

Zr-2.5Nb 합금의 부식거동에 미치는 부식 매질 효과

주기남 · 권상철 · 김영석

한국원자력연구소 원자력신소재개발부

Environmental Effect on Corrosion Behaviour of Zr-2.5Nb Alloy

Kee Nam Choo, Sang Chul Kwon and Young Suk Kim

Dept. of Advanced Nuclear Materials, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon, 305-353

(1997년 10월 8일 받음, 1997년 11월 6일 최종수정본 받음)

초 록 400°C H₂O, D₂O 및 O₂ 분위기에서 Zr-2.5Nb 합금의 부식거동을 분석하였다. Martensitic α' -Zr상이나 α -Zr과 β -Zr상의 Zr-2.5Nb 합금인 경우, 부식분위기에 매우 민감하여, O₂ 속에서 가장 큰 부식속도를 보였다. 반면, α -Zr과 β -Nb상의 경우, 부식 매질에 따른 별다른 차이없이 높은 부식저항성을 보였다. 이러한 Zr-2.5Nb 합금의 미세조직 및 부식 매질에 따른 부식거동 변화는 Zr-2.5Nb 합금의 음극 지배 부식반응의 관점으로 해석되었으며, 이들 결과를 이용하여 CANDU 형 및 RBMK 형 Zr-2.5Nb 압력관의 가동조건 차이를 설명할 수 있었다. Zr-2.5Nb 합금의 모든 조직에서 주로 단사정 ZrO₂ 산화물이 형성되었으며, 산화물내 정방정 ZrO₂ 비율은 산화물 두께가 증가함에 따라 감소하였다.

Abstract The corrosion behaviour of Zr-2.5Nb alloy with different microstructures was investigated at 400°C under different environments of H₂O, D₂O and O₂. The Zr-2.5Nb alloy with either martensitic α' -Zr phase or α -Zr and β -Zr phases was the most sensitive to corrosion in O₂ environment while the Zr-2.5Nb alloy containing α -Zr and β -Nb phases was resistant to corrosion to a similar extent in all the corrosive environments. These contradictory results were illustrated in terms of the cathodic controlled corrosion reaction. The difference in operational conditions of CANDU and RBMK reactors was also discussed. The oxide film of all the Zr-2.5Nb alloys is mainly composed of monoclinic ZrO₂ phase. The fraction of tetragonal ZrO₂ phase decreases with increasing oxide thickness.

1. 서 론

Zr-2.5wt% Nb 합금은(이후 Zr-2.5Nb) 현재 상업 가동중인 CANDU 형 원자로 월성 1, 2호기의 압력관 재료로 사용되고 있으며, 건설중인 월성 3, 4호기에서도 압력관 재료로 사용될 예정이다. 또한 Zr-2.5Nb 합금은 구 소련의 RBMK 형 원자로의 압력관 재질로도 사용되고 있다. 한편, CANDU 발전소에서의 Zr-2.5Nb 압력관은 여러 이유에 의해 설계수명인 30년 이전에 교체되고 있으며, 국내의 월성 1호기에서도 이미 이러한 압력관 교체 작업이 가동 약 10년만인 1994년부터 수행되고 있다¹⁾.

CANDU 형 Zr-2.5Nb 압력관의 경우 원자로 가동중 상당량의 수소 및 중수소가 흡수되어 수화물 석출에 의한 delayed hydride cracking(DHC) 파손이 발생하고 있다²⁾. 따라서 압력관으로의 수소흡수는 압력관의 건전성 저하와 직접적으로 연계되어 압력관의 주요 교체 원인이 되므로 CANDU 형 원자로에서는 정기적으로 압력관내 수소흡수량을 측정하도록 규정되어 있다³⁾. 압력관 내로의 수소흡수는 일반적으로 압력관의 가동중 고온의 냉각수와 부식과정에 기인된 것으로 알려져 있다. 따라서 300°C D₂O 분위기에서 사용되는 CANDU 형 Zr-2.5Nb 압력관은 엄격한 냉각수질 관리하에 사용되고 있다. 그러나 사용중에 압력관

과 Calandria 관이 접촉하거나, 중성자 radiolysis 등에 의해 국부적인 수화물의 변화가 일어날 수 있고, 이로 인해서 수소흡수와 석출과정이 조장될 수 있다고 알려져 있다⁴⁾. 그러나 RBMK 원자로에서 사용되는 동일 조성의 Zr-2.5Nb 압력관의 경우 CANDU 압력관에 비해 훨씬 높은 냉각수 내의 용존산소 환경에 있으나, 수소흡수와 관련된 별다른 문제없이 성공적으로 사용되고 있는 상황이다.

Zr-Nb 합금의 부식 저항성은 Nb 함량과 열처리에 의하여 결정되는 시편의 미세조직과 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있다^{5,6)}. 그러므로 Zr-2.5Nb 합금의 부식거동 이해를 위해서는 미세조직 효과뿐만 아니라, 이들 미세조직의 부식 매질 차이에 따른 효과 및 산소농도 효과 등에 대한 정확한 연구가 필요하나 이에 대한 체계적인 연구가 매우 미흡한 실정이다. 그러나 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, 특히 Zr 합금 재료들의 부식 문제는 매우 중요한 문제로 인식되고 있다⁴⁾.

따라서, 본 연구에서는 Zr-2.5Nb 합금의 400°C, 10.3

Table 1. Chemical composition of Zr-2.5Nb alloy

Element	Nb	O	Zr
Content	2.59~2.61wt%	1100~1190ppm	balance

MPa의 D_2O , H_2O 및 1기압의 (약 0.1MPa) O_2 분위기에서의 부식 거동을 열처리에 따른 미세조직의 관점에서 비교·분석하였다. 이들 결과들은 부식 동력학의 관점에서 분석되었으며, 이를 바탕으로 하여 기존의 CANDU 및 RBMK 형 원자로 Zr-2.5Nb 압력관의 사용환경 차이도 설명하고자 하였다. 또한 Zr-2.5Nb 합금의 조직에 따른 산화물 형성 과정을 분석함으로써 이들 합금의 부식거동 차이를 설명하고자 하였다. 또한 일반적으로 Zr 합금의 부식 동력학을 설명함에 있어, 부식 초기에 형성된 정방정 ZrO_2 가 단사정 ZrO_2 로의 동소변태 (allotropic transformation)의 관점에서 부식속도의 천이현상 등 많은 부분이 논의되고 있다^{7,8)}. 따라서, 형성된 산화물의 정량적인 상분석을 위하여 박막 분석용 X-선회절기를 이용하여 Zr 합금에서의 산화물 형성 초기 및 중기에서의 상분석을 수행함으로써 Zr 합금의 산화물 형성 기구에 대한 이해를 넓히며, 궁극적으로는 Zr-2.5Nb 압력관의 건전성 평가기술 확보에 중요한 압력관의 부식특성을 규명하는데 기여하고자 하였다. 이들 실험 결과들은 Zr-2.5Nb 압력관의 부식 건전성 평가 및 향후 새로운 압력관 재료개발 분야에도 활용하고자 하였다.

2. 시편 및 실험장치

본 실험에 사용한 Zr-2.5Nb 합금은 미국의 Teledyne Wah Chang 사로부터 구입한 판재로(표 1의 성분 참조), 이를 $15 \times 30 \times 1.0$ mm 규격의 부식시편으로 제작한 후, CANDU 및 RBMK 형 원자로의 압력관(Zr-2.5Nb) 조직을 모사하기 위하여 표 2와 같이 열처리하였다. 열처리된 시편의 조직을 관찰하기 위한 금상학적 및 X-선 검사가 수행되었으며, TEM 관찰용 시편은 Twin-jet electropolishing 기기에 6 v/o percolic acid, 35 v/o butanol, 그리고 59 v/o metanol 용액을 사용하여 $-30^\circ C$ 에서 $4.8 A/cm^2$ 의 전류밀도로 재료를 미세 연마하여 준비하였다.

부식매질 차이에 따른 영향을 보기 위하여 각기 다른 열처리 조직의 시편을 가지고 2ℓ 용량의 Autoclave 장치를 이용하여 $400^\circ C$, 10.3MPa의 H_2O 및 D_2O 증기속에서의 부식시험을 수행하였다. 또한 동일한 열처리 시편들을 사용하여 $400^\circ C$, 1기압의 O_2 기체 속에서 산화시험을 수행하였다. 부식시험중 각기 다른 조직의 Zr-2.5Nb 시편에서의 산화물 형성 과정을 관찰하기 위하여 H_2O 증기속에서의 부식시험중 1일, 10일, 그리고 58일 부식시험후 이들 시편을 인출하여 산화물 표면을 X-선회절기로 관찰하였다. 시편 표면에 형성된 산화물의 분석에 사용된 X-선 장치는 RIGAKU 사 장치로, X-선원으로 $Cu K\alpha(\lambda=1.5402\text{Å})$ 를 사용하여 회절각(2θ), $20 \sim 50^\circ$ 로 측정하였으며, 얻어진 data는 computer를 이용해 filtering하여 비교·분석하였다. 한편 일부 시편의 경우 산화물의 정량적인 분석을 위

하여 박막측정용 장치인 RIGAKU 사 D/MAX-RC 장치로 미세분석을 수행하였다. 본 장비의 X-선 tube 조건은 40kV, 120mA로 기존에 사용한 35kV, 15mA의 장치보다 훨씬 강한 X-선원을 사용하며, 측정시 시편도 동시에 자체 회전함으로써 보다 많은 표면 부분에서의 회절강도를

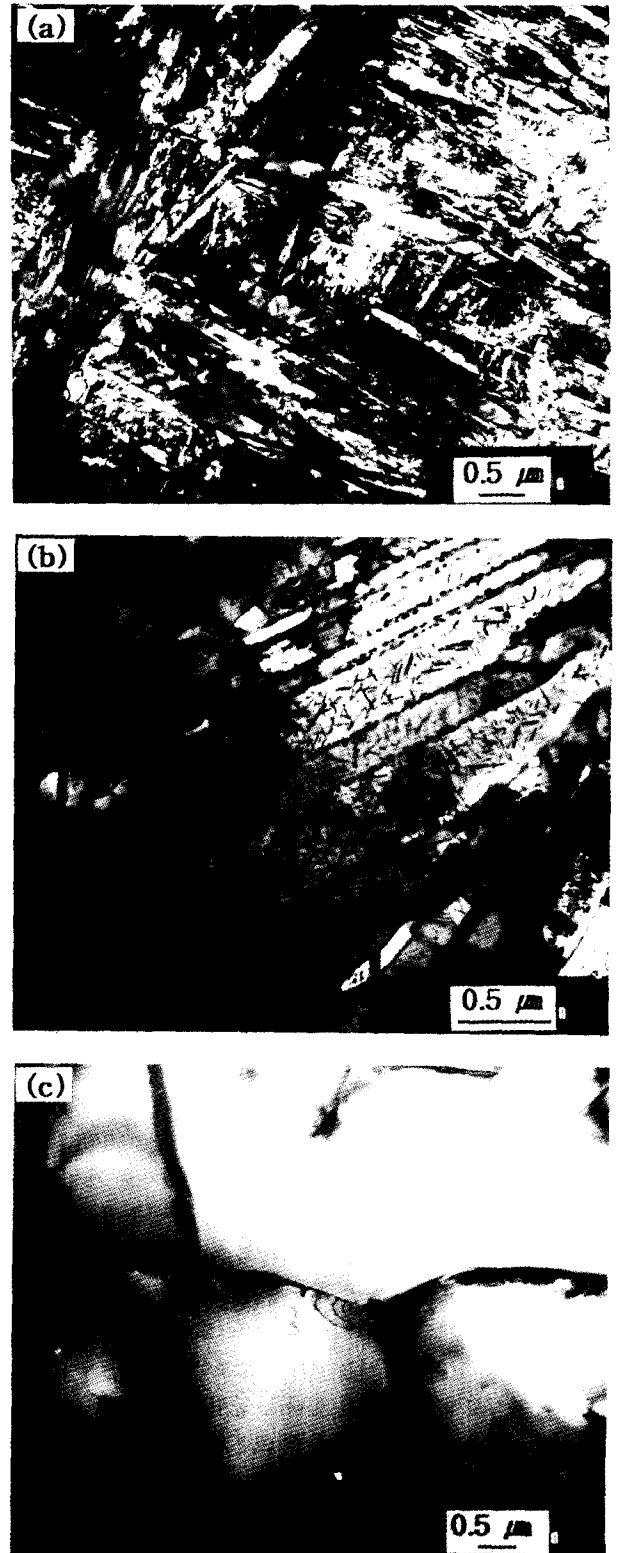


Fig. 1. TEM micrographs of (a) quenched, (b) aged and (c) annealed Zr-2.5Nb alloys.

Table 2. Summary of heat treatments given to Zr-2.5Nb alloy

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

연계함으로써 박막의 정량적인 분석에 이용되고 있는 장비이다.

3. 결과 및 고찰

미세조직 관찰

Zr-Nb 합금은 Nb 함량 및 열처리 변화에 따른 조직의 변화가 심한 것으로 알려져 있으므로^{4,9)}, 이러한 미세조직에 따른 부식저항성의 차이를 설명하기 위하여 시편 조직에 대한 금상학적 연구와 X-선 연구가 수행되었다. 각 시편에 대한 투과전자현미경(TEM) 미세조직 결과는 그림 1에, X-선 검사결과는 표 2에 나타내었다.

β -급냉(quenching) 시킨 경우 그림 1(a)에서와 같이 현미경상으로 전형적인 침상의 martensite 상으로 되어 있었으며, 침상의 내부에는 micro-twin 조직으로 이루어져 있었다. 이들 상은 X-선 검사결과 모두 α' -Zr 단일상임을 확인할 수 있었다. 급냉 시편을 550°C에서 10일간 열처리 시킨 시효(aging) 처리한 경우, 외형상 급냉 조직은 그대로 유지되었으나, 그림 1(b)와 같이 micro-twin 사이 기지(matrix) 내에는 침상의 미세입자가, micro-twin 및 needle 경계에는 등방형의 석출물들이 관찰되었다. 한편 시편에 대한 X-선 검사결과 α -Zr 상과 β -Nb 상이 나타남으로써, 본 시효처리에 의해서 급냉 조직인 martensite α' -Zr 조직이 안정상들인 α -Zr 상과 β -Nb 상으로 완전히 분해되었음을 알 수 있었다. 이는 급냉된 Zr-2.5Nb 합금에서 550°C 시효처리에 의해 β -Zr 상이 석출한다는 Banerjee¹⁰⁾와 Ramanathan⁹⁾의 보고들과는 달리, β -Nb 상이 관찰된다는 Luo¹¹⁾의 결과와 일치한다. 소둔(annealing) 처리된 시편의 경우 그림 1(c)와 같이 등축 α -Zr 입자들과 이들 입자들 사이의 입계에 β -Zr 상이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

부식 매질에 따른 부식거동 변화

각기 다른 미세조직의 Zr-2.5Nb 합금이 D₂O, H₂O, O₂ 부식매질에서 보이는 부식거동 차이를 그림 2, 그림 3에 나타내었다. 그림 2는 Zr-2.5Nb 합금의 400°C, 10.3 MPa D₂O 및 H₂O 증기에서의 부식거동을 비교한 그림이고, 그림 3은 H₂O 증기에서의 부식거동과 400°C, 1기압 O₂ 기체속에서의 부식거동을 비교한 그림이다. Martensitic α' -Zr 조직의 급냉처리된 시편의 경우 부식환경에 매우 민감하여 D₂O, H₂O, O₂의 순으로 부식속도가 증가하였다.

급냉후 시효처리에 의해 안정상인 α -Zr과 β -Nb 혼합상

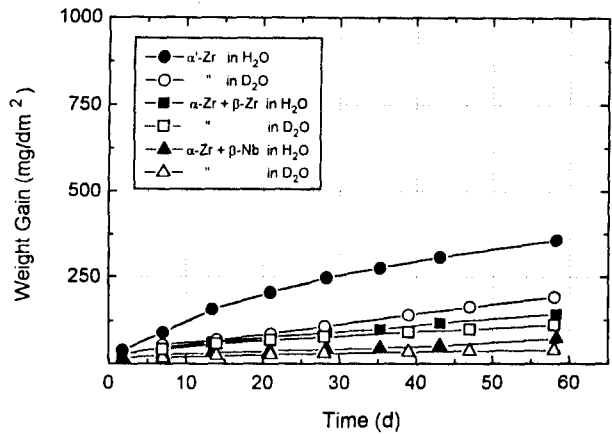


Fig. 2. Change in weight gain with oxidation time obtained from Zr-2.5Nb alloy in H₂O and D₂O steam of 10MPa at 400°C.

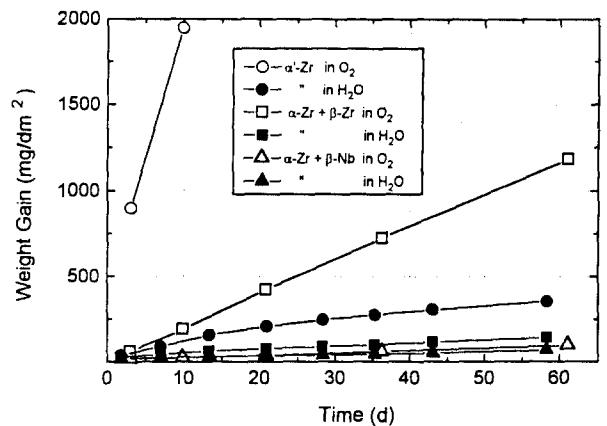


Fig. 3. Change in weight gain with oxidation time obtained from Zr-2.5Nb alloy in H₂O steam of 10MPa and O₂ gas at 400°C.

으로 존재하는 시효 시편의 경우, 부식매질 차이에 대한 영향이 거의 존재하지 않음을 볼 수 있다. 반면 소둔처리에 의해 현재 상용의 CANDU 형 압력관과 동일한 조직인 α -Zr과 β -Zr 상으로 된 시편의 경우, 급냉 조직인 α' -Zr 보다는 덜하지만 부식매질에 민감하여 D₂O, H₂O, O₂의 순으로 부식속도가 증가함을 볼 수 있다. 한편 시효 시편에서 α -Zr 상의 안정된 부식 성향을 고려할 때, 준안정상인 β -Zr 상의 부식저항성이 부식매질에 크게 영향받음을 추정할 수 있다.

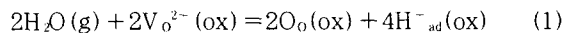
이러한 Zr-2.5Nb 합금의 구성조직에 따른 부식매질 영향의 차이 관점에서 구 소련의 RBMK 형 원자로의 압력관

및 CANDU 형 원자로 압력관의 원자로내 사용환경 차이를 분석해 볼 수 있다. CANDU 형 원자로의 경우 냉각수 내의 용존산소는 5ppb 이하로 매우 엄격하게 규제되는 반면, 소련의 RBMK 원자로에서의 냉각수내 용존산소는 100~300ppb로 상당히 높은 수준으로 유지되고 있다¹²⁾. 이는 RBMK 형 원자로의 압력관 재료로 사용되고 있는 Zr-2.5Nb 합금의 경우 시효처리되어 안정상인 α -Zr과 β -Nb 상으로 이루어져 있고, 이들 상이 부식매질의 변화에 비교적 안정하므로, 높은 용존산소의 분위기에서도 안정적으로 사용되고 있는 것으로 추정된다. 반면, CANDU 형 원자로의 경우 α -Zr과 β -Zr 상으로 구성되어 있으므로 부식매질 변화에 민감한 β -Zr 상으로 인하여 냉각수 내의 용존산소를 매우 엄격하게 규제해야 하는 것으로 추정된다. 그러나 압력관의 경우 가동중 중성자 radiolysis 등에 의해 표면 산화물내 국부적인 수화학의 변화가 가능한 것으로 알려져 있으며⁴⁾, 이러한 가능성은 압력관의 가동이력 증가에 따라 커질 것이므로 이에 대한 추가적인 분석이 필요한 실정이다. 또한 일부 보고에서와 같이 CANDU 압력관 조직의 경우 실제 원자로 가동중 중성자 조사효과에 의해 다른 상으로 변태하는 것으로 알려져 있으므로^{13,14)} 향후 이 문제들에 대한 보다 체계적인 연구 분석도 수행되어야 할 것으로 보인다.

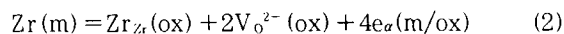
부식거동의 기구해석

Zr-계 합금은 원자로 가동중 고온의 냉각수와 (H_2O 혹은 D_2O) 부식반응을 일으키어 합금 표면 층에 ZrO_2 산화층이 형성, 점차 성장하게 된다. Zr 합금의 부식은 다음 3단계의 반응으로 나누어 분석할 수 있다.

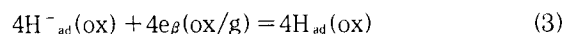
산소 기공 소멸/Proton 생성



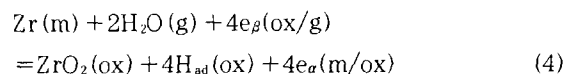
양극 반응



음극 반응



식 (1), (2), (3)을 합하면 다음과 같이 $H_2O(g)$ 에 의한 부식반응을 얻을 수 있다 ($2O_o(ox) + Zr_{Zr}(ox) = ZrO_2(ox)$).



여기서, $V_{O^{2-}}(ox)$ 는 산화물 내의 산소 기공, $O_o(ox)$ 는 산화물 내의 산소 이온, $H^-_{ad}(ox)$ 및 $H_{ad}(ox)$ 는 산화물 표면에 흡착된 수소 이온 및 원자, $Zr(m)$ 는 정상적인 금속 위치에 있는 Zr 원자, $e_a(m/ox)$ 은 기지금속과 산화물 경계 부에서 기지금속의 산화에 의해 생성된 전자, $e_b(ox/g)$ 는

산화물과 스팀 경계에서 수소이온에 의해 소비되는 전자를 나타낸다. 또한 식 (4)에서 형성된 산화물 표면에 흡착된 수소, $H_{ad}(ox)$ 는 다음식 (5a)와 같이 수소기체 분자로 방출되거나, 식 (5b)에 의해 산화물 속으로 흡수될 것이다.



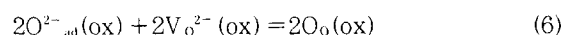
두개의 부분 전극반응인 식 (2)와 (3)은, 전체 산화반응인 식 (4)에 어느 정도씩은 참여할 것이다. 그러나 만약 어느 한 반응이 다른 반응에 비해 상당히 느리게 진행된다면, 전체 산화속도는 느린 반응에 의해 결정될 것이다. 이러한 관점에서 음극 환원반응과 양극 산화반응 중 어느 반응이 전체 산화반응 속도를 결정하는가에 따라 산화반응을 음극 지배반응과 양극 지배반응으로 분류한다.

이러한 관점에서 Zr-Nb 합금의 열처리에 따른 고온 냉각수 내에서의 부식거동은 음극 지배반응의 관점에서 설명된 바 있다⁵⁾. 윗식 (4)에서 알 수 있듯이 양극반응에 의해 형성된 전자는 음극반응이 일어나는 산화물 표면부로 이동하여야 하는데, ZrO_2 산화막은 매우 높은 전기저항성을 가지므로⁴⁾ 국부적인 doping이나 전도도가 큰 국부적인 부분의 존재는 매우 중요하다. 급냉처리된 Zr-2.5Nb 합금의 경우 Zr 기지 내에 Nb 원소가 그대로 존재하게 된다. Zr-Nb 합금계 산화물에서의 Nb의 가장 안정된 산화 상태는 Nb^{5+} 로 알려져 있으므로¹⁵⁾, 합금의 기지가 산화되는 경우, Nb 원소는 Nb^{5+} 로서 Zr^{4+} 를 치환하게 되고, 산화물 내에 자유전자를 증가시키게 된다. 이러한 자유전자의 증가는 식 (4)의 음극반응을 증가시켜 전체 부식속도를 증가시킨다. 반면 시효처리된 시편의 경우, Nb 원소는 그림 1(b)에서와 같이 모두 β -Nb 상으로 석출하였으므로 급냉 시편에서와 같은 Nb 원소효과를 기대할 수 없다. 또한 β -Nb 상은 α -Zr 상보다도 더욱 부식저항성이 큰 것으로 알려져 있으며¹⁴⁾, 매우 미세한 입자로 석출되어 있으므로 시편 자체의 전반적인 부식거동에는 별다른 영향을 미치지 못할 것으로 추정된다.

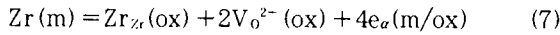
위와 같은 Zr-2.5Nb 합금부식의 음극 지배반응의 관점에서 D_2O 분위기에 비해 H_2O 분위기에서의 빠른 부식속도는 수소 원소의 중수소 원소에 비해 빠른 산화물내 확산속도로 설명되었다. 즉 Zr-2.5Nb 합금의 산화물에서의 수소 확산속도는 중수소(deuterium)의 확산속도에 비해 훨씬 빠른 것으로 알려져 있으며¹⁶⁾, 원자무게 차이로 인해 수소의 표면에서의 방출속도도 중수소에 비해 빠를 것으로 추정되어 식 (5a)나 식 (5b) 반응이 빠르게 되고, 이는 전체적으로 음극 반응속도를 증가시켜 결과적으로 부식속도가 증가하였을 것으로 추정된 바 있다⁵⁾.

한편 O_2 기체 내에서의 Zr 합금의 부식반응은 D_2O 및 H_2O 에서의 부식반응과 비교하여 다음과 같이 분석된다.

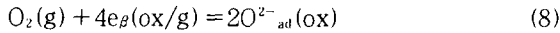
산소 기공 소멸



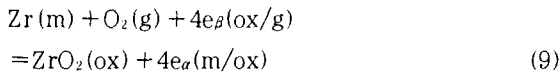
양극 반응



음극 반응



식 (6), (7) 과 (8) 식을 더하면 다음과 같이 $\text{O}_2(\text{g})$ 에 의한 부식반응을 얻을 수 있다.



여기서 $\text{O}^{2-}_{\text{ad}}(\text{ox})$ 는 산화물 표면에 흡착된 산소 이온을 나타낸다.

O_2 기체 내에서의 Zr 합금의 부식반응은 냉각수 (D_2O 및 H_2O) 에서의 부식반응과 비교하여 양극반응은 동일한 반면, 산소 기공 소멸반응과 음극반응은 상이함을 알 수 있다. 앞에서 제시된 바와 같이 Zr-2.5Nb 합금의 O_2 기체에서의 부식거동 또한 표면 산화물 저항층 (barrier layer) 을 통한 음극 지배반응의 관점에서 볼 때 열처리 조건에 따른 시편의 부식경향은 냉각수에서와 동일할 것임을 추정할 수 있다. 그러나 식 (8) 의 음극반응에 의해 생성된 산화물 표면에 흡착된 산소이온, $\text{O}^{2-}_{\text{ad}}(\text{ox})$ 가 식 (6) 의 산소 기공 소멸반응으로 바로 연결됨으로써, 즉 H_2O 증기 부식에서의 지배반응으로 주장된 식 (5a) 또는 식 (5b) 반응이 없으므로 Zr-2.5Nb 합금의 경우 냉각수에서보다는 O_2 기체속에서 보다 부식속도가 빠를 것임을 추정할 수 있다.

한편 소둔처리된 시편의 시효처리 시편보다 큰 부식속도는 미세조직상의 차이 관점으로 일부 설명할 수 있다. 소둔처리된 시편 내에 존재하는 β -Zr 상은 α -Zr 상이나 β -Nb 상에 비하여 부식 취약성이 큰 것으로 알려져 있으므로¹⁴⁾, 전체 시편의 부식은 결국 α -Zr 상에서의 산화물 저항층 문제일 것으로 추정되나, 그림 3에서와 같이 O_2 기체 내에서 냉각수에 비해 상당한 부식속도의 증가는 β -Zr 상의 또다른 역할이 전체 시편의 부식속도에 상당한 영향을 미쳤으리라 추정된다.

산화물의 X-선 분석

그림 4는 각 열처리 시편들의 부식시간에 따른 산화물 형성과정을 X-선회절기를 이용하여 산화물 표면을 분석한 것으로, 그림 4(a)는 급냉처리되어 martensitic α' -Zr 조직의 시편, 그림 4(b)는 시효처리되어 α -Zr과 β -Nb 조직의 시편, 그림 4(c)는 소둔처리되어 압력관과 유사한 α -Zr과 β -Zr의 조직을 가지는 시편의 산화물 형성과정을 비교·분석한 것이다. Zr-2.5Nb 합금은 열처리에 의해 일부 texture 변화를 보이고 있으나, 급냉 조직을 시효처리하는 경우는 α -Zr의 선택방향 변화 없이 β -Nb 상이 석출함을 알 수 있다. 급냉 조직의 경우 시효 조직에 비해 급격히 산화되는 것을 알 수 있다. 또한 Zr-2.5Nb 합금은 열처리 차

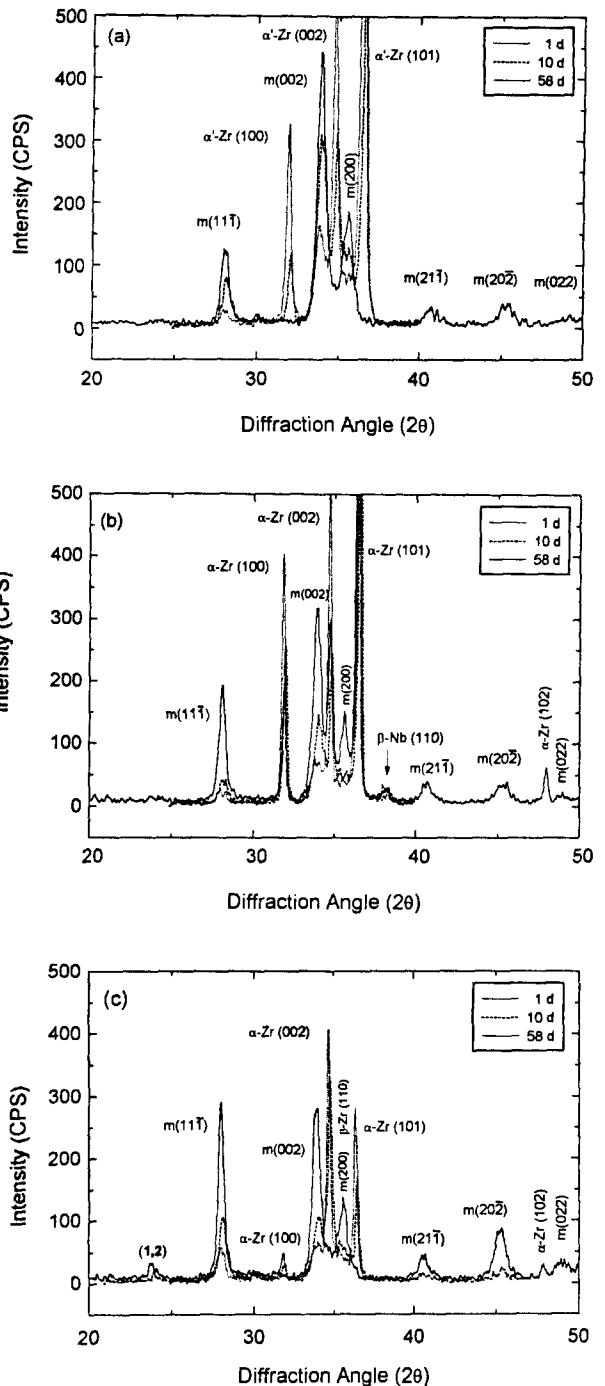


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of oxide grown on the (a) quenched, (b) aged and (c) annealed Zr-2.5Nb alloys in H_2O steam at 400°C for 1, 10, 58 days.

이에 의한 구성 조직 및 texture의 변화에도 불구하고 단사정 ZrO_2 산화물이 주로 형성되며, 이들은 모두 $m(002)$, $m(11\bar{1})$, $m(200)$ 의 유사한 선택방향을 보이고 있다. 한편 그림 4(b)에서 볼 수 있듯이 β -Nb 상은 58일의 부식후에도 관찰되는 반면, 그림 4(c)에서와 같이 β -Zr 상은(회절 각 $2\theta \approx 35.8$) 부식초기에 소멸됨을 알 수 있다. 이러한 β -Zr 상의 α -Zr 상이나 β -Nb 상에 비해 빠른 부식 경향은 기존의 문헌결과와도 일치한다¹⁴⁾. 한편 β -Zr 상내에는 약 20%의 Nb 성분, β -Nb 상내에는 약 87%의 Nb 성분이

Table 3. Analysis of the diffraction peaks of annealed Zr-2.5Nb alloy corroded in 400°C steam for 58 days

No	Diffraction Angle, 2θ (Degree)	Zr-Nb System		
		Phase	Theoretical 2θ	JCPDS No
1	23.96	Nb ₂ O ₅ (110)	23.58	27-1311 (i)'
		NbO ₂ (231)	23.73	19-859 (i)
		Nb ₂ O ₅ (011)	24.23	22-1196 (*)
2	24.48	Nb ₂ O ₅ (011)	24.23	22-1196 (*)
		NbO ₂ (131)	24.71	19-859 (*)

1; symbols follow the quality mark guidelines of JCPDS

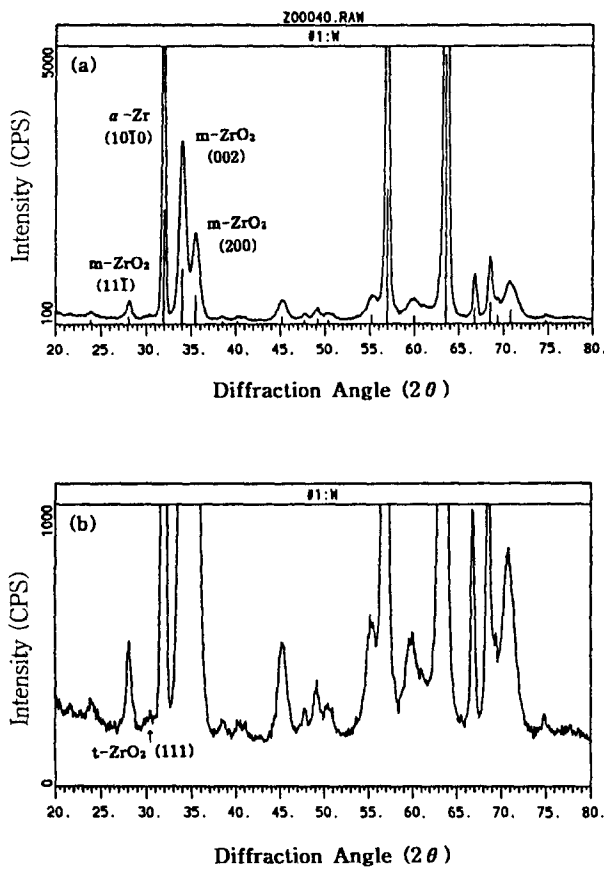


Fig. 5. The X-ray patterns of the aged Zr-2.5Nb alloy after oxidation at 400°C (oxide thickness 1.0 μ m), (a) Intensity 5000 and (b) Intensity 1000.

포함되어 있으므로 Nb 계열의 산화물이 형성될 것으로 추정되나, 본 연구결과에서는 뚜렷한 회절을 관찰할 수 없었다. 다만, β -Zr 상의 시편에서 $2\theta=23.96, 24.48$ 에서 관찰되는 회절들은 α -Zr 기지나 단사정 ZrO₂ 상의 회절들과는 구별되는데, 표 3에서와 같이 Nb 계 산화물인 NbO₂ 이나 Nb₂O₅의 회절로 추정된다.

Zr-2.5Nb 합금의 부식 동력학 해석에 있어 자주 인용되는^{7,8)} 산화물 내의 동소 산화물 존재를 정량적으로 분석하기 위하여 일부 시편의 산화물을 박막측정용 X-선회절기로 분석하였다. 그림 5(a)는 시효 시편의 형성초기 산화물에 대한 회절분석 결과로서, 이를 그림 5(b)와 같이 확대할 경우 정방정 ZrO₂의 (111) 회절 ($2\theta=30.17$)과 단사정 ZrO₂의 (111), (111) 두 회절이 ($2\theta=28.21, 31.53$) 비교적 명확하게 구별됨을 볼 수 있다. 이들 pattern을 더욱 확대하여 각 회절면에 대한 integrated 강도값을 구할 수 있었으며(표 4 참조), 또한 모든 시편에서 선택방향 정도가 같다고 가정하여 Gracie and Nicholson 식을 이용하여 산화물 내에 존재하는 정방정 산화물의 volume 비율(X_t)을 다음과 같이 구할 수 있었다⁷⁾.

$$X_t = \frac{I_t(111)}{I_t(111) + I_m(111) + I_m(111)} \quad (10)$$

여기서, $I_t(111)$ 는 정방정 산화물 (111) 면의 회절강도이고, $I_m(111)$ 과 $I_m(111)$ 는 단사정 산화물 (111) 및 (111) 면의 회절강도를 나타낸다. 일부 시편의 경우, $I_m(111)$ 회절이 명확히 나타나지 않으나, 일반적으로 $I_m(111)$ 회절

Table 4. X-ray reflection intensities of Zr-2.5Nb and Zircaloy-4 corroded in H₂O steam of 10MPa at 400°C

Specimen	Heat Treatment	Oxide Thick. (μ m)	m(111), m(111), t(111) Integrated Intensity			X _t (%)
Zr-2.5Nb	Quenched	1.9	413	0	94	18.5
		400	430	38	54	10.3
	Aged	1.0	202	0	44	17.9
		10.0	766	0	53	6.5
Zircaloy-4	Commercial	1.1	335	30	73	16.7

보다 매우 작아 무시할만하므로 본 계산에서는 Zero로 간주하였다.

위식을 이용하여 급냉 및 시효 시편들에 대해 산화물 형성 초기 및 중기에서의 산화물내 정방정 ZrO_2 의 부피분율을 계산하여 Zircaloy-4의 결과와 비교하여 표 4에 나타내었다. 산화물 두께가 $1\mu m$ 부근의 부식 초기시편의 경우, 정방정 ZrO_2 비율은 열처리 조건 및 합금 종류에 관련 없이 16.7~18.5%의 비교적 일정한 값을 보이고 있다. 이 값은 Godlewski⁷⁾가 Raman spectroscopy를 이용하여 Zircaloy-4 판재에서 측정된 결과인 $1\mu m$ 두께 산화물의 약 20%의 정방정 ZrO_2 값과 유사하였다. 산화물이 두꺼워지는 경우 6.5~10.3%의 정방정 ZrO_2 비율을 보여, 초기 시편보다 산화물내 정방정 ZrO_2 비율이 낮아짐을 알 수 있다. 이는 기존에 제안된 산화물 성장에 따른 정방정 ZrO_2 의 단사정 ZrO_2 로의 변태 이론과 일치하는 경향이다. 그러나 이러한 ZrO_2 산화물의 동소변태의 관점으로는 Zr-2.5Nb 합금의 열처리에 따른 부식거동 차이를 설명할 수 없었다.

4. 결 론

1) Zr-2.5Nb 합금의 조직은 열처리에 따라 달라진다. β -급냉 시편은 micro-twin을 가진 침상의 martensitic α' -Zr 조직을 가지고, 이를 시효처리하는 경우, micro-twin 사이 기지 내에 침상의 미세입자가, micro-twin 및 needle 경계에 등방형의 β -Nb 상이 석출하고, α' -Zr 상은 안정상인 α -Zr 상으로 변태한다. 소둔처리 시편은 등축 α -Zr 입자들과 그 입계의 β -Zr 상을 가진다.

2) Zr-2.5Nb 합금의 부식거동은 시편의 미세조직에 의해 크게 달라지는데, 부식매질에 관계없이 급냉 조직 (martensitic α' -Zr)/소둔 조직 (α -Zr + β -Zr)/시효 조직 (α -Zr + β -Nb) 순으로 큰 부식속도를 보였다.

3) Zr-2.5Nb 합금의 각기 다른 부식매질에 대한 부식거동 차이는 시편의 미세조직에 따라 달라지는데, 급냉 조직인 martensitic α' -Zr 상은 부식매질에 가장 민감하여 D_2O , H_2O , O_2 의 순으로 부식속도가 증가하였으며, β -Zr 상도 동일한 경향을 보였다. 반면 시효처리되어 안정상인 α -Zr 과 β -Nb 상 조직의 시편은 부식매질 변화에 별다른 영향을 보이지 않았다.

4) Zr-2.5Nb 합금의 열처리 및 부식 매질 변화에 대한 부식거동 차이는 Zr-2.5Nb 합금의 음극 지배 부식반응의 관점으로 잘 설명된다.

5) CANDU 형 원자로의 Zr-2.5Nb 압력관의 경우 부식 매질 변화에 민감한 β -Zr 상이 존재하므로 매우 엄격한

냉각수질(용존 산소량) 관리가 필요하나, RBMK 원자로 Zr-2.5Nb 압력관의 경우, 부식 매질 변화에 안정한 α -Zr 과 β -Nb 상으로 되어 있어 비교적 높은 냉각수내 용존산소 조건에서도 사용될 수 있는 것으로 추정된다.

6) Zr-2.5Nb 시편은 열처리 차이에 의한 texture 및 조직상의 차이에도 불구하고 유사한 선택방향의 단사정 ZrO_2 산화물이 주로 형성된다. 형성된 산화물내 정방정 ZrO_2 비율은 열처리 및 합금 종류에 관계없이 산화물 형성 초기에는 16.7~18.5%의 값을 보였으나, 산화물 두께가 증가함에 따라 6.5~10.3%로 감소하였다.

참 고 문 헌

1. 신원기, KINS/AR-107-v.4, 한국원자력안전기술원 보고서 (1994).
2. B.A. Cheadle, C.E. Coleman, and J.F.R. Ambler, ASTM STP 939, 224 (1987).
3. AECEB, CAN/CSA-N285.4-M94, A National Standard of Canada (1994).
4. IAEA, IAEA-TECDOC-684, p.7~24, IAEA, Vienna (1993).
5. K.N. Choo, Y.H. Kang, S.I. Pyun, and V.F. Urbanic, J. Nucl. Mat., **209**, 226 (1994).
6. K.N. Choo, S.I. Pyun, and Y.S. Kim, J. Nucl. Mat., **226**, 9 (1995).
7. J. Godlewski, J.P. Gros, M. Lambertin, J.F. Wadier and H. Weidinger, ASTM STP 1132, 416 (1991).
8. B. Cox, AECL-9382 (1987).
9. L.V. Ramanathan, I. Costa, and W.A. Monteiro, J. Test. Eval. **17**, 172 (1989).
10. S. Banerjee, J. Nucl. Mat., **62**, 229 (1976).
11. C.P. Luo, and G.C. Weatherly, J. Metall. Trans. **19A**, 1153 (1988).
12. 주기남, 변수일, 김영석, 한국부식학회지, **24**(2), 134 (1995).
13. V.F. Urbanic, B.D. Warr, A. Manolescu, C.K. Chow, and M.W. Sanahan, ASTM STP 1023, 20 (1989).
14. V.F. Urbanic, and R.W. Gilbert, IWGFPT/34, p. 262, IAEA (1990).
15. J.H. Harding, J. Nucl. Mat., **202**, 216 (1993).
16. D. Katamian, and F.D. Manchester, J. Nucl. Mat., **166**, 300 (1989).