

## Zr-2.5Nb 합금의 부식거동에 대한 부식환경 효과

주기남, 권상철, 김영석

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

### 요 약

400°C H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O 및 O<sub>2</sub> 분위기에서 Zr-2.5wt% Nb 합금의 부식거동을 비교·분석하였다. Zr-2.5wt% Nb 합금은 열처리에 따른 조직에 따라 각각의 부식매질에 대해 부식거동이 큰 차이를 보이고 있으나, 형성된 oxide는 열처리 및 부식매질에 관계없이 monoclinic ZrO<sub>2</sub> 만이 관찰되었다. 급냉조직인 martensitic  $\alpha'$ -Zr 상과 소둔처리 조직의 준안정상인  $\beta$ -Zr 상의 경우, 부식분위기에 매우 민감하여, D<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> 순으로 큰 부식속도를 보였다. 반면, 안전성들인  $\alpha$ -Zr과  $\beta$ -Nb 상의 경우, 부식 분위기에 따른 별다른 부식거동 차이를 보이지 않았다. 이들 실험 결과를 바탕으로 월성형 원자로 압력관의 부식특성을 분석하였다.

### 1. 서 론

Zr-2.5wt% Nb 합금은 (이후 Zr-2.5Nb) 현재 CANDU 형 원자로의 압력관 재료로 사용되고 있으며, 건설중인 월성 2,3,4 호기에서도 압력관 재료로 사용될 예정이다. 그러나, Zr-2.5Nb 압력관은 여러 이유에 의해 설계수명인 30년 이전에 교체되고 있으며, 국내의 월성 1호기에서도 이미 이러한 압력관 교체 작업이 가동 약 10년만인 1994년에 수행된 바 있다 [1]. Zr-2.5Nb 압력관은 원자로 가동중 상당량의 수소 및 중수소가 흡수되어 hydride 석출파괴 현상이 일어나기도 하므로, 압력관으로의 수소흡수는 압력관의 건전성 저하와 직접적으로 연계되어 압력관의 교체원인이 되기도 한다. 따라서, CANDU 형 원자로에서는 정기적으로 압력관내 수소흡수량을 측정하고 있다 [2]. 이러한 압력관내로의 수소흡수는 일반적으로 압력관의 가동중 부식과정과 연관되어 해석된다.

300°C D<sub>2</sub>O 분위기에서 사용되는 Zr-2.5Nb 압력관은 엄격한 냉각수질 관리하에 사용되고 있다. 그러나 사용중에 압력관과 Calandria 관이 접촉하거나, 중성자 radiolysis 등에 의해 국부적인 water chemistry의 변화가 일어날 수 있고, 이로 인해서 수소흡수와 석출파괴가 조장된다. Zr-2.5Nb 합금은 핵연료 피복관 재료인 Zircaloy-4와는 달리 냉각수 용존산소에 의한 부식에 상당히 민감한 것으로 알려져 있으나 [3], 이에 대한 체계적인 연구는 미미한 실정이다. 그러므로 Zr-2.5Nb 합금의 여러 부식매질에서의 부식거동에 대한 정확한 이해는 압력관의 장기적인 건전성 확보에 매우 중요하다. 또한 최근 원자력계에서의 핵연료 연소도 연장, 냉각수 outlet 온도의 증가, 그리고 발전소 수명연장 등과 같은 연구 경향은 사용재료 특히 Zr 합금과 같은 핵심 재료들에 대한 신뢰도와 관련된 많은 문제들에 대한 해결을 요구하는데 [4], 특히 Zr 합금 재료들의 부식문제는 매우 중요한 문제로 인식되고 있다. 이에 따라 원자력 선진 각국에서는 기존 Zr 재료의 개량 및 새로운 대체재료 개발 연구들이 활발하게 진행되고 있다.

당소(KAERI) 에서도 CANDU 형 원자로 압력관 재료인 Zr-2.5Nb 합금의 재질개선 및 새로운 합금개발 연구를 수행하고 있으며 [5-8], 그 일환으로 부식매질이 압력관 재료의 부식거동에 미치는 영향에 대한 본 연구도 수행되고 있다.

Zr-Nb 합금의 부식 저항성은 Nb 함량과 열처리에 의하여 결정되는 시편의 미세조직과 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있다 [7,8]. 실제로 상용의 Zr-2.5Nb 합금은  $\alpha$ -Zr과  $\beta$ -Zr 2개 상의 혼합조직으로 되어 있으며, 또한 원자로 사용중 증성자 조사에 의해 상변태가 발생하는 것으로 보고되고 있으므로 [2,9] Zr-2.5Nb 합금의 부식거동 이해를 위해서는 이들 각상의 여러 부식 매질에서의 거동에 대한 체계적인 연구가 필요하다. 따라서, 본 연구에서는 Zr-Nb 합금의 400°C, 10.3 MPa의 D<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O 및 1기압의(약 0.1 MPa) O<sub>2</sub> 분위기에서의 부식 거동을 열처리에 따른 미세조직의 관점에서 비교·분석하고자 하였다. 또한 Zr-2.5Nb 합금의 조직에 따른 oxide 형성 과정을 분석함으로써 이들 합금의 부식거동 차이를 설명하고자 하였으며, 또한 이들 실험 결과들을 바탕으로 압력관의 부식 건전성 평가 및 새로운 압력관 재료개발 분야에도 활용하고자 하였다.

## 2. 시편 및 실험장치

본 실험에서는 Zr-2.5Nb 합금을 15x30x1 mm 규격의 부식시편으로 제작한 후, 전처리로 표 1과 같이 열처리하였으며, 이들 열처리에 따라 변화하는 상을 X-ray 회절분석을 통해 확인하였다. 이들 각기 다른 조직의 시편을 가지고 2l 용량의 Autoclave 장치를 이용하여 400°C, 10.3 MPa의 H<sub>2</sub>O 및 D<sub>2</sub>O steam 속에서의 부식시험을 수행하였다. 또한 동일한 열처리 시편들을 사용하여 400°C, 1기압의 O<sub>2</sub> 기체 속에서 산화시험을 수행하였다. 부식시험중 각기 다른 조직의 Zr-2.5Nb 시편에서의 oxide 형성 과정을 관찰하기 위하여 H<sub>2</sub>O steam 속에서의 부식시험중 1일, 10일, 그리고 58일 부식시험후 이들 시편을 인출하여 oxide 표면을 X-ray 회절기로 관찰하였다. 시편 표면에 형성된 oxide 분석에 사용된 X-ray 장치는 한국 원자력연구소 소재 RIGAKU 사 장치로, X-ray source로는 Cu K $\alpha$ ( $\lambda=1.5402\text{\AA}$ ) 을 사용하였고, 측정조건은 회절각( $2\theta$ ), 20~50° 로 하였으며, 얻어진 data를 computer를 이용해 filtering하여 비교 분석하였다.

본 연구에서 수행된 시험 및 분석 방법, 그리고 열처리에 따른 시편의 미세조직 등에 대한 보다 자세한 기술적 사항들은 이미 기술된 바와 같다 [5,6,7].

## 3. 결과 및 분석

### 3.1. Zr-2.5Nb 합금의 부식 매질에 따른 변화

그림 1은 Zr-2.5Nb 합금의 400°C, 10.3 MPa D<sub>2</sub>O 및 H<sub>2</sub>O steam에서의 부식거동을 비교한 그림이고, 그림 2는 H<sub>2</sub>O steam에서의 부식거동과 400°C, 1기압 O<sub>2</sub> 기체속에서의 부식거동을 비교한 그림이다. Martensitic  $\alpha'$ -Zr 조직의 급냉처리된 시편의 경우 부식환경에 매우 민감하여 D<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> 의 순으로 부식속도가 증가하였다. 급냉시편의 다른 조직의 시편에 비해 빠른 부식속도는 matrix 내 Nb 함량 증가에 따른 free electron의 증가로, D<sub>2</sub>O 분위기에 비해 H<sub>2</sub>O 분위기에서의 빠른 부식속도는 H 원소의 D 원소에 비해 빠른 oxide 내 확산속도로 설명된 바 있다 [7,8]. 반면 O<sub>2</sub> 분위기에서의 부식거동은 D<sub>2</sub>O 및 H<sub>2</sub>O 에서는 다른 부식 mechanism에 의해 설명되어야 할 것이며, 향후 이에 대한 분석이 요구된다.

급냉후 시효처리에 의해 안정상인  $\alpha$ -Zr과  $\beta$ -Nb 혼합상으로 존재하는 시편의 경우, 부식매질 차이에 대한 영향이 거의 존재하지 않음을 볼 수 있다. 이는 구 소련의 RBMK 형 원자로의

압력관 재료로 사용되고 있는 Zr-2.5Nb 합금의 경우 시효처리되어 안정상인  $\alpha$ -Zr과  $\beta$ -Nb 상으로 이루어져 있는데,  $\alpha$ -Zr과  $\beta$ -Zr 상으로 구성된 CANDU 형 원자로의 압력관 환경에 비해 높은 용존산소의 분위기에서도 현재까지 비교적 안정적으로 사용되고 있는 사실을 잘 설명해 주고 있다. CANDU 형 원자로의 경우 냉각수내의 용존산소는 5 ppb 이하로 매우 엄격하게 규제되는 반면, 소련의 RBMK 원자로에서의 냉각수내 용존산소는 100~300 ppb로 상당히 높은 수준으로 유지되고 있다 [3].

소둔처리에 의해 현재 상용의 CANDU 형 압력관과 동일한 조직인  $\alpha$ -Zr과  $\beta$ -Zr 상으로 된 경우, 급냉조직인  $\alpha'$ -Zr 보다는 작지만 부식매질에 민감하여  $D_2O$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$  의 순으로 부식속도가 증가함을 볼 수 있다. 그리고  $\alpha$ -Zr 의 안정된 부식 성향을 고려할 때, 준안정상인  $\beta$ -Zr 상의 부식저항성이 부식매질에 크게 영향받음을 추정할 수 있다. 이에 따라 현재 매우 엄격한 수질 관리하에 사용되고 있는 압력관 조직의 경우, 국부적인 water chemistry의 변화에는 매우 취약할 것으로 사료된다. 그러나, 일부 보고에서 알 수 있듯이 [2,9] 압력관 조직의 경우 실제 원자로 가동중 증성자 조사효과에 의해 다른 상으로 변태하는 것으로 알려져 있으므로 향후 이 문제들에 대한 보다 체계적인 연구 분석이 압력관 재질개선 및 신합금 개발 등의 분야에 필수적일 것으로 보인다.

### 3.2 Oxide 형성과정 X-ray 분석

그림 3은 급냉후 시효처리되어  $\alpha$ -Zr과  $\beta$ -Nb 조직의 시편과 소둔처리되어 압력관과 유사한  $\alpha$ -Zr과  $\beta$ -Zr의 조직을 가지는 시편의 시편표면을 X-ray 분석함으로써 각 시편에서의 oxide 형성과정을 비교 분석한 것이다. Zr-2.5Nb 합금은 열처리 차이에 의한 구성 조직 및 texture의 변화에도 불구하고 주요 matrix인  $\alpha$ -Zr 상의 oxide인 monoclinic  $ZrO_2$ 가 주로 형성되며, 이들은 모두  $m(002)$ ,  $m(111)$ ,  $m(200)$ 의 유사한 preferred orientation을 보이고 있다. 그림 3(a)에서 볼 수 있듯이  $\beta$ -Nb 상은 58일의 부식후에도 관찰되는 반면, 그림 3(b)에서와 같이  $\beta$ -Zr 상은(회절각  $2\theta \approx 35.8$ ) 부식초기에 소멸됨을 알 수 있다. 이러한  $\beta$ -Zr 상의  $\beta$ -Nb 상에 비해 빠른 부식 성향은 기존의 문헌결과와도 일치한다 [9]. 한편  $\beta$ -Zr 상 내에는 약 20%의 Nb 성분이,  $\beta$ -Nb 상 내에는 약 87%의 Nb 성분이 포함되어 있으므로 Nb 계열의 oxide가 형성될 것으로 추정되나, 본 연구결과에서는 별다른 회절 peak를 관찰할 수 없었다. 다만,  $\beta$ -Zr 상의 시편에서  $2\theta = 23.96, 24.48$  에서 관찰되는 peak들은  $\alpha$ -Zr matrix나 monoclinic  $ZrO_2$  상의 peak들과는 구별되는 것으로 미루어 Nb 계 oxide인  $NbO_2$  이나  $Nb_2O_5$  의 peak 으로 추정된다 [10].

## 4. 결론

1. 급냉조직인 martensitic  $\alpha'$ -Zr 상은 부식매질에 가장 민감하여  $D_2O$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$  의 순으로 부식속도가 증가하였다.
2. 급냉후 시효처리되어 안정상인  $\alpha$ -Zr과  $\beta$ -Nb 상 조직의 시편은 부식매질 변화에 별다른 영향을 보이지 않고 매우 낮은 부식속도를 가진다.
3. 안정상인  $\alpha$ -Zr과 준안정상인  $\beta$ -Zr 상 조직의 소둔처리된 시편은 부식매질에 따라 변화하여  $D_2O$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$  의 순으로 부식속도가 증가하는데, 이는 준안정상인  $\beta$ -Zr 상이 부식매질 변화에 민감하기 때문인 것으로 추정된다.
4. Zr-2.5Nb 시편은 열처리 차이에 의한 texture 및 조직상의 차이에도 불구하고, 비교적 유사한 preferred orientation의 monoclinic  $ZrO_2$  oxide가 주로 형성되었다.

## 참고문헌

1. 신원기외, "월성 원자력 1호기 정기검사 보고서", 한국원자력안전기술원, KINS/AR-107-v.4 (1994)
2. V.F. Urbanic, B.D. Warr, A. Manolescu, C.K. Chow and M.W. Sanahan, ASTM STP 1023 (1989) 20.
3. D.G. Franklin and P.M. Lang, ASTM STP 1132 (1991) 3.
4. IAEA, "Corrosion of Zirconium Alloys in Nuclear Power Plants", IAEA-TECDOC-684, IAEA, Vienna, 1993, pp.7-56.
5. 김영석외, "Development of Zr-Nb Alloys", KAERI/RR-1353/93, 1994.
6. 김영석외, "Development of Zr-Nb Alloys", KAERI/RR-1523/94, 1995.
7. K.N. CHOO et als, J. Nucl. Mater., Vol.209, 1994, pp.226-235.
8. K.N. CHOO et als, J. Nucl. Mater., Vol.226, 1995, pp.9-14.
9. V.F. Urbanic and R.W. Gilbert, Proc. IAEA Meeting on fundamental Aspects of Corrosion of Zirconium-Base Alloys in Water Reactor Environments, IAEA, IWGFPT/34, 1990, pp.262-272.
10. JCPDS X-ray Data Cards, 19-859, 22-1196

Table 1. Summary of heat treatments given to Zr-Nb alloys.

Heat Treatment		Microstructure
Quenching	1000°C for 15 min, followed by quenching in water	martensitic $\alpha'$ -Zr
Ageing	Quenching followed by heating at 550°C for 10 days	$\alpha$ -Zr, $\beta$ -Nb
Annealing	850°C for 1 hour, followed by air cooling	$\alpha$ -Zr, $\beta$ -Zr

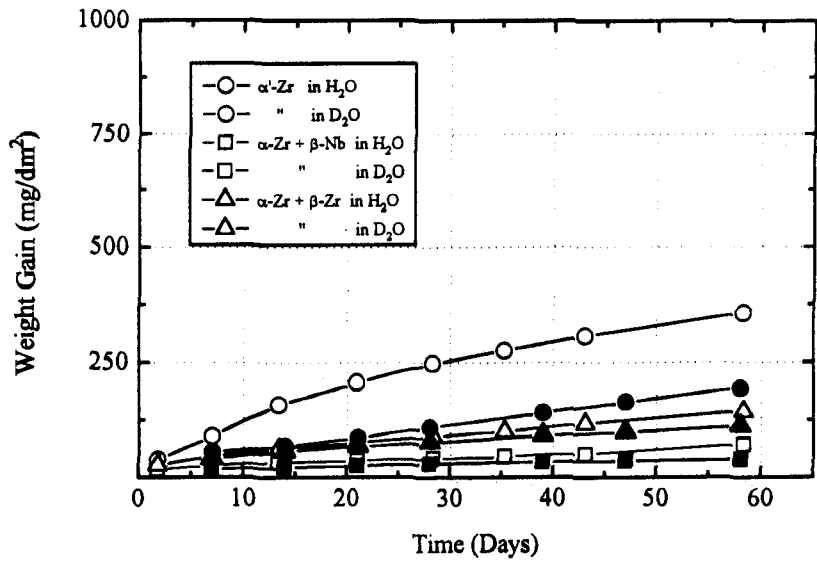


Fig. 1 Change in weight gain with time in corrosion of the Zr-2.5Nb alloy in H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O steam of 10 MPa at 400°C.

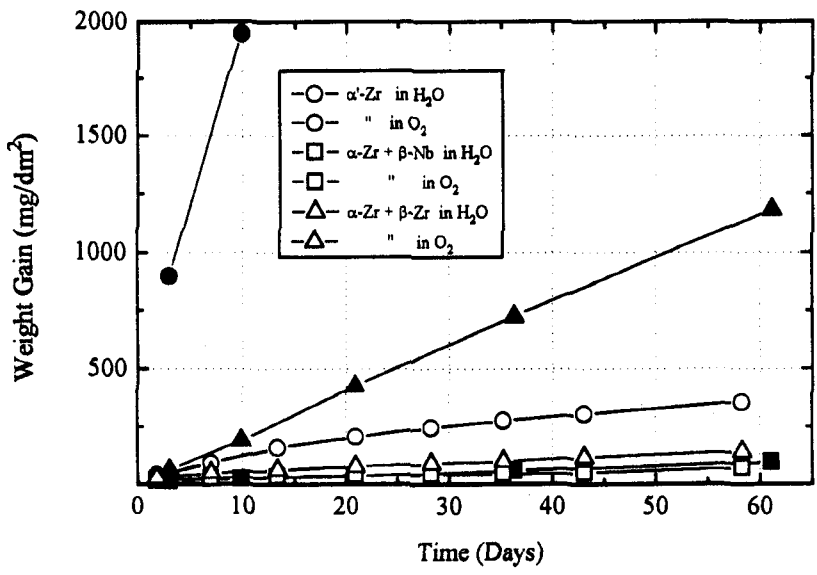


Fig. 2 Change in weight gain with time in corrosion of the Zr-2.5Nb alloy in H<sub>2</sub>O steam of 10 MPa and O<sub>2</sub> gas at 400°C.

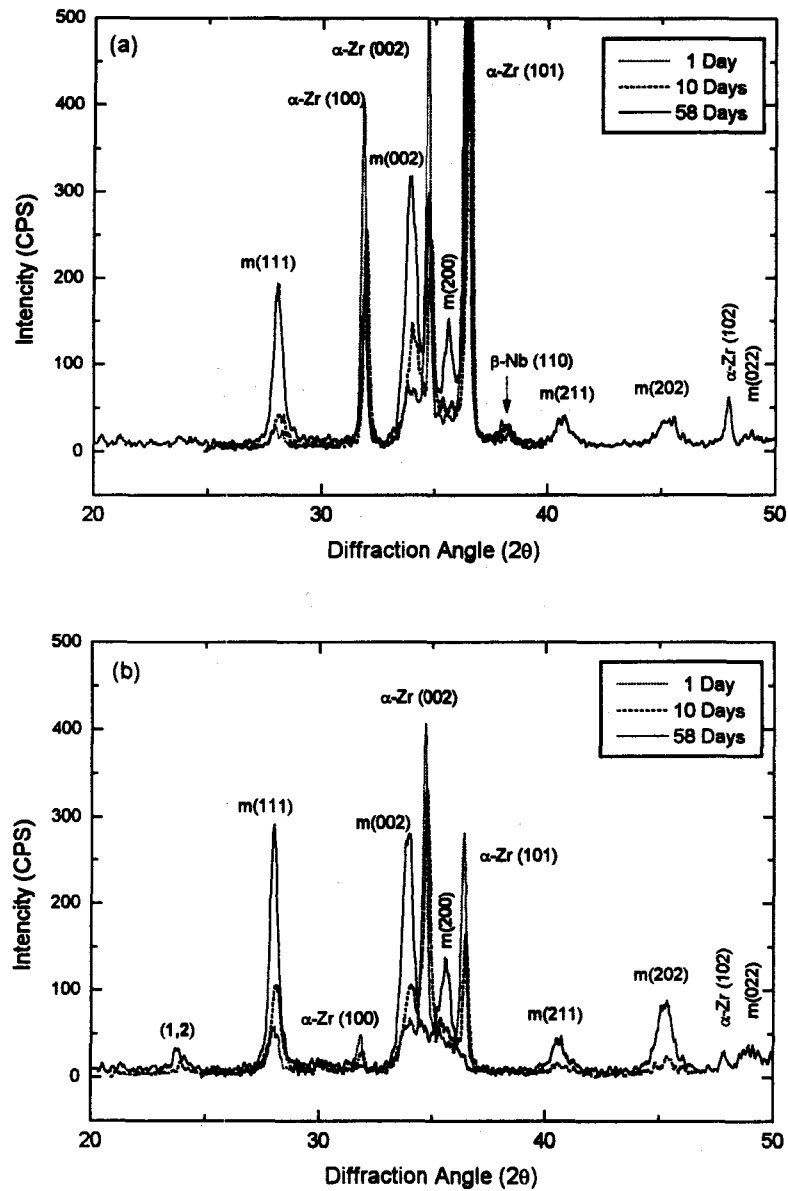


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of oxide on the surface of Zr-2.5%Nb specimens corroded in H<sub>2</sub>O steam at 400°C for 1, 10, 58 days. (a) Quenched and Aged specimen (α-Zr + β-Nb) and (b) Annealed specimen (α-Zr + β-Zr).