

TiAIN 코팅한 핵연료봉 피복재의 프레팅 마멸 평가

Fretting Wear Evaluation of TiAIN Coated Nuclear Fuel Rod Cladding Materials

김태형*, 김석삼**
경북대학교 대학원 기계공학과
** 경북대학교 기계공학부

Abstract

Fretting of fuel rod cladding material, Zircaloy-4 Tube, in PWR nuclear power plants must be reduced and avoided. Nowadays the introduction of surface treatments or coatings is expected to be an ideal solution to fretting damage since fretting is closely related to wear, corrosion and fatigue. Therefore, in this study the fretting wear experiment was performed using TiAIN coated Zircaloy-4 tube as the fuel rod cladding and uncoated Zircaloy-4 tube as one of grids, especially concentrating on the sliding component. Fretting wear resistance of TiAIN coated Zircaloy-4 tubes was improved compared with that of TiN coated tubes and uncoated tubes and the fretting wear mechanisms were delamination and plastic flow following by brittle fracture at lower slip amplitude but severe oxidation and spallation of oxidative layer at higher slip amplitude.

Keywords : Fretting, Wear volume, Specific wear rate, Partial slip

1. 서 론

프레팅은 매우 작은 미끄럼 거리를 왕복하여 발생하는 손상이므로 피로(fatigue)와 마멸(wear)이 항상 상호 작용하여 발생며 매우 작은 접촉 면적 및 미끄럼 거리에서 여러 가지 인자들의 복합적인 작용으로 말미암 해석하기가 아주 어렵다[1, 2]. 그렇기 때문에 프레팅 손상을 규명·예방하기 위한 일반적인 방법은 아직도 제시되지 않고 있다.

Campbell[3]과 Fu 등[4]은 프레팅 손상을 감소시키기 위한 방법들로 진동의 제거, 하중의 적당한 증가, 마찰의 증가, 윤활제의 사용 및 표면공학의 응용 등을 제시하였으나 실제 시스템이 가동되고 있는 특수한 한가지의 상황에서 프레팅을 감소시키기 위한 최적 방법을 선택하고자 할 때는 구동 환경상에서 존재하는 많은 제약을 고려하여야만 한다.

원자로의 내부는 고온·고압하에서 경수가

연속적으로 유입되고 열교환을 통하여 배출되고 있는 시스템 구조상 아주 가혹한 환경 중 하나이다. 원자로 내에서 접촉부의 재료 및 기하학적 구조의 변경으로 프레팅 손상을 줄이고자 한다면 다른 시스템의 설계 및 구조를 변경하여야 하는 문제점이 제기될 수 있으며 고온·고압으로 유동하는 경수 환경을 고려해 본다면 유체 윤활제(윤활유, 그리이스)나 습기에 취약한 고체 윤활제의 적용은 거의 불가능하다. 표면 공학은 접촉 구동부의 피로, 마멸 및 부식을 개선하기 위해 광범위하게 적용하고 있는 방법이며 경제적으로나 시간적으로 우수한 대처 방안이 될 수 있을 것으로 판단된다.

Blanpain 등[5]은 코팅을 이용한 프레팅 손상 개선에 대하여 PVD TiN 코팅이 프레팅을 감소시키는 데 있어서 유용한 방법 중 하나라고 하였으며 Sung 등[6]은 TiN 코팅을 경수로형 원자로의 핵연료봉 피복재인 지르칼로이-4 튜브에 적용하여 프레팅을 상당

히 감소시킬 수 있다고 보고하였다.

TiAlN 코팅은 TiN 코팅보다 훨씬 높은 경도를 가지며 고온경도가 더욱 우수한 것으로 알려져 있다. TiAlN 코팅은 경도가 Hv 3000 이상이며 최대 적용온도도 TiN 코팅보다 200 °C가량 더 높아서 내마멸성이 요구되며 공구와 재료간의 접촉시 열이 많이 발생하는 가혹한 환경에 주로 적용되어 왔다.

따라서, 본 장에서는 핵연료봉 피복재로 사용되는 지르칼로이-4 튜브에 고경도 코팅의 하나인 TiAlN 코팅을 수행하고 코팅하지 않은 동일 재료와 프레팅 실험을 수행하여 TiAlN 코팅이 프레팅 마멸에 미치는 영향과 마멸기구를 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 실험장치

본 실험에 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같이 모터 축에 연결된 편심 플레이트의 편심 조정볼트를 회전하여 필요한 편심량을 설정할 수 있도록 제작되었다. 실험장비에 대한 자세한 설명은 Cho et al.[7]의 논문에 잘 나타나 있다.

2.2 시험편

실제 원자로에서는 핵연료봉 피복재가 프

레팅으로 인한 손상으로 파손되면 방사능 물질의 누출로 인해 많은 문제점을 야기시키므로 핵연료봉 피복재 역할을 하는 이동시편에만 TiAlN 코팅을 행하였다. 시험편은 이동시편으로는 3 cm 길이로 절단된 TiAlN한 지르칼로이-4 튜브를 사용하였으며 고정시편으로는 코팅하지 않은 튜브를 2.5 cm로 절단하여 사용하였다. 지르칼로이-4 튜브의 기계적·화학적 물성치를 Table 1에서 나타내었다.

2.3 TiAlN 코팅

본 연구에서 이용한 TiAlN 코팅은 발저스 한국 코팅 유한회사(Balzers Korea Coating Co. Ltd.)의 BAI 1200 방식을 통하여 제작되었다. BAI 1200 방식의 코팅은 물리적 증기

Table 1 Chemical composition and mechanical properties of Zircaloy-4 tube

Chemical element	Sn	Fe	Cr	C	O	Zr
Composition (wt%)	1.25	0.21	0.11	0.0153	0.0134	bal.
				Room temperature		399°C
Mechanical properties		UTS, MPa		696	365	
0.2% YS, MPa		517		296		
Elong.(5.00cm)		24 %		32 %		

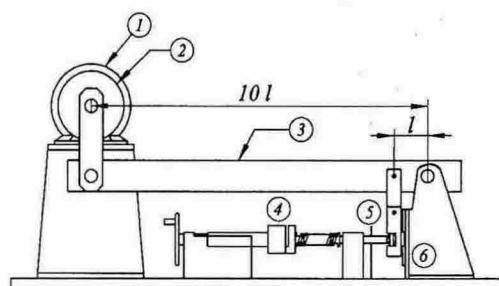


Fig. 1 Schematic diagram of fretting wear tester

- ① Motor
- ② Eccentric plate
- ③ Vibrating beam
- ④ Load cell
- ⑤ Specimen
- ⑥ LM guide

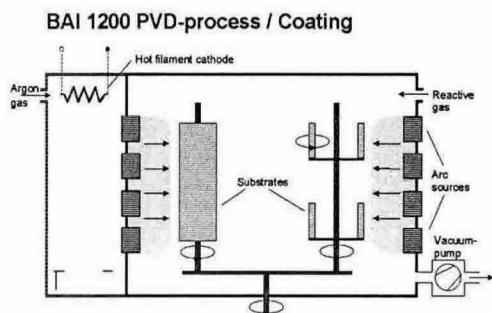


Fig. 2 Schematic illustration of BAI 1200 coating process

증착법(physical vapor deposition, PVD) 중에서 스퍼터링(sputtering)을 이용하여 증착을 수행하는 코팅 방법 중 하나이며 상용 제품명은 Balinit X.TREME으로 불리어진다.

Fig. 2와 같은 코팅 공정을 걸쳐 생성된 코팅 두께는 3 μm 이고 코팅 후 TiAlN 코팅의 경도는 마이크로 비커스경도로 Hv0.05 g 3500 이상에 달하며 지르칼로이-4 튜브 위에 증착된 후 표면거칠기는 최대거칠기 R_{\max} 로 0.2 μm 이었다.

2.4 실험조건

실제 운전조건 부근의 미끄럼 거리, 하중 및 왕복수 등의 인자들이 프레팅 마멸에 미치는 영향을 조사하기 위해 미끄럼 거리는 40 μm , 70 μm , 100 μm , 150 μm , 200 μm , 300 μm 의 6단계, 수직하중은 20 N, 40 N, 60 N, 80 N, 100 N의 5단계로 구분하여 왕복수 1×10^4 , 3×10^5 , 5×10^5 사이클에 대해서 각각

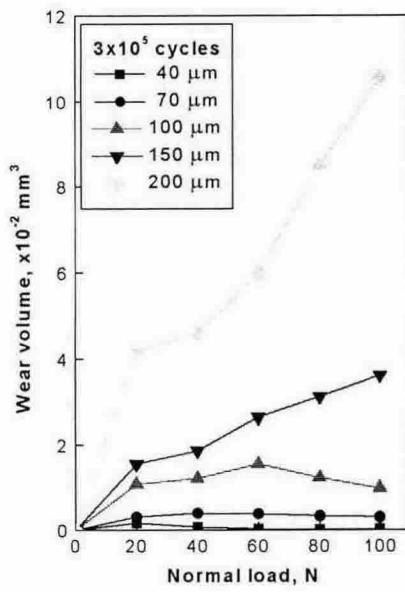


Fig. 3 Wear volume as a function of normal load in various slip amplitude at 3×10^5 cycles

조합하여 실험을 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 하중 증가에 따른 마멸량 변화

Fig. 3과 Fig. 4는 하중에 대한 마멸량의 변화를 각각의 미끄럼 거리에 대해서 나타낸 그래프이다. 미끄럼 마멸에서는 일반적으로 하중이 증가하게 되면 마멸량이 증가하게 되지만, 프레팅 마멸에서는 그 경향이 다르게 나타날 수 있다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 마멸양상이 100 μm 를 경계로 확연히 달라짐을 알 수 있다.

Fig. 4는 상대적으로 작은 미끄럼 거리에서 마멸양상을 확대하여 나타낸 그래프이다. 미끄럼 거리가 100 μm 이하에서는 각각의 미끄럼 거리에서 특정한 하중을 기준으로 하여 하중이 증가함에 따라 마멸량이 감소하게 되는 것을 관찰할 수 있다. 미끄럼 거리가 40 μm 에서는 하중이 20 N일 때가 마멸이 가장 많이 발생하며 하중이 증가함에 따라 마멸량이 감소하여 60 N 이상에서는 마멸이 거의 발생하지 않게 된다. 미끄럼 거리가 70 μm 일 때는 하중이 40 N일 때 마멸량이 가장 큰 값을 나타내었고 그보다 더 큰 하중에서는 마멸량이 감소한 반면에 미끄럼 거리가 100

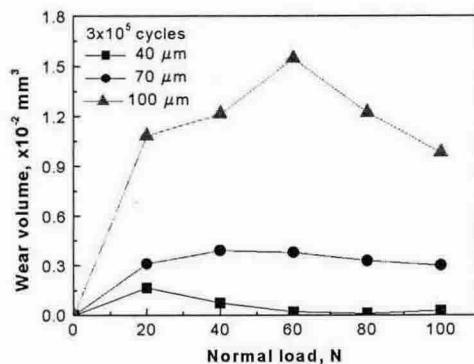


Fig. 4 Wear volume as a function of normal load in lower slip amplitude at 3×10^5 cycles

μm 에서는 하중이 60 N을 기점으로 하여 마멸량이 점차적으로 줄어드는 것을 알 수 있다.

그러나, 미끄럼 거리가 150 μm 이상이 되면 하중이 증가함에 따라 마멸량이 지속적으로 증가하고 있다.

따라서, 미끄럼 거리가 150 μm 이상에서는 하중에 의해 부분 미끄럼 영역과 전체 미끄럼 영역이 좌우되지 않으며 완전히 전체 미끄럼 영역에 속한다고 판단되지만 100 μm 이하의 미끄럼 거리에서는 하중에 의해 미끄럼 영역이 변화하는 것으로 생각된다.

3.2 미끄럼 거리 증가에 따른 마멸량 변화

미끄럼 거리와 마멸량의 관계를 표현하기 위해 임계 미끄럼 거리(critical slip amplitude)를 정의하고 있으며, 임계 미끄럼 거리 이하에서는 마멸이 발생하지 않는다고 생각하든지 마멸량을 거의 무시할 수 있으며 그 이상에서는 하중이 증가하면 마멸량이 증가하는 것으로 보고되고 있다.

Fig. 5에서 볼 수 있듯이 임계 미끄럼 거리라고 정의할 수 있을 만큼 미끄럼 거리에 대해 뚜렷한 천이시점을 관찰할 수는 없지만 70 μm 까지는 모든 하중에 대해 마멸량의 큰 차이를 보이지 않으나, 미끄럼 거리가 100 μm 에 도달하면서 각각의 하중에 대해 마멸량이 어느 정도 차이를 나타내기 시작하였다. 반면에, 미끄럼 거리가 150 μm 에서부터는 마멸량이 상대적으로 급격히 증가하고 있다.

150 μm 이상에서는 하중의 증가에 따라 마멸량이 증가하고 있지만, 그 이하의 미끄럼 거리에서는 특정하중에서 가장 큰 마멸량을 나타냄에 따라 미끄럼 거리가 40 μm 에서 150 μm 구간에서 마멸곡선이 서로 교차하게 된다. 그러나, 그 이상의 미끄럼 거리에서는 마멸량이 하중에 대해 교차함 없이 급격하게 증가하고 있다. 사이클 수가 증가함에 따라 전체 미끄럼 거리의 증가로 말미암아 마

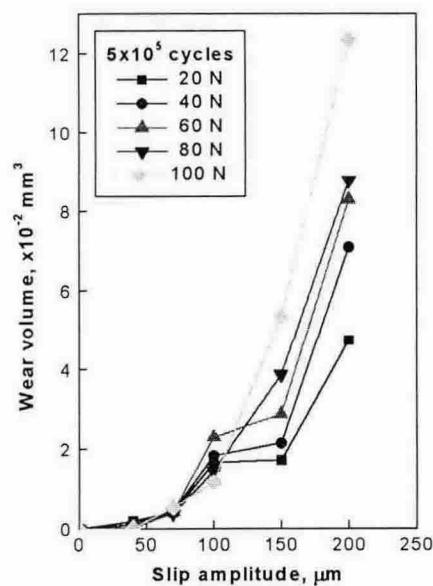


Fig. 5. Wear volume as a function of slip amplitude at various normal load after 5×10^5 cycles

멸량은 증가하고 있으나 미끄럼 거리 증가에 따른 마멸량의 변화에 대한 경향은 모든 사이클 수에 대해 유사하게 나타나고 있다.

3.3 TiAlN 코팅의 프레팅 마멸 개선효과

Fig. 6과 Fig. 7은 TiAlN 코팅한 시편의 마멸량을 TiN 코팅한 시편 및 코팅하지 않은 시편의 마멸량과 각각 다른 조건에서 비교한 그래프이다.

70 μm , 1×10^5 사이클에서의 마멸량을 살펴보면 TiAlN 코팅한 시편의 마멸량은 코팅하지 않은 시편의 마멸량의 20 ~ 30 %에 불과하며 TiN 코팅한 시편의 마멸량보다도 대체적으로 낮은 마멸량을 보였다.

Fig. 7에서와 같이 미끄럼 진폭과 왕복수가 크게 증가한 경우에도 코팅하지 않은 시편에 비해 TiAlN 코팅한 시편의 마멸량이 월등히 적었음을 알 수 있다. 그러나, 미끄럼

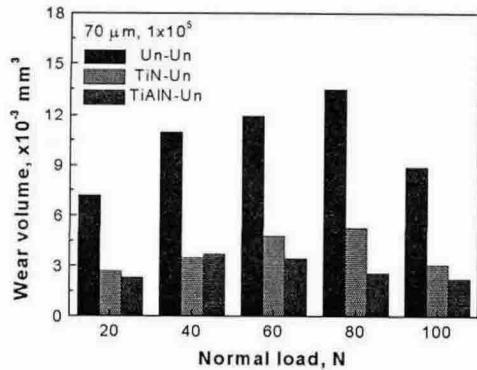


Fig. 6 Comparison of TiAlN coated tube with TiN coated and uncoated tubes
(70 μm , 1×10^5 cycles)

거리가 커지고 왕복수가 증가함에 따라 마멸 개선정도가 감소하여 TiAlN 코팅한 시편의 마멸량은 코팅하지 않은 시편의 마멸량의 45 ~ 50%에 달했으며 TiN 코팅한 시편의 마멸량의 55 ~ 70% 정도였다.

실험결과에 의하면 경도가 높아짐에 따라 우수한 내마멸성을 보였으며 미끄럼 거리가 커지고 왕복수가 높아짐에 따라 내마멸성 개선정도는 감소하였다.

3.4 프레팅 마멸면의 미시적 관찰

Fig. 8은 40 μm , 60 N에서 1×10^5 사이클 동안 실험을 수행한 TiAlN 코팅한 지르칼로이-4 튜브의 마멸면을 전자현미경으로 관찰한 사진이며 전형적인 부분 미끄럼(partial slip)의 형태를 보여주고 있다.

마멸의 중심부분은 TiAlN 코팅이 그대로 남아 있으며 중앙부의 고착 영역에서는 Fig. 8(b)와 같이 축성크랙이 발생, 성장하여 마멸이 진행되고 있다. 또한, 축성크랙의 성장으로 인한 코팅의 축성파괴로 말미암아 고착-미끄럼 영역의 경계선이 무정형하게 나타난 것을 알 수 있다.

미끄럼 거리가 증가함에 따라 마멸면 전체

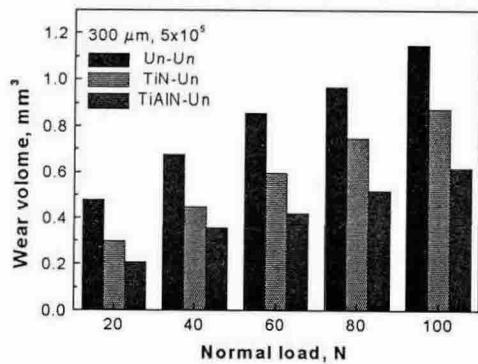
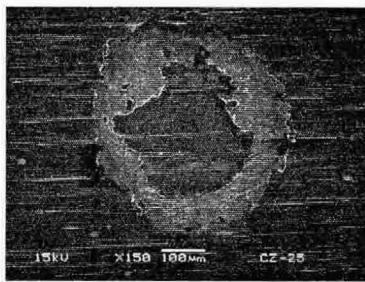


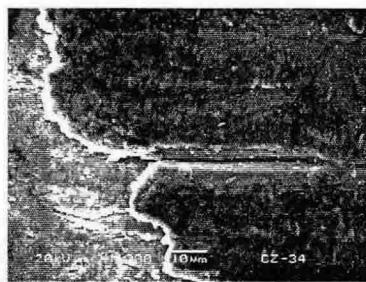
Fig. 7 Comparison of TiAlN coated tube with TiN coated and uncoated tubes
(300 μm , 5×10^5 cycles)

에 걸쳐 미끄럼이 발생하게 되며 이 영역에서는 탄성 변형에서 소성 유동으로 진전함에 따라 Fig. 9(a)에서 보는 것과 같이 중심부에서 미끄럼 영역으로 오는 경계선에서는 여러 층의 박판 형태로 마멸이 진행되는 딜라네이션(delamination) 현상이 나타나고 있으며, Fig. 9(b)에서는 접촉면과 비접촉면의 경계선을 따라서 심한 소성유동의 축적으로 마멸이 진행되고 있다.

미끄럼 거리가 부분 미끄럼 영역을 완전히 넘어서서 전체 미끄럼 영역으로 도달하게 되면 마멸면에서는 산화가 급격하게 진행되어 Fig. 10(a)에서 보는 것과 같이 산화층이 마멸면 전체에 걸쳐 분포하게 된다. 마멸면 전체에 걸쳐 TiAlN 코팅은 모두 마멸되었으며 산화가 급격히 이루어져 마멸면의 대부분이 심한 산화층을 형성하여 표면을 보호하고 있다. 또한, 불규칙적으로 마멸면의 군데군데에서는 산화층이 탈락하여 매끄럽고 평평한 면이 드러나 있는 것을 볼 수 있다. 미끄럼에 의해 응력이 지속적으로 반복하여 가해짐에 따라 프레팅 피로균열이 발생하여 성장하게 되고 결과적으로는 균열의 성장 및 결합된 지점에서 피로에 의한 표면 일부의 스파링

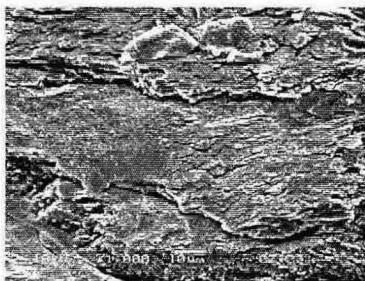


(a) Partial slip

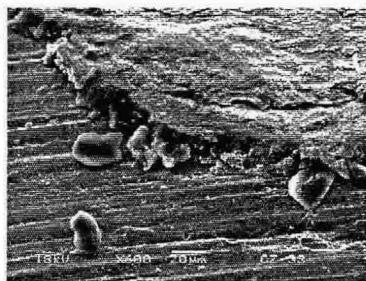


(b) Brittle crack propagation

Fig. 8 SEM photograph of a worn surface(40 μm, 60 N, 1×10^5 cycles)

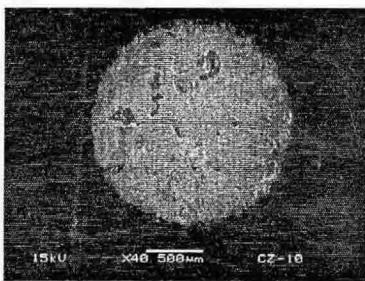


(a) Delamination wear

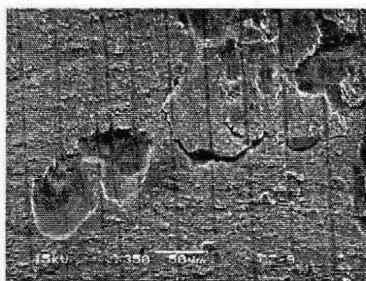


(b) Accumulation of plastic flow

Fig. 9 SEM photograph of a worn surface(70 μm, 60 N, 1×10^5 cycles)

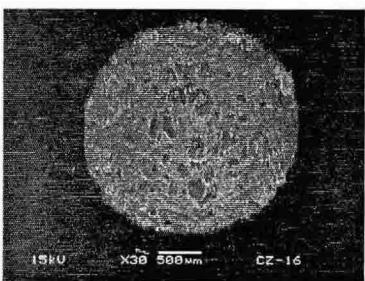


(a) Severe oxidation on worn surface

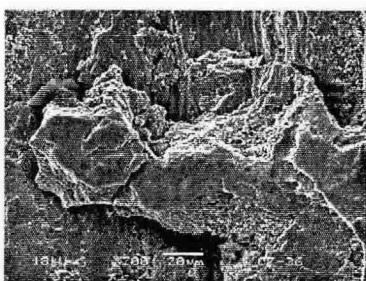


(b) Spallation of oxidative layer

Fig. 10 SEM photograph of a worn surface(200 μm, 40 N, 5×10^5 cycles)



(a) Re-oxidation on spalled surface



(b) Crack propagation of spalled surface

Fig. 11 SEM photograph of a worn surface(300 μm, 100 N, 1×10^5 cycles)

(spalling)을 초래하게 된다.

Fig. 10(b)는 스플링에 의해 마멸이 진행된 마멸면과 산화층에 균열이 성장하여 탈락하려는 입자를 관찰한 사진이다. 스플링에 의해 새롭게 생성된 면은 아직 산화가 진행되지 않은 상태이며 상대적으로 매끄럽게 나타나고 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 스플링은 마멸면의 일부에서만 관찰되었다. 그러나, 미끄럼 거리가 더욱 증가하게 되면 산화층의 스플링에 의한 탈락이 더욱 활발하게 되고 새롭게 생성된 면에서도 산화가 발생하여 마멸이 가속화된다.

Fig. 11(a)는 300 μm , 100 N에서 1×10^5 사이클 동안 실험을 수행한 마멸면의 SEM 사진이다. 미끄럼 거리가 200 μm 에서와 비슷하게 마멸면 전체에 심한 산화가 진행되고 있으나 스플링에 의해 새롭게 생성된 매끄러운 면이 전체 마멸면에 걸쳐 관찰되고 있다. 미끄럼 거리가 증가함에 따라 마멸면이 증가하게 되고 균열 생성이 용이해져서 스플링이 더욱 활성화된 것으로 생각된다. 미끄럼 거리의 증가로 마멸면의 공기와의 접촉 또한 더욱 많아져서 스플링에 의해 생성된 새로운 면에서도 산화가 진행되게 된다. Fig. 11(b)는 스플링에 의해 새롭게 형성된 면에 산화가 진행되고 산화면에서 균열이 발생·성장하여 마멸이 진행된다는 것을 보여준다.

따라서, TiAlN 코팅한 지르칼로이-4의 프레팅 마멸은 미끄럼 거리가 증가함에 따라 부분 미끄럼 \rightarrow 코팅층의 파괴 \rightarrow 소성 유동의 축적 \rightarrow 산화 \rightarrow 스플링 \rightarrow 스플링에 의해 새롭게 생성된 면의 산화로 진행하게 되는 것으로 생각된다.

3.5 MOC를 이용한 프레팅 영역의 고찰

프레팅 마멸에서는 작은 미끄럼 거리에서 발생한 마멸입자의 배출과 관련한 미끄럼 거리의 영향을 표현하기 위해 MOC(Mutual Overlap Coefficient)가 사용되었다.

MOC는 발생할 수 있는 마멸트랙의 크기에 대한 접촉면적의 비로써 미끄럼 거리가 커질수록 MOC의 값은 감소하게 되며 미끄럼 거리가 0에 가까워지면 MOC의 값은 1에 근접하게 된다.

일반적으로 프레팅에서는 배출되지 못한 마멸입자가 압축되어 하나의 층을 형성하여 마멸량을 줄이는 데 기여하는 것으로 받아들여지고 있다. 따라서, 프레팅 영역가운데서도 MOC가 더 커지면 마멸량이 줄어들 것으로 생각된다.

본 실험에서는 실린더와 실린더가 수직으로 접촉한 형태이므로 하중에 따라 접촉면적이 변화하게 된다. 즉, 동일한 미끄럼 거리가 주어진다 하더라도 하중에 따라 접촉면적이 큰 차이를 나타낼 때 따라 MOC의 값도 많이 차이가 발생하게 된다.

본 실험에서는 다음의 식을 이용하여 MOC를 계산하였다.

$$MOC = \frac{\text{이론접촉반경}(a) \times 2}{\text{이론접촉반경}(a) \times 2 + \text{미끄럼거리}}$$

미끄럼 거리가 100 μm 이하에서 특정한 하중을 기준으로 수직하중이 증가하면 오히려 마멸량이 감소하는 경향을 관찰할 수 있었는데 이러한 경향은 MOC의 값에 따라서 좌우될 수 있는 것으로 생각된다.

일반적인 미끄럼(sliding)에서는 마멸량이 하중에 비례하며 프레팅 마멸에서도 전체 미끄럼(gross slip)이 발생한다면 하중이 증가함에 따라 마멸량이 증가한다고 알려져 있다. 하지만, 미끄럼 거리가 매우 작고 미끄럼과 고착이 동시에 발생하는 부분 미끄럼(partial slip)에서는 반드시 마멸량이 하중에 비례한다고 말할 수 없다.

일반적으로 MOC가 0.95이상이 되면 마멸이 너무 미미하여 구분할 수 없을 정도가 되는 고착영역(stick regime)으로 간주하며, 본 실험의 결과를 토대로 하면 MOC가 0.9보다 작아져서 0.65에서 0.75에 도달하게 되면 부

분 미끄럼 영역(partial slip regime)이며 0.65에서 0.5사이에서는 전체 미끄럼 영역(gross slip regime)인 것으로 생각된다.

4. 결 론

원자로내의 핵연료봉 피복재인 지르칼로이-4 투브의 프레팅 마멸을 감소시키기 위해 TiAlN 코팅을 적용하여 코팅한 시편과 코팅하지 않은 시편을 접촉시켜 프레팅 마멸실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 각각의 미끄럼 거리에서 특정한 하중을 기준으로 하여 하중이 증가함에 따라 마멸량이 감소하게 되지만, 미끄럼 거리가 150 μm 이상이 되면 하중이 증가함에 따라 마멸량이 지속적으로 증가하였다.
- 임계 미끄럼 거리라고 정의할 수 있을 만큼 미끄럼 거리에 대해 뚜렷한 천이시점은 관찰되지 않았지만 100 μm 에 도달하면서 각각의 하중에 대해 마멸량이 어느 정도 차이를 나타내기 시작하였으며 150 μm 에서부터는 마멸량이 상대적으로 급격히 증가하고 있다.
- 미끄럼 거리가 증가함에 따라 마멸기구는 부분 미끄럼 \rightarrow 코팅층의 파괴 \rightarrow 소성 유동의 축적 \rightarrow 산화 \rightarrow 스폴링 \rightarrow 스폴링에 의해 새롭게 생성된 면의 산화로 진행하였다.
- TiAlN 코팅한 시편의 내마멸성은 TiN 코팅한 시편과 비교하였을 때 1.2~2배, 코팅하지 않은 시편과 비교하였을 때는 2~5배정도 우수하였다.
- 프레팅 영역에서 미끄럼 거리와 하중을 동시에 고려하기 위해 MOC(Mutual

Overlap Coefficient)를 도입하였다. 본 실험에서는 MOC가 0.9이상일 때는 고착영역(stick regime), 0.9에서 0.65 또는 0.75 범위에서는 부분 미끄럼 영역(partial slip regime), 0.65 또는 0.75 범위에서 0.5 정도까지는 전체 미끄럼 영역(gross slip regime)으로 나타났다.

참 고 문 헌

- [1] J. Beard, An Investigation into the Mechanism of Fretting Fatigue, Ph.D. Thesis, Univ. of Salford, 1982.
- [2] J. A. Collins, A Study of the Phenomenon of Fretting Fatigue with Emphasis on Stress Field Effects, Dissertation, Ohio State Univ., 1963.
- [3] W. E. Campbell, ASTM STP144, Philadelphia, PA, pp.3, 1952.
- [4] Y. Fu, J. Wei, and A. W. Batchelor, Some Considerations on the Mitigation of Fretting Damage by the Application of Surface- Modification Technologies, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 99, pp.231-245, 2000.
- [5] B. Blanpain, H. Mohrbacher, E. Liu, J. P. Celis and J. R. Ross, Hard coatings under vibration contact conditions, Surf Coat. Technol., Vol. 74-75, pp.953-958, 1995.
- [6] J. H. Sung, T. H. Kim and S. S. Kim, Fretting Damage of TiN coated Zircaloy-4 tube, Wear, Vol. 250, pp.658-664, 2001.
- [7] K. H. Cho, T. H. Kim, and S. S. Kim, Fretting Wear Characteristics of Zircaloy-4 Tube, Wear, Vol. 219, pp.3-7, 1998.