

고온 물 속에서의 알루미나 마모 특성

Wear Behavior of Alumina in Elevated Temperature Water

이호진, 김기백, 홍계원

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

알루미나를 원전 분위기의 미끄럼 부품에 사용하기 위해서는 고온 물 속에서의 마모 특성 자료가 필요하다. 물의 온도에 따른 마모 특성을 확인하기 위해 상온에서 200°C 사이 물 속에서 포화수증기 압력을 갖는 조건으로 알루미나의 마모 특성을 조사하였다. 마모량은 물의 온도가 올라갈수록 증가하였으며, 마찰 계수도 함께 증가하는 것을 확인하였다. 온도가 상승할수록 입계에서 부식으로 인해 불순물이 용출되고, 돌출부가 쉽게 형성되어 여기에 큰 응력이 작용되어 마모량이 증가하는 것으로 보여진다. 저 순도 알루미나의 경우 고 순도 알루미나에 비해 마모량이 큰 것을 확인 할 수 있었다. 이는 결합재로 사용된 SiO_2 로 인해 입자 사이의 결합력이 약하고, 고온에서 SiO_2 가 유실되어 내 마모성이 감소된 것으로 예상된다.

Abstract

The wear behavior of alumina in elevated temperature water was investigated to expect its applicability to the nuclear environment. The effect of temperature on the wear behavior of alumina sliding on the same material in water were investigated in the range from room temperature to 200°C under the corresponding saturated vapor pressure. Both the specific wear rate and the friction coefficient increased at elevated temperature. The dissolution of inter-granular impurities happened at elevated temperature, and this may be the reason of high local stress on the asperity on the wear surface. The specific wear rate of low grade alumina was greater than that of the high grade alumina since the bonding force between grains was weak and SiO_2 located between grains was dissolved at the elevated temperature.

1. 서 론

세라믹 재료는 고온에서 안정하며 좋은 내 마모성을 가지고 있으나, 취약한 기계적 성질을 가지고 있으므로 사용에 제약을 가진다. 그러나 인성이 비교적 좋은 알루미나 (Al_2O_3), 탄화규소 (SiC), 질화규소 (Si_3N_4) 혹은 이것들에 대한 복합재료의 가공이 가능해 짐으로써 원자로와 같이 보수적

인 설계를 요구하는 분야에서도 그 사용 가능성은 증가하고 있다[1].

경수로의 경우 2 차 계통에서는 펌프의 실 (seal), 밸브, 단열재 (insulator) 등에 세라믹 재료가 사용되고 있으며, 1 차 계통의 경우 reactor coolant pump (RCP) 의 기계니칼 실 (mechanical seal) 에 알루미늄이 사용되고 있다. 세라믹 재료는 금속 재료보다 내 마모성, 내 부식성 그리고 내 방사성이 뛰어나므로 경수로 조건과 같이 가혹한 조건에 사용하는 경우 재료가 갖는 특성을 잘 이용할 수 있다. 원자력 발전소의 1 차 계통의 경우 운전조건이 약 350°C 이상 200 기압 이상의 고온 고압의 운전 조건을 가지고 있으며, 계통 냉각수에 많은 화학 약품을 포함하고 있으므로 내 마모 재료에게는 매우 가혹한 운전 조건이 된다[2]. 따라서 세라믹스를 원전의 내 마모 재료로 사용하는 경우 상온 상압의 분위기와는 다른 고온 고압의 물 속에서 내 마모성을 측정해야 한다.

실 (seal) 의 재료로는 알루미늄이 많이 사용되고 있으며, 이에 대한 상온에서의 내 마모 연구가 수행되었으나 고온 고압에서의 마모 연구는 많이 수행되지 않았다. 세라믹 재료 중 알루미늄에 대한 내 마모성을 고온 고압의 분위기에서 측정함으로써 경수로 분위기에서의 특성을 예상할 수 있다. 지금까지 알려진 바에 의하면 1300°C-1700°C 의 고온 아르곤 수증기 분위기에서 강도 감소가 입계 불순물의 영향으로 알려져 있으며[2], 고온 고압의 물 속 경우도 이와 같은 입계에서의 재료 부식 특성이 예상되므로 상온 물 속에서의 마모와는 다른 현상을 보일 것으로 생각된다. 또한 물 속에서의 알루미늄은 물과 반응하여 수산화물 (hydro-oxide) 층을 만들며 이것에 의해 공기 중에서의 마모의 경우에 비해 마찰계수가 적어지는 것으로 알려져 있다[3].

본 연구에서는 고온 고압의 물 속에서 세라믹스의 내 마모성을 측정하기 위해 고온 고압 용기 (autoclave)를 이용하여 내 마모 시험을 수행할 수 있는 장치를 제작하였으며, 이 장치를 이용하여 알루미늄의 내 마모 특성을 확인하였다. 알루미늄의 입계 불순물이 마모 특성에 주는 영향을 확인하기 위해 저 순도의 알루미늄에 대한 마모시험을 함께 수행하여 내 마모 특성을 비교하였다.

2. 내 마모 실험 장치제작 및 실험

고온 고압 분위기에서 내 마모성을 측정하기 위해 그림 1 과 같은 기구로 마모가 발생하는 시험기를 제작하였다.

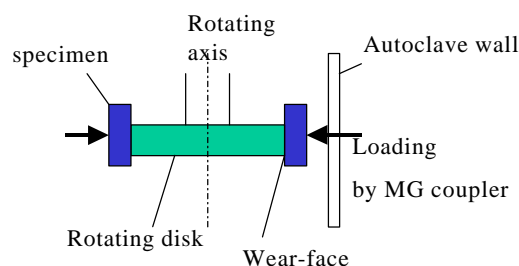


그림 1. 마모 시험기의 개략도

이것은 일본의 ANERI (Advanced Nuclear Equipment Research Institute) 프로그램에서 사용된 형태와 유사한 형태로서 실험 결과를 서로 비교할 수 있도록 하였다[4]. 고온 고압의 물을 만들기

위해 내경 127cm, 높이 150cm 인 고온 고압 용기가 제작되고, 외부에서 회전축과 마모 압력을 주기 위한 축을 용기 내부의 압력 누출 없이 용기 내부로 관통시키기 위해 자석의 힘을 이용하는 자력 연결 장치 (magnetic coupler) 가 사용되었다. 내 마모 시험기의 제작사양은 표 1 과 같다.

표 1. 내 마모 시험기 제작 사양

조 건	제 작 사양
- 허용온도	350°C 이상
- 허용압력	200 기압 이상
- Autoclave 용량	ID 127 x H 150 cm
- 접촉 load	0 - 10 Kg
- 축 회전속도	0- 1750 rpm
- Data 처리	PC control 및 data acquisition

사용된 재료는 표 2 와 같이 불순물의 성분이 서로 다른 99.7%, 96% 알루미나를 사용하였다. 사용된 원소 중 SiO₂ 는 결합제로 사용되었으며, MgO 의 경우는 결정 성장 방지를 위해 첨가하여 사용하였다. 제작 방법은 상온 소결 방법을 사용하였으며 1650°C에서 2 시간 유지 시켰다.

표 2. 두 종류 알루미나의 성분분석

	시편-1(%)	시편-2 (%)
Al ₂ O ₃	96	99.7
SiO ₂	2.5	0.05
MgO	0.5	0.05
CaO	0.5	0.01
remainder	0.5	0.19

시편의 형상은 직경 40mm, 두께 4mm 의 원판 형 (disk) 시편과 loading 하기 위한 15mm x 20mm x4mm 의 판 형 (plate) 시편을 준비하였다. 각 알루미나 시편은 가공 후 400 grit 다이아몬드 휠을 사용하여 표면 가공하였으며, 표면 거칠기를 측정한 결과 Ra=0.4-0.5 μ m 정도의 표면 거칠기를 가지고 있었다. 원판 형 시편과 판 형 시편은 같은 재료 사이에서 마모가 일어나도록 하였으며, 항상 같은 초기 조건을 가지게 하기 위해 매 시험마다 원판 형 및 판 형 시편을 교체하여 사용하였다.

물의 온도를 상온(30°C), 100°C, 200°C 로 변화시키면서 두 종류의 시편에 대한 마모 량을 측정

하였다. 마모 부피량은 식 (1)을 이용하여 계산하였으며, 결과를 서로 비교하기 위해 마모부피를 총 미끄럼 거리와 가해진 힘으로 나눈 비 마모율 (specific wear rate)을 계산하였다[3]. 접촉 loading 값은 20 N, 미끄럼 (sliding) 속도는 1.26m/sec 로 고정하였다.

$$W = \frac{b}{4} [D^2 \sin^{-1}(\frac{d}{D}) - d(D^2 - d^2)^{-1}] \quad (1)$$

여기서 W 는 마모부피, b 는 원판 형 시편의 폭, D 는 원판 형 시편 지름, d 는 판 형 시편의 마모길이 이다.

3. 결과 및 토의

마찰 속도가 1.26 m/sec, 접촉력이 20 N 로 마모 시험하는 경우, 96% 알루미나와 99.7% 알루미나 모두 물의 온도가 증가함에 따라 그림 2 와 같이 비 마모율 (specific wear rate) 이 증가하는 경향을 보이고 있으며, SiO₂ 성분이 많은 저 순도의 경우 고 순도 알루미나에 비해 마모량이 큰 것을 확인할 수 있었다. 원자력 발전소와 같이 고온 고압에 사용하는 경우 불순물이 적은 고 순도의 알루미나를 사용해야 하며, 냉각수를 사용하여 사용온도를 낮추는 것이 필요하다. 그림 2 에서 보듯이 저 순도 시편의 경우 온도에 따라 일정한 비율로 마모량이 증가하고 있으나, 고순도의 경우 온도가 상승함에 따라 크게 마모량이 증가하는 것을 알 수 있다. 고 순도의 경우 저온에서 안정함을 알 수 있으며 온도가 증가할수록, 즉 200°C 물에서 온도의 영향이 크게 나타나고 있음을 알 수 있다.

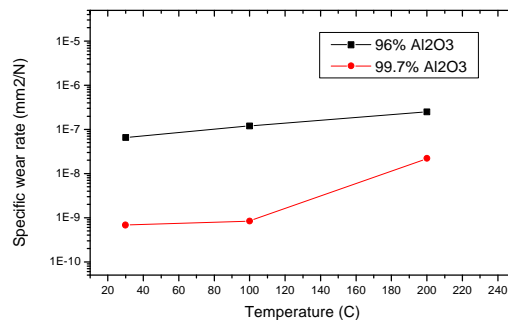


그림 2. 물 온도 변화에 따른 비 마모율 변화

그림 3 은 회전축의 토크 (torque) 를 측정하여 마찰 계수를 계산 한 결과이다. 그림에서 보듯이 마모량의 변화처럼 물의 온도가 증가할수록 마찰 계수가 증가하고 있음을 알 수 있다. 그림 2 의 결과와 비교하는 경우 토크의 측정을 통하여 재료의 내 마모 정도를 어느 정도 예상할 수 있음을 알 수 있다.

그림 4 는 99.7 % 고순도 알루미나 마모 시험 후 판 형 (plate) 시편의 마모 표면들을 SEM 으로 관찰한 그림이다. 그림 4 (a), (b), (c) 에서 볼 수 있듯이 상온 및 100°C 물에서의 마모의 경우 매우 미세함 표면을 관찰할 수 있었으나, 200°C 물에서의 경우 거친 마모 표면이 관찰되었다. 이

와 같은 마모 표면으로 볼 때 그림 3 과 같은 큰 마찰계수의 발생을 예상할 수 있다.

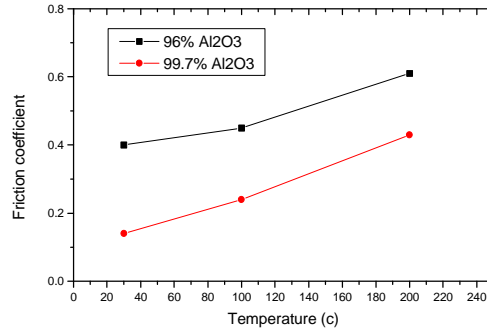
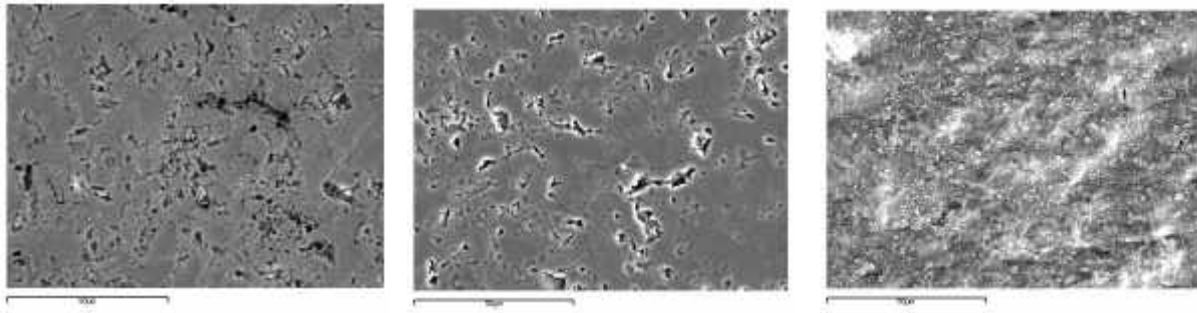


그림 3. 물 온도 변화에 따른 마찰 계수의 변화



(a)

(b)

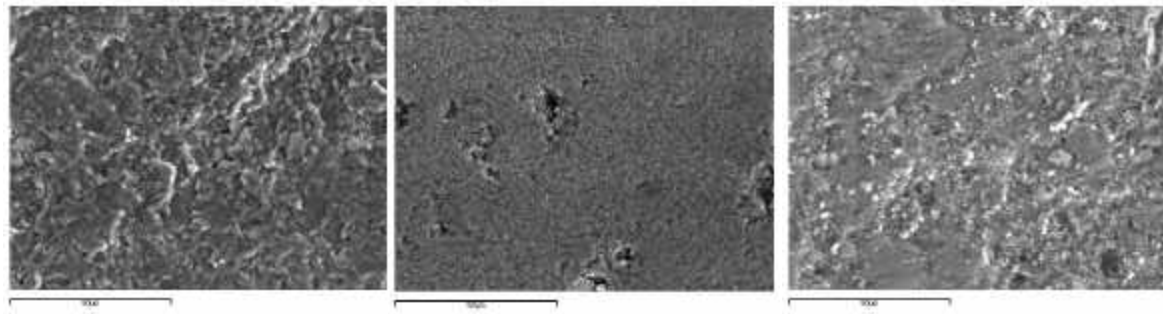
(c)

그림. 4 물 온도에 따른 99.7% 알루미나 마모 표면의 SEM 사진 (눈금 50 μ m)

(a) 상온(30°C), (b) 100°C, (c) 200°C

그림 4 (a), (b) 에서 보이는 결함들은 재료가 갖고 있던 공극 (pore) 들이 표면이 마모되면서 나타나는 것으로 예상되며, 4 (c) 의 경우 거친 표면과 함께 미세한 균열 등을 관찰할 수 있는데 이것은 입자 사이의 원소들이 고온의 물속으로 부식 용출되어 입자가 돌출되고 또 입자 사이의 결합력이 작아지며, 돌출된 입자에 큰 응력이 작용하여 발생하는 것으로 보여진다[3]. 이를 확인하고자 불순물의 양이 많은 저 순도 알루미나를 사용하여 첨가원소의 거동을 확인하고자 하였다.

그림 5 는 96 % 알루미나를 상온, 100°C, 200°C 물 속에서 마모 시험을 한 후 마모 표면을 SEM 관찰한 사진이다. 2.5 % 정도의 SiO₂ 성분을 가지고 있는 시편에 대한 마모 시험을 통해 첨가원소의 거동과 함께 마모의 양상을 관찰하고자 하였다. 마모 면에서 EDX로 성분분석을 한 결과 상온에서 측정된 SiO₂ 성분이 200°C 에서는 거의 측정되지 않고 있다. 즉 입계에 있는 SiO₂ 가 고온의 물에서 용출되고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과를 볼 때 200°C 물 속에서 고 순도 시편의 마모 양상도 이와 같은 입자 경계에서의 불순물 용출에 의한 것으로 예상된다.



(a) (b) (c)

그림 5. 물 온도에 따른 96 % 알루미나 마모 표면의 SEM 사진 (눈금 $50\mu\text{m}$)

(a) 상온(30°C), (b) 100°C , (c) 200°C

그림 5 (a)에서 보듯이 상온 물에서의 마모 양상은 매우 복잡하게 거친 면과 미세한 면이 혼재되어 있다. 입자 경계에 있는 SiO_2 의 경도가 작고, 알루미나 입자사이의 결합강도가 작아 99.7 % 알루미나에 비해 마모량이 큰 것으로 보여진다. 100°C 물에서의 마모 양상은 미세하게 마모되었으며, 200°C 의 경우 고 순도 알루미나 경우와 같이 거친 표면과 함께 마모로 생성된 것 같은 균열들을 관찰할 수 있다.

위와 같은 실험 결과를 볼 때 원전 조건과 같이 고온 고압의 물에서 사용되는 알루미나의 경우 불순물의 양이 적은 고 순도의 알루미나를 사용하는 것이 내 마모 면에서 유리하며, 냉각수를 사용하여 운전 온도를 낮추는 것이 필요하다. 또한 많은 화학 약품을 포함하는 물의 경우 알루미나가 가지고 있는 불순물에 대한 선택적인 용해 및 용출이 예상되므로 이에 따른 마모 특성의 변화가 예상될 수 있다.

4. 결 론

서로 다른 온도의 물에서 알루미나에 대한 마모 시험을 수행한 결과 마모량은 물의 온도가 올라갈수록 증가하였으며, 마찰 계수도 함께 증가하였다. 저 순도 알루미나를 사용하여 첨가원소의 거동을 확인한 결과 온도가 상승할수록 입계에서 부식으로 인해 첨가원소가 용출되는 것을 확인하였으며, 이 결과로 볼 때 고 순도 알루미나의 경우도 같은 양상에 의해 입계 불순물이 부식 용출되어 입자 사이의 결합력이 감소되고 알루미나 입자 돌출부가 형성되며, 여기에 큰 응력이 작용되어 마모량이 증가하는 것으로 예상된다. 저 순도 알루미나의 경우 결합재로 사용된 SiO_2 로 인해 입자 사이의 결합력이 약하고, 고온에서 많은 SiO_2 가 유실되어 고 순도 알루미나에 비해 마모량이 증가한 것으로 예상된다.

감사의 글

본 연구는 “ 원자력 연구개발 중장기 사업과제 ” 의 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

1. E. Dorre, Alumina Materials Research and Engineering, Springer-Verlag, 1984
2. W.P Tai, et al., "High-temperature stability of Alumina in argon and argon/water-vapor environments", J. Am. Ceram. Soc. 82 [1], pp255-248, 1999
3. Satoshi Kitaoka, et al., "Tribological Characteristics of α -Alumina in High-Temperature Water", J. Am. Ceram. Soc., 75, pp3075-3085, 1992
4. 是木修一, "개량형 제어봉 구동기구로의 신소재 적용" 원자력공업, 제42권, 제12호, pp40-49, 1996