

Oxidation Behavior and Property Changes of Nuclear Graphite

Kwang-Youn Cho,[†] Kyong-Ja Kim, Yun-Soo Lim,* Yun-Joong Chung,* and Se-Hwan Chi**

Division of Nano Materials Application, KICET, Seoul 153-801, Korea

*Division of Materials Science and Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

**Department of Nuclear Hydrogen Project, KAERI, Daejeon 305-353, Korea

(Received July 31, 2006; Accepted October 24, 2006)

원자로급 흑연의 산화거동 및 산화에 따른 물성변화

조광연[†] · 김경자 · 임연수* · 정윤중* · 지세환**

요업기술원 나노소재팀

*명지대학교 신소재공학과

**원자력연구소 원자력수소연구팀

(2006년 7월 31일 접수; 2006년 10월 24일 승인)

ABSTRACT

Graphite is suitable for high temperature structural materials because of chemical stability as well as unique crystal structure. Especially, graphite can be used as a part of a nuclear reactor due to high tolerance at the extreme conditions of high temperature and neutron irradiations. Although study of oxidation properties or behaviors of graphite are very important and essential for the life and stability of the nuclear reactor, most of studies treat this theme lightly. This work focuses on the oxidation characteristics of several grade isotropic graphite of the nuclear reactor.

Key words : Graphite, Oxidation, Nuclear, Activation energy

1. 서 론

흑연은 방향족 망면이 겹쳐진 구조를 하고 있고 이웃한 원자와 공유결합을 하고 있다. c축 방향으로는 van der waals 결합, a,b축 방향으로는 공유결합력을 하고 있는 이방성 구조이다. 결합력이 큰 면을 따라 우수한 열전도도 및 전기전도도를 나타내고 있다. 또한 흑연은 화학적으로 매우 안정하여 화학, 전기전자, 기계, 자동차, 원자로 등에 널리 사용되고 있다. 특히 원자로용 흑연은 원자로내에 핵원료를 담고 있는 연료봉이나 육각기둥 형상의 감속재나 반사체 및 지지체에 사용되고 있다. 흑연은 중성자에 견디는 능력이 여타 금속이나 세라믹재료에 비해 탁월하여 현재 모든 원자로에 흑연재가 사용되고 있다. 흑연이 중성자에 노출되면 수축이 일어나고 중성자에 노출되는 시간이 길어지면 수축하다가 팽창하기 시작한다. 원자로에서 흑연의 수축은 원자로 설계에 의해 용이하게 수축에 의한 응력을 발생을 제어할 수 있으나 팽창에 의해 발생하는 응력은 제어하기가 용이치 않아 원자로 운영에

치명적이다. 따라서 흑연의 수명은 중성자 조사에 의해 수축에서 팽창으로 변환하는 시점까지를 흑연의 운영수명으로 잡고 있다.¹⁾ 원자로에 사용되는 흑연은 중성자에 견디는 능력이 탁월하지만 미세조직 내에 존재하는 결함과 불순물에 치명적으로 반응을 하여 수명을 단축시킨다. 흑연의 수명은 산소와 반응하여 CO₂로 휘발하는 산화반응에 의해서도 결정짓게 된다.²⁾ 흑연은 기본적으로 공기 중에서는 500°C 부근에서 산화가 일어난다. 원자로는 800°C 이상의 고온에서 가동되기 때문에 흑연산화를 방지하기 위해 사용기체는 대부분 불활성기체인 아르곤이나 He가스가 사용되고 있다. 하지만 운영중 사고에 의한 공기유입이나 불활성가스에 불순물로 들어 있는 소량의 수분이나 공기와 접촉하여 산화가 일어날 수 있으므로 이에 대비한 산화특성 관찰은 매우 중요하다. 흑연의 산화는 500°C에서 1000°C 이상까지 온도영역별로 산화원리가 다르다. 비교적 저온부인 600°C 부근에서는 화학반응에 의해 산화가 일어나 불순물이나 결함이 산화를 촉진하고 800°C 이상에서는 내부로의 산소확산에 의해 산화가 일어난다.³⁾ 즉, 기본적으로는 공기접촉 및 내부로의 산소확산에 의한 것으로 원자로급 흑연으로는 고밀도, 고순도의 동방성흑연이 요구되고 있다. 현재 국내는 원자로에 의한 전력생산이 40%에 육박하는 등 그 비중이 매우 크다. 따라서

[†]Corresponding author : Kwang-Youn Cho
E-mail : kycho@kicet.re.kr
Tel : +82-2-3282-7711 Fax : +82-2-3282-7769

원자로에 사용되는 원자로급 등방성흑연의 사용량이 매우 많은 편이다. 국내에서 사용되는 고순도, 고밀도, 등방성흑연은 일본 도요탄소사의 IG-110이 주로 사용되고 있다. IG-110은 불순물이 20 ppm 이하의 고순도이며 밀도가 1.77 g/cm³로 고밀도에 해당하여 중국, 미국, 유럽에서 원자로급 흑연으로 사용되고 있다. 최근 중국의 원자로 건설 붐을 맞아 중국에서도 그 수요가 폭증하고 있다. 원자로급 흑연은 IG-110 이외에 IG-11이 있는데 IG-11은 IG-110의 원소재로 고순도화 처리를 하지 않은 재료이다. 최근 중국에서는 원자로에 IG-110 대신 IG-11을 사용하는데 원자로 가동 1년 후엔 그 성능이 같아진다고 하고 있다.⁴⁾ 원자로급 흑연으로 IG-110 보다 물성이 좋은 IG-430이 있는데 고순도화를 거쳐 불순물이 20 ppm 이하이고 기계적 물성이 IG-110에 비해 상대적으로 우수한 편이다. 원자로급 흑연의 중성자에 의한 물성변화는 널리 연구가 되어 있으나 산화에 의한 물성변화는 국내는 물론하고 세계적으로도 연구가 활발하지 않은 편이다. 산화에 의해 물성변화가 동반하여 수명이 결정되므로⁵⁾ 원자로급 흑연 IG-11, IG-110, IG-430의 산화특성 연구는 원자로 설계 및 가동안정성에 중요하다.

본 연구는 원자로급흑연 IG-11, IG-110, IG-430를 온도에 따른 산화량변화와 산화속도를 상호비교하고자 하였고 산화량에 따른 원자로급흑연의 물성변화를 평가하고자 하였다. 산화량은 열중량분석기(TG)를 이용하여 무게감소량을 측정하였고 산화량에 따른 물성변화는 형상변화가 동반되지 않는 600°C 부근에서 유지시간을 달리하여 산화량을 조절한 후 산화량에 따른 밀도, 탄성률, 쇼아경도 변화를 측정하였다. 측정한 결과를 통해 원자로급 흑연 IG-11, IG-110, IG-430의 상호 산화특성과 산화량에 따른 물성변화를 관찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 등방성 흑연의 특성

본 연구에서 사용된 시편은 원자로의 감속재, 반사체, 지대 등에 사용되는 일본 도요탄소사의 등방성흑연 IG-11, IG-110, IG-430이다. 흑연의 특성은 아래 Table 1에 나타내

Table 1. Properties of Nuclear Graphite (IG-11, IG-110, IG-430)

Properties	IG-11	IG-110	IG-430
Bulk density (g/cm ³)	1.77	1.76	1.82
Young's modulus (GPa)	9.87	8.93	10.22
Flexural strength (MPa)	39.2	37.4	53.9
Shore hardness	52	51	54
Impurity (ppm)	<400	<20	<20
Average grain size (μm)	10	10	10

었다. 등방성흑연은 CIP 성형 후 단화, 흑연화를 거쳐 제조된 것이다. 겉보기 밀도는 각각 1.77, 1.76, 1.82 g/cm³이고, 불순물은 IG-11은 <400 ppm, IG-110, IG-430은 <20 ppm정도이다. IG-11과 IG-110은 동일한 재질이지만 IG-110은 고순도화를 거쳐 불순물이 낮다. 원자로급 흑연 IG-11, IG-110, IG-430은 모두 평균입경이 10 μm인 매우 미세한 입경을 가지고 있다. 시험편은 지름 10 mm, 높이 10 mm 크기로 가공되었으며 평균 표면조도는 1.4 μm이었다.

2.2. 원자로급 흑연의 산화

산화시험은 흑연의 온도에 따른 산화거동을 파악하고자 Mettler toledo사의 SDTA 851e를 사용하여 산화에 의한 무게감량을 관찰함으로써 산화량(%)과 산화속도(wt%/min)를 측정하였다. 산화는 10°C/min로 승온하면서 1200°C까지 공기(dry air)를 40 ml/min로 주입하면서 실시하였다. 산화에 따른 흑연의 활성화에너지에는 온도에 따른 산화속도(wt%/min)를 Arrhenius식에 의거하여 그래프를 그려서 계산하였다. 또한 흑연의 산화량에 따른 밀도, 쇼아경도, 탄성률, 마찰계수를 관찰하고자, ASTM C 1179-91의 산화시험절차에 따라 Muffle Funace를 사용하여 흑연산화를 실시하였다.⁶⁾ 이때 산화온도는 시험편의 형상변화가 일어나지 않는 600°C에서 0.5~5시간까지 유지시간을 달리하여 산화시켰다.

2.3. 산화시험편의 물성분석

시험편의 산화율에 따른 탄성률, 쇼아경도, 밀도의 변화를 측정하여 산화에 의해 물성값의 변화가 어떻게 변하는지 측정하였다. 탄성률은 파나메트릭스사의 Pulser/Receiver 8500을 이용하여 횡파와 종파를 구하여 KS L 1594 계산식을 이용하여 구하였다. 쇼아경도는 일본 MARUTO사, D-Type Shore hardness tester를 이용하여 전면과 후면을 각각 3회 측정하여 평균값을 구하였다. 밀도값은 형상변화가 동반되지 않고 시험편 내부에서 산화가 일어나므로 부피당 무게변화를 알 수 있도록 하기 위해 디지털 버니어컬리퍼스를 이용하여 mm단위로 소수 2자리까지 치수를 측정하고 화학천칭으로 소수 4자리까지 무게를 달아 구하였다. 산화시험편의 마찰계수는 Pin-on-Disc형태의 마찰계수측정기를 이용하였다. 마찰조건은 Dry contact, 상대제 SUS45C, 하중 2 kg, 500 rpm로 측정하였다. 산화시험편의 마찰 후 표면은 미국 OLYMPUS사 OLYMPUS BX51 Optical microscope를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 등방성 흑연(IG-11, IG-110, IG-430)의 산화특성

Figs. 1, 2는 등방성 흑연(IG-11, IG-110, IG-430)의 상온에서 1200°C까지 공기 중 산화량과 산화속도를 나타내

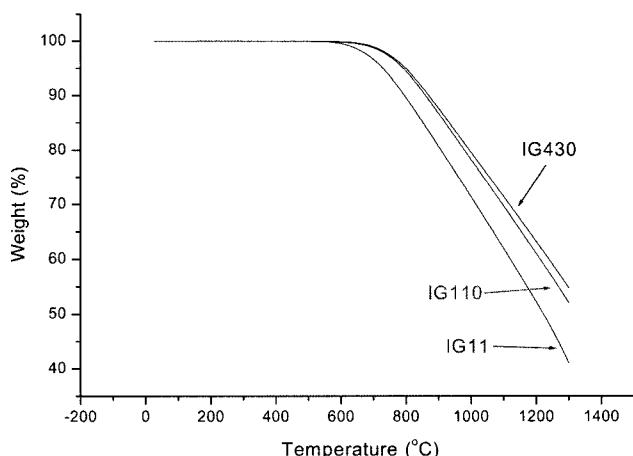


Fig. 1. TG curves of nuclear graphite specimens with different graphite grades as a function of oxidation temperatures.

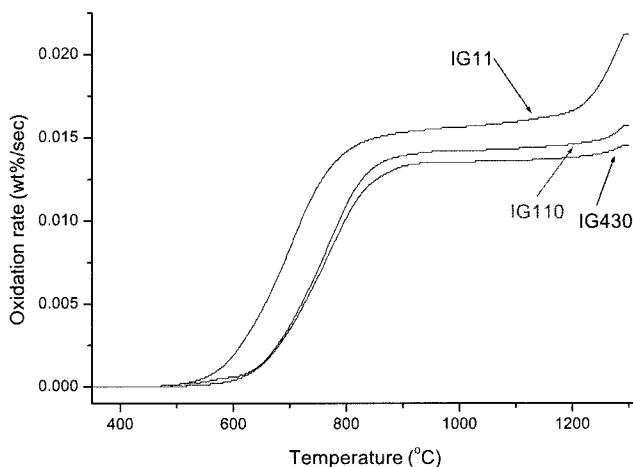


Fig. 2. Oxidation rate of nuclear graphite specimens with different graphite grades as a function of oxidation temperatures.

었다. 온도가 증가함에 따라 산화에 의한 무게감소가 일어났다. IG-11의 경우 산화개시가 500°C부터 시작되어 IG-110과 IG-430에 비해 상대적으로 낮은 온도에서 시작되었다. IG-110과 IG-430의 경우 산화에 의한 무게감소경향이 비슷하게 나타나나 IG-430의 산화가 더디게 나타났다. 그리고 산화속도의 경우 IG-11의 산화속도가 확연하게 빨랐고 IG-110과 IG-430의 산화속도는 상대적으로 느리게 나타났다. 그리고 산화에 의한 무게감소그래프와 같이 IG-430가 IG-110에 비해 상대적으로 산화가 더디게 진행이 되었다. 그리고 3개 시험편 모두에서 500~600°C 부근에서는 산화가 더디게 일어나다가 700~900°C 부근에서 산화속도가 급격히 증가하고 1000°C 이상에서는 일정한 산화속도를 나타내고 있다. 이는 Fuller, Xiawei 등이 언급한 500~600°C 부근, 700~900°C 부근, 1000°C 이상의 3개 산화영역으로 각각 화학반응, 확산반응, 표면반응에 해당한

것이다.⁷⁾ 화학반응 영역인 500~600°C에서는 불순물, 결함, 촉매작용 등에 의해 산화가 일어나 시험편의 표면 및 내부에서 산화가 동시에 일어나고, 확산반응 영역인 700~900°C에서는 공기가 표면에서 내부로 확산되어 들어가면서 산화가 일어나 표면의 산화가 내부의 산화보다 상대적으로 크게 일어난다. 그리고 표면반응 영역인 1000°C 이상에서는 공기 중 산소와 탄소간의 반응이 매우 빨라 산화가 시험편 표면에 집중되어 일어난다. 여기서 IG-110은 IG-11과 동일한 공정으로 제조되어 미세조직이 같은 재료이나 고순도화공정을 거치면서 불순물이 200배 이상 적게 제거된 재료이다. 그리고 IG-430은 이들 두 재료보다 좀 더 높은 압력에서 제조되어 조직이 치밀하고 기계적 강도가 높은 재료이다. 또한 고순도화공정을 거쳐 불순물의 농도가 낮다. 따라서 산화반응을 거치면서 이들 재료의 특성이 반영되어 불순물이 상대적으로 많은 시험편인 IG-11은 산화에 가장 취약했고 불순물의 농도가 낮은 IG-110, IG-430이 상대적으로 산화에 잘 견디었다. 그리고 IG-430은 자체의 치밀한 미세조직으로 산화에 가장 잘 견디어 산화가 더디게 일어났다. Fig. 3은 등방성 흑연의 등급별 활성화에너지를 나타내었다. IG-11의 흑연시편이 3개 산화영역에서 활성화에너지가 낮았다. 그리고 IG-110, IG-430에 비해 표면반응영역이 대략 100°C정도 낮은 온도인 749°C부터 나타났다. IG-110의 활성화에너지를 변곡점으로 구분할 경우 IG-11과 IG-430에 나타나지 않았던 603~663°C 부근에서 활성화에너지가 낮은 영역이 짧게 나타나고 있다. IG-110은 IG-11을 고순도화한 재료로서 고순도화 과정에서 불순물이 빠져 나가면서 남게 되는 미세한 기공이 확산반응과 화학반응 경계에서 일시적으로 산화를 촉진하여 활성화에너지가 낮아진 것으로 판단된다.

3.2. 등방성 흑연(IG-11, IG-110, IG-430)의 산화에 따른 물성변화

Figs. 4, 5, 6은 산화전후 무게변화를 산화율로 표시하여 밀도, 탄성률, 쇼아경도값의 변화를 나타내었다. 산화율이 증가함에 따라 밀도값은 직선적으로 반비례하며 감소하였다. 흑연이 600°C 부근에서 산화될 때는 화학반응에 의해 산화가 진행이 된다. 600°C 부근에서 흑연의 활성화에너지는 상대적으로 높아 산소와 탄소간의 반응이 어려워 산화속도가 낮다. 그리고 산소가 시편표면에 전량 소모되지 않고 내부에 도달함에 따라 시편 내부와 표면에서 동일하게 산화가 일어나 형상의 변화가 동반되지 않는다. 따라서 산화율이 증가하여도 형상변화가 없으므로 밀도값은 산화율에 직선적으로 반비례하여 감소하게 된다. 산화율이 증가함에 따라 탄성률과 쇼아경도값은 지수함수적으로 감소하였다. 이는 Neighbour, Hacker가 연구한 산화율에 따라 압축강도가 지수함수적으로 감소한 결

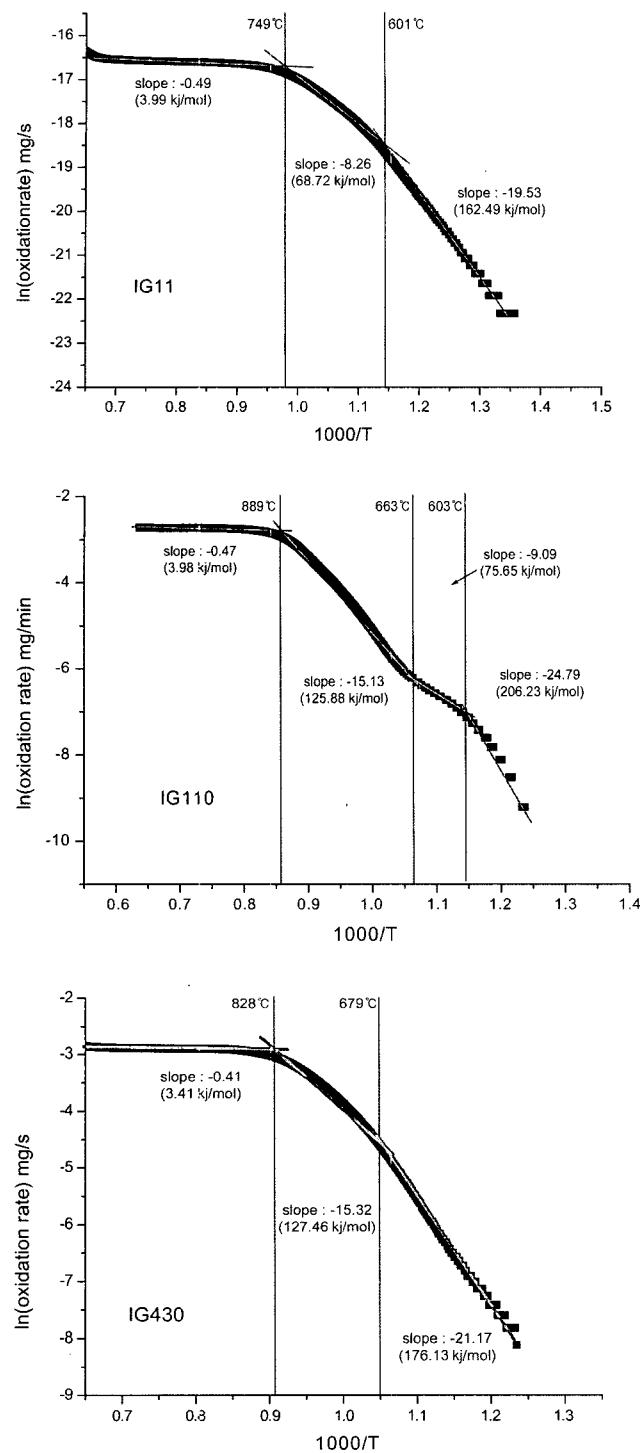


Fig. 3. Activation energy of nuclear graphite specimen as a function of oxidation temperatures.

과와 같은 경향을 보이고 있다.⁵⁾ 탄성률은 산화율 2.5% 부근까지 큰 폭으로 감소가 진행이 되었다. 산화율 2.5% 부근의 탄성률이 IG-11는 28%, IG-110는 15%, IG-430은 13%가 각각 감소되었다. 그리고 쇼아경도값은 산화율 10% 부근까지 큰 폭의 감소가 진행이 되었다. 산화율 10% 부

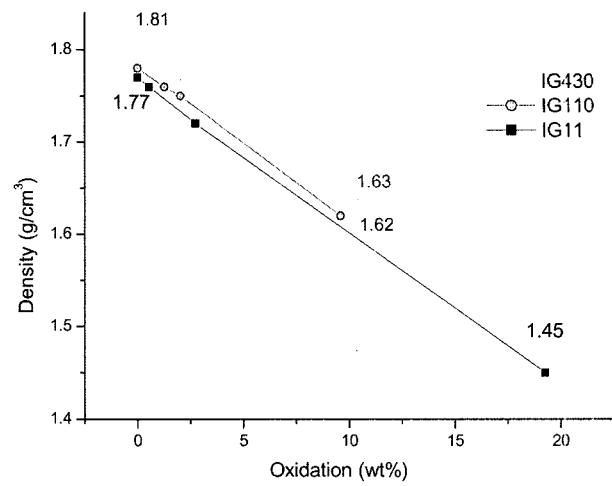


Fig. 4. Density of nuclear graphite specimens with different graphite grades as a function of oxidation weight (wt%).

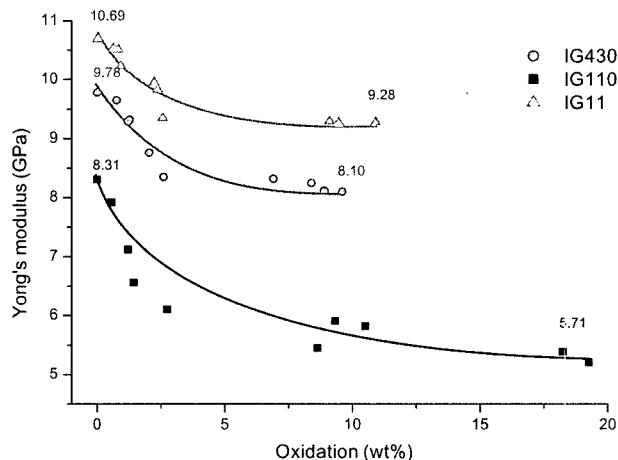


Fig. 5. Young's Modulus of nuclear graphite specimens with different graphite grades as a function of oxidation weight (wt%).

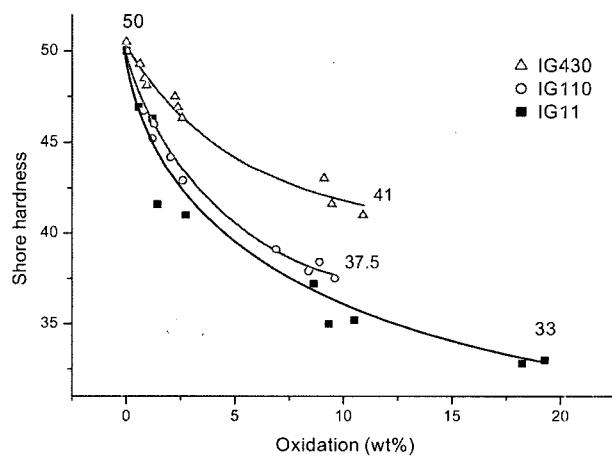


Fig. 6. Shore hardness of nuclear graphite specimens with different graphite grades as a function of oxidation weight (wt%).

근에서 IG-11는 30%, IG-110은 25%, IG-430은 18%가 각각 감소되었다. 이러한 감소는 Knudsen이 제시한 지수 함수식과 일치한 결과를 나타내고 있다.⁵⁾

$$A = A_0 \exp(-bx)$$

여기서 A는 물성치, b는 지수, x는 산화율, b는 재료에 따른 고유상수를 나타낸다.

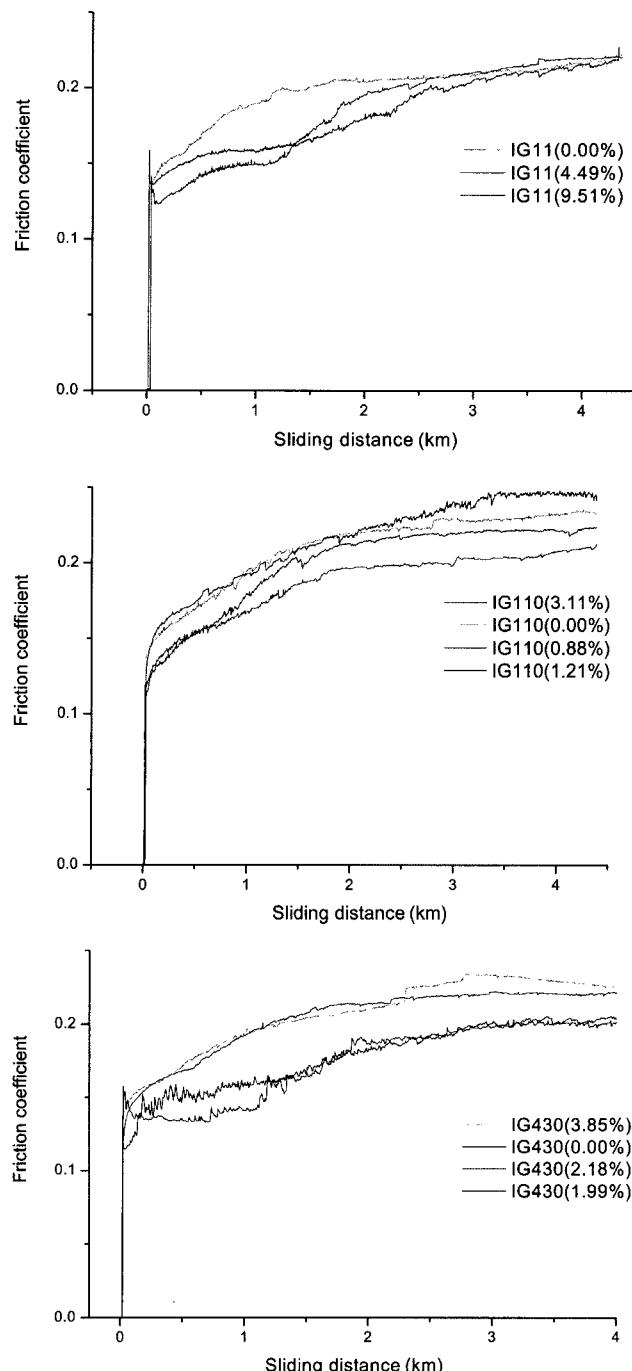


Fig. 7. Friction coefficient of nuclear graphite specimens before and after oxidation.

Figs. 7, 8은 산화율에 따른 마찰거동을 마찰계수변화를 통해 관찰하였다. 마찰계수는 마찰이 작되면서 낮은 값을 나타내다가 마찰이 진행되면서 마찰계수의 값이 증가하였다. 이는 마찰에 의해 표면의 흑연입자들이 떨어져 나가면서 표면이 거칠어져 마찰계수가 증가하는 것으로 판단된다. 그리고 산화율이 작을 때는 전반적으로 마찰계수 값이 낮아졌고 산화율이 증가함에 따라 마찰계수값이 증가하였다. 이는 산화에 의해 시편조직이 물리적 적은 산화량에서는 마찰시 잘 부서져 마찰계수가 낮아 졌고 산화량이 증가하면 시편조직이 심하게 손상되어 마찰시 뜯김과 과임현상이 발생하여 마찰거동이 불안정하여 오히려 마찰계수값을 상승시킨 것으로 판단된다. 마찰후 시편 표면의 광학현미경사진에서 산화전 마찰표면은 전반적으로 균일하게 마찰이 이루어졌음을 확인할 수 있다. 그리고 산화후 시편의 마찰표면은 산화점(oxidation pit)이 보이는 등 손상된 조직을 관찰할 수 있다. IG-11의 마찰면의 사진에서는 IG-110과 IG-430에 비해 산화점이 매우 크게 나타났다. 이는 산화가 600°C 부근에서 이루어져 화학 반응에 의해 산화가 진행이 되기 때문에 시편이 가지고 있는 불순물 등에 의해 산화가 촉진되기 때문이다.⁸⁾ 따라

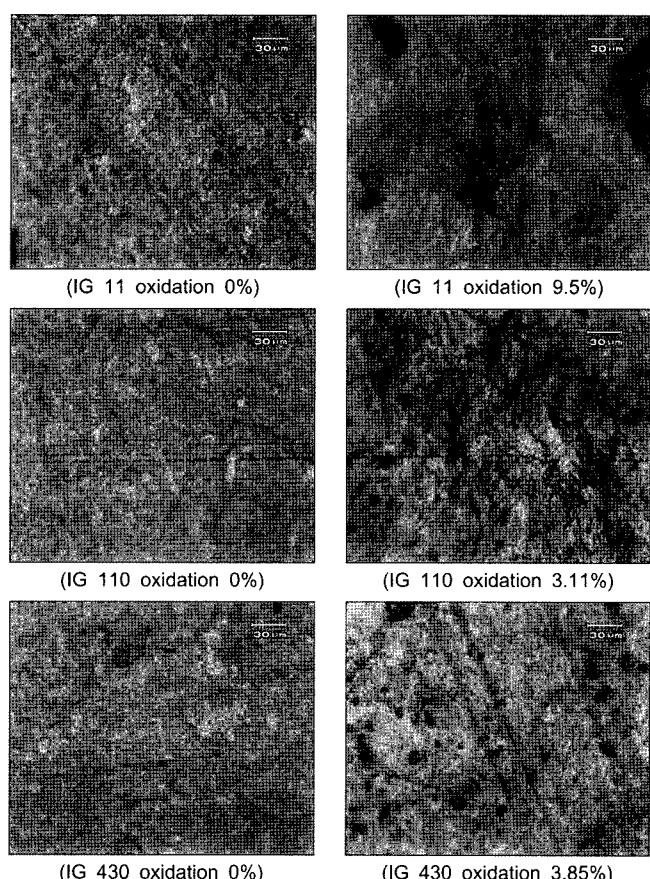


Fig. 8. Wear surface of nuclear graphite specimens before and after oxidation.

서 분솔물이 상대적으로 높은 IG-11의 산화가 심하게 진행된 결과이다.

4. 결 론

IG-11의 산화개시가 IG-110과 IG-430에 비해 상대적으로 낮은 온도에서 시작되었고 IG-11의 산화속도가 가장 빨랐고 IG-110과 IG-430의 산화속도는 상대적으로 느리게 나타났다. IG-11의 흑연시편이 3개 산화영역에서 활성화에너지가 가장 낮았고 IG-110, IG-430에 비해 표면반응영역이 대략 100°C정도 낮은 온도인 749°C부터 나타났다. IG-110는 603~663°C 부근에서 활성화에너지가 낮은 영역이 일시적으로 나타났다.

산화율이 증가함에 따라 밀도값은 직선적으로 반비례하며 감소하였다. 이는 흑연이 600°C 부근에서 내부와 표면에서 동일하게 산화가 일어나 형상의 변화가 동반되지 않기 때문이다. 산화율이 증가함에 따라 탄성률과 쇼아경도값은 지수함수적으로 감소하였다. 이는 Neighbour, Hacker가 연구한 산화율에 따라 압축강도가 지수함수적으로 감소한 결과와 같은 경향이며, 탄성률은 산화율 2.5% 부근까지 큰 폭으로 감소가 진행이 되었고 쇼아경도값은 산화율 10% 부근까지 큰 폭의 감소가 진행이 되었다. 이러한 감소는 Knudsen이 제시한 지수함수식과 일치한 결과를 나타내고 있다.

산화율이 작을 때는 전반적으로 마찰계수값이 낮아졌고 산화율이 증가함에 따라 마찰계수값이 증가하였다. 산화전 마찰표면은 전반적으로 균일하게 마찰이 이루어졌

으나 산화후 마찰표면은 산화점(oxidation pit)이 보이는 등 손상된 조직을 관찰할 수 있다. IG-11의 마찰면의 사진에서는 IG-110과 IG-430에 비해 산화점이 매우 크게 나타났다.

REFERENCES

1. B. C. Mitchell, J. Smart, S. L. Fok, and B. J. Marsden, "The Mechanical Testing of Nuclear Graphite," *J. Nuclear Mater.*, **322** 126-37 (2003).
2. A. Kurumada, T. Oku, K. Harada, K. Kawamata, S. Sato, T. Hiraoka, and B. McEaney, "Effects of Burn-Off on Thermal Shock Resistances of Nuclear Carbon Materials," *Carbon*, **35** [8] 1157-65 (1997).
3. L. Xiaowei, R. Jean-Charles, and Y. Suyuan, "Effect of Temperature on Graphite Oxidation Behavior," *Nuclear Engineering and Design*, **227** 273-80 (2004).
4. T. Chunhe and G. Jie, "Improvement in Oxidation Resistance of the Nuclear Graphite by Reaction-Coated SiC Coating," *J. Nuclear Mater.*, **224** 103-08 (1995).
5. G. B. Neighbour and P. J. Hacker, "The Variation of Compressive Strength of AGR Moderator Graphite with Increasing Thermal Weight Loss," *Mater. Lett.*, **51** 307-14 (2001).
6. ASTM C 1179-91.
7. E. L. Fuller and J. M. Okoh, "Kinetics and Mechanism of the Reaction of Air with Nuclear Grade Graphite: IG-110," *J. Nuclear Mater.*, **240** 241-50 (1997).
8. R. Moormann, H. K. Hinssen, and K. Kuhn, "Oxidation Behaviour of an HTR Fuel Element Matrix Graphite in Oxygen Compared to a Standard Nuclear Graphite," *Nuclear Engineering and Design*, **227** 281-84 (2004).