

고온 및 방사선이 중성자 차폐재의 열적, 역학적 및 차폐능 특성에 미치는 영향

조수행 · 홍순석 · 정명수 · 도재범 · 박현수
한국원자력연구소

Effects of High Temperature and Radiation on the Properties of Thermal, Mechanical and Shielding Ability of Neutron Shielding Materials

Soo-Haeng Cho, Sun-Seok Hong, Myung-Soo Jung, Jae-Bum Do and Hyun-Soo Park
Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-353

(1998년 9월 23일 받음, 1999년 2월 11일 최종수정본 받음)

초 록 고온 분위기에서 가열시간이 방사성물질의 수송용기 등에 사용하기 위하여 개발한 개질(KNS(Kaeri Neutron Shield)-101) 및 수소 첨가 비스페놀-A형(KNS-201) 에폭시수지계와 페놀-노블락형(KNS-301) 에폭시수지계 중성자 차폐재들의 열적 성질 및 역학적 성질에 미치는 영향과 고온에서 방사선 조사선량이 중성자 차폐능에 미치는 영향을 검토하였다.

고온 분위기에서 가열시간이 증가함에 따라 초기단계에서 KNS-101, KNS-201 및 KNS-301의 열분해온도는 증가하는 것으로 나타났으나, 초기단계 이후에는 거의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 또한 가열시간의 증가에 따라 KNS-101과 KNS-201 차폐재의 열전도도는 감소하는 것으로 나타났으나, KNS-301의 경우에는 증가하는 것으로 나타났다. 반면 가열시간의 증가에 따라 중성자 차폐재들의 열팽창계수값은 모두 감소하는 것으로 나타났다. 고온 분위기에서 가열시간의 증가에 따라 KNS-101과 KNS-301 차폐재의 인장강도 및 굽곡강도는 증가하는 것으로 나타났으나, KNS-201은 감소하는 것으로 나타났다.

방사선 조사선량의 증가에 따라 중성자 차폐재들의 차폐능이 약간 증가하는 것으로 나타났으나, 고온에서 방사선 조사선량은 KNS-301의 차폐능보다 KNS-101, KNS-201의 차폐능에 영향을 더 미치는 것으로 나타났다.

Abstract Effects of heating time and radiation under high temperature on the properties of thermal, mechanical and shielding ability of modified (KNS-101), hydrogenated bisphenol-A(KNS-201) type epoxy resin and phenol-novolac(KNS-301) type epoxy resin based neutron shielding materials that are used for shipping casks for radioactive material have been investigated.

At early stages, the offset temperatures of KNS-101, KNS-201 and KNS-301 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-101 and KNS-201 decreased with heating time, but that of KNS-301 increased with the heating time. On the contrary, the thermal expansion coefficients of neutron shielding materials decreased with heating time. At the high temperature, the tensile strength and flexural strength of the shielding materials of KNS-101 and KNS-301 increased with heating time, but those of KNS-201 decreased with heating time.

The shielding ability of neutron shielding materials slightly increased with the radiation dose, and shielding abilities of shielding materials of KNS-101 and KNS-201 were affected to a more extent than that of KNS-301 by radiation dose under high temperature.

1. 서 론

원자력산업의 발전에 따라 원자력시설에서 방사선 차폐의 필요성이 더욱더 요구되는 실정이며, 특히 방사성물질의 수송 및 저장용기, 원자로 등으로부터 발생하는 중성자는 에너지가 높고 투과력이 강하며, (n, γ) 반응에 의한 2차 감마선을 발생시켜 인체에 장애를 주기 때문에 중성자를 안전하게 차폐할 재료가 요망된다.

현재까지 중성자 차폐재로 물, 물과 에틸렌글리콜과 같은 혼합물이나, 콘크리트, 고분자물질, cermet, 붕소합금 등이 사용되고 있다. 중성자 차폐재로 물과 에틸렌글리콜 등을 사용할 때는 온도상승에 따른 부피팽창을 대비한 여분의 공

간이 필요하다. 이 여분의 공간은 중성자 차폐효과를 고려하여 복잡한 구조로 만들어야 하므로 방사성물질의 수송 및 저장용기의 두께와 무게는 증가하게 되고 용기의 용량(payload)은 감소되는 단점이 있다. 이러한 중성자 차폐재들의 단점을 보완하고, 고속중성자의 감속효과를 크게하기 위해 수소원자 밀도가 높은 고분자계 중성자 차폐재들이 미국, 일본 등지에서 개발중에 있다.^{1~3)}

특히 가공성, 차폐능, 내방사선성, 열적 성질, 역학적 성질 등이 서로 다른 특성들을 가진 고분자계 중성자 차폐재는 종류가 많으며, 또한 제조 가격에 있어서도 차이가 많다.^{4~9)} 개발된 고분자계 중성자 차폐재에 고온 및 방사선, 또한 이들의 복합분위기가 미치는 영향에 관한 자료들이 미

Table 1. Composition of shielding materials.

Shielding material	Composition (wt.%)			
	Resin	Hardener	Additive	
			Al(OH) ₃	B ₄ C
KNS-101	27.5	10.5	59	3
KNS-201	27.5	10.5	59	3
KNS-301	26.5	11.5	59	3

흡한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 기계적 및 전기적성질, 내후성 및 내부식성 등이 우수한 개질 및 수소 첨가된 비스페놀A 형 에폭시수지와 이들보다 반응성 및 내열성이 더욱 우수한 페놀-노블락형 에폭시수지와 경화제에 수산화알루미늄, 탄화붕소 등의 첨가제를 혼합하여 중성자 차폐재를 제조하여, 고온 및 방사선, 또한 이들의 복합분위기가 제조된 중성자 차폐재들의 열적 및 기계적 특성, 중성자 차폐능 등에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

실험재료

본 실험에서 기본물질로 사용된 프리 폴리머인 에폭시수지들은 비스페놀A 형의 diglycidyl ether resin을 alkyl glycidyl ether로 개질한 저점도형 에폭시수지 (YD-114E, 국도화학(주)) (KNS-101) 이고, 비스페놀A의 구조에서 공액2중결합을 갖는 페닐기가 포화된 시크로헥산 고리가 되도록 수소를 첨가한 비스페놀A 형 에폭시수지 (ST-3000, 국도화학(주)) (KNS-201) 이며, 또한 페놀-노블락형 에폭시수지 (YDPN-631, 국도화학(주)) (KNS-301) 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 비스페놀A 형 에폭시수지에 그리고 변성 방향족 아민 경화제는 페놀-노블락형 에폭시수지에 사용하였다. 소포제로는 BYK-Chemie GmbH의 BYK-066을 사용하였다. 저속 혹은 열중성자에 대한 차폐효과를 크게 하기 위하여 붕소화합물중에서 열중성자 포획역시단면적이 크고, 중성자 차폐시에 고준위의 2차 방사선이나 장수명 2차 부산물을 발생시키지 않는 등 중성자 흡수재로서 이상적인 특징을 많이 갖고 있는 탄화붕소 (B₄C) (입자크기, 5 ~ 8 μm)를 첨가하였다. 또한 차폐재에 유독가스를 발생시키지 않으면서, 내연성을 부여하고 자기 소화성을 촉진시키는 것으로 알려져 있고, 결정수형으로 약 35%의 물을 함유하고 있어, 고속중성자를 열중성자로 감속시키는 작용을 하는 수산화알루미늄 (입자크기, 21 μm)을 첨가하였다.¹⁰⁾

실험장치 및 방법

본 연구에 사용한 실험장치는 중성자 차폐재 제조의 기본 물질인 액상 에폭시수지와 경화제, 분말형태의 수산화알루미늄, 탄화붕소 등의 첨가제들을 균일하게 혼합하기 위하여 Dispermat VL-C형의 진공혼합기를 사용하였다. 혼합시

에는 정해진 무게비율로 각 시료들을 준비하여 액상의 프리 폴리머인 에폭시수지와 경화제를 당량비율로 혼합한 후, 소포제와 분말시료들을 진공혼합기에 넣어 일정시간 동안 진공하에서 혼합하였다. 기포가 제거된 액상의 혼합물을 몰드에 주입하고 상온에서 경화시켜서 특성시험에 알맞는 시편을 제작하였다.¹⁰⁾

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

제조된 시편들의 열내구성시험은 열노화시험기 (DAT-300)의 고온 분위기 (130 °C)에서 6 rpm의 속도로 30, 50, 100일 경과 후의 인장강도, 굴곡강도, 열분해온도, 열전도도, 열팽창의 변화를 측정하였다. 인장강도시험은 KS M3015에 따라서 Zwick Model 1446으로 crosshead 속도를 5 mm/min로 일정하게 유지하면서 인장강도를 측정하였으며, 굴곡강도시험은 시험속도를 2 mm/min로 일정하게 유지하며 굴곡강도를 측정하였다. 열안정성시험은 ASTM E537에 따라서 상온에서 800 °C까지 TGA 측정, 열전도도시험은 ISO 8894-1에 의해 QTM-500으로 열전도도를 측정, 열팽창시험은 ASTM D696에 의해 Seiko TMA/SS6000으로 열팽창계수를 측정하였다. 방사선 조사 실험은 대단위 조사시설의 방사선원 (Co-60, 86,500 Ci)에 의한 고준위 감마선조사 (high intensity gamma irradiation, (HIGI))에 의해 행하였다.¹⁰⁾ 시험에 사용한 방사선 조사선량들은 각각 평균조사선량 5 kGy/h으로 조사하여 얻었다. 그리고 조사된 시편들의 중성자 차폐능시험은 자발적 핵분열 중성자선원인 Californium-252을 사용하였으며, 중성자선원의 방출률은 1.01 x 10⁹ n/s이며, 중성자선원과 계측기 사이의 거리는 50 cm, 시편의 크기가 350 mm(W) x 350 mm(H) x 25 mm(T)인 중성자 차폐재와 계측기 사이의 거리는 15 cm이다.

3. 결과 및 고찰

열안정성에 대한 영향

고온 분위기에서 가열시간이 KNS-101, KNS-201 및 KNS-301 차폐재의 열분해온도에 미치는 영향을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 초기단계에서 포화가 이루어져 가열시간의 증가에 따라 열분해온도는 약간 증가하는 경향을 나타내었으나, 초기단계 이후에는 가열시간의 증가에 따라 열분해온도에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 한편, KNS-301의 열분해온도가 KNS-101과 KNS-201보다 높게 나타났으며, 이는 KNS-301의 기본물질인 노블락의 고리구조와 관능성도 (degree of

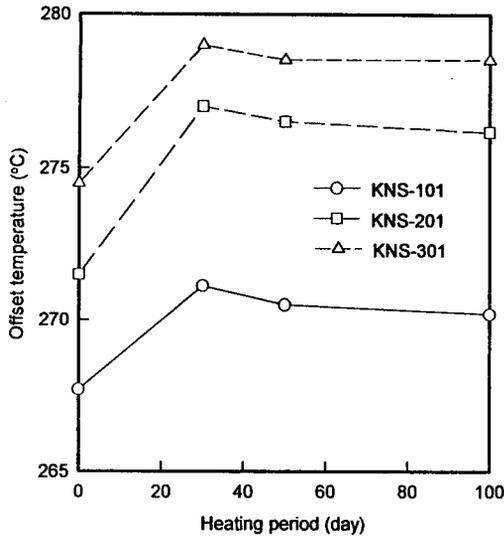


Fig. 1. Effects of heating period on the offset temperature of shielding materials.

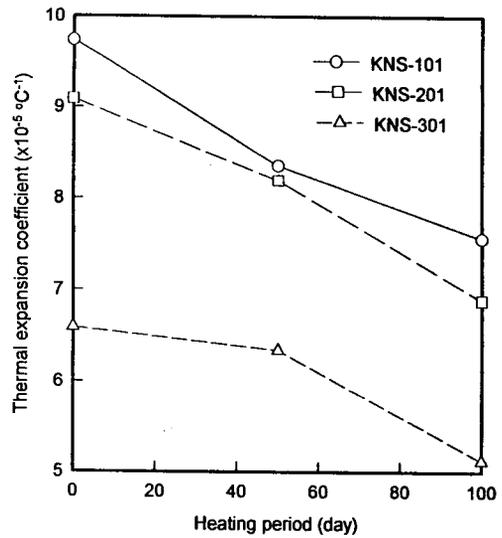


Fig. 3. Effects of heating period on the thermal expansion coefficient of shielding materials.

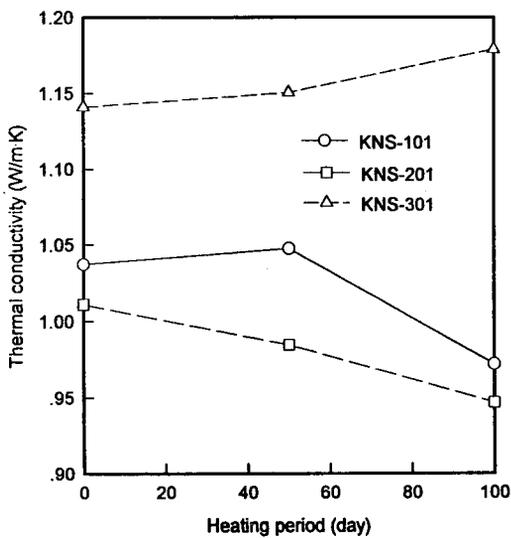


Fig. 2. Effects of heating period on the thermal conductivity of shielding materials.

functionality)가 증대되어 온도에 대한 안정성이 커진 것과 유리전이온도가 높은 것에 기인한 것으로 생각된다.^{11,12)} 또한 KNS-201이 KNS-101보다 열분해온도가 높게 나타났는데, 이는 비스페놀A 구조식에서 페닐기가 시크로헥산 고리로 포화된 비스페놀A형 에폭시수지가 열적으로 안정한 때문으로 생각된다. 사용후핵연료 수송용기의 정상수송 조건에서 중성자 차폐재 부분의 온도가 120°C 전후임을 고려할 때 제조된 중성자 차폐재들이 모두 장시간의 고온분위 기에서도 안정하다는 것을 알 수 있다.

열전도도에 대한 영향

고온 분위기에서 가열시간이 KNS-101, KNS-201 및 KNS-301 차폐재의 열전도도에 미치는 영향을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 페놀-노블락형 에폭시수지계 차폐재인 KNS-301은 가열시간이 증가함에

따라 열전도도값은 증가하는 경향을 보였으며, 개질 및 수소 첨가된 비스페놀A형 에폭시수지계 중성자 차폐재인 KNS-101과 KNS-201은 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 KNS-301이 페놀구조를 갖는 에폭시수지로 비스페놀A형 에폭시수지가 한 분자에 2개의 에폭시기를 갖는 것에 비해 평균 2.2개의 에폭시기를 갖기 때문에 반응성 및 내열성이 우수한 것으로 인하여 가열시간의 증가에 따른 망상구조의 발달과 반응완결도 증가 등의 경향에 기인한 것으로 생각된다.^{13,14)} 또한 KNS-101이 KNS-201보다 열전도도값이 크게 나타난 것은 전단접착력이 우수한 것에 기인한 것으로 생각된다.¹³⁾ 초기단계에서 포화가 이루어져 열전도도값이 약간 증가하는 경향을 나타내었으나, 초기단계 이후에는 감소하는 경향을 나타내었다.

치수안정성에 대한 영향

고온 분위기에서 가열시간이 KNS-101, KNS-201 및 KNS-301 차폐재의 열팽창계수값에 미치는 영향을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 중성자 차폐재들의 열팽창계수값은 가열시간이 증가함에 따라 낮게 나타났으며, KNS-301과 KNS-201의 열팽창계수값이 KNS-101보다 낮게 나타났다. 이것은 앞의 열안정성에 대한 영향에서 언급한 것과 같이 노블락의 고리구조와 비스페놀A 구조식에서 페닐기가 시크로헥산 고리로 된 수소 첨가 비스페놀A형이 개질된 비스페놀A형보다 열적 안정성의 우수함으로 인하여 열적 팽창이 적기 때문으로 생각된다.¹¹⁾ 또한 가열시간의 증가에 따라 무기물질 입자들의 균일한 분산에 의해 치수안정도가 높아지는 것으로 생각된다. 이러한 실험결과로부터 제조된 중성자 차폐재들의 열치수안정성이 우수할 것으로 생각된다.

인장강도 및 굴곡강도에 대한 영향

고온 분위기에서 고분자물질은 주쇄(main chain)와 측쇄(side chain)의 절단 및 분해기체의 발생과 불포화결합의 생성이 경쟁적으로 일어나며, 주쇄절단으로 생긴 말단의

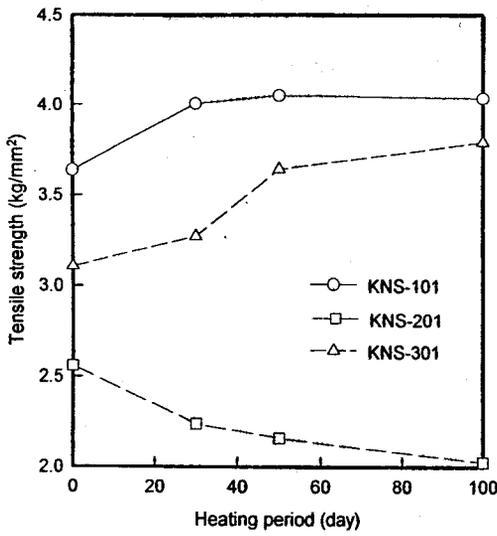


Fig. 4. Effects of heating period on the tensile strength of shielding materials.

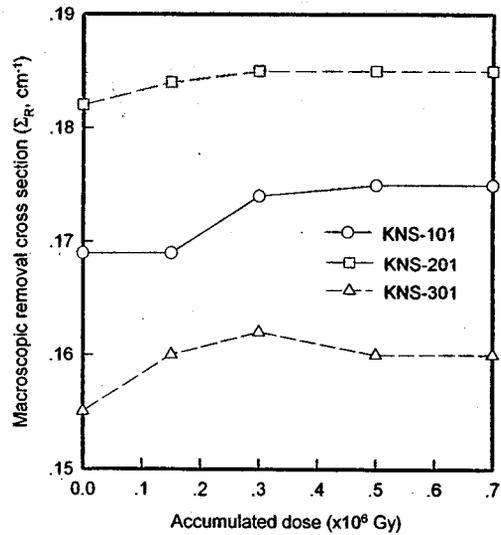


Fig. 6. Radiation-induced macroscopic removal cross section of shielding materials at room temperature.

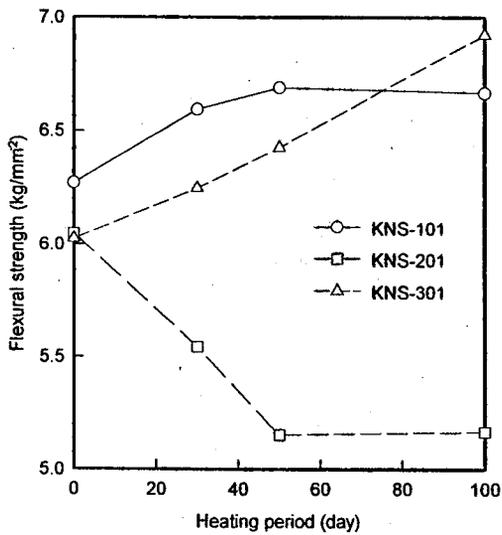


Fig. 5. Effects of heating period on the flexural strength of shielding materials.

자유라디칼은 서로 반응하여 불균등화 또는 재결합을 하고, 측쇄절단으로 생긴 자유라디칼은 서로 반응하여 절단 혹은 가교결합을 하게 되어^{14,15)} 분자의 구조가 바뀌게 된다. 고온 분위기에서 가열시간이 KNS-101, KNS-201 및 KNS-301 차폐재의 인장강도에 미치는 영향을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 가열시간의 증가에 따라 KNS-101과 KNS-301의 인장강도는 증가하는 경향을 나타내었으나, KNS-201의 인장강도는 감소하는 경향을 나

타내었다. 이와 같이 가열시간의 증가에 따라 인장강도값이 증가하는 이유는 주쇄의 절단보다는 측쇄에 생긴 자유라디칼간의 결합이 우세하여 가교결합수가 증가하기 때문으로 해석할 수 있으며,¹⁴⁾ 또한 수지와 분말형의 무기물질과의 계면에서 발생하는 내부응력이 가열시간의 증가에 따라 사슬(chain) 절단으로 완화된 것에 기인한 것으로 생각된다.¹⁶⁾ 아울러 고온 분위기에서 가열시간이 KNS-101, KNS-201 및 KNS-301 차폐재의 굴곡강도에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 가열시간이 증가함에 따라 KNS-101과 KNS-301의 굴곡강도는 증가하는 경향을 나타내었으나, KNS-201의 굴곡강도는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 앞에서 언급한 것과 같이 가열시간의 증가에 따라 굴곡강도값의 증가는 가교결합수의 증가와 내부응력의 완화 등에 기인한 것으로 생각된다.

중성자 차폐능에 대한 영향

상온에서 방사선 조사선량이 중성자 차폐재의 차폐능에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 방사선 조사선량의 증가에 따라 중성자 차폐능을 나타내는 거시적 제거단면적이 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 방사선 조사선량의 증가에 따라 중성자 차폐재들의 고밀도화로 차폐재의 무기물질의 결정립 사이로 중성자 투과의 확률을 줄이는 것에 기인한 것으로 생각된다.¹⁴⁾ 아울러 Table 2에서 보는 바와 같이 수소원자수 밀도가 높을 수록 거시적 제거단면적이 크게 나타났다. 이는 중성자 감

Table 2. Atomic number densities of shielding materials.

Shielding material	Atomic number density (x 10 ²² atoms/cm ³)					
	H	B	C	O	Al	N
KNS-101	6.10	0.22	2.25	2.78	0.77	0.09
KNS-201	6.50	0.22	2.11	2.74	0.77	0.09
KNS-301	5.90	0.22	2.36	2.72	0.77	0.11

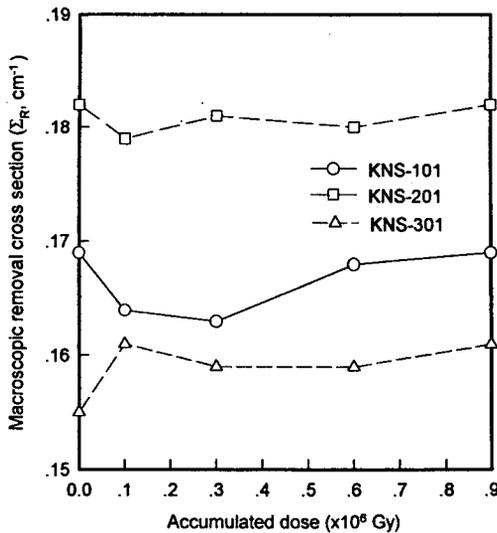


Fig. 7. Radiation-induced macroscopic removal cross section of shielding materials at 130 °C.

속효과가 큰 수소원자의 원자밀도가 클수록 중성자 차폐능이 증가한 것으로 해석할 수 있다. 여기서 거시적 제거단면적 (macroscopic removal cross section, Σ_R)은 중성자 차폐재의 차폐성능을 나타내는 단면적으로서 차폐재 단위 두께 1 cm에서 중성자의 모든 핵반응확률이라는 물리적 의미를 갖는다. 중성자 차폐재의 거시적 제거단면적은 유효 선량당량율의 감소율로서 아래 식 (1)에 의해 산출하였다.⁴⁾

$$D_i/D_o = \exp(-\Sigma_R \times T) \quad (1)$$

여기서 D_i 는 선원과 계측기 사이에 차폐재가 있을 때의 중성자 선량당량율 (mSv/h), D_o 는 선원과 계측기 사이에 차폐재가 없을 때의 중성자 선량당량율 (mSv/h), Σ_R 은 거시적 제거단면적 (cm⁻¹), T 는 차폐재의 두께 (cm)를 나타낸다. 사용후핵연료 수송용기의 정상 수송조건에서 중성자 차폐재 부분의 온도가 120°C 전후이므로, 고온(130°C)하에서 방사선 조사선량이 중성자 차폐능에 미치는 영향을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 고온하에서 방사선 조사선량의 증가에 따라 KNS-101과 KNS-201의 거시적 제거단면적보다 KNS-301의 거시적 제거단면적에 영향을 덜 미치는 것으로 나타났다. 즉 고온하에서 방사선 조사선량은 KNS-301의 차폐능보다 KNS-101, KNS-201의 차폐능에 영향을 더 미치는 것이며, 이는 KNS-301의 수지와 경화제가 aromatic group으로 화학적 구조의 안정성에 기인한 것으로 생각된다.¹¹⁾

4. 결 론

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

1) 고온 분위기하에서 가열시간이 KNS-101, KNS-201 및 KNS-301 차폐재의 열분해온도에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. KNS-301의 열전도도는 가열시간의 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었으나, KNS

-101과 KNS-201의 열전도도는 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 KNS-101, KNS-201 및 KNS-301의 열팽창계수값은 가열시간의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

2) KNS-101과 KNS-301 차폐재의 인장강도와 굴곡강도는 고온 분위기하에서 가열시간의 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, KNS-201의 인장강도와 굴곡강도는 감소하는 경향을 나타내었다.

3) 방사선 조사선량의 증가에 따라 중성자 차폐능(거시적 제거단면적)은 약간 증가하는 경향을 나타내었으며, 고온하에서 방사선 조사선량의 증가는 KNS-101, KNS-201의 차폐능보다 KNS-301의 차폐능에 덜 영향을 미치는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. J. P. Aleksander and A. A. Ilhan, J. Am. Ceram. Soc., **72** (5), 775 (1989).
2. K. A. Blakely, M. F. Gaffney and P. T. B. Shaffer, Trans. Amer. 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-286/135, 123 (1987).
5. L. W. Dickson, AECL-9556 (1988).
6. T. Iida, H. Taniuchi and K. Fujisawa, RAMTRANS, **2**, 79 (1991).
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. 조수행, 김익수, 도재범, 노성기, 박현수, 한국재료학회지, **8** (5), 457 (1998)
11. M. Marcel, "Principles of Membrane Technology," Kluwer Academic Publishers (1996).
12. E. A. Turi, "Thermal Characterization of Polymeric Materials," Academic Press (1984).
13. Technical Bulletin, Kuk Do Epoxy (1996).
14. R. R. Burn and G. R. Blessing, Trans. Am. Nucl. Soc., **39**, 429 (1981).
15. O. Sisman and W. W. Parkinson, "Engineering Compendium on Radiation Shielding," Vol. II Shielding Materials, R.G. Jaegar and A. Hoenig, eds., Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 294 (1975).
16. K. S. Seo, R. E. Fornes, J. D. Memory and R. D. Gilbert, Polymer Preprints, **28**, 313 (1987).