

Nb 첨가량에 따른 Zr-0.8Sn-xNb 3원계 합금의 미세조직 및 부식특성 연구

김현길 · 정용환* · 위명용

충북대학교 재료공학과

*한국원자력연구소 핵연료피복관개발과

Study on Microstructure and Corrosion Characteristics of Zr-0.8Sn-xNb Ternary Alloys

Hyun Gil Kim, Yong Hwan Jeong* and Myung Yong Wey

Dept. of Materials Engineering, Chung Buk National University, Cheong Ju 361-763

*Development of Advanced Cladding Materials, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-353

(1999년 1월 16일 받음, 1999년 3월 4일 최종수정본 받음)

초 록 고연소도 핵연료피복관용 신합금 재료를 개발하기 위한 연구로 Zr-0.8Sn-xNb(x = 0.2, 0.4, 0.8, 1.0) 계 합금을 제조하여 Nb 첨가량이 Zr 합금의 미세구조 및 부식특성에 미치는 영향을 조사하였다. 미세조직 관찰결과 Nb첨가량이 증가함에 따라 결정립의 크기는 감소하였고 석출물의 량은 증가하였다. 360°C 물 분위기에서 부식시험 한 결과 Nb 함량이 적을수록 부식저항성이 증가하는 경향을 나타냈으며, Zr-0.8Sn-0.2Nb 합금이 가장 우수한 부식저항성을 보였다. 동일 두께의 산화막에 대하여 XRD 분석한 결과, 내식성이 우수한 0.2 wt.% Nb 합금에서는 산화막내 tetra-ZrO₂의 분율이 높게 관찰되었다. 합금설계 관점에서 Zr-0.8Sn-xNb 합금계에 Nb를 첨가할때 Nb는 고용도 이하로 첨가되어야 한다고 사료된다.

Abstract To develop advanced cladding materials, the effect of Nb addition on the microstructure and corrosion characteristics of Zr-0.8Sn-xNb alloys was investigated. As the Nb content increased, the grain size decreased and the volume fraction of precipitates increased. It was observed from the corrosion test at 360°C that the corrosion resistance increased with decreasing Nb content. The best corrosion resistance was obtained in Zr-0.8Sn-0.2Nb alloy with high volume fraction of tetra-ZrO₂ in the oxide. Therefore, it is suggested that Nb in the Zr-0.8Sn-xNb system should be added within the solubility limit of Nb from the viewpoint of alloy design.

1. 서 론

지르코늄 합금은 낮은 중성자 단면적과 고온에서 우수한 내식성 및 기계적 특성을 가지기 때문에 원자력발전소의 핵연료피복관 재료로 사용되어 왔다. Zircaloy-4 합금은 그동안 핵연료피복관 재료로서 커다란 문제없이 사용할 수 있었으나, 원자로의 효율향상을 위한 고연소도를 위해 Zircaloy 피복관에 대한 내식성의 개선이 필요하게 되었다. 따라서 Zr 합금의 내식성을 향상시키기 위한 방안에 대해 많은 연구가 수행되어 왔다.^{1~3)} 미국의 Westinghouse의 ZIRLO합금¹⁾이나 일본의 NDA,²⁾ 러시아의 E635³⁾와 같이 새로운 합금들에 대한 노 내의 시험 결과에 의하면 새로운 신형 피복관은 기존 Zircaloy-4에 비해 내식성과 크립특성 등이 상당히 향상되는 것으로 보고되고 있다. 이들 합금을 보면 서구 Zircaloy계의 Sn 합금원소와 러시아에서 합금원소로 사용해오던 Nb를 첨가하여 개발한 합금임을 알 수 있다. Zr 합금에서 Sn 첨가가 부식에 미치는 영향을 조사한 바에 의하면, 일반적으로 Nb가 첨가되지 않은 Zircaloy계 합금에서는 PCA나 low-Sn Zircaloy-4에서 보는 바와 같이 Sn 량이 적을수록 내식성은 증가하는 것으로 알려져 있다. 그러나 low-Sn 합금에서 Nb 첨가량 변화에 따른 부식 기구를 이해하기 위한 체계적인 연구는 수행된 바 없다. 현

재 대부분의 핵연료피복관용 Zr 신합금들이 Nb량을 1wt.% 이하로 제한하는 경향을 고려해서 본 연구에서는 Nb량을 1wt.% 이하로 첨가된 4종류의 Zr-0.8Sn-xNb 3원계 합금을 준비하여 Nb 첨가가 미세조직, 부식특성 및 산화막 특성에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 4종의 Zr-0.8Sn-xNb 3원계 합금을 제조하였는데 시편의 합금조성은 표 1과 같다. 합금의 용해는 VAR (Vacuum Arc Remelting) 방법을 이용하여 200 g의 button 형태로 제조하였으며, 용해는 불순물의 편석이 나 합금조성의 불균질한 분포를 방지하기 위하여 5회 반복 실시 하였다. 제조된 ingot은 합금조성의 균질화를 위하여 β 영역인 1050°C에서 30분 동안 용체화처리를 실시한 후 수냉하였다. 균질화처리된 시편은 700°C에서 20분 예열한 후 60%의 압하율로 열간압연을 실시하였다. 열간압연 후 고진공 열처리로를 이용하여 700°C에서 2시간 열처리를 실시하였으며 약 50%의 압하율로 2회의 냉간압연을 실시 하였다. 1차 냉간압연 수행 후 냉간압연 조직의 재결정을 위해 고진공 열처리로를 이용하여 610°C에서 2시간 동안 중간 열처리를 실시하였고, 2차 압연 후 마지막 열처리는 재결정 조직을 얻기 위하여 590°C에서 2시간 동안 실시하

Table 1. Chemical composition of Zr-based alloys.

Alloy	Nominal Composition	Analyzed Composition
Zr-0.8Sn-xNb	0.2Nb	0.21Nb
	0.4Nb	0.42Nb
	0.8Nb	0.83Nb
	1.0Nb	1.01Nb

여 1mm 두께의 판재시편으로 제조하였다. 최종 열처리된 시편에 대하여 광학현미경 및 TEM으로 조직관찰과 석출물 분석을 실시하였다. TEM 관찰용 시편은 60 μm까지 기계적 연마 후 에탄올(90%)과 과염소산(10%)의 혼합용액에서 45°C 온도에 12V의 전압을 걸어서 twin-jet polishing을 실시하여 박판시편을 준비하였다. 석출물의 관찰은 JEOL사의 200keV 용량의 TEM을 이용하였고 석출물 성분은 TEM에 부착된 EDS를 이용하여 분석하였다. 석출물의 평균크기 측정은 Image Analyzer를 이용하였으며, 수십장의 TEM 사진을 가지고 석출물 크기를 측정함으로써 오차를 최소화 하고자 하였다. 부식특성을 평가하기 위하여 Zr 합금 판재를 10×20×0.6 mm³의 규격으로 절단하여 SiC 연마지로 1200번까지 연마한 후 HF(5%), HNO₃(45%), H₂O(45%)의 용액에서 산세(pickling)하여 시편을 준비하였다. 부식시험은 ASTM G2-81 절차에 의거 수행하였고, 360°C 물(2750psi) 상태에서 300일 동안 부식시험을 실시하였다. 일부시편은 무게 증가량을 측정하여 천이전(15~20 mg/dm²), 천이점(30~35 mg/dm²)의 무게증가량을 갖는 시편을 채취하여 산화막특성을 관찰하기 위한 시편으로 사용하였다. 산화막 특성은 동일 무게

증가량을 갖는 시편에 대해서 XRD와 SEM을 이용하여 조사하였다. 산화막의 결정구조는 low angle XRD를 이용하여 측정하였다. SEM은 저면과 단면 관찰에 이용하였는데, 산화막 저면 관찰용 시편은 산화막/금속계면 중에 금속부를 etching 액으로 녹여내는 방법으로 준비하였고, 단면관찰용 시편은 액화질소 분위기에서 충분히 냉각시킨 후 산화막/금속 계면방향에 대하여 수직인 면을 파단시키는 방법으로 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Nb 첨가량이 미세조직 및 석출물 특성에 미치는 영향

그림 1은 Zr-0.8Sn-xNb 3원계 합금에 대하여 최종열처리 후 미세조직을 광학현미경으로 관찰한 것으로서 모두 재결정된 것을 볼 수 있다. Zr-0.8Sn-xNb 계 합금에서는 Nb 함량이 증가함에 따라 결정립이 점차적으로 감소하는 것을 볼 수 있다. Yeon의 보고⁴⁾에 의하면 Nb의 경우 α-Zr에서 고용도가 낮아 고용되지 않는 상당수의 Nb가 석출되기 때문에 석출에 의한 pinning 효과가 결정립 미세화에 많은 영향을 미치는 것으로 언급하였는데, Nb량이 0.8 wt. % 이상일 때 Nb량이 고용도 이하로 첨가된 0.2Nb, 0.4Nb에 비해 결정립의 크기가 감소되는 것은 석출물에 의한 pinning 효과가 더욱 커지기 때문에 결정립 크기가 더욱 적어지는 것으로 사료된다.

핵연료 피복관 재료로 사용되는 Zr 합금의 특성은 합금의 미세조직에 따라 매우 다르게 나타난다. 특히 고온/고압의 부식저동은 석출물 특성에 크게 영향을 받고 있으므로

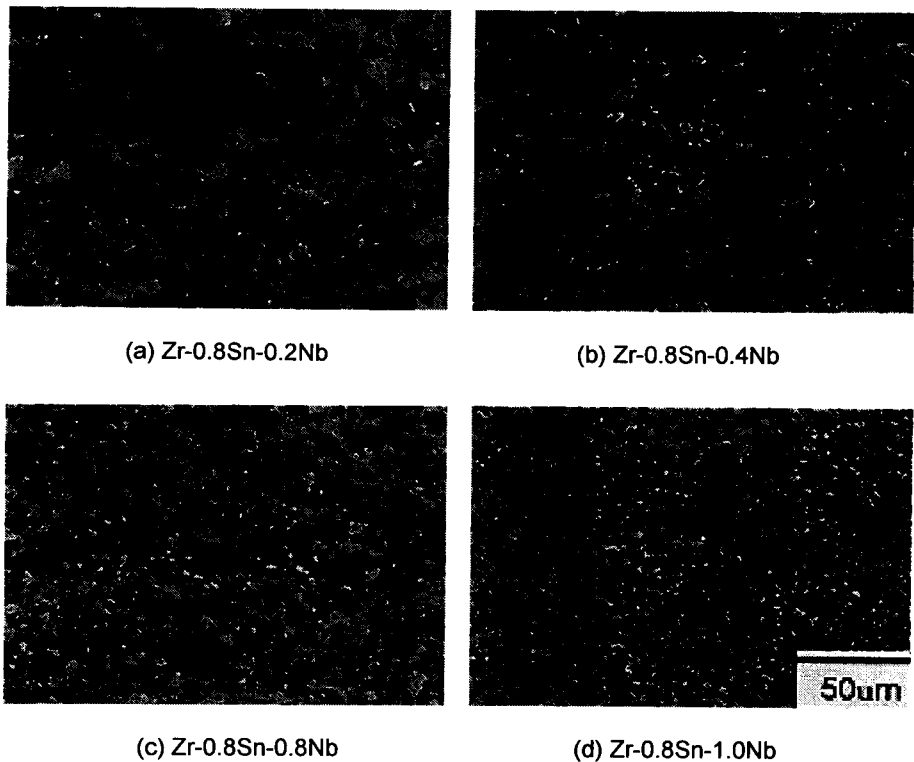


Fig. 1. Microstructures of Zr-0.8Sn-xNb alloys after final annealing at 590°C for 2hr.

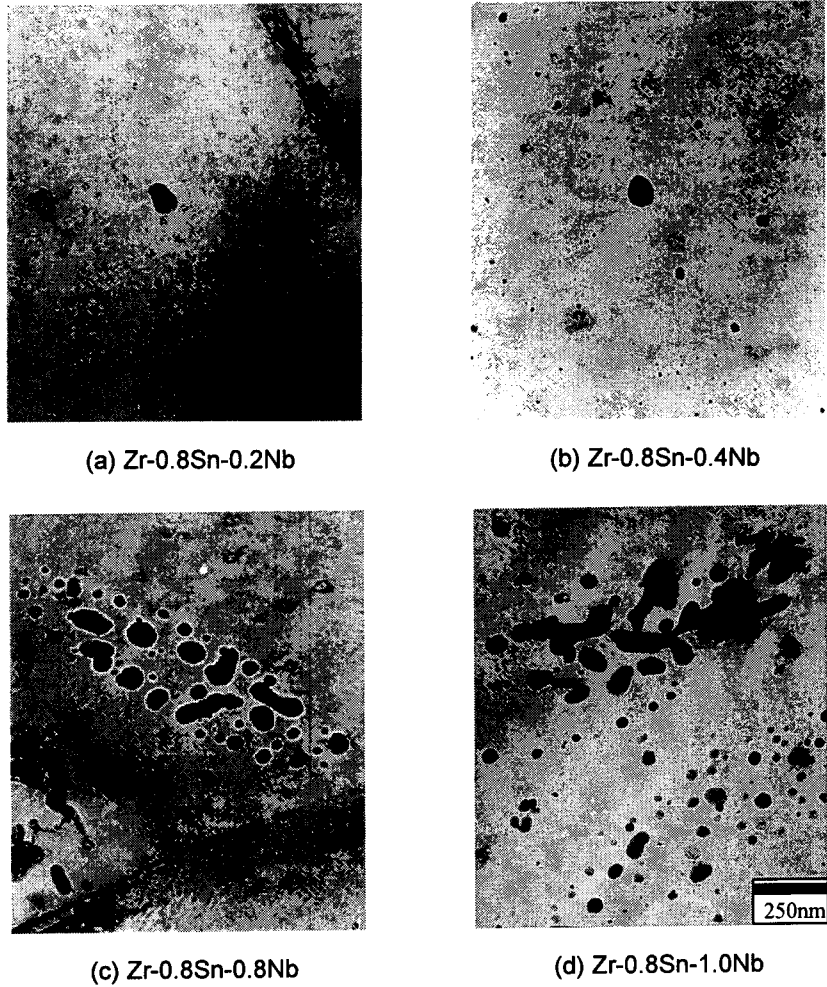


Fig. 2. TEM micrographs of second phase particles on Zr-0.8Sn-xNb alloys.

Table 2. Precipitate types in Zr-0.8Sn-xNb ternary alloys.

alloy		Zr-0.8Sn-xNb
wt.% Nb		
0.2		Zr(Cr,Fe) ₂
0.4		Zr(Cr,Fe) ₂ , (Zr,Nb) ₂ Fe
0.8		β -Zr, (Zr,Nb) ₂ Fe
1.0		β -Zr, (Zr,Nb) ₂ Fe, β -enrich

부식과 석출물의 관계는 많은 연구대상이 되고 있다. Zr-0.8Sn-xNb 3원계 합금에서 나타나는 석출물의 특성을 조사하고자 TEM을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 그림 2는 Zr-0.8Sn-xNb 3원계 합금의 Nb 첨가량 변화에 따른 석출물의 미세조직 사진으로 Nb 첨가량에 따라서 석출물의 분포 및 형상이 달라지는 것을 관찰할 수 있었다. 그림 2의 (a), (b)는 각각 0.2, 0.4 wt.% Nb 첨가합금의 미세조직 사진으로 대부분의 석출물이 결정립 내부에 분포하고 있으며 대부분 둥근 형상으로 존재하고 있다. Nb를 고용도 이하로 첨가하였는데 석출물이 형성되는 것은 α -Zr 내에 Fe, Cr의 고용도가 낮기 때문에⁹⁾ 모재에 고용도 이상의 불순물로 함유된 Fe와 Cr이 석출물을 형성한 것으로 EDS 분석결과 나타났다. 그림 2의 (c), (d)는 Nb를 각각 0.8,

1.0 wt.% 첨가한 합금의 미세조직 사진으로 다량의 석출물이 관찰되었다. 석출물이 길이방향으로 늘어선 형태로 나타나고 있는데, 이는 β 상이 형성되는 700°C의 온도에서 열간압연을 실시하였기 때문에 β 상이 열간압연 중에 길이방향으로 변형되었고 중간 열처리공정을 거치면서 구형의 석출물로 변화되었기 때문이다.

TEM으로 관찰된 석출물에 대하여 EDS로 분석한 결과 그림 3에서 보는 바와 같이 Nb 첨가량에 따라서 4가지 형태의 조성을 가진 석출물들이 관찰되었으며 석출물을 조성에 따라 분류하면 표 2과 같다. 0.2 wt.% Nb 첨가 합금에서는 불순물로 들어간 Fe와 Cr의 영향으로 Zr(Cr,Fe)₂ 형태의 석출물이 생성되었으나 0.4 wt.% Nb 합금에서는 Zr(Cr,Fe)₂와 (Zr,Nb)₂Fe의 두가지 형태의 석출물이 관찰되는데 이는 불순물 Fe, Cr의 영향으로 Zr(Cr,Fe)₂형태의 석출물이 형성되고, 불순물로 인하여 Nb의 고용도가 낮아져서 Nb가 첨가된 (Zr,Nb)₂Fe 형태의 석출물이 형성된 것으로 사료된다. 0.8, 1.0 wt.% Nb 첨가 합금에서는 주로 β -Zr 형태의 석출물이 관찰되었지만 Zr-0.8Sn-1.0Nb 합금에서는 Zr-0.8Sn-0.8Nb 합금에서는 관찰되지 않았던 Nb 함량이 높은 β -enrich 상이 관찰되었다. Sn의 경우 고용도가 1.5 wt.% 정도로 매우 높기 때문에 0.8wt.%로 첨

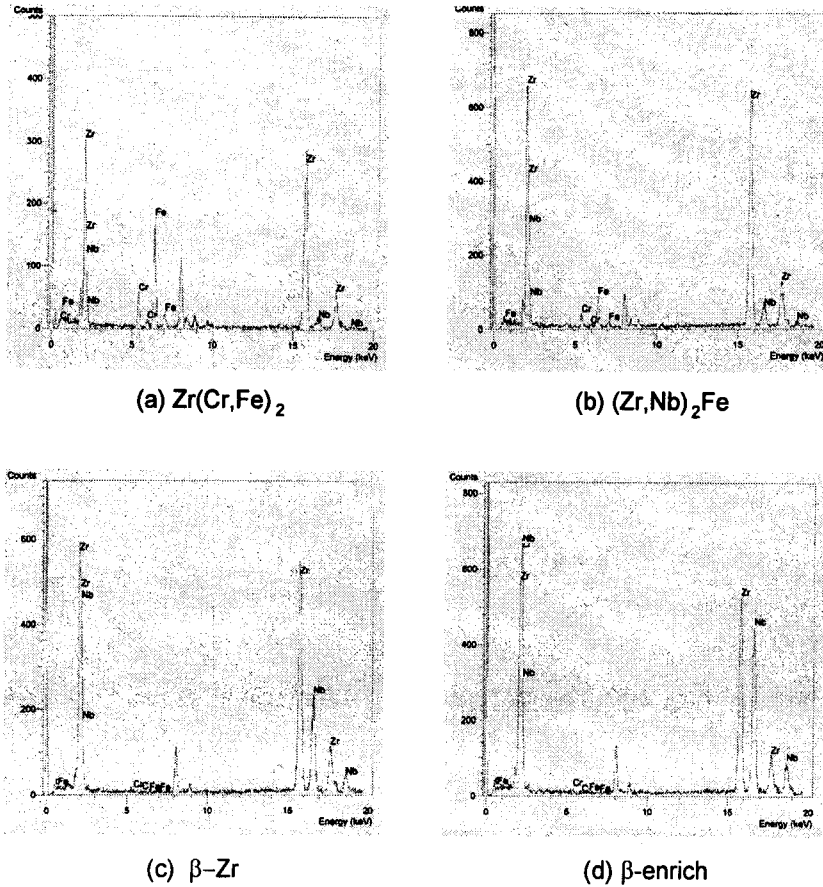


Fig. 3. EDS spectra of second phase particles on Zr-0.8Sn-xNb alloys.

가한 경우 대부분이 Zr내에 고용되어 석출상으로 관찰되지는 않았다.

3.2 Nb 첨가량이 3원계 합금에서 부식특성에 미치는 영향

Zr-0.8Sn-xNb 3원계 합금에서 Nb 함량변화가 부식거동에 미치는 영향을 조사하고자 360°C 물 (2750psi) 상태에서 300일 동안 부식시험을 수행하였다. 그림 4는 Nb 첨가 3원계 합금에서 시간에 따른 무게증가량을 나타낸 결과로서, 부식초기에는 cubic rate를 따른 무게증가량을 보이다가 부식시험이 100일 되는 점에서 천이현상이 발생하여 선형적으로 부식이 진행되는 경향을 보이고 있다. 이것을 Nb 함량변화에 따른 무게 증가량을 나타내면 그림 5와 같다. 0.2 wt.% Nb 합금이 가장 우수한 내식성을 보이며 Nb 첨가량이 증가함에 따라 내식성이 감소하였다. 이처럼 0.2 wt.% Nb을 첨가할 경우 내식성이 우수한 경향은 기지 금속 내에 고용도 이하의 Nb 첨가(약 0.05~0.2 wt.%)시 내식성이 우수하지만 그 이상의 Nb을 첨가할 경우 내식성이 감소한다는 Isobe의 연구결과⁶⁾와도 일치한다. 그러나 1.0Nb 첨가합금에서는 부식량이 감소하는 경향을 보이고 있다.

이들 부식거동과 석출물특성과의 관계를 보면 Nb이 완전 고용되는 0.2 wt.% 합금에서 내식성이 가장 우수하였고, (Zr,Nb)₂Fe 상이 형성되는 0.4wt.% Nb 합금, β-Zr

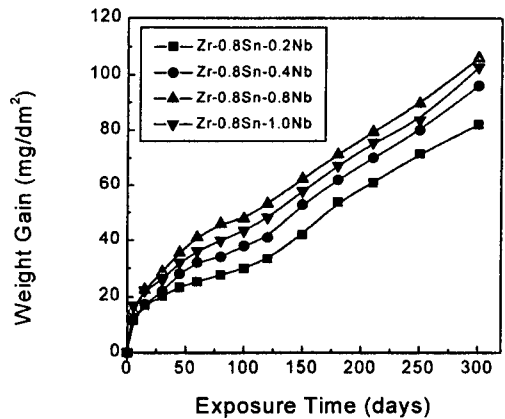


Fig. 4. Corrosion behavior of Zr-0.8Sn-xNb ternary alloys in water at 360°C

석출상이 형성되는 0.8, 1.0 wt.% Nb 첨가 합금 순으로 내식성이 감소하는 경향을 보였는데 이는 β-Zr의 형성이 내식성을 감소시킨다는 보고와 일치하는 경향을 보인다.⁷⁾ 그러나 1.0Nb 첨가 합금에서 부식량이 차이가 나는 것은 β-enrich 상의 형성과 연관이 있는 것으로 사료된다.

3.3 Nb이 산화막 미세구조에 미치는 영향

보통 Zr 합금에서 산화과정 동안에 생성되는 산화막은 계면 부위에는 높은 압축응력이 걸리는데 산화막 외부로 갈

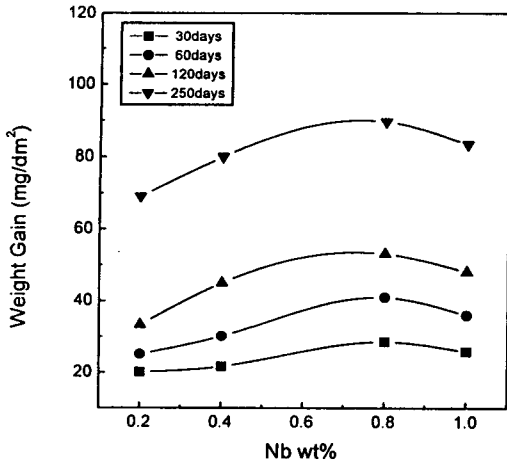


Fig. 5. Corrosion behavior of Zr-0.8Sn-xNb alloys in water at 360°C as a function of Nb content.

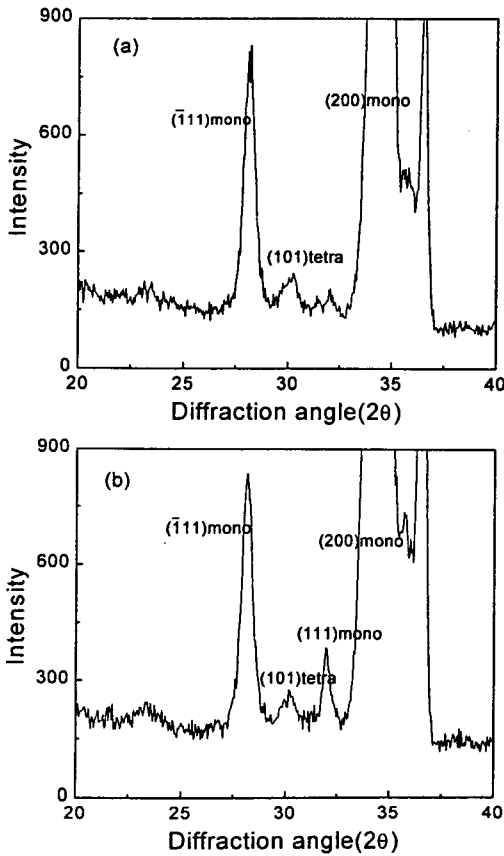


Fig. 6. Diffraction pattern on zirconium oxide corroded in water at 360°C (weight gain : 15 mg/dm²) (a) Zr-0.8Sn-0.2Nb (b) Zr-0.8Sn-0.8Nb.

수축 압축응력은 점차 인장응력으로 바뀐다. 따라서 계면에서 초기에 생성되는 산화막에는 많은 량의 tetra-ZrO₂가 생성되는데, 이는 준 안정상이고 매우 보호적인 성질을 가지고 있기 때문에 부식에 매우 높은 저항성을 가지고 있다. 그러나 시간이 경과됨에 따라 tetra-ZrO₂가 비 보호적인 성질을 갖는 mono-ZrO₂로 상변화가 일어나면서 부식속의 원인이 되는 것으로 알려져 있다.⁸⁾

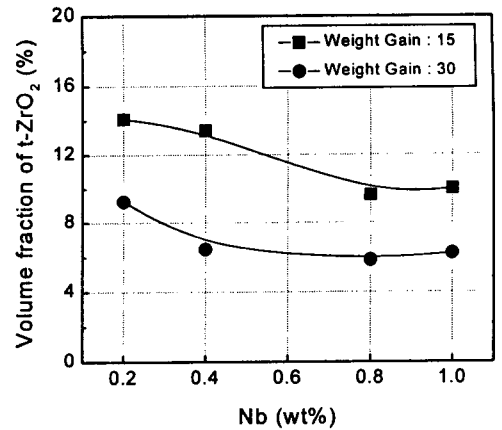


Fig. 7. Volume fraction of tetra-ZrO₂ in zirconium oxide with increasing Nb content.

그림 6은 Zr-0.8Sn-xNb 합금의 동일 무게증가량을 가진 시편에 대해 X-ray 회절시험을 통해 산화막 결정구조를 측정된 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 무게증가량이 15 mg/dm²인 시편에서 30.8° 부근에서 (101) tetra-ZrO₂ peak가 관찰되었다. 관찰된 (101) tetra-ZrO₂의 량을 정량적으로 분석하면 그림 7과 같이 나타낼 수 있다. 내식성이 우수한 0.2 wt.% Nb 합금에서 가장 많은 tetra-ZrO₂ 량을 관찰할 수 있었고, Nb 첨가량이 증가할수록 tetra-ZrO₂의 량은 감소되는 경향을 보인다. 이런 경향은 Nb이 증가함에 따라 내식성이 감소하는 거동과 잘 일치한다. 또한 모든 합금에서 부식초기 무게증가량이 15 mg/dm² 일 때에 비하여 무게 증가량이 30 mg/dm²으로 증가되면 (101) tetra-ZrO₂의 량이 감소하는 거동을 보이는데, 이는 산화막이 두꺼워 짐에 따라서 산화막의 결정구조가 바뀐다는 것을 의미한다.

산화막이 형성되는 동안 산화막/금속계면에 산화막의 형성이 어떻게 진행되는지를 알아보기 위하여 SEM 관찰을 하였다. 동일 조건하에서 Nb 첨가량에 따른 산화막 형상의 변화를 관찰하기 위하여 동일 무게 증가량을 가진 시편을 가지고 금속부를 etching 액으로 완전히 제거한 후 산화막/금속계면 관찰을 실시하였다. 또한 무게증가가 계속 진행되었을 때 무게증가량에 따른 산화막의 형상도 관찰하였다.

그림 8은 Zr-0.8Sn-xNb 3원계 합금의 산화막 저면을 관찰한 것이다. 초기 무게증가량이 15 mg/dm²일 때의 산화막 저면을 관찰하면 Nb 첨가량이 0.2 wt.%인 합금에서 산화막의 저면이 균일하게 나타났고 Nb 함량이 증가할수록 산화막의 저면도 점점 불균질한 형상을 나타내고 있다. 무게증가량이 30 mg/dm²으로 증가한 경우를 보면 산화막의 형상이 더욱 불규칙하게 형성되는데 Nb 함량의 증가와 함께 불규칙한 정도도 증가하는 것을 볼 수 있다. 이 같은 결과와 부식과의 관계를 종합해보면 내식성이 우수하였던 0.2 wt.% Nb 합금에서는 균질한 산화막이 형성되고 시간이 경과하여 부식이 더욱 진행되더라도 균일한 산화막 형태를 유지하고 있으나 내식성이 나쁜 1.0 wt.% Nb 합금의 경우에는 초기부터 산화막의 형상이 불균질해지고 시간이

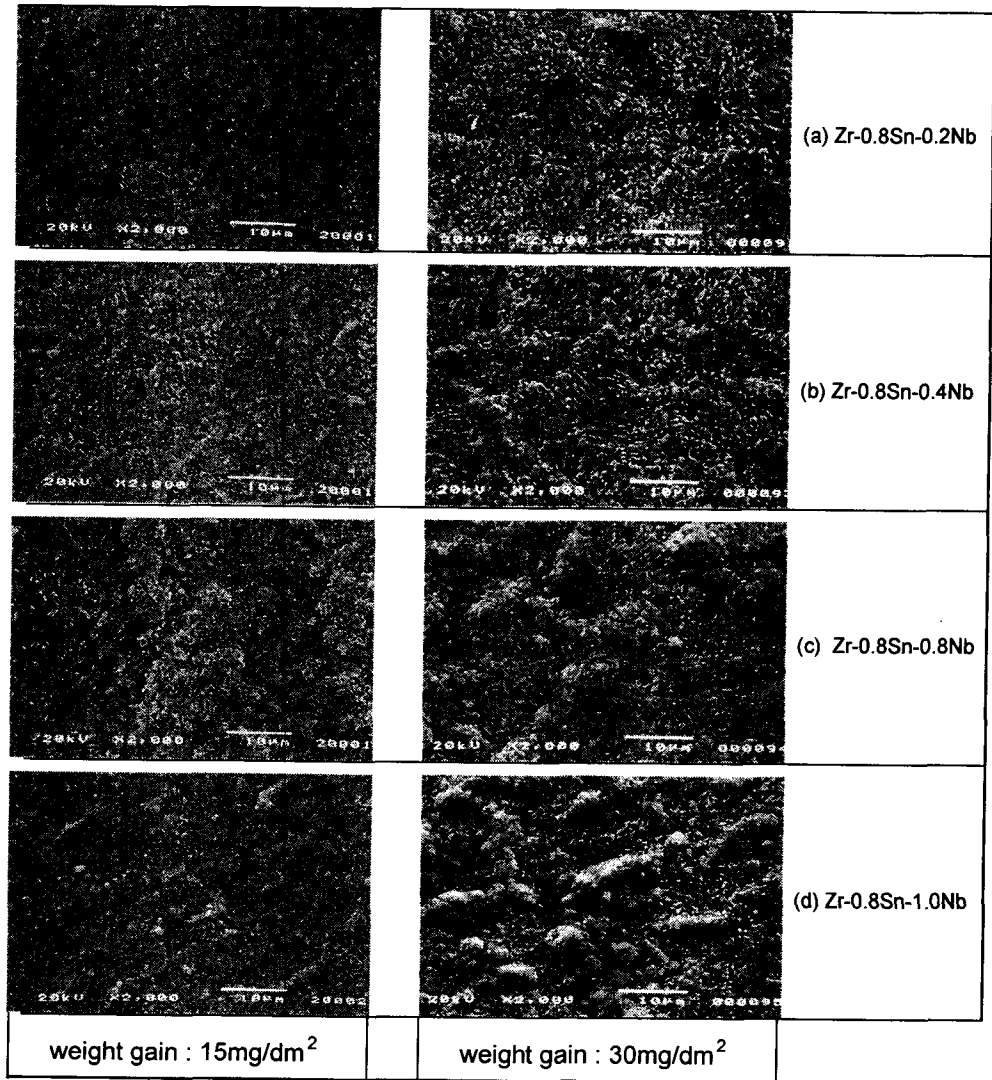


Fig. 8. Oxide morphologies at oxide/metal interface of Zr-0.8Sn-xNb alloys formed in water at 360°C.

지남에 따라 더욱 굴곡이 심해지는 것을 관찰할 수 있다.

또한 Nb 함량이 증가할수록 산화막의 형상이 더욱 불균질해지는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 석출물의 크기나 분포와 관련이 있는 것으로 사료된다. 즉 석출물의 크기가 크거나 한군데 모여있는 형태를 갖는 β-Zr 상이 생성되는 0.8Nb나 1.0Nb 합금에서 산화막은 더욱 불규칙적으로 성장하는데 이는 β-Zr 상이 모재에 비해 부식이 빠르기 때문에 산화막이 불균질하게 성장되는 것으로 생각된다.

Zr 합금의 산화과정 동안에 산화막과 금속계면 근처에 있는 산화막내에는 1.56배의 부피팽창으로 인하여 압축응력이 생기게 되는데, 압축응력의 분포가 산화막의 성장형태에 따라서 달라질 수 있다. 즉 균일한 성장을 하는 산화막에는 높은 압축응력이 지속적으로 작용하게 되며 이런 높은 압축응력은 준 안정상인 tetra-ZrO₂를 유지시켜주는 원인으로 작용한다. 따라서 0.2Nb 합금과 같이 내식성이 우수한 합금에서는 많은 양의 tetra-ZrO₂를 함유하게 되며 부식가속 현상이 발생하지 않는다. 반면에 산화막이 불균질하게 성장할 경우에는 먼저 성장하는 산화막이 성장속도가 느

린 산화막 부위의 압축응력을 감소시키는 역할을 하므로 전반적으로 산화막 내부에서의 압축응력은 감소하게 되고 이로 인해 tetra-ZrO₂의 량도 감소하여 부식은 더욱 가속되는 결과를 가져온다.

3.4 산화막 단면관찰

일반적으로 Zr 합금의 산화물에서 초기에 생성되는 치밀한 산화막은 주로 주상정 구조로 이루어져 있으며 산화막의 성장이 점차 두꺼워지면 등축정 구조의 산화막이 생성되어 산화막의 형태가 바뀌는 것으로 알려져 있다.^{9,10)} 이처럼 산화막 단면의 미세구조가 어떻게 구성되는가에 따라 부식에 밀접한 연관이 있으므로 본 실험에서는 산화막 단면에 대한 SEM 관찰을 실시하였다. 그림 9는 동일 무게증가량(30 mg/dm²)을 가진 Zr-0.8Sn-xNb 3원계 합금의 산화막에 대해 단면을 관찰한 결과이다. 그림에서 보면 금속과 접한 산화막의 아래쪽에는 주상정구조로 되어있고 위쪽으로 등축정 구조의 산화막이 형성된 것을 볼 수 있는데, Nb 량이 증가할수록 등축정 구조의 산화막 량이 증가하는 것을 볼 수 있다. 즉 산화막의 두께가 동일 함에도 불구하고 0.2

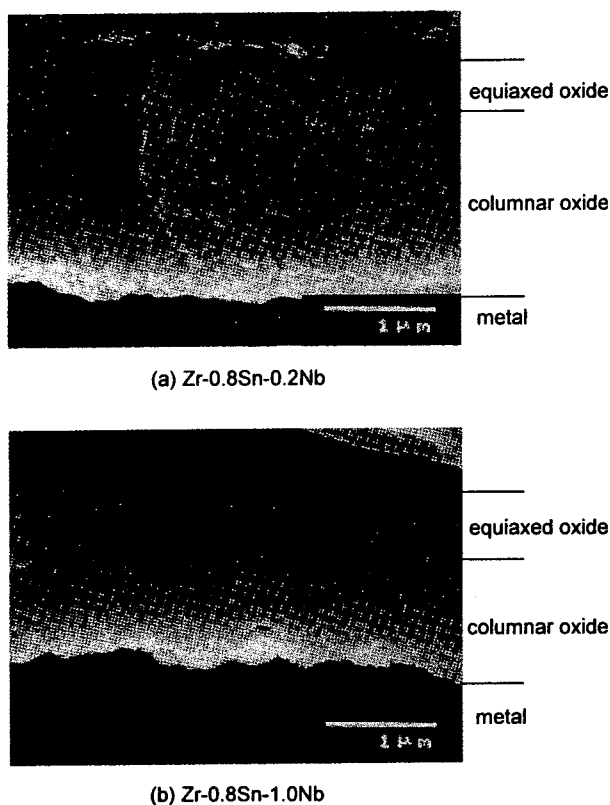


Fig. 9. Cross-sectional SEM micrographs of zirconium oxide having equal weight gain of 30 mg/dm².

wt.% Nb 합금에서 생성된 산화막은 대부분 주상정 조직으로 구성되는 반면에 1.0 wt.% Nb 합금에서 생성된 산화막은 등축정 구조의 산화막이 많은 분율을 차지하고 있음을 알 수 있다. 내식성이 우수한 0.2 wt.% Nb 합금이 내식성이 나쁜 다른 합금에 비하여 상대적으로 등축정량이 적은 것을 볼 수 있으며, Nb량이 증가할수록 등축정 구조의 분율은 증가하는 경향을 보인다. 이같은 경향은 Nb량이 증가할수록 부식속도가 빨라지는 결과와 잘 일치한다. 이는 등축정량이 부식과 밀접한 관계를 갖고 있는 것을 의미하는 것으로서 주상정보다 등축정 구조의 산화막이 결정립계의 면적이 넓어지고, 결정립계가 더욱 porous 해지기 때문에¹¹⁻¹³⁾ 산소가 확산할 수 있는 통로가 증가하고 이로 인해 부식이 가속되는 것으로 사료된다.

Nb 첨가가 기지조직에 대한 미세조직관찰, 부식에 미치는 영향, 산화막 결정구조에 미치는 영향, 산화막 미세구조에 미치는 영향을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다. Nb를 1.0 wt.% 이하로 첨가한 Zr-0.8Sn-xNb 3원계 합금에서 Nb량이 증가할수록 내식성은 떨어지는 경향을 보이는데 이는 산화막의 특성과 밀접한 관계를 갖는 것으로 생각된다. Nb 함량이 증가할수록 산화막의 결정구조 관점에서는 tetra-ZrO₂의 양은 감소하며 산화막 미세조직 관점에서는 등축정 분율이 증가하며 금속 산화막 계면은 더욱 불균질하게 성장하는 경향을 보이는 것으로 나타났다. 이렇게 Nb량의 변화에 따라서 산화막의 특성이 바뀌는 것은 기지조직내의 Nb 분포와 β-Zr 같은 제 2상의 생성에 의해

서 기인되는 것으로 사료된다.

4. 결 론

Zr-0.8Sn-xNb 3원계 합금을 제조하여 미세조직 관찰 및 부식특성 시험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Zr-0.8Sn-xNb 3원계 합금에서 Nb 함량이 증가함에 따라 결정립이 미세화 되는 경향을 보였으며 석출물의 특성도 다르게 나타났다. 0.2 wt.% Nb 첨가 합금은 Nb이 모두 고용되었으나, 0.4 wt.% Nb 첨가 합금은 (Zr,Nb)₂Fe 석출물이 형성되었다. 0.8, 1.0 wt.% Nb 첨가 합금에서는 (Zr,Nb)₂Fe 석출물과 함께 β-Zr 상으로 이루어진 다량의 석출물이 관찰되었다. 그러나 Zr-0.8Sn-1.0Nb 합금에서는 β-enrich 석출물이 관찰되었다.

2) 부식거동에 있어서 Zr-0.8Sn-xNb 3원계 합금은 Nb량이 증가할수록 내식성이 감소하는 경향을 보이나, 일정량 이상의 Nb 첨가시에는 다시 내식성이 증가되는 경향을 보이는데 이는 석출물상의 변화가 부식에 영향을 미치기 때문이라 사료된다.

3) 동일 두께를 갖는 2원계 Zr 합금의 산화막에 대하여 XRD 분석결과, 내식성이 우수한 0.2 wt.% Nb 합금에서는 tetra-ZrO₂의 분율이 높게 나타났고, 내식성이 나쁜 1.0 wt.% Nb 합금에서는 tetra-ZrO₂의 분율이 낮게 관찰되었다.

4) 산화막의 결정립 형태를 SEM으로 관찰한 결과, 내식성이 우수한 합금은 높은 분율의 주상정 조직과 낮은 분율의 등축정 조직을 가지며, 내식성이 나쁜 합금에서는 등축정 조직의 분율이 증가한다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour and E. Roberts, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023 (1989) 227.
- K. Yamate, A. Oe, M. Hayashi, T. Okamoto, H. Anada, S. Hagi, Amer. Nucl. Soci, Portland, Oregon, March 2-6, (1997) 318.
- J. P. Mardon, G. Garner, P. Beslu, D. Charquet, J. Senevat, Amer. Nucl. Soci, Portland, Oregon, March 2-6, (1997) 405.
- 연영명, 정용환, 위명용, 대한금속학회지, Vol. 35, (1997) 1576.
- 정용환, 한국재료학회지, Vol. 6, (1996) 585.
- T. Isobe and Y. Matsuo, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1132 (1991) 346.
- V. F. Urbanic, R. W. Gilbert, IAEA Technical Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion of Zr-base Alloys for Water Reactor

- Enviroments, Portland, Oregon, 11~15 Sept. (1989)
8. J. Godlewski, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245 (1994) 663.
 9. F. Garzarolli, H. Seidel, R. Tricot and J. P. Gros, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1132 (1991) 395.
 10. H. Anada, B. J. Herb, K. Nomoto, S. Hagi, R. A. Graham and T. Kuroda, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295 (1996) 74.
 11. H.-J. Beie, A. Mitwalsky, F. Garzarolli, H. Ruhmann and H.-J. Sell, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245 (1994) 615.
 12. Y. H. Jeong, J. H. Beak, S. J. Kim, H. G. Kim and H. Ruhmann, J. Nucl. Mat., to be published.
 13. 정용환, 백종혁, 김선재, 김경호, 최병권, 정연호, 한국재료학회지, Vol. 8 (1998) 368.