

2002 춘계학술발표회 논문집

한국원자력학회

축 밀봉을 위한 고온 물 속에서의 질화규소 마모 특성

Wear behavior of Silicon Nitride in Elevated Temperature Water for Sealing Shaft

이호진, 김기백, 박지연

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

원자로 냉각펌프 (Reactor Coolant Pump) 의 축 밀봉(seal) 재료로 사용될 수 있는 여러 세라믹 재료 중 인성 및 강도가 큰 질화규소의 내 마모 특성 평가를 고온 물 속에서 수행하였다. 질화규소를 원전 분위기의 미끄럼 부품에 사용하기 위해서는 원전 분위기와 같은 고온 물 속에서의 마모 특성 자료가 필요하다. 물의 온도에 따른 질화규소의 마모 특성을 확인하기 위해 상온에서부터 200 °C 사이 물 속에서 포화 수증기 압력을 갖는 조건으로 마모 실험을 수행하였으며, 알루미늄의 내 마모 특성과 비교하였다. 마모량은 물의 온도가 올라갈수록 증가하였으며, 마찰계수도 함께 증가하는 것을 확인하였다. 마찰면을 확인한 결과 온도가 상승할수록 입계에서 첨가물이 부식 및 용출되어 입자들이 탈락되는 것을 알 수 있었으며, 이로 인해 높은 마찰계수가 측정된 것으로 예상되었다.

Abstract

Silicon nitride which can be expected to replace the conventional material for sealing the shaft of Reactor Coolant Pump is tested in elevated temperature water to investigate its wear resistance. To utilize the silicon nitride at the sliding part in nuclear environment, wear behavior in the elevated temperature water should be checked. The effect of temperature on the wear behavior of silicon nitride 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 grains peel out from the wear surface at high temperature by the dissolution of inter-granular impurities, and this may be the reason of high local stress on the asperity, which causes the high friction coefficient.

1. 서 론

세라믹 재료는 일반적으로 고온에서 안정하며 좋은 내 마모성을 가지고 있으나 취약한 기계적 성질을 가지고 있다. 세라믹 재료 중 인성 (toughness) 이 비교적 좋은 질화규소 (Si_3N_4), 탄화규소 (SiC), 알루미나 (Al_2O_3) 의 경우 원자로와 같이 보수적인 설계를 요구하는 분야에서도 그 사용 가능성은 커지고 있다[1]. 경수로의 일차 계통의 경우 원자로 냉각펌프 (Reactor Coolant Pump) 의 기계니칼 실 (mechanical seal) 에 알루미나가 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. 경수로 발전의 일차 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.

질화규소는 표 1 과 같이 다른 세라믹 재료에 비해 넓은 온도 영역에서 높은 강도와 높은 경도를 가지고 있으며, 작은 열팽창 계수와 비교적 높은 탄성 계수, 그리고 비교적 높은 인성을 가지고 있으므로 최근 원자로 냉각 펌프 축 밀봉을 위한 대체 재료로 기대되고 있다[3].

표 1. 중요한 세라믹 재료들에 대한 물성

재료	밀도 (g/cm^3)	경도 Hv	비열 ($\text{J}/\text{kg k}$)	열전도율 (W/mk)	열팽창율 ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)	탄성율 (GPa)	곡강도 (MPa)	파괴인성 ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
Al_2O_3 (99.5%)	3.95	2,000	750-920	20-27	8.7-8.6	360-380	300-450	2-4.5
Si_3N_4 (상압소결)	2.9-3.5	1200-1600	680-800	13-38	3.0-3.5	240-330	400-1000	4-7
SiC (상압소결)	3.1-3.2	2400-2900	580-800	42-165	3.9-4.8	390-480	400-870	2.5-5.6

질화규소는 열 충격에 강한 재료이므로 내연 엔진과 같은 열 기관에 사용하고자 하는 연구가 많이 수행되어 왔으며, 또한 절삭공구 재료로서의 마모 특성에 대한 연구가 매우 중요하게 인식되고 있다. 질화규소는 상온에서의 건식 (dry) 마모 실험 중 가압력, 미끄럼 속도가 증가할수록 마모량이 증가하는 것으로 알려져 있으며, 특정한 조건에서 급격히 마모량이 증가하는 현상이 보고되었다. 또한 마찰 계수는 약 0.3 - 0.8 정도의 값을 가지고 있는 것으로 알려져 있다[4]. 질화규소를 절삭 공구 재료로 사용하는 경우 금속 절삭 대상물 사이에서 고속 마모 현상이 발생한다. 건식 절삭의 경우 절삭 면에서는 온도가 $100 - 1200^\circ\text{C}$ 사이에 이르며, 절삭 조건에 따라 여러 가지 기구의 마모 양상을 보이게 된다. 저속 절삭의 경우 산화 마모현상이 보이며, 고속 절삭의 경우 산화 현상은 물론 질화규소 입계에 있는 유리질 성분 (glass phase) 이 부드러워져 고상 접합반응 및 입계가 떨어지는 spalling 형태의 마모 현상을 보이는 것으로 알려져 있다[5].

세라믹 재료 중 현재 축 밀봉 재료로 사용되고 있는 알루미늄의 대체재로서, 국내에서 주로 절삭 공구 소재로 제조되고 있는, 인성 및 강도가 높은 질화규소를 선택하여 고온 고압의 분위기에서 내 마모 특성을 측정함으로써 경수로 분위기에서의 내 마모 특성을 예상하고자 하였다. 물은 윤활 작용을 하므로 건식 마찰과는 다른 양상을 보일 것으로 생각되며, 고온 물의 경우 질화규소 입계에 있는 유리 상들의 부식이 활발할 것으로 보여 내 마모 특성에 큰 영향을 줄 것으로 예상할 수 있다.

2. 내 마모 실험 장치 및 실험

고온 고압 물 속 분위기에서 내 마모성을 측정하기 위해 그림 1 과 같은 기구로 마모가 발생하는 실험장치를 사용하였다. 이것은 일본의 ANERI (Advanced Nuclear Equipment Research Institute) 프로그램에서 사용된 형태와 유사한 형태로서 실험 결과를 서로 비교할 수 있도록 하였다[2]. 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.

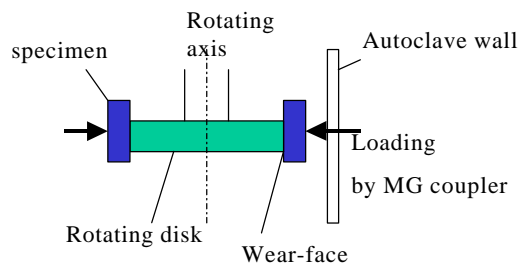


그림 1. 마모 시험기의 개략도

사용된 재료는 상용화된 재료로서 쌍용주식회사에서 제조한 모델 명 SN300 질화규소를 사용하였다. 이 모델은 절삭 공구 소재로 개발된 재료로 상압 소결 되었으며, EDX scanning 한 결과 yttria (Y_2O_3)와 alumina(Al_2O_3) 첨가물이 사용된 것으로 생각되었다.

시편의 형상은 직경 40mm, 두께 4mm 의 원판 형 (disk) 시편과 loading 하기 위한 15mm x 20mm x 5mm 의 판 형 (plate) 시편을 준비하였다. 각 시편은 연마하여 유리 면을 만들었으며, 원판 형 시편과 판 형 시편은 같은 재료를 사용하여 마모가 일어나도록 하였고, 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 시편에 대한 마모 량을 측정하였다. 마모 부피 량은 식 1 을 이용하여 계산하였으며, 결과를 서로 비교하기 위해 마모 부피를 총 미끄럼 거리와 가해진 힘으로 나눈 비 마모율 (specific wear rate)을 계산하였다[6]. 접촉 loading 값은 20 N, 미끄럼 (sliding) 속도는 1.26m/sec 로 고정하였다.

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

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

3. 결과 및 토의

질화규소를 마찰 속도가 1.26 m/sec, 접촉력이 20 N 로 마모 실험하는 경우 물의 온도가 증가함에 따라 그림 2 와 같은 비 마모율 (specific wear rate) 변화를 보이고 있으며, 이 결과는 참고 자료[7]인 99.7 wt% 알루미나의 비 마모율 변화와 비교하는 경우 매우 높은 값을 나타내고 있다. 질화규소의 상온 물 속에서 비 마모율은 고 순도 알루미나에 비해 약간 크거나 비슷하였으나 온도가 증가할수록 마모 량은 알루미나의 경우에 비해 크게 증가하는 것을 알 수 있었다.

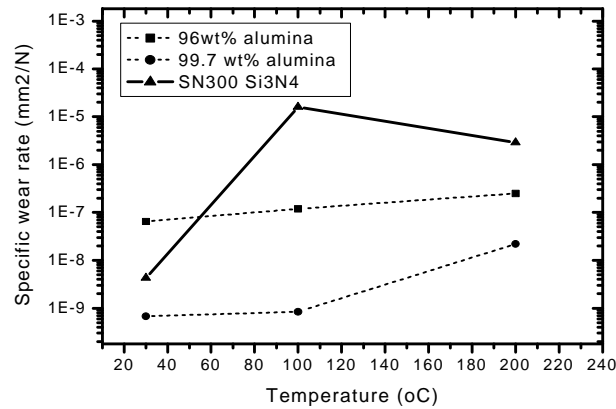
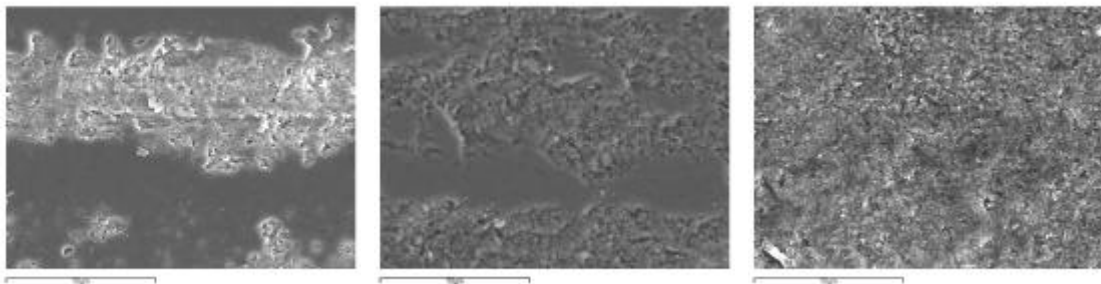


그림 2. 물 온도 변화에 따른 질화규소 (SN300) 의 비 마모율 변화 (알루미나 자료는 참고문헌 [7]에서 발췌)



(a) (b) (c)

그림. 3 물 온도에 따른 질화규소 (SN300) 마모 표면의 SEM 사진 (눈금 50 μ m)
(a) 상온(30°C), (b) 100°C, (c) 200°C

질화규소의 비 마모율은 상온의 경우에 비해 100 °C 의 온도에서 급격히 증가하는 경향을 보이고 있다. 그림 3 의 온도에 따른 마모 표면에서 보듯이 상온의 경우 미세하게 마모된 영역과 입자의 탈락 혹은 균열이 형성된 부분이 공존하는 것을 볼 수 있다. 100 °C 의 경우 탈락 및 균열된 부분이 점차 커지는 것을 볼 수 있으며, 200 °C 의 경우 마모 면 전체에 입자가 탈락된 거친 표면을 보여주고 있다.

이와 같이 고온에서 입자의 탈락 현상 및 균열이 발생하는 이유는 질화규소의 소결 첨가제로 사용된 yttria 와 알루미나에 의해 형성 된 유리질 재료들이 입계로부터 고온의 물 속으로 부식되어 용출되거나 혹은 부드럽게 되어 입자의 탈락을 쉽고, 따라서 마모 량이 증가하는 것으로 예상된다. 이와 같은 현상은 절삭공구로 쓰이는 질화규소의 경우 절삭 시 발열에 의해 마찰 면에서 입자의 탈락 혹은 고상 집합과 같은 현상이 발생하는 것과 같은 현상으로 보여 진다[5].

그림 2 의 경우 질화규소의 비 마모율이 고온에서 96 wt% 의 저 순도 알루미나 보다 크게 측정되는 이유는 질화규소 SN300 에 사용된 첨가물의 양이 96 wt% 알루미나에 비해 크기 때문으로 생각된다. 질화규소를 원전 분위기에서 사용하기 위해서는 냉각수를 사용하여 소재를 냉각 시키거나, SN300 과 같이 절삭 재료로 사용하는 첨가 원소 조성보다는 고온 물 속에서 안정할 수 있는 첨가 원소를 사용하여 고온의 물 속에서 부식 특성을 향상시키는 것이 필요할 것으로 생각 된다.

그림 4 는 회전축의 토크 (torque) 를 측정하여 마찰 계수를 계산 한 결과이다. 그림에서 보듯이 비 마모율처럼 물의 온도가 증가할수록 마찰 계수가 증가하고 있음을 알 수 있으며, 증가하는 경향은 비 마모율의 변화와 매우 유사하게 변하고 있음을 알 수 있다. 질화규소는 알루미나의 경우에 비해 고온에서 마찰 계수가 역시 크게 나타나고 있는 데, 이것은 알루미나 재료에 비해 마모 표면에서의 입자 돌출 정도 및 면적이 크기 때문이며, 이는 입계 첨가물의 부식 정도에 기인하는 것으로 예상된다.

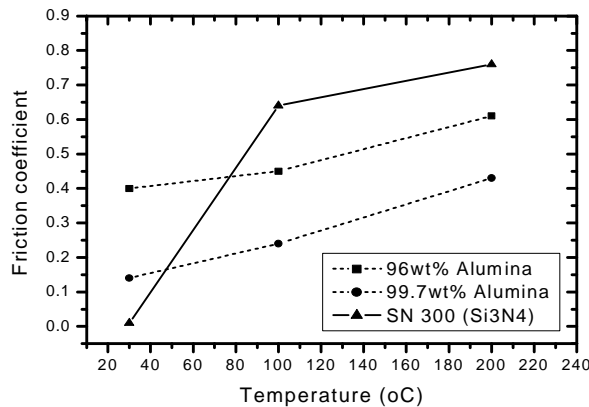


그림 3. 물 온도 변화에 따른 질화규소의 마찰 계수의 변화
(알루미나 자료는 참고문헌 [7]에서 발췌)

4. 결 론

서로 다른 온도의 물 속에서 질화규소에 대한 마모 실험을 수행한 결과 마모 량은 물의 온도가

올라갈수록 증가하였으며, 마찰 계수도 함께 증가하였다. 마모 표면을 관찰한 결과 물의 온도가 상승할수록 입계에서 부식으로 인해 유리질 첨가원소가 용출되는 것으로 예상되며, 이 결과로 입자 사이의 결합력이 감소되고, 질화규소 입자 돌출부 및 균열이 형성되며, 여기에 큰 응력이 작용되어 마찰 계수 및 마모량이 증가하는 것을 알 수 있다. 알루미나와 내 마모성을 비교한 결과 질화규소의 경우 고온에서 비 마모율 및 마찰 계수가 알루미나 보다 크게 측정되었으며, 따라서 현재 절삭 공구 소재로 사용되고 있는 질화규소의 첨가물 조성 및 물성으로는 고온 물속에서 사용되는 축 밀봉 재료 알루미나를 대체하기는 어려울 것으로 예상되었다.

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. 是木修一 외, “개량형 제어봉 구동기구로의 신소재 적용 ” 원자력공업, 제42권, 제12호, pp40-49, 1996
3. 中東重雄 외, “경수로기기 부품으로의 세라믹스계 신소재의 적용”, 원자력 공업, 제 37 권, 제 11 호, pp36-48, 1991
4. S.W. Lee et al., "Ceramic Wear Maps : Silicon Nitride", Key Engineering Materials, Vol.89-91, pp751-756, 1994
5. I.I. Osipova et al., "Study of Friction pair Si₃N₄-Steel Wear Mechanisms", Key Engineering Materials, Vol.89-91, pp731-735, 1994
6. Satoshi Kitaoka, et al., "Tribological Characteristics of α -Alumina in High-Temperature Water", J. Am. Ceram. Soc., 75, pp3075-3085, 1992
7. 이호진 외, “ 고온 물 속에서의 알루미나 마모 특성”, 원자력학회 2001 춘계학술발표논문집, 2001