

수소흡수가 Zr-2.5Nb 합금 부식에 미치는 영향

Effect of Hydrogen Uptake on the Corrosion of Zr-2.5Nb Alloy

주기남*, 김대현, 강영환, 권상철, 김영석
한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

월성1호기의 압력관 재질인 Zr-2.5wt%Nb 합금은 원자로내에서 장기간 사용되는중 수소 및 중수소의 흡수가 발생하게 되고, 이에 따라 Delayed Hydride Cracking (DHC)을 유발하게 되어 압력관 파손사고를 일으키게 된다. 본 연구에서는, 월성1호기 Zr-2.5wt%Nb 압력관의 수소흡수 거동을 분석하였으며, 이를 캐나다 발전소들의 결과와도 비교하였다. 또한 압력관내로의 수소흡수 거동을 규명하기 위해 Zr-2.5wt%Nb 합금의 미세조직 차이에 따른 수소가스 분위기에서의 수소흡수특성을 분석하였으며, 또한 수소흡수량 증가가 합금의 부식거동 자체에 미치는 영향을 분석하였다. 수소흡수는 시편의 미세조직에 크게 영향을 받아 압력관과 유사한 α -Zr과 β -Zr 조직의 시편에서보다는 aging 처리된 α -Zr과 β -Nb 조직의 시편에서 컸다. 또한 합금내 수소량 증가가 압력관의 부식거동에 별다른 영향을 미치지 않는 것으로 밝혀졌다.

Abstract

The average hydrogen and deuterium content in pressure tube increases significantly as the service life increases in the reactor and the increased hydrogen (and deuterium) might cause a Delayed Hydride Cracking (DHC) of pressure tube. In this study, the hydrogen uptake behavior of Zr-2.5Nb pressure tubes in Wolsong Unit 1 was analyzed and compared with Canadian CANDU reactors. The effect of microstructure on the hydrogen uptake and the effect of hydrogen uptake on the corrosion of Zr-2.5Nb were also studied to understand the hydrogen uptake behavior of pressure tube. The aged Zr-2.5Nb consisting of α -Zr and β -Nb phases showed higher hydrogen uptake than that consisting of α -Zr and β -Zr phases (similar structure of pressure tube). The hydrogen uptake in the alloy has no effect on the behavior of oxidation.

1. 서론

현재 가동 17년째인 월성1호기의 (CANDU 형 원자로) 압력관 재질인 Zr-2.5wt%Nb 합금은 (이후 Zr-2.5Nb) 원자로내의 고온냉각수 분위기에서 장기간 사용되는 중 여러 이유들에 의해 수소 및 중수소의 흡수가 발생하게 되고 [1], matrix 내의 수소 함량이

고용한도를 넘게되면 수화물(hydride)로 석출되어 Delayed Hydride Cracking (DHC)을 유발하게 되어 압력관 파손사고를 일으킬 수 있는 것으로 보고되고 있다 [2]. 이러한 DHC는 압력관 수명 기간 동안의 건전성에 가장 중요한 요인이므로 원자로 가동기간 동안의 Zr-2.5Nb 압력관으로의 수소흡수는 가장 보수적으로 결정되어 해석되어야 한다. 따라서 국내의 월성 1,2,3,4호기를 포함한 모든 CANDU 형 원자로의 경우 정기적으로 압력관내 수소흡수량 측정 및 균열발생 여부를 점검하도록 규정하고 있으며 [3], 압력관과 Calandria tube가 접촉될 가능성이 있는 경우 다음 평가시까지의 DHC 균열이 발생하지 않는다는 점을 증명한 후 원자로를 가동하도록 하고 있다.

국내에서 가장 먼저 가동된 월성 1호기에서는 수소 및 중수소 분석과 관련하여 1990년 수행된 압력관 Off-cut 수소분석이후 1992년 11개 압력관에 대한 scrap sampling 작업을 통한 수소(Hydrogen) 및 중수소(Deuterium) 분석 및 접촉 압력관에 대한 안전성 해석, 1994년 2개 인출 압력관의 수소 및 중수소 분석, 1998년 4개 압력관에 대한 scrap sampling을 통한 수소 및 중수소 분석작업이 수행되었다 [4,5].

압력관 재질인 Zr-2.5Nb 합금내로의 수소흡수 원인으로서는 고온 냉각수 (D_2O)와의 부식에 동반된 중수소흡수, 압력관과 Calandria tube 사이의 AGS(Annulus Gas System) gas로부터의 흡수 및 다른 부위로부터의 Roll Joint 부위를 통한 수소 이동 등이 제시되어 있으나 [1], 일반적으로 부식반응에 수반된 수소흡수가 주요인으로 간주되고 있다 [6,7]. 한편 압력관 재질의 부식거동은 합금의 미세조직과 사용온도, 중성자 조사 등의 원자로 가동이력에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있으므로 이에 따른 압력관내로의 수소흡수 특성도 달라질 것으로 추정된다. 따라서 이러한 관점에서 월성1호기 압력관 재료의 수소흡수 관련 자료를 분석하는 것은 압력관의 향후 건전성 평가에 매우 중요한 것으로 판단된다.

한편 초기 CANDU 압력관 재료로 사용된 Zircaloy-2의 경우 원자로 가동기간 증가에 따라 수소흡수 가속화 현상이 발견되어 모두 Zr-2.5Nb 재질로 변경된바 있다 [6]. Zr-2.5Nb 재질에서도 캐나다 Pickering-3의 L09 압력관의 경우, 가속화된 수소흡수 거동이 보고된바 있으며 [6], 이와 같은 수소흡수 가속화 현상에 대한 활발한 연구가 수행되고 있다. 원자로 가동에 따른 압력관 내의 수소량 증가 자체가 압력관의 냉각수내 부식거동에 미치는 영향에 대해서는 아직 체계적인 연구가 미흡한 실정이다. 압력관 내로 흡수된 수소는 solubility 한도 이하인 경우에는 matrix 내에 solid solution 상태로 존재하나, 이를 넘는 경우 hydride 형태로 석출하게 된다. 석출된 hydride는 Zr matrix에 비해 부식에 취약하여 시편전체의 부식속도를 가속화시키는 것으로 알려져 있으며 [8,9], solubility 이내로 존재하는 수소가 압력관 자체의 부식에 미치는 영향에 대한 연구는 매우 미미한 실정이다.

본 연구에서는 1998년까지의 월성1호기 압력관의 정기검사에서 얻어진 수소흡수 관련 자료들을 압력관의 길이방향 위치, 사용기간, 냉각수 온도 등의 관점으로 압력관의 수소흡수 특성을 분석하였으며, 캐나다 발전소들의 결과와도 비교·분석하였다. 또한 압력관과 동일 조성의 Zr-2.5Nb를 열처리하여 미세조직을 변화시킨후, gas charging 방법으로 시편내에 수소를 장입시켜 부식시험을 수행함으로써 합금의 미세조직에 따른 수소흡수 특성분석 및 수소량 증가가 시편의 고온 부식거동에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다. 이러한 실험 결과들은 향후 Zr-2.5Nb 압력관의 건전성 평가 및 재질 개선 등의 분야에 활용하고자 한다.

2. 분석 및 시험방법

월성 1호기 압력관에 대해서 1990년 이후 1998년까지 수행된 압력관 Off-cut의 수소분석, 가동 압력관에 대한 scrap sampling, 그리고 인출 압력관에 대한 pellet analysis 등을 통해 얻어진 수소 및 중수소 분석결과들을 압력관의 위치, 중성자 조사 기간, 사용온도 등의 원자로 가동변수 관점으로 재분석하였다. 또한 이들 결과를 캐나다 CANDU 발전소들의 수소흡수 특성 결과와도 비교·분석하였다.

Zr-2.5Nb 압력관 재질의 미세조직에 따른 수소흡수 특성 및 압력관 내에 증가하는 수소가 압력관 부식거동 자체에 미치는 영향을 분석하기 위한 실험에서는 France CEZUS 사의 Zr-2.5Nb 판재를 15x30x1 mm 규격의 부식시편으로 제작한 후, 표 1과 같이 열처리하였으며, 열처리에 따른 미세조직 변화는 X-ray 회절분석으로 확인하였다. 또한 열처리된 시편을 1200번까지의 SiC 연마지로 표면 연마한 후 수소장입장치를 이용하여 400℃ 수소 기체 분위기에서 전체 30, 100, 250ppm을 목표로 각각 수소 charging 시킨 후 400℃에서 균질화 처리하였다. 수소 charging시킨 시편의 조직은 현미경 및 X-ray 회절기로 관찰하였으며 시편내의 수소흡수량은 원자력연구소 화학분석팀에서 분석하였다. 수소 charging된 시편의 부식거동 평가는 Autoclave를 이용하여 400℃, 10.3MPa의 H₂O steam 속에서 수행되었다. 본 연구에서 수행된 시험방법, 그리고 열처리에 따른 시편의 미세조직에 대한 보다 자세한 기술적 사항들은 앞서 기술된 바와 같다 [10].

3. 결과 및 분석

3.1. 월성 1호기 압력관의 수소흡수 거동

그림 1은 월성 1호기를 포함한 여러 CANDU 원자로의 압력관에 대한 중수소 흡수량을 원자로 실제가동연수(EFPY)의 함수로 나타내고 있다. 수소흡수는 우선적으로 압력관 재질에 따라 현저한 거동차이를 보여 초기 CANDU형 원자로에 사용되었던 Zircaloy-2에 비해 현재 가동중인 모든 원자로의 압력관 재질로 사용되고 있는 Zr-2.5Nb 압력관이 훨씬 낮은 안정된 중수소 흡수거동을 보이고 있다. Zr-2.5Nb 압력관에 대한 약 17 EFPY까지의 중수소 흡수량 결과와 비교할 때, 월성 1호기의 1992년 (8.07 EFPY), 1994년 (9.27 EFPY) 및 1998년의(13.09 EFPY) 수소흡수량 분석결과는 다른 원자로들의 결과와 유사한 거동을 보이고 있으며, 원자로 가동중 압력관으로의 평균 중수소 흡수속도로 제시된 2.0 ppm/yr 값보다 [7] 약간 낮은 안정된 경향을 보이고 있다. 그러나 그림 1에서 볼 수 있듯이 수소흡수 결과들의 scattering 현상은 월성 1호기의 최근결과인 13.09 EFPY 이내에서는 비교적 적은 scattering 폭을 보이나, 가동연수가 커질수록 그 폭이 점차 확대됨을 볼 수 있으며, 월성 1호기 결과에서도 동일한 경향을 보인다. 한편 Pickering-3의 L09 압력관에서 볼 수 있듯이 Zr-2.5Nb 재질의 압력관에서도 가속화된 수소흡수 현상이 발견되어 압력관을 교체하였다. 현재 캐나다에서는 이러한 수소흡수의 가속화 현상 규명을 위해 활발히 관련연구를 수행하고 있는 것으로 알려져 있으므로, 월성 1호기 압력관에 대해서도 이에 대한 보다 체계적인 검토 및 대비를 시작하여야 할 것이다.

표 2는 1992년 및 1998년 동시에 scrape sampling된 Q06와 S15 channel에서 측정된 중수소 및 수소량을 나타낸 것이다. 원자로 가동연수가 증가함에 따라 압력관내의 중수소량은 증가하였으나, 수소량은 거의 변화가 없었다. 이러한 점은 일부 가동중에도 압력관내로 수소가 흡수될 수 있다는 추정과는 [1,4] 다르며, 압력관내로의 수소흡수는 주로 냉각수의 부식과정을 통해 이루어진다는 점을 [6,7] 뒷받침하고 있다.

그림 2는 1992년 및 1998년 scrape sampling을 통해 얻은 월성 1호기 압력관에서의

길이 방향에 따른 중수소 농도 값을 캐나다 Bruce 원자로 압력관 결과와 비교하여 나타낸 것이다. 원자로 가동연수에 관계없이 모든 압력관에서 냉각수 Inlet 쪽에서 Outlet 쪽으로 (약 500cm 까지) 갈수록 중수소 흡수량이 증가함을 알 수 있다. 이러한 경향은 원자로 가동연수가 증가할수록 심화되고, 월성 1호기의 경우 비슷한 가동연수의 Bruce B1L08 압력관에 비해 더 큰 중수소 흡수량 및 scattering 경향을 보이고 있는데, 이는 압력관의 가동온도, 즉 냉각수 온도의 차이로 설명될 수 있다. 그림 3은 월성 1호기의 모든 중수소 측정 결과를 측정부위의 냉각수 온도의 함수로 나타낸 것이다. 압력관 내로의 중수소 흡수는 가동온도가 높아질수록 지수함수적으로 증가함을 알 수 있다. 이는 고온 부위의 경우 냉각수와 부식이 증가하게 되고, 이에 수반되어 압력관으로의 중수소 흡수량도 증가하게 되었기 때문으로 추정된다. 따라서, Outlet 쪽의 부식속도가 Inlet 쪽에 비해 빠르므로 수소흡수량이 많고, 이에 따라 가동연수가 증가할수록 그림 2와 같이 수소흡수량 차이가 커지는 것으로 사료된다. 이는 Outlet 부위의 oxide 두께가 Inlet 부위보다 크다는 보고에 [6] 의해서도 증명되고 있다. 한편, Bruce 압력관의 냉각수 최대온도는 308℃인 반면 월성 1호기의 경우 냉각수 최대온도가 312℃이므로, 그림 3에 의할 경우, 수소흡수 속도는 각각 1.20 H₂/EFPY, 1.41 H₂/EFPY에 해당된다. 따라서 동일 가동연수에서도 월성 1호기내로의 중수소 흡수량 및 scattering이 더욱 컸을 것이라 추정된다.

이러한 관점에서 월성 1호기 압력관의 수소흡수 관련 안전성 해석에 있어서 보수적인 판단을 위해서는 기존에 적용하였던 0.615 H₂(ppm)/yr [4] 보다 높은 중수소 흡수값을 사용하는 것이 바람직해 보인다. 또한 전반적으로 월성 1호기의 경우 현재까지는 비교적 안정된 수소흡수 거동을 보이고 있으나 설계수명 30년을 고려하고, 현재 캐나다에서 상당수의 초기 CANDU 원자로가 가동정지되는 상황을 감안할 때, 월성 1호기 압력관의 수소흡수 거동은 철저히 추적되어야 하며 가동연수 증가에 따른 수소흡수 가속화 현상 가능성 등에 대해서도 충분히 검토되어야 할 것이다. 특히 월성 1호기의 경우 Bruce 발전소에 비해 큰 scattering 경향을 보이며, 비교적 냉각수 온도가 높은 초기 CANDU 원자로중의 하나라는 점에서 더욱 철저한 대비가 요구된다.

3.2. Zr-2.5Nb의 수소흡수 및 부식특성 변화

미세조직이 각기 다른 Zr-2.5Nb 합금의 수소 charging 시험후의 시편내 수소함량을 표 1에 나타내었다. α -Zr과 β -Nb 조직의 Aged 시편이 α -Zr과 β -Zr 조직의 시편들보다 상대적으로 많은 양의 수소가 흡수되었다. 이러한 현상은 α -Zr, β -Zr 조직이 α -Zr, β -Nb 조직에 비해 부식실험에서 낮은 수소 흡수율을 가진다는 보고 [10]와도 연관된다.

사진 1은 Annealed 및 Aged 시편의 수소 charging 전후의 광학현미경 조직 사진이고, 사진 2는 사진 1의 (c), (d)를 SEM으로 확대 관찰한 조직이다. Annealed 시편의 경우 hydride는 α -Zr를 감싸고 있는 β -Zr 조직을 따라 존재하는 것으로 보이나, Aged 시편에서는 hydride 형태가 아직 불분명하다. 한편 HCP 구조인 α -Zr 조직에 비해 BCC 조직인 β -Zr, β -Nb 조직에서의 수소흡수 및 이동 속도가 크고, 또한 이들 상에서의 수소농도가 크다는 보고로부터 [11], β 상이 수소흡수에 주요 역할을 할 것으로 추정되나, β -Zr과 β -Nb 두 조직간의 수소흡수 거동 차이는 아직 불명확하다.

그림 4는 열처리 및 수소 charging 시킨 시편들의 400℃ 부식거동을 나타낸 것이다. 시편들의 부식거동은 수소 함량에 관계없이 미세조직에 따라 큰 차이를 보이는데,

α' -Zr 조직의 급냉시편이 가장 큰 부식속도를 보이고 있으며, α -Zr, β -Zr 조직의 Annealed 시편, α -Zr, β -Nb의 Aged 시편 순으로 낮은 부식속도를 보이고 있다. 한편 합금내 수소량 증가는 열처리 조건에 관계없이 Zr-2.5Nb 합금의 부식거동에 별다른 영향을 미치지 않는 것으로 보이며, 일부 조건에서는 수소를 charging시킨 시편들이 오히려 약간 낮은 부식속도를 보이고 있다. 실험온도인 400°C에서의 Zr 합금내로의 최대 수소고용도는 약 196ppm이므로 [12], 이 이하의 수소를 가지는 시편들에서는 수소가 solid solution 상태로 존재하나, 그 이상의 수소함량이 가진 Annealed 시편 (수소함량 204ppm) 및 Aged 시편 (수소함량 424ppm) 에서는 부식시험 중에도 석출된 hydride가 존재할 것이다.

이러한 사실은 시편 내의 수소 및 수화물이 오히려 부식반응을 억제할수도 있다는 점을 의미하며, 결과적으로 이는 CANDU 압력관의 가동기간에 따른 수소흡수는 압력관 건전성에는 영향이 없으며, 일부 압력관에서 보고된 수소흡수 가속화 현상의 원인도 아니라는 점을 시사한다. 그림 5는 수소함량 204ppm의 Annealed 시편의 부식과정 동안의 oxide 형성과정을 보여주는 X-ray 분석 그림이다. 시편에 존재하던 δ -hydride는 부식 초기에 소멸되어 monoclinic ZrO_2 oxide가 형성되는 과정에 별다른 영향을 미치지 못함을 보여주고 있다. 이러한 추정들을 명확하게 규명하기 위해서는 보다 체계적인 실험이 수행되어야 할 것이다.

4. 결론

1. 월성 1호기 Zr-2.5Nb 압력관의 수소흡수 거동은 현재까지 (13.09 EFPY) 다른 CANDU 원자로들의 압력관과 전반적으로 유사한 수소흡수 경향은 보이며, 수소흡수의 가속화 현상없이 다른 압력관보다 약간 낮은 안정된 거동을 보이고 있다. 월성 1호기를 포함한 CANDU 압력관의 수소흡수 거동의 Scattering 현상은 가동연수가 커질수록 그 폭이 확대되는 경향을 보이고 있다.
2. 압력관의 수소흡수는 주로 고온 냉각수와의 부식과정을 통해 주로 이루어지며, 압력관내 위치, 가동기간, 사용온도 등의 변수에 영향을 받아 Inlet 쪽보다는 Outlet 쪽이, 가동기간이 증가할수록, 또한 사용온도가 높을수록 수소흡수량이 증가하는 경향을 보인다.
3. 월성 1호기 압력관의 수소흡수 거동에 대한 보다 보수적인 해석을 위해서는 보다 높은 중수소 흡수값을 사용하는 것이 요구된다. 또한 압력관의 설계수명까지의 건전성 확보를 위해서 수소흡수 거동은 철저히 추적·분석되어야 한다.
4. 400°C의 수소 기체속에서 α -Zr, β -Nb 조직의 시편이 α -Zr, β -Zr의 시편에 비해 수소흡수량이 많았다. 또한 Zr-2.5Nb 합금내 수소량 증가는 시편의 열처리 조직에 관계없이 시편 자체의 부식거동에는 별다른 영향을 미치지 않는 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 과기부에서 시행한 원자력중장기사업중 중수로압력관재료 연구과제의 일환으로 수행된 연구결과의 일부입니다.

참고문헌

1. IAEA, IAEA-TECDOC-684, IAEA, Vienna, 1993, pp.7-56.

2. B.A. Cheadle et als, ASTM STP 939, ASTM, Philadelphia, 1987, pp.224-240.
3. A National Standard of Canada, CAN/CSA-N285.4-M94 (1994).
4. 한국원자력안전기술원, "월성원자력 1호기 정기 검사보고서 (1994년도), 1994.
5. Unpublished data of Wolsong-1 Nuclear Power Plant (1998).
6. V.F. Urbanic et als, ASTM STP 1023, ASTM, Philadelphia, 1989, pp.20-34.
7. P. Janzen, R. Joynes, L.W. Green and V. Urbanic, "Monitoring Pressure Tube Health by Micro-sampling," COG/IAEA 4th PHWR Conference, Kyong-Ju, Korea, 1996.
8. A.M. Garde, ASTM STP 1132, ASTM, Philadelphia, 1991, pp.566-594.
9. Y.S. Kim, J. Nucl. Mater. Vol.223, 1995, pp.163-168.
10. K.N. Choo et als, J. Nucl. Mater. Vol.226, 1995, pp.9-14.
11. H.H. Klepfer, J. Nucl. Mater. Vol.9, No.1, 1963, pp.77-84.
12. J.J. Kearns, J. Nucl. Mater. Vol.22, 1963, pp.292.

Table 1. Hydrogen Contents of Zr-2.5Nb Alloys after Hydrogen Charging.

Heat Treatment		Microstructure	H Content (ppm) ¹⁾
Quenching	1000°C, 15min →water quenching	α' -Zr	19
Ageing	Quenching →550°C, 10 days	α -Zr, β -Nb	33/78/154/424
Annealing	850°C, 1 hour →air cooling	α -Zr, β -Zr	19/66/103/204

1) Hydrogen gas charging targets are 0, 30, 100, 250ppm, respectively.

Table 2. Hydrogen and deuterium concentration in scrape samples of Q06 and S15 channels in Wolsong-1 [4,5].

Channel ID	Axial Loc'n (m)	[D] (mg/kg)		[H] (mg/kg)		[H] _{initial} (mg/kg)
		1992	1998	1992	1998	
Q06	2.0	4.3	4.6	17	9.8	9.0
	4.0	11.9	19	14	13.2	
	5.0	18	31	12.9	12.3	
	5.6	-	25	-	9.9	
S15	2.0	7	5.9	10.1	10.1	6.8
	4.0	9.7	18	11.5	11.5	
	5.0	13.2	23	13.3	12.3	
	5.6	-	23	-	12.4	

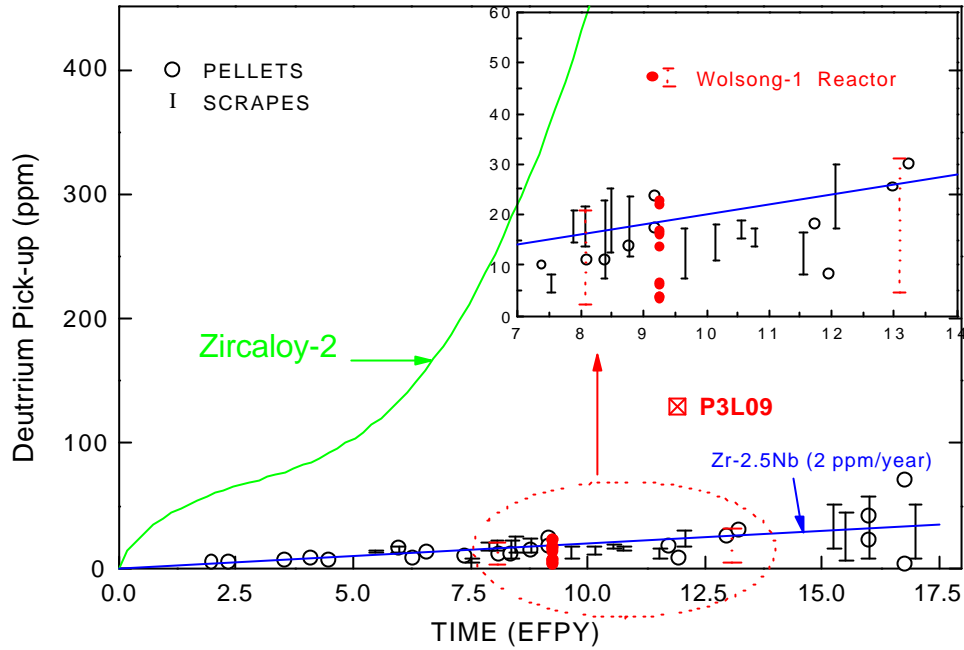


Fig. 1. Deuterium concentration in Zircaloy-2 and Zr-2.5Nb pressure tubes including Wolsong-1 reactor.

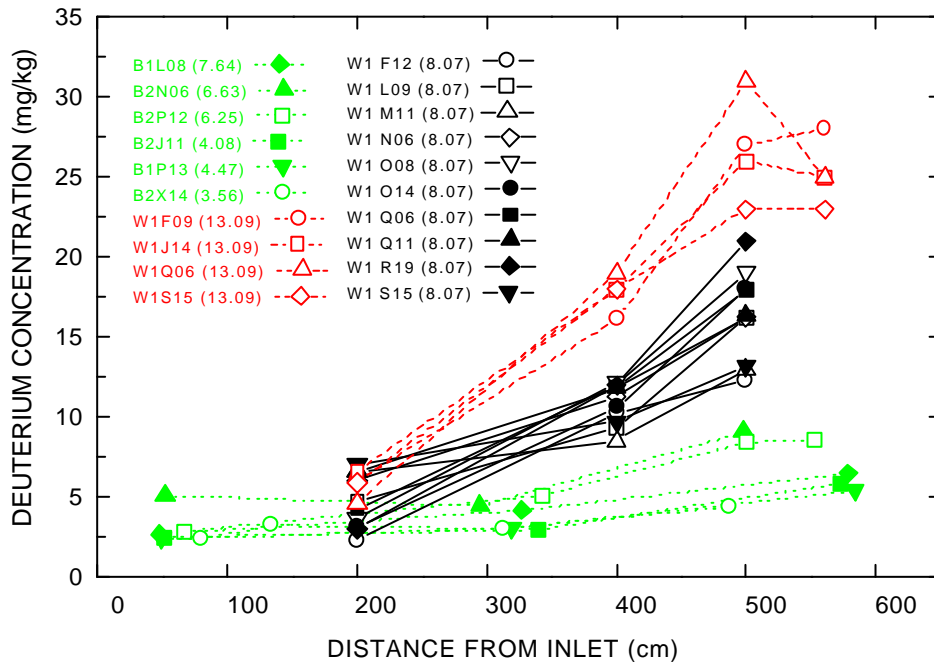


Fig. 2. Deuterium concentration along Zr-2.5Nb pressure tubes from Bruce(3.56-7.64 EFPY) and Wolsong-1(8.07/13.09 EFPY) NGs.

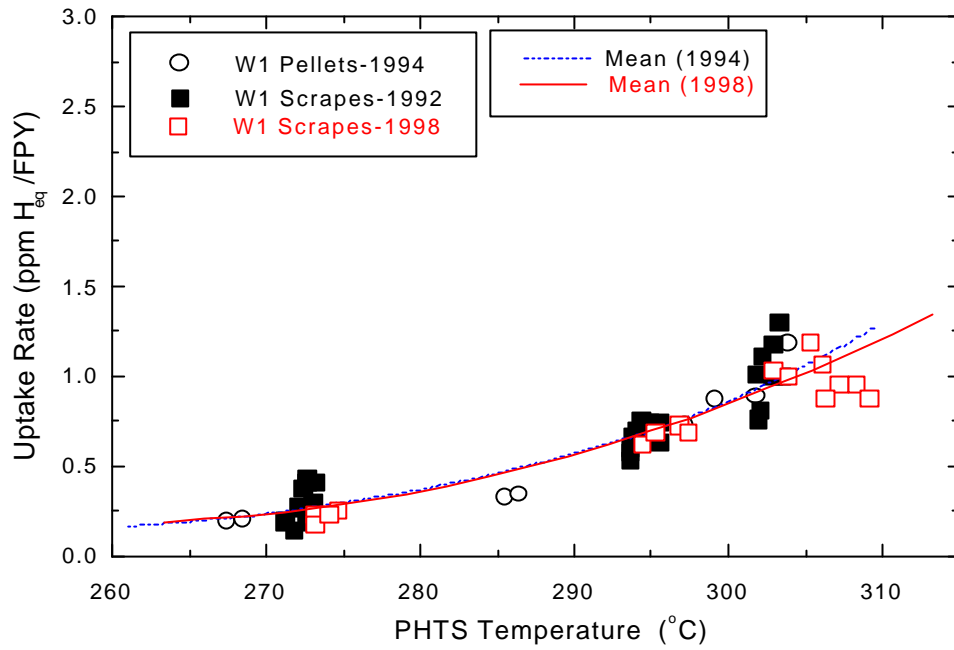


Fig. 3. Equivalent hydrogen uptake rate related to temperature of Zr-2.5Nb pressure tubes from Wolsong-1

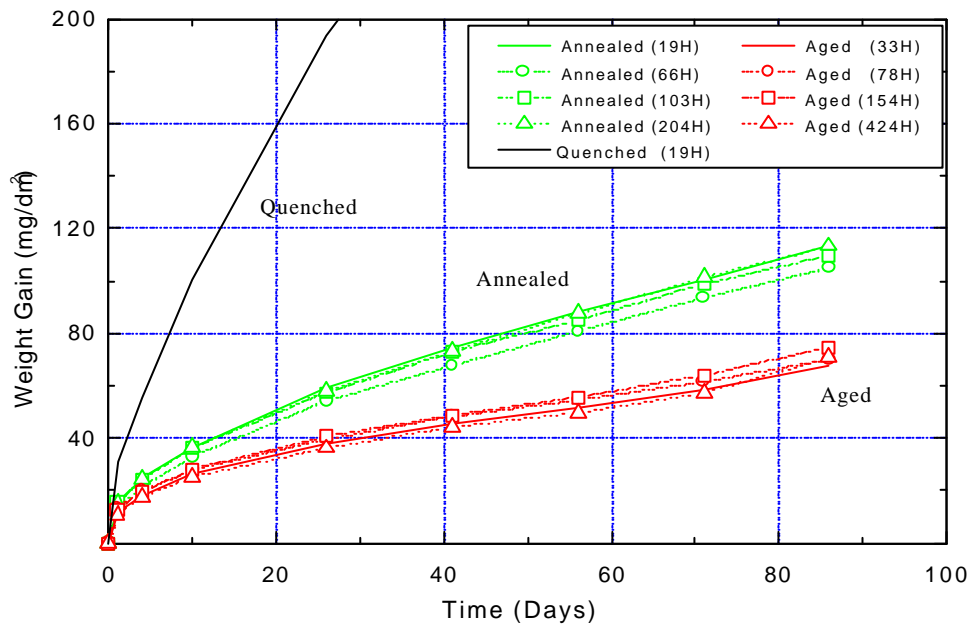


Fig.4 Change in weight gain with oxidation time obtained from the Zr-2.5Nb alloy in H₂O steam of 10 MPa at 400°C.

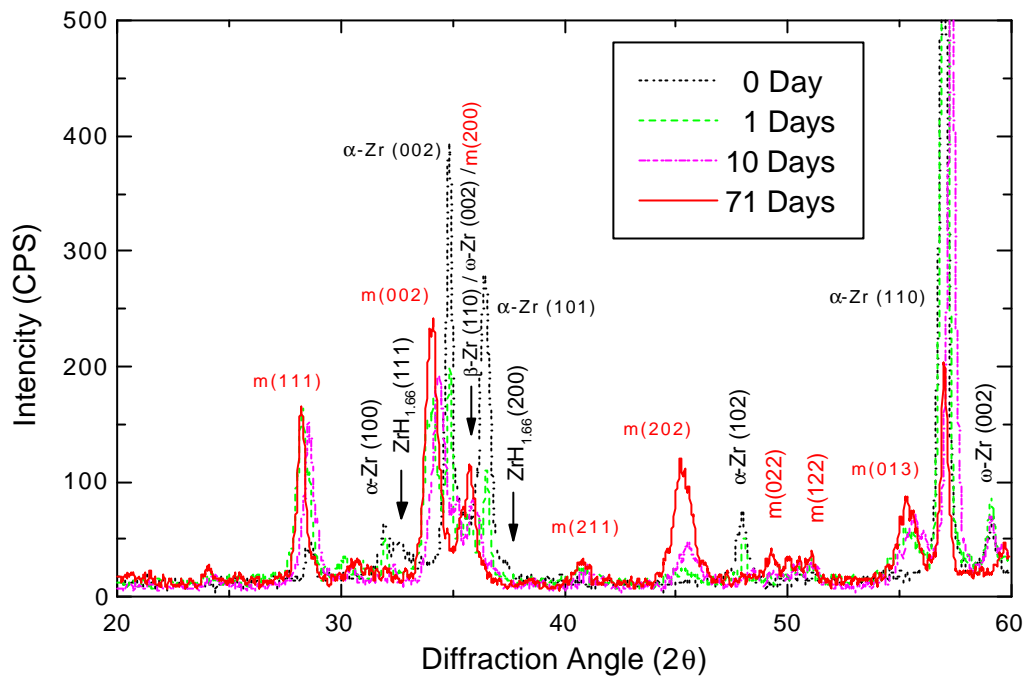


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of oxide grown on Annealed Zr-2.5Nb (204ppm H) in H₂O steam at 400°C for 0, 1, 10, 71 days.

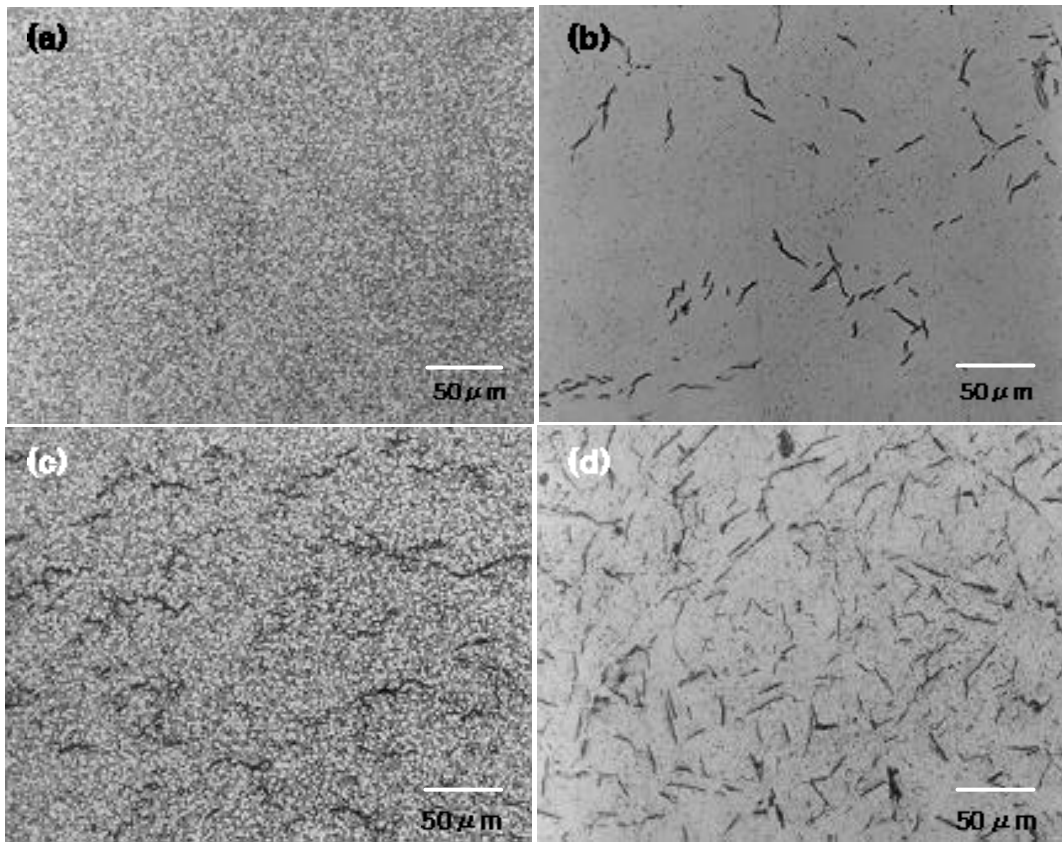


Photo 1. Hydrides in the Zr-2.5Nb alloys after hydrogen charging. (a) Annealed (19ppm

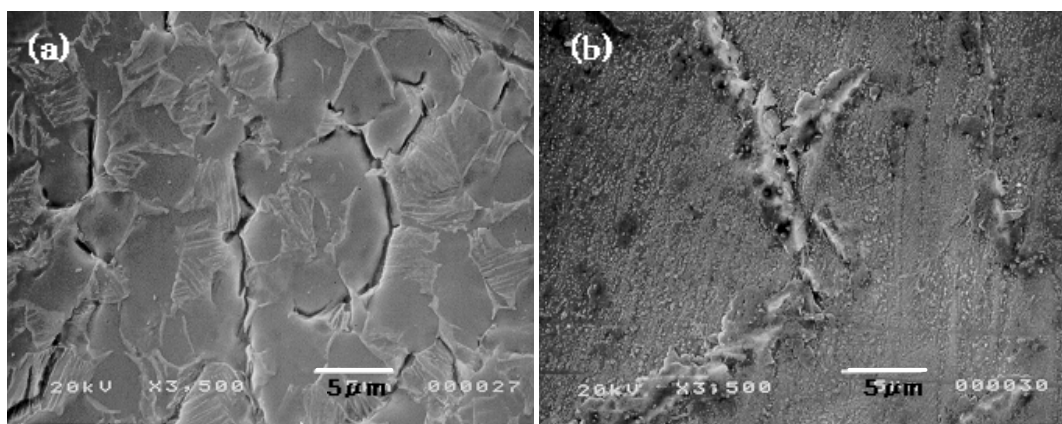


Photo 2. Scanning electron micrographs of Zr-2.5Nb alloys after hydrogen charging. (a) Annealed (204ppm H), (b) Aged (424ppm H).