

급속응고된 비정질 Zr-Be 합금 용가재를 이용한 Zircaloy-4의 브레이징 특성

김상호[†] · 고진현 · 박춘호* · 김성규**

한국기술교육대학교 신소재공학과

*한전 원자력연료주식회사

**부경대학교 생산기공공학과

Brazing Characteristics of Zircaloy-4 Using Rapidly Solidified Amorphous Zr-Be Alloy Filler Metals

Sang-Ho Kim[†], Jin-Hyun Koh, Choon-Ho Park* and Sung-Gyu Kim**

Department of materials engineering, Korea University of Technology and Education, Cheonan, Chungnam 330-708

*KEPCO Nuclear Fuel Company, Yusong, Daejeon 305-353

**Department of production and joining engineering, Pukyong National University, Yongdang, Busan 608-739

(2002년 1월 7일 받음, 2002년 2월 19일 최종수정본 받음)

Abstract This study was conducted to investigate the brazing characteristics between Zircaloy-4 nuclear fuel cladding tubes and bearing pads with filler metals of amorphous $Zr_{1-x}Be_x$ ($0.3 \leq x \leq 0.5$) binary alloy, in which they were produced in the ribbon form by the melt-spinning method. The crystallization behavior, stability, hardness and microstructure of brazed zone were examined by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, micro-Vickers hardness test, optical microscopy, and transmission electron microscopy. $Zr_{1-x}Be_x$ ($0.3 \leq x \leq 0.4$) amorphous alloys were crystallized to α -Zr with increasing the temperature, and the rest were transformed to $ZrBe_2$ at higher temperatures. On the other hand, $Zr_{1-x}Be_x$ ($0.4 \leq x \leq 0.5$) amorphous alloys were crystallized to α -Zr and $ZrBe_2$ simultaneously. The thickness of the layer brazed with amorphous alloy was increased with increasing the beryllium content due to the higher diffusion of Be. The morphology of brazed layer with PVD Be filler metal showed dendrite while that brazed with amorphous alloys appeared globular. Micro-Vickers hardness of brazed zone increased as the beryllium content of filler metal was decreased.

Key words : Nuclear fuel cladding tube, Brazing, Filler metal, Zr-Be amorphous alloy

1. 서 론

중수로용 핵연료 다발 제조공정 중 개개의 핵연료봉에 간격체(spacer pad)와 지지체(bearing pad) 등 부착물들을 접합하는 브레이징공정은 아주 중요하다. 현재 이들 부착물의 접합에 사용되는 용가재로는 금속 베릴륨을 물리증착법(physical vapor deposition, PVD)으로 접합될 이들 부착물의 표면에 증착하여 사용하고 있다. 그러나 여기서 사용되는 금속 베릴륨 기체는 화학적으로 유독하기 때문에 물리증착공정은 매우 위험한 것이 문제이다. 또한 핵연료봉 피복관인 지르코늄합금과 동일재질인 부착물과의 브레이징시 피복관의 두께 방향으로 베릴륨이 확산침투하여 지르코늄-베릴륨 화합물층(Zr-Be compound layer)을 형성하기 때문에 핵연료봉 피복관의 두께가 감소되어 브레이징 접합부의 건전성이 저하되는 단점이 있다.¹⁾ 따라서 브레이징 접합부의 건전성을 개선하기 위한 방법으로 결정질 Zr-Be 합금을 용가재로 개발하였으나 이 합금은 취성이 커서 취급

이 어렵고 분말 또는 칩형태로 사용되기 때문에 브레이징 접합부에 결함이 많이 발생되었다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 결정질 금속이 아닌 새로운 형태의 용가재를 개발할 필요가 대두된다. 최근 초합금, 반도체, 항공재료 및 이종금속 또는 금속-세라믹 등의 접합을 위해 결정질 용가재를 대체시킬 수 있는 비정질 용가재 합금개발에 대한 연구가 널리 진행되고 있다. 이것은 비정질 합금을 용가재로 사용하면 결정질 합금의 용가재 보다 우수한 기계적, 전기·전자기적, 화학적 성질을 가질 뿐 아니라 성형성이 우수하여 대면적의 피접합물의 경우에도 결함이 없는 접합부를 얻을 수 있기 때문이다.^{2~5)}

본 연구에서는 핵연료 피복관 재료로 사용중인 지르칼로이-4의 브레이징에 적합한 용가재로써 비정질 합금의 개발을 시도하였다. 원자로 재료접합을 위해 비정질 용가재 합금인 Zr-Be를 선택한 이유는 중성자 흡수단면적이 적고 1000°C 이하의 온도에서 공정반응을 가지며 공정조성(Be = 35a/o) 근처에서 급속응고법에 의해 비정질의 형성이

[†] E-mail: shkim@kut.ac.kr

가능하기 때문이다. 본 연구에서 사용된 Zr-Be 용가재는 0.3~0.5a/o 범위에서 Be량을 변화시켜 $Zr_{1-x}Be_x$ ($0.3 \leq x \leq 0.5$) 비정질 합금으로 제조되었다. 접합부의 성능에 미치는 이들 용가재 조성변화의 영향을 조사하기 위하여 각 조성의 $Zr_{1-x}Be_x$ ($0.3 \leq x \leq 0.5$) 비정질 합금을 가열하면서 열적 안정성 및 결정화 거동을 조사하였고, 실제 브레이징 접합부의 두께, 미세조직, 경도등의 특성을 비교 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 비정질 합금 제조

용가재용 $Zr_{1-x}Be_x$ ($0.3 \leq x \leq 0.5$)의 이원계 합금은 순금속 Zr과 Be(99.9w/o)을 원하는 조성으로 하여 아르곤 분위기에서 아르곤용한 후 균질도를 향상시키기 위해 2~3회 뒤집어 재용융하여 제조하였다. 비정질 리본 제조를 위해 버턴(button) 상태인 합금을 직경 5mm 크기 이하로 절단하고 이들을 석영노즐(오리피스 직경: 0.6~0.7mm)에 담는다. 이것을 유도 용융법으로 1000℃로 가열하여 완전 용융한 후 아르곤을 0.7atm의 압력으로 석영관에 유입시켜 진공챔버 내에서 35m/s의 선속도로 회전하는 냉각휠에 용융합금을 주입하여 비정질 리본을 제조하였다. 이때 진공챔버는 500torr 압력으로 유지되었다. 제조된 리본의 치수는 두께가 20μm이고 폭이 2mm 이었다.

2.2 비정질합금 리본의 열적안정성 실험

리본의 비정질화는 X-선 회절(XRD) 분석법으로 조사되었다. X-선 회절 조건은 스캔속도가 4°/min, 2θ값이 10°~80°구간, radiation은 monochromated Cu-Kα이었다. 비정질리본의 열적안정성은 DSC 분석을 통하여 조사되었는데, 30℃로부터 500℃까지 20℃/min 속도로 가열하면서 열량변화를 관찰하였다.

2.3 브레이징 및 접합부 조사

지지체(2.5x30x1.5mm)와 두께 0.4mm 직경 13mm의 지르칼로이-4 피복판 사이에 비정질 리본을 저항 점용접기로 가접하고 10⁻⁵torr의 진공분위기로 1050℃에서 20초 동안 가열하여 브레이징을 실시하였다. 브레이징 접합부의 미세조직은 광학현미경으로 관찰하였으며, 경도는 마이크로 비이커스 경도계를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 베릴륨의 조성이 다른 Zr-Be 비정질 리본의 X-선 회절 패턴이다. 모든 조성의 시편에 대해 36° 근처에서 넓은 피크가 발생된 것을 제외하고는 뚜렷한 피크가 관찰되지 않았다. 이러한 실험결과로부터 본 실험에서 멜트 스피닝으로 제작된 모든 조성의 Zr-Be 리본들은 비정질임을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 Be 조성에 따른 결정화 거동의 변화를 알아보기 위하여 Be의 조성을 변화시켜 제작된 각 리본들의 DSC 실험결과이다. $Zr_{0.5}Be_{0.5}$ 및 $Zr_{0.55}Be_{0.45}$ 조성의 비정질 합금에서는 단일 발열 피크가 발생하였으나 x가 0.4이하인 조성의 합금 즉 $Zr_{0.6}Be_{0.4}$, $Zr_{0.65}Be_{0.35}$ 과 $Zr_{0.7}Be_{0.3}$ 에서는 두 개의 발열반응 피크가 발생하였다. 이 DSC 곡선에서 단

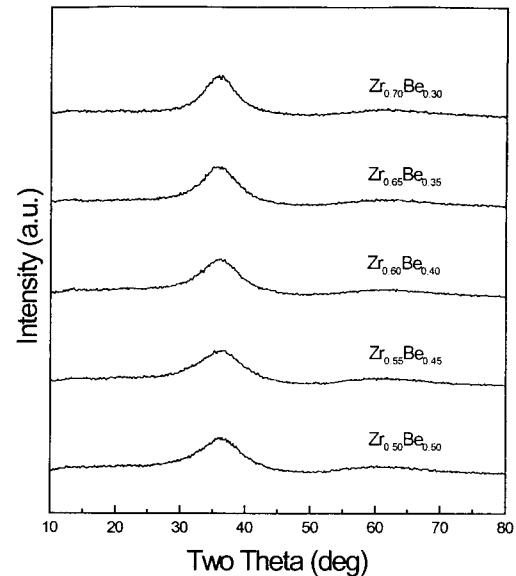


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $Zr_{1-x}Be_x$ ribbons made by melt spinning

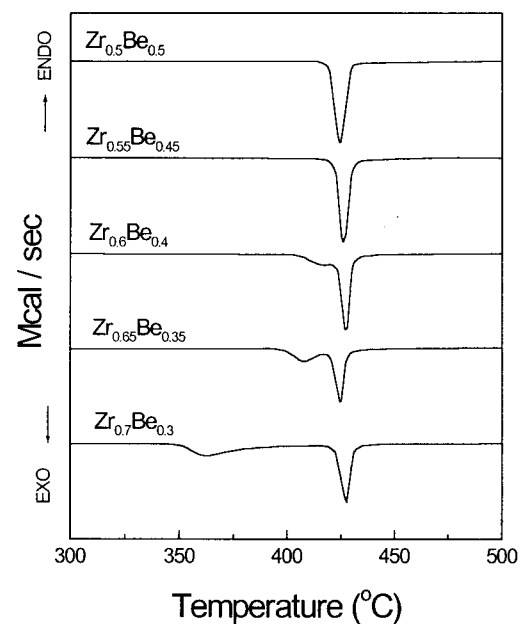


Fig. 2. DSC curves of amorphous $Zr_{1-x}Be_x$ alloys at 20℃/min heating rate

일 피크가 존재하는 것은 비정질상으로 부터 안정한 평형 결정상으로 직접 변태한 것을 의미한다. 한편 이중 피크발생은 안정한 결정상의 형성이 두 단계로 되었음을 의미한다. 즉, 낮은 온도의 피크에 해당하는 첫 단계에서는 비정질상이 준안정상 또는 안정한 결정상과 또 다른 비정질상으로 변태된 것이며, 430℃ 부근의 피크에 해당되는 두 번째 단계에서는 중간상들이 최종 평형상으로 변태한 것이다. 두 단계로 결정화되는 경우 각 단계별로 형성된 상을 분석하기 위하여 DSC의 각 발열 피크 후의 온도에서 시편을 상온으로 급냉한 후 XRD TEM으로 결정화 과정을 분석하였다. 즉 Fig. 3에서 a의 온도까지 승온시킨 후 또한 두 번째 피

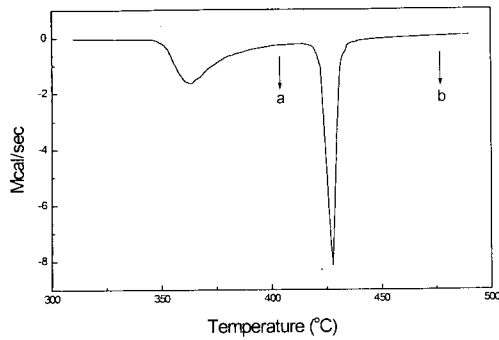


Fig. 3. DSC curve of amorphous $Zr_{0.7}Be_{0.3}$ alloy at 20°C/min heating rate(a: 410°C, b: 480°C)

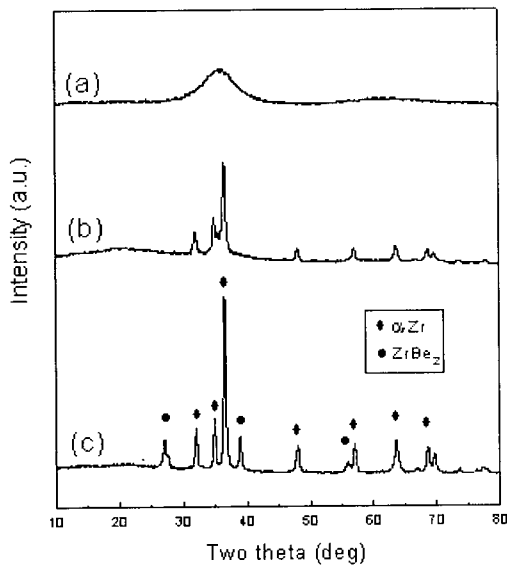


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $Zr_{0.7}Be_{0.3}$, (a) As-received from melt-spinning, (b) After first reaction, (quenched from a in Fig.3), (c) After full crystallization (quenched from b in Fig.3)

크가 끝나는 지점인 Fig. 3에서 점b에서 급냉한 후 각각 분석하였다.

Fig. 4는 비정질 상태와 온도 a와 b에서 급냉된 $Zr_{0.7}Be_{0.3}$ 합금의 XRD 분석결과들이다. 멜트 스피닝한 비정질 상태 시편의 XRD 회절패턴은 Fig. 4(a)에 나타난 바와 같이 36° 근처에서 넓은 피크가 발생하였다. 이 피크에 해당되는 결정상은 합금의 결정구조와 격자상수를 분말 회절 파일(JCPDS)의 데이터와 비교하여 α -Zr상임을 알았다. 온도 b에서 급냉된 시편의 경우는 Fig. 4(c)에서 볼 수 있듯이 α -Zr과 $ZrBe_2$ 상이 혼합되어 있다. 이들의 결과로부터 비정질 $Zr_{0.7}Be_{0.3}$ 합금의 결정화 과정은 두 단계로 구성되는데, 첫 번째 단계에서는 비정질 Zr-Be 합금이 비교적 저온에서 α -Zr상과 또 다른 비정질상으로 변태되고 두 번째 단계에서는 비교적 고온에서 $ZrBe_2$ 상이 형성됨을 알 수 있었다.

Fig. 5는 최종 결정상을 XRD로 분석한 결과로서 이것은 DSC 분석에서 단일 발열 피크를 갖는 합금들은 피크가 지난 후 급냉하였고 두 단계 결정화를 갖는 합금들의 경우에는 두 번째 발열 피크를 지난 후 급냉하여 XRD로 분

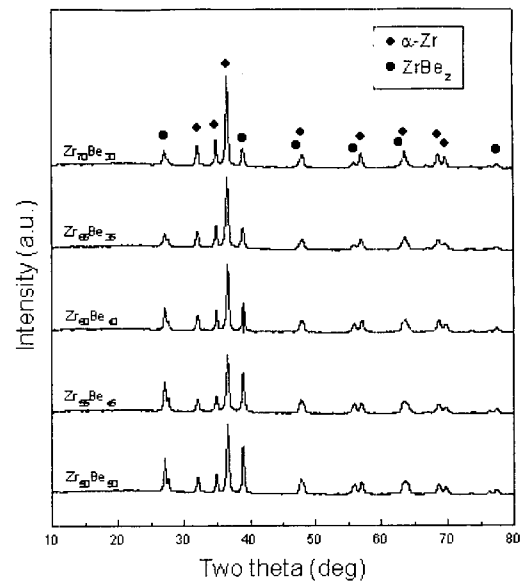


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of fully crystallized $Zr_{1-x}Be_x$ alloys

Table 1. Crystallization temperature T_x (°C) and activation energy ΔE_x (Kcal/mol) for the crystallization reaction of Zr-Be amorphous alloys

Composition(a/o)	T_x		ΔE_x	
	T_{x1}	T_{x2}	ΔE_{x1}	ΔE_{x2}
$Zr_{0.70}Be_{0.30}$	351	424	54.35	77.50
$Zr_{0.65}Be_{0.35}$	410	431	55.61	73.38
$Zr_{0.60}Be_{0.40}$	403	419	51.71	65.46
$Zr_{0.55}Be_{0.45}$		433		61.55
$Zr_{0.50}Be_{0.50}$		420		62.34

석한 것이다. 최종 결정상은 $Zr_{1-x}Be_x$ 합금의 조성 및 이에 따른 중간 단계상의 유무와는 상관없이 α -Zr 상과 $ZrBe_2$ 상이 혼재된 것으로 동일하였다. 단 $ZrBe_2/\alpha$ -Zr의 XRD 피크의 비교강도비(relative intensity ratio)는 $Zr_{1-x}Be_x$ 합금의 Zr 함량이 증가할수록 증가하였다. Table 1은 이들 $Zr_{1-x}Be_x$ 비정질 합금의 Be량과 결정화 온도(T_x)와의 관계를 구한 것이다. 여기서 비정질 합금의 결정화 온도는 α -Zr상이 다소 낮은 온도인 $351 \sim 410^\circ\text{C}$ 의 온도구간에서 결정화되고 최종 $ZrBe_2$ 상은 Be 조성에 관계없이 거의 일정한 $419 \sim 433^\circ\text{C}$ 의 온도구간에서 결정화됨을 알 수 있다.

결정화 반응에서의 활성화 에너지(ΔE_x)는 Kissinger방법으로 구하였다.⁶⁾

$$d \ln(\alpha/T_p^2) / d(1/T_p) = -\Delta E_x / R$$

여기서 α 는 DSC 실험시 가열속도, T_p 는 DSC 곡선에서 피크온도이고 R은 기체상수이다. Fig. 6과 7은 각각 첫 번째 피크와 두 번째 피크의 Kissinger방법에 의해 도식된 그래프이다. 이 그래프의 기울기를 이용하여 구한 결정화의 첫

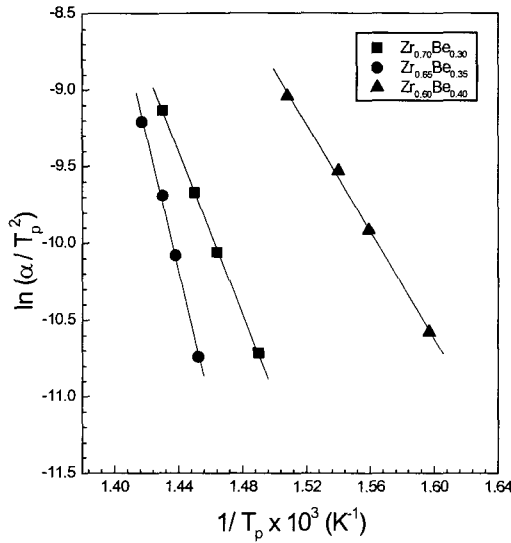


Fig. 6. Kissinger plots for the first peak reaction of $Zr_{1-x}Be_x$ ($x = 0.3, 0.35, 0.4$) alloys in DSC

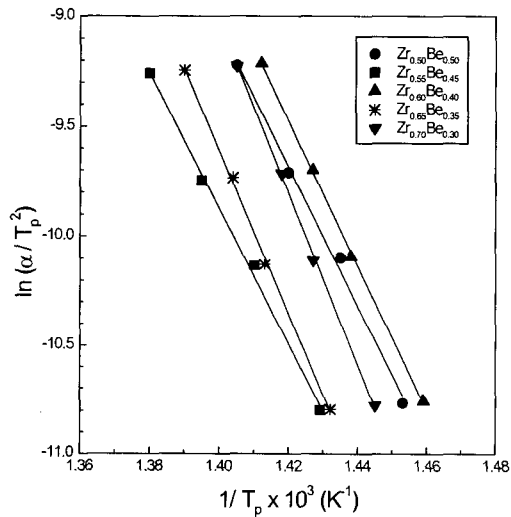


Fig. 7. Kissinger plots for the second peak reaction of $Zr_{1-x}Be_x$ ($x = 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5$) alloys in DSC

번째 및 두 번째 피크에 대한 활성화에너지는 Table 1에 나타내었다. 하나의 결정화 반응만을 갖는 $Zr_{0.55}Be_{0.45}$ 와 $Zr_{0.5}Be_{0.5}$ 합금의 결정화를 위한 활성화 에너지와 두개의 결정화 반응을 갖는 $Zr_{0.7}Be_{0.3}$, $Zr_{0.65}Be_{0.35}$ 와 $Zr_{0.6}Be_{0.4}$ 합금의 두 번째 결정화 반응의 활성화 에너지는 거의 같은 값을 갖는다. 따라서 두 결정화가 같은 메커니즘에 의해 진행된다고 볼 수 있다. 한편 결정화 시 DSC곡선에서 2개의 피크를 보이는 합금에서 첫 번째 반응의 활성화 에너지는 두 번째 반응의 활성화 에너지와 약간의 차이를 보인다. Be-Zr 상태도⁷⁾에서 알 수 있듯이 $Zr_{0.7}Be_{0.3}$, $Zr_{0.65}Be_{0.35}$ 합금은 초정 α -Zr이 형성되는 조성영역이므로 α -Zr의 결정화에 해당하는 활성화에너지일 것으로 생각된다. 이상의 열분석 결과로부터 $Zr_{1-x}Be_x$ ($0.3 \leq x \leq 0.5$) 합금의 결정화는 두 그룹으로 나눌 수 있다. $Zr_{0.5}Be_{0.5}$ 합금과 $Zr_{0.55}Be_{0.45}$ 합금은 공정 결정화 (eutectic crystallization)에 의해 α -Zr과

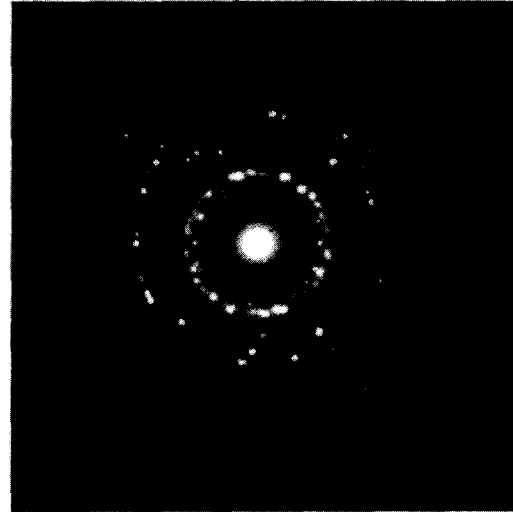


Fig. 8. TEM diffraction pattern of $Zr_{0.7}Be_{0.3}$ alloy after first reaction (quenched from 'a' in Fig. 3)

$ZrBe_2$ 결정상으로 동시에 상변태된다. 반면 $0.3 \leq x \leq 0.4$ 인 $Zr_{0.6}Be_{0.4}$, $Zr_{0.65}Be_{0.35}$ 와 $Zr_{0.7}Be_{0.3}$ 합금의 경우 결정화는 먼저 α -Zr로 진행되고, 온도가 증가하면서 나머지 비정질은 $ZrBe_2$ 로 결정화된다. $Zr_{0.7}Be_{0.3}$ 합금을 Fig. 3의 a 온도에서 급냉시킨 후 관찰한 TEM 회절사진을 Fig. 8에 나타내었다. 여기서 halo-ring과 밝은 스폿 (spot)이 동시에 나타나는 것은 첫 번째 피크에 의한 결정화 반응의 결과로 부분적인 결정화가 진행되고 나머지는 여전히 비정질로 남아 있음을 보여준다.

Fig. 9는 PVD방법으로 제조된 Be박막과 비정질 합금을 용가재로 사용한 브레이징 접합부의 미세조직이다. Fig. 9(a)는 PVD방법으로 Be박막을 두께 $20\mu m$ 로 증착하여 용가재로 사용한 경우의 브레이징 접합부로 브레이징 후 접합층의 두께가 약 $80\mu m$ 로 증가하였다. PVD Be 용가재의 경우 브레이징 가열동안 Be 원자가 피복관 벽으로 확산하여 Zr-Be 공정조성이 되어 액상이 형성되고, 이 액상이 모세관 작용으로 피복관 벽과 지지체 사이를 채우고 냉각하여 응고된다. 이 때 응고는 피복관 벽쪽에서 시작되며 수직상응고조직을 가짐을 알 수 있다. 한편, $Zr_{1-x}Be_x$ 비정질 합금을 용가재로 사용한 경우 브레이징 접합층의 두께는 Fig. 9(b)~(f)와 같이 $20 \sim 40\mu m$ 이었다. 이 결과는 비정질 합금을 용가재로 사용하면 PVD Be를 용가재로 사용할 때와 비교하여 지르칼로이 피복관 벽두께의 감소를 피할 수 있음을 보여준다.

Fig. 10은 Be함량과 브레이징 접합층의 두께 변화를 도식화한 그림으로 비정질 합금으로 브레이징 할 경우에도 Be함량이 감소하면 접합층 두께가 감소함을 보여주고 있다. 이것은 비정질 합금내 Be함량이 높을수록 용가재와 지르칼로이 피복관 사이의 Be의 농도구배가 크기 때문에 Be 원자가 지르칼로이 쪽으로 확산되는 정도가 커져 접합층의 두께가 상대적으로 두꺼워지기 때문으로 생각된다. 이러한 경향은 Fig. 9의 광학현미경 사진에 나타난 접합층과 지르칼로이와의 계면형상으로도 설명할 수 있다. Be함량이 적

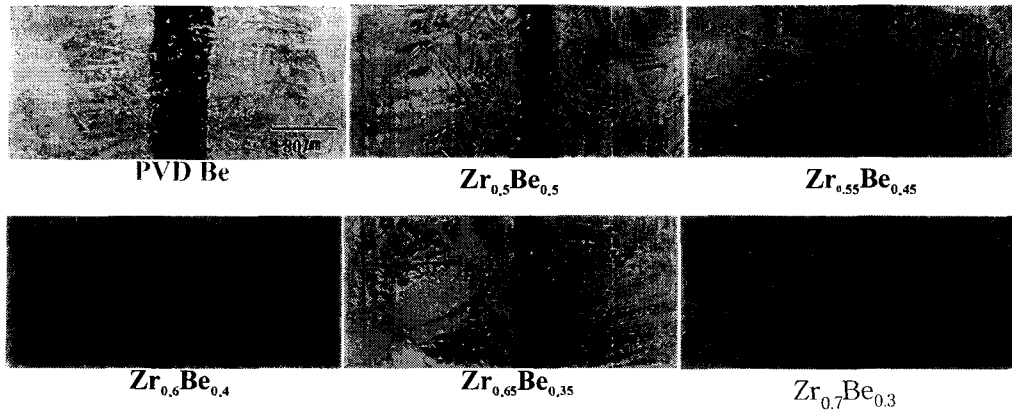
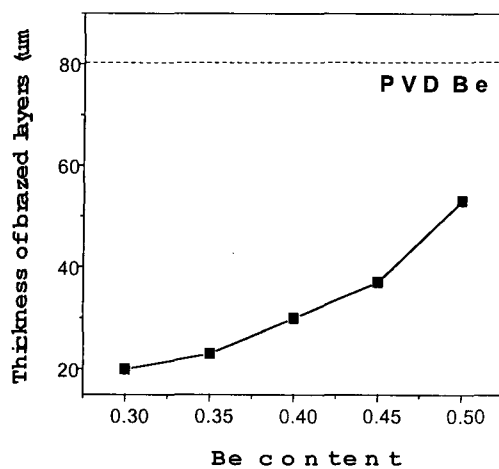
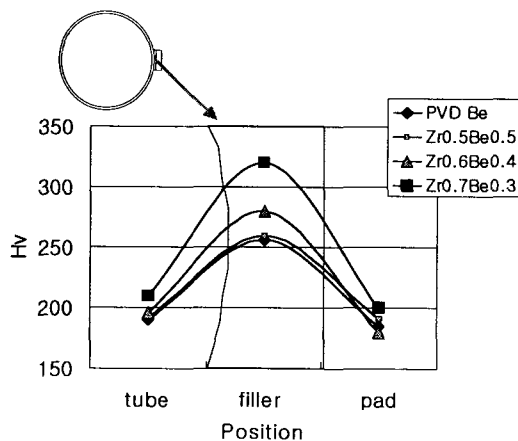


Fig.9 Optical photographs of the brazed layers

Fig. 10. The thickness of brazed layer as a function of Be content in $Zr_{1-x}Be_x$ alloysFig. 11. MicroVickers hardness of brazed zone with $Zr_{1-x}Be_x$ alloys

은 $Zr_{0.7}Be_{0.3}$ 과 $Zr_{0.65}Be_{0.35}$ 합금은 Be 원자 확산의 구동력이 작기 때문에 Fig. 9(e), (f)에서 보는 것처럼 매끈한 계면형상을 갖으며 접합층 내부에 구형의 α -Zr 석출물이 형성되었다. 한편 Be 함량이 큰 용가재를 사용한 접합부는 계면의 굴곡이 심하고 계면으로부터 접합층 내부로 수지상이 형성되었다 (Fig. 9(b) ~ (d)). 이상의 결과로부터 브레이징

시 발생하는 지르칼로이 피복관 두께의 감소는 Be 함량이 적은 $Zr_{0.7}Be_{0.3}$ 과 $Zr_{0.65}Be_{0.35}$ 합금을 사용하면 줄일 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 11은 비정질 합금 용가재 내의 Be 함량 변화에 따른 접합층과 인접부의 마이크로 비이커스 경도값의 변화를 나타낸 것이다. Tube는 Zircaloy-4 피복관을 pad는 지지체를 의미하며 경도는 접합층 계면에서 $60\mu m$ 이내에서 측정되었다. PVD Be 용가재를 사용한 경우에 비해서 Be 함량이 낮은 비정질 용가재를 사용했을 때 브레이징 접합층의 경도가 대체로 높은 것을 알 수 있다. 특히 Be의 확산이 가장 적은 $Zr_{0.7}Be_{0.3}$ 비정질 합금을 용가재로 사용한 경우 접합층과 인접부의 경도값이 가장 크다. 이러한 결과는 핵연료봉 다발에 응력이 가해졌을 때 응력이 집중되는 접합층의 구조강도가 증가되어 핵연료봉 다발의 기계적 신뢰성이 향상되는 것을 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 멜트 스피닝법에 의한 급속응고 방법으로 $Zr_{1-x}Be_x$ ($0.3 \leq x \leq 0.5$) 비정질 합금을 리본형태로 제조하여 이들의 결정화 거동을 조사하였고, 이 리본을 용가재로 사용하여 만들어진 브레이징 접합부의 특성을 조사하였으며 주요 결과는 다음과 같다.

1) 급속응고로 제조된 Zr-Be 합금은 XRD로 분석한 결과 비정질임이 확인되었다.

2) 비정질 합금의 Be 함량이 0.3, 0.35와 0.4at.%인 경우 결정화는 우선 α -Zr이 형성된 후 온도가 증가하면 $ZrBe_2$ 가 형성되었고, Be 함량이 0.45at.% 이상인 경우 결정화에 의해 α -Zr과 $ZrBe_2$ 가 동시에 형성되었다.

3) 비정질 리본 용가재를 사용한 경우가 물리증착법으로 제조된 Be 용가재를 사용한 경우보다 Be 확산이 적어 접합층의 두께가 얇았다.

4) $Zr_{1-x}Be_x$ 이원계 비정질 합금 중 $Zr_{0.7}Be_{0.3}$ 합금을 용가재로 사용하여 브레이징한 경우 접합층 계면이 매끈하여 Be 확산이 가장 적음을 확인할 수 있었다.

5) 용가재인 $Zr_{1-x}Be_x$ 이원계 비정질 합금 내의 Be의 함량이 감소할수록 접합층과 인접부의 경도가 증가하였다.

참 고 문 헌

1. K.T. Bates, Brazing of Zircaloy in Nuclear Fuel, AECL Report-2813, **2** (1966).
2. L.E. Tanner and R. Ray, Acta metall., **27**, 1727 (1979).
3. G.F. Syrykh, A.P. Zhernov, M.N. Kholopkin and A. V. Suetin, F. Non-Cryst. Solid, **181**, 244 (1995).
4. A.M. Bratkovsky, S.L. Isakov, S.N. Ishmaev, I.P. Sadikov, A.V. Smirnov, F.G. Syrykh, M.N. Hlopkin and N.A. Chernoplekov, J. Non-Cryst. Solids, 156-158, **72** (1993).
5. A.E. Lee, G. Etherington and C.N.J. Wagner, Rapidly Quenched Metals, edited by S. Steeb and H. Warlimont, Elsevier Science Publishers B.V., 1985.
6. H.E. Kissinger, Anal. Chem. **29**, 1702 (1974).
7. IAEA, Atomic Energy Review, special issue No.6, Zirconium: physico-chemical properties of its compounds and alloys, **73** (1976).