Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 43, No. 10, pp. 613~618, 2006.

Oxidation Behavior of Nuclear Graphite(IG110) with Surface Roughness

Kwang-Youn Cho,† Kyong-Ja Kim, Yun-Soo Lim,* 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 August 9, 2006; Accepted October 4, 2006)

표면조도에 따른 원자로급 흑연(IG110)의 산화거동

조광연† · 김경자 · 임연수* · 지세환**
요업기술원 나노소재팀
*명지대학교 신소재공학과
**원자력연구소 원자력수소사업추진반
(2006년 8월 9일 접수; 2006년 10월 4일 승인)

ABSTRACT

Graphite is suitable materials as a moderator, reflector, and supporter of a nuclear reactor because of high tolerance to the high temperature and neutron irradiations. Because graphite is so weak to the oxidation, its oxidation study is essentially demanded for the operation and design of the nuclear reactor. This work focuses on the effect of the surface oxidation of graphite according to the surface treatment. With thermogravimeter (TG), oxidation characteristics of the isotropic graphite are measured at the three temperature areas, and oxidation ratio and amounts are estimated as changing the surface roughness. Furthermore, the polished graphite surface produced from the surface treatment is investigated with the Raman spectroscopic study. Oxidation behaviors of the surface are also evaluated as elimination the polished layer by washing with strong sonication

Key words **: *Graphite, Oxidation, Nuclear, Surface roughness***

1. 서 론

전세계적으로 화석원료의 고갈에 대비한 수소생산용 원자로건설에 대한 관심이 높아지고 있다. 원자로를 이용한 수소생산은 고온으로 수증기를 가열하여 열분해를 통해 수소를 생산하는 방식으로 기존 원자로가 발생하는 800°C 보다 높은 1000°C 부근의 온도를 요구하고 있어 고온가스냉각반응로에 대한 다양한 형태의 원자로가 거론이 되고 있다. 따라서 이에 적합한 새로운 개념의 원자로에 대한 연구가 진행되고 있으며 원자로 사용 재료에 대한 연구도 진행되고 있다. 고온가스냉각반응로에 사용되는 재료는 고온물성과 중성자에 안정한 재료가 요구되며 흑연은 이에 해당하는 재료로 원자로 내부와 지지체 등에 상당량이 사용이 예상된다. 흑연은 핵분열시 발생하는 중성자에 견디는 능력이 여타 재료에 비해 매우 탁월하고 반응속도를 늦춰주는 감속재, 그리고 중성자를 내부로 제한하는 반사체로 매우 효과적인 재료이다.[1] 그리고 고온강도 및 열적특성이 우수하여 원자로 내 중앙 지지체 등 원자로 여러 부위에 흑연재가 사용되고 있다. 하지만 흑연은 공기 중에서 450°C부터 산화가 일어나 산화에 매우 취약한 단점을 가지고 있어 원자로의 안전설계와 가동안정성 보장을 위해서는 흑연재의 산화관련 실험과 측정자료는 반드시 확보되어야 한다. 흑연의 산화는 가스상반응과 표면반응 그리고 기타반응 등 여러 형태로 일어나는데 대부분의 산화는 흑연의 표면반응에 해당이 된다. Kawakami[2] 등에 의하면 흑연은 온도영역에 따라 600°C 부근의 chemical regime, 700~900°C 부근의 in-pore chemical regime, 그리고 1000°C 이상의 mass trasfer controled regime으로 구분되어 산화가 일어난다고 보고하고 있으며 chemical regime의 산화는 흑연블럭 표면과 내부의 산화가 동시에 일어나고 in-pore chemical regime에서 산화는 표면부근이 내부의 산화보다 활발이 일어나며 mass trasfer controled regime은 대부분의 산화가 표면에서 일어난다고 보고하고 있다. 흑연산화 원리는 원자로의 가동 중에 흑연이 노출되는 온도영역에 해당이 되어 원자로의 안전성과 직접관련이 있어 흑연교체 수명결정시 중요한 고려인자가 된다. 흑연의 교체수명에 영향을 미치는 또다른 인자는 중성자 조사에 따른 흑연의 수축과 팽창특성이다.[3] 흑연은 중성자를 받

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

으면 수축하기 시작하다가 다시 팽창하기 시작한다. 흑연이 팽창하기 시작하면 원자로 구조체에 응력을 발생으로 원자로 전체에 crack 발생을 유발할 수 있어 팽창하려는 시점까지를 흑연의 수명으로 정하고 교체하고 있다. 따라서 원자로에 사용되는 흑연은 대부분 적재와 제거가 편리한 육각기둥 형태로 매우 정교하게 가공이 되고 있다.

본 연구는 원자로에 흑연블럭의 정교한 적재를 위해 가공되는 흑연블럭의 표면상태가 흑연산화에 어떤 영향을 미치는지 평가하고자 한다. 원자로에 사용되는 일본 도요탄소사의 등방성 흑연 IG-110에 대한 표면연마에 따른 표면조도, raman 분석을 통한 표면결정상태 관찰하고, 표면상태가 산화속도에 미치는 영향과 산화원리를 평가하였다. 그리고 초음파 세척을 통해 표면의 연마층 제거를 통한 표면 손상층의 회복을 관찰하고 이에 따라 산화에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1. IG-110 흑연의 특성

본 연구에서 사용된 시편은 원자로에 사용되는 도요탄소사의 등방성흑연(IG-110)이다. 흑연의 특성은 아래 Table 1에 나타내었다. 등방성흑연 IG-110은 CIP 방법을 제조하였으며, 겉보기 밀도는 1.75 g/cm^{3}이고, 탄성률 9.6 GPa, 3점 굽힘강도 48.6 MPa, 압축강도 70.5 MPa이다. 또한 불순물이 약 <20 ppm정도이고, 평균입경이 10 μm인 매우 미세한 입경을 가지는 흑연이다.

2.2. 원자로급 흑연의 산화조건

2.2.1 산화조건

IG-110의 산화시험은 Mettler Toledo사의 SDTA 851e를 사용하여 산화에 의한 무게감량을 관찰함으로써 산화량(%)과 산화속도(wt%/min)를 측정하였다. 산화원리에 따라 600, 800, 1000°C에서 유지시간을 달리하면서 실험하였고[5] 목적한 온도에 이르기까지는 순도 99.99% 질소가스를 주입하여 산화가 일어나지 않도록 하였다. 산화시험에 사용한 반응가스는 dry air이며 유속 40 ml/min로 시험편이 담긴 열중량분석기(TG)에 주입하였다.

Table 1. Properties of Nuclear Graphite IG-110

Property	Value
Bulk density (g/cm^3)	1.75
Young's modulus (GPa)	9.6
Flexural strength (MPa)	48.6
Compressive strength (MPa)	70.5
Impurity (ppm)	<20
Ave. grain size (μm)	10

2.2.2. 흑연시험편의 표면가공

표면가공정도에 따른 산화양상을 확인하기 위해 시험편을 6×6×6 mm로 제조한 등방성흑연(평균 조도 1.4 μm)을 1000번 연마제로 평균 조도 0.2 μm가 되도록 연마하였다. 시험편 연마시 오염을 최대한 방지하기 위해 접착제와 냉각오일 및 냉각수 사용을 배제하였다. 연마후 시험편 표면에 부착된 연마파편들을 제거하기 위해 3 M사 스카치테이프를 3회 부착-탈착을 반복하였다. 표면연마시 연마에 의해 손상된 층이 산화에 미치는 영향을 파악하기 위해 8000 MHz의 초음파세척기로 증류수에 사용하여 1 min, 30 min간 세척하여 연마에 의한 손상된 층이 제거된 시험편을 각각 준비하였다.

2.2.3. 흑연의 표면관찰

연마가공된 흑연표면은 미국 Esterline FEDERAL사 Surfananalyser 5000를 사용하여 선반가공후, 1000번 연마제에 의한 연마가공후, 초음파세척에 의한 손상층 제거후 표면조도를 측정하였다. 또한 연마가공에 의한 표면상태는 프랑스 Jobin-Yvon사 LabRam HR(High Resolution)를 사용하여 D-peak(disorder peak) 1350 cm^{-1}과 흑연피크인 G-peak(graphite peak) 1590 cm^{-1}를 관찰하였다. 또한 흑연 산화실험 후 산화전후 흑연의 표면 미세구조를 관찰하기 위해 Scanning Electron Microscope(SEM, TAPCON사 SM300)를 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 등방성 흑연(IG-110) 산화특성

Figs. 1~3은 초기 선반가공된 평균조도 1.4 μm, 최대 조도 17.05 μm값을 갖는 등방성 흑연(IG-110)의 공기중 산화에 의한 무게감소, 산화속도 및 CO_2 발생량을 나타내었다. 산화개시온도는 500°C 부근에서 나타나면서 산화가 일어났고 700°C 부근에서 본격적으로 산화가 일어났다. 산

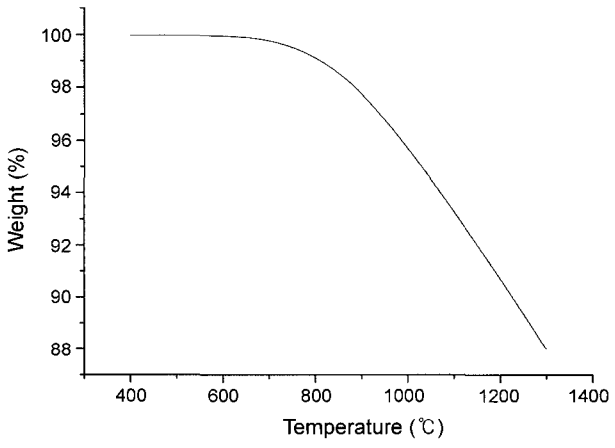

Fig. 1. TG curves of nuclear graphite specimen as a function of temperature.

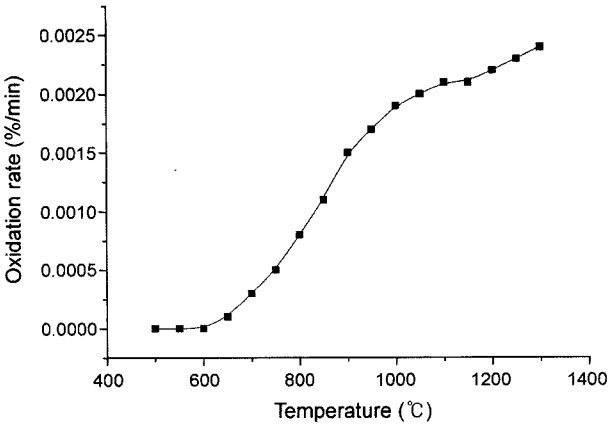

Fig. 2. Oxidation rate (%/min) of nuclear graphite specimen as a function of temperature.

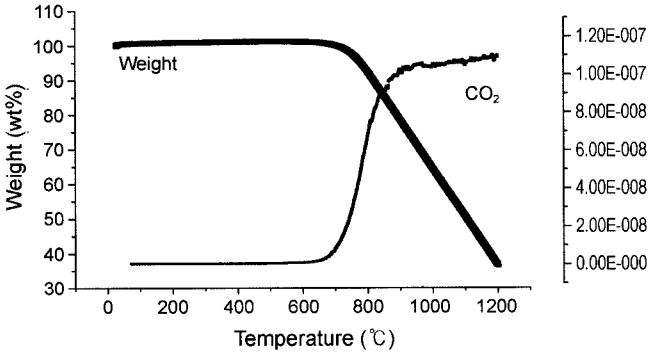

Fig. 3. TG curves and CO_2 concentration of nuclear graphite specimen as a function of temperature.

화속도는 500~600°C 부근, 700~900°C 부근, 1000°C이상으로 나뉘어 특징적인 산화양상을 보이고 있다. 500~600°C 부근에서 낮은 산화속도를 나타내고 700~900°C 부근에서 산화속도가 온도에 비례하며 증가하였다. 그리고 1000°C 이상에서는 높은 산화속도를 나타내었지만 산화속도 증가는 없었다. 이는 Fuller, Xiawei 등[4,6]이 언급한 500~600°C 부근에서 주로 흑연재의 결함, 불순물에 주로 영향을 받으며 표면과 시편내부에서 동시에 산화가 일어나는 chemical regime과 700~900°C 부근에서 표면에 산화속도가 크고 내부의 산화속도가 작게 나타나며 온도가 증가할 수록 표면에 편중되어 산화가 일어나는 in-pore diffusion controled regime, 그리고 1000°C 이상에서 시험편 표면에서 대부분의 산화가 일어나는 mass trasfer controled regime의 3개 산화영역과 동일한 산화경향을 나타내는 것이다. CO_2 발생량 또한 3개 산화영역과 같은 경향으로 산화온도에 비례하여 증가하였다.

3.2. 등방성 흑연(IG-110)의 표면가공에 따른 산화특성

Fig. 4는 시험편 가공에 따른 표면조도를 측정한 결과

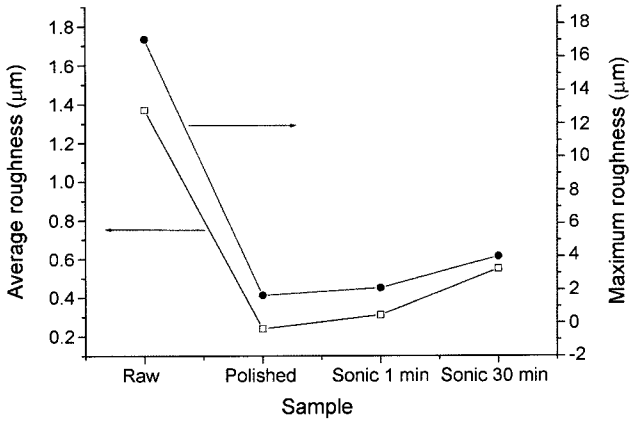

Fig. 4. Roughness of nuclear graphite specimen as a function of surface treatment.

이다. 초기 가공된 등방성 흑연의 표면조도는 평균 1.4 μm를 나타내고 최대 조도는 17.05 μm를 나타내었고 1000번 연마제에 의한 연마 후 조도는 평균 0.2 μm를 나타내었고 최대 조도는 1.65 μm로 작아졌다. 연마된 시험편의 연마층 제거를 위해 증류수 속에서 1분간, 30분간 초음파 세척하였다. 1분간 세척 후 조도는 평균 0.31 μm를 나타내고 최대 조도는 2.1 μm를 나타내어 다시 표면이 거칠어졌다. 그리고 30분간 초음파 세척 후 조도는 평균 0.55 μm, 최대 조도 4 μm를 나타내어 표면이 조금 더 거칠어졌다. 초음파 세척 후 표면조도가 거칠어진 것은 초음파에 의해 연마층의 약한 부위들이 떨어져 나가면서 표면이 거칠어진 것으로 판단된다. Fig. 5는 연마가공된 시험편과 연마가공되지 않는 시험편의 표면상태에 따른 산화양상을 관찰하기 위해 600, 800, 1000°C에서 각각 2 wt% 산화가 일어날 때까지 무게감소를 측정하였다. 600°C에서 실시한 산화시험은 표면조도가 낮은 시험편이 연마가공하지 않는 흑연시험편보다 산화가 빨리 진행이 되었다. 800°C에서 실시한 산화시험의 경우 표면조도가 낮은 시험편의 산화가 빨리 진행되었지만 그 차이는 극히 작았다. 1000°C에서 실시한 산화시험은 연마가공에 따른 표면조도에 상관없이 산화는 동일한 속도로 진행이 되었다. 흑연산화는 1000°C 부근에서 진행되는 산화는 mass trasfer controled regime으로 표면반응에 해당되어 표면조도에 따라 차이가 많이 나고 600°C 부근에서 진행되는 산화는 chemical regime에 해당되어 표면과 내부에서 동시에 산화가 진행되어 표면조도에 영향을 받지 않을 것으로 예측하였으나 결과는 상반되게 나타났다. Fig. 6은 연마가공된 시험편과 연마가공되지 않은 시험편의 산화 후 표면사진이다. 표면연마된 시험편의 산화된 표면은 균일하게 산화가 일어나고 있고 표면연마되지 않은 시험편은 피치바인더 산화가 확연하게 일어나 산화가 상대적으로 적은 충진제 코크스와 대조를 이루었다. 동일

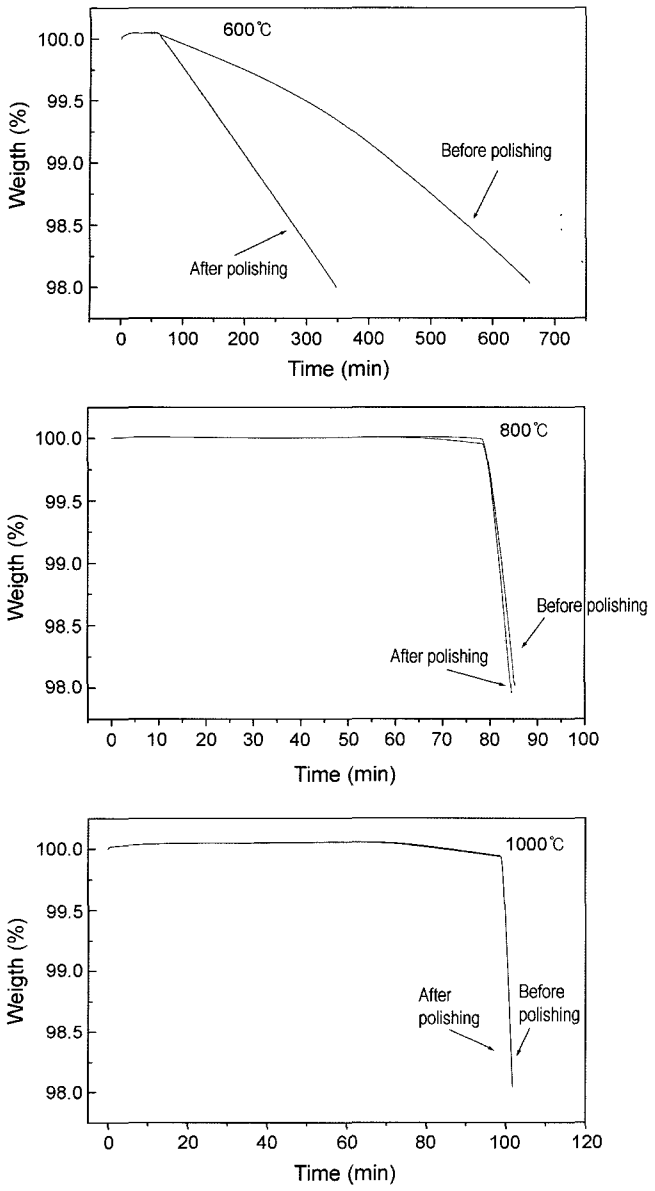

Fig. 5. TG curves of nuclear graphite specimen as a function of time (min).

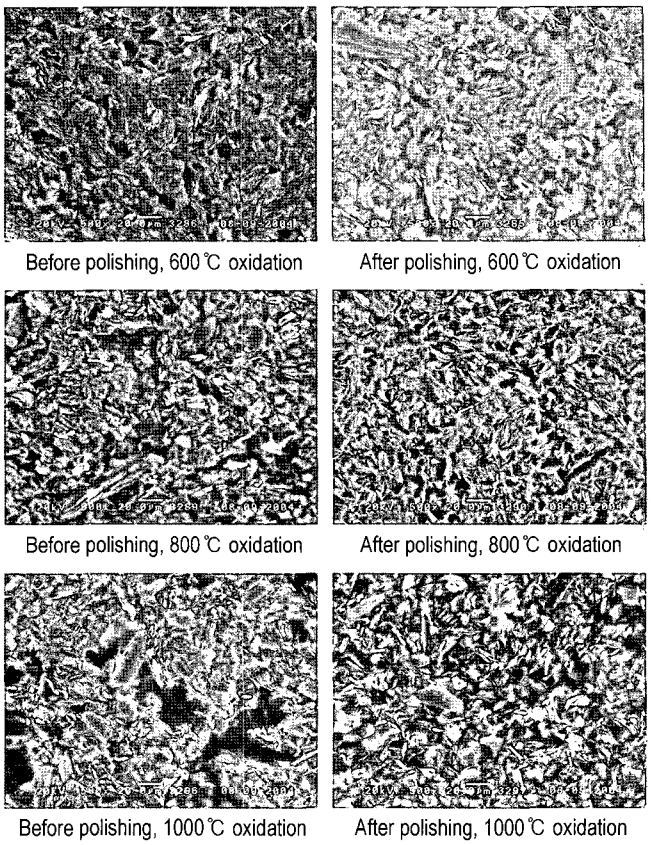

Fig. 6. SEM of nuclear graphite surface after oxidation test.

한 2 wt%산화된 표면사진이지만 높은 온도에서 산화된 시험편의 표면산화가 심하게 진행이 되어 mass trasfer controled regime영역에서 산화가 주로 표면에서 일어남을 확인할 수 있었다.[7]

3.3. 등방성 흑연(IG-110)의 표면층 초음파 세척에 따른 산화특성

Figs. 7, 8은 시험편 표면의 연마가공에 따른 표면결정상태를 확인하기 위해 라만분광법으로 표면분자의 진동을 관찰하였다. 선반가공으로 제조된 평균 표면조도 1.37 μm인 시험편은 흑연결정을 의미하는 G-peak의 세기가 선명하게 나타나고, 무질서하게 손상된 결정을 나타내는 D-peak의 세기가 작게 나타나고 있다. 이때 D/G는 0.27값을 보이고 있다. 연마가공에 의해 평균 표면조도가 0.24 μm인 시험편은 D-peak의 세기가 G-peak 만큼이나 세어져 D/G값이 1을 나타내고 있다. 이는 연마가공에 의해 표면조도가 0.24 μm로 작아졌으나 연마층이 손상을 입어 무정형으로 바뀌었다는 것을 의미한다. 초음파 세척을 1분간 행하여 평균 표면조도 0.31 μm로 조금 상승한 시험편의 경우 D-paek 세기가 작아져 D/G값이 0.8을 나타내고 있다. 초음파세척을 30분간 행한 시험편의 경우 평균 표면조도가 0.55 μm로 상승했고 D-peak의 세기는 낮아져 D/G값이 0.23을 나타내었다. 이는 초음파 세척을 통해 시험편 표면의 손상된 연마층의 흑연결정들이 제거되면서 시험편 표면이 결정층으로 회복되었다는 증가가 된다. Fig. 9는 초음파세척을 통해 연마층을 제거한 시험편의 600°C 산화시험 결과이다. 초음파 세척을 통해 표면의 연마층이 제거된 시험편이 연마가공 되어 표면조도가 낮은 시험편보다 산화가 더디게 일어났다. 또한 Fig. 10의 산화속도 관찰에서도 표면연마층이 제거된 시험편의 산화속도가 상대적으로 낮아 같은 결과를 보이고 있다. 이는 공기와 접촉면적이 작은데도 표면조도가 낮은 시험편의 산화가 빨리 일어난 것으로 600°C 부근에서의 산화는 chemical reac-

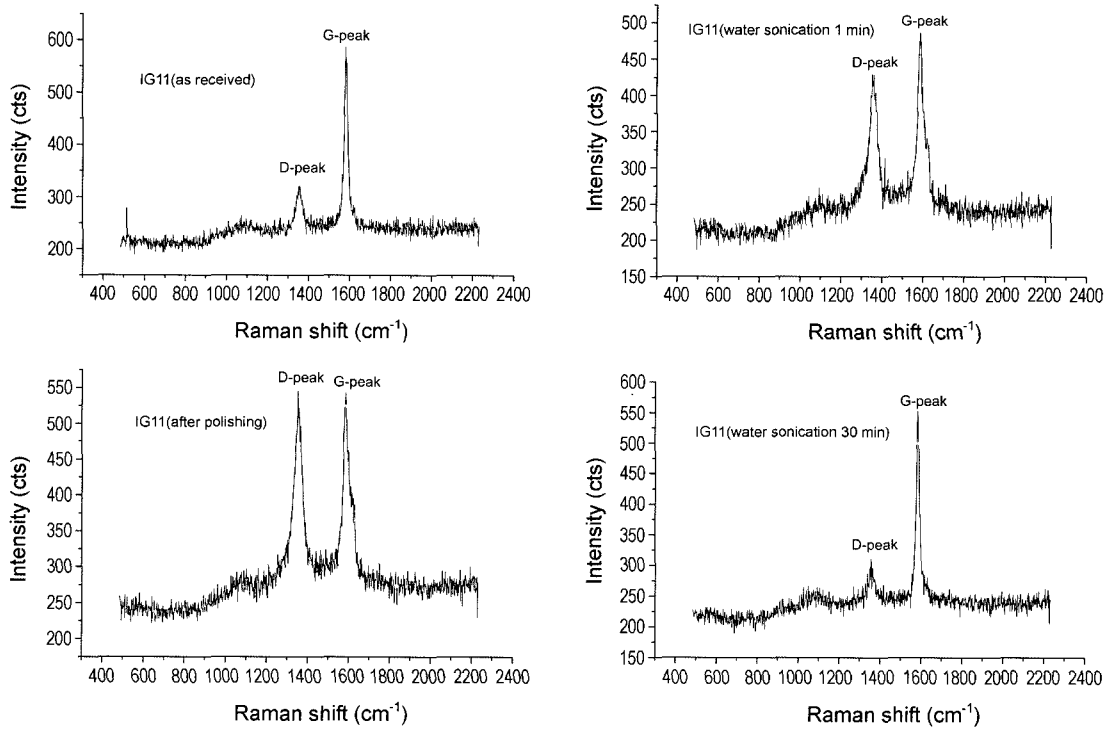

Fig. 7. Raman curves of nuclear graphite as a function of surface condition.

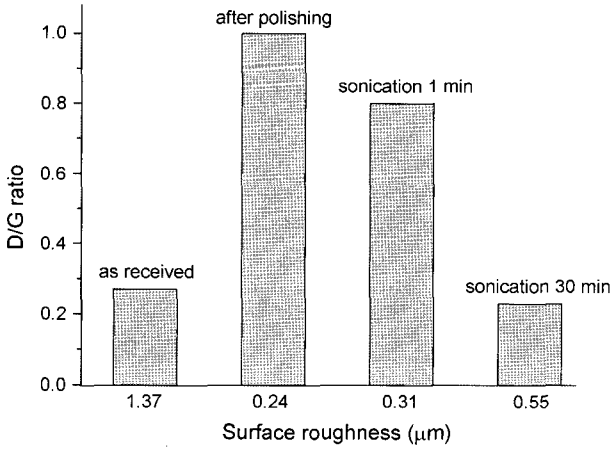

Fig. 8. D/G ratio of nuclear graphite specimen as a function of surface treatment.

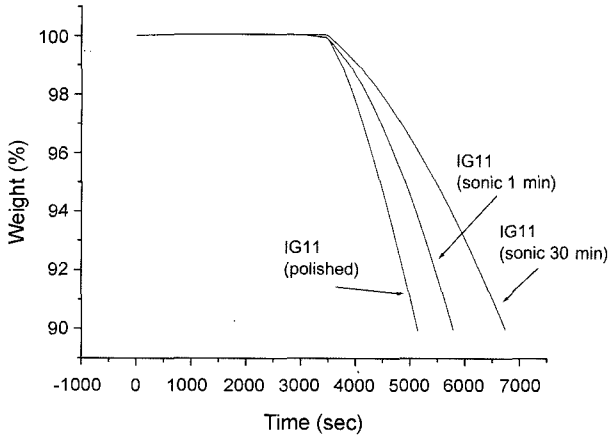

Fig. 9. TG of nuclear graphite specimen as a function of surface treatment.

tion으로 산소와 접촉면적의 크기보다는 시험편의 결함, 분순물, 결정상태 등에 의한 영향이 지배적이어서 표면조도가 낮은 즉, 연마로 표면이 손상된 시험편이 산화가 빨리 일어난 것으로 판단된다. 따라서 등방성흑연의 실제 적용을 위한 가공은 1000번 연마제와 같이 정밀한 가공은 곤란하며 선반가공정도로 멈추어야 할 것이다. 정밀한 치수로 가공이 필요하다면 연마제에 의해 가공후 초음파 세척을 통해 표면의 손상된 연마층을 제거해야 할 것이다.

4. 결 론

등방성 흑연(IG-110)이 공기중 산화에서 500°C 부근에서 산화개시온도가 나타났고 500~600°C 부근, 700~900°C 부근, 1000°C 이상의 3개 영역으로 산화양상이 달리 나타났다. 3개 산화영역은 각각 chemical regime, in-pore diffusion controled regime, mass trasfer controled regime을 나타내고 있으며 CO_2 발생량에서도 3개 산화영역을 확인할 수 있었다.

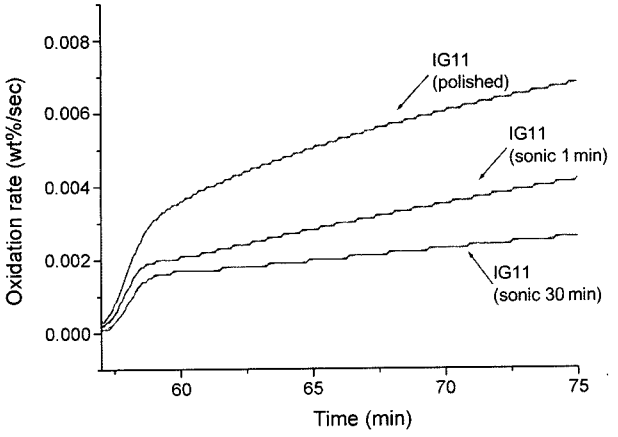

Fig. 10. Oxidation rate of nuclear graphite specimen as a function of surface treatment.

600°C에서 실시한 산화시험은 표면조도가 낮은 시험편이 연마가공하지 않는 흑연시험편보다 산화가 빨리 진행이 되었다. 800°C에서 실시한 산화시험의 경우 표면조도가 낮은 시험편의 산화가 빨리 진행되었지만 그 차이는 극히 작았다. 1000°C에서 실시한 산화시험은 연마가공에 따른 표면조도에 상관없이 산화는 동일한 속도로 진행이 되었다. 1000°C 부근에서 산화된 시험편의 표면산화가 심하게 진행이 되어 mass trasfer controled regime 영역의 산화는 주로 표면에서 일어남을 확인할 수 있었다.

초음파 세척을 통해 평균 표면조도가 높아졌으나 D/G 값이 낮아져 초음파세척을 통해 손상된 표면층이 제거되었음을 확인하였다. 초음파 세척을 통해 손상된 연마층이 제거되면서 산화속도는 더디게 일어나 손상된 표면층이 회복되었음을 확인하였다. 따라서 등방성흑연의 정밀가공을 위해 경면연마는 표면층을 손상시켜 산화를 촉진시킬 수 있으며 정밀가공을 위해 경면연마가 필요할 경우 가공 후 초음파 세척을 통해 표면의 손상된 연마층을 제거해야 할 것이다.

REFERENCES

1. K. L. Hopkinson, B. J. Marsden, G. Dundulis, V. Kopustinskas, M. Liaukonis, J. Augutis, and E. Uspuras, "Prediction of Fuel Channel-Grapite Gas-Gap Behaviour in RBMK Reactors," *Nuclear Engineering and Design*, **223** 117-32 (2003).
2. H. Kawakami, "Air Oxidation Behavior of Carbon and Graphite Materials," *Tanso*, **124** 26-33 (1986).
3. 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).
4. 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).
5. L. Xiaowei, R. J. Charles, and Y. Suyuan, "Effect of Temperature on Graphite Oxidation Behavior," *Nuclear Engineering and Design*, **227** 273-80 (2004).
6. 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).
7. 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).