

지르코늄 합금 튜브의 산화와 프레팅 마멸 특성

이호성 · 이명호* · 정일섭**

경북대학교 신소재공학부, *영남대학교 기계공학부

Oxidation and Fretting Wear Characteristics of Zirconium Alloy Tubes

Ho-Seong Lee, Myungho Lee* and Ilsup Chung**

Materials Science and Metallurgical Engineering, Kyungpook University

*School of Mechanical Engineering, Yeungnam University

(Received June 20, 2009; Revised July 2, 2009; Accepted July 10, 2009)

Abstract – Oxidation characteristics of Zirlo and Zircaloy-4 tubes, which are widely used as nuclear power fuel cladding, are studied in steam environment up to 1200°C. Oxidation resistances are compared in terms of the mass increase due to the absorption of oxygen. The evolution of microscopic structure accompanied with the oxidation process is investigated. Also, the influence of oxidation on the fretting wear characteristics of the tubes is studied. Piezo-electrically actuated rig is employed to fret the tubes with cross-contacting arrangement. Wear scar is observed and measured, by using microscopes and a 3D-profiler. The results of fretting wear are quantified in terms of scar size, wear volume and wear coefficient, and compared for the three different tube materials of oxidated Zirlo, virgin Zirlo and Zircaloy-4.

Key words – fuel cladding tube(연료봉 피복관), zircaloy(지르코늄 합금), oxidation(산화), oxide layer(산화물 층), fretting wear(프레팅 마멸), wear coefficient(마멸 상수)

1. 서 론

원자력 발전소의 핵연료봉 피복관과 증기 발생기 전 열관의 유체 유발 진동은 70년대 이래로 많은 연구의 대상이 되어 왔다[1,2]. 이러한 진동에 의하여 피복관 혹은 전열관과 그들의 지지 구조물 사이에서 발생하는 마멸 손상은 방사능 누출을 야기할 수 있으므로 원자력 발전의 안전을 위한 매우 중요한 사안이다. 따라서 다양한 상태와 조건에 대한 이들 튜브 재료의 프레팅 마멸 특성을 파악하기 위한 연구가 국내외에서 활발히 진행되어 오고 있다.

핵연료봉 피복관으로는 내부식성이 뛰어나고 열중성자 흡수 단면적이 낮은 지르코늄 합금(Zircaloy)이 사

용되고 있다. Cho와 Kim은 지르칼로이-4튜브의 마멸 특성을 대기 및 경수 환경에서 측정하였다[3]. Fisher 등은 315°C 이하의 온도 범위에서 지르코늄 합금의 충격 프레팅 마멸 시험을 수행하였다. 200°C 이하에서는 시험 온도의 증가에 따라 마멸 계수가 증가하지만 그 이상에서는 오히려 마멸 계수가 감소함을 보였다. 또한, 가진 진폭과 온도에 비하면 초기 산화막이나 수질, 시험편의 초기 표면 상태 등의 영향은 그리 크지 않음을 보였다[4]. 한편, Lee 등은 Zirlo 연료봉과 지지 격자 스프링 조합에 대하여 온도 및 부식에 따른 프레팅 마멸 특성의 변화를 연구하였다[5,6]. 이들은 연료봉 시험편을 350°C까지의 고온 수중에서 부식시킨 뒤, 온도를 변화시키며 80°C 이하 범위에서 수중 프레팅 마멸 시험을 수행하였다. 온도의 증가에 따라 마멸 깊이와 마멸량이 감소함을 보여, 시험편의 상태나 하중 및 상대

*주저자 · 책임저자 : ilchung@yu.ac.kr

운동의 종류 등의 차이에 따라 서로 다른 메커니즘의 마멸 현상이 일어났음을 짐작하게 한다.

극히 낮은 확률이지만 원자력 발전소의 운전 도중 발생할 수 있는 LOCA(Loss of Coolant Accident) 조건에서는 연료봉이 매우 높은 온도에 노출되어 산화가 활발히 진행될 수 있으며, 이 경우에도 그 구조적 안전성은 유지되어야 한다.

본 연구에서는 먼저 700~1200°C의 고온 수증기 분위기에서 Zirlo와 Zircaloy-4 피복관의 산화 특성을 비교하고자 한다. 또한, 산화물 층이 프레팅 마멸 특성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 산화시킨 Zirlo시험편에 대한 프레팅 마멸 시험을 수행하여, 이를 산화시키지 않은 Zirlo 및 Zircaloy-4 시험편과 비교하고자 한다.

2. 고온 산화 거동 및 미세 조직의 변화

2-1. 고온 산화 시험

XRF(X-ray fluorescence)로 측정된 피복관 재료의 화학적 성분은 Table 1과 같다. 먼저 10 mm 길이로 절단한 피복관 시험편의 표면과 절단면을 폴리싱하고 산제한 후 초음파 세척하였다. 고온 수증기 분위기를 구현할 수 있도록 개조된 TGA(thermo-galvanimetric analysis) 분석기에서 시험편을 산화시켰으며, 산소의 침투로 인한 시험편 질량의 변화를 연속 측정하였다. 온도 범위 700~1200°C 내의 일정 온도를 유지한 상태에서 3600초 동안 산화를 진행하였으며, TGA내에서 냉각한 뒤 현미경으로 튜브 절단면의 미세 구조를 관찰하였다.

2-2. 산화 거동

산화 시간의 경과에 따른 단위 표면적 당 산소흡수량은 Fig. 1과 같이 측정되었다. 표면을 통한 산소 이온의 확산에 따라 모든 시험 온도에서 초기의 무게 증가는 포물선 형태를 나타내며[7], 산화 온도의 상승은 산소 흡수량을 매우 급격히 증가시킴을 알 수 있다.

1000°C Zirlo의 경우, 1500초 이후에서 질량 증가율의 천이가 관찰되는데, 이는 산화층 내의 변태에 따른 것이라 추측된다. Zr-O의 이원 상태도를 보면, ZrO₂가

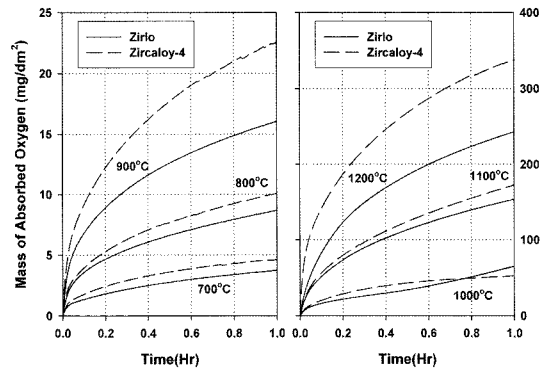


Fig. 1. Oxidation Behaviors of Zirlo and Zircaloy-4 in the Temperature Range of 700~1200°C.

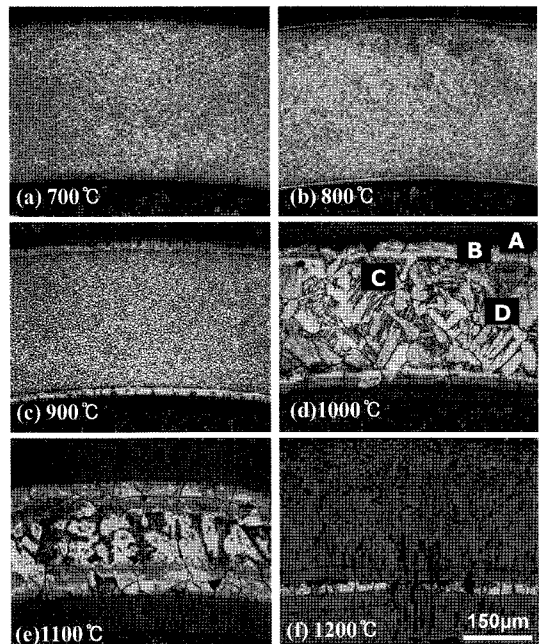


Fig. 2. Microstructure of the Zircaloy-4 for Each Oxidation Temperature(A; ZrO₂ layer, B; α-Zr(O) layer, C; α-Zr(O) incursions into β-Zr, D; prior β-Zr).

이 부근의 온도에서 단사정계로부터 사방정계로 변태를 일으킴을 알 수 있다[8]. 천이 온도를 제외한 다른 모든 시험 온도에서 Zircaloy-4에 비하여 Zirlo의 산화 저항성이 우수한 것으로 나타났으며, 이것은 Zirlo에 첨가된 Nb에 의한 고온 안정화 효과에 기인한다[9].

2-3. 미세 조직의 변화

고온 산화 상태에서는 산화물(oxide) 층을 통한 산소의 확산에 따라 표면 부근에서 산소 안정화 α-Zr상

Table 1. Chemical composition of tested tubes(wt%)

	Nb	Sn	Cr	Fe	Zr
Zircaloy-4	-	1.6	0.1	0.2	Bal.
Zirlo	1.8	1.2	-	0.1	Bal.

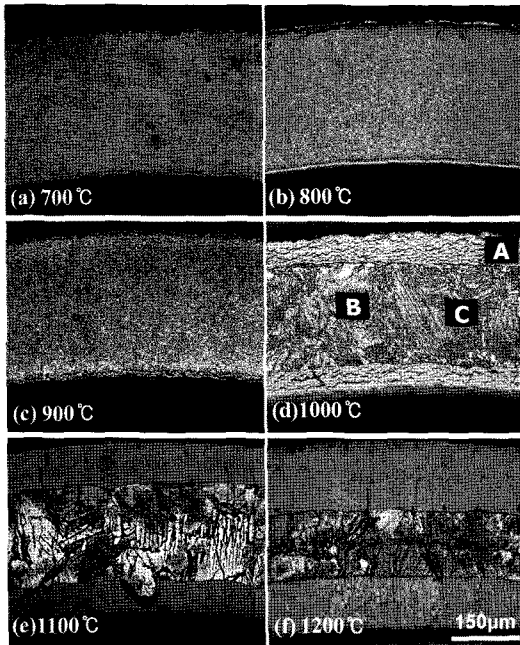


Fig. 3. Microstructure of the zirlo with for each oxidation temperature(A; ZrO₂ layer, B; α-Zr(O) incursions into β-Zr, C; prior β-Zr).

이 생성된다. Fig. 2의 Zircaloy-4를 보면, 산화 온도 증가에 따라 산화막 층의 두께가 증가하며 α-Zr상의 결정립이 조대해짐을 알 수 있다. 900°C에서는 내부에 α+β Zr 2상 영역이 생성되기 시작하며, 1000°C 이상에서 산화막 층, 산소 안정화 α-Zr 상 영역, prior β-Zr 상 영역의 명확한 경계를 볼 수 있다. 산화 온도를 증가시키에 따라 prior β-Zr 상 영역은 급속히 소멸된다.

Fig. 3에 보인 Zirlo의 경우에도 유사하게 3가지 미세 구조가 모두 관찰되지만, 결정립의 조대화가 지연되며, 1000°C에서 산화물 층의 성장이 현저하다. 이것은 전술한 ZrO₂의 변태에 따른 것으로 보인다. Zircaloy-4와는 달리 그 이상의 산화 온도에서 α-Zr상 영역과 β-Zr 상 영역의 명확한 경계는 관찰되지 않는다.

3. 프레팅 마멸 특성

3-1. 프레팅 마멸 시험

본 연구에서 사용한 프레팅 마멸 시험 장치는 Fig. 4와 같다. 마멸을 일으키는 상대 왕복 운동은 압전 (piezoelectric) 구동기로 발생시키며, 마멸면의 수직 하중은 무게 추를 이용하여 인가하였다. 장치에 대한 상세한 설명과 성능의 평가는 Chung등[10]에서 찾아볼

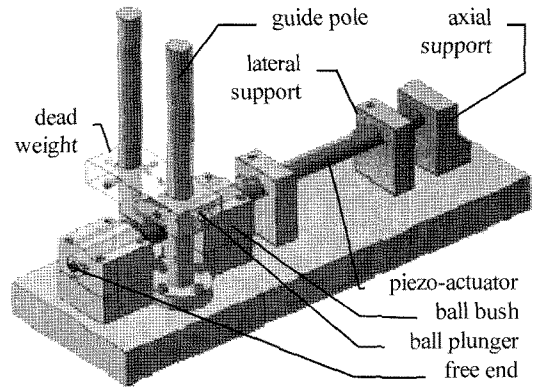


Fig. 4. Schematic for fretting wear test rig employing piezoelectric actuator.

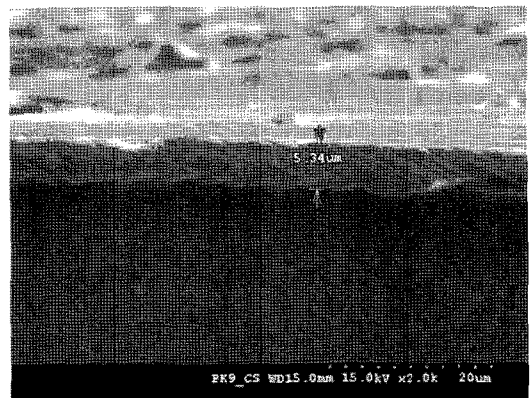


Fig. 5. Measurement of the thickness of the oxide layer in zirlo tube oxidized at 900°C.

수 있다. 다만, 본 연구에서는 압전 세라믹의 변형을 측정하여 피드백 제어를 하는 구동기로 개선하였으며, 길이 10 mm의 시험편을 고정할 수 있는 그립(grip)부를 새로이 설계, 제작하였다. 무게 추 하단에 장착되는 고정축 튜브 시험편은 구동 축 방향으로 정렬된다. 구동축 중간에 체결되는 치구의 상단에는 운동축 시험편이 장착되어 고정축 튜브 시험편과 직교 접촉하게 된다.

상온 대기 중 환경에서 수직 하중을 15 N, 왕복 운동의 진폭 및 주파수를 각각 40 μm과 10 Hz로 하여 일률을 일정하게 하고, 총 미끄럼 거리를 1~18 m로 변화시키으로써 가해진 총 일량의 차이에 따른 프레팅 마멸의 결과를 비교, 분석하였다. 시험 재료는 앞 절에 설명된 방법으로 900°C에서 산화시킨 Zirlo 튜브, 산화시키지 않은 Zirlo 및 Zircaloy-4 튜브이며, 각각을 길이 10 mm로 절단하여 시험하였다. 여기서 900°C 산화 Zirlo 튜브의 경우, Fig. 5의 단면SEM 사진으로부터 알 수 있듯이 약 5 μm 두께의 ZrO₂ 산화물 층이 형

성되어 있다.

시험이 완료된 시험편의 접촉부에는 마멸분(de-bris)이 마멸흔 내외부에 상당히 넓게 분포되어 있으므로, 이를 나일론 솔과 압축 공기로 털어낸 후 초음파 세척하여 제거하였다. 먼저 광학 현미경으로 마멸 부위를 촬영하고, 이미지 분석S/W를 사용하여 마멸흔의 크기를 측정하였다. 마멸량이 미미한 경우를 제외한 대부분의 마멸흔은 원형에 가까우며, 따라서 운동 방향과 그 수직 방향의 지름으로 크기를 정량화 하였다. 또한 프레팅 마멸의 메커니즘을 알아보기 위하여 주사 전자 현미경을 통한 관찰도 함께 진행하였다.

마멸량은 정밀 저울을 이용하여 시험 전후의 시험편 질량의 변화로 측정하기도 하지만 본 연구에서는 마멸 부피를 그 파라미터로 삼았다. 이를 위하여 먼저 Wyko NT8000 3D profiler로 마멸흔을 포함한 표면의 3차원 형상을 측정하였다. 본 연구에서 시험한 튜브 시험편과 같이 초기 표면이 곡면인 경우의 마멸 부피를 구하기 위하여는 3차원 형상 데이터로부터 초기 곡면 성분을 제거하여야 한다. 이를 위해 작성된 매스매티카 프로그램을 이용하여 튜브의 원통형 표면 성분을 제외한 평면화 데이터를 구한 뒤, 마멸 부위의 상하 방향 좌표값을 면적 적분하여 마멸량을 계산하였다. 이 프로그램에서는 마멸흔이 아닌 초기 흠집을 인지하여 그 위치를 입력하면 평면화 및 마멸량 계산 과정에서 이를 제외시키도록 하여 마멸 부피 계산의 정확도 향상을 꾀하였다.

3-2. 마멸흔의 관찰

프레팅 마멸 시험 후 관찰되는 마멸흔은 Fig. 6에 보인 대로 미끄럼 거리가 상대적으로 짧은 산화 Zirlo 시험편을 제외하고는 원형에 가까운 형상을 가진다. 이

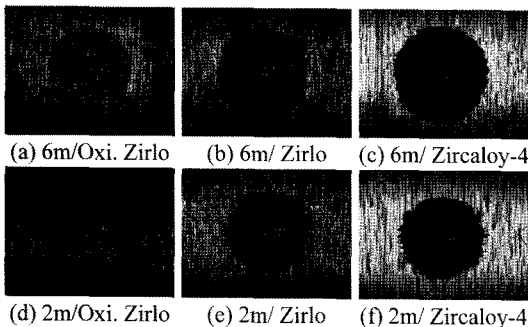


Fig. 6. Optical micrographs for wear scars(total sliding distance/ material).

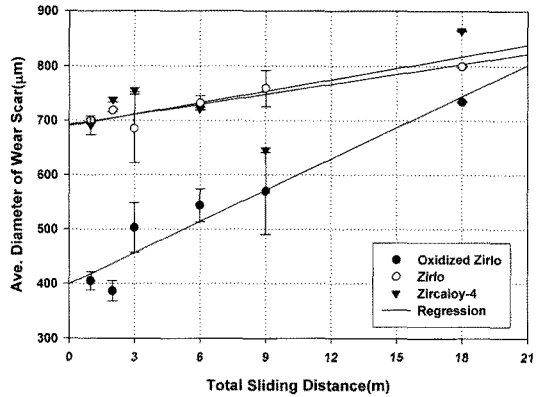


Fig. 7. Averaged diameters of wear scars.

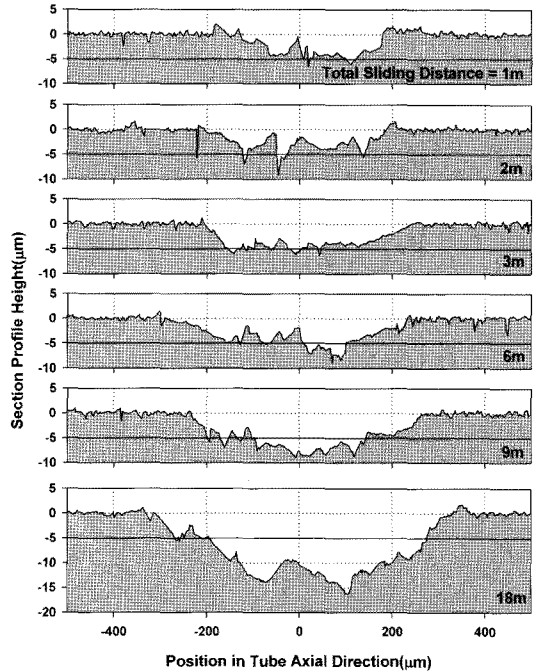


Fig. 8. Section profile of 900°C oxidized zirlo tube at the wear scar.

마멸흔의 수평 방향 및 수직 방향 지름을 측정된 뒤, 그 평균값을 구한 결과는 Fig. 7과 같다. Fig. 6(d)에서도 볼 수 있듯이 산화 Zirlo의 경우에 마멸흔이 가장 작게 나타났으며, 이러한 경향은 총 미끄럼 거리 18m의 경우까지도 동일하다.

산화 Zirlo 시험편의 불규칙한 마멸흔의 모양과 아울러, 상대적으로 작은 마멸흔은 산화물 층의 높은 경도값의 영향에 따른 것으로 판단된다[11]. 실제로 마멸흔의 중앙부에서 튜브의 축 방향으로의 단면 윤곽을

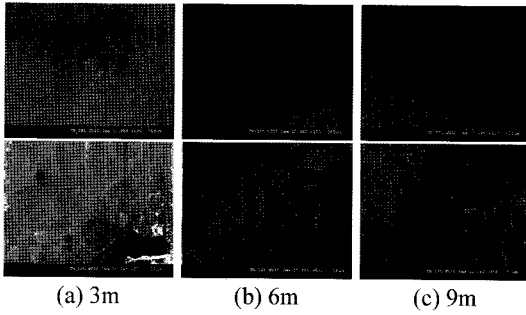


Fig. 9. SEM micrographs of 900°C oxidated zirlo for each total sliding distances(Top: ×100, Bot.: ×600).

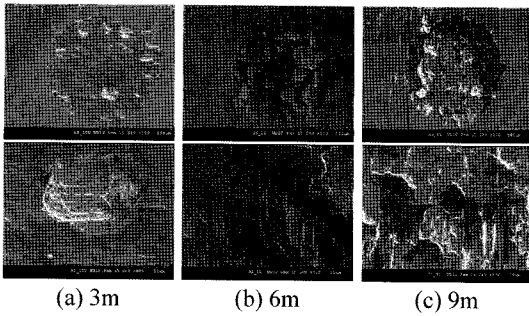


Fig. 10. SEM micrographs of zirlo for each total sliding distances(Top: ×100, Bot.: ×600).

Fig. 8에서 살펴 보면, 총 미끄럼 거리 6 m까지는 마멸 깊이가 대부분 5 μm를 넘지 않아 산화물 층에서 마멸이 진행되고 있음을 알 수 있다.

산화되지 않은 Zirlo와 Zircaloy-4는 마멸흔의 크기에 서로 큰 차이를 보이지 않으며 적은 마멸 거리에서 비교적 큰 마멸흔이 이미 만들어진 후 마멸 거리에 따라 서서히 증가한다.

전자 현미경으로 관찰한 산화 Zirlo 및 산화시키지 않은 Zirlo 튜브의 마멸흔은 각각 Fig. 9와 Fig. 10과 같다. 총 미끄럼 길이 3, 6, 9 m의 시험편을 각각 100배와 600배로 촬영하였다. Fig. 9의 산화 Zirlo의 경우, 마멸 자국의 외곽 부위는 매끄러운 면으로 남아 있다. 비교적 마멸 손상이 큰 중심부의 확대 사진을 보면 연삭 마멸의 흔적이 일부 관찰되지만 요철은 그다지 심하지 않다. 반면에 Fig. 10의 산화시키지 않은 Zirlo의 마멸면에는 연삭 마멸의 흔적이 현저할 뿐 아니라, 마멸 입자의 누적과 소성 변형에 따른 판상 형태의 TTS층, 이들에 누적된 손상에 따른 분리 등 전형적인 연성 재료의 매우 복잡한 마멸면 형태를 보이고 있다. 총 미끄럼 거리가 커짐에 따라 이러한 손상 과정이 마멸면 전체로 확산되고 있음을 알 수 있다.

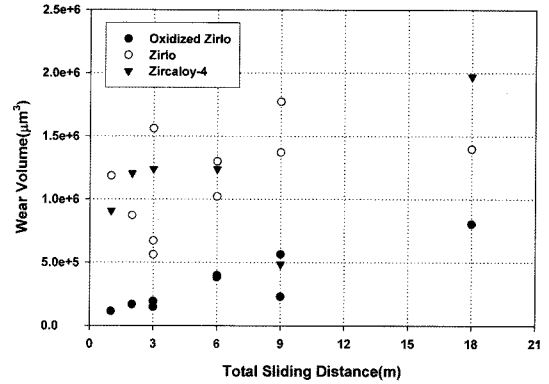


Fig. 11. Influence of total sliding distance on wear volume.

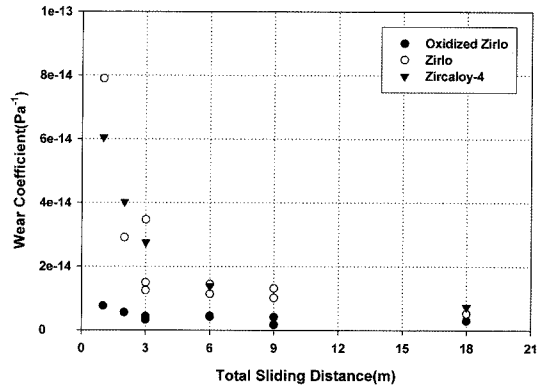


Fig. 12. Influence of total sliding distance on wear coefficient.

3-3. 마멸량의 비교

총 미끄럼 거리에 따른 마멸량의 변화는 Fig. 11과 같다. 여기서 마멸량은 운동 측 시험편과 고정 측 시험편의 마멸량의 평균값을 의미한다. 측정된 마멸량에 상당한 산포가 있기는 하나 대체로 미끄럼 거리에 따라 마멸량이 증가하는 경향을 보인다. 마멸흔의 크기와 유사하게 산화 Zirlo의 경우 마멸량이 가장 적으며, Zircaloy-4와 산화시키지 않은 Zirlo는 유사한 정도의 마멸량을 보였다.

Fig. 11의 각 점을 원점과 연결한 직선의 기울기를 수직 하중 값으로 나눔으로써 Work Rate 모델의 마멸 상수(Wear Coefficient)는 구할 수 있는데, 그 결과는 Fig. 12와 같다. 총 미끄럼 길이가 6 m에 이르기 전까지는 마멸 상수가 초기의 값으로부터 빠르게 감소하고 있다. 즉 시험 초기에 가장 활발히 프레팅 마멸에 따른 재료의 감소가 진행되며, 점차 마멸량의 증가 속도가 느려짐을 알 수 있다. Fig. 7에 보인 접촉 면적의 증가로 인한 평균 접촉 응력의 감소, 마멸 입자

(debris)의 누적에 따른 TTS층의 생성과 변형에 따른 에너지의 흡수 등을 그 이유로 추정할 수 있을 것이다. 산화 Zirlo의 경우에도 이러한 감소 추세는 유효하지만, 총 미끄럼 거리 1m일 때의 $7.61 \times 10^{-15} \text{ Pa}^{-1}$ 로부터 18m의 $2.98 \times 10^{-15} \text{ Pa}^{-1}$ 에 이르기까지 마멸 상수의 크기뿐만 아니라 그 변화의 폭이 가장 작다. 이러한 적은 차이는 Fig. 9와 Fig. 10의 서로 상이한 마멸 메커니즘에 기인하는 것으로 추측된다.

4. 결 론

핵연료봉의 피복관으로 사용되는 지르코늄 합금 튜브에 대하여 1200°C 이하 수증기 분위기에서의 산화 특성을 알아보았다. 1시간 동안의 산소의 침투와 확산에 따라 표면으로부터 ZrO_2 산화물 층, 산소 안정화 α -Zr상 영역과 β -Zr 상 영역이 생성되었으며, 산화 온도에 따라 각 영역의 두께는 현저한 차이를 보였다. 산화로 인한 질량 변화의 측정을 통하여 Zirlo의 내부 식성이 Zircaloy-4에 비하여 상당히 우수함을 볼 수 있었다.

900°C에서 산화시킨 Zirlo 튜브에 대한 프레팅 마멸 시험을 수행하였다. 이 경우 표면에는 약 5 μm 정도 두께의 산화막 층이 형성되는데, 이것이 프레팅 마멸에 큰 영향을 미친다. 함께 시험을 수행한 산화시키지 않은 Zirlo 튜브, Zircaloy-4 튜브에 비하여 마멸흔의 크기와 마멸 부피 등이 현저히 작아서, 표면의 산화막 층이 프레팅 마멸 저항성을 크게 향상시키는 것으로 나타났다.

마멸이 산화물 층 내에서 일어나고 있는 한, 산화 Zirlo의 마멸흔은 비교적 매끄러운 면을 보이며, 연성 재료의 프레팅 마멸면에서 관찰되는 TTS 층의 생성과 심한 소성 변형의 흔적은 찾아 볼 수 없었다.

측정한 마멸 부피로부터 Work Rate 모델에 의거하여 마멸 상수를 구하였는데, 총 미끄럼 길이의 증가에 따라 점차 감소하였다. 재질에 따라 그 정도는 다르지만, 시험을 수행한 3가지 피복관 튜브에서 모두 동일한 경향을 보였다. 수직 하중과 변위 진폭에 따라 프레팅 마멸 영역(regime)이 정해지고 마멸 메커니즘이 상이하며, 그에 따라 마멸 상수가 차이를 보이는데, 하중과 진폭을 일정하게 유지한 본 연구의 결과에서 볼 수 있듯이 사이클 수, 즉 총 미끄럼 변위도 프레팅 마멸 영역과 프레팅 마멸 상수를 결정하는 하나의 주요 변인이라 생각된다.

후 기

이 연구는 2008년도 영남대학교 학술연구조성비에 의한 것임.

참고 문헌

1. Pettigrew, M.J., Taylor, C.E., Fisher, N.J., Yetisir, M., and Smith, B.A.W., "Flow-induced Vibration: Recent Findings and Open Questions", *Nuclear Eng. and Design*, Vol. 185, pp. 249-276, 1998.
2. Khushnood, S., Khan, Z.M., Malik, M.A., Koreshi, Z., U., and Khan, M.A., "A Review of Heat Exchanger Tube Bundle Vibrations in Two-phase Cross-flow", *Nuclear Eng. and Design*, Vol. 230, pp. 233-251, 2004.
3. Cho, K.H. and Kim, S.S., "Comparison of Fretting Wear Characteristics of Zircaloy-4 Tube in Light Water and in Air", *J. of the KSTLE*, Vol. 15, pp. 83-89, 1999.
4. Fisher, N.J., Weckwerth, M.K. and Grandison, D.A.E., "Fretting-Wear of Zirconium Alloys", *Nuclear Eng. and Design*, Vol. 213, pp. 79-90, 2002.
5. Park, Y.C., Jeong, S.H., Kim, J.S., Kim, Y.H. and Lee, Y.Z., "Influence of Temperature on the Fretting Wear of Advanced Nuclear Fuel Cladding Tube against Supporting Grid", *J. of the KSTLE*, Vol. 22, pp. 144-148, 2006.
6. Kim, J.S., Park, S.M., Kim, Y.H., Lee, S.J. and Lee, Y.Z., "Fretting Wear Characteristics of the Corroded Fuel Cladding Tubes for Nuclear Fuel Rod against Supporting Grids", *J. of the KSTLE*, Vol. 23, pp. 130-133, 2007.
7. Niu, Y. and Gesmundo, F., "Phase Stability, Kinetic Diagrams and Diffusion Path in High Temperature Oxidation of Binary Solid-Solution Alloys", *J. Mater. Sci. Technol.*, Vol. 19, pp. 545-552, 2003.
8. Urbanic, V.F., "Zirconium in the Nuclear Industry", ASTM STP, 633, p.168, 1977.
9. Yau, T.L., Sutherlin, R.C. and Chang, A.W., "Corrosion of Zirconium and Zirconium Alloys", *ASM Handbook*, Vol. 13B, pp. 300-324, 2005.
10. Chung, I., Lee, M. and Chai, Y., "Fretting Wear Characteristics of Inconel 690 Tubes in Room Temperature", *Trans. of the KSME*, Vol. 33, pp. 329-336, 2009.
11. Han, J.G., Lee, J.S., Kim, W., Sun, D.S. and Chung, K.H., "Zirconium Oxide Formation and Surface Hardening Behavior by Nitrogen Implantation under Oxygen Atmosphere in Zircaloy-4", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 97, pp. 492-498, 1997.