

## 방사선 조사선량이 수지계 중성자 차폐재의 역학적 성질에 미치는 영향

조 수 행 · 홍 순 석 · 김 환 영 · 도 재 범 · 노 성 기

한국원자력연구소

(1996년 10월 10일 접수, 1997년 1월 15일 채택)

### Effects of Radiation Dose on Mechanical Properties of Resin-Type Neutron Shielding Materials

Soo-Haeng Cho, Sun-Seok Hong, Hwan-Young Kim, Jae-Bum Do, and Seung-Gy Ro

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

(Received October 10, 1996, Accepted January 15, 1997)

**요 약 :** 방사선 조사선량이 사용후 핵연료 수송용기 등에 사용되는 에폭시수지계 중성자 차폐재들의 인장강도, 압축강도, 굴곡강도, 비중, 무게 변화 및 수소함량 변화 등 역학적 성질에 미치는 영향을 검토하였다. 0.5MGy까지는 방사선 조사선량의 증가에 따라 KNS-115A, KNS-115B 및 KNS-115C(Kaeri Neutron Shield) 차폐재들의 인장강도, 압축강도 및 굴곡강도는 증가하는 경향을 나타냈으나, 0.5MGy 이상에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 조사선량의 증가에 따른 차폐재의 비중 및 무게는 크게 변하지 않는 것으로 나타났으나, 수소함량은 감소하는 경향을 나타내었다.

**Abstract:** Effects of radiation dose on mechanical properties such as tensile strength, compressive strength, flexural strength, specific gravity and changes of weight and hydrogen content of epoxy resin-type neutron shielding materials to be used for spent fuel shipping casks have been investigated. At radiation dose up to 0.5MGy, the tensile strength, compressive strength and flexural strength of the shielding materials of KNS-115A, KNS-115B and KNS-115C have been increased with increase in the radiation dose. In contract, these mechanical properties have been decreased at radiation dose above 0.5MGy. The amount of radiation dose on the materials of KNS-115A, KNS-115B and KNS-115C has not resulted in a measurable loss of specific gravity and weight of them, whereas the reduction of hydrogen content has been observed.

#### 1. 서 론

방사성 물질의 수송 및 저장용기, 핵연료 재처리공장, 원자로, 액체금속로, 사이클로트론장치 등으로부터 발생하는 중성자는 에너지가 높고 투과력이 강하며, (n,  $\gamma$ ) 반응에 의한 2차 감마선을 발생시켜 인체에 장애를 주기 때문에 중성자를 안전하게 차폐할 재

료가 절실히 요망된다.

고속중성자는 거의 같은 질량의 수소원자와의 충돌에 의하여 에너지가 흡수되면서 효과적으로 감속되기 때문에 수소원자수 밀도가 높은 고분자물질이 기본소재로 많이 사용되고 있다. 고분자물질의 기본소재에 열중성자 포획단면적이 큰 붕소 혹은 붕소화합물, 리튬화합물 등이 첨가되며, 또한 각종 성능향상제가 첨

가되어 제조되는 중성자 차폐재는 그 종류가 매우 다양하다[1-6].

고분자계 중성자 차폐재들은 가공성, 차폐능, 내방사선성, 열적 성질, 기계적 성질 등이 서로 다른 특성들을 가진다[2-5]. 최근에는 고분자물질 및 cermet 등의 중성자 차폐재들이 미국, 일본 등지에서 개발 중에 있다[7-9]. 그러나 개발된 중성자 차폐재들에 미치는 방사선 조사선량의 영향에 관한 실질적인 실험자료들이 매우 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 기계적 및 전기적성질, 내약품성, 내후성, 내부식성 및 치수 안정성 등이 우수한 비스페놀A형 에폭시수지계에 폴리프로필렌, 수산화알루미늄, 탄화붕소 등의 첨가제를 혼합하여 중성자를 효과적으로 차단할 수 있는 중성자 차폐재를 제조하였으며, 방사선 조사선량이 제조된 중성자 차폐재의 역학적 특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

본 실험에서 수지계 중성자 차폐재의 기본물질로는 기계적 및 전기적 성질, 내약품성 그리고 내후성 등이 우수한 상온 경화용 액상 에폭시수지를, 첨가제로는 고속 중성자 감속에 매우 효과적인 수소원자수 밀도가 높은 폴리프로필렌을, 난연제로 수산화알루미늄을 그리고 열중성자 흡수재로 탄화붕소를 각각 사용하였다.

기본물질로 사용된 액상의 프리 폴리머인 에폭시수지는 비스페놀A의 diglycidyl ether resin에 butyl glycidyl ether를 혼합하여 저점도화한 수지(YD-115, 국도화학(주))이다. 이는 점도(7~11 Poise at 25℃)가 낮아 첨가제를 많이 넣을 수 있는 잇점을 가지고 있다.

경화제로는 fatty acid, polymerized acid 및 tetraethylene pentamine의 혼합물을 탈수축합에 의해 제조한 폴리아미도아민(G-A0533, 국도화학(주))과 폴리테트라디아민인 polyoxypropylenediamine(JEFFAMINE D-230)을 사용하였다. 소포제로는 BYK-Chemie GmbH의 BYK-055, BYK-057 및 BYK-066을 사용하였다.

중성자 차폐재의 수소원자수 밀도를 증가시키기 위한 목적으로 사용된 폴리프로필렌은 호남정유에서 생산되는 입자 크기가 100~200 메쉬(mesh)인 것을

사용하였다. 저속 혹은 열중성자에 대해 흡수효과가 큰 붕소화합물 중에서 중성자 차폐재에 가장 많이 사용되는 탄화붕소(B4C)는 붕소함량이 많기 때문에 열중성자 포획기시단면적이 크고, 중성자 차폐시에 고준위의 2차 방사선이나 장수명 2차 부산물을 발생시키지 않는 등 중성자 흡수재로서 이상적인 특징을 많이 갖고 있다. 본 실험에서는 Union Carbide사의 325 메쉬의 구형인 B4C(TS-5071)을 사용하였다. 수산화알루미늄은 차폐재에 유독가스를 발생시키지 않으면서, 난연성을 부여하고 자기소화성을 촉진시키는 것으로 알려져 있으며[10], 결정수형으로 약 35%의 물을 함유하고 있다. 또한 수소를 함유하고 있어 고속중성자를 열중성자로 감속시키는 작용을 하는 수산화알루미늄은 일본 주우화학(주)에서 생산되는 100 메쉬의 구형인 CW-325LV를 사용하였다.

### 2.2. 실험장치 및 방법

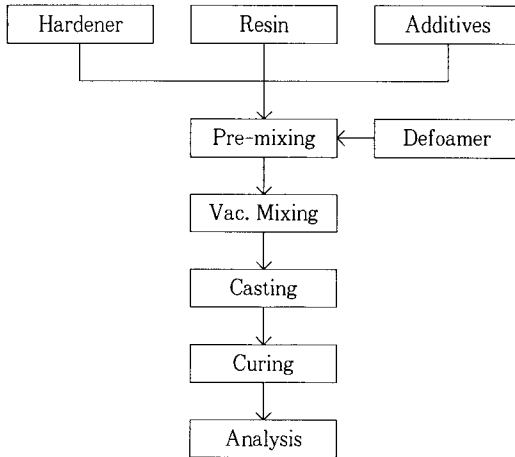
본 연구에 사용한 실험장치는 중성자 차폐재 제조의 기본물질인 액상 에폭시수지와 경화제, 분말형태의 폴리프로필렌, 수산화알루미늄, 탄화붕소 등의 첨가제들을 균일하게 혼합하기 위하여 Dispermat VL-C형의 진공혼합기를 사용하였다. 혼합시의 혼합기의 내부온도는 상온, 압력은 2~4mbar, 임펠러 디스크 속도는 60~100rpm, 시료의 부피는 800cm<sup>3</sup>, 혼합시간은 25~30분으로 하였다.

Fig. 1의 흐름도에서 볼 수 있듯이 혼합시에는 정해진 무게비율로 각 시료들을 준비하여 액상의 프리 폴리머인 에폭시수지와 경화제를 당량비율로 혼합한 후, 소포제와 분말시료들을 진공혼합기에 넣어 일정 시간 동안 진공 하에서 혼합하였다. 점도가 낮은 액상 에폭시수지에 분말형의 첨가제를 넣고 혼합하면 액상과 분말의 계면에 기포들이 존재한다. 이들을 제거하기 위하여 에폭시수지의 무게분율로 0.5%~1.0%의 소포제를 넣고 진공도 2~4 mbar 내외의 진공 혼합기 안에서 25~30분 동안 혼합하여 혼합물 내부의 기포를 제거하였다. 기포가 제거된 후 각종의 시편틀에 액상의 혼합물을 넣고 상온에서 경화시켜서 특성시험에 알맞는 시편을 제작하였다.

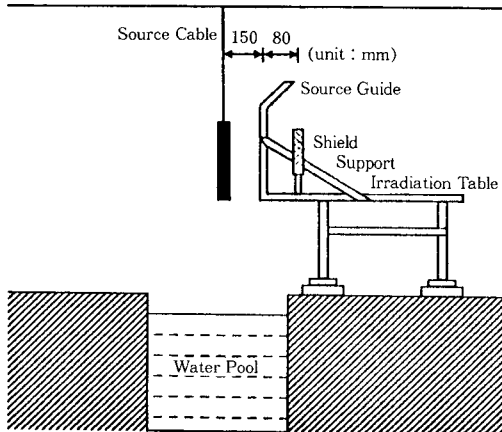
본 연구에서는 고속중성자, 저속 및 열중성자의 차폐효과에 관계되는 수소원자수 밀도와 붕소원자수 밀도, 가공성의 용이성 및 중성자 차폐재의 다른 특성을 고려하여 제조된 중성자 차폐재시편의 조성비를 Table 1에 나타내었다.

**Table 1.** Composition of Resin-type Shielding Materials

| Shielding material | Composition(wt.%) |          |     |                     |                  |
|--------------------|-------------------|----------|-----|---------------------|------------------|
|                    | Resin             | Hardener | P.P | Al(OH) <sub>3</sub> | B <sub>4</sub> C |
| KNS-115A           | 27.5              | 10.5     | -   | 60                  | 2                |
| KNS-115B           | 27.5              | 10.5     | 3   | 57                  | 2                |
| KNS-115C           | 27.5              | 10.5     | 5   | 55                  | 2                |



**Fig. 1.** Flow chart of specimen preparation.



**Fig. 2.** Schematic diagram of experimental apparatus.

제조된 시편에 대한 방사선 조사실험은 대단위 조사시설의 방사선원(Co-60, 86,500 Ci)인 고준위 감마선조사(high intensity gamma irradiation(HIGI))에 의해 행하여 졌으며, 방사선 조사실험을 위한 장

치의 개요를 Fig. 2에 나타내었다. 시험에 사용한 조사선량은 0.1MGy, 0.5MGy 및 1MGy이고 이들은 각각 평균조사선량 5kGy/hr으로 20시간, 100시간 그리고 200시간 동안 조사하여 얻었다. 방사선 조사 시 조사면적의 크기에 따른 조사선량의 편차를 줄이기 위하여 100mm(W)×360mm(L)×80mm(H) 크기의 상자에 시편들을 넣어 조사대 전면판과 8cm 되는 거리에 평행하게 설치하여 조사하였다. 그리고 조사된 시편들에 대한 인장강도, 압축강도, 굴곡강도, 비중, 무게 변화 및 차폐재의 주요 구성원소인 수소(H)함량 등의 변화를 측정하였다.

### 2.3. 분석

인장강도시험은 KS M3015에 따라서 Zwick Model 1446로 crosshead 속도를 5mm/min로 일정하게 유지하면서 인장강도를 측정하였으며, 시편은 KS M3015의 규격에 의해 제작하였다. 압축강도시험은 KS M3015에 따라서 Zwick Model 1446로 시험속도를 1mm/min로 일정하게 유지하며 압축강도를 측정하였으며, 시편의 크기는 12.7mm(W)×12.7mm(L)×25.4mm(T)이었다. 굴곡강도시험은 KS M3015에 따라서 Zwick Model 1446로 시험속도를 2mm/min로 일정하게 유지하며 굴곡강도를 측정하였으며, 시편의 크기는 10mm(W)×80mm(L)×4mm(T)이었다. 주요 구성원소인 수소의 조사 후의 변화량을 측정키 위한 수소원소 분석은 CHN-1000 Elemental Analyzer (LECO Co.)로 분석하였다. 또한, 각 차폐재 시편에서 10개의 시료를 취하여 Sartorius Research RC 210P에 의해 비중값을 측정하여 그들의 평균값을 그 시편의 비중값으로 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

고분자물질에 방사선을 조사하면 여러 가지 원자들의 자유라디칼 혹은 여기상태의 분자가 동시에 다발적으로 생성되며, 중간체를 형성하는 다단계반응과 반응물질들 간에 여러 형태의 화학반응이 경쟁적으로 일어나 고분자물질의 화학구조가 변화하게 되며, 이로 인해 방사선의 조사는 고분자물질의 특성에 큰 영향을 미치게 된다. 본 연구의 실험에서는 이 영향들을 규명하기 위하여 평균 조사선량율이 5kGy/hr인 HIGI를 사용하여 차폐재 시편에 방사선을 조사하였다. 또한 방사선조사에 의한 인장강도, 압축강도 및

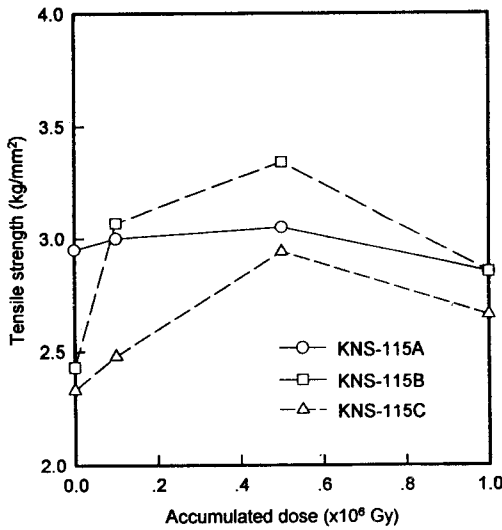


Fig. 3. Radiation-induced tensile strength of shielding materials.

굴곡강도의 실험결과 평균값의 편차는 0.5%~9.3% 정도의 범위였다.

### 3. 1. 인장강도에 대한 영향

일반적으로 고분자에 방사선을 조사하면 주쇄(main chain)의 절단, 측쇄(side chain)의 절단 및 분해기체의 발생과 불포화결합의 생성이 경쟁적으로 일어나며, 주쇄절단으로 생긴 말단의 자유라디칼은 서로 반응하여 불균등화 또는 재결합을 하며, 측쇄절단으로 생긴 자유라디칼은 서로 반응하여 절단 혹은 가교결합을 하게 되어[11, 12] 분자의 구조가 바뀌게 된다. 따라서 방사선 조사선량이 차폐재 시편의 인장강도에 영향을 미치게 되며, 이 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 방사선의 조사선량을 0.5MGy까지 증가함에 따라, KNS-115A, 115B 및 115C 차폐재들의 인장강도는 증가하다가, 0.5MGy 이상에서는 조사선량의 증가에 따라 인장강도값이 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같이 방사선 조사선량의 증가에 따라 초기의 인장강도값이 증가하는 이유는 주쇄의 절단보다는 측쇄에 생긴 자유라디칼간의 결합이 우세하여 인장강도가 큰 망상구조를 이루는 가교결합수가 증가하기 때문으로 해석할 수 있으며 [13], 또한 수지계와 분말형의 무기물질과의 계면에서 발생하는 내부응력이 사슬(chain) 절단으로 완화

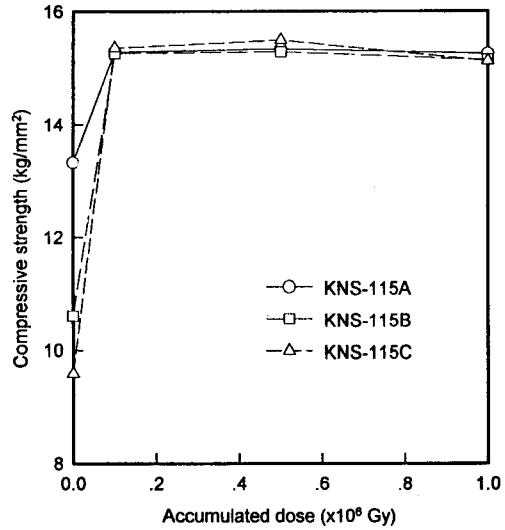


Fig. 4. Radiation-induced compressive strength of shielding materials.

된 것에 기인한 것으로 생각된다[14]. 그러나 방사선 조사선량이 0.5MGy 이상에서는 측쇄가교결합에 의한 인장강도의 증가효과보다는 주쇄라디칼이 첨가제에 의해 재결합을 하지 않고 불균등화반응으로 절단되는 반응이 활발해져 생기는 인장강도의 감소효과가 커서 전체적으로 인장강도의 증가폭이 감소하는 것으로 생각된다. 한편으로 폴리프로필렌이 함유된 KNS-115B 및 115C 차폐재들의 인장강도의 증가폭과 감소폭이 폴리프로필렌을 함유치 않은 KNS-115A 차폐재보다 크게 나타났다. 이는 방사선 조사선량이 0.5MGy 이하에서는 폴리프로필렌과 에폭시수지계와의 가교결합이 활발하나 그 이상에서는 폴리프로필렌이 가교결합보다는 절단반응이 우세한 것에도 기인한 것으로 사료된다[15]. 이와 같이 차폐재를 구성하고 있는 고분자물질들이 방사선조사에 의해 분해반응을 하거나 가교형성반응을 하는 것은 혼합고분자물질의 성분 및 특성, 첨가제 등에 의해 결정된다고 판단된다.

### 3. 2. 압축강도에 대한 영향

방사선 조사선량이 고분자 차폐재의 압축강도에 미치는 영향을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 방사선 조사선량이 0.5MGy까지 증가함에 따라 KNS-115A, 115B 및 115C 차폐재들의 압축강

Table 2. Effects of Radiation on Specific Gravity of Resin-type Shielding Materials

| Dose   | Shielding material(specific gravity) |       |       |          |       |       |          |       |       |
|--------|--------------------------------------|-------|-------|----------|-------|-------|----------|-------|-------|
|        | KNS-115A                             |       |       | KNS-115B |       |       | KNS-115C |       |       |
| 0MGy   | 1.704                                | 1.702 | 1.705 | 1.644    | 1.647 | 1.647 | 1.602    | 1.610 | 1.607 |
| 0.1MGy | 1.705                                | —     | —     | 1.642    | —     | —     | 1.601    | —     | —     |
| 0.5MGy | —                                    | 1.704 | —     | —        | 1.647 | —     | —        | 1.611 | —     |
| 1MGy   | —                                    | —     | 1.703 | —        | —     | 1.648 | —        | —     | 1.609 |

Table 3. Effects of Radiation on Weight of Resin-type Shielding Materials

| Dose   | Shielding material(specific gravity) |        |        |          |        |        |          |        |        |
|--------|--------------------------------------|--------|--------|----------|--------|--------|----------|--------|--------|
|        | KNS-115A                             |        |        | KNS-115B |        |        | KNS-115C |        |        |
| 0MGy   | 14.076                               | 14.150 | 14.141 | 13.509   | 13.722 | 13.090 | 13.103   | 13.426 | 13.303 |
| 0.1MGy | 14.077                               | —      | —      | 13.510   | —      | —      | 13.106   | —      | —      |
| 0.5MGy | —                                    | 14.151 | —      | —        | 13.724 | —      | —        | 13.428 | —      |
| 1MGy   | —                                    | —      | 14.143 | —        | —      | 13.092 | —        | —      | 13.305 |

도는 증가하는 경향을 나타내었으나, 0.5MGy 이상에서는 증가폭이 감소하는 경향을 나타내었다. 특히 0.1MGy까지는 폴리프로필렌의 함유량이 많은 KNS-115C 차폐재의 압축강도의 증가폭이 폴리프로필렌을 함유하지 않은 KNS-115A보다 크게 나타났다. 이는 바로 이웃하여 생성된 측쇄라디칼간의 가교결합이 잘 이루어지는 한편 첨가된 폴리프로필렌과도 가교결합을 하는 등 조사선량의 증가에 따라 가교결합수가 많아져 압축강도가 증가하는 것으로 판단된다.

### 3.3. 굴곡강도에 대한 영향

방사선 조사선량이 고분자 차폐재의 굴곡강도에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 방사선 조사선량이 0.5MGy까지 증가함에 따라 KNS-115A, 115B 및 115C 차폐재들의 굴곡강도가 증가하다가, 0.5MGy 이상에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 방사선조사에 의하여 차폐재의 기본물질인 에폭시수지계의 측쇄절단으로 생성된 자유라디칼간의 가교결합이 우세하므로 굴곡강도가 증가하는 것으로 판단된다. 특히 폴리프로필렌이 첨가된 KNS-115B 및 KNS-115C의 경우는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 조사선량이 증가함에 따라 KNS-115A 차폐재보다 굴곡강도가 보다 더 증가하는데, 이는 폴리프로필렌과 에폭시수지계와의 가교결합에 의한 것으로 판단된다.

### 3.4. 비중 및 무게변화에 미치는 영향

방사선 조사선량이 고분자 차폐재의 비중 및 무게변

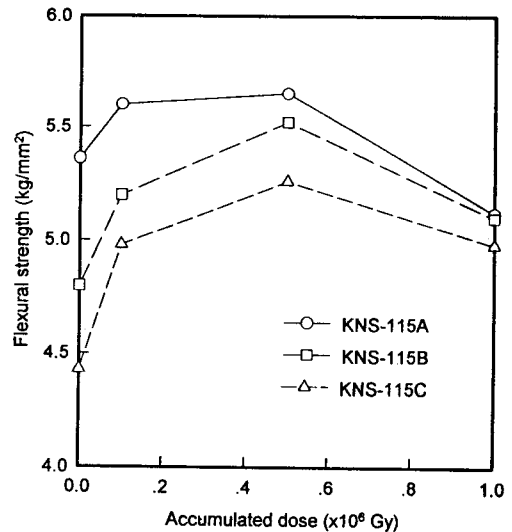


Fig. 5. Radiation-induced flexural strength of shielding materials.

화에 미치는 영향을 Table 2 및 Table 3에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 방사선조사선량이 증가함에 따라 KNS-115A, 115B 및 115C 차폐재들의 비중은 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 또한 방사선 조사선량이 고분자 차폐재의 무게변화에 미치는 영향을 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 방사선 조사선량이 증가함에 따라 고분자 차폐재의 무게에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과로부터 차폐재에 함유된 붕소 등의 첨

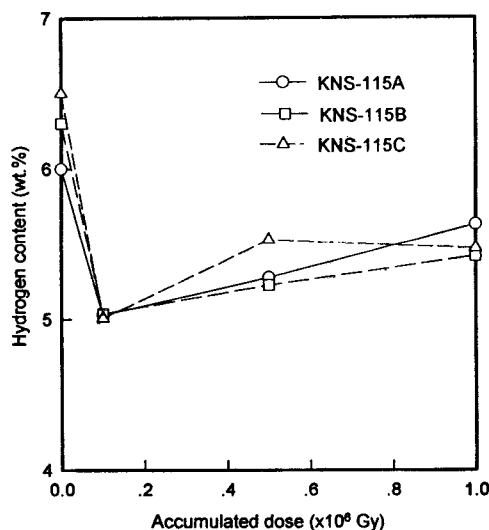


Fig. 6. Effects of radiation on the hydrogen content of shielding materials.

가물들이 방사선의 조사량이 1MGy까지 되어도 큰 손실이 없다고 판단된다.

### 3.5. 수소함량에 변화에 미치는 영향

방사선 조사선량이 고분자 차폐재의 수소함량 변화에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 방사선 조사선량이 0.1MGy까지 증가함에 따라 KNS-115A, 115B 및 115C 차폐재들의 수소함량의 감소가 커지는 경향을 나타냈으나, 0.1MGy 이상에서는 감소폭이 둔화되는 경향을 나타내었다. 이는 방사선조사에 의하여 이들 차폐재들의 이중결합과 분해기체(수소 및 다른 저분자(메탄, 에탄 등))의 생성의 관계에 기인한 것으로 생각된다[13]. 방사선조사량의 증가에 따른 약간의 수소함량의 손실은 무게변화에 영향을 미치지 않을 정도이므로 차폐재의 중성자 차폐 성능에는 크게 영향을 미치지 못할 것으로 사료된다[13].

## 4. 결 론

이상과 같은 본 연구의 결과 다음의 몇 가지 결론을 얻을 수 있었다.

1) 중성자 차폐재의 기본물질인 에폭시수지와 경화제, 첨가물들의 혼합비율에 따라 차폐재의 분해 특성

을 예견할 수 있었으며, 측쇄절단으로 생긴 가교생성 반응이 우세한 KNS-115A, 115B 및 115C 차폐재들은 방사선 조사선량이 0.5MGy까지는 방사선 조사선량의 증가에 따라 인장강도 및 굴곡강도가 증가하나, 0.5MGy 이상에서는 감소하는 경향을 나타내었다.

2) 방사선 조사선량이 0.1MGy까지는 방사선 조사선량의 증가에 따라 압축강도는 증가폭이 크게 증가하는 경향을 나타내었으나, 0.1MGy에서 0.5MGy까지는 증가폭이 작게 증가하다가, 0.5MGy 이상에서는 감소하는 경향을 나타내었다.

3) 폴리프로필렌이 첨가된 KNS-115B 및 115C 차폐재들은 폴리프로필렌이 첨가되지 않은 KNS-115A 보다 인장, 압축 및 굴곡강도의 증가폭이 크게 나타났다.

4) 방사선 조사선량이 KNS-115A, 115B 및 115C 차폐재들의 비중 및 무게 변화에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났으며, 수소함량은 감소를 나타내었다. 그러나 차폐재의 중성자 차폐 성능에는 크게 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다.

## 참고 문헌

1. H. Taniuchi, T. Iida, F. Matsuda, and H. Nagahama, IAEA-SM-286, 123(1987).
2. L. W. Dickson, AECL-9556(1988).
3. T. Iida, H. Taniuchi, and K. Fujisawa, *RAM-TRANS*, 2, 79(1991).
4. C. B. Saunders, L. W. Dickson, and A. Singh, AECL-9084(1987).
5. H. Wilski, *Radiat. Phys. Chem.*, 29, 1(1987).
6. Y. Morita, M. Hagiwara, and N. Kasai, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 3569(1982).
7. J. P. Aleksander and A. A. Ilhan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72(5), 775(1989).
8. K. A. Blakely, M. F. Gaffney, and P. T. B. Shaffer, *Trans. Am. Nucl. Soc.*, 34, 199(1980).
9. H. J. Rack, S. A. Dupree, and J. F. Smugersky, SAND78-2317(1979).
10. Japan Kokai Tokyo Koho, JP 82147095 A2 (1982).
11. O. Sisman and W. W. Parkinson, Engineering Compendium on Radiation Shielding, Vol. II Shielding Materials, R. G. Jaegar and A. Hoening,

- eds., Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 294(1975).
12. Silicone and Its application, Japan Toshiba, Co. Ltd.(1988).
13. R. R. Burn and G. R. Blessing, *Trans. Am. Nucl. Soc.*, **39**, 429(1981).
14. K. S. Seo, R. E. Fornes, J. D. Memory, and R. D. Gilbert, *Polymer Preprints*, **28**, 313(1987).
15. K. W. Wolf, J. D. Memory, R. D. Gilbert, and R. E. Fornes, *J. Appl. Phys.*, **54**, 5558(1983).