

PVD-Be와 비정질 Zr-Be 합금을 용가재로 사용한 Zircaloy-4의 브레이징 접합부의 비교 연구

황용화^{1*}, 김재용¹, 이형권¹, 고진현², 오세용³

A Study on the Comparison of Brazed Joint of Zircaloy-4 with PVD-Be and Zr-Be Amorphous alloys as Filler Metals

Yong-Hwa Hwang^{1*}, Jae-Yong Kim¹, Hyung-Kwon Lee¹,
Jin-Hyun Koh² and Se-Yong Oh³

요약 중수로형 핵연료 제조과정 중 연료봉 피복관에 간격체와 지지체 등의 부착물이 브레이징으로 접합된다. 본 연구에서는 베릴륨을 물리 증착법(PVD)으로 접합될 부착물의 표면에 증착한 것과 비정질 용가재($Zr_{1-x}Be_x$ ($0.3 \leq x \leq 0.5$))를 사용하여 브레이징된 접합부의 미세조직과 경도 등의 특성을 비교하고 브레이징 온도가 접합부에 미치는 영향 조사하였다. 비정질 용가재에 의한 접합층의 두께는 PVD-Be의 경우와 비교하여 더 얇았고, Be 함량이 감소할수록 접합층의 두께는 감소하였으며 모재의 침식은 거의 없었다. PVD-Be의 경우 공정 반응, 액상 출현, 모세관 현상과 확산으로 브레이징 되나 비정질 합금은 용가재 만이 용융되어 액상 접합되는 것으로 사료된다. PVD-Be 접합부의 미세 조직은 계면에서 수직상이 형성되어 내부로 성장하나, 비정질 합금에 의한 접합부는 석출된 제2상들이 구상으로 구성되며 브레이징 온도가 증가할수록 구상은 더욱 커졌다. 비정질 합금 접합부의 경도는 Be 함량이 감소할수록 경도는 증가하였다. 본 연구에 사용된 비정질 합금 중 $Zr_{0.7}Be_{0.3}$ 합금은 접합부에서 Be의 모재로의 확산이 적어 부드러운 계면과 모재의 침식이 없었고 높은 온도 때문에 핵연료 피복재 접합에 가장 적합한 용가재로 사료된다.

Abstract Brazing is an important manufacturing process in the fabrication of Heavy Water Reactor fuel rods, in which bearing and spacer pads are joined to Zircaloy-4 cladding tubes. The physical vapor deposition(PVD) technique is currently used to deposit metallic Be on the surfaces of pads as a filler metal. Amorphous Zr-Be binary alloys which are manufactured by rapid solidification process are under developing to substitute the conventional PVD-Be coating. In the present study, brazed joint with PVD and amorphous alloys of $Zr_{1-x}Be_x$ ($0.3 \leq x \leq 0.5$) as filler metals are compared by mechanism, microstructure and hardness. The thickness of brazed joint with amorphous alloys became much smaller than that of PVD-Be. The erosion of base metal did not occur in the brazed joint with amorphous alloys. The brazing mechanism for PVD-Be seems to be Be diffusion into Zr-4 with capillary action resulting from eutectic reaction while that for amorphous alloys are associated with the liquid phase formation in the brazed joint. The brazed joint microstructure with PVD-Be consists of dendrite while that with amorphous alloys is globular. The $Zr_{0.7}Be_{0.3}$ alloy shows the smooth interface with little erosion in the base metal and is recommended a most suitable brazing filler metal for Zircaloy-4.

Key Words : Zircaloy-4(Zr-4), PVD-Be, Brazing, Filler metal, Zr-Be amorphous alloy, Nuclear fuel cladding tube

1. 서론

현재 국내에서는 4기의 중수로형 원자로가 가동 중에

있고, 이 원자로에 소요되는 핵연료 다발 제조시 Zircaloy-4(Zr-4) 피복관에 지지체(bearing pad)와 간격체(spacer pad)가 접합되고 있다. 현재 이 접합 공정은 이들 사이에 물리적 증착(PVD)으로 증착된 금속 Be를 브레이징 용가재로 사용하여 수행되고 있다.¹⁾ 그러나 PVD-Be 증착시 Be 금속 증기 자체의 유독성 때문에 작업장 주위

¹한국원자력연구소 핵주기시험부

²한국기술교육대학교 신소재공학과

³충남대학교 기계공학과

*교신저자: 황용화(hyh@kaeri.re.kr)

환경을 부압(negative pressure)으로 두어야 하는 등 복잡한 문제가 수반된다. 그리고 브레이징 접합부로부터 모재로 침식 현상이 발생하여 피복관 두께가 얇아질 뿐 아니라 고온, 고압, 스팀 분위기에서 장기간 핵연료가 연소되는 동안 접합부의 내식성이 떨어지는 문제가 있다.²⁻⁵⁾ 이러한 문제를 해결하기 위한 대안으로 PVD-Be 브레이징 용가재 대신에 비정질 Zr-Be 합금을 금속응고에 의해 리본 형태로 제작하여 Zr-4 피복관과 지지체 및 간격체 사이에 삽입금속(insert metal)으로 사용하여 브레이징을 수행하면 작업장에서의 유독성 Be 금속증기의 발생을 피할 수 있을 뿐 아니라, 실내 분위기를 부압으로 유지할 필요도 없고 브레이징 접합부의 침식 현상도 감소할 것으로 예상된다.⁶⁻⁷⁾ 본 연구에서는 PVD-Be와 비정질 Zr-Be 합금을 용가재로 사용하여 Zr-4 피복관과 간격체 및 지지체 사이를 브레이징할 때 접합 기구와 접합부의 미세조직 및 경도를 비교 조사한다. 또한 비정질 Zr-Be 합금 중 최적 브레이징 용가재를 선택하기 위하여 Be 함량과 브레이징 온도에 따른 특성을 조사한다.

2. 실험방법

브레이징 시편은 다음의 두 가지 방법으로 준비하여 브레이징 하였다.

2.1 PVD-Be 용가재

PVD-Be 브레이징 용가재는 물리적 증착법(PVD)으로 소재(지지체, 간격체)의 접합면에 금속 베릴륨이 증착된다. 증착된 소재를 피복관에 가접한 후 브레이징 고주파 유도가열 장치에 의해 10^{-5} torr의 진공도, 1050°C , 20초의 조건에서 브레이징 하였다.

2.2 비정질 Zr-Be 용가재

비정질 Zr-Be 용가재는 Be 함량을 $\text{Zr}_{1-x}\text{Be}_x$ ($0.3 \leq x \leq 0.5$) 조성 범위에서 변화시켰고, 멜트 스피닝 장치를 이용하여 금속 응고법에 의해 리본 형태로 두께 약 20~40 μm 와 폭 2~3mm로 제조하였다. 이들 리본을 피복관과 지지체 및 간격체 사이에 삽입하여 가접한 후 브레이징(열처리) 온도의 영향을 조사하기 위하여 1050, 1150과 1200°C 의 온도에서 20초와 10^{-5} torr의 진공도의 조건으로 브레이징을 하였다.

2.3 접합부의 특성 조사

브레이징 접합부의 미세조직과 브레이징 접합층 두께

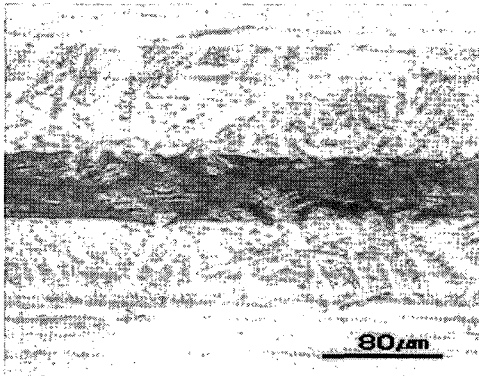
등은 광학 현미경 및 주사전자 현미경을 사용하여 조사되었고, 접합부의 경도변화는 미소경도기(Shimadzu HMV-2T)를 사용하여 조사되었다. 그리고 브레이징 접합부에 형성된 제2상은 XRD를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

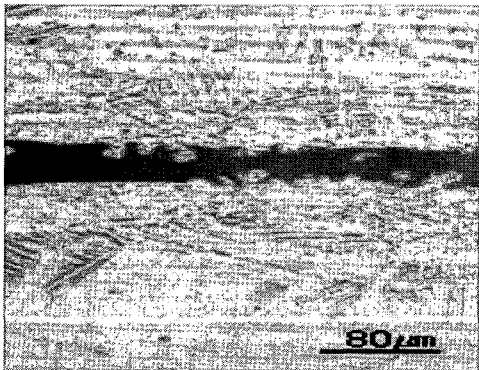
3.1 Be의 함량이 접합부에 미치는 영향

그림 1은 PVD-Be와 비정질 Zr-Be 합금 용가재로 브레이징 된 접합부의 미세조직을 나타내고 있다. 그림1(a)는 두께 20 μm 의 PVD-Be를 용가재로 사용하여 브레이징된 접합부의 미세조직으로 고온에서 브레이징하는 동안 베릴륨 원자가 지르칼로이 피복관 벽(wall)으로 확산해 들어가 Zr-Be 공정조성에 도달하여 액상이 형성된다. 이 액상이 피복관 벽과 지지체 사이에서 모세관 현상으로 틈을 채우고 확산 브레이징 된다. 이때 피복관 벽에서 응고가 시작되며 수지상 조직으로 진행된 것을 알 수 있고 접합층이 약 80 μm ~100 μm 의 두께를 보이고 있다. 그림 1(b)~(d)는 연료봉 피복관을 용가재로 두께 20 μm 의 $\text{Zr}_{1-x}\text{Be}_x$ ($0.3 \leq x \leq 0.5$) 비정질합금을 사용하여 1050°C 의 온도에서 브레이징된 접합부의 미세조직이다. 그림에서와 같이 두께가 약 20 μm ~60 μm 으로 PVD-Be를 용가재로 사용한 경우에 비해서 변화가 적게 나타났다. 그 이유는 접합층의 반응이 거의 일어나지 않고 용가재만이 용융되므로 모재의 침식이 없음을 알 수 있다. 특히 비정질 합금을 용가재로 사용한 경우 베릴륨 함량에 따라 접합층의 두께가 약간의 변화를 보인다. 이는 비정질 합금내 베릴륨 함량이 높을수록 용가재와 지르칼로이 피복관 벽 사이의 농도구배가 크기 때문에 베릴륨 원자가 지르칼로이 쪽으로 침투하는 정도가 크므로 접합층이 두껍다고 생각된다. 이와 같은 경향은 그림1의 광학현미경 사진 및 그림2의 주사전자현미경(SEM) 사진에 나타나 있는 접합층과 지르칼로이와의 계면형상으로부터 설명될 수 있다. 베릴륨 함량이 적은 $\text{Zr}_{0.7}\text{Be}_{0.3}$ 과 $\text{Zr}_{0.65}\text{Be}_{0.35}$ 합금은 베릴륨 원자 확산의 구동력이 작기 때문에 그림1(c), (d) 및 그림2(c), (d)에서 보이는 것처럼 매끈한 계면형상을 갖으며 접합층 내부에 구형의 석출물이 형성되었다. 반면(그림 1(a), (b)와 그림2(a), (b)는 베릴륨 함량이 큰 용가재를 사용한 경우로써 계면에 굴곡이 심하고 접합층 내부 쪽으로 수지상이 형성되었다. 이상의 결과에서와 같이 브레이징시 베릴륨 함량이 적은 $\text{Zr}_{0.7}\text{Be}_{0.3}$ 과 $\text{Zr}_{0.65}\text{Be}_{0.35}$ 합금을 사용하면 지르칼로이 피복관 벽의 두께를 감소시킬 수 있을 것으로 사료된다. 접합층을 주사전자현미경 사진(그

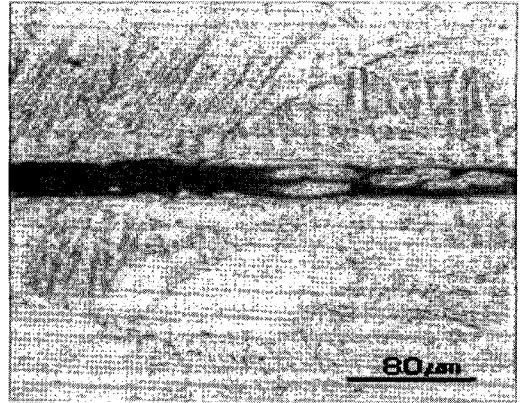
림2)으로 관찰해 보면 접합층 구조가 공정기지(eutectic matrix)와 초정입자(primary particle)로 되어있다. XRD 분석 결과 공정기지 내에 있는 독립된 입자들은 아공정 조성에서는 초정 $ZrBe_2$ 이고 과공정 조성에서는 초정 α -Zr 이다^{7,8)}. 따라서, 공정기지 내에 형성된 입자의 모양이 큰 차이를 보임을 알 수 있었다. PVD-Be의 경우 그림 1(a)에서 볼 수 있듯이 수지상 구조(dendritic structure)의 입자가 형성되었다. 이와 같은 형상의 입자가 형성되는 까닭은 베릴륨 원자의 확산에 의해 생성된 액상이 응고될 때 피복관 벽에서부터 접합층 내부 쪽으로 응고가 진행되었기 때문이다. 이러한 형상은 용가재 합금의 베릴륨 함량이 감소함에 따라 현저하게 줄어들었다. 비정질 용가재 합금 내에 베릴륨 함량이 적은 $Zr_{0.7}Be_{0.3}$ 과 $Zr_{0.65}Be_{0.35}$ 합금의 경우 브레이징 온도에서 평형상인 액상과 초정입자가 형성되었다. 이때 형성되는 입자는 초정과 액상과의 계면에너지가 최소로 하기 위하여 구형으로 되며, 냉각이 진행됨에 따라 입자는 성장하고 공정온도 이하에서는 초정입자 주위에 공정조직이 형성될 것이다⁹⁾. 이상과 같이 비정질 $Zr_{1-x}Be_x$ 용가재 합금의 베릴륨 함량을 변화시키면 접합층의 미세조직이 변화됨을 알 수 있었다.



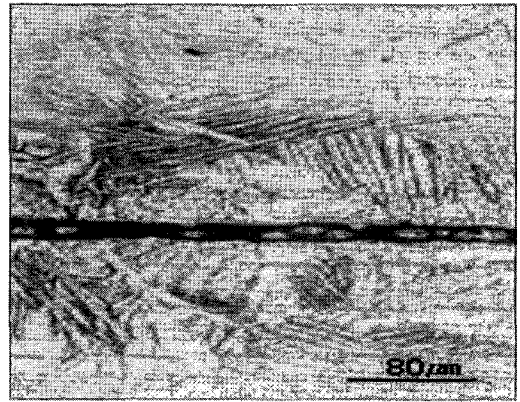
(a) PVD-Be



(b) $Zr_{0.5}Be_{0.5}$

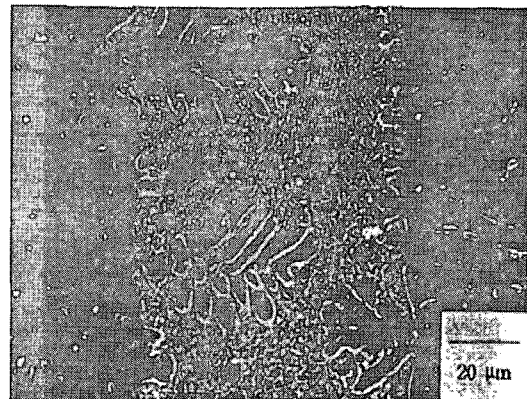


(c) $Zr_{0.6}Be_{0.4}$

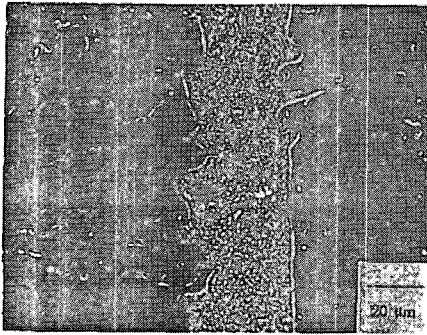


(d) $Zr_{0.7}Be_{0.3}$

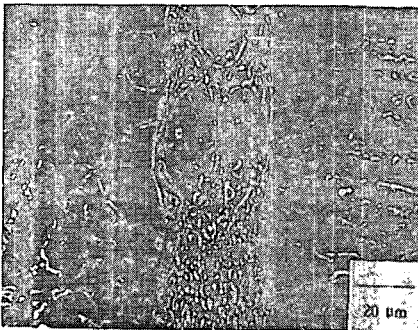
그림 1. 베릴륨증착 용가재 및 급속응고된 비정질 $Zr_{1-x}Be_x$ 용가재로 브레이징된 접합층의 미세조직 광학사진



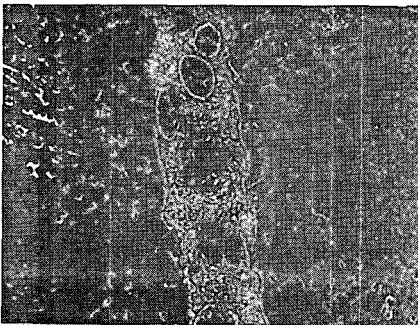
(a) PVD-Be



(b) $Zr_{0.5}Be_{0.5}$



(c) $Zr_{0.6}Be_{0.4}$



(d) $Zr_{0.7}Be_{0.3}$

그림 2. 베릴륨증착 용가재 및 금속 용고된 비정질 $Zr_{1-x}Be_x$ 용가재로 브레이징된 접합층의 미세조직 SEM사진

그림 3은 베릴륨 함량과 브레이징 접합층의 두께 변화를 도식화한 그림으로 PVD-Be는 금속 Be 용가재를 사용하여 브레이징된 접합층의 두께(약 80 μm)이고, 비정질 합금으로 브레이징할 경우에는 베릴륨 함량(0.5~0.3)이 감소하면 접합층 두께(50~20 μm)가 감소함을 보여주고 있다. 이것은 비정질 합금 내 베릴륨 함량이 높을수록 용가재와 지르칼로이 피복관 사이의 베릴륨의 농도구배가 크기 때문에 베릴륨원자가 지르칼로이 쪽으로 확산되는

정도가 커져 접합층의 두께가 상대적으로 두꺼워지기 때문으로 생각된다. 이러한 경향은 그림1의 광학현미경 사진에 나타난 접합층과 지르칼로이와의 계면양상에서도 알 수 있다. 비정질 합금 내 베릴륨 함량이 높을수록 용가재와 지르칼로이 피복관 벽 사이의 농도구배가 크기 때문에 베릴륨 원자가 지르칼로이 쪽으로 확산하는 정도가 커지므로 접합층(부)의 두께가 상대적으로 두껍게 된다고 사료된다.^{8,10)} 이것을 토대로 비정질 합금을 핵연료봉 구조재 접합의 용가재로 사용 가능성을 확인할 수 있으며, 본 실험에서 사용된 합금 중 $Zr_{0.7}Be_{0.3}$ 비정질 합금은 핵연료봉 구조재 접합시 접합부의 폭이 20 μm 으로 가장 적게 나타났고, 접합부에서 원자로 내 부식저항성이 높은 α -Zr을 많이 형성하므로 최적의 이원계 합금으로 판명되었다^{11,12)}.

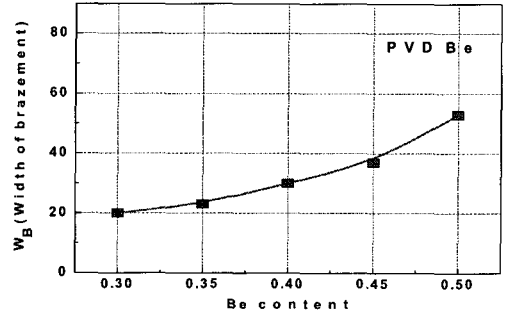
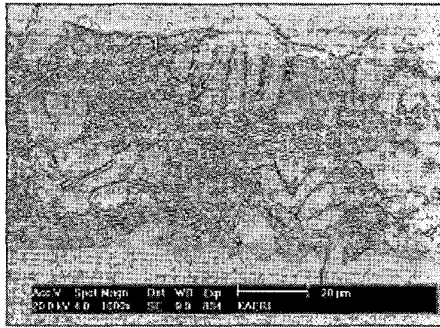


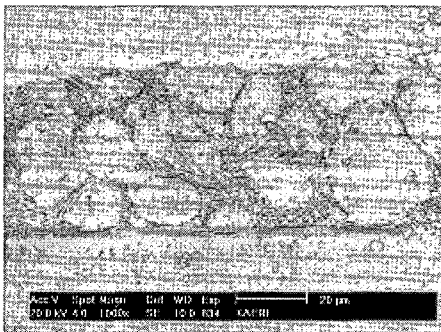
그림 3. $Zr_{1-x}Be_x$ 합금에서 베릴륨 량에 의한 브레이징 층의 두께.

3.2 브레이징 온도가 비정질 용가재의 접합부에 미치는 영향

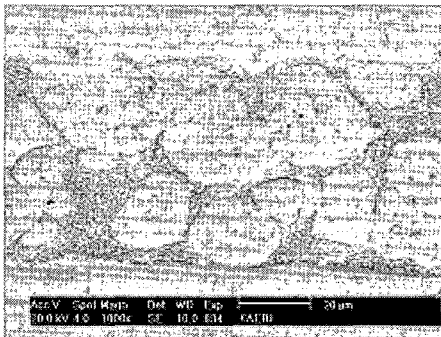
그림4는 PVD-Be를 용가재로 브레이징한 경우와 비정질 Zr-Be 합금을 용가재로 사용한 경우의 접합부를 SEM으로 관찰한 미세조직을 나타내고 있다. 그림4(a)의 지지체는 PVD-Be를 용가재로 브레이징 접합한 경우이고, 나머지 그림4(b~d)는 $Zr_{1-x}Be_x(0.3 \leq x \leq 0.5)$ 20 μm 두께의 비정질 리본을 용가재로 피복관에 1050 $^{\circ}\text{C}$, 1150 $^{\circ}\text{C}$, 1200 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 브레이징 접합된 미세조직이다. 그림4의 (a)는 SEM(주사현미경) 사진으로 미세조직은 접합층과 지르칼로이와의 계면에서 형성된 수지상조직이 접합층 내부로 성장하고 있음을 보여주었고, 그림4의 (b), (c) 및 (d)에서는 구형의 상들이 구성되어 있음을 볼 수 있었다. 그림5의 (a)는 PVD-Be 스트랩(strap)에 대한 SEM 사진으로 결정립이 상당히 조밀하고 거칠게 나타났으며, 그림5의 (b), (c), (d) 비정질 스트랩은 온도가 1,050 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1,200 $^{\circ}\text{C}$ 로 상승할수록 구형의 상들이 크고 매끄러운 구상조직의 결정립으로 변화됨을 확인하였다.



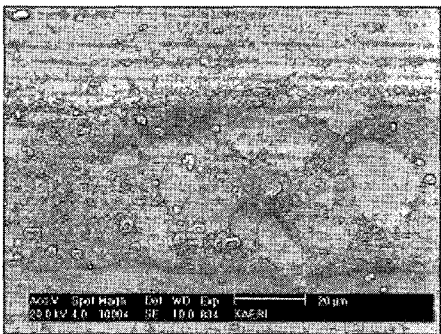
(a) PVD-Bc



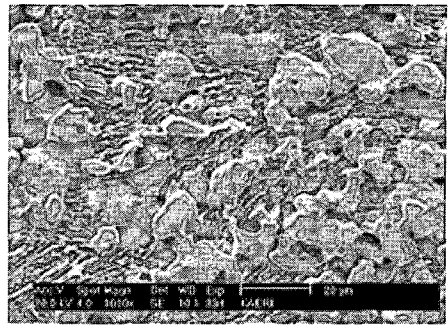
(b) 1050°C



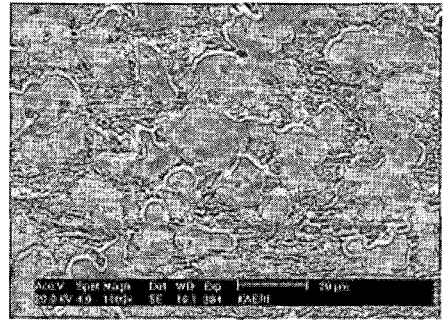
(c) 1150°C



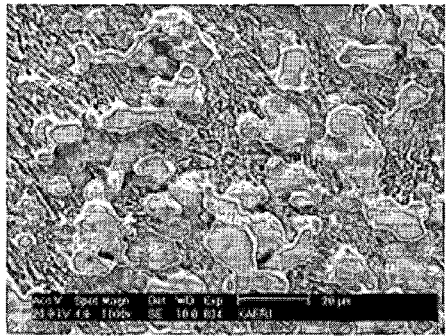
(d) 1200°C



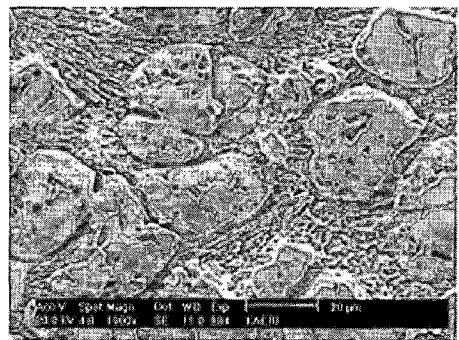
(a) PVD-Bc



(b) 1050°C



(c) 1150°C



(d) 1200°C

그림 4. 베릴륨 증착 및 이원계 삽입메탈로 브레이징된 접합층의 SEM 사진

그림 5. PVD-Bc 및 Zr-4의 비정질 삽입메탈의 SEM 사진

3.3 접합부의 경도시험

Zr_{1-x}Be_x(0.3 ≤ x ≤ 0.5) 비정질 합금의 브레이징 접합부의 거동을 보면 접합층의 α-Zr이 부식저항성이 우수하다고 보고되어 있으며^{11,12)} α-Zr량이 가장 많은 Zr_{0.7}Be_{0.3} 용가재가 Zr 합금의 브레이징에 가장 적합하다고 할 수 있다. 비정질 합금 용가재 내의 베릴륨 함량 변화에 따른 접합층과 인접부의 마이크로 경도값의 변화에는 PVD-Be 용가재를 사용한 것과 베릴륨 함량에 따른 비정질 용가재를 사용했을 때를 비교해 본 결과 베릴륨 함량이 낮은 비정질 용가재를 사용했을 때 베릴륨의 확산이 가장 적었으며 브레이징 접합층의 경도는 Zr_{0.7}Be_{0.3}, Zr_{0.6}Be_{0.4}, Zr_{0.5}Be_{0.5} 순으로 나타났다. 베릴륨의 확산이 가장 적은 Zr_{0.7}Be_{0.3} 비정질 합금을 용가재로 사용한 경우 접합층과 인접부의 경도값이 가장 크게 나타났다. 이러한 결과는 접합층의 구조강도가 증가되어 핵연료봉 다발의 기계적 신뢰성이 향상될 수 있다는 것을 의미한다. 브레이징(열처리) 온도에 따른 접합층의 경도값으로 PVD-Be 접합부의 경도가 가장 낮았고, 1150℃와 1100℃로 열처리된 경도는 비슷한 값을 유지하였다. 1150℃에서는 가장 높은 경도값을 나타내었다. 이와 같이 Be 함량이 낮은 비정질 용가재를 사용하여 브레이징된 접합부는 PVD-Be 용가재를 사용한 경우보다도 접합부의 경도가 대체로 높게 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 PVD에 의해 증착된 금속 Be와 멜트 스피닝법에 의한 급속응고 방법으로 Zr_{1-x}Be_x(0.3 ≤ x ≤ 0.5) 비정질 합금 리본을 용가재로 사용하여 접합된 브레이징 접합부의 특성을 비교 조사하였으며 주요 결과는 다음과 같다.

- 1) 비정질 용가재를 사용하여 지지체를 Zr-4 피복관에 접합한 결과, 금속 베릴륨을 용가재로 사용하는 것 보다 브레이징 접합층의 두께가 얇았다. 비정질 용가재는 PVD-Be 용가재와 비교하여 모재의 침식이 거의 발생되지 않았는데 이것은 베릴륨 확산이 적었기 때문이었다.
- 2) PVD-Be와 비정질 용가재로 Zr-4에 브레이징 접합 기구는 각각 모세관 현상에 의한 공정 반응을 통한 확산과 액상 접합으로 되는 것으로 사료된다.
- 3) 접합부의 미세조직은 금속 베릴륨을 용가재로 사용한 경우에는 수지상 조직이, 비정질 Zr-Be 합금을 용가재로 사용한 경우에는 구형의 상이 형성되었으며, 브레이징 온도의 증가에 따라 상의 크기가 커졌다.
- 4) 본 연구에서 사용한 이원계 비정질 합금 중 Zr_{0.7}Be_{0.3} 합금을 용가재를 사용한 경우 접합층 계면이 매끈하

고 베릴륨 확산이 가장 적음을 확인할 수 있었다. 그리고 베릴륨의 함량이 감소할수록 접합층과 인접부의 경도가 증가하였고 브레이징 온도 1150℃에서 가장 높은 경도값을 보였다.

참고문헌

- [1] C. William, "manufacturing CANDU fuel". Canadian General Electric Company Limited. Sept. (1972)
- [2] A.M. Olmedo, "Microstructure of the weld region in resistance welded Zircaloy-4". J. of Mat. Sci. 15 (1980)
- [3] R.A. Bordoni, "Microstructure in the weld region in seam welded and resistance welded Zircaloy-4 tubing", J. of Mat. Sci. 16, P. 1527 (1981)
- [4] R.A. Holt, "The Beta to alpha phase transformation in Zircaloy-4", J. of Nucl. Mat. 35, P.322 (1970)
- [5] G. Ostberg., "metallographic study of isothermal transformation of betaphase in Zircaloy-2", Jernkont. Ann. 145, P. 199 (1961)
- [6] 과학기술처, "중수로용 개량핵연료 설계/해석" KAERI/RR-1624/95 (1996)
- [7] 과학기술처, "중수로용 개량핵연료 시범집합체 제조" KAERI/RR-1627/ 95 (1996)
- [8] C.H. Park, "A study on the thermal stability and brazing characteristics of amorphous Zr-Be based alloys are as filler metals for joining nuclear material", p46
- [9] J.F. Lynch and R.A. Huggins, "Brazing by the Diffusion-Controlled Formation of a Liquid Intermediate Phase", Welding Journal, 37(2), 85 (1959).
- [10] S. Lamb and F.M. Miller, "The Effect of Aggression by Nickel-Base Brazing Filler Metals", Welding Journal, 47(7) 283 (1969).
- [11] J.H. Koh, S.H. Kim and Y.H. Hwang, "A Study of the Effect of Oxidation on the Mechanical Properties of Zircaloy-4", Journal of the Korean institute of surface engineering, vol.35, No.5, pp312-318 (2002)
- [12] F. Nagase, "Oxidation Kinetic of Low-Sn Zircaloy-4 at the temperature Range from 773 to 1573K", Journal of Nuclear Science and Technology., Vol, 40, No. 4, p.213-219,

황 용 화(Yong-Hwa Hwang)

[정회원]



- 12002년 2월 : 한국기술교육대학교 기계공학과 (공학석사)
- 2006년 2월 : 충남대학교 기계공학과 (공학박사)
- 1979년 2월 ~ 현재 : 한국원자력연구소

<관심분야>

비정질 브레이징, 용접야금, 원자력재료

고 진 현(Jin-Hyun Koh)

[정회원]



- 1985년1월: Lehigh University 재료공학과 (공학석사)
- 1987년5월: Lehigh University 재료공학과 (공학박사)
- 1987년 5월 ~ 1991년 2월 : 한국원자력연구소
- 1991년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 신소재공학과 교수

<관심분야>

용접야금, 마이크로접합, 원자력재료

김 재 용(Jae-Yong Kim)

[정회원]



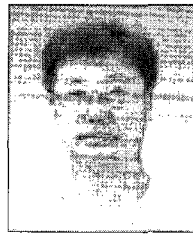
- 2004년 2월 : 경북대학교 기계공학과 (공학석사)
- 2004년 2월 ~ 현재 : 한국원자력연구소

<관심분야>

CAE 및 응용역학, 재료 및 파괴

오 세 용(Se-Yong Oh)

[정회원]



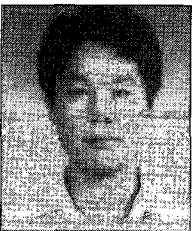
- 2002년 2월 : 한국기술교육대학교 기계공학과 (공학석사)
- 2006년 4월 : 충남대학교 기계공학과 (공학박사과정)

<관심분야>

구조해석, 용접야금

이 형 권(Hyung-Kwon Lee)

[정회원]



- 1989년 2월 : 대전공업대학교 기계공학과 (공학사)
- 2000년 8월 : 충남대학교 기계공학과 (공학석사)
- 1987년 1월 ~ 현재 : 한국원자력연구소

<관심분야>

브레이징 용접야금, 원자력재료