

Specimen Geometry Effects on Oxidation Behavior of Nuclear Graphite

Kwang-Youn Cho[◆], Kyung-Ja Kim, Yun-Soo Lim¹, Yun-Joong Chung¹ and Se-Hwan Chi²

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

¹Department of Ceramic Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

²Department of Nuclear Hydrogen Project, KAERI, Daejeon 305-353, Korea

[◆]e-mail: kycho@kicet.re.kr

(Received July 3, 2006; Accepted September 18, 2006)

Abstract

Graphite has hexagonal closed packing structure with two bonding characteristics of van der Waals bonding between the carbon layers at c axis, and covalent bonding in the carbon layer at a and b axis. Graphite has high tolerant to the extreme conditions of high temperature and neutron irradiations rather than any other materials of metals and ceramics. However, carbon elements easily react with oxygen at as low as 400C. Considering the increasing production of today of hydrogen and electricity with a nuclear reactor, study of oxidation characteristics of graphite is very important, and essential for the life evaluation and design of the nuclear reactor. Since the oxidation behaviors of graphite are dependent on the shapes of testing specimen, critical care is required for evaluation of nuclear reactor graphite materials. In this work, oxidation rate and amounts of the isotropic graphite (IG-110, Toyo Carbon), currently being used for the Koran nuclear reactor, are investigated at various temperature. Oxidation process or principle of graphite was figured out by measuring the oxidation rate, and relation between oxidation rate and sample shape are understood. In the oxidation process, shape effect of volume, surface area, and surface to volume ratio are investigated at 600°C, based on the sample of ASTM C 1179-91.

Keywords : Oxidation, Nuclear, Geometry, Thermal Gravimetry, Chemical Reaction

1. 서 론

흑연은 c축 방향으로 van der Waals 결합, a 및 b축 방향으로 공유결합력을 하고 있는 방향족 망면이 겹쳐진 구조를 하고 있는 이방성 구조이다. 결합력이 약한 c축 방향으로 쉽게 미끄러져 자기윤활성을 띠고, 결합력이 강한 a 및 b축 방향으로 전기전도도와 열전도도가 높다. 따라서 흑연은 축방향에 따라 특성이 다른 이방성이 큰 독특한 구조를 가지고 있다. 그리고 흑연은 구성원소가 탄소 단일원소로 되어 있으며 화학적으로 매우 안정되어 있어 내부식성이 우수하다. 흑연의 이러한 독특한 특성은 전기전자, 기계, 자동차 및 화학공업에 널리 사용되고 있다. 흑연의 또 다른 독특한 특성은 중성자 조사에 견디는 능력이 여타 금속이나 세라믹에 비해 월등하다 점이다. 현재 원자로는 핵연료를 담고 있는 연료봉을 비롯하여 육각기 등의 감속재나 반사체, 지지체 등에 흑연이 사용되고 있다. 원자로에서 흑연은 800°C 부근의 고온에서 중성자가 조사되는 환경이어서 사용되고 있다. 중성자가 물질에 조사되면 결정을 이루고 있는 원자를 직접 치게 되어 결정격자에서 이탈하고 이웃한 결정격자의 원자를 치게되어 전반적으로 결정을 이루고 있는 원자들의 흐트러지게 된다. 중성자 조사에 약한 물질들은 다시 결정의 모습을 갖추지 못하고 결정이 깨지게 되는데 흑연은 중성자 조사에 의해 결정이 흐트러졌다가 다시 자리를

찾아 결정격자에 위치하는 능력이 탁월하다. 중성자 조사에 반복해서 노출되면 흑연결정도 무너지게 되는데 이 과정에서 수축이 일어난다. 수축되었던 흑연은 중성자 조사가 더 진행이 되면 팽창을 하기 시작하는데 흑연의 팽창은 원자로 내부에 응력을 발생시켜 원자로 안전에 치명적인 손상을 가할 수 있어 흑연의 팽창이 시작되는 시기까지를 흑연의 교체수명으로 정하고 있다. 원자로에 사용되는 흑연의 교체수명 결정은 중성자 조사 이외에 산소와 반응하는 산화를 들 수 있다. 흑연은 구성원소가 탄소(C) 단일물질이므로 열역학적으로 산소 반응하게 되어 있다. 대부분의 원자로는 고온에서 운영되고 있으며, 현재 추진중인 수소생산용 원자로는 운영조건이 1000°C 이상으로 산화에 대한 위험예측 및 안전설계를 위해서는 산화 특성 관찰은 매우 중요하다. 하지만 흑연의 산화에 대한 연구는 그리 활발하지 않다. 흑연의 산화는 450°C에서 1000°C 이상까지 온도영역별로 다른 산화원리를 나타내고 있다고 보고하고[1] 있고 원자로에 사용되는 등방성 흑연에 대한 등급별 산화량과 산화속도가 보고되고 있을 뿐 원자로의 실제 운영조건에 따른 산화연구는 전무하다. 흑연에 대한 산화특성평가는 600°C 부근의 저온에서 산화전후 무게변화를 관찰하여 시편간의 산화량을 비교하는 ASTM C 1179-91[2]에 제시되어 있다. 하지만 ASTM C 1179-91에 의해 구한 산화량은 단순한 산화전후의 무게변화로 크기와 형상이 변하면 산화량이 다르

게 나타나 원자로 설계시 크기별, 형상별 흑연산화에 반영되지 못한다.

본 연구는 국내 원자로에 사용되는 도요탄소의 등방성흑연 IG-110을 온도에 따른 산화량변화와 산화속도를 비교하였다. 온도별, 시간별 산화속도가 어떻게 변하는지 측정하여 산화원리를 확인하고 크기 및 형상이 산화속도변화에 미치는 영향을 규명하였다. 시험편의 형상에 따른 산화특성 변화를 관찰하기 위해 시험편의 크기별로 ASTM C 1179-91에 의거하여 600°C 부근에서 장시간 유지하여 부피, 표면적, 표면적/부피가 산화에 미치는 영향을 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 흑연의 특성

본 연구에서 사용된 시험편은 원자로에 주로 사용되는 등방성 흑연재로서 일본 도요탄소사의 IG-110이다. 등방성흑연(IG-110)은 CIP 성형을 거쳐 제조되어 이방비가 거의 1을 나타내고 있다. 원자로의 감속재, 반사체, 지지체 등에 사용되기 때문에 고순도화를 거쳐 불순물이 <20 ppm이다. 겉보기 밀도는 1.77 g/cm³이고 탄성률은 8.93 GPa, 굴곡강도 37.4 MPa, 쇼아경도 51이다. 원자로급 흑연 IG-110은 평균입경이 10 µm로 매우 미세한 입경을 가지고 있다.

2.2. 흑연의 산화

온도에 따른 산화시험은 Mettler toledo사의 SDTA 851e를 사용하여 산화에 의한 무게감량을 관찰하여 산화량(%)과 산화속도(wt%/min)를 측정하였다. 산화는 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200°C에서 최대 12 시간 유지하여 흑연을 산화시켰다. 공기(dry air)를 40 ml/min로 주입하였다. 흑연시험편의 형상에 따른 산화량과 산화속도 변화를 관찰하고자, ASTM C 1179-91의 산화시험절차에 따라 Muffle Furnace를 사용하여 흑연의 형상변화가 없는 600°C에서 공기 중 12 시간 유지하여 산화하였다[2]. 이때 시험편은 원기둥 형상으로 지름과 높이를 같이 하였다. 시험편의 지름 1 mm, 4 mm, 6 mm, 10 mm 및 60 mm 5종의 시험편을 각 5회씩 산화시켜 산화량 및 산화속도를 시험편의 부피, 표면적, 표면적/부피로 그래프를 그려 형

Table 1. Properties of nuclear graphite (IG-110)

Properties	IG-110
Bulk Density (g/cm ³)	1.76
Young's Modulus (GPa)	8.93
Flexural Strength (MPa)	37.4
Shore Hardness	51
Impurity (ppm)	< 20
Ave. Grain Size (µm)	10

상이 산화에 미치는 영향을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 등방성 흑연의 산화특성

Fig. 1, 2는 등방성 흑연(IG-110)를 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 및 1200°C에서 12 시간 유지하여 산화하여 산화량과 산화속도를 나타낸 그래프이다. 온도가 증가함에 따라 산화에 의한 무게감소가 급격하게 일어났다. 600°C에서 1000°C까지 온도증가에 따라 무게감소속도가 뚜렷하게 빨라졌고 1000°C 이상에서는 무게감소속도가 비슷해졌다. 산화속도는 모든 온도에서 유지시간이 증가함에 따라 포물선을 그리며 산화속도가 증가하다가 다시 감소하였다. 이는 Fuller과 Okoh가 750°C에서 실험한 흑연산화와 같은 결과이다[3]. 산화가 시작되면서 흑연내부에 산화로 인한 기공이 생성되고 이들 기공들로 인해 산화가 더욱 빨라져 최대 산화속도까지 도달하게 된다. 산화가 좀더 진행되면서 흑연내부의 기공들이 커지면 산소와 접촉하는 표면적이 감소되기 시작하여 산화속도가 감소하다가 전량 산화됨에 따라 산화속도가 0이 된다고 설명하고 있다. 또한 이들은 산화량에 따른 치수변화를 관찰한 결과 산화량 40~50 wt%까지는 치수변화가 동반되지 않았다고 보고함으로써 산화에 의해 내부의 기공이 커지고 있다고 이를 뒷받침하고 있다. 하지만 유지시간 증가에 따른 산화속도 증가가 흑연내부의 기공생성에 기인하여 증가 및 감소한다고 단정하기엔 주된 산화반응이 표면반응 영역인 1000°C 이상에서 산화속도 증가 및 감소현상은 설명하지 못한다. 1000°C 이상에서 발생하는 산화는 표면반응으로 산화가 표면에 집중되어 내부에 산화로 인한 기공생성이 동반되지 않음에도 산화속도가 증가하다가 다시 감소하고 있다. 따라서 흑연의 산화는 육각망면을 가진 흑연의 독특한 결정상태에 기인하여 산화를 해석해야 할 것이다. 산화는 육각망면의 끝모서리 부분과 결정중 결함부위,

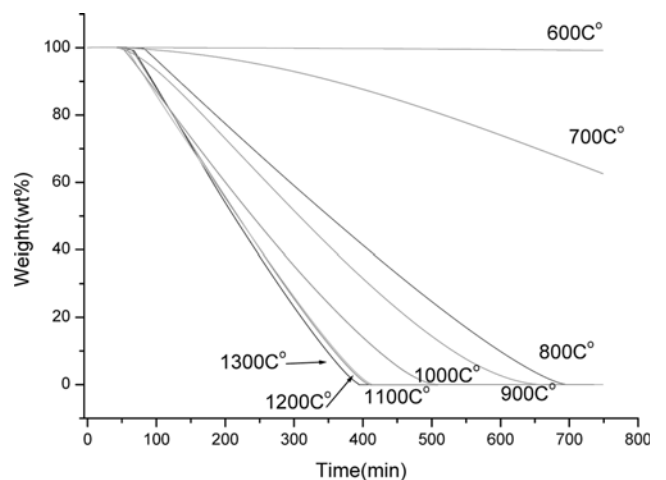


Fig. 1. TG Curves of nuclear graphite in terms of temperatures.

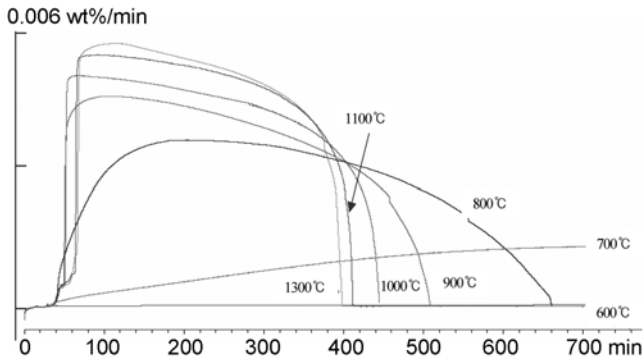


Fig. 2. Oxidation rate of nuclear graphite in terms of temperatures.

불순물이 산화점이 되어 산화되기 시작한다[4]. 산화점에서 산소(O₂)와 탄소(C)가 CO₂로 산화되면 이웃하는 원자가 불안정한 결합이 되어 산화점이 된다. 이러한 산화점은 산화가 진행되면서 3n개씩 증가하게 된다. 즉, 시간이 지나면 산화속도는 3n배로 증가한다. 반면에 산화에 의해 발생하는 CO₂의 농도도 증가하기 시작하여 흑연내부 및 표면에 산소의 농도를 상대적으로 감소시키기 시작한다. 따라서 산화점이 3n배로 증가함에 따라 산화속도가 증가하지만 CO₂ 발생으로 인한 산소농도 감소로 승온속도는 처음엔 증가하다가 일정한 정점을 기점으로 감소하게 된다. 이러한 과정은 600~1200°C 전 온도영역에서 동일하게 적용되며 1000°C 이상에서는 산화가 표면에 집중되는 표면반응으로 최고 산화속도에 빠르게 도달한 후 곧바로 감소하지 않고 직선으로 미소하게 감소하다가 급격하게 감소하는 것을 설명할 수 있다. Fig. 3은 최고산화속도에 도달했을 때 산화량을 나타낸 그래프이다. 1000°C 이상에서는 산화량 5 wt% 부근에 최고산화속도를 나타내었고 700°C에서는 33 wt%에서 최고산화속도를 나타내고 있다. 이는 500~600°C의 저온 영역에서는 화학반응에 의해 산화가 일어나 흑연의 표면과 내

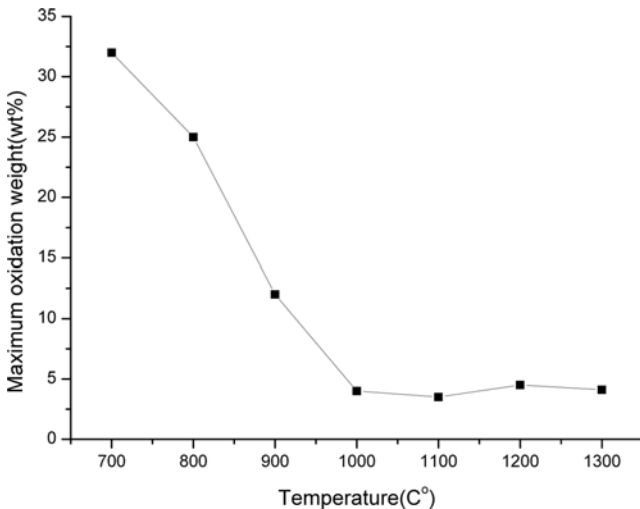


Fig. 3. Oxidation weight of nuclear graphite at the maximum oxidation rate as a function of oxidation temperature.

부에서 동일하게 산화가 일어나고 1000°C 이상에서는 표면반응으로 산화가 표면에 집중되어 산화가 일어나는 산화원리에 기인한 것이다[3, 6].

3.2. 형상에 의한 등방성 흑연(IG-110)의 산화특성

Fig. 4은 크기가 다른 시험편의 산화에 따른 무게감소를 나타내었다. 크기가 작은 시험편의 무게감소가 빠르게 진행이 되었다. 600°C에서는 1000°C에 비해 산화에 의한 무게감소가 더디게 진행이 되었으나 크기가 작은 시험편의 무게감소가 빠르게 진행이 되었다. 일반적으로 흑연의 산화가 시작되는 500°C 이상에서 1000°C 이상까지 흑연의 산화는 온도영역별로 산화가 발생하는 원리가 다르다. 500°C 부근에서는 화학반응으로 불순물과 결합 등에 의해 산화가 촉발이 되며, 활성화에너지가 높아 산화속도가 낮고 시험편의 내부와 표면에서 동시에 일어나 산화량이 증가하여도 형상변화가 거의 없다. 800°C 부근에서는 확산반응으로 활성화에너지가 낮아져 산화속도과 급격히 증가하고 산화가 상대적으로 표면에 치중되어 산화가 진

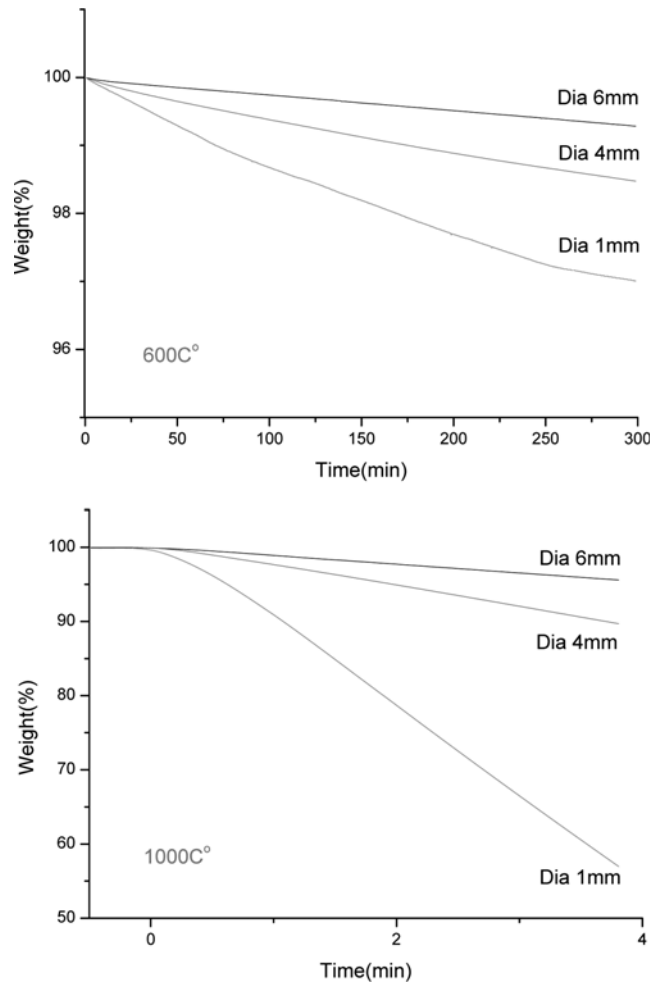


Fig. 4. TG of nuclear graphite as a function of diameter.

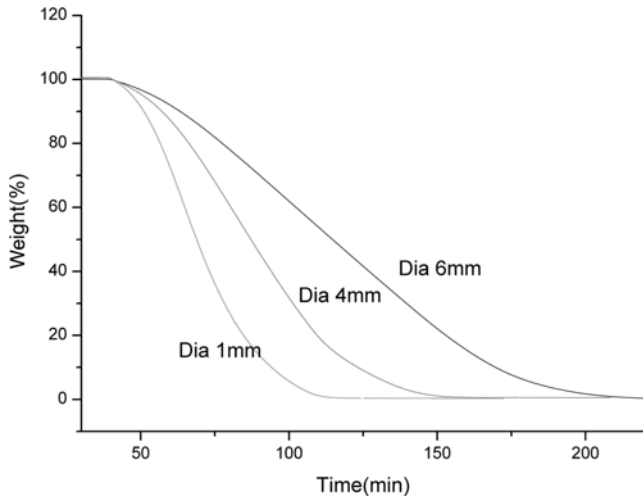


Fig. 5. TG curves of nuclear graphite in terms of diameter at 800°C.

행되면서 형상변화가 일어난다. 그리고 1000°C에서는 표면반응으로 활성화에너지가 매우 낮아 대부분의 산화가 표면에 발생한다. 산화가 표면에서 진행이 되므로 오히려 시편전체의 기계적 강도값 저하를 동반하지 않는다. 따라서 600°C 부근의 산화는 화학반응으로 시편의 표면과 내부에서 동시에 산화되어 부피가 큰 시편이 무게감소가 빠를 것으로 예측이 되었으나 크기가 작은 즉, 부피가 작은 시편의 산화가 빠르게 진행이 되었다. 그리고 1000°C에서의 산화는 표면반응으로 산화가 대부분 표면에 집중되어 일어나기에 시편의 표면적이 큰 시편이 산화속도가 빠를 것으로 예측이 되었으나 크기가 작아 표면적이 작은 시편에서 무게감소가 빠르게 진행이 되었다. Fig. 5, 6은 800°C에서 크기가 다른 시편이 전소될 때까지 산화량과 산화속도를 나타낸 그래프이다. 크기가 작은 시편이 산화속도가 크게 나타났다. 또한 최대 산화속도에 도달하는 시간이 크기가 작은 시편이 가장 빠르게 나타나

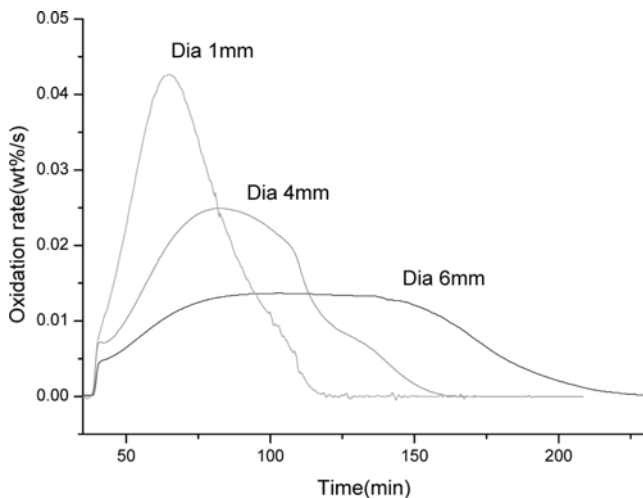


Fig. 6. Oxidation rate of nuclear graphite in terms of diameter at 800°C.

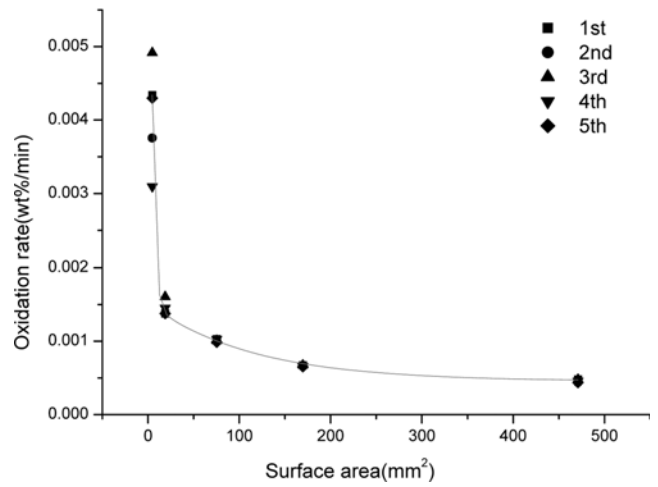


Fig. 7. Oxidation rate of nuclear graphite in terms of surface area.

600°C와 1000°C 산화와 같은 결과를 나타내고 있다. 이는 산화반응 원리에 의한 예측과 달리 크기가 작은 시편의 산화속도가 빠르게 나타났는데 산화속도는 산화원리와는 달리 활성화에너지와 산화시 시편 내부의 산화가 일어나는 곳에서의 산소 농도변화와 관련이 있는 것으로 판단된다[7]. 즉, 활성화에너지는 산화속도 절대치에 영향을 미치는 것으로 판단되며, 시편 내부의 산소농도변화는 산화속도에 차이를 나타내게 하는 것으로 판단된다. Fig. 6의 산화속도 변화에서 크기가 큰 시편일수록 산화속도가 낮고 최대산화속도를 나타내는 구간이 일정시간 유지되고 있는 것을 볼 수 있다. 이는 표면을 통해 공급되는 산소가 크기가 큰 시편일수록 산소의 공급과 발생된 CO₂의 제거가 원활치 않아 산화속도가 낮고 일정시간 유지된 것으로 판단된다. Fig. 7, 8, 9은 ASTM C 1179-91에 의거하여 Muffle Furnace에서 시편의 크기에 따른 산화율을 표면적, 부피, 표면적/부피로 그래프로 나타내었다. 표면적과 부피변화에 따라 산화속도는 반비례하며 감소했다.

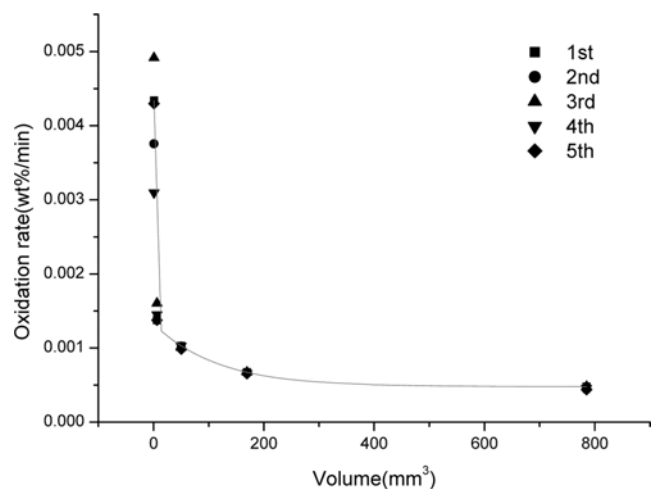


Fig. 8. Oxidation rate of nuclear graphite in terms of volume.

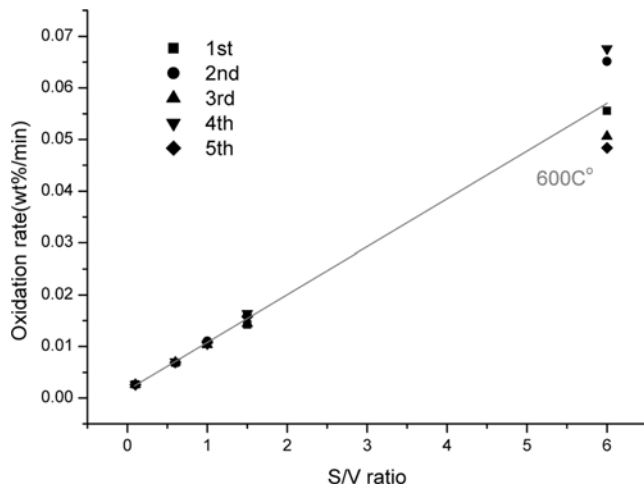


Fig. 9. Oxidation rate of nuclear graphite in terms of S/V ratio.

600°C는 화학반응에 의해 산화가 진행되기에 부피전체에서 산화가 진행이 되어 부피와 비례하며 산화속도가 증가할 것으로 예상이 되었으나[5] 반비례했고 표면적과도 반비례하였다. 그러나 산화속도의 증가경향이 표면적/부피를 나타내는 계산식 (1)에 의한 추세선과 비슷하였다.

$$\text{표면적/부피} = 6/D \quad (1)$$

*여기서 D는 시험편의 크기

Fig. 9은 표면적/부피에 따른 산화속도를 나타내었다. 산화속도는 표면적/부피에 정비례하며 증가하고 있다. 이는 Fig. 6에서 설명한 것과 같이 시험내부의 산화가 일어나는 곳까지의 산소공급 및 CO₂ 제거와 관련이 있는 것으로 크기가 작은 시험편은 표면적/부피가 커서 산소공급과 CO₂ 제거가 원활하여 산화속도가 빠른 것으로 판단되며 반대로 표면적/부피가 작은 시험편은 산화가 일어나는 곳까지의 산소공급과 CO₂ 제거가 원활치 않아 산화속도가 작아진 것으로 판단된다. 그림에서 보면 표면적/부피에 따른 산화속도의 기울기는 흑연재료의 특성에 따라 각각 다른 값을 나타내어 고유의 산화특성을 보이고 있다. 즉, 흑연종류에 따른 고유조직특성과 고유활성화에너지가 반영된 고유산화특성이라 할 수 있다.

4. 결 론

온도가 증가함에 따라 산화에 의한 무게감소가 일어났다.

600°C에서 1000°C까지 온도증가에 따라 무게감소속도가 뚜렷하게 빨라졌고 1000°C 이상에서는 온도가 증가하여도 무게감소속도 증가 없었다. 산화속도는 모든 온도에서 유지시간이 증가함에 따라 포물선을 그리며 산화속도가 증가하다가 다시 감소하였다. 1000°C 이상에서는 산화량 5 wt% 부근에 최고산화속도를 나타내었고 700°C에서는 33 wt%에서 최고산화속도를 나타내고 있다. 이는 500~600°C의 저온영역에서는 화학반응에 의해 산화가 일어나 흑연의 표면과 내부에서 동일하게 산화가 일어나고 1000°C 이상에서는 표면반응으로 산화가 표면에 집중되어 산화가 일어나는 산화원리에 기인한 것이다.

크기가 작은 시험편의 무게감소가 빠르게 진행이 되었다. 600°C에서는 1000°C에 비해 산화에 의한 무게감소가 더디게 진행이 되었으나 크기가 작은 시험편의 무게감소가 빠르게 진행이 되었다. 산화반응 원리에 의한 예측과 달리 크기가 작은 시험편의 산화속도가 빠르게 나타났는데 산화속도는 산화원리와는 달리 활성화에너지와 산화시 시험편 내부의 산화가 일어나는 곳에서의 산소 농도변화와 관련이 있는 것으로 판단된다. 크기가 큰 시험편일수록 산화속도가 낮고 최대산화속도를 나타내는 구간이 일정시간 유지되었다. 이는 표면을 통해 공급되는 산소가 크기가 큰 시험편일수록 산소의 공급과 발생된 CO₂의 제거가 원활치 않아 산화속도가 낮고 일정시간 유지된 것으로 판단된다. 산화속도는 표면적/부피에 정비례하며 증가하고 있다.

참고문헌

- [1] Xiaowei, L.; Charles, R. J.; Suyuan, Y. *Nuclear Engineering and Design* **2004**, 227, 273.
- [2] ASTM C 1179-91
- [3] Fuller, E. L.; Okoh, J. M. *Journal of Nuclear Materials* **1997**, 240, 241.
- [4] Chunhe, T.; Jie, G. *Journal of Nuclear Materials* **1995**, 224, 103
- [5] Neighbour, G. B.; Hacker, P. J. *Materials Letters* **2001**, 51, 307
- [6] Kurumada, A.; Oku, T.; Harada, K.; Kawamata, K.; Sato, S.; Hiraoka, T. *Carbon* **1997**, 35, 1157.
- [7] Moormann, R.; Hinssen, H. K.; Kuhn, K. *Nuclear Engineering and Design* **2004**, 227, 281.
- [8] Mitchell, B. C.; Smart, J.; Fok, S. L.; Marsden, B. J. *Journal of Nuclear Materials* **2003**, 322, 126.