

## Zr-Sn 및 Zr-Nb-Sn 합금의 부식특성에 관한 연구

전치중·정용환\*·김선진

한양대학교 공과대학 재료공학과

\*한국원자력연구소

### Study on Corrosion Characteristics of Zr-Sn and Zr-Nb-Sn Alloys

Chi-Jung Jeon, Yong-Hwan Jeong\* and Seon-Jin Kim

Dept. of Material Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

\*Advanced Zr Alloy Development, KAERI, Taejon 305-353

(1998년 12월 24일 받음, 1999년 1월 29일 최종수정본 발음)

초록 핵연료 피복관 재료로 사용되고 있는 Zr 합금의 부식특성을 개선하기 위하여 Zr-xSn 2원계 합금과 Zr-0.4Nb-xSn 3원계 합금을 제조하여 부식특성을 평가하였다. 부식 실험은 360°C 물 분위기의 mini-autoclave에서 수행하였다. 2원계 합금의 경우 Sn이 0.5, 0.8, 1.5wt.% 첨가된 합금에서는 15일에서 속도천이가 발생한 후 급격한 부식 가속 현상이 나타났으나, 2.0wt.% 가 첨가된 합금의 경우 80일까지의 부식 실험에서도 천이 현상을 보이지 않는 매우 높은 부식 저항성을 보였다. 3원계 합금에서는 Sn 함량이 증가할수록 부식이 증가하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 2원계 합금과 3원계 합금에서 Sn의 고용도 차, 미량 첨가된 Nb의 영향 및 석출물의 특성과 관련이 있는 것으로 생각된다. 또한 Zr-xSn, Zr-0.4Nb-xSn 합금의 부식은 tetragonal-ZrO<sub>2</sub>의 분율과 수소 흡수율에 의해서 제어될 수도 있다.

**Abstract** To evaluate the effect of Sn on the corrosion behavior of Zr alloys for nuclear fuel claddings, the corrosion tests on the binary Zr-xSn and the ternary Zr-0.4Nb-xSn alloys were performed in water at 360°C. The binary alloys containing 0.5, 0.8 and 1.5wt.% Sn showed the transition corrosion rate at 15 days. On the other hand, the binary alloy containing 2.0wt.% Sn showed a good corrosion resistance without the transition of corrosion rate up to 80 days. The corrosion rate of the ternary alloy increased with increasing Sn content.

The difference of corrosion behaviors between binary and ternary alloys is considered due to the different solubility of Sn, Nb content and precipitates. The corosions of Zr-xSn and Zr-0.4Nb-xSn alloys would be controlled by the fraction of tetragonal-ZrO<sub>2</sub> and the amount of hydrogen pick-up.

### 1. 서 론

Zr 합금은 중성자 흡수 단면적이 적고 방사선 조사 후에도 우수한 기계적 성질과 내식성을 유지하므로 원자력 핵연료 피복관 재료로 사용되어 오고 있다. 원자력 발전소의 가동 조건이 경제성 향상 측면에서 60Mwd/Kg 이상의 고연소 (high burn-up) 운전, 장주기 운전, 가동 온도의 상승 그리고 기존의 1차 냉각재에 적용되고 있는 pH 6.9를 최고 pH 7.4까지 높이는 고 pH 운전 등으로 변화됨에 따라 피복관의 부식증가와 기계적 특성의 저하가 예상되고 있다. 따라서 가동조건의 변화에 따른 부식 저항성이 우수한 피복관 개발이 요구되고 있으며 원전 선진국들에서는 내식성을 향상시킬 수 있는 방안에 대한 많은 연구가 수행되고 있다. 미국의 Westinghouse사는 기존의 Zircaloy-4 합금에 Sn 함량을 줄이고 Nb을 첨가하여 ZIRLO (Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe) 합금을 개발하였는데, 내식성이 매우 우수한 것으로 보고된 바 있다.<sup>1)</sup> 일본에서도 Mitsubishi사를 중심으로 Sn을 줄이고 Nb을 약간 첨가한 VAZ (Zr-0.5Sn-0.1Nb-0.2Fe-0.1Cr) 합금에 대한 연구를 진행 중이며,<sup>2)</sup> 프랑스에

서는 Sn과 Nb을 제거하고 V를 첨가한 Zr-0.25Fe-0.25V 합금에 대해 연구를 하고 있다.<sup>3)</sup> 러시아에서는 Zr-1Nb 합금을 핵연료 피복관으로 사용하여 왔으나 최근에는 Nb와 Sn이 혼합된 Zr-1Sn-1Nb-0.5Fe 합금을 개발하여 현재 상용화에 사용 여부를 검토 중에 있다.<sup>4)</sup> 일반적으로 Nb가 첨가되지 않은 Zircaloy계 합금에서는 PCA (Prime Candidate Alloy)나 low-Sn Zircaloy-4에서 Sn량이 적을수록 내식성이 증가하는 것으로 보고되고 있는데 Sn 함량을 감소시키면 monoclinic ZrO<sub>2</sub> 산화막의 형성을 억제시켜 내식성이 증가되는 것으로 알려져 있다.<sup>5,6)</sup> 그러나 시험 분위기에 따라 Sn이 부식에 미치는 영향은 다르게 보고되기도 한다. 즉, BWR, LiOH 분위기에서 부식 실험한 결과 Sn 함량이 증가함에 따라 부식 저항성이 우수하고, 다른 분위기에서는 Sn 함량이 증가함에 따라 부식 저항성이 감소하는 반대의 경향을 나타내었다.<sup>7)</sup> 그리고 Nb를 첨가한 합금에서의 Sn이 부식에 미치는 영향은 아직 구체적으로 밝혀지지 않고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 Sn 첨가에 대한 체계적인 부식 특성 평가를 위해 Sn 첨가 2원계 합금을 제조하여 Sn 함량 변화에 따른 석출물 특성과 산화

막 구조의 변화 등의 관찰을 통해 부식 특성을 평가하고, 아직 연구되지 않은 Nb을 첨가한 3원계 합금에서의 Sn 함량 변화에 따른 부식특성을 평가하여 2원계 합금과 3원계 합금에서의 부식특성을 비교하고 Sn의 최적 함량 도출을 통해 고내식성 핵연료 피복관 재료 개발을 위한 기초 자료로 활용하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 Zr-xSn 2원계 합금 4종과 Zr-0.4Nb-xSn 3원계 합금 4종을 사용하였으며 합금의 조성과 성분 분석 결과는 표 1에서 나타내었다. 여기서 Nb의 함량은 고용도 이하로 첨가될 때 내식성이 증가된다는 보고에 따라<sup>8)</sup> 0.4wt.%로 고정시켰다. 합금은 sponge Zr에 합금원소를 첨가하여 VAR (Vaccum Arc Remelting) 방법을 이용하여 200g의 button type으로 제조하였다. 용해된 시편의 합금조성을 균질화하기 위해서 1050°C에서 30분간 진공 가열한 후 수냉하는  $\beta$ -quenching을 실시하였다.  $\beta$ 열처리된 시편은 약 60%의 압연율로 열간 압연을 하였으며 700°C에서 2시간 열처리를 실시한 후 50%의 압연율로 1차 냉간 압연을 실시하고 610°C에서 2시간동안 중간 열처리를 실시한 후 60%의 압연율로 2차 냉간 가공을 실시한 후 마지막으로 590°C에서 2시간 최종 열처리를 실시하여 두께 1mm의 판재시편을 제조하였다.

Table 1. Chemical composition of Zr-based alloys  
[unit : wt.%].

Alloy type	Nb		Sn		Zr
	Nominal	Analyzed	Nominal	Analyzed	
Zr-xSn			0.5	0.55	bal.
			0.8	0.85	bal.
			1.5	1.54	bal.
			2.0	2.07	bal.
Zr-0.4Nb-xSn	0.4	0.42	0.5	0.58	bal.
	0.4	0.39	0.8	0.85	bal.
	0.4	0.40	1.5	1.53	bal.
	0.4	0.41	2.0	2.13	bal.

미세조직 관찰은 냉간 압연 후 590°C에서 2시간 최종 열처리한 시편에 대하여 HF(10%) + HNO<sub>3</sub>(45%) + H<sub>2</sub>O(45%)의 혼합 용액을 이용하여 예칭시킨 후 편평 현미경으로 관찰하였다. 또한, 석출물의 종류, 크기 및 분포를 조사하기 위해 SEM 및 TEM 관찰을 실시하였다. SEM 관찰은 광학 현미경 관찰시 준비된 시편에 대해 수행하였으며 TEM 관찰을 위해 1mm 두께의 판재시편을 먼저 두께 50  $\mu\text{m}$ 까지 기계적으로 연마하여 3mm disc로 만든 후 ethanol(90%)과 perchloric acid(10%)의 혼합 용액을 사용하여 -40°C, 13V의 조건에서 jet 연마하여 박막 시편을 준비하였다. 석출물의 성분과 결정구조는 TEM에서 EDS와 회절 pattern으로 분석하였다.

부식 시편은 최종 열처리 시편을 1×10×20mm 크기로

제작하여 고온노천을 동일하게 하기 위하여 #1200 SiC 연마지로 연마한 다음 초음파 세척을 한 후 HF(5%) + HNO<sub>3</sub>(45%) + H<sub>2</sub>O(50%)의 혼합용액에서 산세하였다. 부식시험은 ASTM G-2방법에 따라 고온 고압용 static autoclave를 이용하여 360°C 물 분위기에서 실험을 행하였다. 부식평가는 5-10일 간격으로 시편을 꺼내어 부식에 따른 무게 증가량을 측정하였다.

수소분석은 hot extraction 방법에 의해 금속내의 수소를 추출한 후 LECO사의 수소 분석기를 이용하여 부식 전 시편과 천이 전 영역의 부식시편에서 수소량을 분석하였다. 이론치로 계산된 수소량과 분석된 수소량으로 수소 흡수율(hydrogen pick-up fraction)을 계산하였다.

산화막의 결정구조는 모든 시편에서 동일 두께의 산화막을 형성시킨 시편에 대해 입사각 5°, scan rate 2°/min, 40 kV, 126mA 조건에서 Rigaku사의 Rint 2500XG X-ray diffractometer를 이용하여 small angle X-ray 분석을 실시한 후 tetragonal-ZrO<sub>2</sub>와 monoclinic-ZrO<sub>2</sub>의 분율을 구하였다. 또 산화막과 금속 계면의 산화막 형태 관찰을 위해 먼저 시편의 금속부분을 약 0.1mm 정도 두께까지 연마한 후 HF(5%) + HNO<sub>3</sub>(45%) + H<sub>2</sub>O(50%)의 혼합 용액으로 잔류하는 금속을 용해하여 제거한 후 산화막과 금속 계면에 대해서 SEM 관찰을 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 부식 특성에 미치는 Sn의 영향

그림 1(a)는 Zr-xSn 2원계 합금에서 80일 동안 부식 실험한 결과이다. Sn이 0.5, 0.8, 1.5wt.% 첨가된 합금에서는 15일에서 무게증가량이 급격히 증가하는 부식 가속 현상이 나타났으며 시편표면은 흰색 산화막을 형성하였다. 그러나 2.0wt.% 첨가 합금에서는 80일 동안의 부식실험에서도 부식 가속 현상이 일어나지 않았으며 시편표면이 검은색 산화막을 유지하고 있었다. 고용도 이하의 Sn 첨가에서는 다른 연구자들이 보고 한 바와 같이<sup>9)</sup> 초기 부식 가속 현상이 나타나지만 고용도 이상의 첨가에서는 상반된 결과를 보였다. 따라서 2원계 합금에서는 Sn 함량이 증가할수록 부식이 급격히 증가하다가 2.0wt.% 첨가에서는 우수한 부식 저항성을 보였다. 이러한 부식실험 결과는 Zr에서 Sn의 고용도 및 석출물, 수소흡수율 그리고 산화막에서 tetragonal ZrO<sub>2</sub>의 양과 산화막의 성장 형태와 밀접한 관련이 있는 것으로 생각된다.

그림 1(b)는 Zr-0.4Nb-xSn 3원계 합금을 240일 동안 부식 실험한 결과이다. 0.5, 0.8wt.% 첨가에서는 2원계 합금에서 나타난 초기의 부식 가속 현상은 나타나지 않고 있으며 1.5wt.% 첨가에서도 2원계 합금보다 늦은 120일 이후에서 부식 가속 현상이 발생하였다. 그러나 2.0wt.% 첨가에서는 2원계 합금에서는 100일까지 부식 실험에서 부식 가속현상을 보이지 않았으나 3원계 합금에서는 80일 이후 부식이 급격히 증가하는 현상을 보였다. 따라서 일반적인 Sn 첨가 Zircaloy 합금과 같은<sup>9)</sup> Sn 함량이 증가할수록 부식이 증가되는 경향을 보였다. 이와 같이 2원계 합금과

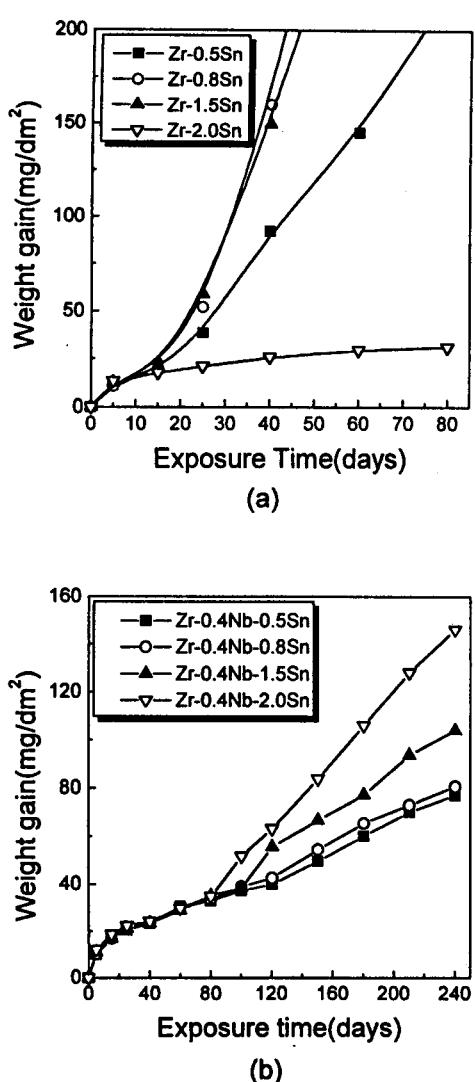


Fig. 1. Weight gain as a function of exposure time for (a) Zr-xSn, (b) Zr-0.4Nb-xSn alloys.

Nb를 첨가한 3원계 합금이 서로 다른 결과를 나타내는 바, 신합금 설계시 첨가 원소 변수에 따라 부식특성이 달라질 수 있는 점들을 고려해야 할 것으로 생각되어진다.

### 3.2 Sn 첨가에 따른 미세조직 변화

그림 2, 3은 본 연구에서 사용된 Sn 첨가 2, 3원계 합금의 최종 열처리 시편의 조직사진이다. 최종 열처리 조직은 부식 특성에 영향을 줄 수 있기 때문에 본 연구에서는 이런 영향을 최소화하기 위하여 재결정 온도인 590°C에서 열처리를 실시하였다. 비교적 높은 온도에서 열처리를 실시한 결과, 그림 2에서 보는 바와 같이 Sn 첨가 2원계 합금에서는 모두 재결정 조직을 보였으며 Sn 첨가량이 증가함에 따라 결정립 크기가 감소하는 경향을 보였다. 그림 3은 Sn 첨가 3원계 합금의 미세 조직 사진으로 모든 합금에서 재결정 조직을 보이고 있으며 Sn 첨가량 변화에 따라서 조직의 변화는 관찰되지 않았다.

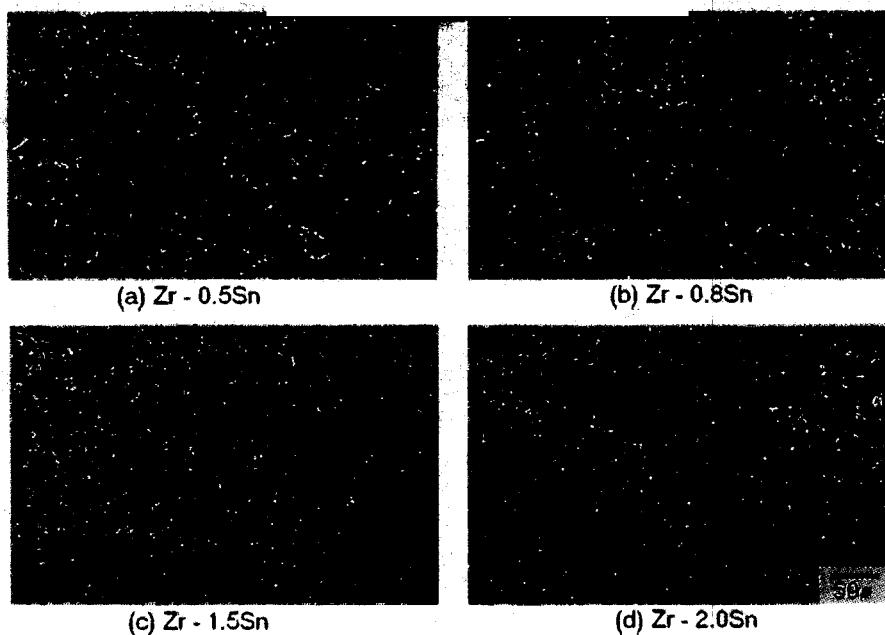
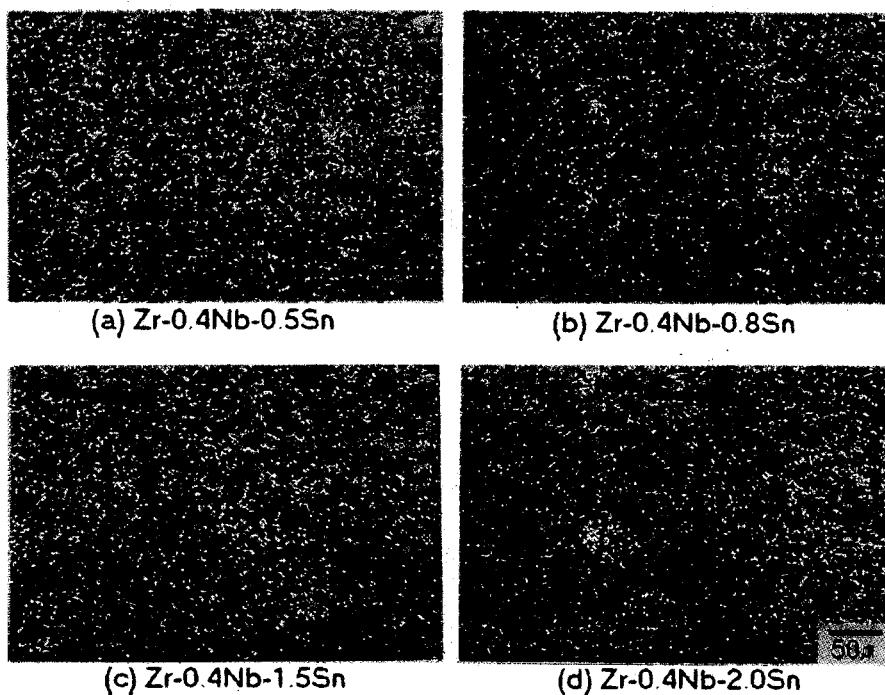
그러나 부식은 합금에서 미세하게 분포되는 석출물의 특성에 의해 크게 영향을 받기 때문에<sup>10~12)</sup> 최종 열처리 시편의 석출물의 종류, 크기 및 분포를 조사하기 위하여 TEM

으로 미세조직을 관찰하였다. 그림 4는 Zr-xSn 2원계 합금에 대해 TEM으로 석출물을 관찰한 결과이다. 일반적으로 Zr에 대한 Sn의 고용도가 1.6wt.%로 알려져 있기 때문에 0.5, 0.8, 1.5wt.% 첨가에서는 대부분의 Sn은 Zr의 기지에 고용되고 sponge Zr에 함유하고 있는 Fe, Cr 불순물 때문에 Fe, Cr 석출물들만 관찰되었다. 그림 4(e)는 1.5wt.% Sn 첨가까지의 석출물들의 EDS 분석 결과로 Fe, Cr만 관찰되고 있음을 알 수 있었다. 그리고 Sn 함량 증가에 따른 석출물들의 분포와 크기 차이는 관찰되지 않았다. 그러나 2.0wt.% Sn 첨가에서는 1.5wt.% Sn 첨가까지와는 다른 그림 4(f)의 EDS 분석 결과에서 보는 것처럼 Sn 함유 석출물들이 관찰되었으며 평균 크기는 0.2μm였다. 그리고 SAD 패턴 분석 결과 tetragonal 결정구조의 Zr<sub>4</sub>Sn 석출물임을 알 수 있었다. 일반적으로 PWR 분위기에서는 석출물들이 어느 크기 이상 되어야 내식성이 우수한 것으로 알려져 있는데,<sup>13)</sup> 2.0wt.% 첨가에서의 우수한 부식특성은 0.2μm 이상의 많은 Sn 함유 석출물의 영향으로 사료된다.

그림 5는 Nb를 첨가한 3원계 합금에서의 석출물을 관찰한 결과이다. 모든 시편에서 미세한 석출물들이 관찰되었다. 이러한 석출물들에 대해 EDS 분석 결과 그림 5(e)에서 보는 바와 같은 2원계 합금에서와 마찬가지로 Fe, Cr이 관찰되었다. 그러나 그림 5(f)와 같은 2원계 합금에서는 관찰되지 않았던 Nb이 관찰되었는데 이러한 석출물에 대해 SAD 패턴 결과 hexagonal 결정구조의 ZrCr<sub>2</sub> 석출물임을 알 수 있었다. Nb의 원자 크기가 Zr과 비슷하기 때문에 Zr의 자리에 Nb이 치환된 그리고 Fe는 Cr 자리에 치환된 (Zr,Nb)<sub>2</sub>(Cr,Fe) 석출물로 생각된다. 그러나 2.0wt.% Sn 첨가 2원계 합금에서 관찰된 Sn 함유 석출물들은 3원계 합금에서는 관찰되지 않았다. 이것은 Nb이 첨가됨으로서 준안정상인 Zr<sub>4</sub>Sn 석출물들이 분해되었기 때문으로 생각된다. 그리고 Sn 함량 변화에 따른 석출물의 크기의 변화는 관찰되지 않았다. 일반적으로 Zr에 Nb의 고용도는 0.2wt.%로 고용도 이하로 첨가될 때는 부식 특성이 우수한 것으로 알려져 있다.<sup>2)</sup> 따라서 2원계 합금의 부식 특성에서 나타난 초기의 부식 가속 현상이 Nb 첨가 3원계 합금에서 관찰되지 않는 것은 Nb 첨가로 인한 부식 저항성의 증가로 생각된다.

### 3.3 Sn 첨가에 따른 수소 흡수성

일반적으로 부식과정에서 Zr 합금과 H<sub>2</sub>O가 반응하여 ZrO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>가 생성되며 여기서 생성된 수소는 대부분이 산화막 표면에서 방출되며 일부분이 산화막을 통해 금속내로 들어오는데 수소화합물은 금속의 연성 저하와 부식에 영향을 주는 것으로 알려져 있다.<sup>14)</sup> 그림 6(a)는 2원계 합금에서 천이 전 영역의 부식 시편을 채취하여 수소흡수율을 구한 결과이다. Sn 함량이 0.5, 0.8, 1.5wt.%인 합금에서는 수소흡수율이 20% 이상 높게 나타났으나 2.0wt.%에서는 수소흡수율이 급격히 감소하는 경향을 보였다. 2.0wt.%에서의 급격히 수소흡수율 감소는 2.0wt.% 첨가에서만 관찰된 0.2μm 이상의 많은 Sn 함유 석출물들이 부식과정에서 생성된 전자의 path로 작용하여 수소흡수를 억제시킨 것으로 생각

Fig. 2. Optical microstructures of the  $Zr-xSn$  specimens annealed for 2 hr at 590°C after cold rolling.Fig. 3. Optical microstructure of the  $Zr-0.4Nb-xSn$  specimens annealed for 2 hr at 590°C after cold rolling.

되어지며 적은 수소 흡수는 부식 저항성 증가에 영향을 미친 것으로 생각되어진다. 그림 6(b)는 Nb 첨가 3원계 합금의 수소 흡수율을 구한 것으로 Sn 함량 변화에 따라 큰 변화가 관찰되지 않으며 전반적으로 낮은 수소 흡수율을 보였다. 이러한 경향은 Nb 첨가로 인해 Nb 함유 석출물들이 전자 path 역할을 함으로 수소 흡수를 억제시킨 것으로 생각되어진다. Sn 함량 변화에 따라 석출물의 크기 변화는 관찰되지 않았기 때문에 수소 흡수율 변화도 크지 않았으며

수소 흡수는 석출물의 크기와 밀접한 관련이 있음을 알 수 있었다. 그리고 3원계 합금에서 Sn 함량이 증가함에 따라 부식량이 증가하는 것은 산화막의 결정구조와 관련이 있을 것으로 생각된다.

### 3.4 산화막 결정구조 관찰

$ZrO_2$ 의 경우 상온에서는 monoclinic이 안정상이고 고온에서는 tetragonal이 안정한 상이다. 많은 연구에서 산화막 내에 상온에서 tetragonal 상이 존재하는 것으로 관찰되었

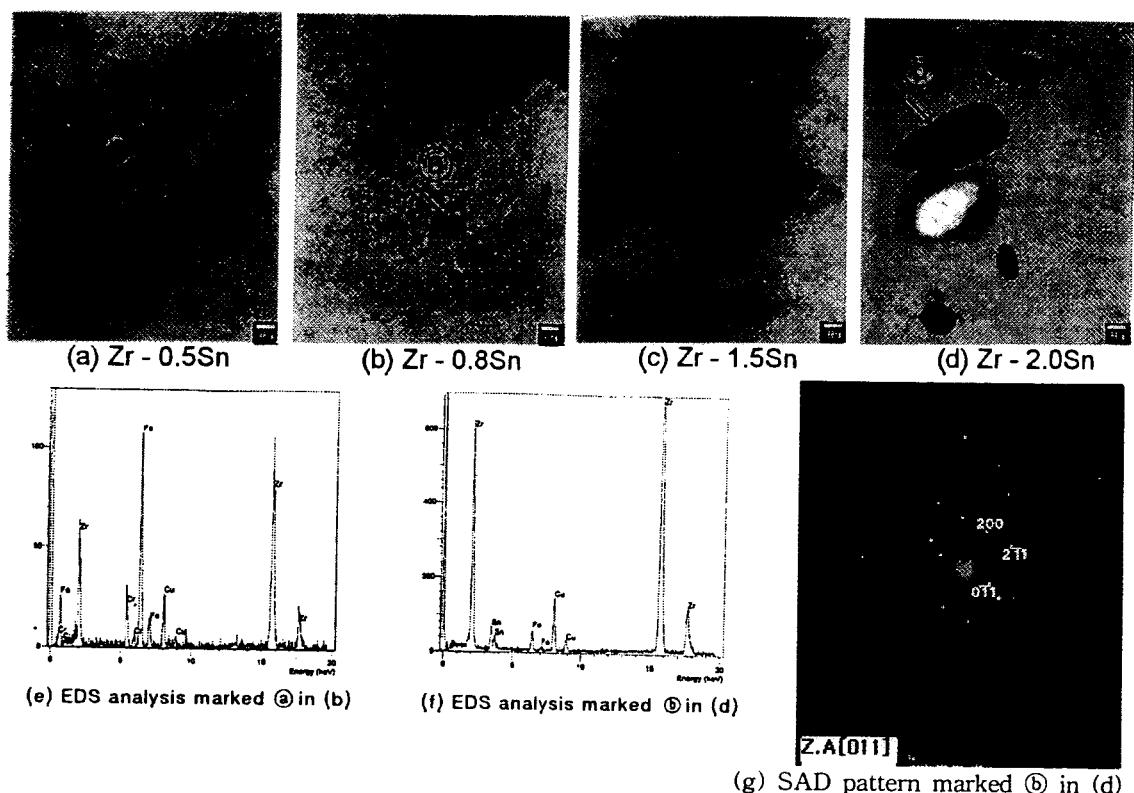


Fig. 4. TEM micrographs, EDS spectrum and SAD pattern of Zr-xSn alloys.

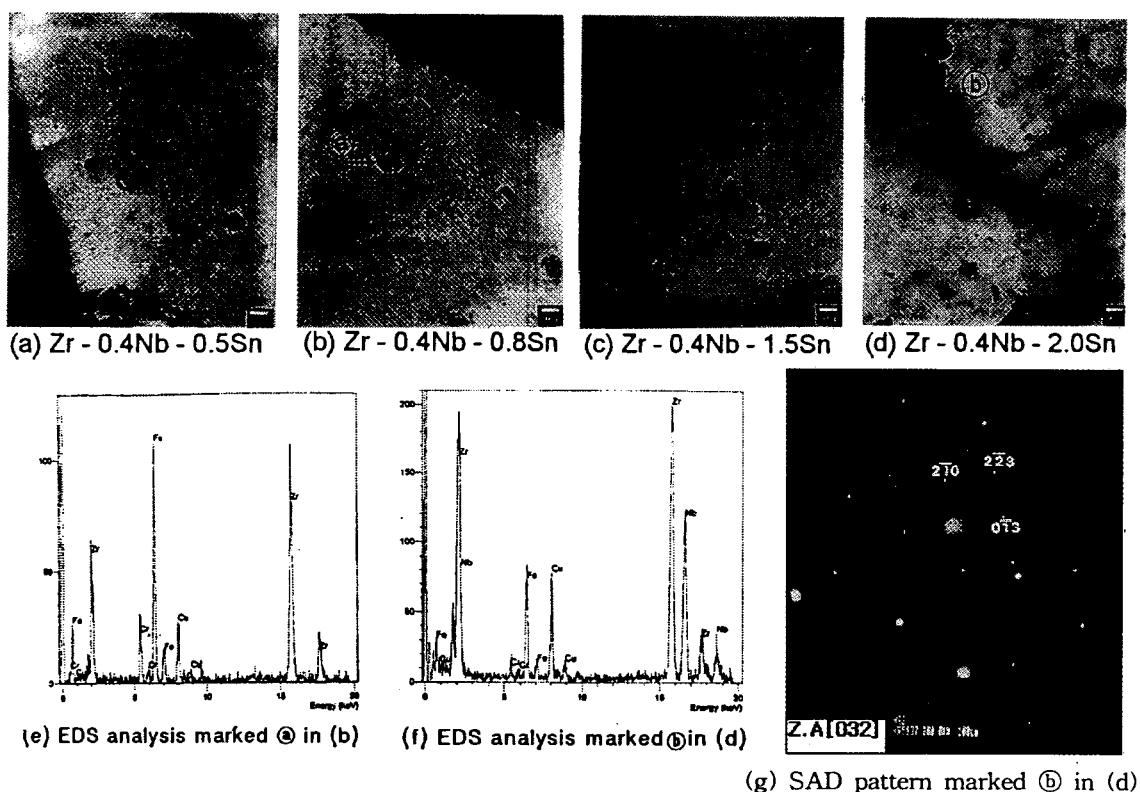


Fig. 5. TEM micrographs, EDS spectrum and SAD pattern of Zr-0.4Nb-xSn alloys.

는데, Zr 금속 표면에서  $ZrO_2$  산화막 형성시 약 1.56의 높은 Pilling-Bedworth ratio에 기인하는 압축應력이 생성되어 산화막내에 tetragonal 상이 안정화될 수 있기 때문이

다.<sup>15)</sup> Godlewsky<sup>16)</sup>는 산화막 표면은 40%의 tetragonal phase와 60%의 monoclinic phase로 이루어져 있고 산화 속도 천이 전까지는 20~25%로 tetragonal상이 존재하며

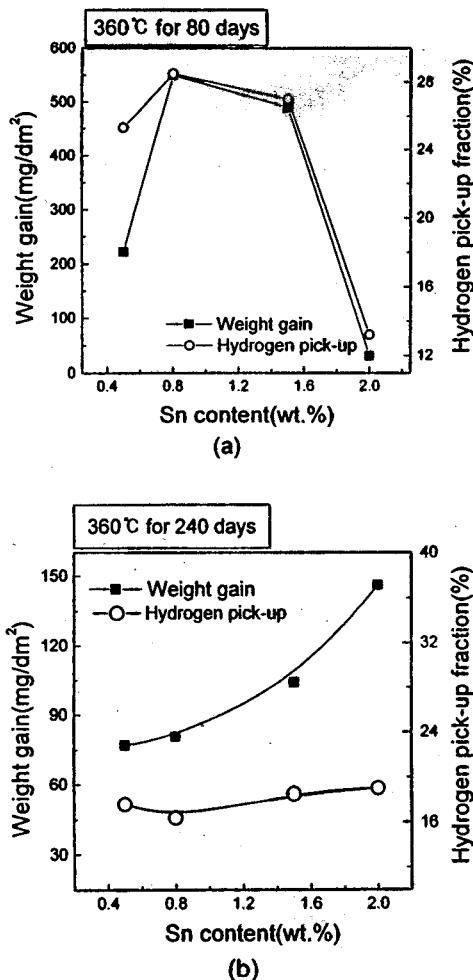


Fig. 6. Weight gain and hydrogen pick-up fraction of Zr alloys with increasing Sn content (a) Zr-xSn (b) Zr-0.4Nb-xSn.

산화속도 천이 후에는 5~7%의 tetragonal상이 감소한다고 하였으며 산화막의 결정학적 구조가 보호적인 tetragonal 구조에서 비보호적인 monoclinic 구조로 변태함에 따라 부식 가속이 일어난다고 제안하였다.

그림 7(a)는 Zr-xSn 2원계 합금의 천이 전 영역에서의 산화막 결정구조를 small angle diffraction 방법을 이용하여 분석하여 tetragonal-ZrO<sub>2</sub>와 monoclinic-ZrO<sub>2</sub> 분율을 구한 결과이다. 고용도 이하의 Sn 첨가에서는 tetragonal-ZrO<sub>2</sub>의 분율이 감소하는 경향을 보이다가 2.0wt.% 첨가에서는 18%까지 증가하는 경향을 보였다. 따라서 2.0wt.% Sn 첨가에서 높은 부식 저항성을 보인 것은 다른 합금보다 높게 나타난 tetragonal-ZrO<sub>2</sub>의 분율과 관련이 있는 것으로 생각된다.

그림 7(b)는 Nb 첨가 3원계 합금의 천이 전 영역에서 tetragonal-ZrO<sub>2</sub>와 monoclinic-ZrO<sub>2</sub> 분율을 구한 결과로서 Sn 첨가량이 증가할수록 tetragonal-ZrO<sub>2</sub>의 분율이 급격히 감소하는 경향을 보였다. 따라서 3원계 합금에서 Sn 함량이 증가할수록 부식 저항성이 감소한 것은 tetragonal-ZrO<sub>2</sub>의 분율의 감소에 의한 영향으로 생각된다. 일반적으로 Sn은 monoclinic-ZrO<sub>2</sub> 안정화 원소로 작용하여 부식을

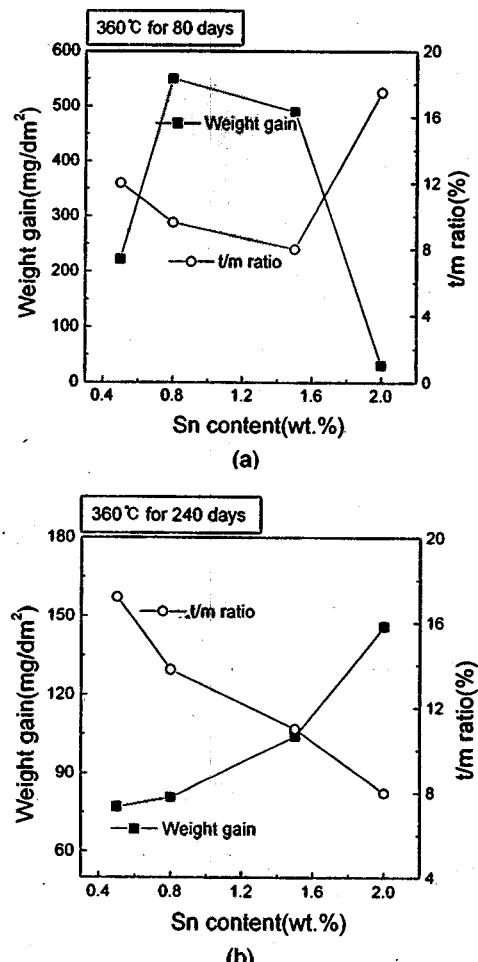


Fig. 7. Weight gain and the ratio of tetragonal ZrO<sub>2</sub>/monoclinic ZrO<sub>2</sub> of Zr alloys with increasing Sn content (a) Zr-xSn (b) Zr-0.4Nb-xSn.

가속시키는 것으로 알려져 있는데,<sup>6)</sup> 본 실험의 결과 고용도 이하의 Sn 첨가에서 monoclinic-ZrO<sub>2</sub> 상의 증가 경향은 보이나 Sn 석출물이 형성될 경우에는 다른 경향을 보이는 것으로 관찰되었다.

그림 8은 산화막 금속 계면의 산화막 형태를 관찰한 결과로 산화막이 균일하게 성장한 시편에서는 높은 tetragonal-ZrO<sub>2</sub>의 분율과 우수한 부식 저항성을 보임을 알 수 있었다. 따라서 산화막이 균일하게 성장이 일어나면 불균일하게 성장할 때보다 압축 응력의 생성에 도움을 주어 산화막내에 tetragonal 상의 안정화에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

- 1) 360°C 물 분위기에서 80일 동안 부식실험 결과, Zr-xSn 2원계 합금에서 Sn이 0.5, 0.8, 1.5wt.% 첨가될 경우에 15일에서 부식 가속 현상이 발생하나, 2.0wt.% 첨가될 경우에는 부식 가속 현상이 발생하지 않고 부식 저항성이 좋았다. 이는 0.2μm 이상의 많은 Sn 석출물로 인해 낮은 수소 흡수와 산화막내에서 높은 tetragonal-ZrO<sub>2</sub>의 분율의 영향으로 생각된다.

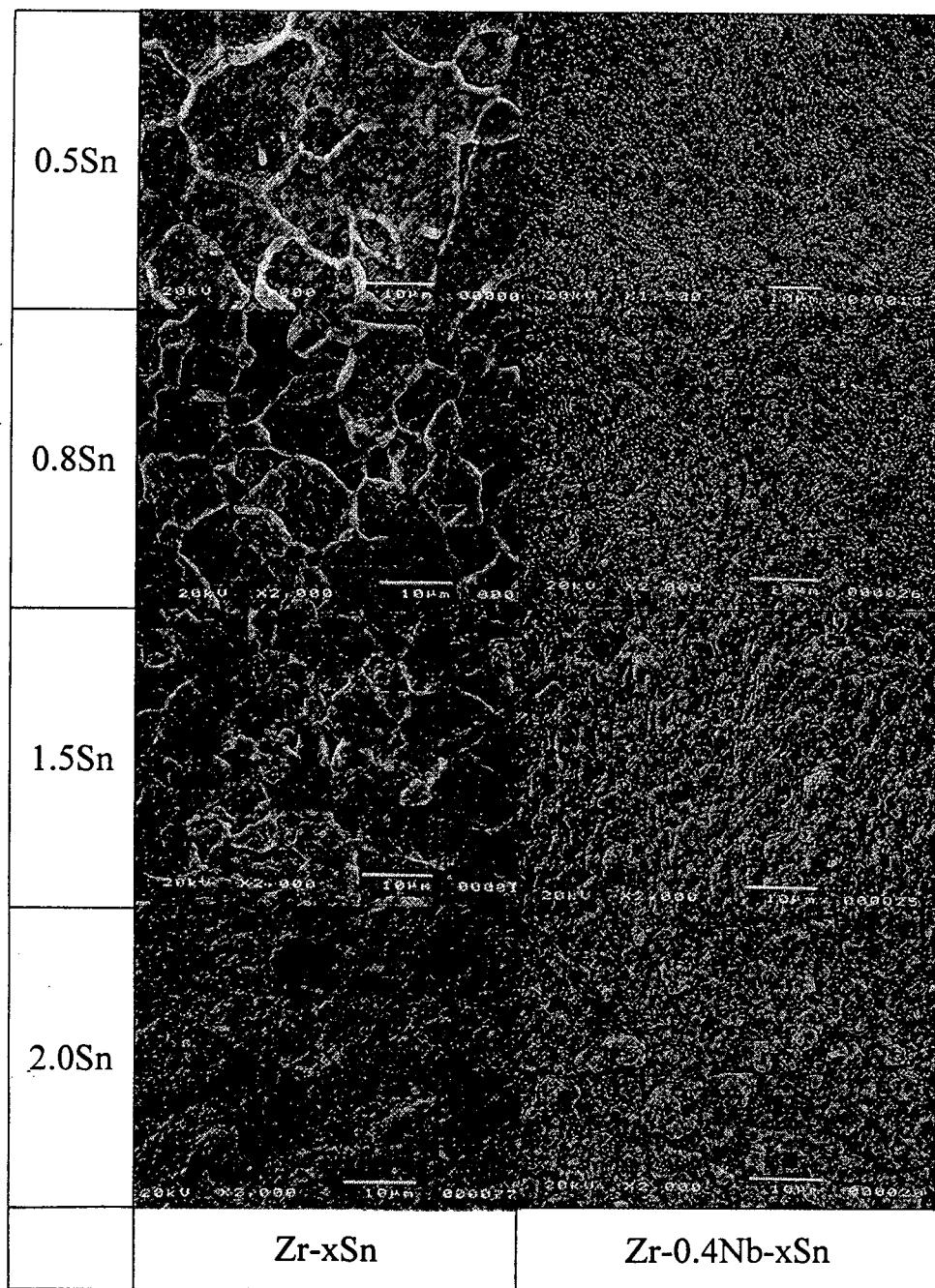


Fig. 8. SEM morphology at metal-oxide interface of Zr-xSn and Zr-0.4Nb-xSn alloys in post-transition regime.

2) Zr-0.4Nb-xSn에서는 240일 동안의 부식 실험에서 Sn이 1.5, 2.0wt.% 첨가될 경우는 부식 가속현상이 나타났으나 0.5, 0.8wt.% 첨가될 경우는 부식 가속이 나타나지 않았으며 Sn 함량이 적을수록 부식 저항성이 우수하였다. 이는 Sn 함량이 증가할수록 monoclinic-ZrO<sub>2</sub>로 상변화를 촉진시키기 때문이라 생각된다.

3) 석출물 관찰 결과 2원계 Zr-2.0Sn 합금에서는 tetragonal 결정구조의 Zr<sub>4</sub>Sn 석출물이 관찰되었으나 3원계 합금에서는 Zr<sub>4</sub>Sn 석출물이 관찰되지 않고 hexagonal 결정구조의 (Zr,Nb)<sub>2</sub>(Fe,Cr)<sub>2</sub> 석출물들이 관찰되었다.

4) 신합금 설계시 2원계 합금에서는 2.0wt.% 이상의

Sn 첨가 그리고 Nb 첨가 3원계 합금에서는 0.5wt.%Sn 첨가가 최적으로 생각된다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. G.P.Sabol, G.R.Kilp, M.G.Balfour and E.Roberts : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM-STP 1023 (1989) 227.

2. T. Isobe and Y. Matsuo : 9th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Nov. 5-8, Kobe (1990)
- 5.
3. D. Charquet et al. : International Topic Meeting on LWR Fuel Performance, Avignon, France, April 21-24 (1991).
4. R. G. Reshetnikov and A. V. Nikulina : 9th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Nov. 5-8, Kobe (1990).
5. M. Harada et al. : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM-STP 1132 (1991) 368.
6. H. Makoto et.al : 9th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Nov.5-8, Kobe (1990).
7. F. Garzaroll et.al : 11th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Sept.11-14 (1995) 850.
8. 정용환 : 대한금속학회지 (1995) 683.
9. F. Garzaroll et.al : 9th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Nov.5-8, Kobe (1990).
10. R. Kuwae et al. : J. Nucl. Mater., 119 (1983) 229.
11. T. Kubo and M. Uno : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM-STP 1132 (1991) 476.
12. J. P. Foter et al. : J. Nucl. Mater., 173 (1990) 164.
13. F. Garzarolli et al. : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM-STP 1245 (1994) 709.
14. A.M. Garde : ASTM STP 1032, (1984) 709.
15. R. C. Garvie : J. Phys. Chem. 82 (1978) 218.
16. J. Godlewsky et al. : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM-STP 1132 (1991) 416.