

Zr의 부식특성에 미치는 Si의 영향

전치중 · 김희석 · 김용덕* · 홍현선 · 김선진 · 이경섭

한양대학교 공과대학 재료금속공학부

*한국전력연구원

Effect of Silicon on the Corrosion Characteristics of Zirconium

Chi Jung Jeon, Hee Suk Kim, Yong Deog Kim*, Hyun Seon Hong, Seon Jin Kim and Kyung Sub Lee

School of Material and Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

*KEPRI

(1998년 2월 25일 받음, 1998년 4월 6일 최종수정본 받음)

초 록 Zr-Si의 2원계 합금에서 Si함량 변화가 Zr의 부식특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 Si 함량을 0.01-0.1wt.%로 조절하여 Zr-Si 2원계 합금을 제조하고 360°C, 2660psi 물 분위기의 autoclave에서 100일동안 부식 실험을 수행하였다. 0.01wt.% , 0.05wt.%의 Si 첨가에서는 검은색의 균일한 산화막이 생성되었고, 부식속도의 천이는 발생하지 않았다. 그러나, 0.1wt.%에서는 흰색의 산화막이 생성되었고, 70일에서 부식속도 천이가 발생하였다. Si 함량이 0.01에서 0.1wt.%로 증가할수록 무게증가량은 증가하는 경향을 보였다. Si 첨가량 변화에 따라 산화막구조의 변화는 나타나지 않았지만, 산화막의 전기적 성질에 많은 영향을 주었다. Zr-Si 2원계 합금에서 Si은 tetragonal 구조의 Zr_3Si 로 석출되었으며, Si 함량이 증가할수록 석출물의 크기와 부피분율이 증가하였고, 석출물의 크기와 부피분율 증가에 따라 석출물의 short-circuit 효과 때문에 무게증가량이 증가하는 경향을 보였다.

Abstract Zr-Si binary alloys containing 0.01 to 0.1wt.%Si were prepared to investigate the effect of Si on the corrosion behavior of Zr. Corrosion test was performed in pure water at 360°C under a pressure of 2660psi for 100days. The alloys containing 0.01wt.% and 0.05wt.%Si had the black and uniform oxide film and didn't show the transition of corrosion rate. However, the alloys containing 0.1wt.%Si had white oxide film and showed the transition of corrosion rate at 70 days corrosion test. The weight gain increased with the increasing Si content from 0.01 to 0.1wt.%. The variation of Si contents had no effect on changing the oxide structure but had significant effect on the electrical resistivity of oxide. The electrical resistivity decreased with increasing Si content. The fraction of precipitates in the Zr-Si binary alloys, identified as tetragonal Zr_3Si , increased with increasing Si content. The increase of the volume fraction of precipitates is thought to be responsible for the increase of weight gain due to short circuit effect of precipitate.

1. 서 론

Zr 합금은 낮은 중성자 흡수성과 우수한 내식성 및 적절한 기계적 특성 때문에 오랫동안 원자로 핵연료 피복관 재료로 사용되어 오고 있다. 일반 PWR (Pressured Water Reactor)에서 보통 3.3% U^{235} 농축 연료를 사용하여 33Mwd/Kg 정도로 운전되던 것이 자원의 효율적 이용과 경제성 향상 측면에서 1990년 중반 이후에는 60Mwd/Kg 이상의 고연소 (high burn-up)가 가능하도록 하고, 장주기 운전 및 가동 온도의 상승 등으로 변화됨에 따라 피복관의 부식증가와 기계적 특성의 저하가 예상되고 있다. 기존의 1차 냉각재에 적용되고 있는 pH 6.9를 최고 pH 7.4까지 높이는 고 pH 운전으로부터 방사선량을 줄일 수 있는 효과를 기대할 수 있으나, 이 경우 운전시 노심내 핵연료 피복관의 부식 가속이 우려된다.

이와 같이 원자로의 고 pH 운전, 고연소도 운전과 장주기 가동이 핵연료 피복관의 부식에 치명적인 영향을 끼치기 때문에 부식 저항성을 향상시키기 위한 기술개발이 원전 선

진국을 중심으로 대대적으로 이루어지고 있는 상황이다. 미국의 Westinghouse사는 기존의 Zircaloy-4 합금에 Nb를 첨가하여 ZIRLO (Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe) 합금을 개발하였는데, 내식성이 매우 우수한 것으로 보고된바 있다.¹⁾ 독일의 KWU에서 개발한 Duplex 피복관은 피복관 내면에는 기존의 Zircaloy-4 합금을 사용하고 외부측 (두께의 10%)에는 내식성을 향상시킬 수 있는 다른 합금을 사용한 것으로 현재 상용 원자로에서 시험 연소 중이다.²⁾ 일본에서는 Mitsubishi사를 중심으로 Sn을 줄이고 Nb를 약간 첨가한 VAZ (Zr-0.5Sn-0.1Nb-0.2Fe-0.1Cr) 합금이 개발가능성이 있는 것으로 평가되어 이 합금에 대하여 연구가 진행 중이며,³⁾ 프랑스에서는 Sn과 Nb를 제거하고 V를 첨가한 Zr-0.25Fe-0.25V 합금에 대해 연구를 하고 있다.⁴⁾ 러시아에서는 Zr-1Nb합금을 핵연료 피복관으로 사용하여 왔으나 최근에는 Nb와 Sn이 혼합된 Zr-1Sn-1Nb-0.5Fe합금을 개발하여 현재 상용로에 사용 여부를 검토 중에 있다.⁵⁾ 그러나 현재 개발중인 합금들은 첨가원소의 중성자효과, 가격, 내식성에 유해함 등을 고려하여 Sn, Fe, Cr, V, Nb 등

의 합금원소를 조절하는데 국한되어 있다. 따라서 기존의 Zircaloy-4에 비해 특정한 성능면에서는 개선되었으나, 아직까지는 모든 조건을 만족시키는 재료는 개발되지 않아 신합금의 첨가원소로 Ir, Ru, Rh 등과 같은 aliovalent 원소에 대한 연구도 진행되고 있으며, 내식성 향상을 위해 Sn 함량을 줄이고 이로 인한 강도 저하를 보완하기 위해 산소를 첨가한 modified Zircaloy-4 합금개발에 대한 연구도 진행되고 있다.⁶⁾ Zr 합금에서 Si 첨가가 부식에 미치는 영향을 조사한 바에 의하면, PWR 조건의 경우 Zircaloy-4에 Si 이 50ppm 첨가될 경우 내식성이 증가한다고 보고되고 있으며,⁷⁾ BWR (Boiling Water Reactor) 조건의 경우에서도 100ppm까지 Si를 첨가함에 따라 내식성이 증가하는 것으로 보고되고 있으나,⁸⁾ Si이 Zircaloy의 내식성 향상에 미치는 영향의 원인에 대한 구체적인 연구는 아직 이루어지고 있지 않은 상태이다. 따라서, 본 연구에서는 현재 핵연료 피복관으로 사용되고 있는 Zircaloy-4를 기본으로 한 합금에 Si를 첨가시킨 고내식성 핵연료 피복관 개발을 위한 전 단계 연구로서 Zr-Si의 2원계 합금에 대하여 Si의 함량을 0.01-0.1wt.%로 조절하여 제조한 후 Si 함량에 따른 미세구조 관찰, 석출물 분석, 부식량, 산화막 구조 분석과 A-C Impedance 측정등을 통하여 Zr의 부식특성에 미치는 Si 첨가의 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

시편제작

부식 시험에 사용된 재료는 순수 Zr과 2원계 Zr-0.01wt.%Si, Zr-0.05wt.%Si, Zr-0.1wt.%Si의 3종류의 Zr 합금이다. Si 함량이 0.1wt.% 이상 첨가되는 경우 시편의 제조공정상 crack이 발생하는등 취약점을 나타내어 제외하였다. 그림 1에 합금의 용해, 가공, 열처리 공정을 나타내었다.

Zr-Si 2원계 합금은 Teledyne Wahchang사의 reactor grade sheet-type Zr과 고순도 Si를 이용하여 진공도 10⁻⁴ torr Arc 용해로에서 100g 의 button type으로 제조하였으며, 1010°C 공기 중에서 20분간 예열한 후 β온도 구역에서 주조 조직의 결함 제거를 위해 단조를 실시하여 시편의 두께를 10mm에서 7.2mm로 감소시켰다. 단조된 시편의 석출물을 균일하게 분포시키기 위해 1010°C, Ar gas 분위기중에서 30분간 가열한 후 수냉하는 β-quenching을 실시하였으며, 열간 압연에 앞서 수냉에 의하여 경화된 조직을 연화시키기 위하여 α온도 영역인 720°C에서 90분간 예열 처리하였다. 예열 처리는 산소가 재료내로 침투되어 취화되는 것을 방지하기 위하여 Ar분위기로에서 실시하였다. 예열 처리 후 열간 압연을 실시하여 시편의 두께를 7.2mm에서 약 5.2mm로 줄였다. 열간압연 판재에 대해서는 두 차례의 냉간압연을 실시하였는데, 냉간압연시 균열의 생성을 억제하기 위하여 냉간압연에 앞서 650°C Ar분위기에 3시간 중간 소둔을 각각 실시하였다. 1차 냉간 압연으로 시편의 두께를 5.2mm에서 약 3.2mm로 줄이고, 2차 냉간 압연을 행하여 시편의 최종 두께를 약 1.3mm로

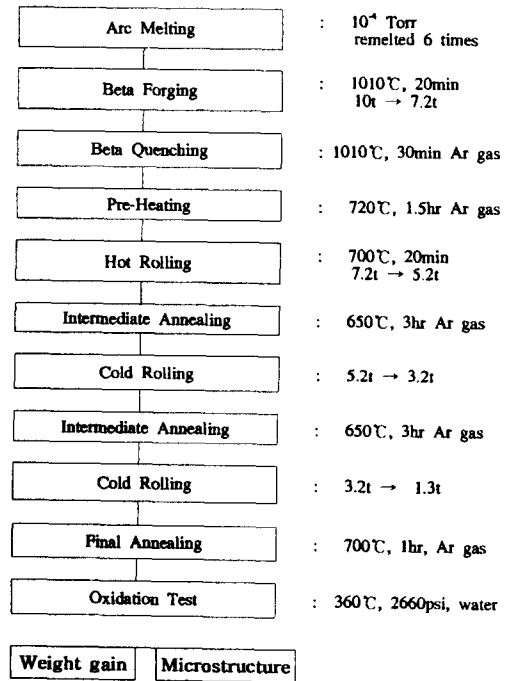


Fig. 1. Flow chart of the experimental procedure

줄인 다음 700°C, Ar분위기에 1시간 소둔하여 재결정 조직의 부식 시편을 제조하였다.

조직관찰

최종 열처리 조직은 재료의 특성에 직접적인 영향을 줄 수 있기 때문에 본 연구에서는 미세조직 관찰은 냉간 압연 후 700°C에서 1시간 열처리한 시편에 대하여 HF(10%) + HNO₃(45%) + H₂O(45%)의 혼합 용액으로 부식시킨 후 편광 현미경으로 관찰하였다.

또한, 석출물의 종류와 크기 및 분포를 조사하기 위해 SEM 및 TEM 관찰 실시하였다. SEM 시편은 HF(5%) + HNO₃(45%) + H₂O(50%)의 혼합용액에 부식시킨 후 관찰하였으며, TEM 관찰용 시편은 먼저 두께 30μm까지 기계적으로 연마하여 3mm disc로 만든 후 ethanol(80%)과 perchloric acid(20%)의 혼합 용액을 사용하여 -40°C, 37V의 조건으로 jet 연마한 박막시편을 준비하였다.

Autoclave 부식시험

최종 열처리 시편을 1×10×25mm 크기로 가공하여 부식 시험용 시편으로 사용하였으며, 표면조건을 동일하게 하기 위하여 #2000 SiC paper로 연마한 다음 아세톤과 증류수로 초음파 세척을 행하였다. 세척 후 건조된 시편의 무게를 측정하여 초기 무게로 사용하였다.

고온, 고압 분위기에서의 부식 시험을 위하여 SUS 304 재질의 mini-autoclave를 제작하였다. 부식 시험은 ASTM G-2방법에 따라 360°C, 2660psi의 고온 고압의 물 분위기에서 실험을 행하였다.⁹⁾ Autoclave내의 압력 조절은 용기내의 온도가 360°C일 때 물의 밀도값을 이용하여 물의 양을 조절하므로써 2660psi를 유지하였으며, 10일 간격으로 시편을 꺼내어 부식에 따른 무게 증가량을 100일까지 측정하였다.

산화막특성 관찰

산화막의 결정구조를 조사하기 위하여 50일 동안 부식시킨 시편에 대해 Raman 분석과 X-ray 분석을 실시하였으며, 산화막의 성장에 따른 결정구조의 변화의 관찰을 위해 100일 동안 부식시킨 시편에 대해 X-ray 분석을 실시하였다. Raman 분석은 200mW의 argon-laser source를 이용하여 488nm의 파장에서 실시하였으며 spectral range는 $100\text{-}500\text{cm}^{-1}$ 로 하였다. 산화막의 전기적 특성을 분석하기 위해 impedance 측정을 실시하였다. Impedance 측정에는 $1\text{mol H}_2\text{SO}_4$ 수용액에 위치한 counter electrode(Pt)와 reference electrode(Calomel) 사이에 분석시편을 위치시키고, frequency를 $10^{-3}\sim 5\times 10^3\text{Hz}$ 로 조절하여 측정하였다. 측정전에 시편을 안정화시키기 위해 12시간 이상 수용액내에 유지시켰다.

3. 결과 및 고찰

부식특성에 미치는 Si의 영향

그림 2는 각 조성의 시편에 대하여 100일까지 부식 시험 후 무게 증가량을 측정된 결과를 나타낸 것이다. Pure Zr, 0.01, 0.05wt.% Si 첨가 시편에서는 100일 동안의 부식 실험에서 부식속도의 천이 현상이 관찰되지 않았으나, 0.1wt.% Si 첨가 시편의 경우 70일에서 무게증가량이 급격히 증가하는 일종의 부식 속도 가속 현상이 발생하였다. 일반적으로 Zr합금을 500°C 이하에서 부식시킬 경우 초기 천이전 영역에서는 부식속도 상수값은 cubic rate law를 따르고, 천이 이후에는 linear rate law를 따르는 것으로 알려져 있는데¹⁰⁾ Si 함량에 따른 부식속도 상수값을 측정된 결과 Si첨가 합금도 일반적인 Zr 합금에서와 같은 rate law를 따르는 것으로 나타났다. 부식 시편의 표면을 관찰한 결과 모든 시편에서 노들 형태의 산화막이 관찰되지 않았다. Pure Zr, 0.01, 0.05wt.% Si 첨가 시편의 표면이 전체적으로 검은색의 균일한 산화막으로 이루어져 있는 반면, 0.1wt.% Si첨가 시편의 경우 흰색의 산화막이 생성되는 차이점을 보였다.

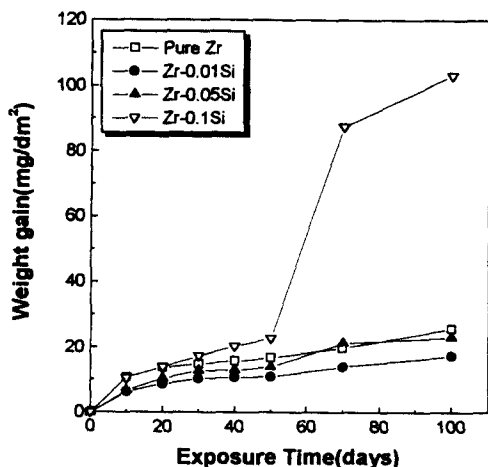


Fig. 2. Weight gain as a function of exposure time for Zr - Si alloys

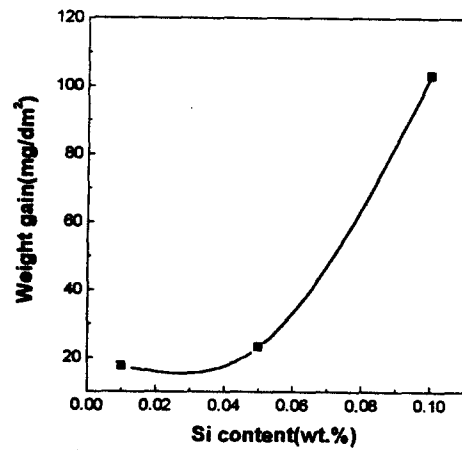


Fig. 3. Weight gain as a function of Si content for 100 days exposure

그림 3은 Si 첨가량의 변화에 따른 무게증가량의 변화를 나타낸 결과로서 100일간 부식시켜 얻어진 각 시편의 최종 무게증가량으로서 비교하였다. 그림에서 볼수 있듯이 Si 첨가량이 증가할수록 무게증가량이 증가하는 결과를 나타내었다. 즉 0.01wt.%에서는 17.57mg/dm^2 을, 0.05wt.%에서는 23.29mg/dm^2 , 0.1wt.%에서는 103.27mg/dm^2 을 나타내었다. Si 첨가량이 0.01, 0.05wt.% 인 경우 순수 Zr (25.95mg/dm^2) 보다 적은 무게증가량을 보였으며, Si 첨가량이 적은 0.01wt.%에서 0.05wt.%까지는 무게증가량의 변화가 많이 일어나지 않았지만, 0.05wt.% 이상 첨가에서는 Si 첨가량에 따라 무게증가량이 급격히 증가하는 경향을 보였다. 이러한 Si 함량에 따른 무게증가량의 변화는 Si 첨가로 인한 미세조직의 변화, 석출물의 크기와 부피분율의 변화, 산화막의 구조 변화 등의 영향으로 생각되어진다.

Si 첨가에 따른 미세 조직 변화

그림 4는 최종 열처리 시편의 조직사진이다. 최종 열처리 전 실시한 냉간압연의 영향으로 생성될 수 있는 연신된 입자들이 관찰되지 않았고, 모든 시편에서 등축상의 재결정된 형태의 조직이 관찰되었다. 그림 4에서 알수 있듯이 Si 함량이 증가할수록 결정립크기는 감소하였다. 이는 $\alpha\text{-Zr}$ 내 Si의 고용도가 매우 낮기 때문에 형성되는 석출물의 영향으로 해석될 수 있다. 즉, Si가 첨가되지 않은 pure Zr의 경우 결정립이 가장 크며, Si 첨가될수록 석출물이 많아지면서 결정립 성장이 억제되는 결과를 나타낸 것으로 해석된다. Al-Ti합금의 경우 Ti함량이 증가됨에 따라 결정립의 크기가 감소되어 부식반응이 가속된다고 보고되었다. 결정립의 크기가 감소함에 따라 산화막의 핵생성위치로 작용하는 결정립계의 면적이 넓어지고, 산화막의 결정립 크기가 감소하게 된다. 따라서 결정립내부를 통한 확산보다는 결정립계를 통한 확산이 보다 빠르게 일어나기 때문에 넓은 결정립계를 갖는 경우의 부식이 가속된다. 그러나 Zr합금의 경우 결정립크기가 무게증가량 변화에 미치는 영향에 대해서는 아직 보고된 바가 없으며, 본 연구에서도 Si 첨가에 따라 결정립크기 감소는 나타나지만, 첨가량이 많을수록 석출물의 크기, 부피분율 증가도 발생하기 때문에 결정립크기

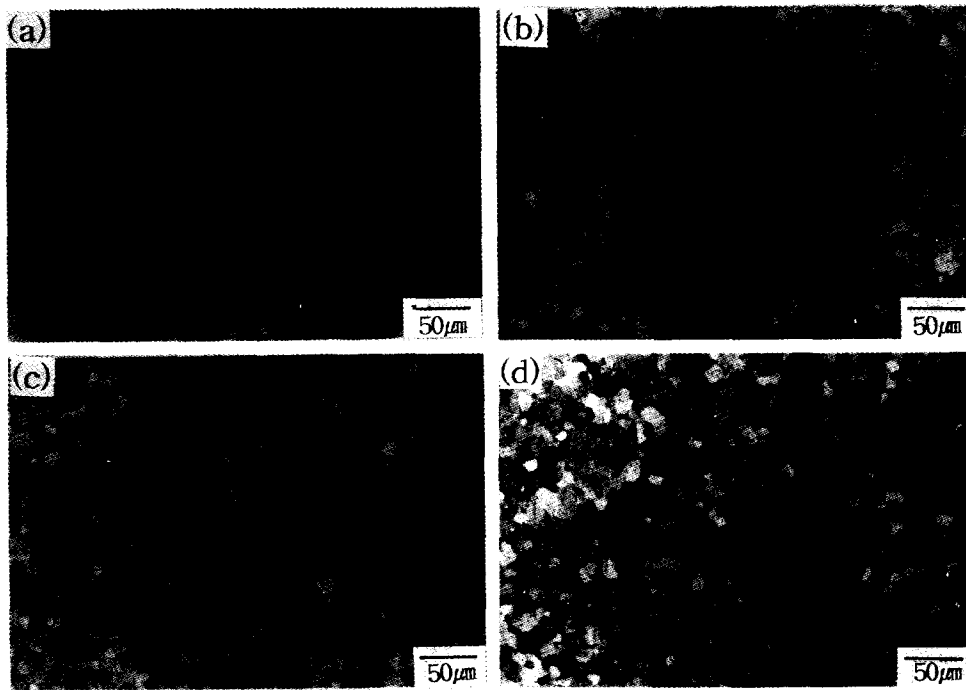


Fig. 4. Optical Microstructure of the Zr-Si specimens annealed for 1 hr at 700°C after cold rolling
(a) Pure Zr specimen (b) Zr-0.01wt.% Si specimen (c) Zr-0.05wt.% Si specimen (d) Zr-0.1wt.% Si specimen

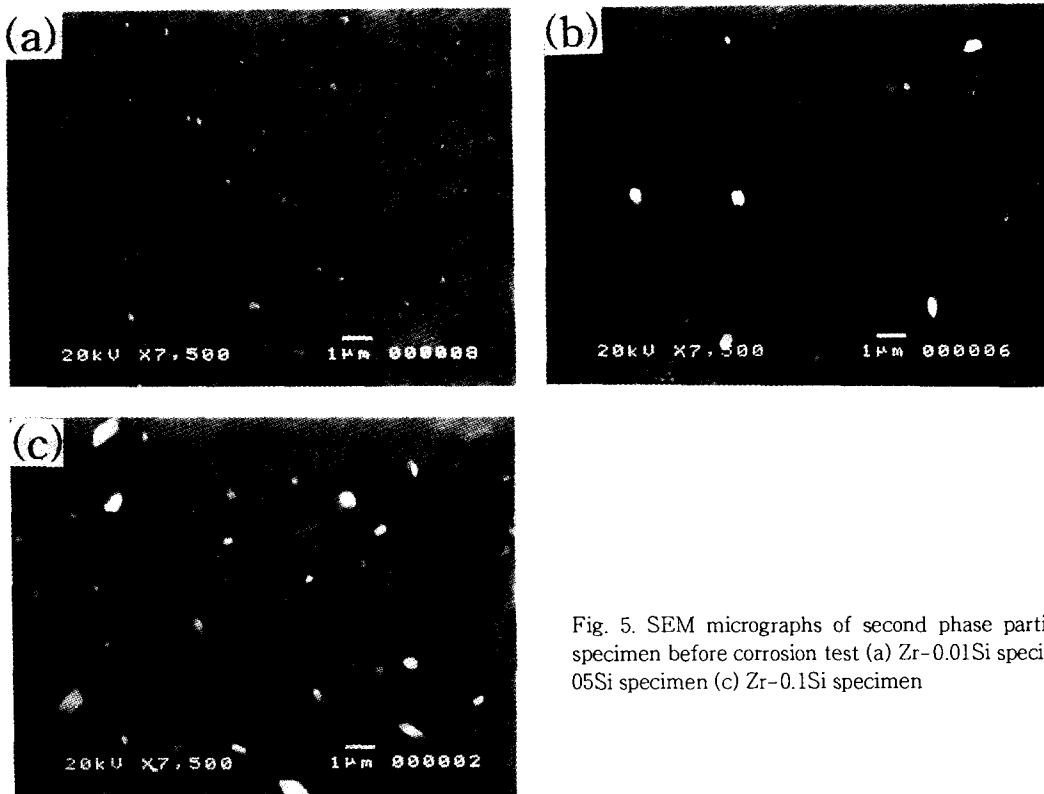


Fig. 5. SEM micrographs of second phase particles in Zr-Si specimen before corrosion test (a) Zr-0.01Si specimen (b) Zr-0.05Si specimen (c) Zr-0.1Si specimen

가 무게증가량 변화에 미치는 직접적인 영향은 알 수 없었다.

Zr-Si 합금에서의 석출물 특성

최종 열처리 시편의 석출물의 크기 및 분포를 조사하기 위하여 SEM과 TEM으로 시편을 관찰하였다. 그림 5는 각

합금의 석출물 분포를 보여주는 SEM 조직사진으로, 석출물들의 형태가 주로 구형과 사각형으로 이루어져 있다. 또한, 석출물들은 시편 전체에 고르게 분포하고 있음을 볼 수 있다. 이러한 석출물들의 형태와 성분을 알아보기 위하여 TEM과 EDS분석을 실시하였다. 그림 6에 석출물의 명시

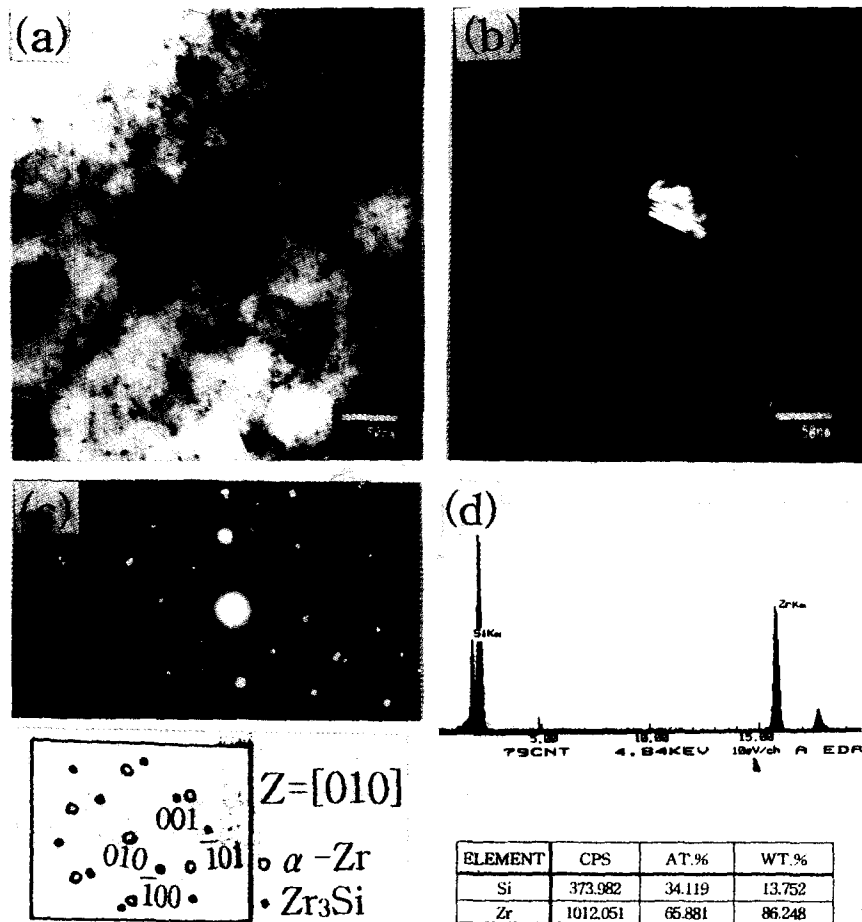


Fig. 6. TEM micrographs, SAD patterns and EDS spectra of Zr-Si alloys (a) Bright field image of round p.p.t. (b) Dark field image of round p.p.t. (c) SAD pattern of round p.p.t. (d) EDS spectra of second phase particle

야상, 암시야상, SAD 패턴과 석출물의 성분 분석 결과를 나타내었다. 석출물은 그림 6에서 보는 바와 같이 Zr, Si의 성분을 가지고 있었으며, Zr-Si의 이원계로 형성된 석출물임을 알 수 있었다. 그리고 석출물에 대한 SAD 패턴 분석 결과, 결정학적으로 tetragonal 구조의 Zr_3Si 형태의 석출물임을 알 수 있었다. 이와 같은 석출물에 대하여 image analyzer를 이용하여 평균 직경과 면적 분율을 구하였으며, 각 합금의 석출물 평균 크기와 면적분율을 표 1에 정리하였다. 석출물의 평균크기는 Si 함량이 0.01wt.%에서 0.1wt.%로 증가함에 따라 $0.12\mu m$ 에서 $0.38\mu m$ 로 증가하였으며, 석출물의 부피분율도 1.33%에서 3.99%로 증가하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 Zr 합금의 내식성과 석출물과는 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져 있는데,^{11~13)} 산

화막내의 석출물은 부식반응시 생성된 전자 이동의 path로 작용하여 short-circuit를 형성함으로써 석출물의 크기와 부피분율이 증가할수록 부식반응이 가속되어 무게증가량이 증가한다고 알려져 있다.¹²⁾ 그림 7은 산화막내의 석출물이 실제로 전자 이동의 path로 작용하였는지 여부를 확인하기 위해 Si함량에 따른 산화막의 impedance를 측정된 결과이다. 그림 7에 나타난 바와 같이 Si 첨가량이 증가할수록 전기 저항이 감소하는 경향을 보였다. 이는 Si 함량 증가로 인한 석출물의 분율 증가가 전자이동 path의 증가를 야기하여 전기 저항이 감소한 결과로 생각할수 있다. 일반적으로 산화막의 전기적 성질에 영향을 주는 요인은 산화막의 구조, 석출물, 미세공공, crack 등이 있는데,¹²⁾ crack의 경우 천이전 영역에서 전기 저항에 미치는 영향이 크지 않으며, 미세공공의 분포는 조성에 거의 무관하다고 알려져 있다.¹⁴⁾ 또 본 연구에서 50일 동안 부식시킨 시편에 대한 Raman분석 결과로부터 Si 첨가량 변화에 따라 산화막의 구조가 크게 변하지 않음을 알 수 있었다. 따라서, 본 연구에서 Si 함량이 0.01에서 0.1wt.%로 증가함에 따라 무게증가량이 증가한 것은 석출물의 크기와 부피분율이 증가함으로 인해, 전자의 이동이 용이하게 되어 부식이 가속되었기 때문인 것으로 사료된다.

Table 1. Particle size and area fraction of precipitates with varying Si content of Zr-Si alloy

Specimens	Particle size		Area fraction(%)
	Mean diameter (μm)	Max. diameter (μm)	
Zr-0.01Si	0.12	0.22	1.33
Zr-0.05Si	0.18	0.43	1.79
Zr-0.1Si	0.38	0.66	3.99

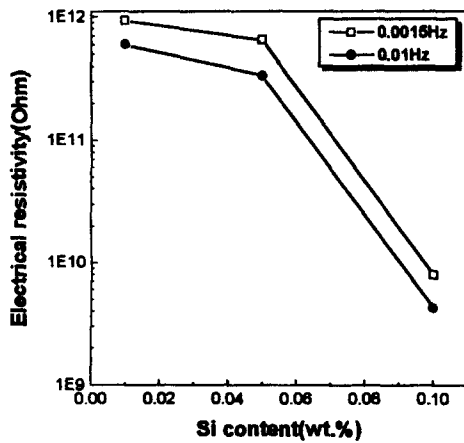


Fig. 7. Dependence of electrical resistivity on Si content at 0.0015Hz and 0.01Hz

산화막의 구조

산화막 내의 tetragonal phase는 Raman laser spectroscopy에 의해 구별될 수 있다. ZrO_2 의 monoclinic과 tetragonal의 Raman spectra를 구별하고 특정화하는 연구는 오래 전에 보고되었다.¹⁵⁻¹⁷⁾ 일반적으로 상온에서는 monoclinic ZrO_2 가 안정상이고, 고온에서는 tetragonal ZrO_2 가 안정상이지만 상온에서 tetragonal ZrO_2 가 존재할 수 있는 이유는 Zr 금속 표면에서 산화막 형성시 약 1.56의 높은 Pilling-Bedworth ratio에 기인하여 압축응력이 생성되어 tetragonal phase를 안정화할 수 있기 때문으로 알려져 있다.¹⁸⁾ 그림 8은 각 합금을 50일 동안 부식실험한 시편에 대하여 Raman분석을 실시한 결과이다. 산화막 구조를 분석한 결과 보호적인 tetragonal phase와 비보호적인 monoclinic phase가 혼합되어 있는 구조였으며, tetragonal의 분율은 Si첨가량과 무관하게 약 36-42% 정도 존재하였다. 산화막내 비보호적인 monoclinic phase가 많을수록 무게증가량이 증가된다고 보고되었으나,²⁾ 본 연구 결과 천이전 영역에서는 Si함량 변화가 산화막의 구조 변화에 미친 영향은 거의 없었다.

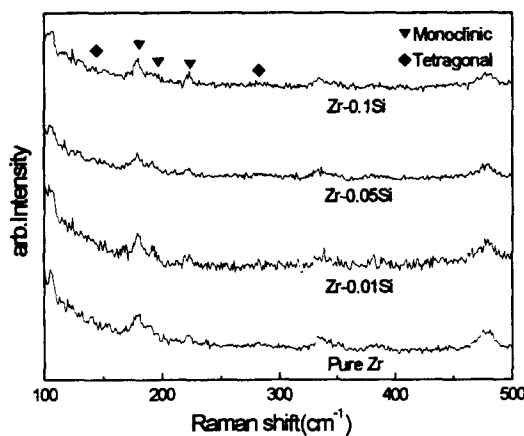


Fig. 8. Raman analysis of the oxide surface of Zr-Si specimen after 50 days exposure

4. 결 론

Zr-Si 2원계합금을 제조하고, 이들 합금에 대하여 360°C, 2660psi, 물분위기의 autoclave에서 부식실험을 실시하고 부식거동을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Si이 0.01-0.1wt.% 첨가된 시편은 균일 부식을 나타내었으며, 0.01wt.%, 0.05wt.% 첨가에서는 100일까지 부식속도의 천이는 일어나지 않았으나, 0.1wt.% 첨가에서는 70일에서 부식속도 천이가 일어났다.

2) 100일 부식시험 결과, Si의 함량이 0.01에서 0.1wt.%로 증가함에 따라 무게증가량은 증가하는 경향을 나타내었으며, 0.01wt.%에서 0.05wt.%인 경우 적은 무게증가량을 보이며 pure Zr보다 무게증가량이 적게 나타났으나, 0.05wt.%에서 0.1wt.%인 경우 Si 첨가량이 증가함에 따라 무게증가량이 급격히 증가하였다.

3) 석출물 분석 결과 tetragonal 구조의 Zr_3Si 의 석출물이 형성되며, Si의 함량이 증가할수록 석출물 크기와 부피분율이 증가하고, 석출물의 크기와 부피분율이 증가할수록 short-circuit effect 때문에 산화막의 전기 저항이 감소하는 경향을 보였으며, 무게증가량은 증가하였다.

4) 50일 동안 부식시킨 시편에 대한 Raman 분석결과 산화막은 tetragonal과 monoclinic의 혼합구조로 이루어져 있었으며, Si의 함량 변화에 따른 tetragonal phase의 분율의 변화는 크게 나타나지 않았으며, 0.01-0.1wt.%Si 첨가가 천이전 영역에서 Zr-Si 2원계합금의 산화막 구조에 미치는 영향은 없는 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국전력공사의 1996년도 전력기술 기초연구 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- G.P.Sabol, G.R.Kilp, M.G.Balfour and E.Roberts : 9th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Nov.5-8, Kobe (1990)
- F. Garzaroli et.al : 9th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Nov.5-8, Kobe (1990)
- T. Isobe and Y. Matsuo : 9th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Nov.5-8, Kobe (1990)
- D. Charquet et.al : International Topic Meeting on LWR Fuel Performance, Avignon, France, April 21-24 (1991)
- R. G. Reshetnikov and A. V. Nikulina : 9th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Nov.5-8, Kobe (1990)
- Hyun Seon Hong, Seon Jin Kim and Kyung Sub Lee : J. of Nuclear Materials vol.238, 211 (1996)
- Boel Wadman et. al : Journal of Nuclear Materials 200, 207 (1993)
- F. Garzaroli et.al : 10th Int. Symp. on Zirconium in

- the Nuclear Industry, Jun.21-23, Baltimore (1993)
9. ASTM G-2 : Standard Test Method for Corrosion Testing of Products of Zirconium, Hafnium, and Their Alloys in Water at 680°F or in Steam at 750 °F
 10. B.Cox : Advance in Corrosion Science and Technology, Vol.V, (1976)
 11. R.Kuwae, K.Sato, E.Higashinakagawa, J. Kagashima and S.Nakamura : J. of Nuclear Materials 119, 229 (1983)
 12. T.Kubo and M.Uno : 9th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Nov.5-8, Kobe (1990)
 13. Foter, J.P, et al : J. of Nuclear Materials 173, 164 (1990)
 14. J.Godlewsky : 10th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Jun.21-23, Baltimore (1993)
 15. Clark, D. R and Adar, F. : J. of American Ceramic society, vol.65, no.6 (1982)
 16. Ronald C. Garvie and Patrick S. Nicholson : J. of American Ceramic society, vol.55, no.6 (1972)
 17. Vassilis G. Keramidas and Willam B. White : J. of American Ceramic society, vol.57, no.1 (1974)
 18. R. C. Garvie : J. Phys. Chem, vol.82 (1978)