

해수범람 전·후의 CSPE 특성변화

Variation in Properties of Seawater Flooded and Non-Flooded CSPE

이 정 우* · 김 인 용** · 지 성 현** · 전 황 현* · 신 용 덕†
(Jeong-U Lee · In-Yong Kim · Seong-Hyun Ji · Hwang-Hyun Jeon · Yong-Deok Shin)

Abstract - Chlorosulfonated polyethylene (CSPE) was not flooded seawater and flooded seawater & freshwater for 5 days, respectively, and these samples are referred to as BSF(before seawater flooding) and ASFF(after seawater & freshwater flooding), respectively. The apparent density, dissipation factor, relative permittivity, melting temperature, dielectric breakdown time and increased time of applied voltage are higher than those of BSF, but the insulating resistance, dielectric strength, percent elongation and glass transition temperature of ASFF are lower than those of BSF. The differential temperature of those is 0.026 ~ 0.028(°C) after AC and DC voltage is applied to ASFF, respectively, and the differential temperature of those is 0.013 ~ 0.037(°C) after AC and DC voltage is applied to BSF, respectively. In the case AC and DC voltage is applied to ASFF as well as BSF, the variations in temperature of AC voltage are higher than those of DC voltage. It is investigated that dielectric loss due to dissipation factor($\tan\delta$) is related to electric dipole conduction current. It is certain that the ionic (electron or hole) leakage current was increased by conducting ions such as Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} and K^+ , those are related to cured atoms of O and S that relatively increased after seawater flooding.

Key Words : CSPE, Seawater & freshwater flooding, Insulating resistance, Dissipation factor, Dielectric breakdown time, Percent elongation, Differential temperature of AC/DC voltage, Glass transition temperature, Melting temperature

1. 서 론

전 세계 원자력발전소의 80% 이상이 20년 이상 장기운전에 있고, 국내원전도 24기중, 9기가 20년 이상 장기 운전 중에 있으며, 30년이 넘는 것도 있다. 지금까지 원자력발전소 설계기준에 따라 예상 가능한 모든 자연재해에 견딜 수 있도록 설계 및 준공되어 왔다.

2011년 3월 일본 후쿠시마 다이찌 원자력발전소(Fukushima Daiichi NPPs)에서는 예상을 뛰어넘는 자연재해가 발생하였고, 원자력발전소 해수면 기준 6.1m를 초과하는 13.1m의 대규모 지진해일로 해수가 범람하여 전력공급이 차단되어 결국 대형사고의 폭발이 발생하였다[1].

케이블은 경년열화 설비 중 발전소에서 차지하는 물량도 많은 편이고 원자력발전소 안전설비 운전에너지와 신호를 전달하는 매우 중요한 설비이다. 원자력발전소 케이블은 교체 시 많은 시간과 비용을 필요하고 교체가 어렵기 때문에, 정확한 잔존수명 예

측을 통한 적기 교체시기를 수립하는 등의 최적의 열화평가 기술 개발이 꾸준히 요구되고 있다[2].

폴리에틸렌(PE)과 염소(Cl)와 이산화황(SO_2)의 가스체의 혼합물을 이용하여 기체-고체반응법[3]으로 가공 제조된 CSPE[3, 4]의 단위체에서 염소와 이산화황은 결정도를 떨어뜨려 열가소성에서 비결정성 폴리머로 바뀌어 지며 하이파론(hypalon)[5]의 상표로 등록되어 있다. 기체-고체반응법에 의한 폴리에틸렌의 클로로술폰화(chlorosulfonation)는 과정에서 문제가 없는 것은 아니다. 결정화도가 높은 폴리에틸렌의 반응온도가 용점에 이르지 못하면 클로로술폰화는 성공적으로 일어나지 않는다. 클로로술폰화 온도는 폴리에틸렌의 응집에 이르러 반응의 진행을 저지하기도 한다. Noeske 등은 40 ~ 80(°C)의 유동층에서 폴리에틸렌의 클로로술폰화가 이루어지는 과정을 밝혔다[3].

CSPE의 가황물은 오존, 산소, 날씨, 열, 오일 그리고 화학물질에 나빠지는 영향에 대한 저항이 아주 강하며 고 인장강도, 그리고 내마모성 등의 기계적 특성이 나타나도록 혼합될 수 있다. CSPE의 코팅은 부풀린 직물 구조, 칸막이 벽, 장갑, 의류, 광색의 지붕코팅, 화학물질 탱크, 그리고 설비 코팅 등에 사용된다. 최근에는 다른 고분자 중합체 절연재료에 비해 난연성과 내 방사선성이 비교적 우수하고 가공성도 좋기 때문에 열과 화염의 영향을 직접적으로 받을 수 있는 장소, 원자력발전소의 배전반의 경우와 같이 케이블이 한곳으로 집중되어 있는 지역과 특히 난연성과 내 방사선을 동시에 요하는 원자력 발전소 케이블의 피복 재료로 많이 사용된다[5].

† Corresponding Author : Dept. of Electrical Engineering, Wonkwang University, Korea

E-mail : ydshin@wonkwang.ac.kr

* Dept. of Electrical Engineering, Wonkwang University, Korea

** Expert Group Instrumentation & Electric Control Department, Korea Institute of Nuclear Safety, Korea

Received : October 01, 2015; Accepted : November 11, 2015

본 연구에서 CSPE 절연재료의 해수침지 전·후 절연특성 변화를 조사하기 위해 겉보기밀도(g/cm^3), 유전체강도(KV/mm), 유전정접($\tan\delta$), 절연저항 $R(\Omega)$, 정전용량 $C(F)$, 비유전율 $\epsilon'(F/m)$, 유리전이온도 $T_g(^{\circ}C)$, 용융온도 $T_m(^{\circ}C)$, 연신율(% EL) 그리고 절연저항에 의한 전도전류와 유전체 손과 관계있는 쌍극자전도전류에 의한 온도($^{\circ}C$)를 측정 및 분석하였다.

2. 실험 방법 및 결과

2.1 시편준비

약 1(mm) 두께의 평판형태로 제작된 CSPE(T社)를 5일 동안 해수[6]에 침지한 후 자연 건조하였고, 5일간 담수[6]로 침지한 후 자연건조 하였다. 해수·담수 침지된 것과 해수침지전의 CSPE를 각각 ASFF(after seawater & freshwater flooding)와 BSF(before seawater flooding)로 명명하였다.

2.2 겉보기 밀도 측정

CSPE의 겉보기 밀도 측정은 증류수를 이용한 아르키메데스의 원리를 이용하여 각각 3회 측정하였다. 물의 밀도를 보정하기 위하여 물의 온도(SDT8A, Summit Co., Ltd., Korea)를 측정하였고, 전자저울(AR3130, Ohaus, China)을 사용하였다. 그림 1에 나타난 바와 같이 ASFF의 겉보기 밀도의 평균값이 BSF의 것 보다는 미세하게 높게 나타나고 있으며 그의 표준편차도 낮게 나타나고 있다.

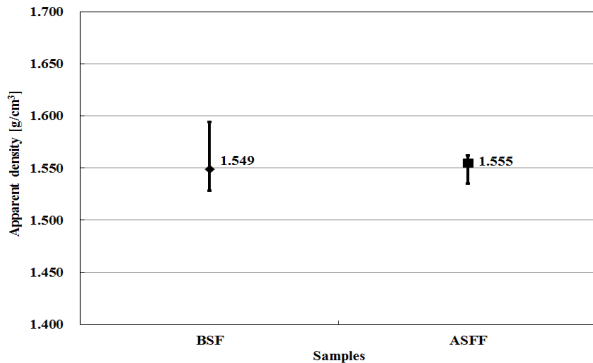


그림 1 해수침지 전·후 CSPE의 겉보기밀도

Fig. 1 Variation in apparent density of CSPE

2.3 유전체 강도 측정

전극의 평등전계가 좋은 것을 찾아보기 위하여 구($12.5mm\phi$), 평판($12.1 \times 11.3mm^2$) 그리고 침 전극을 사용하여 PET Film의 유전체 강도 측정을 6 가지 방법으로 총 18회 실험하였다. 이 중 구 대 구 전극을 사용하여 절연과피 시험기(SM-60BDV, Sung Min Instruments, Korea)로 CSPE의 유전체강도를 각각 측정하

였다.

그림 2, 3에 나타난 바와 같이 ASFF와 BSF의 인가전압 상승 시간과 최대유전체강도의 평균은 각각 12~13sec, 11~12sec와 23.77(Kv/mm), 23.82(Kv/mm)이다. ASFF와 BSF의 절연과피시간은 각각 11~13sec, 10~12sec이다. ASFF가 BSF보다 1sec 정도 더 길게 인가된 후에 절연이 파괴되며 그의 최대유전체 강도는 약간 낮게 나타나고 있다.

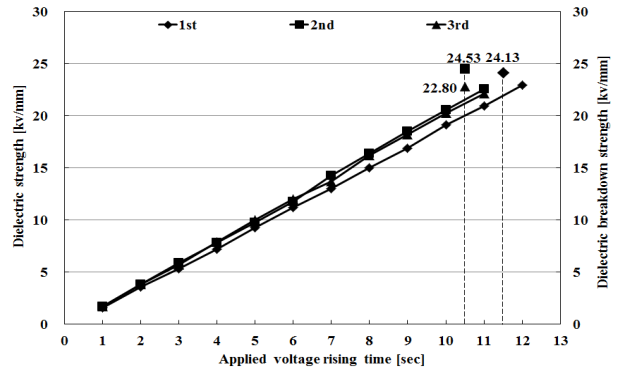


그림 2 BSF CSPE의 유전체강도

Fig. 2 Variation in dielectric strength of BSF CSPE

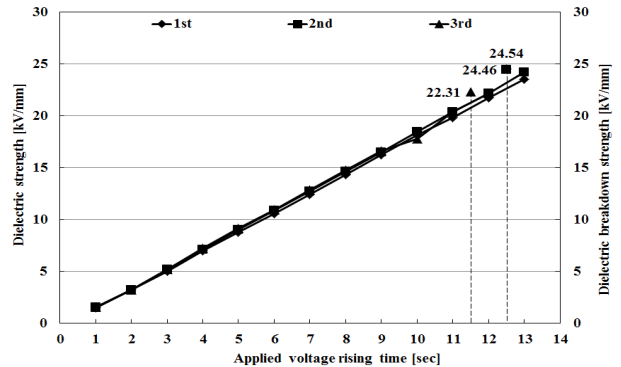


그림 3 ASFF CSPE의 유전체강도

Fig. 3 Variation in dielectric strength of ASFF CSPE

2.4 유전정접, 저항, 정전용량, 비유전율 측정

유전정접, 절연저항, 정전용량 및 비유전율 측정기(LT-451, Lambient Technologies L.L.C., USA)는 평행판 시험장치의 전극(LT-4203)과 연결되어 있으며 CSPE의 AC 손실 특성과 유전율을 측정할 수 있도록 설계되어 있다[7]. 전극은 ASTM D150-98에 근거하여 폭 10.0(mm) 가드전극과 excitation 전극 및 response 전극을 갖는 3단자 전극으로 CSPE의 정전용량이 정확히 계산되도록 response 전극 주위의 프린징 전계를 제거한다[7].

그림 4, 5에 나타난 바와 같이 ASFF의 저항은 BSF 보다는 낮게 나타나며 ASFF의 정전용량은 500Hz에서는 BSF 보다 낮지만 그 이외의 측정 주파수에서는 높게 나타나고 있다.

그림 6 유전정점은 $\propto \frac{1}{RC}$ 에 의존하는데 [7-9], 측정 주파수 마다 ASFF의 유전정점이 BSF보다는 크게 나타나고 있다.

그림 7에 나타난 바와 같이 ASFF의 비유전율이 BSF 보다는 높게 나타나고 있다. 교번전계에서는 복소 유전율 $\epsilon' - j\epsilon''$ 로 나타나는데 유전정점은 dissipation factor 또는 loss tangent을 의미하며 일정한 유전체 손에서 비유전율에 반비례한다 [7-9].

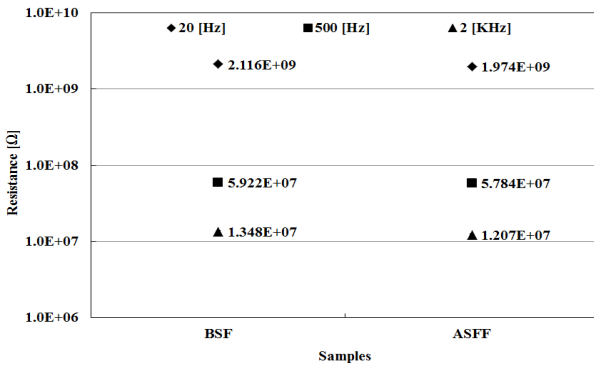


그림 4 CSPE의 저항
Fig. 4 Variation in resistance of CSPE

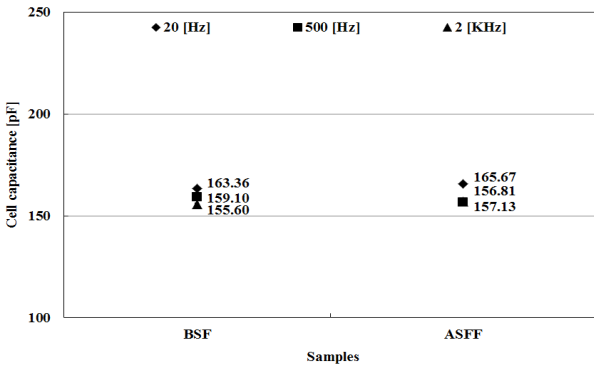


그림 5 CSPE의 정전용량
Fig. 5 Variation in capacitance of CSPE

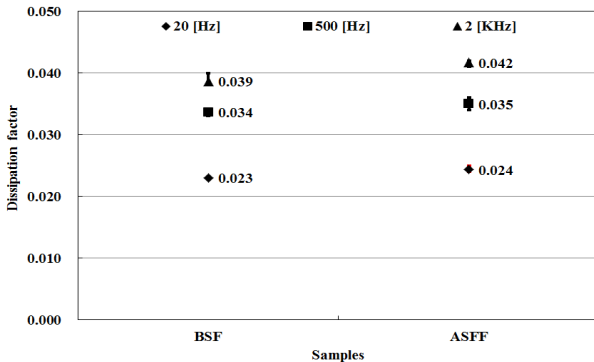


그림 6 CSPE의 유전정점
Fig. 6 Variation in dissipation factor of CSPE

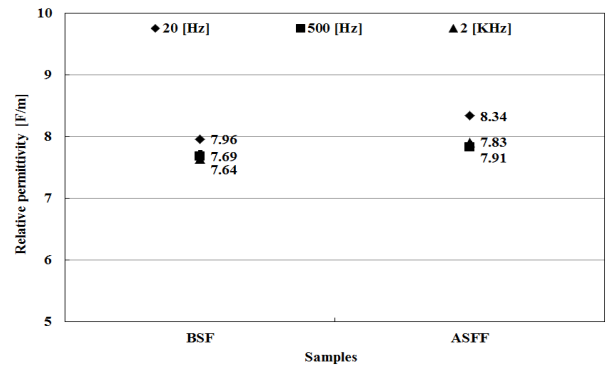


그림 7 CSPE의 비유전율
Fig. 7 Variation in relative permittivity of CSPE

2.5 유리전이온도 및 용융온도 측정

질소가스 분위기에서 알루미늄 샘플 도가니를 사용하여 10°C/1 min. 로 승온하고 -50 ~ 100(°C) 온도범위에서 측정하였다 [10]. CSPE를 가열하여 CSPE와 reference의 온도를 변화시키면서 에너지 입력차를 온도의 함수로서 측정되는 원리에 근거한 DSC(Differential Scanning Calorimeter, DSC 822e, Mettler-Toledo AG, ME-51724556, Printed in Switzerland, MarCom Analytical)를 이용하여 유리전이온도와 용융온도를 측정하였다. 유리전이는 비정질 또는 반결정질 고분자에서 발생하는데, 온도가 감소함에 따라 분자사슬의 큰 부위의 운동이 감소하는데 기인된다. 냉각됨에 따라 유리전이는 액상에서 고무질(rubbery)재료로, 마지막으로 강한 고체로 점진적인 변환을 의미한다. 고분자는 분자사슬중의 어느 segment의 회전에 의한 열운동(micro-Browian motion)이 일어나기 시작하는 온도가 유리전이온도이다 [11]. 분자 결정의 용융은 배열된 분자사슬의 규칙적인 구조를 갖는 고체 재료의 변태에 대응하며 매우 불규칙적인 구조를 갖는 점성액체로 변환하는 현상은 용융온도이상으로 가열하였을 때 발생한다 [11].

그림 8, 9에 나타난 바와 같이 ASFF의 유리전이온도가 BSF보다 미세하게 낮게 나타나지만 용융온도는 미세하게 높게 나타나고 있다.

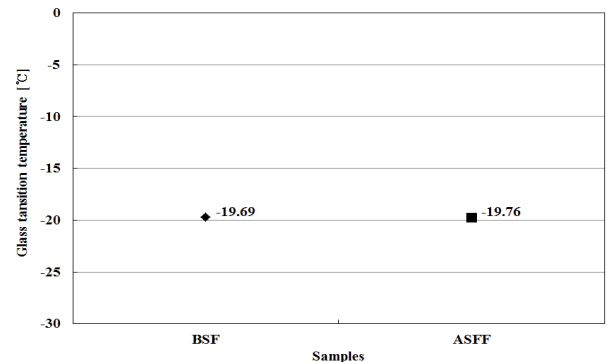


그림 8 CSPE의 유리전이온도
Fig. 8 Variation in glass transition temperature of CSPE

CSPE를 가열하여 그 무게감소를 측정하고, 열에 안정한지 불안정 하는지를 분석하는 TGA(Thermo-Gravimetric Analysis, TGA/SDTA851e, Mettler-Toledo AG, ME-51724559, Printed in Switzerland, MarCom Analytical)를 이용하여 20°C/1 min.로 승온하고 100~800(°C) 온도범위에서 측정하였다[10]. 용융 결정화 같은 변화는 물질의 무게 변화가 없고 흡착 또는 탈착 반응 승화 기화 산화 환원 분해등과 같은 열 변화는 무게 변화가 일어난다. CSPE의 열안정성 잔존함량 분해개시온도 등을 측정할 수 있다.

그림 9에 나타난 바와 같이 ASFF의 용융점 온도가 BSF보다는 미세하게 높게 나타나고 있다.

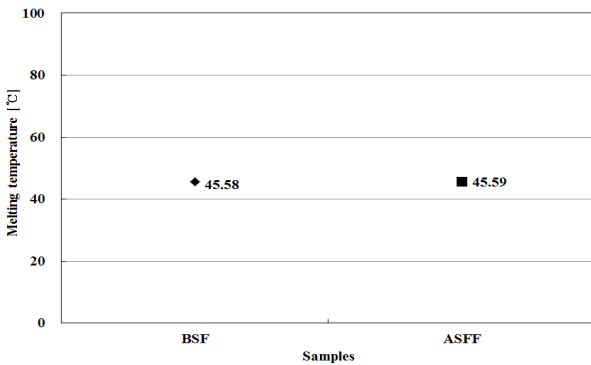


그림 9 CSPE의 용융온도

Fig. 9 Variation in melting temperature of CSPE

2.6 연신율 측정

TXATM Texture Analyzer(<http://www.yeonjin.com>)을 [12] 이용하여 사각 폭 10(mm), 사각 두께 1.18~1.28(mm) 초기의 표점길이 40(mm)인 CSPE의 최대 인장강도 및 연신율을 공기 중에서 1 mm/sec로 속도로 인장하면서 측정하였다. 연성(ductility)은 재료의 또 다른 중요한 기계적 성질로서 파괴가 일어날 때까지의 소성변형의 정도를 나타낸다. 연성을 정량적으로 표시하기 위한 신장백분율(percent elongation)은 파괴 시 소성 변형률을

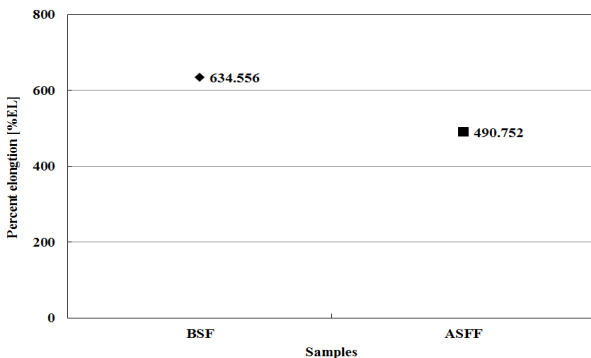


그림 10 CSPE의 연신율

Fig. 10 Variation in percent elongation of CSPE

백분율로 나타낸 것이다[11]. 그림 10에 나타난 바와 같이 ASFF의 연신율이 BSF의 77.34(%)에 해당하는바 떨어진 결과이다.

2.7 쌍극자전도전류에 의한 CSPE의 온도측정

CSPE에 직류전압을 인가하면 그의 정전용량으로 인한 충전전류와 절연저항에 의한 누설전류 그리고 흡수현상으로 인한 충전전류가 흐른다. CSPE에 교류전압을 인가하면 그의 정전용량으로 인한 충전전류와 절연저항에 의한 누설전류 및 유전체 손실을 공급하기 위한 전류가 흐른다. 이 경우 유전체 손실은 흡수현상에 기인한다. 흡수현상으로 인한 흡수전류는 쌍극자 분자가 전계의 방향으로 전향하려고 하는 현상으로 인하여 생기는 교류의 주파수에 상당하는 주기로 그 방향으로 전향해야 하며 따라서 CSPE내에 전도전류가 흐르게 되고, 이 쌍극자 분자가 진동을 하게 되므로 인접한 분자와의 마찰에 의하여 열이 생겨 여기에 손실이 발생한다. 따라서 직류전압에 대해서는 쌍극자 분자가 전계의 방향으로 그 방향을 전향해 버리면 이 흡수전류는 흐르지 않는다. CSPE의 전도현상에 있어서 중요한 것은 전도전류인 누설전류에 관계가 있는 절연저항 과 유전체 손과 관계가 있는 쌍극자전도전류이다

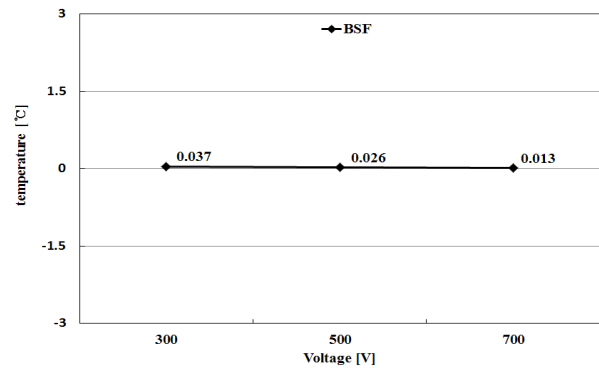


그림 11 BSF의 AC 또는 DC 인가전압에 따른 온도차

Fig. 11 Variation in differential temperature depends on AC or DC applied voltage of BSF CSPE

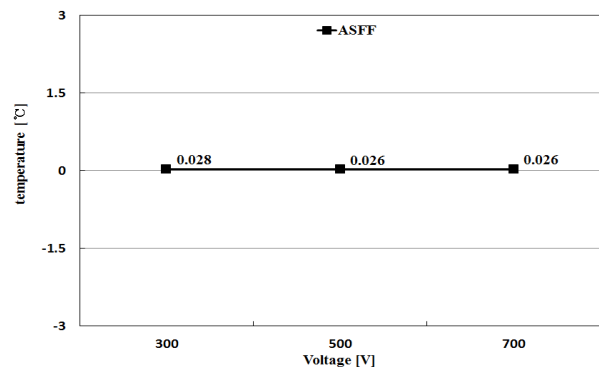


그림 12 ASFF의 AC 또는 DC 인가전압에 따른 온도차

Fig. 12 Variation in differential temperature depends on AC or DC applied voltage of ASFF CSPE

[8, 13].

조정밀 온도계(CTH7000, WIKA, UK)를 사용하여[14]. DC/AC 전압을 CSPE에 각각 300V, 500V 와 700V를 인가한 후 AC 또는 DC 전압인가 때의 온도차를 그림 11과 12에 나타내었다.

그림 11, 12에 나타난 바와 같이 CSPE가 BSF와 ASFF의 경우에 AC전압을 인가할 때가 DC 전압 인가할 때보다 각각 0.013~0.037(°C)와 0.026~0.028(°C) 높게 나타나고 있다.

3. 결과 고찰 및 결론

약 1(mm) 두께의 평균형태로 제작된 CSPE(T社)를 5일 동안 해수[6]에 침지한 후 자연 건조하였고, 5일간 담수[6]로 침지한 후 자연건조 하였다. CSPE의 해수·담수침지 전·후 특성 변화를 연구 조사한 결과는 다음과 같다.

1. ASFF의 겉보기 밀도의 평균값이 BSF의 것 보다는 미세하게 높아지는 이유는 염분에 의해 산소와 황의 경우에만 peak binding energy값이 1.0eV 이상 shift 하였고[15], 산화작용 과 가황현상(vulcanization) 으로 산소와 황이 증가되어 경화가 미세하게 발생된 것으로 생각된다.

2. ASFF의 인가전압 상승시간은 BSF의 것 보다 1(sec) 정도 더 길게 인가된 후에 절연이 파괴되며 그의 최대유전체 강도는 약간 낮게 나타나는 이유는 해수 오염의 이온 등의 원인이라고 생각된다.

3. ASFF의 절연저항이 BSF 보다 낮아지는 이유는 해수 오염의 이온(Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺, SO₄²⁻, Ca²⁺, K⁺)등에 의하여 체적전도 전류가 높아진 것으로 생각 된다.

4. ASFF의 유리전이온도와 용융온도가 BSF보다 각각 미세하게 낮고 높은 이유는 ASFF에서 경화가 미세하게 발생되었기 때문으로 생각된다.

5. 유전정점은 $\propto \frac{1}{RC}$ 에 의존하는데[7-9]. ASFF의 유전정점이 BSF보다는 측정 주파수가 클 수록 더 높게 나타나는데, 그 이유는 정전용량의 변화가 거의 없는 반면에 절연저항이 낮아지고 있기 때문이다.

6. ASFF의 연신율이 BSF의 77.34(%)로 떨어지는 이유는 ASFF에서 경화가 미세하게 발생되었기 때문으로 생각된다.

AC 또는 DC 전압 인가할 때 BSF와 ASFF의 온도차는 각각 0.013~0.037(°C)와 0.026~0.028(°C)로 AC 전압인가 할 때가 높게 나타나는 이유는 경화현상에 기인한 유전정점의 유전체 손과 관계가 있는 쌍극자전도전류에 의한 것임을 규명할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 원자력안전위원회 와 한국방사선 안전재단 (No:1305001-0214-WT131)의 지원을 받아 수행한 원자력 안전연구사업의 연구결과임.

References

[1] Accident of Fukushima NPPs in Japan: Outcomes and impact, and lessons learned (Interim Report), Korea Advanced Institute of Science and Technology, Department of Nuclear and Quantum Engineering, 2011.

[2] US NRC NUREG/CR-7000, "Essential Elements of an Electric Cable Condition Monitoring Program", Brookhaven National Laboratory, Upton, NY, 2010.

[3] Ruofel Zhao, Shujun Cheng, Yan Shun, and Yongjun Huang "Preparation of Chlorosulfonated Polyethylene by the Gas-Solid Method", Journal of Applied Polymer Science, Vol.81, pp. 3582-3588, 2001.

[4] Zhe Wang, Hongzhe Ni, Yuling Bian, Mingyao Zhang, and Huixuan Zhang "The Preparation and Thermodynamic Behaviors of Chlorosulfonated Polyethylene", Journal of Applied Polymer Science, Vol.116, pp. 2095-2100, 2010.

[5] Varapon Tanrattanakul and Anida Petchkaew, "Mechanical Properties and Blend Compatibility of Natural Rubber-Chlorosulfonated Polyethylene Blends", Journal of Applied Polymer Science, Vol.99, pp.127-140, 2006.

[6] Myeong-Kyun Kang, Jung-Hoon Lee, Seung-Hoon Lee, Jun-Soo Jeon, Young Park, Ki-Yub Park, Kyu-Won Jeong and Yong-Deok Shin."Effects of Freshwater Flooding on Properties of CSPE with Number of Dried-Days", J. KIEEME, Vol.26, No.8, pp.597-601,2013, 2006.

[7] <http://www.lambient.com>. "AN11-LT-451 and LCR Meter Comparison and LT-4203 Parallel Plate Test Fixture", Version 1.0, Lambient Technologies L.L.C., 2014.

[8] Jong-IL Kim, Myeung-Ye Lee "High Voltage Electric Discharge Oasma & Application", 1st Edition, P.251-276. KyoBobook. 2012.

[9] Adrianus J. Dekker "Electrical Engineering Materials", 3rd Edition, P.62-78. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs.. 1973.

[10] http://kor.mt.com/kr/ko/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse.html

[11] William D. Callister, JR. "Materials Science and Engineering -An Introduction", Fifth Edition, P.473-519. John Wiley & Sons, Inc.. 2000.

[12] <http://www.yeonjin.com>, "TXA™ Texture Analyzer"

[13] Jun-Soo Jeon, Seung-Hoon Lee, Jeong-U Lee, In-Yong Kim, Seong-Hyun Ji, Hwang-Hyun Jeon and Yong-Deok Shin. "Effects of Seawater Flooding on Electrical and Physical Properties of EPR for Cable in NPPs", Proceeding of the KIEEME Annual Autumn Conference 2014, pp.153. 2014.

- [14] <http://www.aslltd.c.uk> "CTH7000, hand-hand thermometer, WIKA, UK.
- [15] Yong-Deok Shin and Jeong-U Lee, "Effects of Seawater and Freshwater Soaking on Chemical and Electrical Condition Monitoring of CSPE", pp.1193-1194, KIEE Summer Conference 2015.

저 자 소 개



이 정 우 (Jeong-U Lee)

1989년 6월 19일생. 2014년 원광대학교 공과대학 전기공학과 졸업, 현재 원광대학교 대학원 전기공학과 석사과정
 Tel : 010-3185-1560
 E-mail : lojix990@naver.com



김 인 용 (In-Yong Kim)

1969년 6월 23일생. 1995년 원광대학교 공과대학 전기공학과 졸업. 2011년 원광대학교 대학원 전기공학과(석사). 2014년 원광대학교 대학원 전기공학과(공박). 현재 한국원자력안전기술원 전문규제실 책임연구원
 Tel : 010-8956-2770
 E-mail : k605kiy@kins.re.kr



지 성 현 (Seong-Hyun Ji)

1967년 1월 05일생. 1992년 건국대학교 공과대학 전기공학과 졸업. 1994년 건국대학교 대학원 전기공학과(석사). 산업계측제어기술사. 1994년 대전 한국원자력 연구소. 1997년~현재 한국원자력 안전기술원 계측전기평가실 책임연구원
 Tel : 010-3207-2660
 E-mail : shjj@kins.re.kr



전 황 현 (Hwang-Hyun Jeon)

1958년 12월 18일생. 1984년 원광대학교 공과대학 전기공학과 졸업. 1984년~1987년 (주)새한 미디어 근무. 1987년~1991년 (주)세미크론 근무. 2000년 중앙대학교 대학원 전기공학과(석사). 2013년 원광대학교 대학원 전기공학과 박사과정
 Tel : 010-9557-8582
 E-mail : selimon@daum.net



신 용 덕 (Yong-Deok Shin)

1953년 11월 18일생. 1983년 원광대학교 공과대학 전기공학과 졸업. 1983년~1988년 동대 연구 조교 및 강사. 1988년~1990년 계양전기(주) 중앙연구소 차장. 1991년 성균관대학교 대학원 전기공학과(공박). 1998년, 2005년 Pennsylvania State Univ. Visiting Professor. 현재 원광대학교 공과대학 전기공학과 교수/공업기술개발연구소 연구위원
 Tel : 010-8647-7728
 E-mail : ydshin@wonkwang.ac.kr