

## 고온 코팅용 Cr-Al합금의 미세조직 및 특성에 미치는 Si 첨가의 영향

김정민<sup>1†</sup> · 김일현<sup>2</sup> · 김현길<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>한밭대학교, <sup>2</sup>한국원자력연구원

### Effects of Si Addition on the Microstructure and Properties of Cr-Al alloy for High Temperature Coating

Jeong-Min Kim<sup>1†</sup>, Il-Hyun Kim<sup>2</sup> and Hyun-Gil Kim<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, Hanbat National University, Daejeon 34158, Republic of Korea

<sup>2</sup>Light Water Reactor Fuel Technology Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 34057, Republic of Korea

(Received September 28, 2018 : Revised September 28, 2018 : Accepted October 23, 2018)

**Abstract** Cr-Al alloys are attracting attention as oxidation resistant coating materials for high temperature metallic materials due to their excellent high temperature stability. However, the mechanical properties and oxidation resistance of Cr-Al alloys can be further enhanced, and such attempts are made in this study. To improve the properties of Cr-Al alloys, Si is added up to 5 wt%. Casting specimens with different amounts of Si content are prepared by a vacuum arc remelting method and isothermally heated under steam conditions at 1,100°C for 1 hour. The as-cast microstructure of low Si alloys is mainly composed of only a Cr phase, while Al<sub>8</sub>Cr<sub>5</sub> and Cr<sub>3</sub>Si phases are also observed in the 5% Si alloy. In the high Si alloy, only Cr and Cr<sub>3</sub>Si phases remain after the isothermal heating at 1,100°C. It is found that Si additions slightly decrease the oxidation resistance of the Cr-Al alloy. However, the microhardness of the Cr-Al alloy is observed to increase with an increasing Si content.

**Key words** Cr-Al alloy, oxidation resistance, microhardness, microstructure.

## 1. 서 론

핵연료피복관 등 원자력 재료로 널리 사용되고 있는 Zr 합금은 중성자 흡수 단면적이 작으며, 원자로 내에서의 내식성과 기계적 성질이 우수한 장점을 가진다. 하지만 일본의 원전 사고에서 나타났듯이 높은 온도의 수증기 분위기에서는 급격히 산화되며 수소 가스를 발생하는 심각한 문제가 있기 때문에 원전 사고 저항성이 낮다는 우려가 지속적으로 제기되고 있다.<sup>1-2)</sup> 이러한 문제점을 해결하기 위한 여러 방안 중에서 표면 코팅을 통해 Zr 합금의 고온 내산화성과 강도를 높여 사고 저항성을 개선하는 것이 현실적인 측면에서 많은 관심을 받고 있다.<sup>1,3-5)</sup> 최근 연구에서 핵연료피복관용 재료인 Zircaloy-4의 표

면에 Cr 또는 Cr-Al계 합금을 레이저 코팅함으로써 고온 내산화성을 현저하게 개선할 수 있다는 결과가 얻어졌으며,<sup>3,6)</sup> 특히 Cr-Al합금코팅은 상대적으로 더 우수한 내산화성을 나타내었는데, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 동시에 형성되는 조건이 적합한 것으로 보고되었다.<sup>7)</sup> 한편, 합금원소 Si은 Cr 및 Al과 더불어 내식성 향상에 크게 기여하는 것으로 알려져 있으며, 비록 고온의 수증기 분위기에서는 다소 취약한 산화피막을 형성하지만 적정량의 Si을 첨가하면 Cr기지에 고용되거나 CrSi상의 형성으로 인한 고온강도의 개선도 기대된다.<sup>8-9)</sup>

레이저 코팅재료로서 유망한 CrAl합금의 산화거동과 미세조직에 대한 연구는 일부 진행된 바가 있으나,<sup>1,7)</sup> 여기에 추가로 Si을 첨가하여 내산화성과 미세조직을 조사

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : [jmk7475@hanbat.ac.kr](mailto:jmk7475@hanbat.ac.kr) (J.-M. Kim, Hanbat Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

한 연구결과는 현재까지 매우 부족한 상황이다. 참고로 기지합금이 Zr이 아니었던 연구결과이지만 CrAl에 비해 CrAlSi합금 코팅의 경우가 1,100 °C에서의 내산화성이 더 크다는 보고가 있었다.<sup>10)</sup> 따라서, 본 연구에서는 Si이 Cr 기지내 고용량 이하 및 이상으로 첨가된 Cr-Al-Si합금을 진공아크용해(VAR)법으로 제조한 후 응고 미세조직을 관찰하였으며 고온 수증기 유지 전과 후의 무게 변화량과 미세조직 차이를 조사하였다.

### 2. 실험 방법

향후 내산화성 레이저코팅용 금속소재로 사용될 Cr-20%Al(at%)계를 기본합금으로 선정하였으며, 여기에 Si을 2% 및 5% 첨가한 Cr-Al-Si합금들을 진공아크용해(VAR)로에서 용해 및 주조하여 50 g의 버튼형태 잉곳을 제조하였다. 잉곳은 기계가공을 통해 10×10×1 mm의 판재 시편으로 준비되었으며, 고온산화시험에 사용되었다. 산화시험의 경우 1,100 °C의 수증기 분위기에서 1시간 유지한 후 무게의 변화를 조사하여 비교하는 방식을 적용하였다. 고온 유지 전과 후의 합금 미세조직은 EDS(energy dispersive X-Ray spectrometer)가 장착된 주사전자현미경(SEM)으로 분석하였으며, 고온 산화시편의 표면은 XRD(X-Ray diffraction)분석으로 조사하였다. 또한, 고온산화시편의 미소경도를 micro-vickers경도기로 측정하여 합금 조성에 따른 차이를 비교하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에서는 VAR 공정을 통해 제조한 버튼 형태 합금시편의 전형적인 미세조직을 보여주고 있으며, Al은 Cr 기지에 고용도가 높으므로 예상한대로 Cr-Al합금은 단상 조직을 나타냈다. Si이 2% 첨가된 경우에도 Al과 Si이 완전히 고용된 사실상 Cr단상 조직으로 이루어져 있음을 알 수 있으며, 하지만 Si이 5% 첨가된 합금에서는 제 2상이 형성된 것으로 조사되었다. 즉, Si이 Cr-Al합금에 2% 첨가되면 Cr기지에 완전히 고용되는데 반해, 5%에서는 Cr기지에 고용되지 못한 Si이 포함된 제 2상들이 형성되어 분포하는 것으로 판단된다.

Fig. 2의 좀 더 고배율 사진들로부터 Cr상 이외에 2가지 종류의 상들이 존재하는 것을 관찰할 수 있다. 2가지 상은 Cr<sub>3</sub>Si과 AlCr<sub>5</sub>상인 것으로 조사되었는데, 관련 문헌과 EDS 분석결과를 종합하면 각각 Cr<sub>3</sub>Si과 Al<sub>8</sub>Cr<sub>5</sub>상인 것으로 생각된다.<sup>8-9)</sup> VAR공정에서 액체상태의 재료가 응고되는 속도는 비교적 빠르므로 평형상태의 응고와는 약간 차이가 있고 미세한 주조조직을 얻을 것으로 기대되며, 문헌에 따르면 본 실험합금의 조성에 해당하

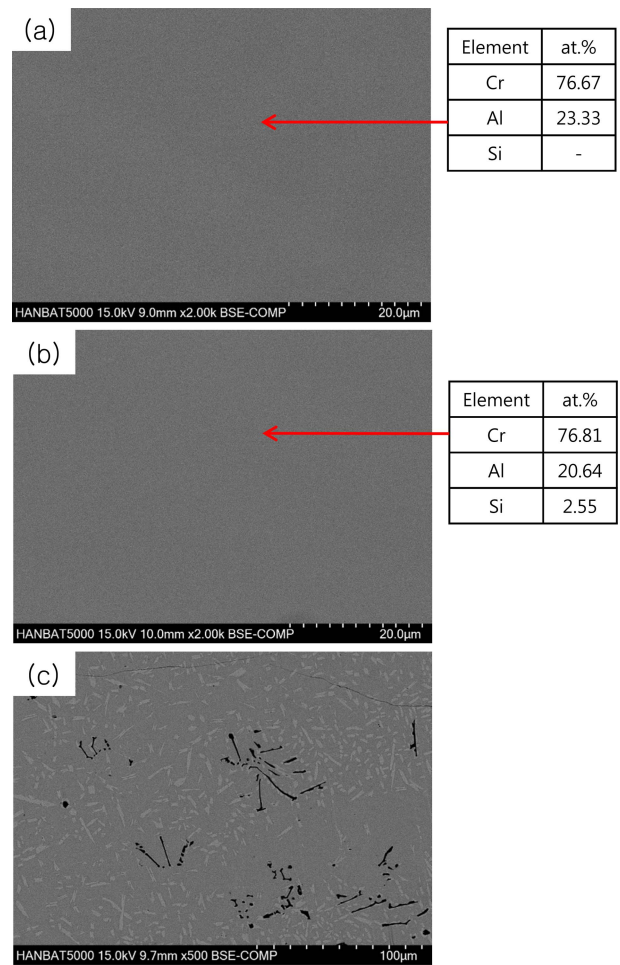


Fig. 1. Typical SEM micrographs of as-cast Cr-20%Al based alloys with Different Si contents: (a) base, (b) 2%Si, (c) 5%Si.

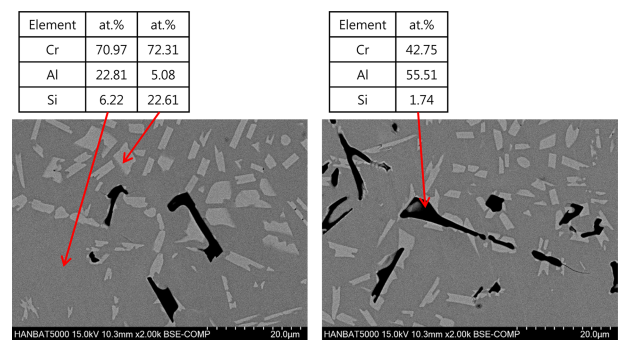


Fig. 2. SEM-EDS analyses of as-cast Cr-20%Al-5%Si alloy.

는 Cr-Al-Si합금에서는 초정인 Cr상이 먼저 형성되고 Cr<sub>3</sub>Si, Al<sub>8</sub>Cr<sub>5</sub> 상의 순서로 응고조직이 형성될 것으로 예측할 수 있다.<sup>9)</sup>

1,100 °C의 수증기 분위기 등은 가열 시험에서 무게 변화량을 측정하여 합금의 내산화성을 비교한 결과는 Fig.

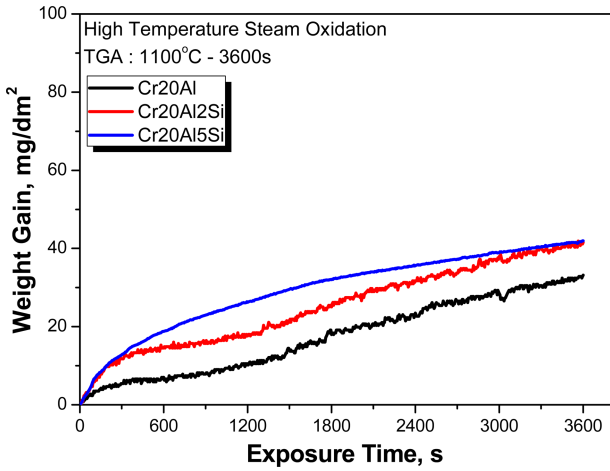


Fig. 3. Oxidation behavior of Cr-Al-Si alloys at 1,100 °C in the steam condition.

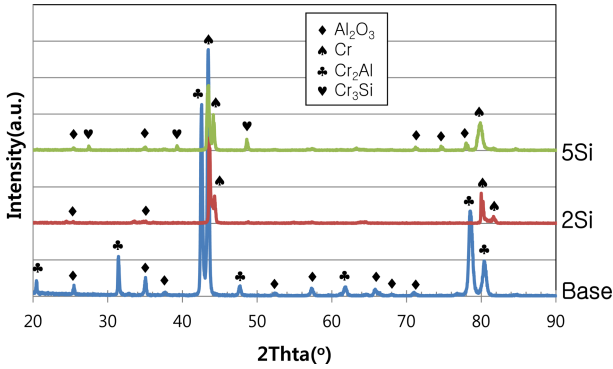


Fig. 4. XRD analyses of oxidized surfaces of Cr-Al-Si alloys.

Element	at%	at%	at%	at%
Cr	72.67	71.93	72.71	72.50
Al	9.58	26.47	5.24	22.69
Si	17.75	1.59	22.05	4.82

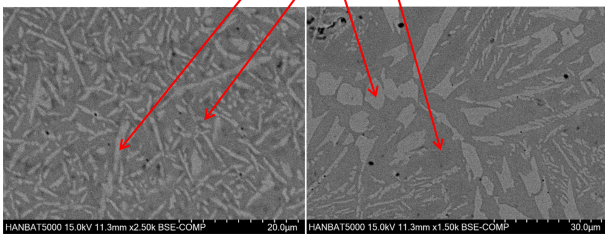


Fig. 5. SEM-EDS analysis of Cr-20%Al-5%Si alloy isothermally heated at 1,100 °C for 1hour.

3에 나타내었으며, 고온 수증기 분위기를 사용한 이유는 사고 발생시 Zr합금 피복관이 노출되는 환경을 모사한 것이다. 산화 시험 결과를 보면 Si 첨가량이 증가할수록 내산화성은 오히려 약간 감소하는 경향을 나타내었지만 무게 변화량의 차이가 크지는 않았다. 결론적으로 비록

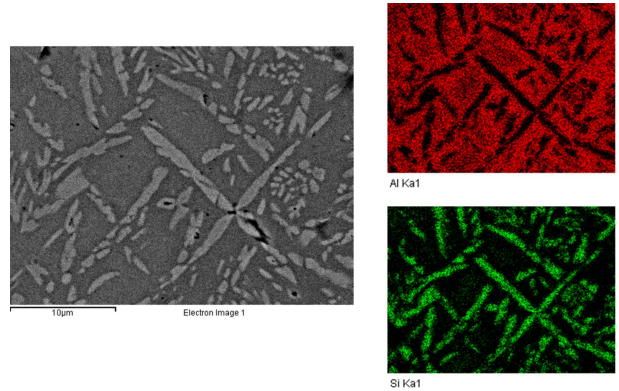


Fig. 6. SEM element mapping of Cr-20%Al-5%Si alloy isothermally heated at 1,100 °C for 1hour.

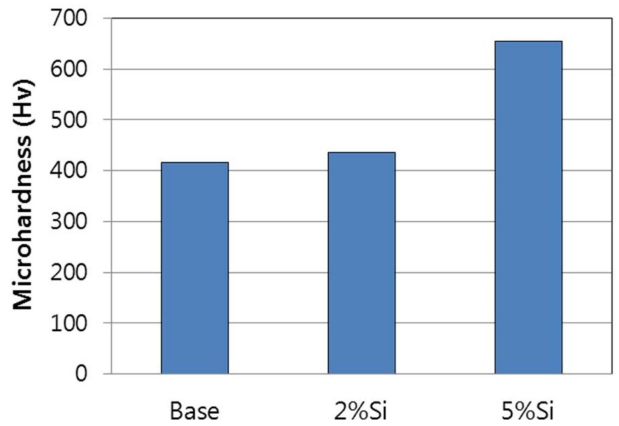


Fig. 7. Microhardness of Cr-20%Al-Si alloys isothermally heated at 1,100 °C for 1hour.

모든 합금조성에서 비교적 우수한 내산화성을 나타내었으나 Si첨가의 긍정적인 효과는 없었다고 판단할 수 있다. Fig. 4는 등온가열시험 후 시험편의 표면에 존재하는 상들을 분석한 결과로서 Si첨가량과 상관없이 주로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 형성된 것을 보여주고 있다. Si이 첨가된 경우에도 Si산화물이 관찰되지 않았으며, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상도 나타나지 않았다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상도 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상과 마찬가지로 매우 안정적이지만 상대적으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 더 안정적이므로 선택적인 산화과정을 통해 연속적인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>표면 층이 형성된 것으로 사료된다.<sup>6,11)</sup>

Si이 2%이하로 첨가된 등온가열 시험편들의 경우 구조상태와 비교하여 미세조직상 특별한 차이가 나타나지는 않았는데, 반면에 5%Si합금에서는 한 가지 차이점이 관찰되었다. 차이점이라는 것은 Fig. 5와 6에서 알 수 있듯이, Al<sub>8</sub>Cr<sub>5</sub> 상없이 Cr<sub>3</sub>Si상만 존재한다는 것인데, 이것은 1,100 °C의 고온에서는 Cr상에 대한 Al의 고용도가 충분히 높기 때문이다.<sup>8)</sup> 즉 구조상태에서 존재하던 Al<sub>8</sub>Cr<sub>5</sub>

상이 고온에서 분해된 것으로 판단되며, 고온에서 안정한  $\text{Cr}_3\text{Si}$ 상만 분해되지 않고 유지된 것으로 보인다.

한편, 비록 Si의 첨가로 인해 Cr-20%Al합금의 내산화성 향상은 이루어지지 않는 것으로 조사되었으나 만약  $\text{Cr}_3\text{Si}$ 상이 형성되면 상온 및 고온에서의 강도개선에는 일부 기여할 것으로 기대된다.  $\text{Cr}_3\text{Si}$ 상은 1,200 HV 정도의 높은 경도를 나타내므로 내마모성 소재에서 강화상으로 활용될 수 있는 것으로 보고된바 있다.<sup>12-13)</sup> 실제로 Fig. 7에서는 Cr-Al합금에 Si이 소량 첨가되면 미소경도의 변화가 미미하지만  $\text{Cr}_3\text{Si}$ 상이 형성될 만큼 충분한 Si이 첨가되면 경도가 뚜렷하게 증가하는 것을 보여주고 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Zircaloy-4를 포함한 원자력소재용 Zr합금의 내산화성 코팅재료로서 유망한 Cr-Al합금의 미세조직과 내산화성에 미치는 Si첨가의 효과를 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) VAR공정으로 제조한 주조시편의 미세조직의 경우 CrAl합금 및 Si이 2% 이하로 첨가된 합금에서는 Cr단상이 관찰되었으며, 5%Si이 첨가된 경우에는 기지인 Cr상 이외에도  $\text{Cr}_3\text{Si}$ 과  $\text{Al}_8\text{Cr}_5$  상이 형성된 것으로 조사되었다.

2) 원자로 사고 발생시의 분위기를 모사한 1,100 °C수증기에서의 등온 산화 시험을 실시하였으며, 그 차이가 크지는 않지만 Si의 첨가로 인해 내산화성은 오히려 약간 감소하였으며, 시험 후 시편표면에는 조성과 상관없이  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 주로 형성된 것으로 나타났다.

3) 1,100 °C에서 1시간 유지한 후 미세조직의 경우 5%Si 시편을 제외하고는 주조상태와 유사한 Cr단상 조

직을 나타내었으며, 5%Si 합금에서는 주조조직에 존재하던  $\text{Al}_8\text{Cr}_5$  상이 분해되고  $\text{Cr}_3\text{Si}$ 만 남은 것으로 관찰되었다. 또한, 이  $\text{Cr}_3\text{Si}$ 상들의 형성으로 인해 미소경도가 뚜렷하게 증가하므로 상온 및 특히 고온에서의 강도향상에 긍정적으로 작용하리라 기대된다.

#### References

1. W. Zhong, P. A. Mouche and B. J. Heuser, *J. Nucl. Mater.*, **498**, 137 (2018).
2. T. K. Sawarn, S. Banerjee, A. Samanta, B. N. Rath and S. Kumar, *J. Nucl. Mater.*, **467**, 820 (2015).
3. H. G. Kim, I. H. Kim, Y. I. Jung, D. J. Park and J. Y. Park, *J. Nucl. Mater.*, **465**, 531 (2015).
4. A. S. Kuprin, V. A. Belous, V. N. Voyevodin, V. V. Bryk, R. L. Vasilenko, V. D. Ovcharenko, E. N. Reshetnyak, G. N. Tolmachova and P. N. V'yugov, *J. Nucl. Mater.*, **465**, 400 (2015).
5. J. M. Kim, J. C. Lee, I. H. Kim and H. G. Kim, *Korean J. Mater. Res.*, **27**, 563 (2017).
6. J. M. Kim, T. H. Ha, I. H. Kim and H. G. Kim, *Metals*, **7**, 59 (2017).
7. C. Chen, J. Zhang, C. Duan, X. Feng and Y. Shen, *J. Alloy. Compd.*, **660**, 208 (2016).
8. S. Cui and I. H. Jung, *J. Alloy. Compd.*, **708**, 887 (2017).
9. Y. Liang, C. Guo, C. Li and Z. Du, *JPEDAV*, **30**, 462 (2009).
10. R. Yang, Q. Wu, S. Li and S. Gong, *Procedia Eng.*, **27**, 976 (2012).
11. N. Birks, G. H. Meier and F. S. Pettit, *Introduction to the high-temperature oxidation of metals*, p. 101, Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK (2006).
12. I. Rosales and H. Martinez, *J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, **2**, 64 (2014).
13. J. Newkirk and J. A. Hawk, *Wear*, **251**, 1361 (2001).