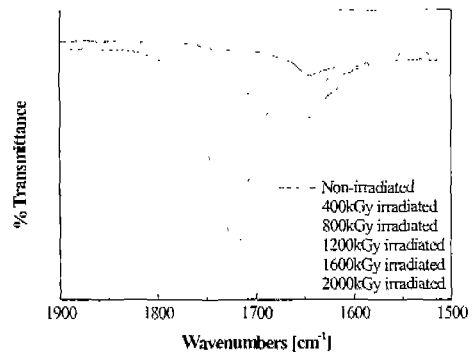


그림 2. 가교폴리에틸렌의 FT-IR 스펙트럼.

중결합의 피크(약 1610cm^{-1})가 생성되었는데, 이는 주쇄에서 라디칼을 발생시킨 탄소들 간의 상호결합이 진행된 것으로 보인다. 이는 방사선 조사 중 주변 분위에 좌우되는 것으로 대기중 존재하는 산소와의 반응으로 산화가 진행되는 것으로 알려져 있다[4]. 본고에서는 가교폴리에틸렌의 경우를 예시하였지만, 폴리아세탈, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리우레탄 등의 범용 고분자 및 엔지니어링 플라스틱의 경우도 대기중 방사선 조사에 대해서는

산화반응이 발생한다.

가교폴리에틸렌의 방사선 조사에 따른 열분석 특성으로 질소 중 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 승온시킨 TGA curve를 그림 3에 나타내었다. 선량의 변화에 따라 분해 곡선의 변화가 나타나게 되며, 조사선량의 증가에 따라 열분해가 더 낮은 온도에서 발생하게 된다. 가장 간단한 고분자의 구조를 지닌 폴리에틸렌의 경우는 분해온도의 차이만 관측되지만, 다양한 관능기를 가진 복잡한 구조의 고분자에 있어서는 방사선 조사에 따른 다른 분자간의 결합 등 분자구조의 변화도 추정할 수 있다. TGA 곡선을 이용하여 일정 함량의 분해 정도에 따라 5% 분해온도, 10% 분해온도 등으로 방사선 열화 정도를 평가하고 있으며, 이는 기계적 특성인 파단 시 연신율과 대응이 잘 이루어지고 있음이 기존의 연구에서 밝혀졌다[5].

방사선 열화에 따라 고분자 재료가 가진 고유한 성질인 유리전이 온도, 용융온도(T_m) 등도 변하게 되며, 그림 4와 5에서 보이는 것처럼 특성온도의 변화는 DSC 분석을 통해 관측할 수 있다. 그림 4는 방사선이 조사된 가교폴리에틸렌의 용점이 미조사 경우에 비해 현저하게 감소함을 나타내고 있으며, 선량의 증가에 따라 용융온도도 미세하게 감소하였다. 폴리아세탈의 경우도 미조사시

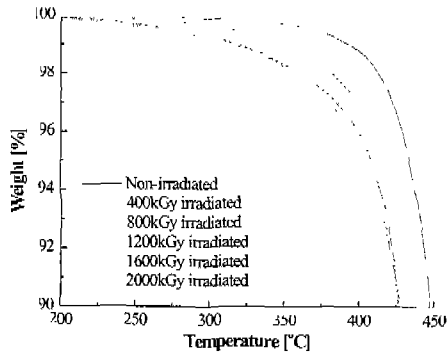


그림 3. 가교폴리에틸렌의 열분해 곡선.

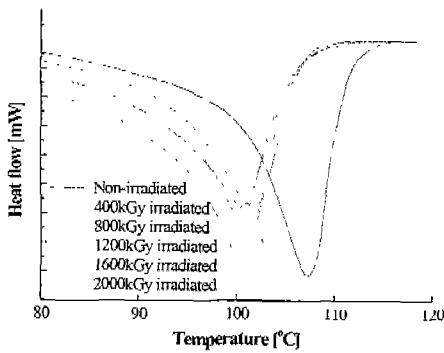


그림 4. 가교폴리에틸렌 DSC 곡선 (T_m).

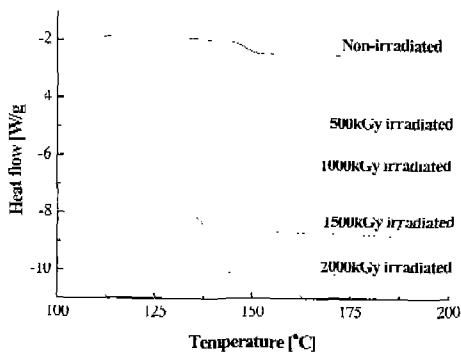
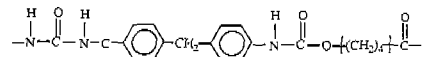
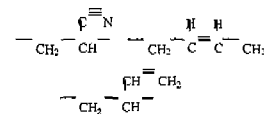


그림 5. Polycarbonate DSC 곡선 (T_g).



polyurethane (PU)



poly(acrylonitrile-butadiene) copolymer(NBR)

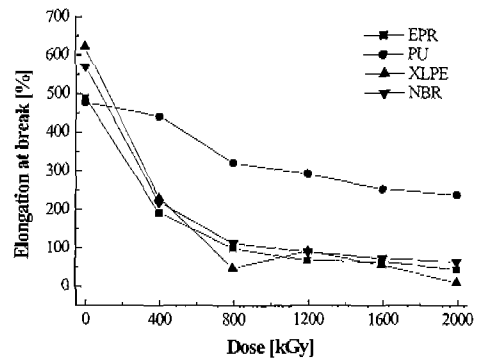


그림 6. 방사선 조사에 대한 연신율의 변화.
EPR (ethylene-propylene rubber)
PU (polyurethane)
XLPE (cross-linked polyethylene)
NBR (poly(acrylonitrile-butadiene) copolymer)

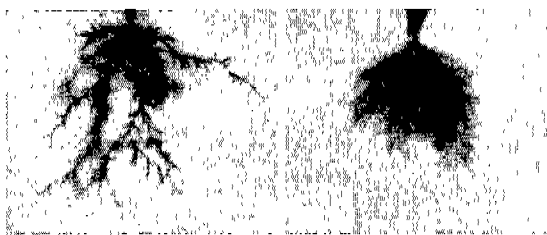
150°C 정도의 유리전이온도를 나타내고 있지만, 조사선량의 증가에 따라 유리전이온도의 감소가 나타나며, 2000kGy의 고선량에서는 130°C 부근에서 유리전이온도가 관측되어 진다. 방사선 열화로 인하여 나타나는 구조적 변화로 야기되는 용융온도 및 유리전이온도와 같은 특성온도의 변화로 재료의 열화정도를 추정할 수 있는 근거가 되기도 한다.

4.2 기계적 특성

고분자 재료의 기계적 특성 시험법으로는 크게 인장시험, creep 시험, 충격강도 측정, 동적 기계적 물성의 측정 등이 있으나 일반적으로 인장시험법에 의한 지침이 많이 사용되고 있다. 인장시험법을 통해 파단시 연신율, 인장강도, Young modulus 등의 측정이 이루어지나, 방사선 열화에 의한 열화평가는 파단시 연신율을 이용하여 미조사 시료의 50%에 해당하는 수치를 임계치로 사용한다. 몇몇 고분자 재료의 방사선 열화에 따른 파단시 연신율의 변화를 그림 6에 나타내었다. 연신율의 수치는 방사선 조사에 따라 전반적으로 감소하는 경향을 나타내며, 400kGy 이하의 선량에서 PU, XLPE, NBR은 급격히 감소하여 사용 임계치 이하의 수치를 나타내지만, 벤젠고리를 가지는 PU의 경우는 방사선에 대해 우수한 기계적 성질을 유지하고 있다. 고분자의 기계적 특성을 이용하여 방사선 조사에 따른 열화 평가뿐만 아니라 분자구조의 변화를 추정할 수 있으며, 더 자세한 구조변화의 증거는 IR, ESR 등의 분석이 필요하다.

4.3 전기트리 특성

고전압 절연재료의 경우는 방사선에 의한 열화와 전계에 의한 복합열화로 인해 열화가 촉진되기도 한다. 기존의 연구에서는 방사선 열화의 차이점을 고전압을 인가하여 방전경로를 관측하는 전기트리실험을 통하여 구분하기도 하였다[6]. 이는 절연체 내부에 방전이 발생할 수 있도록 침-평판 전극 구조를 모의하여 고전압 인가시에 발생하는 방전경로를 관측하였다. 방사선 조사에 따른 저밀도 폴리에틸렌의 전기트리 형상을 그림 7에 나타내었으며, 미조사의 경우는 가지형(branch type)의 방전로 형성을 나타내지만, (그림 7.(a)) 방사선 열화가 발생한 경우는 해초형(bush type)



(a) 미조사 (10min) (b) 200 kGy 조사 (12min)
 그림 7. 저밀도폴리에틸렌의 방사선 조사에 따른 전기트리형상 변화 (교류8 kV 인가).

의 진전경로를 나타내었다.(그림 7.(b)) 방사선 조사선량의 증가에 따라 전기트리 성장이 더욱 급속하게 되며, 최종적인 파괴에 이르는 시간은 고선량일수록 더욱 짧아지는 것으로 관측되었다. 조사선량의 증가에 따라 가지형에서 해초형으로 트리가 전환되는 것은 폴리에틸렌의 방사선 열화에 따라 생성되는 도전성 이온 및 가스 등으로 인하여 트리 channel 내벽에 공간전하에 기인하기 때문이다[7]. 전기트리의 형상 관측과 같은 경우는 고분자 재료가 투명성을 가져야만 가능하지만 트리 형상으로 재료의 방사선 열화 진행 정도를 추정할 수 있다.

5. 결론

고분자 재료의 방사선 특성, 방사선 열화 메커니즘, 관련 용어 및 단위 및 방사선 조사에 따른 고분자 재료의 물성 변화에 대해서 살펴보았다. 전력수요의 증가로 원전의 추가 설비는 불가피하며, 원전에서 사용되는 고분자 재료의 방사선 특성에 관한 연구의 필요성이 더욱 더 증가되고 있으며, 이 분야에 연구의 진전이 있어야 할 것으로 생각된다.

참고 문헌

- [1] F. J. Campbell, "Radiation effects on electrical insulation", IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 4, No. 6, p. 30, 1998
- [2] Charlesby. A., "Atomic Radiation and Polymers", Pergamon Press, London, 1960.
- [3] R. Setnescu et al, "Chemiluminescence study on the oxidation of several polyolefins: I. Thermal-induced degradation of additives free polyolefins, Polym. Degrad. Stabi., Vol. 60, p. 337, 1998.
- [4] K. Anadakumaran et al, "Condition assessment of cable insulation systems in operating nuclear power plants", IEEE. Trans. on DEI, Vol. 6, No. 3, p. 376, 1999.
- [5] 김우철, "원전수명관리연구(I)-(요소기술개발), 한국원자력연구소 최종보고서, 1996.
- [6] 이 청 외 3인, "트리억제제 첨가에 의한 저밀도폴리에틸렌의 내방사선성 향상", 대한전기학회 전기학회논문지, p. 455, 2000.
- [7] M. H. Van de Voorde, "Effects of radiation on materials and components", CERN European Organization for Nuclear Research, 1970.

성 명 : 이 청

❖ 학 령

- 1998년 동국대 안전공학과 공학사
- 2000년 동국대 대학원 안전공학과 공학석사
- 2002년 충북대 대학원 전기전자공학부 박사과정

❖ 경 령

- 1991년-현재 한국원자력연구소 연구원

❖ 주관심 분야

- 케이블 절연의 전기트리기구 열화평가
- 고분자 재료의 방사선 열화평가기술

성 명 : 강성화

❖ 학 령

- 1987년 충북대 공대 전기공학과 공학사
- 1989년 충북대 대학원 전기공학과 공학석사
- 1997년 충북대 대학원 전기공학과 공학박사

❖ 경 령

- 1991년-1993년 생산기술연구원 전기부품실 연구원
- 1998년-1999년 미국 MIT 고전압연구실 Visiting Scientist
- 1993년-현재 충청대학 산업안전과 부교수

❖ 주관심 분야

- 절연열화 진단 기술
- 센서 응용 기술
- 저압 선로의 누전 검출 및 차단

성 명 : 임기조

❖ 학 령

- 1973년 한양대 공과대학 전기공학 공학사
- 1979년 한양대 대학원 전기재료 공학석사
- 1986년 한양대 대학원 전기재료 공학박사

❖ 경 령

- 1977년-1981년 국방과학연구소 연구원
- 1981년-현재 충북대 전기전자공학부 교수

❖ 주관심 분야

- 고전압 및 절연열화 진단
- Display 장치 및 재료
- 압전 세라믹

