[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 11, No. 6 (2001)

TEP 측정방법을 이용한 Zr-0.8Sn 합금의 Nb 고용도에 관한 연구

오영민 · 정흥식 · 정용환* · 김선진
한양대학교 공과대학 재료공학과
*한국원자력연구소 핵연료피복관 개발팀

A Study on the Solubility of Nb in Zr-0.8Sn Alloy by Thermoelectric Power Measurement

Y. M. Oh, H. S. Jeong, Y. H. Jeong* and S. J. Kim
Dept. of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791
**Development of Advanced cladding materials, KAERI, Taejon, 305-353*

(2001년 10월 19일 받음, 2001년 4월 27일 최종수정본 받음)

초 록 미세조직에 따라 기계적 성질 및 내산화성 · 내부식성 등의 제반 성질이 크게 변하는 Zr계 핵연료 피복관은 미세조직의 최적화가 중요하다. 이러한 미세조직은 합금원소의 고용도에 크게 의존하지만, Zr은 대부분의 용질합금원소의 고용도가 매우 작아서 측정이 곤란하였다. 본 연구에서는 핵연료 피복관 재료의 주요한 기본조성 재료인 Zr-0.8Sn 합금에 대한 Nb의 고용도를 TEP 측정방법을 이용하여 연구하였으며, 광학현미경과 전자현미경으로 미세조직을 관찰하여 이를 확인하였다. 균질화 처리온도가 증가함에 따라 고용된 Nb 함량이 증가하여 Zr-0.8Sn 합금의 TEP는 감소하는 경향을 보였다. 처리온도가 더욱 증가하면 TEP의 포화가 발생하였는데 이는 TEP에 영향을 미치는 고용된 합금원소의 함량 변화가 없기 때문이다. 따라서, TEP의 포화영역이 나타나기 시작하는 균질화 처리온도가 첨가된 Nb이 Zr-0.8Sn 합금에 모두 고용되는 시점이며, 이를 토대로 온도에 따른 Zr-0.8Sn 합금에서의 Nb 고용도 (C_{Nb})를 $4.69097\times10^{6}\times e^{(-25300\times 1/T)}$ $(ppm\cdot at.\%)$로 나타낼 수 있었다.

Abstract It is important for the fabrication of nuclear cladding to optimize the microstructure, because the properties of Zr-based nuclear claddings such as mechanical properties, oxidation-resistance and corrosion-resistance vary widely with its microstructure. The microstructure in Zr-based alloy is strongly dependent on the solubility of alloying element. However, it is very difficult to measure the solubility due to the low solution limit of alloying elements in Zr-based alloy. In this study, Thermoelectric Power(TEP) measurements are used to determine the solubility of Nb in Zr-0.8Sn alloy, which is confirmed by optical microscopy and transmission electron microscopy. The solutioning of Nb obtained by a homogenization treatment and water-quench leads to a decrease of TEP. The saturation of TEP appears with the increase of homogenization temperature, which means the saturation of the Nb content in the matrix. From these results, the solubility(C_{Nb}) of Nb in Zr-0.8Sn with temperature could be expressed as follow equation ;

$$4.69097\times10^{6}\times e^{(-25300\times 1/T)}\ (ppm\cdot at.\%)$$

Key words : zirconium alloy, nuclear cladding, solubility, thermoelectric power

1. 서 론

고온 · 고압의 1차계통수에 노출되어 있는 핵연료 피복관은 발전효율의 향상을 위한 고연소도 · 장주기 운전으로 가동조건을 변화시키는 추세에 따라 산화속도의 급격한 증가가 예상되며, 이러한 핵연료 피복관 산화의 증가는 열전도도를 감소시켜 운전효율을 저하시킬 뿐만 아니라 산화막이 두꺼워짐에 따라 핵연료 피복관의 기계적 건전성도 저하하게 된다. 따라서, 최근의 원자력 발전소 가동조건의 변화에 따라 기존 핵연료 피복관 재료인 Zircaloy-4 합금의 사용은 한계에 이르렀기 때문에 내부식성과 creep 저항성 등의 특성들이 개선된 새로운 핵연료 피복관 합금의 개발이 시급하게 요구되었으며, 원전 선진국을 중심으로 이러한 가동조건에 적응할 수 있는 피복관 재료의 개발이 활발하게 이루어지고 있다.

핵연료 피복관 재료는 제조공정에 따라 미세조직은 물론 석출물 크기와 분포가 변화하여 내부식성과 기계적 성질에 크게 영향을 미치기 때문에 우수한 성능의 핵연료 피복관 재료의 개발은 합금성분의 변화뿐만 아니라, 주어진 합금조성에서 피복관 제조공정의 최적화가 필요하다. 제조공정에 따른 석출물의 분포와 크기가 피복관의 내부식성에 미치는 영향에 관한 연구는[1~5] 비교적 활발하게 진행되어 왔으나, 핵연료 피복관의 제조방법은 제조사마다 다르다. 따라서, 새로운 합금조성의 핵연료 피복관 재료를 사용하는 경우에는 기존의 가공조건을 최적가공조건으로 적용하기 어려우며, 반드시 새로운 최적가공조건의 확립이 필요하다. 이러한 가공조건의 최적화를 통하여 우수한 내부식성과 creep 저항성의 최적화를 기대할 수 있는 핵연료 피복관 재료의 미세조직을 얻을 수 있다.

새로운 핵연료 피복관 제조를 위한 최적가공조건은 합금

Table 1. Chemical composition of Zr-based alloys for the study.

unit : at.%

Alloys	Nominal Composition			The Result of ICP Analysis		
	Zr	Nb	Sn	Zr	Nb	Sn
SN-1	bal.	0.1	0.8	bal.	0.13	0.75
SN-2	bal.	0.3	0.8	bal.	0.23	0.76
SN-3	bal.	0.3	0.8	bal.	0.33	0.75
SN-5	bal.	0.5	0.8	bal.	0.51	0.76
SN-8	bal.	0.8	0.8	bal.	0.87	0.76

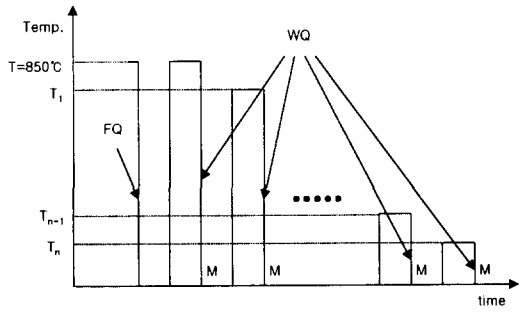


Fig. 1. Schematic representation of heat-treatment for this study.

원소의 고용도, β열처리에 따른 석출물의 분포 크기 및 양, 열간/냉간가공 방법에 따른 미세조직의 변화, 그리고 재결정거동 등에 대한 기초자료를 기반으로 얻을 수 있다. 특히, 합금원소의 고용도에 관해서는 metallography 방법을 이용하여 온도와 합금조성에 따른 Zr-based 합금의 상 영역, 즉 α 혹은 α+ppt. 영역, $\alpha+\beta$의 2상 영역 그리고 β상 영역 등을 결정하는 연구가 보고되었다.[6] 그러나, 핵연료 피복관 재료인 Zr은 상온과 고온에서 대부분 합금원소의 고용한도가 수십~수백ppm으로 매우 작기 때문에 정확한 고용한도를 측정하기가 매우 어려울 뿐만 아니라 α상과 α+ppt. 영역을 정확하게 정의하기도 어렵다. 따라서, 합금설계시 합금원소의 첨가량 결정과 이들 미량첨가 합금원소가 석출물 형성 등에 미치는 영향에 대한 연구가 부족하여 최적가공조건을 도출하는데 어려움이 있었다. 최근에 이르러 고용한도에 따른 전기적 특성의 변화를 이용하여 Zr-based 합금의 합금원소 고용한도를 결정하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.[7~11] 특히, Thermoelectric power(TEP) 측정방법은[7,8,11] 동일한 시편에서 온도차이에 따라 전위차가 발생하는 Seebeck 효과를 이용한 것이다. 동일한 시편에서 온도 차이가 발생하면 뜨거운 부분에 존재하는 전자는 ΔT만큼의 열적에너지 때문에 활성화되어 차가운 부분으로 이동하며, 이동된 전자의 전하 때문에 시편의 뜨거운 부분과 차가운 부분은 ΔV만큼의 전위차(Seebeck 전압)가 발생하며, 이때 양단에서 발생하는 전위차를 온도차이로 나눈 값($\Delta V/\Delta T$)을 Thermoelectric Power(S)라고 한다. 합금원소 첨가는 잉여의 전자를 시편에 제공하므로 활성화된 전자의 수를 증가시켜 ΔV, 즉 TEP 값의 변화를 가져오는 반면에 고용한도 이상으로 존재하는 합금원소는 석출물을 형성함으로써 잉여의 자유전자를 제공하지 못하기 때문에 전위차의 변화를 발생시키지 못한다. 이와 같이 TEP의 변화는 합금원소의 고용한도와 관련이 있기 때문에 고용체 내의 합금원소 함량뿐만 아니라 냉간가공, 집합조직에 민감한 TEP의 변화를 균질화 처리를 통하여 TEP의 변화가 고용체내의 합금원소의 함량 변화에만 의존하도록 제어함으로써 합금원소의 고용도 측정이 가능하다. 이러한 방법을 이용하여 Zr-based 합금에 첨가되는 몇몇 합금원소의 고용도에 관한 연구가 진행되었지만[7~11], 신합금의 개발과 관련된 연구는 전무한 상태이다.

본 연구에서는 TEP 측정을 이용하여 현재 개발중인 핵연료 피복관용 다원계 Zr 신합금의 기본 조성인 Zr-0.8Sn 합금에 대해 온도에 따른 Nb의 고용한도를 측정하는 연구를 수행하였다.

2. 실 험 방 법

본 연구에서는 Zr-0.8Sn 합금에서의 Nb의 고용도와 TEP의 변화를 조사하기 위하여 Nb의 첨가량을 달리한 5종류의 Zr-0.8Sn-xNb계 합금을 제조하였다. 3원계 Zr 합금은 진공 arc로에서 용해하여 300g의 button 형태로 모합금을 제조하였으며, 합금조성을 균일하게 만들기 위하여 5번의 재용해를 수행하였다. 용해한 합금의 합금성분의 균일한 분포를 위하여 button 형태의 Zr 합금을 1050℃에서 20분간 유지한 후에 β-급냉 및 700℃에서 30분간 어닐링 처리를 수행하였다. 실험에 필요한 판상의 시편 제조를 위하여 700℃에서의 열간가공을 통하여 60%의 두께를 감소시켰으며, 상온에서 두 차례의 냉간가공을 실시하였다. 열간가공과 냉간가공 후에는 잔류응력을 제거하기 위하여 각각 700℃와 610℃에서 2시간 동안 열처리하였으며, 1㎜×10㎜×50㎜ 크기의 시편을 제작하였다. 제작된 모든 시편의 합금조성을 확인하기 위한 성분분석은 용액으로 전처리한 후에 ICP 분석을 수행하였으며, 성분분석 결과는 Table 1에 나타내었다.

Nb 첨가량이 다른 Zr-0.8Sn 합금의 균질화 처리온도에 따른 TEP 거동을 연구하기 위한 시편의 균질화 처리 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 연속되는 균질화 처리 과정에 따른 미세조직의 변화를 최소화하기 위하여 우선 시편을 850℃에서 12시간 진공 열처리한 후에 노냉하였으며, 다시 550℃~850℃의 온도 범위에서 30℃ 간격으로 균질화 처리 및 상온의 수중으로 급냉 처리하였다. 합금원소의 확산속도를 고려하여 열처리 온도가 감소함에 따라 열처리 시간

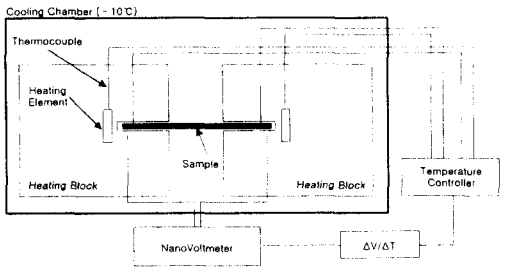


Fig. 2. Schematic representation of TEP measurement equipment.

을 증가시켰으며, TEP에 영향을 미치지 않는 합금원소의 분포를 얻기 위해서는 600℃에서 15분의 열처리로 충분하다는 기존의 보고와[7] 같이 첨가된 합금원소가 균일하게 분포하도록 충분한 열처리를 수행하였다. 각 단계에서의 급냉처리는 균질화 온도에서 합금원소인 Nb의 분포를 상온까지 유지함으로써 합금원소의 분포에 따른 TEP의 변화를 조사하기 위한 것이다.

열처리 공정이 끝난 시편은 열처리 과정에서 형성된 표면의 산화물을 제거하고 Fig. 2에 나타낸 Seebeck 전압 측정장치를 이용하여 TEP를 측정하였다. TEP는 시편 양단의 온도가 다른 경우에 발생하는 전위차로 시편 양단의 온도가 일정한 경우에는 합금원소의 양과 미세조직의 변화에 의해 변화가 발생하는 것으로 알려져 있다. TEP 측정장치의 개략도를 나타낸 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 시편과 heating block은 진공 chamber 내부에 위치하며 시편의 양쪽을 고정하는 heating block은 시편의 한쪽 부분을 15±0.1℃, 다른 부분은 25±0.1℃로 고정하는 역할을 한다. 시편 양단의 온도가 고정된 상태에서 ΔT(10℃)에 의해 발생한 Seebeck 전위를 nanovoltmeter를 이용하여 측정하였으며 Seebeck 전위를 ΔT로 나누어준 값이 TEP(thermoelectric power)이다. Nb의 첨가량이 다른 Zr-0.8Sn 합금에서 측정된 TEP와 균질화 처리온도와의 관계를 분석함으로써 미세조직의 변화에 따른 TEP 거동 및 온도에 따른 Nb의 고용도를 분석하였다. 즉, 열처리 온도와 합금원소의 첨가량에 따른 TEP와 기준이 되는 온도에서의 TEP의 차이를 얻어서 이를 열처리 온도에 관한 그래프로 작성하고, 변화가 급격하게 일어나거나 열처리 온도가 변함에도 불구하고 TEP 값의 변화가 거의 일정한 영역을 분석함으로써 합금원소의 첨가량과 미세조직의 변화를 예상할 수 있다. 예상된 영역은 미세조직 분석을 통하여 확인하였다.

TEP 측정을 완료한 시편은 합금원소의 첨가와 미세조직의 변화가 TEP 값의 변화에 미치는 영향을 확인하기 위하여 시편을 불산+질산+증류수로 구성된 용액으로 etching한 다음에 광학현미경으로 미세조직의 변화를 관찰하였다. 광학현미경으로 미세조직의 변화를 명확하게 관찰할 수 없었던 영역은 투과전자현미경을 이용하여 자세하게 관찰하였다. 시편은 jet polishing으로 준비하였으며, jet polishing을 위해 methanol에 15% perchloric acid를 첨가한 용액을 사용하였으며 온도는 -40℃를 유지하였다.

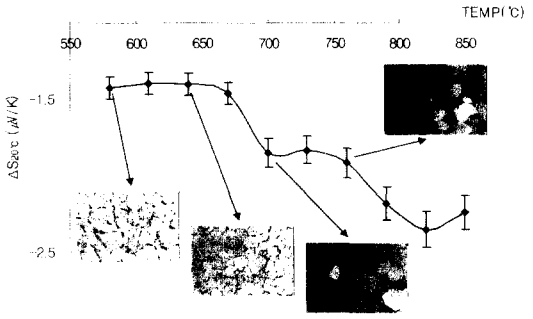


Fig. 3. TEP measured at 20℃ versus homogenization temperature for Zr-0.8Sn-0.1Nb.

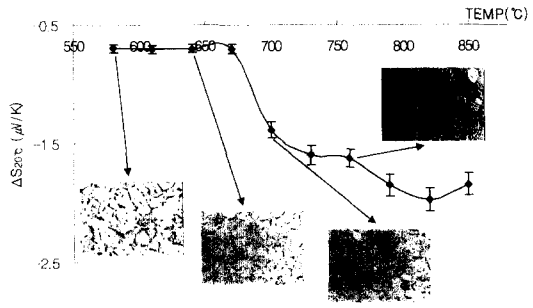


Fig. 4. TEP measured at 20℃ versus homogenization temperature for Zr-0.8Sn-0.3Nb.

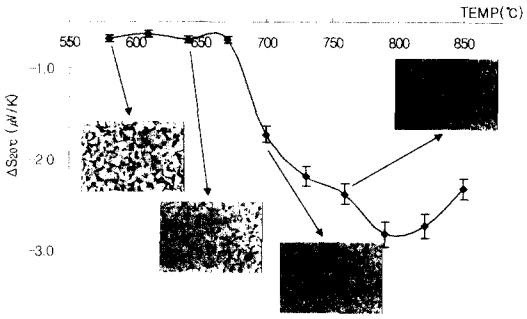


Fig. 5. TEP measured at 20℃ versus homogenization temperature for Zr-0.8Sn-0.8Nb.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3~5는 Nb의 첨가량을 달리한 Zr-0.8Sn 합금에서 각각의 균질화 처리온도와 TEP와의 관계를 나타낸 그림이다. 시편양단이 온도 T와 $T+\Delta T$로 고정되는 경우에 중간온도 $(T+\Delta T/2)$에서 기준 금속(Cu)에 대한 시편의 상대적인 TEP(ΔS)는 시편 양단에 걸리는 전압차를 온도로 나눠준 값, 즉 $\Delta V/\Delta T(\mu V/K)$이다. 여기서 ΔS는 $(S-S_0)$로 나타낼 수 있으며, S_0는 기준금속의 ATP(absolute TEP)로 측정결과 약 $-0.75\,\mu V$이었다. 측정한 TEP는 Nb의 함량과 균질화 열처리 온도에 따라 다르지만 대략 $-0.5\,\mu V \sim -3.5\,\mu V$의 범위를 가졌다.

열전효과는 재료가 온도 혹은 전기화학적 구배가 있는 경우에 발생하는 전자의 흐름과 관련되며, TEP는 재료의 형태와 무관하고 재료의 고유특성, 즉 전자구조에만 의존한

다.[12] 전기전류(j), 열전류(Q), 온도구배($\partial T/\partial x$)를 포함하는 단위면적의 막대가 전기장($\overline{E}$)에 놓여 있다면, 단위부피, 단위시간당 막대의 에너지는

$$U=\overline{E}_j-\frac{\partial Q}{\partial x}$$

로 나타낼 수 있으며, 전기와 열전류는 다음과 같다.

$$j=ne\vec{v}_x,\ Q=nE\vec{v}_x \qquad ⑥$$

여기서 $\vec{v}_x$는 온도구배가 존재하는 경우의 전자속도, e는 전하, n은 전자의 수이며, 이러한 경우에 Fermi 에너지(E_F)에 근접한 좁은 에너지 범위에서의 ATP는 열과 전류의 흐름이 Fermi 함수에 미치는 영향을 고려하여 다음과 같은 Mott 관계식으로[13,14] 표현할 수 있다.

$$S\simeq\frac{\pi^2}{3}\frac{k_B^2T}{e}\frac{\partial}{\partial E}[\ln\ \sigma(E)]_{E=F_r} \qquad (1)$$

여기서 k_B는 Boltzmann 상수, $\sigma(E)$는 전기전도도이다. Debye 온도 이상에서는 $E\simeq E_F$이므로 $\sigma(E)=const.\times E^x$로 나타낼 수 있으며, 따라서 천이금속의 경우에 식(1)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.[14]

$$S\simeq-\frac{\pi^2}{2}\frac{k_B^2T}{e(E-E_F)}\ (\mu V/℃)$$

이러한 금속의 ATP는 전자와 음량자 및 그들의 산란중심 사이의 상호작용 결과이며, 일반적으로 ATP는 산란 중심의 무질서한 분포에 기인하는 전자확산과 관련된 항(S_d)과 음량자의 drag 항(S_g)의 합($S=S_g+S_d$)으로 구성된다. 전도전자가 평형상태에서 벗어난 음량자 분포와 상호작용하는 경우에는 음량자의 drag에 의한 TEP(S_g)가 발생하는데, 이는 저온에서 매우 중요하며 재료의 Debye 온도의 1/5 근처에서 최대값을 가진다. 음량자의 drag 효과는 음량자와 전하 사이의 상호작용에 의존하는데 상온 이상에서는 음량자와 음량자 사이의 상호작용이 주로 일어날 뿐, 전하와 음량자 사이의 상호작용은 매우 미미하다. 따라서, 매우 약한 격자 진동에 기인한 음량자와 음량자 사이의 약한 상호작용 때문에 음량자의 drag 효과를 무시할 수 없는 저온과는 달리 상온에서는 음량자의 drag 효과를 무시할 수 있기 때문에 S_g는 거의 소멸하여 $S\simeq S_d$로 나타낼 수 있다.[13] 본 연구에서는 TEP를 상온에서 측정하였기 때문에 TEP는 주로 확산과 관련된 항으로 나타낼 수 있으며, 따라서 이론적 분석은 S_d와 관련된 것이다.

0.1at.%의 Nb을 첨가한 Fig. 3을 살펴보면, 640℃부터 TEP가 급격하게 감소하기 시작하여 700℃ 이후에는 거의 포화되었다. TEP의 급격한 감소가 시작된 640℃에서는 결정립 내부에 석출물이 다량으로 관찰되었으나, TEP의 포화가 시작된 700℃에서는 결정립 내부에서 석출물을 관찰할 수 없었으며, 760℃의 경우도 마찬가지였다. Borrelly의 보고에[7] 의하면, 합금원소 Fe의 농도가 증가할수록 Zircaloy-4의 TEP가 지속적으로 감소하며, 합금원소가 모두 고용된 α 영역, 즉 용질의 농도변화가 없는 구간에서는 TEP의 포화가 발생한다. 따라서, 본 연구에서 관찰한 700℃ 이전에서의 TEP 감소는 합금원소의 기지상 내부로의 용해에 기인한 것으로 생각된다.

Rigid Band 모델이[15] 적용되는 묽은 용액에서는 용액의 조성이 변하면 전자/원자 비에 영향을 미치기 때문에 Fermi 준위가 변화한다. 따라서, Fermi 준위의 함수인 전기전도도 $\sigma_e(E_F)$는 조성함수인 전기전도도 $\sigma_e(C)$에 비례하며, S가 Fermi 준위에 민감하기 때문에 Mott 관계식은

$$S\simeq A\times\frac{\partial}{\partial E}[\ln\ \sigma_e(C)]_{E=F_r}$$

로 나타낼 수 있으며, $\sigma_e(C)\propto 1/\rho_e(C)$이므로

$$S\simeq B\times\rho_a(C)\frac{d\sigma_e(C)}{dC}$$

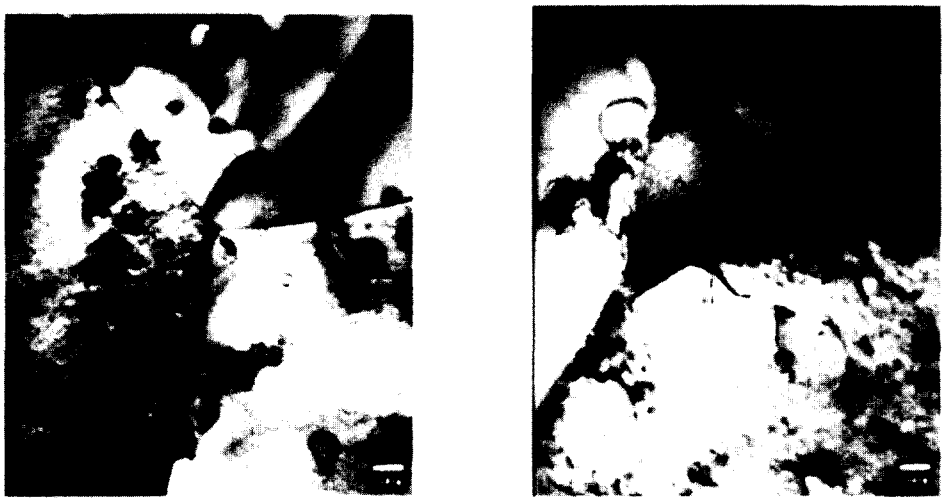
이다. 따라서 전기전도도 혹은 전기저항을 이용하면 ATP 근사치의 추정이 가능하다.[14]

합금원소를 첨가함에 따라 $\rho_e(C)$는 증가하므로 $d\sigma_e(C)/dC$와 S는 음의 값으로 절대값이 커진다. 귀금속의 경우에 귀금속 합금원소를 첨가하는 경우에는 원자와 전자의 비가 변하지 않기 때문에 band 모양의 변화가 크지 않고, $\rho_e(C)$ $[d\sigma_e(C)/dC]$에서 저항변화가 작기 때문에 S의 변화도 작다. 여러 개의 가전자를 갖는 합금원소를 첨가하는 경우에는 Fermi 준위가 증가하고, E_F도 증가하기 때문에 ATP는 감소한다.

일반금속의 경우에는 일반금속을 첨가하면 용매보다 용질의 전자의 수가 작은 경우에는 E_F가 감소하여 ATP가 증가하고, 용매보다 전자의 수가 많은 경우에는 E_F가 증가하여 ATP는 감소한다. 천이금속을 첨가하는 경우에는 용매의 s, p 궤도의 전자에 d 궤도를 제공하기 때문에 E_F가 감소하여 ATP가 증가한다.

천이금속에 일반금속을 용질원자로 첨가하는 경우에는 일반금속인 용질원자의 가전자가 d-준위 궤도를 차지하므로 $(E_\sigma-E_F)$가 감소하여 음의 값인 ATP는 절대값이 증가한다. d-궤도가 많이 비어있는 천이금속을 용질원자로 첨가하는 경우에는 s-d 준위를 공유하기 때문에 $(E_\sigma-E_F)$가 증가하여 비교적 작으면서 음의 값인 ATP는 절대값이 감소한다. d-궤도가 대부분 채워져 있는 천이금속을 용질원자로 첨가하는 경우에는 용매원자에 비해 사용가능한 d-궤도가 적은 용질원자가 $(E_\sigma-E_F)$를 감소시켜 비교적 큰 음의 값인 ATP는 절대값이 증가하며, 반대로 용매원자에 비해 사용가능한 d-궤도가 많은 경우에는 $(E_\sigma-E_F)$가 증가하여 비교적 작으면서 양의 값인 ATP의 절대값은 증가한다.[14]

일반적으로 천이금속인 Zr에 천이금속인 Nb이나 Fe을 첨가하는 경우에는 Nb이나 Fe의 사용가능한 d-궤도가 Zr에 비해 적기 때문에 합금의 $(E_\sigma-E_F)$가 감소하여 Zr 합금의 TEP 값이 (-)쪽으로 감소하는 경향을 갖는다. 따라서,



(a) (b)

Fig. 6. TEM micrographs of Zr-0.8Sn-0.2Nb alloy qeunched from (a) 640℃ and (b) 760℃.

본 연구와 Zircaloy-4의 Fe의 고용도에 관한 Borrelly의 연구에서[7] 균질화 처리온도의 증가에 따라 고용된 합금원소의 양이 증가하고, 이에 따라 TEP가 감소한 것은 (E_0-E_F)의 감소에 기인한 것으로 생각된다. 석출물이 사라진 이후에 발생하는 TEP의 포화영역은 TEP에 기여하는 합금원소가 모두 고용되어 합금원소가 TEP에 미치는 영향이 없기 때문으로 보인다.

760℃ 이후에서는 TEP의 재감소가 발생하는데, 640℃와 760℃에서 급냉시킨 시편을 TEM으로 관찰한 결과인 Fig. 6을 살펴보면 결정립 경계에서 640℃의 균질화 처리온도에서는 보이지 않았던 새로운 형태의 제2상을 관찰할 수 있었으며, 따라서 이러한 감소는 합금의 상변화에 기인한 것으로 생각된다. 결정립 경계에 존재하는 제2상은 β상이 급냉하면서 α상으로 변태한 것으로 보인다.

Fig. 4에 나타낸 Nb을 0.3at.% 첨가한 SN-3의 경우에는 670℃부터 TEP가 급격하게 감소하기 시작하여 730℃에서 포화되었다가 760℃ 이후부터 다시 감소하는 경향을 나타내었으며, Nb의 함량이 0.1at.%인 SN-1과는 달리 700℃의 균질화 처리온도까지 결정립 내부에 석출물이 존재함을 광학현미경으로 관찰할 수 있었다. 그러나, 이 합금에서도 역시 760℃부터 TEP의 재감소가 관찰되었는데, 이는 앞서와 마찬가지로 새로운 상이 형성되기 시작했기 때문으로 생각된다. 한편, SN-1의 TEP의 감소 후에 나타나는 포화영역이 SN-3에 비해 작은 이유는 합금원소의 첨가량이 작기 때문에 α-영역 내에서 결정립 내에 고용될 수 있는 용질의 양이 작기 때문이다. Fig. 5의 Nb을 0.8at.% 첨가한 SN-8의 경우에도 670℃부터 TEP가 급격하게 감소하였으나, 포화영역이 거의 나타나지 않고 지속적으로 감소하는 경향을 보였다. 이 경우에는 결정립 내부의 석출물은 거의 관찰할 수 없는 반면에 다량의 제2상이 결정립 경계에서 형성되었으며, 이러한 제2상은 온도가 증가함에 따라 분율이 감소하였고 760℃ 근처에서 거의 사라짐을 알 수 있다. SN-8의 경우에 포화영역이 나타나지 않는 이유는 이러한 합금조성에서는 미세조직이 α+ppt.→ α→ α+β 영역으로 이동하는 것이 아니라 α+ppt.→ α+β 영역으로 이동하기 때문인 것으로 판단된다. 따라서, 합금원소가 완전히 결정립 내부에 고용되어 나타나는 TEP의 포화영역이 거의 나타나지 않으며, β 영역으로의 진입에 따른 TEP 감소가 나타나는 것으로 보인다.

이상에서 얻은 균질화 처리 온도에 따른 TEP의 거동을 살펴보면, 600℃ 근처에서 결정립 내부에 고용된 Nb의 첨가량이 동일함에도 TEP의 범위가 다소 차이가 나는 것은 시편에 불가피하게 포함된 미량의 불순물 때문인 것으로 생각된다. 따라서, TEP의 거동에 미치는 합금원소 Nb만의 영향을 고려하기 위하여 합금원소들이 완전하게 석출이 발생되도록 550℃에서 12시간 동안 장시간 열처리한 시편의 TEP를 측정하고 $\delta S_{Nb}=\Delta S_T-\Delta S_{550}$의 관계를 이용하여 각 합금에서의 TEP 변화를 규격화(normalizing)하였으며, 이를 Fig. 7에 나타내었다.

다소의 오차가 존재하지만, 600℃의 균질화 처리온도 근처에서는 TEP의 범위가 대부분 중첩되었으며, 670℃ 이후에 TEP의 급격한 감소를 관찰할 수 있다. 700℃ 이후에는 합금원소의 첨가량에 따라 TEP가 포화되는 영역이 나타났으며, 이후에 다시 감소하는 영역이 나타났다. 본 연구에서 관찰한 Zr-0.8Sn-xNb 합금의 TEP 측정결과를 살펴보면, 730℃ 이하의 온도에서는 열처리 온도가 증가함에 따라 전반적으로 TEP 값이 감소하는 것으로 볼 수 있으며, 이는 앞서 설명한 Nb 첨가의 효과로 생각된다. 한편, α 영역에 도달하는 균질화 처리온도에서의 합금원소의 첨가량이 동일한 온도에서 합금원소가 결정립 내부에 최대로 고용이 가능한 고용한도로 생각할 수 있다. SN-2는 700℃부터, SN-3는 700℃~730℃ 사이에서, SN-5는 730℃부터 TEP의 급격한 감소가 둔화되는 것을 Fig. 7로부터 확인할 수 있었으며, TEP 거동에 근거한 고용한도는 700℃에서 약 0.23at.%, 약 710℃에서 0.33at.%, 그리고 730℃에서는 0.51at.%이었다.

Table 2. Content of Nb, β_{Nb} and δS_{Nb} of Zr-0.8Sn-xNb.

ITEM \ Alloy	SN-2	SN-3	SN-5
Content of Nb($ppm \cdot at.\%$)	230000	330000	510000
$\beta_{Nb}(\mu V/K \cdot ppm \cdot at.\%)$	-2.80870×10^{-6}	-2.35354×10^{-6}	-2.30686×10^{-6}
$\delta S_{Nb}(\mu V/K)$	-0.6460	-0.7767	-1.1765
Temperature(K)	973	983	1003

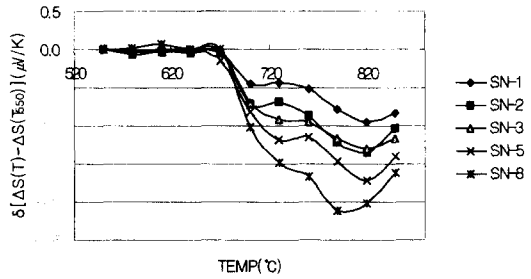


Fig. 7. $\delta[\Delta S(T)-\Delta S(T_{(550℃)})]$ versus homogenization temperature for Zr-0.8Sn-xNb alloys.

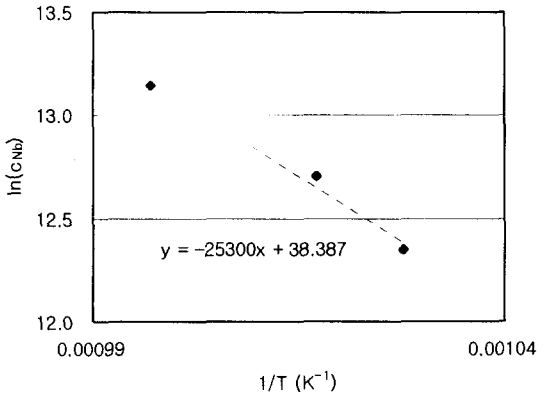


Fig. 8. Nb Concentration with homogenization temperature at saturation of TEP for Zr-0.8SN-xNb.

$\sigma_t(C) \propto 1/\rho_t(C)$ 이므로 식 (1)은

$$S \simeq \frac{\pi^2}{3}\frac{k_B^2 T}{e}\frac{\partial}{\partial E}[\ln\ \sigma(E)]_{E=F_t}$$

로 나타낼 수 있으며, ρ_t가 순수한 용매금속의 이상적인 저항, ρ_i가 불순문에 의한 전도전자 산란에 기여하는 저항 성분이라면 $\rho=\rho_t+\rho_i$의 관계를 갖는 Matthiessen 법칙이 유효한 묽은 용액에서는

$$S \simeq \frac{\pi^2}{3}\frac{k_B^2 T}{e}\left[\frac{\partial \ln(\rho_t+\rho_i)}{\partial E}\right]_{E=F_t}$$

이다. 위의 식을 간단하게 나타낸 Gorter-Nordheim 관계식은[14] 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$S \simeq S^t + \frac{\rho_i}{\rho}(S^i - S^t)$$

S, S_0는 합금과 순수한 Zr의 ATP이고, α_{Nb}, α_i, ΔS_{Nb}, ΔS_i는 각각 첨가한 Nb과 기타 불순물의 비저항과 농도라면, Gorter-Nordheim 관계식으로부터

$$S - S_0 = \frac{(\alpha_{Nb}C_{Nb}\Delta S_{Nb} + \Sigma\alpha_i C_i \Delta S_i)}{\rho} \qquad (2)$$

의 관계식을 얻을 수 있다.[13] 이러한 관계로부터 고용체 내의 합금원소의 농도 변화에 따른 TEP 변화를 분석하기 위하여 ① Nb 이외의 불순물은 고용된 상태로 남아 있기 때문에 $\Sigma\alpha_i C_i \Delta S_i$는 상수, ② 불순물 농도가 매우 작고 첨가원소의 함량변화가 작기 때문에 $\rho=\rho_0+\alpha_{Nb}C_{Nb}+\Sigma\alpha_i C_i$는 순수한 Zr의 저항인 ρ_0에 근접한 상수라고 가정하면, $C_{Nb}=0$인 경우에 식 (2)는 다음과 같다.

$$S_1 - S_0 = \frac{\Sigma\alpha_i C_i \Delta S_i}{\rho_0}$$

여기서 S_1는 첨가원소가 완전하게 석출된 합금의 ATP이며, 석출물의 부피분율이 매우 작기 때문에 TEP에 미치는 효과를 무시할 수 있다. $C_{Nb}=0$에서의 TEP는 ΔS_1, 순수한 Zr의 TEP는 ΔS_0로 놓으면 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$(\Delta S - \Delta S_0) - (\Delta S_1 - \Delta S_0) = \Delta S - \Delta S_1 =$$
$$\delta S_{Nb} = \frac{\Sigma\alpha_{Nb}C_{Nb}\Delta S_{Nb}}{\rho_0}$$

또는

$$\delta S_{Nb} = \beta_{Nb}C_{Nb} \quad (\text{여기서 } \beta_{Nb} = \frac{\alpha_{Nb}\Delta S_{Nb}}{\rho_0}) \qquad (3)$$

윗 식으로부터 Gorter-Nordheim 규칙의 근사치는 TEP의 확산성분이 대부분인 경우에만 유효하다는 것을 알 수 있다. 앞서의 TEP 측정결과로부터 Nb의 고용한도를 700℃에서 약 0.23at.%, 약 710℃에서 0.33at.%, 그리고 730℃에서는 0.51at.%이라면 Table 2에 나타낸 것과 같이 δS_{Nb}, β_{Nb} 등을 계산할 수 있으며, β_{Nb}의 평균값은 $-2.4897\times10^{-6}(\mu V/K \cdot ppm \cdot at.\%)$이다.

한편, β_{Nb}의 평균값 및 TEP와 온도와의 관계가 $\delta S_{Nb}=f(T)$인 Fig. 7로부터 고용도 C_{Nb}을 다음과 같이 온도의 함수로 표현할 수 있다. Table 2의 데이터를 기본으로 온도의 역수와 지수함수로 나타낸 농도와의 관계는 Fig. 8에 나타낸 것과 같이 직선의 관계를 갖는다. 따라서 식 (3)에서 $\delta S_{Nb}/\beta_{Nb}=C_{Nb}$이므로 Fig. 8에 나타낸 곡선은

$$\ln\left(\frac{\delta S_{Nb}}{\beta_{Nb}}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right) = \ln(C_{Nb})$$

로 표현할 수 있으면, 온도에 따른 농도의 변화는 다음과 같이 Arrhenius 법칙으로 나타낼 수 있으며,

$$C_{Nb} = C_0 e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)}$$

상수인 C_0와 E/R은 Fig. 8로부터 얻을 수 있으며, 각각 $4.69097 \times 1016 ppm \cdot at.\%$, 25300K이다. 결과적으로 β 상이 형성되기 전까지의 Zr-0.8Sn 합금에 대한 Nb의 고용도는 다음과 같은 관계식으로 표현할 수 있다.

$$C_{Nb} = 4.69097 \times 10^{16} \times e^{\left(-25300 \times \frac{1}{T}\right)} (ppm \cdot at.\%)$$

따라서, eutectoid 온도가 730℃라면 Zr 내의 Nb의 고용한도는 위의 식으로부터 추론하면 다음과 같다.

$$c_L = 0.52\ at.\%$$

위의 결과에 따르면 600℃에서 Zr-0.8Sn 합금에 대한 Nb 고용도는 약 0.01015at.%, 700℃에서는 약 0.238504at%이었다. 이러한 고용한도는 Zr-Nb 2원계 합금에서 공석온도에서의 Nb 고용도인 ~0.6at.%에[16] 비해 다소 감소하였는데, 이는 Sn의 영향에 기인한 것으로 보인다.

4. 결 론

Nb 첨가에 따른 Zr-0.8Sn 합금의 TEP 거동 및 이를 이용하여 Nb의 고용도를 분석한 본 연구의 결과는 다음과 같다.

1) 균질화 처리온도가 증가할수록 Zr-0.8Sn 합금의 TEP는 감소하는 경향을 보였으며, 이는 기지 내에 고용된 Nb 함량의 증가하고 고용된 Nb은 합금의 Fermi 준위에 영향을 미치기 때문으로 생각된다.

2) 균질화 처리온도가 증가하면서 대부분의 Zr 합금에서 TEP의 포화영역이 나타났으며, 이는 TEP에 영향을 미치는 고용된 합금원소의 양이 변화가 없기 때문이다.

3) TEP의 포화영역이 나타나기 시작하는 균질화 처리온도가 첨가된 Nb이 Zr-0.8Sn 합금에 모두 고용되는 시점이며, 이를 토대로 온도에 따른 Zr-0.8Sn 합금의 Nb 고용도를

$$C_{Nb} = 4.69097 \times 10^{16} \times e^{\left(-25300 \times \frac{1}{T}\right)} (ppm \cdot at.\%)$$

로 나타낼 수 있다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Kubo, Y. Wakashima, H. Imahashi and M. Nagai : *Journal of Nuclear Materials,* **132** (1985) 126.
2. W.J.S. Yang and R.B. Adamson : *Zirconium in the Nuclear Industry* : Eight Int. Symp., ASTM STP 1023 (1989) 451.
3. K.U. Huang : J. Nucl. Mater., **136** (1985) 16.
4. P. Chemelle, D.B. Knorr, J.B. Van der Sande and R.M. Pelloux : *Journal of Nuclear Materials,* **113** (1983) 58.
5. K. Loif, R. Borrelly and P. Merle : *Journal of Nuclear Materials.,* **210** (1994) 84.
6. A. Miquet and D. Charquet : *Journal of Nuclear Materials,* **105** (1982) 132.
7. R. Borrelly, P. Merle and L. Adami : *Journal of Nuclear Materials,* **170** (1990) 147.
8. K. Loucif, T. Borrelly and P. Merle : *Journal of Nuclear Materials,* **189** (1992) 34.
9. A. Peruzzi : *Journal of Nuclear Materials,* **186** (1992) 82.
10. A. D. Pelton, L. Leibowitz and R. Blomquist : *Journal of Nuclear Materials,* **201** (1993) 218.
11. K. Loucif, P. Merle and R. Borrelly : *Journal of Nuclear Materials,* **202** (1993) 193.
12. Ney Jose Luiggi : *Metallurgical and Mmaterials Transactions B,* (1997) 125.
13. F. J. Blatt, P. A. Schroeder, C. L. Foiles and D. Greig : *Thermoelectric Power of Metals,* (1976).
14. D. D. Pollock : *Physics of Engineering Materials,* (1990) 329.
15. P. L. Rossiter, L : *The electrical resistivity of metals and alloys,* (1987) 134, 300.
16. T. B. Massalki : *Binary Alloy Phase Diagrams,* Vol. 3, (ASM. Ohio. 1986) 2788.