

Fracture Properties of Nuclear Graphite Grade IG-110

Dong Yun Han, Eung Sun Kim,* Se-Hwan Chi,* and Yun-Soo Lim[†]

Department of Materials Science and Engineering, Myongji University, Gyeonggi 449-728, Korea
*Korea Atomic Energy Research Institute, Nuclear Hydrogen Project Team, Daejeon 305-353, Korea
(Received July 3, 2006; Accepted July 11, 2006)

원자로용급 흑연인 IG-110의 파괴특성

한동윤 · 김응선* · 지세환* · 임연수[†]

명지대학교 신소재공학과

*한국원자력연구소 원자력수소사업추진단

(2006년 7월 3일 접수; 2006년 7월 11일 승인)

ABSTRACT

Artificial graphite generally manufactured by carbonization sintering of shape-body of kneaded mixture using granular cokes as filler and pitch as binder, going through pitch impregnation process if necessary and finally applying graphitization heat treatment. Graphite materials are used for core internal structural components of the High-Temperature Gas-cooled Reactors (HTGR) because of their excellent heat resistibility and resistance of crack progress. The HTGR has a core consisting of an array of stacked graphite fuel blocks are machined from IG-110, a high-strength, fine-grained isotropic graphite. In this study, crack stabilization and micro-structures were measured by bend strength and fracture toughness of isotropic graphite grade IG-110. It is important to the reactor designer as they may govern the life of the graphite components and hence the life of the reactor. It was resulted crack propagation, bend strength, compressive strength and micro-structures of IG-110 graphite by scanning electron microscope and universal test machine.

Key words : Nuclear graphite, Crack, Microstructures, Bend strength, Compressive strength

1. 서 론

흑연의 원자로에 이용역사는 1942년 12월 Fermi와 그의 동료 과학자들이 세계 최초로 연쇄반응(nuclear chain reactor)을 이룩한 Chicago pile No-1(CP-1)으로부터 시작된다.¹⁾ CP-1은 그 당시 National Carbon Company에서 제조한 AGOT grade 흑연을 감속재로 사용하였다. 이후 1940-1950년대에 미국, 영국, 러시아, 프랑스 등에서 핵무기를 생산하기 위해 건설한 모든 원자로에는 흑연을 감속재로 사용하였다.¹⁾

원자력 산업에서의 흑연의 이용은 최근 GEN-IV 및 비발전분야의 원자력 이용기술에 관한 관심이 높아지면서 새롭게 부각되고 있다. GEN-IV에서의 가스냉각로에 대한 관심은 높은 가동온도로 인한 열효율의 증대와 핵 비확산 문제의 해결을 위해 900°C 이상에서 He 가스를 이용한 VHTR(Very High Temperature Reactor)에 집중되고 있다.²⁾ 흑연이 고온가스 냉각로의 노심구조재료로 사용이

가능한 재료적인 특징은 우수한 중성자 감속능력과, 작은 중성자 흡수 단면적, 고온에서의 기계적 및 물리적 성능이 우수하기 때문이다. 흑연재료의 원자로내 거동 및 구조의 건전성은 흑연제조 원료, 제조공정, 미세조직, 사용 환경 등에 따라 달라진다. 따라서 재료 및 사용 환경에 따른 흑연 거동의 이해는 재료선택, 원자로 설계, 건설, 안전성 평가, 규제, 운전 등은 물론 원자로의 폐쇄에 이르기까지 고온 가스냉각로의 수명 전반에 걸쳐 매우 중요하다.

고온가스 냉각로에 대한 이상적인 흑연은 다음의 성질을 만족시켜야 하는데, 흑연이 제조된 상태에서는 미세구조가 등방성을 가져야 하며, 높은 열전도도, 고강도 및 고순도이어야 하며, 기계적 가공성이 우수하고 가격이 저렴하여야 한다. 또한 방사선에 조사된 후에는 재료의 크기 변화가 최소화되어야 하며, 모든 재료의 방사선 조사전에 가지고 있던 특성이 유지되어야 한다.

현재 선진외국에서는 원자력용 흑연재료에 대한 연구는 많이 이루어졌으나, 흑연재료의 사용온도가 과거의 사용온도와는 비교가 될 수 없도록 높아 모든 데이터가 새로이 준비되어야 하는 현실에 놓여있고, GEN-IV가 추구하는 핵확산 예방 및 새로운 에너지원인 수소의 생산

[†]Corresponding author : Yun-Soo Lim
E-mail : yslim@mju.ac.kr
Tel : +82-31-330-6464 Fax : +82-31-330-6457

Table 1. Physical and Mechanical Properties of Some Common Nuclear Graphite

Grade	Source	Forming method	Bulk density	Elastic modulus	Tensile strength	Thermal conductivity	CTE
IG-110	Japan	Isostatic press	1.75	10	25	124/138	4/3.6
AGOT	U.S.A.	Extruded	1.70	10/8	10/9	227/138	2.2/3.8
ASR-1RS	Germany	Molded	1.78	9.9/9.2	15/14	125	4.7/4.9
H-451	U.S.A.	Extruded	1.75	11/9.6	15/13	150/135	3.5/4.5
IM1-24	U.K.	Molded	1.81	11	27.5	131	4.3
GR2-125	Russia	Extruded	1.85	12/8.5	15/8	160/100	3.9/5.2

으로 인해 미래원천기술로서의 중요성이 더욱 확대되고 있다.

현재까지 원자로에 사용되었던 흑연재료의 종류 및 물리적/기계적 특성은 Table 1과 같다.¹⁾ 또한, 흑연의 물성평가를 위한 ASTM 표준을 보면 다음과 같은 항목들에 대해 검토가 되어져야 한다.

ASTM C-709: Standard terminology relating to manufactured carbon and graphite.³⁾

ASTM C-781: Standard practice for testing graphite and boronated graphite for high temperature gas cooled nuclear reactor.⁴⁾

ASTM C-611: Standard test method for electrical resistivity of manufactured carbon and graphite articles at room temperature.⁵⁾

ASTM C-560: Standard test method for chemical analysis of graphite.⁶⁾

ASTM C-561: Standard test method for ash in a graphite sample.⁷⁾

ASTM C-781⁴⁾의 내용을 구체적으로 살펴보면 흑연재료에 요구되는 특성평가는 Table 2와 같다.

흑연의 파괴에 대한 미세구조의 연구는, 흑연에서의 크랙의 시작과 성장의 과정에 영향을 주는 어떤 미세구조적인 영향을 관찰하는 것이다. 흑연은 크게 세 가지로 구성되는데, 코크스와 매트릭스 탄소 그리고 기공이다.^{1,8)}

코크스는 그 자체가 잘 배열된 기저면(basal plane)을 가지고 있다. 코크스의 경우, 낮은 응력하에서는 잘 발달된 기저면에 의해 미세균열(microcrack)을 잘 견디내기 때문이다. 코크스는 기저면을 따라 미세균열이 침상형태로 존재하는데, 이것은 흑연의 제조과정중 냉각과정에서 만들어지는 이방적인 수축에 의해 만들어진다. 그러나 흑연의 파괴현상을 관찰해보면 코크스 입자에 존재하는 미세균열로부터 매트릭스 탄소에 크랙이 성장하여 진행되는 경우는 없다.⁹⁾ 매트릭스 탄소의 경우, domain 형태와 mosaic 형태의 미세구조를 갖는다. Domain 형태의 매트릭스에서는 파괴응력 이하에서도 쉽게 벽개파괴가 일어나며, 이 영역이 균열 initiation을 위한 sites로써 역할을 한다. Mosaic 형태의 매트릭스에서는 흑연의 파괴응력 값 근처에서 벽개파괴가 일어나며, 낮은 응력하의 균열성장을 멈추게 하거나, 균열성장을 굴절시킨다. 기공의 경우에는, 작용하는 응력과 상호작용하여 국부적인 응력증대를 야기하여 균열 initiation을 만드는 경우가 있고, 성장해가는 균열이 균열주변의 기공과 만나 성장을 억제시키는 경우도 있다.^{1,8)}

본 연구에서는 고온 가스냉각로(HTGR)의 국내건설 및 운전에 대비하여 일본에서 고온 가스 냉각로의 감속재 및 로심 지지체로서 상용화된 원자로용급 흑연인 ultra high purity isotropic graphite인 IG-110을 four-point bending test를 이용하여 파괴인성 및 미세구조 등을 관찰하고자 하였다.

Table 2. Requirements for Mechanical Properties⁴⁾

Test	Test method	Specification
Tensile strength		Min. 12 MPa
Flexural strength		Min. 20 MPa
Compressive strength		Min. 60 MPa
Dynamic elastic modulus	ASTM C-781	Min. 9.5 GPa
Stress-strain response and modulus of elasticity		Min. 9.5 GPa
Weibul modulus		Min. 8
Fracture toughness		Min. 0.9 MPa/m ^{1/2}

2. 실험 방법

2.1. 4점 굽힘 강도 측정

IG-110 흑연을 20×10×80(mm)의 직육면체의 시편으로 가공하여 UTM을 이용하여 ASTM C651-91¹⁰⁾에 의거하여 파괴강도를 측정하였다. 500 kgf load cell을 사용하였고, 0.5 mm/min의 cross-head speed로, inner span은 20 mm로 outer span은 60 mm로 하여 시험 후, 식 (1)로 파괴강도를 계산하였다.

$$S = P \times L / W \times D^2 \quad (1)$$

여기서, S: 파괴 강도값, P: 파괴 하중값, L: span 간격, W: 시편의 폭, D: 시편의 두께이다.

2.2. 압축강도 측정

IG-110의 압축강도 측정을 위해 지름 19 mm, 높이 38 mm의 원통형 시편을 제작하여, ASTM C695-91¹⁰⁾에 의거하여 압축강도를 측정하였다. 압축강도 측정 역시 500 kgf load cell과 0.5 mm/min의 cross-head speed로 하였으며, 식 (2)를 사용하여 압축강도를 계산하였다.

$$C = W / A \quad (2)$$

여기서 C는 압축강도 값이며 W는 파괴하중 값이고 A는 시편의 단면적이다.

2.3. 파괴인성 측정

IG-110의 fracture toughness는 SEVNB method를 사용하여 측정하였다.¹¹⁻¹³⁾ Notch length는 1 mm에서 3 mm까지 0.5 mm 간격으로 변화를 주었다. 500 kgf load cell과, 0.5 mm/min cross-head speed, inner span은 20 mm로 outer span은 60 mm로 하여 측정하였다. 파괴인성 K_{IC} 는 아래와 같은 식 (3)을 이용하여 계산하였다.

$$K_{IC} = \frac{3P(L-I)}{2WD^2} \sqrt{aY(a/w)} \quad (3)$$

여기서, P는 load, L-I는 test span, W는 width, D는 height 이고 a는 notch length이다. Y(a/w)는 shape factor로서 아래의 식으로 설명된다.

$$Y(a/w) = 1.964 - 2.837 \frac{a}{w} + 13.711 \left(\frac{a}{w}\right)^2 - 23.250 \left(\frac{a}{w}\right)^3 + 24.129 \left(\frac{a}{w4}\right)^4 \quad (4)$$

2.4. 미세구조 및 파괴단면 관찰

파괴된 후의 IG-110 흑연시편의 파단면, 균열 성장 및 길이를 파악하기 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, S-3500N, Hitachi, Japan)을 이용, 분석하였다.

Table 3. Results of Pore Diameter, Porosity, and Apparent Density by Mercury Porosimeter

	Average pore diameter (μm)	Porosity (%)	Apparent density (g/cm ³)
IG-11	0.022	19.02	1.77
IG-110	0.027	20.42	1.75

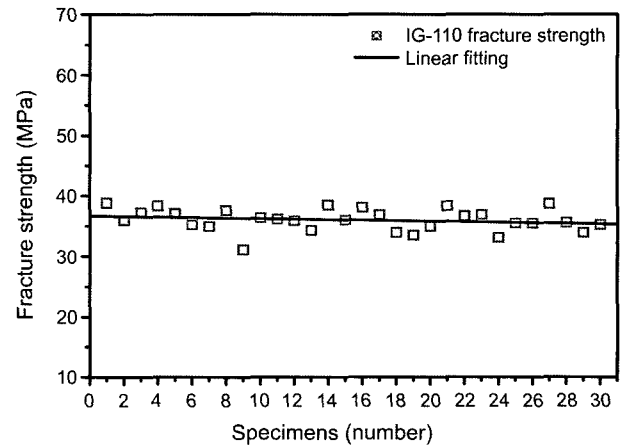


Fig. 1. Fracture strength of IG-110 graphite by 4-point bending test.

3. 결과 및 고찰

3.1. 파괴강도 측정결과 및 분석

30개의 IG-110 흑연 시편을 ASTM C651-91에 의거하여 4점 굽힘 강도를 통해 파괴강도를 측정한 결과는 Fig. 1과 같다. 30개의 데이터를 linear fitting한 결과 약 37 MPa의 평균 파괴강도 값을 나타내었다. 그러나 파괴강도 값이 최대 40 MPa에서부터 최저 31 MPa까지 다양하게 나타났다.

이는 IG-110 흑연의 제조공정에서 발생한 문제로 사료되는데, 원 재료인 IG-11 흑연을 고순도화하여 제조한 흑연이 IG-110이기 때문이다. 고순도화 과정이란 IG-11 흑연에 존재하는 보론을 비롯한 많은 종류의 금속 성분을 제거하는 과정으로, 고순도화 이루어진 이후에는 통상적으로 기공의 양이 증가하고, 강도가 약간 감소하는 것으로 알려지고 있다. 본 연구에서 사용된 두 가지 흑연을 수는 porosimeter를 이용하여 기공의 크기, 기공을 및 겉보기 밀도를 측정된 결과 IG-110 흑연이 IG-11 흑연보다 기공율이 1.4% 증가하였고, 기공의 직경도 커진 것을 확인할 수 있었다. 이 결과로 보아 4-pt 굽힘 시험의 경향이 일치함을 알 수 있다. 즉, 파괴강도 값의 오차가 큰 것은 고순도화 과정에서 만들어진 기공의 존재로 인해 발생한 것으로 판단된다.

3.2. 압축강도 측정결과 및 분석

IG-110 흑연 시편 15개를 ASTM C695-91에 의거하여

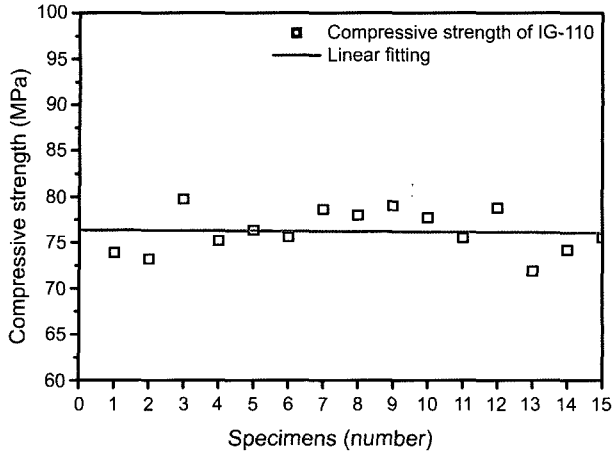


Fig. 2. Compressive strength of IG-110 graphite.

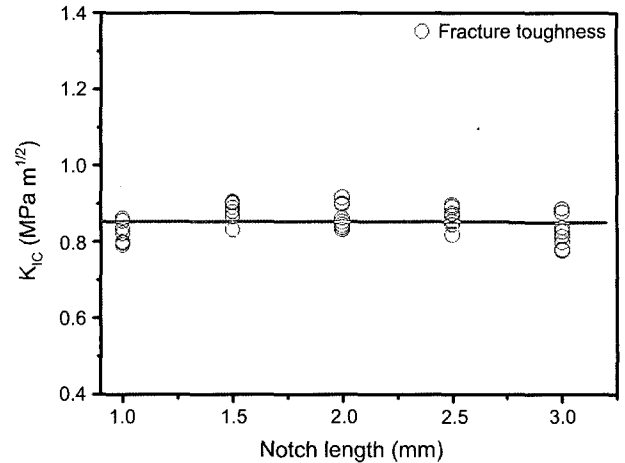


Fig. 4. Change of fracture toughness on the change of notch length by 4-point bending test.

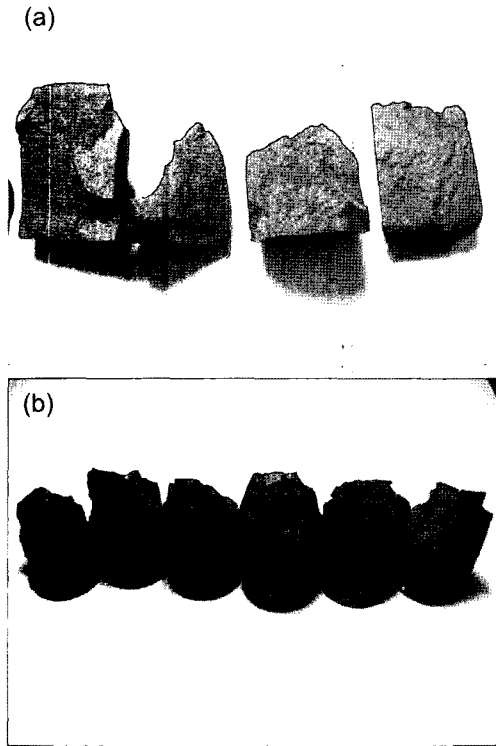


Fig. 3. Fracture shape of IG-110 graphite after compressive test.

압축강도 측정후, 식 (2)에 의한 결과는 Fig. 2와 같다. 15개의 데이터를 linear fitting한 결과는 약 76 MPa이었다. 파괴경향을 살펴본 결과(Fig. 3) 완전파괴(Fig. 3(a))가 일어나거나 부분적(Fig. 3(b))으로 파괴가 일어난 경우가 존재했으며 완전파괴가 일어난 시편의 압축강도가 조금 높게 나오는 경향이 있었다.

3.3. 파괴인성 측정결과 및 분석

IG-110 흑연의 파괴인성 측정은 ASTM 방법이 규격화

되지 않은 관계로 발표되어 있는 논문^{11,12)}을 참고하였다. 그 결과는 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 나타나듯이 IG-110 흑연의 파괴인성은 약 0.88 MPa m^{1/2}의 값을 가지고 있음을 알 수 있다.

이는 IG-110의 수많은 미세기공으로 인해 파괴강도 값과 파괴인성 값의 deviation이 크게 나타남을 알 수 있다. 노치의 길이가 1 mm로부터 2 mm로 커짐에 따라 파괴인성이 약간 증가하였고, 2 mm 이상의 노치에서는 노치의 길이 증가에 따른 파괴인성값이 약간 감소하였다. 그러나 변화량이 매우 작아, 노치의 길이에 대한 파괴인성값의 변화는 없다고 보는 것이 옳을 것으로 판단된다. IG-110과 같은 등방성 흑연은 취성재료의 특성을 나타내어, (a) 균열 형성, 응력 유도 미세균열, (b) 진전 균열에 평행한 균열 후방 wake 영역에 압축 응력장을 생성시키는 상전이, 작은 균열 및 (c) 균열 후방의 파괴면간 접촉영역에서의 입자 등에 의한 파괴면 가교 등에 의해 파괴가 일어남을 알 수 있다. 이는 균열부위 후방의 Wake 영역 혹은 파괴면간 접촉영역은 균열의 진전과 더불어 성장하므로 차폐효과도 여기서 증가하게 되므로 그러한 균열 진전과 더불어 파괴인성 값이 증가하는 것으로 판단된다. 특히 IG-110과 같은 다결정 등방성 흑연의 경우는 균열의 진전과 더불어 발달하는 파괴면의 입자가교(Fig. 5)가 균열 진전을 억제하는 주원인으로 생각되어진다.

3.4. 미세구조 및 파괴단면 분석

고순도 등방성 흑연 IG-110의 표면을 polishing한 시편으로 SEM을 사용하여 100배와 500배로 관찰하였다. 그 결과 Fig. 6(a) 및 (b)와 같이 IG-110 흑연 내부에 크기가 다양한 많은 기공이 존재함을 알 수 있었다. 일본의 토요탄소에서 제공해준 데이터¹⁴⁾에 따르면 기공율은 18%로 밝혀져 있으며, IG-110 흑연의 내부의 수많은 기공은 원

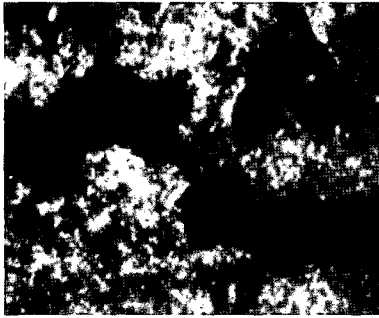


Fig. 5. Grain bridging of IG-110 graphite by crack progress.

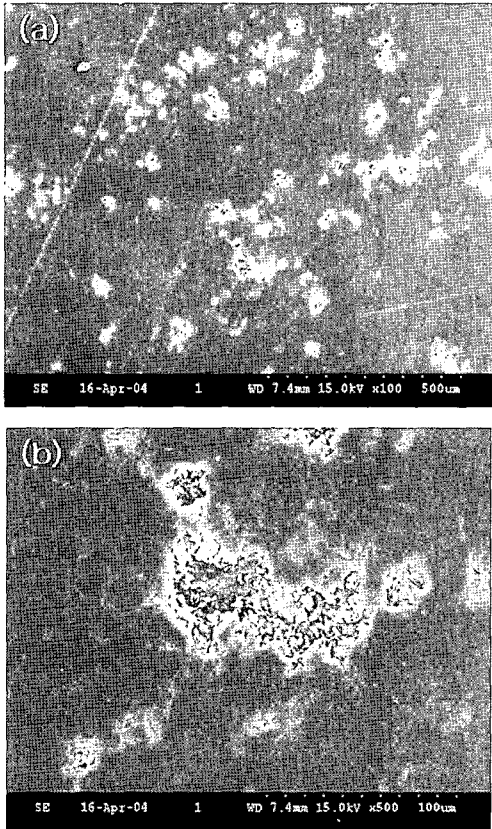


Fig. 6. Pore of polished IG-110 graphite by SEM: (a) $\times 100$ and (b) $\times 500$.

자로급 흑연을 제조하는 과정 중 고순도화에 의해 불순물이 빠져나간 기공으로 판단하고 있다. 또한, 이 기공으로 인해 파괴강도 및 파괴인성 값이 일정하지 않다는 것을 유추할 수 있다.

Fig. 7(a)는 IG-110의 파괴 단면을 관찰한 SEM 사진이다. Ioka *et al.*⁹⁾가 언급한 것 같이 흑연은 매트릭스 탄소와 코크스 및 기공으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 또한 파괴 단면에 많은 양의 기공들이 존재함을 확인할 수 있다. 또한 내부에 존재하는 코크스(Fig. 7(b))를 발견할 수 있으며 Fig. 7(c)는 파괴 후 코크스가 탈락된 모습을

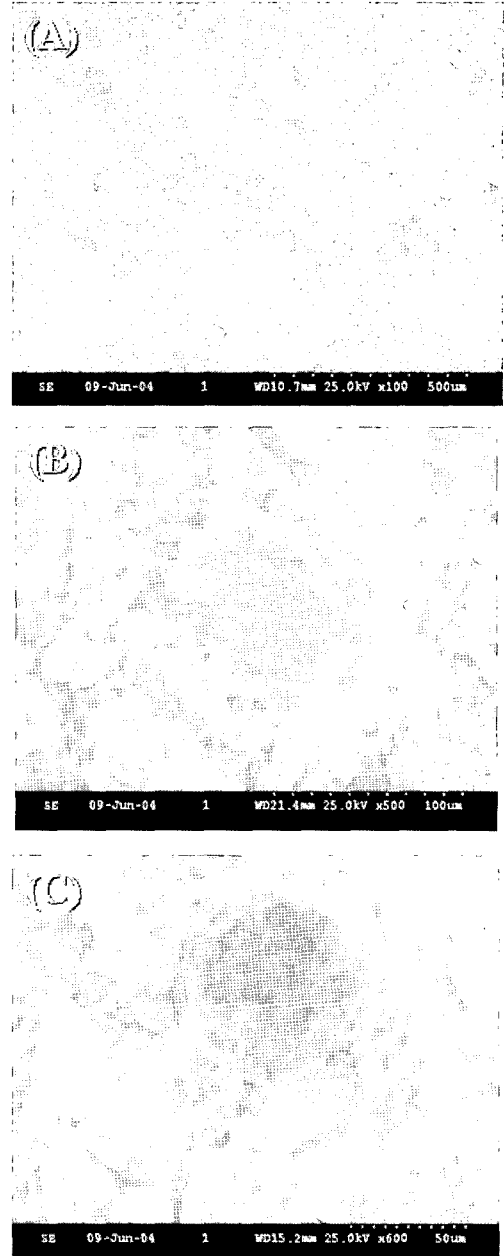


Fig. 7. Micro-structures of fractured IG-110 graphite.

보이고 있다. 이는 매트릭스 탄소와 코크스와의 계면이 형성되어 있으나, 이들의 결합은 매우 취약한 것으로 판단된다. 코크스의 탈락현상은 파괴시 탈락되는 코크스에 의해 파괴 에너지의 감소가 일어나 크랙의 진행을 지연할 것으로 사료된다.

4. 결 론

원자로급 등방성 흑연인 IG-110의 파괴강도와 파괴인성 및 미세구조를 관찰하였다.

ASTM C-651에 의거하여 측정된 파괴강도 값과 압축강도 값은 37 MPa과 76 MPa으로 나타났다. 파괴강도 값과 압축강도 값은 측정된 시편마다 약 1-3 MPa의 편차를 보여주었는데 이는 IG-110 흑연이 IG-11 등방성 흑연을 원자로급 흑연으로 사용하기 위한 고순도화 과정 중 불순물의 제거되며 생성된 수많은 기공들에 의한 것으로 판단된다. IG-110의 흑연의 파괴인성 값은 $0.88(\text{MPa m}^{1/2})$ 의 값을 가지고 있음을 알 수 있었으며 균열의 길이가 증가함에도 불구하고 파괴인성 값은 일정한 결과를 나타내었다. 미세구조와 파단면을 관찰한 결과 IG-110 흑연에는 내부에 많은 기공을 포함하고 있는 것을 알 수 있었으며 또한 상당히 많은 코크스 입자들이 존재하고 있음을 알 수 있었다. 취성재료의 특징인 미세균열과 미세기공, IG-110의 내부에 존재하는 코크스 입자들의 탈락현상으로 인해 균열의 진전을 방해하는 균열의 성장 저항 역할을 하고 있다.

Acknowledgment

본 연구는 원자력연구소의 원자력 연구개발 사업 중 원자력 이용 수소생산 시스템 개발사업의 지원(M204060-10002-05J0101-00218)에 의해 수행되었고 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. T. D. Burchell, "Fission Reactor Applications of Carbon"; pp. 429-84 in *Carbon Materials for Advanced Technologies*. Ed. by T. D. Burchell, Pergamon, Amsterdam, 1999.
2. G. R. Romanoski and T. D. Burchell, "Fracture in Graphite"; pp. 485-534 in *Carbon Materials for Advanced Technologies*. Ed. by T. D. Burchell, Pergamon, Amsterdam, 1999.
3. ASTM Standard C-709, Standard Terminology Relating to Manufactured Carbon and Graphite, Am. Soc. for Testing and Materials, 2005.
4. ASTM Standard C781-02, Standard Practice for Testing Graphite and Boronated Graphite for High Temperature Gas Cooled Nuclear Reactor, Am. Soc. for Testing and Materials, 2003.
5. ASTM Standard C611-98, Standard Test Method for Electrical Resistivity of Manufactured Carbon and Graphite Articles at Room Temperature, Am. Soc. for Testing and Materials, 2005.
6. ASTM Standard C560-88, Standard Test Method for Chemical Analysis of Graphite, Am. Soc. for Testing and Materials, 2005.
7. ASTM Standard C561-91, Standard Test Method for Ash in a Graphite Sample, Am. Soc. for Testing and Materials, 2005.
8. T. D. Burchell, "A Microstructurally Based Fracture Model for Polygranular Graphites," *Carbon*, **34** [2] 297-316 (1996).
9. I. Ioka, S. Yoda, and T. Konishi, "Behavior of Accoustic Emission Caused by Microfracture in Polycrystalline Graphite," *Carbon*, **28** [6] 879-85 (1990).
10. ASTM Standard C651-91, Standard Test Method for Flexural Strength of Manufactured Carbon and Graphite Articles Using Four-Point Loading at Room Temperature, Am. Soc. for Testing and Materials, 1991.
11. M. O. Tucker and A. P. G. Rose, "The Fracture of Polygranular Graphites," *Carbon*, **24** [5] 581-602 (1986).
12. S. W. Freiman and J. J. Mecholsky, "Effect of Temperature and Environment on Crack Propagation in Graphite," *J. Mater. Sci.*, **13** [6] 1249-60 (1978).