

지르코늄합금의 부식특성에 미치는 Cu 영향 평가

김현길[†] · 최병권 · 정용환

한국원자력연구소 지르코늄신합금 핵연료피복관개발팀

Evaluation of Cu Effect on Corrosion Characteristics of Zr Alloys

Hyun Gil Kim, Byung Kyun Choi and Yong Hwan Jeong

Zirconium Fuel Cladding Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

(2004년 5월 3일 받음, 2004년 6월 28일 최종수정본 받음)

Abstract The effect of Cu addition on the corrosion characteristics of Zr alloys that developed for nuclear fuel cladding in KAERI (Korea Atomic Energy Research Institute) was evaluated. The alloys having different element of Nb, Sn, Fe, Cr and Cu were manufactured and the corrosion tests of the alloys were performed in static autoclave at 360°C, distilled water condition. The alloys were also examined for their microstructures using the optical microscope and the TEM equipped with EDS and the oxide property was characterized by using X-ray diffraction. From the result of corrosion test more than 450 days, the corrosion rate of the Zr-based alloys was changed with alloying element such as Nb, Sn, Fe, Cr and especially affected by Cu addition. The corrosion resistance was increased with increasing the Cu content and the tetragonal ZrO₂ layer was more stabilized on the Cu-containing alloys.

Key words Zr, Fuel cladding, Corrosion behavior, Precipitate, Oxide.

1. 서 론

고온에서의 우수한 내식성, 방사선에 대한 안정성은 원자력발전소의 핵연료피복관 재료가 가져야할 필수요건으로서 이를 가장 만족시키는 재료는 지르코늄합금이다. 현재 상용원자로의 핵연료피복관은 1960년대에 개발된 Zircaloy-4(Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr) 합금으로 안정된 내식성과 기계적 성질을 바탕으로 커다란 문제없이 사용되어왔다. 최근 원자력발전소의 가동조건이 고연소도, 장주기 및 고 pH 운전 등으로 가혹해짐에 따라 Zircaloy-4 합금을 핵연료 피복관 재료로서 지속적으로 사용하는 것은 점차 곤란해지고 있다. 따라서 원전 선진국들을 중심으로 Zircaloy-4 합금을 대체할 내식성 및 기계적 특성이 우수한 합금 개발에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다¹⁻³⁾. 최근의 지르코늄합금 개발 동향은 Sn, Fe, Cr, Nb 등의 합금원소를 약 3 wt.% 이내에서 첨가원소의 증강효과를 고려하고 최적의 열처리조건을 확립하여 기계적 특성과 내식성을 향상시키는데 중점이 되어왔다. 이러한 기존의 합금원소만을 가지고 제한된 범위에서 내식성을 향상시키는 데에는 한계가 있기 때문에 새로운 합금원소의 적용이 필요할 것으로 생각된다. Cu의 경우 Zr-1Cu-0.4Fe, Zr-1.4Cu-Fe합금이 Zircaloy-2보다 고온에서 향상된 내식

성을 나타낸다고 보고되었고,⁴⁾ Zr-Cu 이원계 합금의 경우 Cu 첨가량이 0.2 wt.%에서 가장 좋은 내식성을 나타내고, Cu 첨가량이 증가되면 부식저항성이 저하되는 것으로 보고되었다.⁵⁾ Cu 첨가량에 따른 지르코늄합금의 부식특성에 대한 연구를 수행하였지만 Cu가 첨가되지 않은 합금과의 성능을 비교하는데는 자료가 부족하였다.⁶⁾ 지르코늄합금의 내식성이 Cu를 첨가하거나 미량으로 첨가될 경우 첨가량의 변화가 어느 정도 영향을 미치는지에 대한 구체적인 연구는 아직 이루어지고 있지 않은 상태이다.

따라서 본 연구에서는 원자력 연구소에서 개발된 Zr-Nb-Sn-Fe-Cr 계의 합금과 Zr-Nb 계의 핵연료피복관용 합금에 대하여 Cu 첨가나, 또는 첨가량의 변화가 미세조직 및 내식성에 미치는 영향을 분석하고자 하였다. Cu의 첨가량을 변화시킨 다원계 합금에 대하여 최종열처리하는 470°C로 수행한 후, 미세조직관찰, 석출물 특성분석, 산화막 결정구조 분석 등을 수행하여 부식특성에 미치는 합금원소첨가의 영향에 대하여 평가하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 첨가합금 조성에 따른 부식특성을 분석하기 위해서 원자력 연구소에서 개발된 첨가원소 및 Cu 함량이 다르게 첨가된 합금을 준비하였다. 연구에 사용

[†]E-Mail : ex-lover@kaeri.re.kr

된 지르코늄 합금에서 Cu 첨가량은 0~0.3 wt.% 범위로 Table 1과 같은 조성으로 준비하였다. 합금에서 Cu 영향을 평가하기 위하여 도입된 합금 그룹은 Zr-Nb(0.4wt.%)-Sn(0.8wt.%)-Fe+Cr(0.5wt.%)의 조성을 가진 G 합금과, Zr-Nb(1.1wt.%)의 조성을 갖는 H 합금에 Cu 량을 변화시킨 합금으로 분류하여 설계 하였다.

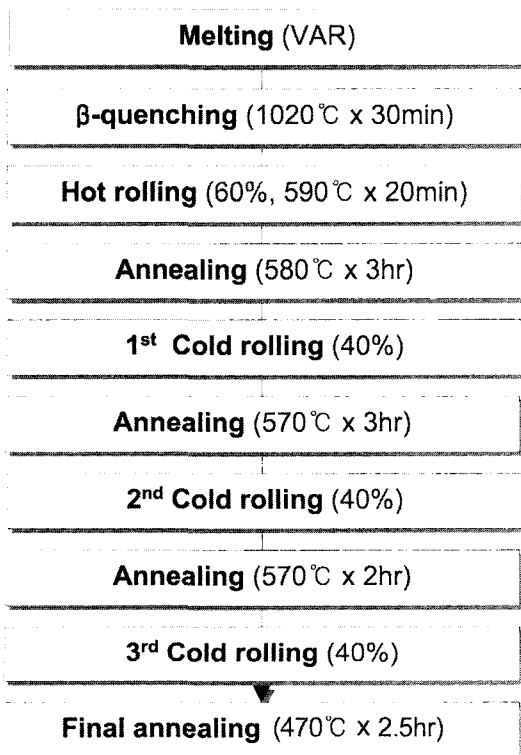
합금의 제조는 Table 2와 같은 공정을 적용하여 미세조직 분석 및 부식시험을 위한 판재시편으로 가공하였다. 시편은 불순물의 편석이나 합금조성의 불균질한 분

포를 방지할 목적으로 4회에 걸쳐 VAR (Vacuum Arc Remelting) 방법으로 400 g의 잉곳으로 용해하였다. 잉곳은 합금조성의 균질화를 위하여 β상 영역인 1020°C에서 30분간 열처리를 실시한 후 수냉하였고, β-열처리된 시편은 590°C에서 20분 동안 열처리를 한 후 60%의 압연률로 열간압연을 하였다. 열간압연 된 시편은 모두 580°C에서 3시간 동안 annealing을 실시하였다. 1차, 2차 및 3차 냉간압연은 각각 40%의 압연률을 적용하였으며, 각각의 냉간압연 후에 570°C에서 3시간 동안 열처리하였고 최종 열처리는 470°C에서 2.5시간 수행 하였다.

Table 1. Chemical composition of Zr-based alloys

Zr-based alloy group	Composition (wt.%)				
	Nb	Sn	TRM (Fe+Cr)	Cu	Zr
G	0.4	0.8	0.5	0	Bal.
	0.4	0.8	0.5	0.05	
	0.4	0.8	0.5	0.1	
	0.4	0.8	0.5	0.2	
	0.4	0.8	0.5	0.3	
H	1.1	-	-	0	Bal.
	1.1	-	-	0.08	
	1.1	-	-	0.15	
	1.1	-	-	0.3	

Table 2. Manufacturing process of Zr-based alloys



부식특성평가용 시편은 최종 열처리한 판재시편을 10×20×1 mm³의 크기로 절단하고 SiC 연마지를 사용하여 220부터 1200까지 연마한 후 아세톤과 알콜 세척을 실시하였다. 그리고 부식시편의 표면조건에 대한 영향을 최소화하기 위해 불산(5%)+황산(20%)+질산(30%)+물(45%)의 혼합용액에서 산세 하였다. 부식실험은 ASTM-G2-81⁷⁾의 절차에 따라 360°C 물 조건에서 18.9 MPa의 압력이 유지되는 static autoclave를 이용하여 실시하였다. 부식 특성 평가는 부식시험 중간에 15 ~ 30일 간격으로 autoclave에서 시편을 채취하여 무게증가량을 측정하는 방법으로 수행하였다.

미세조직 분석을 위한 광학현미경 관찰용 시편은 마운팅 후 SiC 연마지로 연마하고, 불산(10%)+황산(20%)+질산(30%)+물(40%)의 혼합용액으로 에칭 하였다. TEM 관찰용 시편은 1 mm 두께의 시편을 70 μm 까지 연마하여 3 mm 지름의 디스크로 만든 다음, 에탄올(90%)과 과염소산(10%)의 혼합용액을 만든 후 twin jet-polishing을 실시하였다. 관찰된 석출물의 성분은 TEM에 부착된 EDS를 이용하여 분석하였는데, 이 때 정확한 Cu의 조성을 분석하기 위하여 Cu가 없는 Be 홀더를 이용하였다.

산화막의 분석은 천이 후 영역에 해당하는 300일 부식시험 된 시편에 대해 실시하였다. X-ray 회절시험은 1.54056Å의 파장을 갖는 Cu-K_α 선을 이용하였으며, low-angle diffraction 방법으로 입사각을 2°로 하고 scan 속도를 0.5°/min의 조건으로 2θ를 20°~40°의 범위로 변화시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1 합금의 미세조직 및 부식특성에 미치는 첨가원소의 영향

Fig. 1은 제조된 합금의 미세조직의 형태를 광학현미경의 편광기능을 이용하여 관찰한 결과이다. 마지막 열처리 온도를 470°C 조건에서 수행하였기 때문에 그림에서 관찰되는 바와 같이 모든 합금에서 미세조직은 가공조직으로 형성된 것을 확인 할 수 있었다. G 그룹과 H

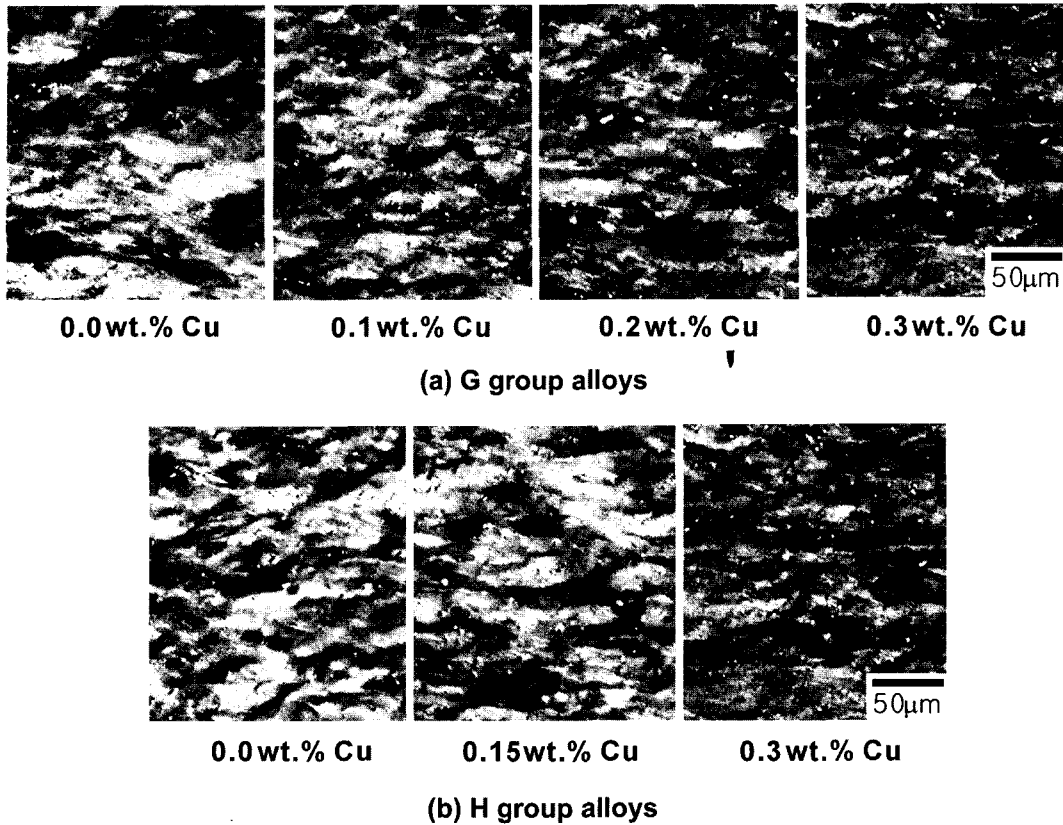


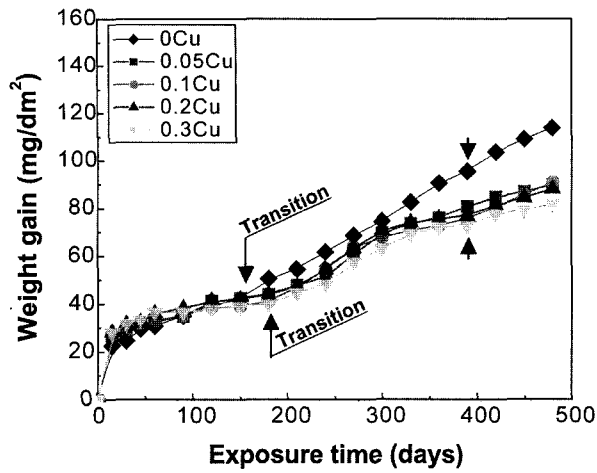
Fig. 1. Microstructures of Zr-based alloys after final annealing at 470°C for 2.5hr.

그룹의 합금모두 Cu 첨가량이 증가됨에 따라 가공조직의 상태가 점차 미세화 되는 경향이 나타났다. 합금의 미세조직상 Cu 첨가량의 증가에 의해 가공조직의 상태가 미세화 되는 것은 Cu 첨가에 의한 고용효과와 Cu가 고용도 이상으로 첨가될 경우에는 석출상을 형성하여 시편의 제조과정 중에 결정립의 성장을 억제하였기 때문으로 사료된다. 판재시편의 제조과정에서 냉간가공 후 열처리에 의해 합금이 재결정이 되는데 Cu의 첨가량에 의해 결정립이 미세화 되는 현상이 합금제조 공정 중에 적용되어 최종단계의 가공조직에 영향을 미친 것으로 사료된다. 합금의 미세조직이 모두 가공조직으로 형성되었기 때문에 결정립의 크기 측정은 불가능 하였다.

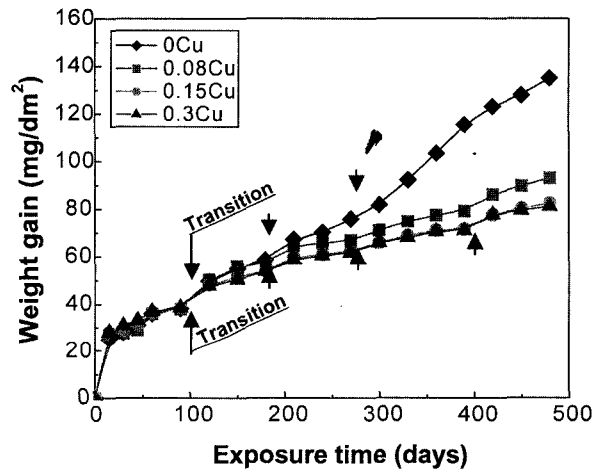
G와 H 그룹의 합금에서 Cu 첨가량에 따른 부식거동을 평가하기 위한 실험은 18.9 MPa 압력의 360°C, 물 조건에서 실시하였다. Fig. 2는 다원계의 G 및 H 계열 합금에 대한 부식시험 결과를 부식시간에 대한 무게증가량의 변수로 나타낸 것이다. Fig. 2(a)는 G 그룹의 합금을 물 분위기에서 480일 동안 시험된 결과로서 Cu 첨가량에 따라 다른 부식거동이 나타나고 있음을 보여준다. 부식반응에 의한 무게증가량은 Cu를 첨가하지 않은 합금은 부식시험 시간이 약 150일 경과 후에 천이가 발생되어 무게 증가량이 크게 증가하고 있고, Cu를 첨가

한 합금은 180일 이후에 부식속도의 천이가 발생하였으나 천이 후의 무게증가량이 다시 감소되어 약 390일에 2차 천이 현상이 나타났다. 이러한 부식속도의 천이는 지르코늄 합금에서 나타나는 전형적인 현상으로 천이 이후에 무게증가량에 의해 합금의 부식성능이 결정된다. Fig. 2(b)는 Zr-Nb-Cu 3원계의 합금인 H 그룹에 대한 부식시험 결과를 나타낸 것이다. 물 조건의 부식시험 결과에서 부식거동을 보면 약 90일 경과 후에 모든 합금에서 천이가 발생하였으나 천이 이후 Cu 첨가에 의한 내식성의 차이가 크게 나타나지 않았다. 그러나 약 200일의 부식시간이 경과하면서 점차 내식성의 차이가 발생되었는데 Cu를 첨가하지 않은 합금은 300일의 부식시험 이후에 급격한 천이가 발생되면서 내식성이 크게 감소되는 경향을 보였다. Cu가 첨가된 나머지 합금들은 여러 번의 천이가 발생하였지만 천이 이후에 무게증가량의 폭은 적었다.

G 계열의 합금과 H 계열의 합금을 부식거동관점에서 비교하면 다른 경향이 나타나고 있었다. 부식속도의 천이현상은 첨가되는 합금원소에 의해 천이시간, 천이횟수 그리고 천이후의 무게증가량의 변화로서 나타났다. Nb, Sn, Fe, Cr 및 Cu가 첨가된 다원계 합금에서는 천이 횟수는 적으나 천이 이후 무게증가량이 크고, Nb과 Cu가



(a) G group alloys

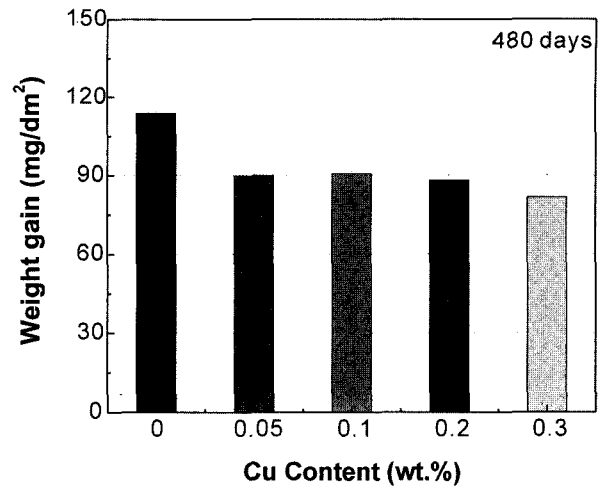


(b) H group alloys

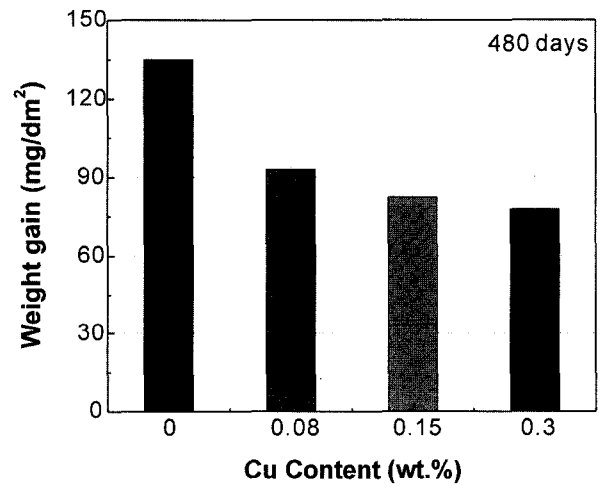
Fig. 2. Corrosion behavior of G and H group alloys after final annealing at 470°C for 2.5 hr as a function of exposure time.

첨가된 합금에서는 상대적으로 천이 횟수는 증가하였으나 천이 이후의 무게 증가량은 적었다. 합금에서 천이가 부식속도의 천이가 발생하는 것은 기지 내에 고용되어 있는 합금원소와 석출된 제 2상의 특성에 의한 영향으로 사료된다.

Fig. 3은 두 그룹의 합금에 대하여 480일의 부식시험 결과를 Cu 첨가에 대한 무게증가량의 변수로 나타낸 것이다. Fig. 4(a)의 G 그룹의 합금에서 Cu가 첨가되면 내식성이 향상되는 것을 알 수 있다. 그러나 Cu 첨가량의 증가에 의한 영향 보다는 Cu의 첨가 여부가 부식거동에 더 큰 영향이 있는 것으로 나타났다. 이 합금에서 Cu 첨가에 의한 내식성 향상은 약 15%로 나타났다. Fig. 4(b)는 H 그룹의 Cu 첨가량에 따른 부식시험 결과로서 Cu 첨가에 의해 내식성이 크게 향상되는 것을 알 수 있고 Cu 첨가량이 증가되면 내식성이 점차 향상되는 경향이 관찰되었다. 이 합금에서 Cu 첨가에 의한 내식성의 증



(a) G group alloys



(b) H group alloys

Fig. 3. Corrosion behavior of G and H group alloys after final annealing at 470°C for 2.5 hr as a function of Cu content.

가는 약 35%로 나타났으며, Cu 첨가량의 증가에 의해서 내식성은 조금씩 향상되었다.

G와 H 그룹의 두 합금 간 내식성의 차이는 Cu를 첨가하지 않으면 G 합금에서 내식성이 우수하였으나 Cu를 첨가하면 H 그룹의 합금에서 내식성이 더욱 증가되었다. 두 종의 합금 계에서 Cu 첨가로 인하여 내식성은 매우 향상되었는데 이는 부식속도의 천이시점이 발생하는 회수 및 천이후 무게증가량이 감소되는 경향으로 나타났다. 이와 같은 결과로 다원계 지르코늄 합금에서 Cu의 첨가는 내식성을 크게 향상시키는 요인으로 작용하고 있는 것을 확인하였다.

3.2 부식특성에 미치는 석출물 특성

Fig. 4는 Cu가 첨가된 합금의 석출물을 분석하기 위하여 TEM 관찰과 EDS 분석을 실시한 결과이다. 제조

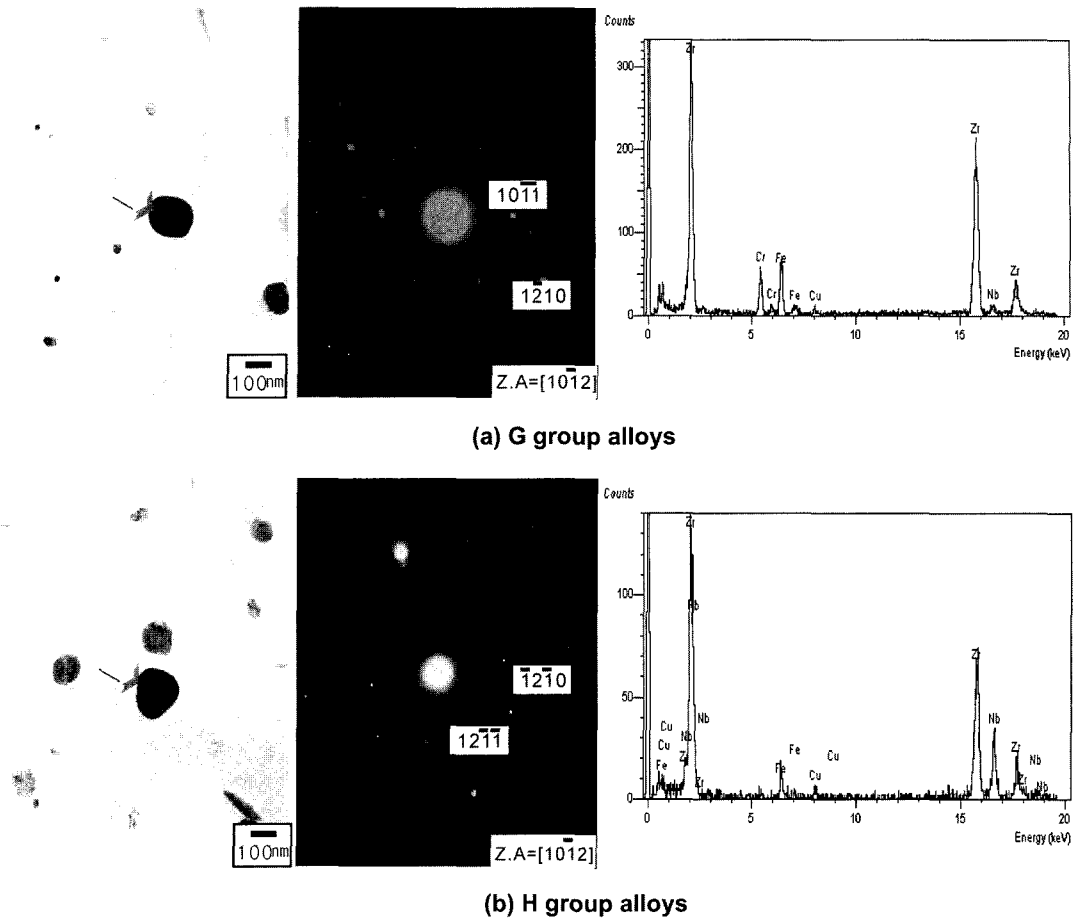


Fig. 4. TEM micrographs and EDX spectra on precipitates of Zr-based alloys after final annealing at 520°C for 2.5 hr; (a) 0.1wt.% Cu, (b) 0.15wt.% Cu.

된 시편은 470°C로 마지막 열처리를 수행하였기 때문에 합금의 미세조직은 대부분 가공조직 상태이다. 따라서 기지내의 석출물 관찰이 어렵기 때문에 추가적인 열처리를 520°C에서 1시간 실시하였다. 이러한 열처리를 수행하여도 석출상이 형성되는 온도⁸⁾에 비하여 매우 낮기 때문에 석출상의 크기나 결정구조에는 큰 영향이 없을 것으로 생각된다. Fig. 4(a)는 G 그룹의 0.1 wt.% Cu를 첨가한 합금에서 관찰된 석출물을 분석한 것이고 Fig. 4(b)는 H 그룹의 0.15wt.% Cu를 첨가한 합금에서의 석출물을 분석한 것이다. 두 시편은 모두 내식성 향상을 위해 Nb, Sn, Transition Metal (TRM), 그리고 Cu가 첨가되었기 때문에 결정립 내에 다량의 석출물들이 분포하고 있는 것을 확인 할 수 있었다. 각각의 합금에서 관찰된 석출물에 대하여 그림에 나타난 바와 같이 SAD pattern을 이용하여 결정구조를 파악하였고 EDS를 이용하여 그 조성을 분석하였다.

TEM을 이용하여 분석된 G와 H 그룹의 석출물 특성은 Table 3에 나타내었다. 다원계 합금에서 관찰된 석출물은 여러 조성으로 구성되어 있었다. 그러나 G 그룹의

합금에서 대부분의 석출물은 공통적으로 HCP의 $Zr(X_1, X_2)_2$ type에서 X_1, X_2 자리에 Fe, Cr, Nb, 및 Cu가 들어간 형태의 석출물로 관찰되었고,^{8,9)} Cu첨가량이 증가함에 따라 석출물 type은 변하지 않지만 석출물의 크기가 커지고 석출물 내에 Cu량이 증가되는 경향이 나타났다. H 그룹에서의 석출물은 높은 함량의 Nb 첨가 영향으로 인하여 HCP의 $Zr(X_1, X_2)_2$ type 석출물 이외에 일부 β -enriched 상이 형성되었다. H 그룹의 합금에서 석출물의 조성으로 Fe가 검출되는 것은 재료의 용해에 사용된 Zr sponge에 약 700 ppm의 Fe가 포함되었기 때문이다. Cu는 α -Zr 내에 대한 고용도가 823°C에서 0.2wt.%로 알려져 있으며, Miller¹⁰⁾ 등의 연구에 의하면 α -Zr 내에 Cu의 고용도는 300°C에서 0.03wt.%라고 보고되고 있다. 따라서 G와 H 그룹의 합금 계에서 첨가된 Cu는 저온영역에서는 모두 고용도 이상이 되기 때문에 석출물 내에 Cu가 분석되는 것을 확인 할 수 있다.

EDS를 이용하여 분석된 HCP 결정구조의 석출물에서 Zr, Fe, Cr, Nb, 및 Cu의 성분비는 관찰된 석출물에서 거의 일정하게 나타났다. H 그룹 합금에서 형성된 β -

Table 3. Summary of precipitates characteristics in G and H group alloys

Alloys group	Cu content (wt.%)	Phase type	Structure	Composition Range (at.%)	Mean Diameter (nm)
G	0	Zr(Fe,Cr,Nb) ₂	HCP	Zr(30~40), Fe(20~30), Cr(20~30), Nb(3~6)	120
	0.1	Zr(Fe,Cr,Nb,Cu) ₂	HCP	Zr(30~40), Fe(20~30), Cr(20~30), Nb(3~6), Cu(2~4)	125
	0.3	Zr(Fe,Cr,Nb,Cu) ₂	HCP	Zr(30~40), Fe(20~30), Cr(20~30), Nb(3~6), Cu(4~8)	128
H	0	Zr(Fe,Nb) ₂	HCP	Zr(30~40), Fe(20~30), Nb(30~40)	115
		β -enriched	BCC	Zr(60~70), Nb(30~40)	83
	0.15	Zr(Fe,Nb,Cu) ₂	HCP	Zr(30~40), Fe(20~30), Nb(30~40), Cu(2~4)	122
		β -enriched	BCC	Zr(60~70), Nb(30~40)	83
	0.3	Zr(Fe,Nb,Cu) ₂	HCP	Zr(30~40), Fe(20~30), Nb(30~40), Cu(4~8)	132
		β -enriched	BCC	Zr(60~70), Nb(30~40)	84

enriched 상에서는 Cu 원소가 분석되지 않았는데 이는 Cu가 석출상을 형성할 때 Zr-Nb로 구성된 β 상보다는 HCP의 석출상으로 형성되는 것이 안정하기 때문인 것으로 사료되며, 이에 대해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다. 석출상의 크기는 HCP 석출상의 크기가 β -enriched 상에 비하여 상대적으로 크게 형성되었으며 Cu 첨가량이 증가할수록 석출상의 크기는 증가하였다. 이러한 특성은 Zr 합금에서 첨가원소의 확산속도가 다르기 때문에 나타나는 것으로 생각되며, Nb의 확산속도가 다른 합금원소의 확산속도에 비하여 매우 느린 것으로 알려져 있다.

합금원소와 부식특성과의 상호관계를 고찰하면 합금 내에 고용된 합금원소와 형성된 석출물의 특성이 부식거동에 영향을 미치는 것으로 판단된다. G와 H 그룹의 합금에서 Cu가 첨가되면 내식성이 크게 향상되었지만 첨가량의 증가에 의한 내식성 증가는 적었다. 이는 미량이라도 Cu가 첨가되어 기지 내에 고용되면 지르코늄 합금의 내식성을 향상시키는 것으로 생각되지만 이에 대한 영향을 시험적인 증명으로 나타내기 어렵다. Nb+Sn+Fe+Cr+Cu가 첨가된 G 합금과 Nb+Cu가 첨가된 H 합금의 부식거동은 다르게 나타났다. 부식거동은 여러 합금원소가 첨가된 G 합금에서 Nb이 상대적으로 높게 첨가된 H 합금보다 천이가 발생하는 수는 적었으나 천이 이후에 무게증가량은 높게 나타났다. 이러한 특성은 기지 내에 존재하는 합금원소의 종류와 석출상의 특성에 의한 영향으로 생각된다. G 그룹의 합금은 H 그룹에 첨가되지 않은 Sn과 Cr이 존재하고, H 그룹에는 G 그룹에서는 형성되지 않은 β -enriched 상의 형성으로 인하여 두 합금 간에 부식거동이 다르게 나타나는 것으로 보인다. 두 합금에서의 내식성은 Cu 첨가에 의해 증가하였고 480일의 부식시험 결과 거의 비슷한 무게증가량을 유지하고

있었다.

3.3 부식거동에 미치는 산화막 특성

지르코늄 합금이 산화되면 PBW (Pilling-Bedworth Ratio)차이로 인하여 금속과 산화막의 계면에서는 높은 압축응력이 형성되어 상에서 존재하지 않는 tetragonal ZrO₂ 상이 생성된다. Tetragonal ZrO₂ 상은 부식속도를 감소시키는 매우 보호적인 성질을 가진 준 안정상이다. 부식이 진행되어 산화막의 두께가 증가함에 따라 산화막 외부에 압축응력이 점차적으로 인장응력으로 바뀌게 되어 tetragonal ZrO₂ 상은 비보호적인 성질을 갖는 monoclinic ZrO₂로 상변화가 일어나 부식가속의 원인으로 작용한다.¹¹⁾ 본 연구에서도 내식성과 tetragonal ZrO₂ 상의 상관관계를 확인하기 위하여 X-ray 회절 시험을 통해 부식에 영향을 미치는 산화막 결정구조를 분석하였다. Fig. 5는 0.0 및 0.1wt.% Cu가 첨가된 G 그룹의 합금(a)과 0.0 및 0.15wt.%로 Cu가 첨가된 H 그룹의 합금(b)을 360°C 물 분위기에서 300일 부식시험 된 산화막 대해 X-ray 회절 실험을 실시하여 결정구조를 관찰한 결과이다. Fig. 5(a)의 결과를 보면 Cu를 첨가하지 않은 합금에서는 2 θ 가 약 30° 부근에서 얻어지는 tetragonal ZrO₂ 상의 peak이 관찰되지 않고 있다. 이에 반하여 0.1 wt.%의 Cu를 첨가한 합금에서 얻어진 peak에는 tetragonal ZrO₂ 상이 관찰되고 있음을 확인할 수 있었다. 이와 같은 상 분석결과는 Fig. 5(b)에서 나타난 H 그룹의 합금에서도 동일하게 나타났다. Fig. 6은 Fig. 5에 나타난 결정구조분석 결과를 tetragonal ZrO₂ 상의 분율을 구하는 식¹²⁾을 이용하여 계산한 것이다. 300일 부식시험 된 산화막에 대하여 tetragonal ZrO₂ 상의 분율은 10% 이내로 계산되었는데 Cu가 첨가되지 않은 합금에서는 2% 미만이고 Cu가 첨가되면 8~9%로 나타났다. 장기간 부식시험

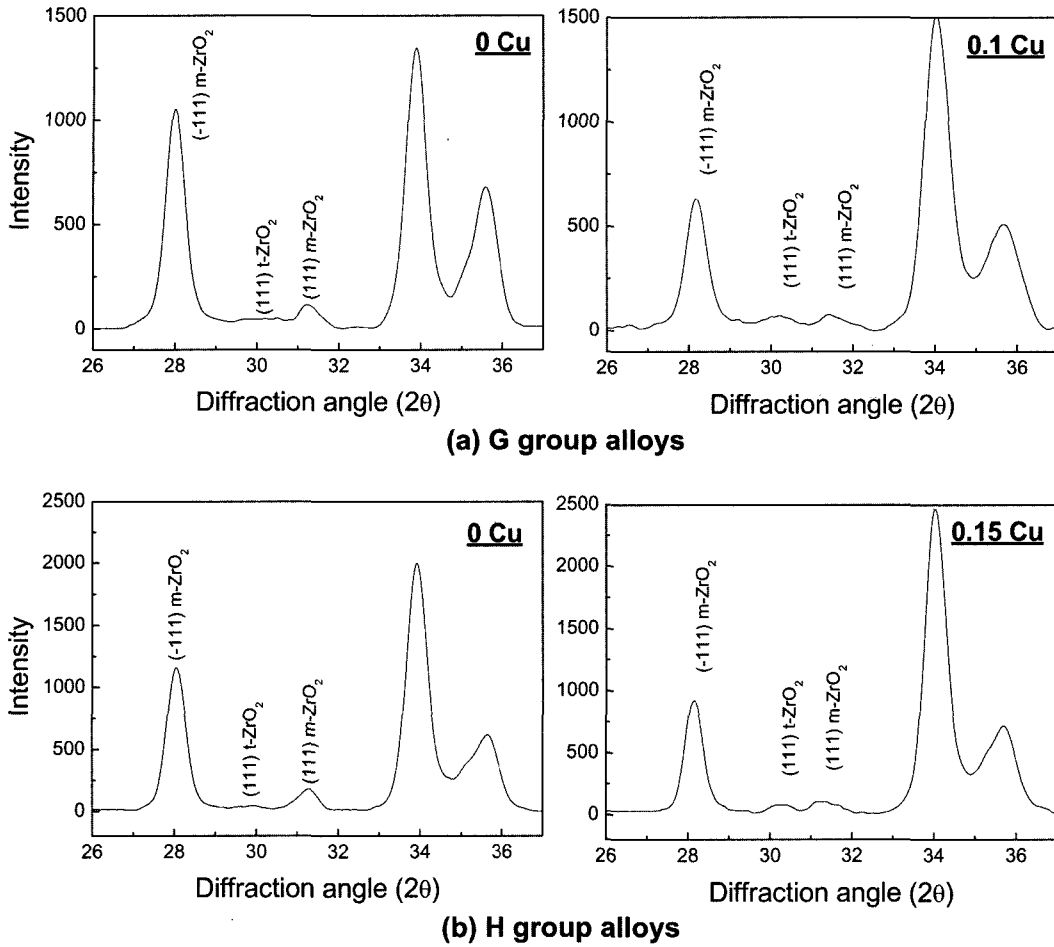


Fig. 5. X-ray diffraction pattern on zirconium oxide formed in 360°C water of Zr-based alloys (Corrosion time: 300 days).

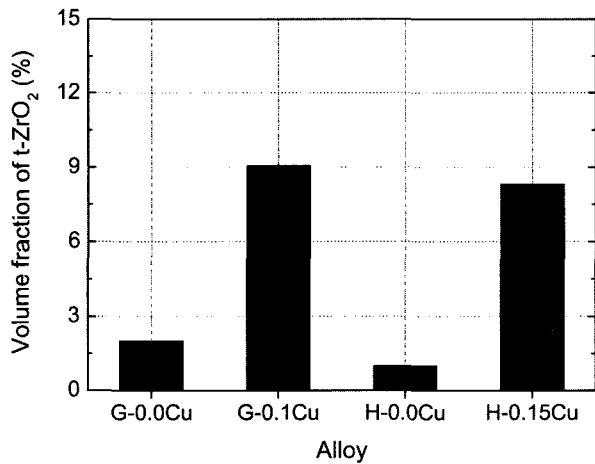


Fig. 6. Volume fraction of tetra-ZrO₂ at equal corrosion time of zirconium oxide at post-transition.

에 의하여 여러 번의 천이가 발생하였지만, Cu의 첨가는 금속/산화막 계면에서 내식성에 유리한 tetragonal

ZrO₂ 상을 안정화 시키는 역할을 하고 이로 인하여 내식성의 향상을 가져오는 것으로 생각된다.

4. 결 론

1. 360°C 물 분위기에서 부식실험 결과에서 다원계의 G와 high Nb의 H 그룹의 합금은 Cu를 첨가하면 내식성이 증가하였다. 그러나 Cu의 첨가량 변화에 의한 영향은 적게 나타났는데, 이는 Cu 첨가에 의한 내식성의 증가는 고용된 Cu가 큰 역할을 한 것으로 생각된다. 합금에 첨가되는 원소의 특성이 부식에 있어서 천이특성에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

2. 합금에서 관찰된 석출물의 특성은 첨가된 합금원소에 의해 결정되었는데, HCP의 석출상은 Zr(Fe,Nb,Cr)₂ type에서 Cu가 첨가되면 석출상의 결정구조는 변화되지 않고 Fe, Cr 및 Nb의 자리에 Cu가 들어간 형태로 형성되었다. High Nb 합금에서는 Cu가 함유된 HCP의 석출물 뿐만 아니라 β-enriched 상도 추가적으로 관찰되었다.

3. 300일 부식시험 된 시편의 산화막에 대한 XRD 분

석결과, 내식성이 증가된 Cu 첨가 합금은 Cu를 첨가하지 않은 합금에 비하여 부식속도의 천이가 발생하더라도 지속적으로 tetragonal ZrO_2 상의 분률이 유지되는 것이 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업인 “지르코늄 신합금 핵연료 피복관 개발” 과제의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. J. Comstock, G. Schoenberger, G. P. Sabol, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP **1295**, 710 (1996).
2. J.-P. Mardon, D. Charquet, J. Senevat, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP **1354**, 505 (2000).
3. E. R. Bradley, G. P. Sabol, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP **1295**, 603 (1996).
4. G. G. Imarisio, Journal of Nuclear Materials **37**, 257 (1970).
5. H. S. Kim, C. J. Jeon, H. S. Hong, S. J. Kim and K. S. Lee, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **36**, 1490 (1998).
6. B. Y. Choi, H. G. Kim, Y. S. Lim and Y. H. Jeong, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **42**, 178 (2004).
7. ASTM G2-81 **12**(2), (1987).
8. Caroline Toffolon-Masclat, Jean-Christophe Brachet, Gilles Jago, J. Nucl. Mater., **305**, 224 (2002).
9. P. Barberis, D. Charquet and V. Rebeyrolle, J. Nucl. Mater., **326**, 163 (2004).
10. M. K. Miller and K. F. Russell, J. Nucl. Mater., **250**, 223 (1997).
11. J. Godlewski, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP **1245**, 663 (1994).
12. G. R. Wallwork, C. J. Rosa and W. W. Smeltzer, Corr. Sci., **5**, 113 (1965).