Journal of the KSTLE Vol. 17, No. 6, December 2001, pp. 453~458
The Korean Society of Tribologists & Lubrication Engineers

TiN 코팅한 핵연료봉 피복재의 프레팅 마멸기구

김태형† · 성지현 · 김석삼*‡

경북대학교 기계공학과 대학원, *경북대학교 기계공학부

Fretting Wear Mechanisms of TiN Coated Nuclear Fuel Rod Cladding Tube

Tae-Hyung Kim†, Ji-Hyun Sung and Seock-Sam Kim*‡

Graduate School, Department of Mechanical Engineering, Kyungpook National University, Taegu, Korea
**Department of Mechanical Engineering, Kyungpook National University, Taegu, Korea*

Abstract – The fretting wear of a nuclear fuel rod is a dangerous phenomenon. In this study, TiN coating was used to reduce the fretting wear of Zircaloy-4 tube, a nuclear fuel rod cladding material. TiN coating is probably one of the most frequently and successfully used PVD coatings for the mitigation of fretting wear. The fretting tester was designed and manufactured for this experiment. The number of cycles, slip amplitude and normal load were selected as main factors of fretting wear. The results of this research showed that wear volume was improved 1.3 ~ 3.2 times with TiN coating. The worn surfaces were observed by SEM. Wear mechanism at lower slip amplitude was the brittle cracks and rupture of TiN coating. However, adhesive and abrasive wear were mainly observed on most surfaces at higher slip amplitude.

Keywords – fretting, zircaloy-4, TiN coating, wear mechanism.

1. 서 론

우리나라의 전력소비는 매년 10-15%씩 꾸준히 증가하고 있다. 1999년에는 전년 대비 11%, 13%씩 증가했고 그 증가폭은 올해 더 늘어날 것으로 보인다. 따라서 이러한 추세가 계속된다면 매년 400만kW이상의 추가 발전설비 건설이 필요한데 현재 국내적인 입장에서는 빈약한 자원, 기술 그리고 지역적 편재등으로 인해 대체 에너지를 찾기가 어려운 실정이므로 원자력에너지의 계속적인 사용은 불가피한 실정이다[1, 2].

원자력에너지는 저장과 수송이 편리할 뿐만 아니라 고밀도 에너지원으로 우라늄-235 1그램이 석탄 3톤 혹은 기름 9드럼이 낼 수 있는 에너지에 상당하는 에너지를 낸다. 실제 100만kW급 원자력발전소를 1년 가동할 때 사용되는 우라늄-235 25톤을 대신하기 위해서는 벙커C유 140만 톤 혹은 석탄 220만 톤이 필요하다. 또한 원자력에너지는 화석연료의 문제점이 되는 지구온난화의 주원인인 CO_2를 전혀 방출하지 않는 청정에너지일 뿐 아니라 경제적인 측면에서도 다른 에너지원에 비해 저렴한 에너지이다[3].

2001년 2월 국내에서는 16기(12,990 MW)의 원자력발전소가 가동 중이고 4기(3,820 MW)가 건설 중이다. 1999년 원자력으로 인한 발전량은 전체발전량의 42.8%를 차지하였는데 2015년까지는 44.5%로 올릴 계획을 하고 있다[1, 4].

이러한 원자력발전소를 건설하고 운영함에 있어 가장 큰 관건이 되고 있는 사항은 발전소의 운전 시에 발생할 수 있는 방사능 물질의 유출을 최소화하도록 갑작스런 사고를 미리 예방하고 주변환경을 깨끗하게 보전할 수 있도록 안정성을 확보하는 것이다.

국내에서 고리 1호기가 가동된 1978년부터 1996년 9월까지 11기의 원자로에서 모두 288회의 고장이 발생한 것으로 알려져 있고 1999년 10월 4일과 2000년 5

†주저자 : kthcjh@hanmail.net
‡책임저자 : sskim@knu.ac.kr

월 22일에도 방사능 피폭사고가 있었다. 이러한 사고의 상당수가 프레팅과 관련된 것으로 알려져 있다.

프레팅은 작은 진폭의 왕복상대운동을 하는 두 접촉계면 사이에서 발생하는 마멸현상이다[5]. 1927년 Tomlinson이 "Fretting Corrosion"이라는 용어를 처음으로 사용한 이래 70년 이상이 지났지만 오히려 급격한 과학의 발전과 더불어 높은 정밀도가 요구되는 기계 및 구조물이 증가함에 따라 더 많은 산업 기계의 문제점으로 대두되고 있다[6].

이러한 프레팅은 매우 작은 접촉면적 및 미끄럼거리에서 50가지 이상이나 되는 인자들의 복합적인 작용으로 여러 가지 마멸기구들이 동시에 발생하기 때문에 해석하기가 매우 어렵다[7]. 그러므로, 프레팅 연구는 진폭, 하중, 온도, 환경, 주파수 등 프레팅에 영향을 주는 인자 중 주된 관련인자들만을 선별하여 여러 가지 재질에 대해서 연구가 수행되고 있다.

이렇게 인자가 많은 만큼 프레팅을 줄이기 위한 방법도 다양하다. Campbell은 프레팅을 줄이기 위해 진동제거, 하중증가, 마찰증가, 탄성계수증가 및 윤활제(액체, 고체)등의 사용을 제시하였다[8]. 실제 프레팅에 있어서는 경우에 따라 각각의 경우에 알맞은 방법을 사용해야 하는데 Fu 등[9]은 크게 아래 3가지로 나누었다.

1. **설계의 변화** – 촉부의 재료 및 기하학적인 변경으로 프레팅을 줄일 수 있다. 그러나 이 방법은 돈 및 시간이 많이 드는 과정일 뿐 아니라 예기치 않은 다른 문제를 일으킬 가능성도 있다.

2. **윤활제의 사용** – 액체나 고체윤활제등 상황에 맞는 윤활제를 사용함으로써 마찰을 줄이는 방법(anti-friction)이다. 그러나 프레팅 접촉부의 낮은 미끄럼속도와 높은 압력으로 그다지 효율적이지 못하다.

3. **표면공학의 응용** – 프레팅은 피로, 마멸, 부식과 관계 있는 현상이므로 표면처리나 코팅은 프레팅의 이상적인 대처방안이 될 수 있다.

실제 Shima 등[10, 11]은 프레팅을 줄이기 위해 윤활유를 쓰거나 Ni-P, Mo, TiN등의 코팅을 한 결과를 발표하였다. Xu, Schouterden 등[12, 13]은 TiN을 MoS_2와 DLC 같은 코팅과 비교하였다. Blanpain 등[14]은 코팅 중에서도 PVD TiN 코팅은 프레팅을 줄이는 데 있어 가장 유용한 코팅중의 하나라고 발표하였다.

따라서 본 연구에서는 현재 원자력 발전소에서 핵연료봉 피복재로 사용되고 있는 지르칼로이-4 튜브의 프레팅을 줄이기 위해 지르칼로이-4튜브 위에 PVD TiN 코팅을 하여 핵발전소에서 지지격자로 사용되는 지르칼로이-4 튜브를 상대로 마멸특성을 연구, 분석하고자 한다.

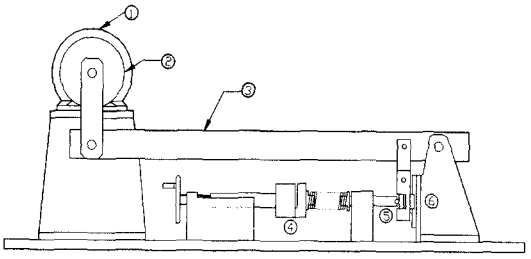


Fig. 1. Schematic diagram of fretting wear tester.
① Motor ② Eccentric plate
③ Vibrating beam ④ Load cell
⑤ Specimen ⑥ LM guide

2. 실 험

2-1. 실험장치

본 실험에 사용된 실험장치는 편심량을 조절함으로써 진폭을 조절할 수 있도록 설계된 편심 조절식 프레팅 실험기이다. 또한 프레팅의 특성상 실험시간이 작게는 166.7분에서 많게는 833분까지 걸리는 단점이 있으므로 이러한 것을 줄이기 위해 지그 2개를 동시에 실험할 수 있도록 설계, 제작되었다. 그 개략도는 Fig. 1에 나타내었다.

2-2. 시험편

원자력발전소의 11곳의 지지격자 중 가장 하단의 인코넬(Inconel)지지격자를 제외하면 나머지는 모두 핵연료봉 피복재와 동일한 지르칼로이-4이다. 따라서 이동시편으로는 TiN 코팅한 지르칼로이-4튜브를 30 mm로 절단하여 사용하고 고정시편으로는 코팅하지 않은 지르칼로이-4튜브를 25 mm로 절단하여 사용하였다. 두 시편 모두 직경이 9.7 mm이고 두께는 6.5 mm이다. 지르칼로이-4튜브의 물성치를 Table 1에 나타내었다.

고정시편의 코팅은 실제 산업현장에서 많이 사용하고 있는 발저스 한국 코팅 유한회사의 BAI 830MR1 방식을 통해 행해졌다. BAI 830MR1 방식은 TiN을 물리적 증기 증착법(Physical Vapour Deposition)중에 IP(Ion-Plating)를 사용하여 코팅하는 방법으로 제품명 Balinit A라 불리어진다. 코팅두께는 4 μm이고, 코팅후

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

Chemical Element	Sn	Fe	Cr	C	O	Zr
Composition (wt%)	1.3	0.23	0.12	0.0164	0.125	balance

		Room Temp	399°C
Mechanical Properties	UTS(MPa)	722	369
	0.2%YS (MPa)	525	298
	Elongation (5.00 cm)	23%	29%

경도는 0.05 g 미세경도로 2300 Hv, 표면거칠기는 최대 거칠기 R_{max}로 0.2 μm이었다. 그리고 Balinit A의 최대사용온도는 600°C로써 핵연료봉 피복재 최고온도 399°C 보다 높은 값을 보였다.

2-3. 실험조건

실험은 두 개의 시편을 직각으로 위치시키고 하중은 20 N에서 100 N까지 20 N 간격으로 5단계. 진폭은 40 μm, 70 μm, 100 μm, 150 μm, 200 μm, 300 μm의 6단계, 진동수는 1×10^5 cycles, 3×10^5 cycles 및 5×10^5 cycles의 3가지 경우로 각각 실험하였다.

시험편의 왕복 미끄럼 진동수는 실제상황에서의 최대값과 맞추기 위해 1초당 10회(10 Hz)로 고정하였고 온도 및 습도는 주변환경의 영향을 최소화하기 위해 공기조절기로 22±2°C, 65±5%를 유지하였다.

실험전 · 후 초음파세척기로 10분씩 세척하고 공기건조기로 건조시켰으며 마멸면의 형상과 마멸량은 3차원으로 표면을 측정할 수 있도록 한 Mitutoyo Surftester-500과 SEM(Scanning Electron Microscope)을 사용하여 측정되었다. 그리고 실험중의 진폭은 비접촉식 변위계로 측정하였다.

3. 실험결과와 고찰

3-1. 진폭, 하중 증가에 대한 마멸량의 변화

Fig. 2에서 보듯이 진폭의 증가에 따라 70 μm 이하에서는 거의 마멸량을 보이지 않다가 70 μm를 넘어서면서 마멸량이 급증하고 있다. 이것은 70 μm를 임계진폭으로 하여 마멸기구가 바뀜을 나타내는 것이다. 이러한 현상은 Iwabuchi[15], Cho 등[16]이 발표한 기존의 연구결과에서도 보여주고 있듯이 Partial Slip에서 Gross Slip으로 넘어가는 시점이다.

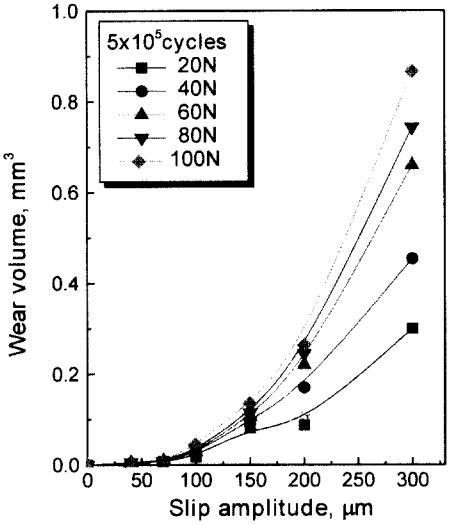


Fig. 2. Wear volume as a function of slip amplitude at 5×10^5 cycles.

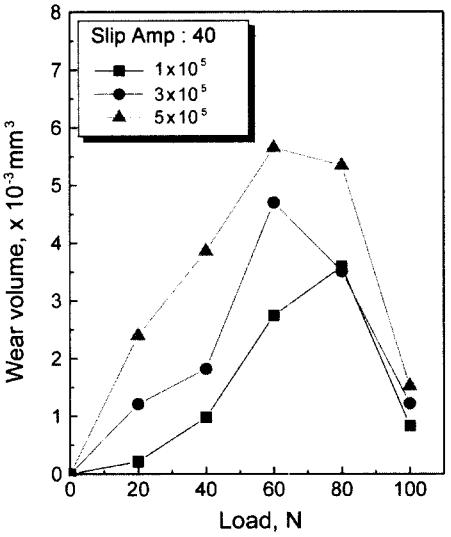


Fig. 3. Wear volume as a function of normal load at 40 μm.

그리고 하중의 증가에 따른 마멸량의 관계를 보면 임계진폭 이하에서는 60 N과 80 N을 넘어서면 마멸량이 급격히 떨어진다(Fig. 3). 이러한 이유를 SEM 사진과 3차원 표면형상을 통해 분석한 결과 임계진폭 이하에서는 하중이 증가함에 따라서 고착영역이 증가하기 때문에 전체적으로 마멸량이 감소하는 것으로 밝혀졌다.

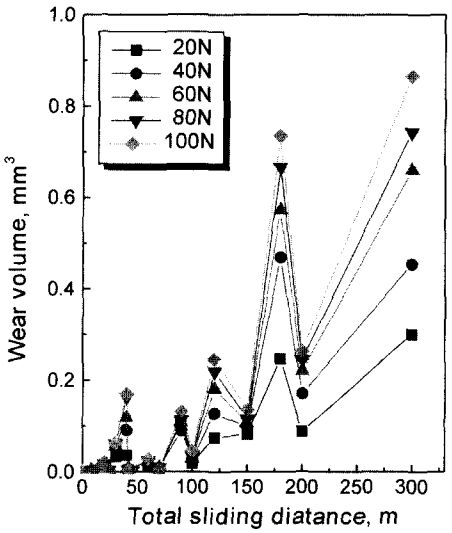


Fig. 4. Wear volume as a function of total sliding distance.

3-2. 전체 미끄럼 거리 증가에 대한 마멸량의 변화

Fig. 4는 전체 미끄럼 거리의 증가에 대한 마멸량의 변화를 나타낸 그래프이다. 전체 미끄럼 거리는 스트로크와 왕복수의 곱으로 나타낼 수 있다. 따라서 전체 미끄럼 거리는 미끄럼 진폭과 왕복수라는 프레팅의 중요한 인자를 동시에 포함하는 값이라 할 수 있다. 따라서 이것을 잘만 해석한다면 왕복수와 미끄럼 진폭 중 어느 것이 프레팅에 더 큰 영향을 미치는 인자인지를 알아낼 수가 있다.

일반적인 미끄럼운동의 마멸곡선은 미끄럼거리의 증가에 따라 증가하는 형태로 나타나지만 프레팅의 경우에는 그래프에서 보는 것처럼 들쭉날쭉하다. 180 m일 때의 마멸량이 미끄럼 거리가 짧음에도 불구하고 200 m일 때 보다 많다. 그 이유는 180 m에서는 미끄럼 진폭이 300 μm이고 200 m에서는 200 μm이기 때문이다. 다른 부분들도 이와 마찬가지로 돌출부가 함몰부보다 왕복수는 작지만 미끄럼 진폭이 크기 때문에 마멸량이 많은 것이다. 따라서 이 그래프로부터 프레팅에 있어서는 미끄럼 진폭이 왕복수보다 더 큰 영향을 미치는 인자임을 알 수가 있다.

3-3. TiN코팅한 지르칼로이-4 튜브의 마멸량 및 비마멸량의 개선

Fig. 5에서 보는 것처럼 TiN 코팅한 지르칼로이-4튜브의 마멸량이 작게는 1.3배에서 많게는 3.2배까지 개선을 보였다. 이러한 마멸량의 개선은 크게 2가지로 설명할 수 있다.

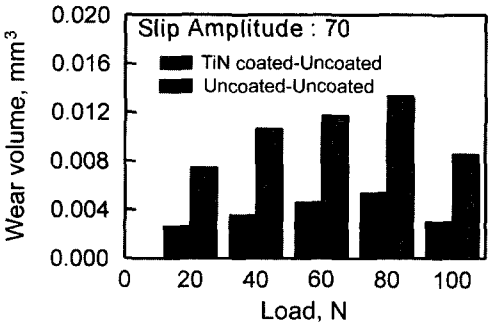


Fig. 5. Wear volume as a function of normal load compared with uncoated Zircaloy-4 tube (70 μm, 1 × 10^5 cycles).

첫째, TiN 코팅의 경도이다. TiN 코팅은 0.05 g 미소경도로 2300 Hv의 경도를 가지므로 취성으로 인한 파괴가 일어나기 전까지 연삭마멸과 응착마멸을 상당량 줄여 마멸량을 개선시킨다.

둘째, 일반적으로 TiN 코팅은 공기 중에 습도가 충분하면 아래의 반응을 일으키게 된다.

$$TiN + O_2 \rightarrow TiO_2 + 1/2N_2$$

여기서 TiO_2는 두 면사이에서 윤활역할을 하면서 마멸량을 개선시키는 것으로 알려져 있는데 코팅막이 파괴된 뒤에도 오랫동안 접촉면 사이에 남아있음이 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrophotometer)에 의해 확인되었다.

3-4. 마멸면의 미시적 관찰

두 개의 구가 미끄럼 없이 압축되면 최대 인장응력이 접촉면의 가장자리에서, 최대 전단응력은 접촉표면의 조금 아래에서 발생되게 된다[17]. Fig. 6은 미끄럼 진폭 40 μm, 수직하중 60 N하에서 1×10^5 cycles 실험 후 마멸면의 가장자리를 찍은 전자현미경 사진이다. 사진에서 보는 것처럼 최대 인장응력으로 인해 취성을 가지는 TiN 코팅의 가장자리에 많은 크랙이 발생하였다.

Fig. 7(a)는 40 μm, 100 N하에서 3×10^5 cycles 실험을 한 후 마멸면 가장자리를 찍은 전자현미경 사진으로써 반복되는 왕복운동으로 마멸면과 비마멸면 경계부에 축적된 소성유동이 결국 크랙으로 발전한 형상을 보여준다. Fig. 7(b)에서 이렇게 발생한 크랙으

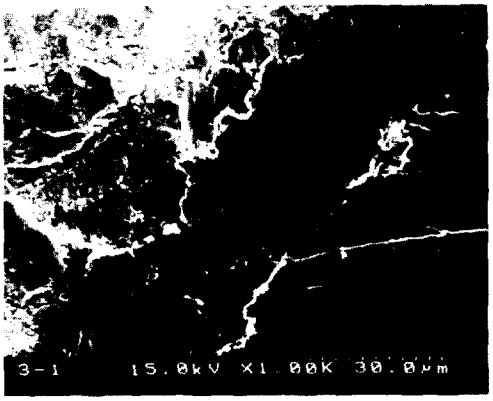
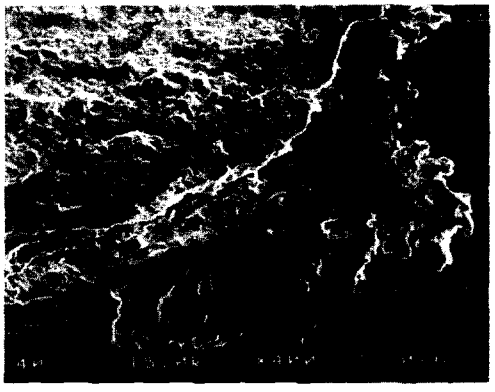


Fig. 6. Brittle cracks in the edge of scar due to the max. tensile stress (40 μm, 60 N, 1×10^5 cycles).

(a)



(b)

Fig. 7. SEM photograph showing plastic folw
(a) The cracks generated by accumulation of plastic flow (40 μm, 100 N, 3 × 10^5 cycles) (b) The scar of detached debris generated from cracks (70 μm, 100 N, 3 × 10^5 cycles).

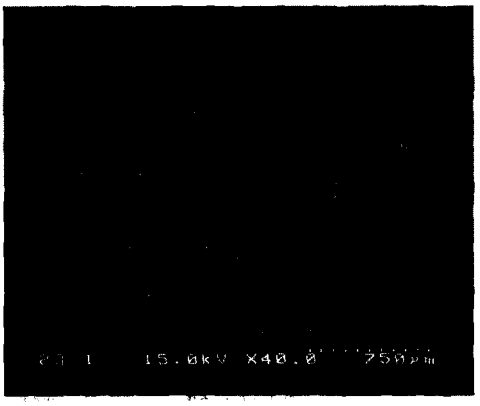


Fig. 8. Adhesion and abrasive wear above critical slip amplitude (300 μm, 60 N, 1×10^5 cycles).

로부터 마멸입자가 떨어져나간 형상을 잘 보여주고 있다. Fig. 7에서 보는 것처럼 임계 미끄럼 진폭을 넘어서기 전에는 반복되는 왕복운동으로 인한 가장자리 및 접촉면에서 발생하는 크랙들에 의해 마멸이 진행된다.

Fig. 8은 300 μm, 60 N하에서 1×10^5 cycles만큼 왕복운동 한 후의 전체마멸면의 전자현미경 사진으로서 곳곳에 응착(Adhesion)으로 인해 떨어져 나간 부분과 연삭(Abrasion)으로 마멸된 부분이 관찰되어진다.

앞의 여러 가지 전자현미경 사진을 종합적으로 정리해보면 TiN 코팅된 지르칼로이-4 튜브의 마멸기구는 크게 세 단계로 분류할 수 있다.

첫째, TiN 코팅이 파괴되기 전 까지는 TiN 코팅의 높은 경도 및 TiO_2의 윤활작용으로 응착(Adhesion), 연삭(Abrasion)등은 방지되지만 코팅의 취성으로 인해 마멸이 진행된다.

둘째, TiN 코팅이 파괴되고 난 후 미끄럼 진폭이 임계 미끄럼 진폭보다 작은 경우라면 반복되는 왕복운동으로 발생하는 크랙과 마멸면 가장자리에 축적되는 소성유동의 결과 발생하는 크랙등으로 인해 마멸이 진행된다.

셋째, TiN 코팅이 파괴되고 난 후 미끄럼 진폭이 충분히 크면 작은 크랙들로 발생하는 마멸보다는 응착(Adhesion)과 연삭(Abrasion)으로 인한 마멸로 마멸량이 급증하게 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 핵연료봉의 피복재로 사용되는 지르

칼로이-4튜브의 프레팅 마멸특성을 개선시키기 위해 Ion-Plating 방법으로 TiN 코팅을 행한 후 상온 · 상압 하에서 무윤활상태로 프레팅 마멸실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TiN 코팅한 지르칼로이-4튜브의 임계 미끄럼 진폭은 70 μm이었다. 이러한 임계 미끄럼 진폭을 초과하면 미끄럼 접촉부에서는 부분 미끄럼(partial slip)에서 전체 미끄럼(gross slip)으로 바뀌게 된다. 이러한 임계 미끄럼 진폭이하 즉 부분 미끄럼에서는 일정 하중치 이상에서는 오히려 마멸량이 작아지는 현상을 보였는데 이것은 고착영역이 하중의 증가에 따라 커지기 때문이다.

2. 왕복수의 증가에 따라 미끄럼 거리가 증가하므로 마멸량이 증가하였고 그 증가율은 초기의 작은 접촉면적으로 인한 높은 접촉압력 때문에 10^5 cycles까지가 가장 급속하였다. 그리고 총 미끄럼 거리에 대한 마멸량의 변화를 그래프로 나타낸 결과 미끄럼 진폭이 왕복수보다 프레팅 마멸에 더 큰 영향을 미치는 인자임이 밝혀졌다.

3. TiN 코팅된 지르칼로이-4튜브의 프레팅 마멸량은 코팅하지 않은 것에 비해 1.3~3.2배의 감소를 보였다. 그 이유는 TiN 코팅의 높은 경도와 산화로 생성된 TiO_2의 윤활작용 때문이다.

4. SEM 사진을 통한 TiN 코팅된 지르칼로이-4튜브의 마멸기구 분석결과 크게 세 단계로 분류할 수 있었다. 첫째, TiN 코팅이 파괴되기 전까지는 TiN 코팅층의 취성으로 인해 마멸이 진행되고 둘째, TiN 코팅이 파괴되고 난 후에는 미끄럼 진폭이 임계 미끄럼 거리보다 작은 경우라면 반복되는 왕복운동으로 발생하는 크랙과 마멸면 가장자리에 축적되는 소성유동의 결과 발생하는 크랙등으로 인해 마멸이 진행되었다. 그리고 마지막으로 TiN 코팅이 파괴되고 난 후 미끄럼 진폭이 충분히 크면 응착(Adhesion)과 연삭(Abrasion)으로 인한 마멸로 마멸량이 급증하게 되었다.

후 기

본 논문은 2000년도 과학기술부 원자력연구개발사업(과제번호: 200000157) 연구비에 의하여 수행되었으며 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

1. 한국전력공사 홈페이지.
2. 산업정보망 에너지 연별 통계.
3. KNFC, KEPCO Nuclear Fuel Co., 2000.
4. IAEA Press Releases, 25 April, 2000.
5. OECD, Glossary of Terms and Definitions in the Field of Friction, Wear and Lubrication (Tribology), Research Group on Wear of Engineering Materials, Paris, 1969.
6. Sato, J., Recent trend in studies of fretting wear, Trans. JSLE, 30, pp.853-858, 1995.
7. Vincent, L., Berthier, Y., Dubourg, M. C. and Godet, M., Mechanics and Materials in Fretting, Wear, 153, pp.135-148, 1992.
8. Campbell, W.E, ASTM STP144, Philadelphia, PA, pp.3, 1952.
9. Fu, Y., Wei, J. and Batchelor, A. W., "Some considerations on the mitigation of fretting damage by the application of surface- modification technologies", Journal of Materials Processing Technology, 99, pp.231-245, 2000.
10. Shima, M., Suetake, H., McColl, I. R. and Waterhouse, R. B. and Takeuchi, M., On the behavior of an oil lubricated fretting contact, Wear, 210, pp.304-310, 1997.
11. Okado, J., Shima, M., McColl, I. R. and Waterhouse, R. B., Hasegawa and T., Kasaya, M., Ni-P and Mo : an excellent fretting wear resistant combination, Wear, 225-229, pp.749-757, 1999.
12. Xu, G. Z., Zhou, Z. R. and Liu, J. J., A comparative study on fretting wear-resistant properties of ion-plated TiN and magnetron- sputtered MoS_2 coatings, Wear, 224, pp.211-215, 1999.
13. Schouterder, K., Blanpain, B., Celis, J. P. and Vinsbo, O., Fretting of Titanium nitride and diamond like carbon coatings at high frequencies and low amplitude, Wear, 181-183, pp.86-93, 1995.
14. Blanpain, B., Mohrbacher, H., Liu, E., Celis, J. P. and Ross, J. R., Hard coatings under vibration contact conditions, Surf Coat. Technol., 74-75, pp.953-958, 1995.
15. Hallyday, J. S. and Hirst, W., The fretting corrosion of mild steel, Proc. Roy. Soc. Lond., Ser.A, 236, pp.411-425, 1956.
16. Iwabuchi, A., The Effect of Slip Amplitude and Load in Fretting Wear, Japanese Society of Mechanical Engineers, 44, No.378, pp.692-699, 1978.
17. Hamilton, G. M., "Explicit equations for the stresses beneath a sliding spherical contact" Proc. Instn. Mech. Engrs, 197C, pp53-59, 1983.