[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 12, No. 4 (2002)

지르칼로이-4 브레이징용 비정질 Ti-Be 용가재의 결정화 거동 및 접합부 미세조직

김상호† · 고진현 · 박춘호*
한국기술교육대학교 신소재공학과
*한전 원자력연료주식회사

Crystallization Behavior of Amorphous Ti-Be Alloys as Filler Metals for Joining Zircaloy-4 Tubes and Microstructures of the Brazed Zones

Sang-Ho Kim†, Jin-Hyun Koh and Choon-Ho Park*
Department of Materials Engineering, Korea University of Technology and Education, Cheonan, Chungnam 330-780
**KEPCO Nuclear Fuel Company, Yusung, Daejeon 305-353*

(2002년 2월 4일 받음, 2002년 3월 28일 최종수정본 받음)

Abstract Three different ribbons of amorphous $Ti_{1-x}Be_x$ alloys such as $Ti_{0.59}Be_{0.41}$, $Ti_{0.61}Be_{0.39}$ and $Ti_{0.63}Be_{0.37}$ were made by melt-spinning method to be used as brazing filler metals for joining Zircaloy-4 nuclear fuel cladding tubes, and their crystallization behavior as well as microstructure of the brazed zone were examined. The crystallization behavior was investigated in terms of thermal stability, crystallization temperature and activation energy. The crystallization of the $Ti_{1-x}Be_x$ alloys proceeded in two steps by the formation of α-Ti at a lower temperature and of TiBe at a higher temperature. The crystallization temperature and activation energy of $Ti_{1-x}Be_x$ alloys were higher and larger than those of $Zr_{1-x}Be_x$ alloys and PVD Be. Those resulted thinner joining layer with $Ti_{1-x}Be_x$ alloys, which kept sound thickness of Zircaloy-4 nuclear fuel cladding tubes after brazing. But in the brazed zones made by $Ti_{1-x}Be_x$ filler metals, a little solid-solution layers composed of Zr and Ti were formed toward the Zr cladding tube and Zr was detected in the brazed zones. Microstructure of brazed zone was changed from globular to dentrite with decreasing Be content in the $Ti_{1-x}Be_x$ filler metal.

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

1. 서 론

중수로형 핵연료 다발 제조에서 핵연료 피복재에 간격체와 지지체 등 부착물을 접합하는 브레이징 공정은 핵연료 품질에 결정적으로 영향을 미치므로 적절한 브레이징 용가재의 선택은 안정적인 공정과 양호한 브레이징 접합부 형성에 중요한 요인이다. 현재 이들 부착물들의 접합에 사용되고 있는 용가재는 금속 베릴륨이 물리증착법(PVD)으로 접합될 이들 부착물들의 표면에 증착되어 사용되고 있다. 그러나 금속 베릴륨 기체는 화학적으로 유독하기 때문에 물리증착 공정이 복잡하고 위험하다. 또한 핵연료 피복재인 지르칼로이(Zircaloy) 합금과 동일 재질인 부착물을 브레이징할 때 피복관 두께 방향으로 베릴륨이 확산침투하여 지르코늄 화합물이 형성됨으로써 침식이 발생하여 핵연료 피복관의 벽두께가 감소되므로 접합부의 건전성이 나빠지는 단점이 있다.[1] 한편 분말 또는 칩형태의 결정질 합금을 용가재로 사용하면 취성이 있어 취급이 어렵기 때문에 새로운 형태의 용가재를 개발할 필요가 대두된다. 따라서 최근에 이종재료 및 금속-세라믹등의 접합분야에서 많은 연구가 진행중인 비정질 합금의 용가재를 사용하면 이러한 단점들을 줄일 수 있는 것으로 보고되고 있다.[2~5]

핵연료 피복재인 지르칼로이 접합 시 용가재로 사용될 수 있는 재료는 중성자 흡수 단면적이 작은 순금속이나 합금이어야 한다. Ti-Be 합금을 선택한 것은 이러한 특성에 적합할 뿐 아니라 브레이징 공정에 중요한 공정반응이 1000℃ 이하에서 나타나고, 공정 근처의 조성에서 급속 응고법에 의해 비정질 형성이 가능하기 때문이다.[1~5]

본 연구에서는 Ti-Be계 합금의 공정반응 근처의 조성을 갖는 결정질 합금을 용해한 후 급속응고하여 비정질 합금을 제조하였다. 비정질 합금들을 브레이징 용가재로 사용하기 위한 특성은 열적 안정성 및 결정화 거동과 관계가 있으므로 이들이 비정질 상으로부터 결정화될 때 결정화 온도, 활성화 에너지, 결정상을 측정하고, 실제로 피복관에 부착되는 지지체들을 브레징한 후 접합부의 미세조직을 조사하여 Ti-Be 비정질 합금의 용가재로서의 사용 가능성을 조사하였다.

† E-mail: shkim@kut.ac.kr

2. 실 험 방 법

2.1 비정질 합금 제조

순금속 Ti과 Be(99.9w/o)을 원하는 조성으로 준비하여 아르곤 분위기에서 아크용융하였고 균질도를 향상시키기 위해 2~3회 뒤집어 재용융하여 $Ti_{1-x}Be_x(0.37 \leq x \leq 0.41)$의 이원계 합금을 제조하였다. 멜트 스피닝 실험을 위해 제조된 버턴 상태인 합금을 직경 5mm 크기 이하로 절단하였다. 이들을 석영 노즐(오리피스 직경: 0.6~0.7mm)에 담아 멜트 스피닝 장치 홀더에 걸고 유도 용융법으로 1000℃로 가열하여 완전 용융한 후 0.7atm의 아르곤 압력을 석영관에 가하여 500torr 압력으로 유지된 진공 챔버내에서 57m/s 선속도로 회전하는 냉각휠에 용융합금을 주입하여 비정질 리본을 제조하였다. 이 리본의 치수는 두께가 20㎛이고 폭이 1~2mm였다.

2.2 비정질합금 리본의 열적안정성 실험

리본의 비정질화는 X-선 회절기(XRD)로 조사되었다. X-선 회절은 4°/min의 스캔속도로 2θ값이 10°~80°구간에서 monochromated Cu-Kα radiation을 사용하였다. DSC 분석을 통하여 비정질 리본의 열적 안정성을 조사하였고, 30℃로부터 500℃까지 20℃/min 속도로 가열하면서 열량 변화를 관찰하였다.

2.3 브레이징 및 브레이징 접합부 조사

지지체(2.5×30×1.5mm)와 두께 0.4mm, 직경 13mm의 지르칼로이-4 피복관 사이에 비정질 리본을 저항 용접기로 가접하고, 10^{-5} torr의 진공분위기 1050℃에서 20초 동안 가열하여 브레이징을 실시하였다. 브레이징 접합부의 미세조직은 주사전자 현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 비정질 $Ti_{1-x}Be_x(0.37 \leq x \leq 0.41)$ 합금의 열적안정성

세가지 조성으로 준비된 $Ti_{1-x}Be_x$ 이원계 합금들 즉 $Ti_{0.59}Be_{0.41}$, $Ti_{0.61}Be_{0.39}$와 $Ti_{0.63}Be_{0.37}$을 리본형태로 제작하였다. Ti-Be 이원계 합금은 Zr-Be 이원계 합금[6] 보다 더 빠른 냉각속도(냉각 휠 선속도 : 57m/sec)에서 비정질의 형성이 가능하였다. 따라서 석영관의 노즐 크기를 Zr-Be 합금의 비정질 형성시보다 감소시켜 형성된 $Ti_{1-x}Be_x$ 비정질 합금으로 제조된 리본의 폭은 1~2mm로 Zr-Be 비정질 합금으로 제조된 리본보다 폭이 좁게 형성되었다.

Fig. 1은 3가지 조성으로 제작된 $Ti_{1-x}Be_x$ 합금 리본들을 XRD로 측정한 결과이다. 결정을 나타내는 특정 피크는 관찰되지 않았고 비정질을 나타내는 넓은 피크들만이 관찰되었기 때문에 이들 모두는 비정질임이 확인되었다.

Fig. 2는 비정질 Ti-Be 합금들의 열적안정성을 조사하기 위하여 승온속도 20℃/min로 DSC 실험한 결과이다. 세가지 조성의 합금 모두 두 개의 발열 반응 피크를 보이고 있다. 이들 합금에서 Be의 함량이 증가함에 따라 저온 피크의 세기는 감소하나 고온 피크의 세기는 증가하였다. $Ti_{1-x}Be_x(x=0.37 \sim 0.41)$ 비정질 합금들에서 결정화는 두 단계 발열 반응에 의해 진행되었고 각 단계에서 형성된 반응 생성물의 상을 분석하기 위하여 Fig. 2에서 a(490℃)와 b(670℃) 온도까지 각각 상승시킨 후 DSC cell 내에서 상온까지 급냉하여 X-선 회절 실험을 하였다.

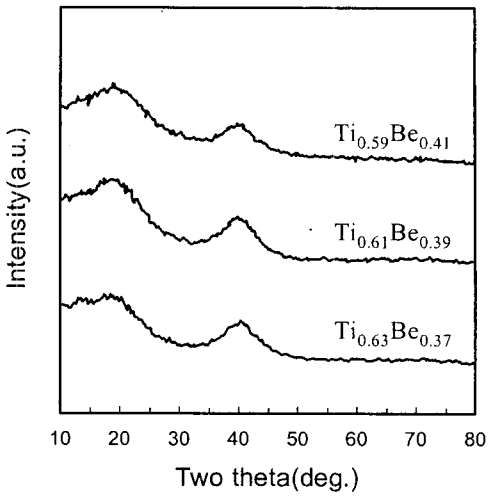

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $Ti_{1-x}Be_x$(x = 0.41, 0.39 0.37) ribbons prepared by melt spinning

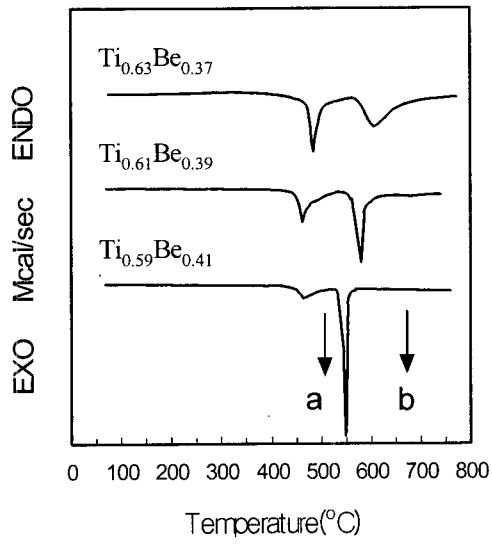

Fig. 2. DSC curves of amorphous $Ti_{1-x}Be_x$ alloys at 20℃/min heating rate

Fig. 3은 $Ti_{0.59}Be_{0.41}$ 합금의 XRD 실험결과로 Fig. 3(a)는 리본상태로 제조된 비정질 합금의 XRD 결과이고, Fig. 3(b)는 Fig. 2의 a온도에서 급냉한 합금의 XRD 실험결과이다. 첫 번째 발열반응에 의해 비정질로부터 결정질이 형성됨을 알 수 있다. XRD 피크를 α-Ti에 대한 JCPDS[7] 데이터를 참고하여 인덱싱한 결과 첫 번째 반응에 의해 형성된 결정질은 그 구조와 격자상수가 육방정(hexagonal) 구조인 α-Ti과 같았다. Fig. 3(c)는 두 번째 반응이 완료된 후인 Fig. 2의 b 온도에서 급냉한 합금의 XRD 실험결과이다. Fig. 3(b)에서 존재하지 않았던 새로운 피크들이 관찰되었고 JCPDS를 참고하여 인덱싱한 결과 TiBe 및 Be과 Ti 산화물들임이 확인되었다. DSC 실험을 a 온도까지 진행한 경우에는 산화물이 아직 형성되지 않았

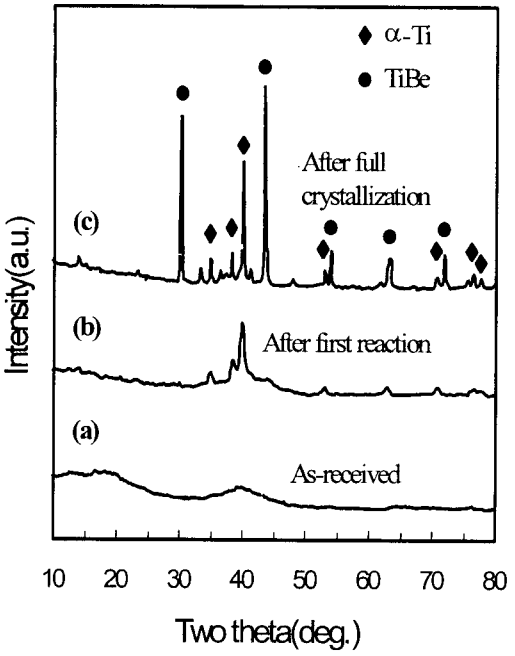

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $Ti_{0.59}Be_{0.41}$ alloy

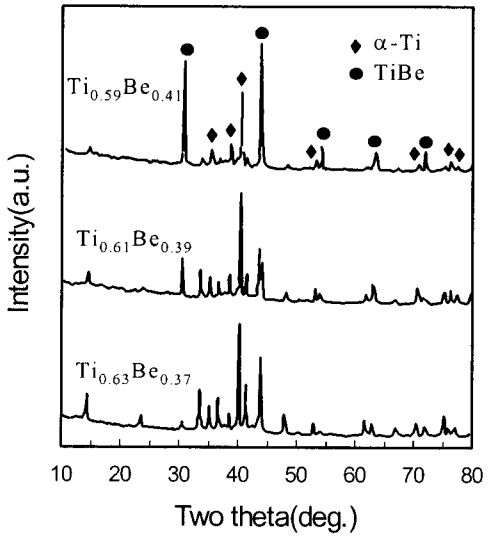

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of fully crystallized $Ti_{1-x}Be_x$ alloys

던 반면, 상대적으로 고온인 b 온도까지 온도를 높이면 아르곤 가스를 흘려주더라도 DSC 실험 진행과정에서 산화물이 형성된 것으로 사료된다. 따라서 $Ti_{1-x}Be_x$ 비정질 합금은 온도 증가에 의한 결정화 시 초기에는 α-Ti이 형성되고 더욱 온도가 증가하면 TiBe이 형성되며 최종 결정상으로는 α-Ti과 TiBe가 존재함을 확인하였다.

Fig. 4는 $Ti_{0.59}Be_{0.41}$, $Ti_{0.61}Be_{0.39}$, $Ti_{0.63}Be_{0.37}$ 합금의 최종 결정상의 XRD 실험결과이다. XRD 피크의 2θ값은 합금의 조성과는 관계없이 모두 같고, 피크의 크기 변화로부터 Be의 함량이 증가하면 TiBe 상의 상대적인 함량이 증가됨을 알 수 있다. 이상과 같은 XRD와 DSC 실험결과로부터 $Ti_{1-x}Be_x$ 합금은 온도가 증가함에 따라 α-Ti이 우선

Table 1. Crystallization temperature T_x(K) and activation energy $\triangle E_x$(Kcal/mol) for the crystallization reactions of Ti-Be amorphous alloys

Composition(a/o)	T_x		$\triangle E_x$	
	T_{x1}	T_{x2}	$\triangle E_{x1}$	$\triangle E_{x2}$
$Ti_{0.63}Be_{0.37}$	715	824	51.2	60.1
$Ti_{0.61}Be_{0.39}$	693	811	55.9	61.9
$Ti_{0.59}Be_{0.41}$	694	783	59.4	64.1

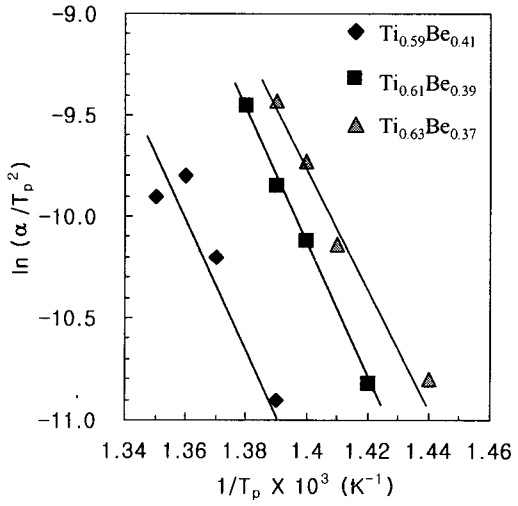

Fig. 5. Kissinger plots for the first peak reaction of Til-xBx (x= 0.37, 0.39. 0.41) alloys in DSC

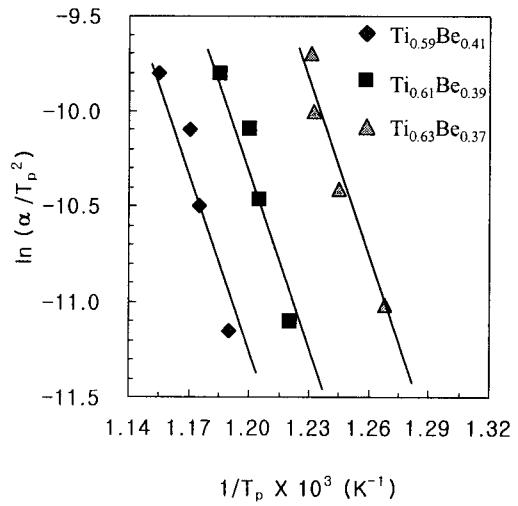

Fig. 6. Kissinger plots for the second peak reaction of Til-xBx (x= 0.37, 0.39. 0.41) alloys in DSC

결정으로 석출되고 나머지 비정질은 온도가 더욱 증가하면 TiBe으로 결정화됨이 확인되었다.

Table 1은 $Ti_{1-x}Be_x$ 비정질 합금의 열적 안정성의 척도인 결정화 온도(T_x)를 Be 함량을 변화시켜 측정한 것이다. Zr-Be 이원계 합금[6]과는 달리 합금 내 Be 함량(x)이 감소함에 따라 결정화 온도가 증가하는 경향을 보인다. 결정화 반응의 활성화 에너지($\triangle E_x$)는 Kissinger 방법에 의하여 구하였다. Fig. 5와 Fig. 6은 Fig. 2의 DSC 곡선에서의

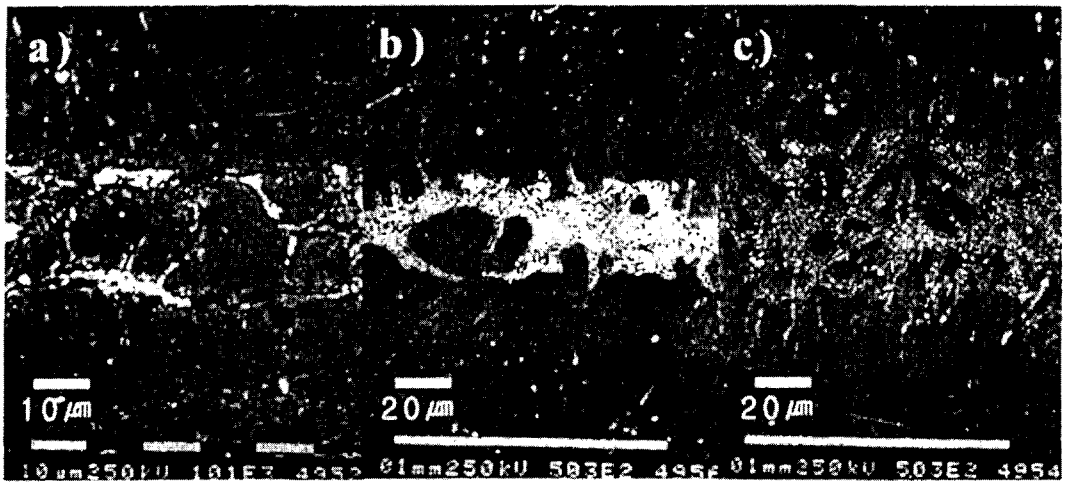

Fig. 7. SEM morphology of the brazed zone between the base metal and the a) $Ti_{0.59}Be_{0.41}$, b) $Ti_{0.61}Be_{0.39}$, c) $Ti_{0.63}Be_{0.37}$ amorphous ribbon filler metals

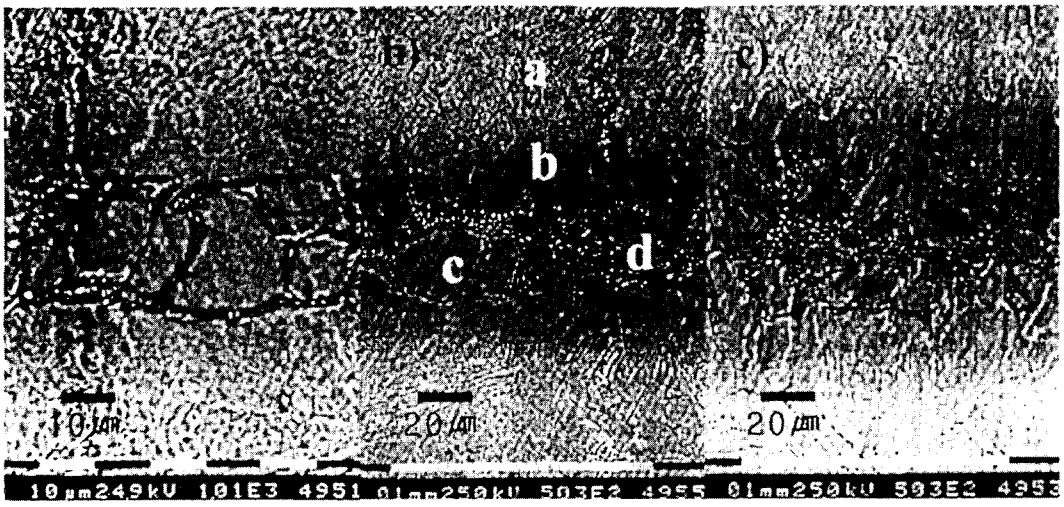

Fig. 8. Back-scattered SEM morphologies of the brazed zone between the base metal and the (a) $Ti_{0.59}Be_{0.41}$, b)$Ti_{0.61}Be_{0.39}$, c)$Ti_{0.63}Be_{0.37}$ amorphous ribbon filler metals

첫 번째 피크와 두 번째 피크에 대한 Kissinger 그래프를 나타낸 것이다. Kissinger 그래프의 기울기로부터 구한 결정화에 필요한 활성화 에너지($\triangle E_x$) 값을 Table 1에 나타내었으며 Be 함량이 증가함에 따라 두 발열반응 모두에서 활성화 에너지가 증가하였다. 첫 번째 피크에 대한 활성화 에너지가 두 번째 피크에 대한 활성화 에너지 보다 작음을 알 수 있다. $Ti_{1-x}Be_x$ 비정질 합금의 활성화 에너지는 Zr-Be 비정질 활성화 에너지와 비교하여 더 크다.[6] 이것으로부터 $Ti_{1-x}Be_x$ 비정질의 열적 활성화 시 Be 원자의 이동이 더 어려운 것을 알 수 있다. 또한 두 합금계의 결정화 온도를 비교하면 Ti-Be 합금계가 Zr-Be 합금계 보다 열적 안정성이 더 우수함을 알 수 있다.

3.2 브레이징 접합부의 미세조직

지르칼로이-4 핵연료 피복관에 Ti-Be 비정질 합금을 용가재로 사용하여 지지체를 저항용접으로 먼저 가접하고 진공분위기에서 온도 1050℃로 가열하는 브레이징 공정으로 접합하였다. Fig. 7은 Ti-Be 비정질 합금을 용가재로 사용하여 된 접합부를 주사전자현미경으로 관찰한 미세조직이다. Be 함량이 상대적으로 많은 $Ti_{0.59}Be_{0.41}$ (Fig. 7(a)) 비정질 합금을 사용한 경우에는 접합부내에 구형의 석출물이 형성되었으나 Be 함량이 0.39, 0.37로 감소함에 따라 응고가 피복관에서 부터 시작하여 수지상 구조를 형성하면서 진행되었음을 알 수 있다(Fig. 7(b)와 (c)). Fig. 8은 접합부를 후방 산란 모드(back - scattered(BS) mode)로 촬영한 주사 전자 현미경 사진들이다. 접합부의 계면에서 피복관쪽으로 밝기의 차이가 있는 층이 형성되어 있다. 주사 전자 현미경에서 후방 산란 모드로 촬영하면 시편을 구성하고 있는 원소들의 종류에 따라 밝기가 다르게 나타난다. 즉 Be 함량이 상대적으로 높은 비정질 합금을 용가재로 사용한 경우(Fig. 8(a)) 보다 Be 함량이 상대적으로 낮은 비정질 합금들을 사용한 경우(Fig. 8(b)와 (c))가 밝기에서 차이가 있는 층이 더 두꺼워 지르칼로이와 용가재의 상호확산이 상대적으로 큰 것을 알 수 있다.

Fig. 9는 Fig. 8(b)의 a, b, c, d 위치에서 측정한 EDX

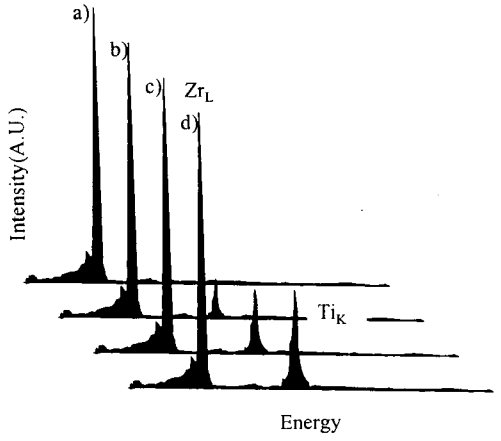

Fig. 9. EDS spectra from the (a) at a (b) at b, (c) at c, (d) at d in Fig. 8(b)

spectra로 접합부와 접합부에 인접한 모재, 접합부-모재 계면이 Zr과 Ti으로 구성되고 있음을 보여준다. EDX 분석으로는 Be 원소가 분석될 수 없기 때문에 Be 피크는 나타나지 않았다. 이것은 Zr-Ti 이원계 상태도[9]에서 알 수 있듯이 Zr과 Ti은 전 조성영역에서 고용되는 전율 고용체이기 때문에 용가재로 사용된 Ti-Be 비정질 합금내 Ti과 피복관내의 Zr이 상호 확산하여 Zr-Ti 고용체를 형성한 것으로 생각된다. 또 브레이징 시 용해된 Ti-Be 비정질 합금과 피복관이 반응하기 때문에 접합부의 응고 시 형성된 구형 또는 수지상 구조의 입자들 내에서 다량의 Zr이 검출된 것으로 생각된다. 또한 동일한 이유로 공정조직에서도 Zr이 검출된 것으로 설명될 수 있다.

이상과 결과들로 부터 $Ti_{1-x}Be_x$ 비정질합금은 금속 베릴륨이나 $Zr_{1-x}Be_x$ 합금 용가재에 비해서 상대적으로 높은 결정화 온도 및 활성화 에너지 때문에 Be 원자의 확산이 어려워, Fig. 7에서 볼 수 있듯이 20㎛ 두께의 용가재를 사용했을 때 접합층의 두께가 30㎛ 이내이다. 이에 비하여 동일 두께의 금속 베릴륨과 $Zr_{1-x}Be_x$ 합금 용가재를 사용한 접합층의 두께는 각각 약 80㎛과 20~40㎛ 이었다.[6] 이것은 $Ti_{1-x}Be_x$ 비정질합금 용가재를 사용하여 접합 시 핵연료 피복재인 지르칼로이 피복관의 벽 두께 감소량이 적어지는 것을 의미하므로 접합부의 건전성을 유지하는데 $Ti_{1-x}Be_x$ 용가재가 상대적으로 유리함을 말해준다.

단 브레이징 접합부의 미세조직으로부터 알 수 있듯이 비정질 $Ti_{1-x}Be_x$ 합금을 사용하여 브레이징 한 경우도 지르칼로이 피복관 벽으로 Ti의 확산에 의해 다소의 Zr-Ti 고용층이 형성되기 때문에 핵연료 피복관 브레이징 접합을 위한 용가재로 비정질 $Ti_{1-x}Be_x$을 사용하기 위해서는 원자로내에서 이 고용층의 부식특성에 대한 연구가 수행되어야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 핵연료 피복재 지르칼로이-4의 브레이징 용가재로 3가지 조성의 $Ti_{1-x}Be_x(0.37 \leq x \leq 0.41)$ 비정질 합금의 결정화 온도, 활성화에너지, 결정상 및 브레이징 접합부의 미세조직을 조사하여 용가재로써의 사용 가능성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) $Ti_{1-x}Be_x$ 이원계 합금에서 $0.37 \leq x \leq 0.41$ 조성범위에서 급속응고법에 의해 비정질 합금을 제조할 수 있었다.

2) 본 실험에 사용된 3가지 $Ti_{1-x}Be_x$ 비정질 합금계에서 결정화는 두 단계로 이루어졌고 저온에서는 α-Ti이 고온에서는 TiBe이 형성되었다.

3) 본 실험에서 사용된 조성의 범위에서 $Ti_{1-x}Be_x$ 합금은 Be 함량이 증가하면 결정화 활성화 에너지는 증가하였으나 결정화 온도는 감소하였다.

4) 비정질 $Ti_{1-x}Be_x$ 이원계 합금을 용가재로 사용하여 브레이징한 경우 접합부에서 지르칼로이 고용층과 피복관 쪽에서 Zr-Ti 고용층이 형성되었다.

5) 접합부의 미세조직은 Be 함량이 많은 $Ti_{0.59}Be_{0.41}$에서는 석출물이 구형으로 나타났으나 Be함량이 감소될수록 수지상 형상으로 나타났다.

6) 접합부에서 용가재로 사용된 Ti-Be 비정질 합금 내 Ti과 피복관 내의 Zr이 상호 확산하여 Zr-Ti 고용체를 형성하고, 상호 확산층은 용가재의 Be 함량이 적을수록 두꺼워졌다.

7) $Ti_{1-x}Be_x$ 합금을 용가재로 사용한 경우의 접합층의 두께는 30㎛ 이내로 금속 베릴륨과 $Zr_{1-x}Be_x$ 합금을 용가재를 사용한 경우의 접합층 두께인 각각 약 80㎛과 20~40㎛ 보다 얇아, 접합 시 지르칼로이 피복관의 벽 두께 감소량을 줄이는데 $Ti_{1-x}Be_x$ 합금이 우수한 용가재임을 알 수 있었다.

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 metal., **27**, 1727 (1979).
3. G.F. Syrykh, A.P. Zhernov, M.N. Kholopkin and A.V. Suetin, F. Nob-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. S.H. Kim, J.H. Koh, C.H. Park and S.G. Kim, Korean J. of Materials Research, **140-145**, 12 (2002).
7. Smithells Metals Reference Book, 7th. edition, edited by E.A. Brandes and G.E. Brook.
8. H.E. Kissinger, Anal. Chem. **29**, 1702 (1974).
9. IAEA: Atomic Energy Review, special issue No.6, Zirconium: physico-chemical properties of its compounds and alloys, **73** (1976).