

## 월성원자력발전소 압력관 Zr-2.5Nb 합금의 수소흡수 및 부식특성 변화

주기남, 권상철, 김영석  
한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

### 요 약

월성1호기 압력관의 수소흡수 관련 자료들을 분석하였으며, 캐나다 발전소들의 결과와도 비교하였다. 압력관의 수소흡수 특성은 압력관내 위치, 사용온도, 가동이력 등에 영향을 받아 Inlet 쪽보다는 Outlet 쪽이, 사용온도가 높을수록, 또한 가동에 따른 조사량이 증가할수록 수소흡수량이 증가하였다. 한편 압력관내로의 수소흡수 거동을 규명하기 위해 Zr-2.5wt%Nb 합금의 열처리 조직 차이에 따른 수소흡수특성을 분석하였다. 수소흡수는  $\alpha$ -Zr 상에 비해  $\beta$ -Zr,  $\beta$ -Nb 상에 크게 영향을 받는 것으로 보인다. 또한 합금내의 수소량 증가가 압력관 부식특성 자체에 미치는 영향을 분석하기 위하여 열처리 시편에 일정량의 수소를 charging 시킨후 부식시험을 수행하였다. Zr-2.5wt%Nb 합금의 부식거동은 미세조직에 가장 큰 영향을 받아  $\alpha$ -Zr과  $\beta$ -Zr 상의 시편이  $\alpha$ -Zr과  $\beta$ -Nb 상의 시편에 비해 큰 부식속도를 보였다. 또한 시편내 150ppm 이하의 수소함량은 시편의 부식거동에 별다른 영향을 없거나, 부식속도를 약간 감소시키는 것으로 추정된다.

### 1. 서 론

현재 가동 14년째인 월성1호기의 (CANDU 형 원자로) 압력관 재질인 Zr-2.5wt%Nb 합금은 (이후 Zr-2.5Nb) 원자로내 장기간 사용중 여러 이유들에 의해 수소 및 중수소의 흡수가 발생하게 되고 [1], 이들 함량이 matrix 내의 고용한도를 넘게되면 Delayed Hydride Cracking (DHC)을 유발하게 되어 압력관 파손사고를 일으키는 것으로 보고되고 있다 [2]. 따라서 월성 1호기를 포함한 모든 CANDU 형 원자로의 경우 정기적으로 압력관내 수소흡수량 측정 및 균열발생 여부를 점검하도록 규정하고 있다 [3]. 또한 압력관과 Calandria tube가 접촉될 가능성이 있는 경우 다음 평가시까지의 DHC 균열이 발생하지 않는다는 점을 증명한 후 원자로를 가동하도록 하고 있다.

월성 1호기에서는 1990년 수행된 압력관 Off-cut의 수소분석이후 1992년 11개 압력관에 대한 scrap sampling 작업을 통한 수소(Hydrogen) 및 중수소(Deuterium) 분석 및 일부 압력관에 대한 안전성 해석, 그리고 1994년 인출 압력관의 수소 및 중수소 분석 등의 정기 검사작업이 수행되어 왔다 [4].

압력관 재질인 Zr-2.5Nb 합금내로의 수소흡수 원인으로서는 고온 냉각수 (D<sub>2</sub>O) 와의 부식에 동반된 중수소흡수 및 다른 부위로부터의 수소 이동 등이 제시되어 있으나 [1], 일반적으로 부식반응에 수반된 수소흡수가 주요인으로 간주되고 있다. 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. 또한 압력관 내로 흡수된 수소는 solubility 한도 이상으로 존재하는 경우 hydride 형태로 석출하게 되고, 이러한 hydride는 Zr matrix에 비해 부식에 취약하여 시편전체의 부식속도를 가속화시키는 것으로 주장되고 있다 [5,6]. 그러나, solubility 이내로 존재하는 수소는 matrix 내에 solid solution 상태로 존재하게 되는데, 이의 존재가 압력관 자체의 부식에 미치는 영향에 대한 체계적인 연구는 미미한 실정이다.

본 연구에서는 월성1호기 압력관의 정기검사 과정에서 얻어진 여러 수소흡수 관련 자료들을 압력관의 위치, 사용온도, 중성자 조사량 등의 관점으로 압력관의 수소흡수 특성을 분석하였으며, 캐나다 발전소들의 결과와도 비교·분석하였다. 또한 압력관과 동일 조성의 Zr-2.5Nb 판재를 열처리하여 미세조직을 변화시킨후, gas charging 방법으로 시편내에 수소를 장입시켜 부식시험을 수행함으로써 합금의 미세조직에 따른 수소흡수 특성분석 및 수소량 증가에 따른 고온 부식거동 변화를 고찰하고자 하였다. 이러한 실험 결과들은 향후 Zr-2.5Nb 압력관의 수명 건전성 평가 및 압력관 재질개선 등의 분야에 활용하고자 한다.

## 2. 분석 및 시험방법

월성 1호기 압력관에 대해서 1990년 이후 수행된 압력관 Off-cut의 수소분석 및 가동 압력관에 대한 scrap sampling을 통해 얻어진 수소 및 중수소 분석결과들을 압력관의 위치, 사용온도, 중성자 조사량 등의 관점으로 재분석하였다. 또한 이들 결과를 캐나다 CANDU 발전소들의 수소흡수 특성 결과와도 비교·분석하였다.

Zr-2.5Nb 압력관 재질의 미세조직에 따른 수소흡수 특성을 분석하기 위한 실험에서는 France CEZUS 사의 Zr-2.5Nb 판재를 15x30x1 mm 규격의 부식시편으로 제작한 후, 표1과 같이 열처리하였으며, 이에 따른 미세조직 변화는 X-ray 회절분석으로 확인하였다. 일부 시편은 1200번까지의 SiC 연마지로 표면연마한 후 수소장입장치로 전체 100ppm을 목표로 수소 charging 시켰다. 각 시편의 수소흡수량은 원자력연구소 화학분석팀에서 분석하였다. 수소 charging된 시편의 부식거동 평가는 Autoclave를 이용하여 400℃, 10.3MPa의 H<sub>2</sub>O steam 속에서 수행되었다. 본연구에서 수행된 시험방법, 그리고 열처리에 따른 시편의 미세조직에 대한 보다 자세한 기술적 사항들은 앞서 기술된 바와 같다 [7].

## 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 압력관 재질에 따라 현저한 거동차이를 보여 초기 CANDU형 원자로에 사용되었던 Zircaloy-2에 비해 현재 가동중인 모든 원자로의 압력관 재질로 사용되고 있는 Zr-2.5Nb의 경우 비교적 안정된 중수소 흡수거동을 보이고 있다. 약 17 EFPY까지의 중수소 흡수량 결과와 비교할때, 월성 1호기의 1992년 (8.07 EFPY) 및 1994년의 (9.27 EFPY) 결과는 약간의 scattering 경향은 있으나 다른 원자로들의 결과와 유사한 거동을 보이고 있다. 그러나 미세적으로는 이들 수소흡수 결과들은 기준경향을 어느정도 벗어나고 있으며, 이러한 scattering 현상은 월성 1호기의 결과인 12.5 EFPY 이내에서는 비교적 적은 scattering 폭을 보이나, 가동연수가 커질수록 그 폭이 점차 확대됨을 볼 수 있다.

그림 2는 월성 1호기의 모든 중수소 측정 결과를 측정부위의 원자로 가동온도의

합수로 나타낸 것이다. 압력관 내로의 중수소 흡수는 가동온도가 높아질수록 지수 함수적으로 증가함을 알 수 있다. 이는 고온 부위의 경우 냉각수와의 부식이 증가하게 되고, 이에 수반되어 압력관으로의 중수소 흡수량도 증가하게 되었기 때문으로 추정된다. 이는 Outlet 부위의 oxide 두께가 Inlet 부위보다 크다는 보고에 [8] 의해서 증명되고 있다.

그림 3은 월성 1호기의 압력관 길이에 따른 중수소 농도 값을 캐나다 Bruce 원자로 압력관 결과와 비교하여 나타낸 것이다. 원자로 가동연수에 관계없이 모든 압력관에서 냉각수 Inlet 쪽에서 Outlet 쪽으로 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 있다. 이러한 현상은 가동온도의 차이로 설명될수 있는데, Bruce의 냉각수 최대온도인 308℃에서 수소흡수 속도는 약 1.20 H<sub>eq</sub>/EFPY인 반면, 월성 1호기의 312℃의 경우 1.41 H<sub>eq</sub>/EFPY로 증가하기 때문이다. 따라서 월성 1호기 압력관의 수소흡수 관련 안전성 해석에 있어서 보수적인 판단을 위해서는 기존의 0.615 H<sub>eq</sub>(ppm)/yr 보다 높은 중수소 흡수값을 사용하는 것이 바람직해 보인다.

전반적으로 월성1호기의 경우 현재까지 비교적 안정된 수소흡수 거동을 보이고 있으나 설계수명 30년을 고려할 때 압력관의 수소흡수 거동은 철저히 추적되어야 하며 수소흡수 가속화 현상 등에 대해서도 충분히 검토되어야 할 것이다. 특히 월성 1호기의 경우 Bruce 1-2호기에 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 2에 나타내었다.  $\alpha$ -Zr과  $\beta$ -Nb 조직의 Aged 시편이 As-received 시편을 제외한  $\alpha$ -Zr과  $\beta$ -Zr 조직의 시편들보다 상대적으로 많은 양의 수소가 흡수되었다. 이러한 현상은  $\alpha$ -Zr,  $\beta$ -Zr 조직이  $\alpha$ -Zr,  $\beta$ -Nb 조직에 비해 부식실험에서 낮은 수소 흡수율을 가진다는 보고 [7] 와도 연관된다. As-received 시편의 경우, 미세조직에 의한 효과보다는 X-ray 회절시 line-broadening 현상으로 특징지어지는 dislocation 등의 내부결함에 의한 효과가 클 것으로 추정된다. HCP 구조인  $\alpha$ -Zr 조직에 비해 BCC 조직인  $\beta$ -Zr,  $\beta$ -Nb 조직에서의 수소흡수 및 이동 속도가 크고, 이들 상에서의 수소농도가 크다는 보고로부터 [9],  $\beta$  상들이 수소흡수에 주요 역할을 할 것으로 추정된다. 또한 압력관의 동일한 조직인 Annealed 시편에 비해 높은 수소흡수량은 조직내에  $\beta$ -Zr 상이 continuous 하게 존재하기 때문으로 판단된다 (Annealed 시편의 경우 discreted 형태로  $\beta$ -Zr 상이 존재함).

그림 4는 열처리 및 수소 charging 시킨 시편들의 400℃ 부식거동을 나타낸 것이다. 부식거동은 수소 함량에 관계없이 미세조직상에 따라 큰 차이를 보이는데,  $\alpha$ -Zr,  $\beta$ -Nb의 Aged 시편이  $\alpha$ -Zr,  $\beta$ -Zr 조직에 비해 낮은 부식속도를 보이고 있다. 한편 시편내의 수소는 부식속도를 증가시킨다는 보고와는 달리 본 실험의 경우 수소를 charging 시킨 시편들이 오히려 약간 낮은 부식속도를 보이고 있다. 이러한 사실은 시편 matrix 내의 고용체 상태의 수소가 오히려 부식반응을 억제한다는 점을 의미하나, 이를 규명하기 위해서는 향후 보다 체계적이고 장기적인 실험결과가 필요한 상황이다.

#### 4. 결론

1. 월성 1호기의 수소흡수 거동은 약간의 scattering 경향은 있으나, 다른 CANDU 원자로들과 유사한 거동을 보이고 있다. Scattering 현상은 가동연수가 커질수록 그 폭이 확대되는 경향을 보인다.
2. 압력관의 수소흡수 특성은 압력관내 위치, 사용온도, 가동이력 등의 변수에 따른 영향을 받아 Inlet 쪽보다는 Outlet 쪽이, 사용온도가 높을수록, 또한 가동에 따른 조사량이 증가할수록 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.  $\alpha$ -Zr,  $\beta$ -Nb 조직의 시편이  $\alpha$ -Zr,  $\beta$ -Zr의 시편에 비해 수소흡수량이 많았다. 수소량에 관계없이  $\alpha$ -Zr,  $\beta$ -Nb의 시편이  $\alpha$ -Zr,  $\beta$ -Zr 시편에 비해 낮은 부식 속도를 보이며, 시편내 고용된 수소는 부식속도를 약간 감소시키는 경향을 보인다.

#### 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. A.M. Garde, ASTM STP 1132, ASTM, Philadelphia, 1991, pp.566-594.
6. Y.S. Kim, J. Nucl. Mater. Vol.223, 1995, pp.163-168.
7. K.N. Choo et als, J. Nucl. Mater. Vol.226, 1995, pp.9-14.
8. V.F. Urbanic et als, ASTM STP 1023, ASTM, Philadelphia, 1989, pp.20-34.
9. H.H. Klepfer, J. Nucl. Mater. Vol.9, No.1, 1963, pp.77-84.

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

Heat Treatment		Microstructure
Ageing	1000°C, 15 min → water quenching → 550°C, 10 days	$\alpha$ -Zr, $\beta$ -Nb
Annealing	850°C, 1 hour → air cooling	$\alpha$ -Zr, $\beta$ -Zr

Table 2. Hydrogen Contents of Zr-2.5Nb Alloys after Hydrogen Charging.

Specimen	Microstructure	H Content (ppm)
As-received Zr-2.5Nb Plate	$\alpha$ -Zr, $\beta$ -Zr	146 (14) <sup>1</sup>
Annealed Zr-2.5Nb Plate	$\alpha$ -Zr, $\beta$ -Zr	43 (17)
Aged Zr-2.5Nb Plate	$\alpha$ -Zr, $\beta$ -Nb	132 (15)
Pressure Tube (Zr-2.5Nb)	$\alpha$ -Zr, $\beta$ -Zr	62 (6)

1) Hydrogen Charging 전의 초기 수소농도

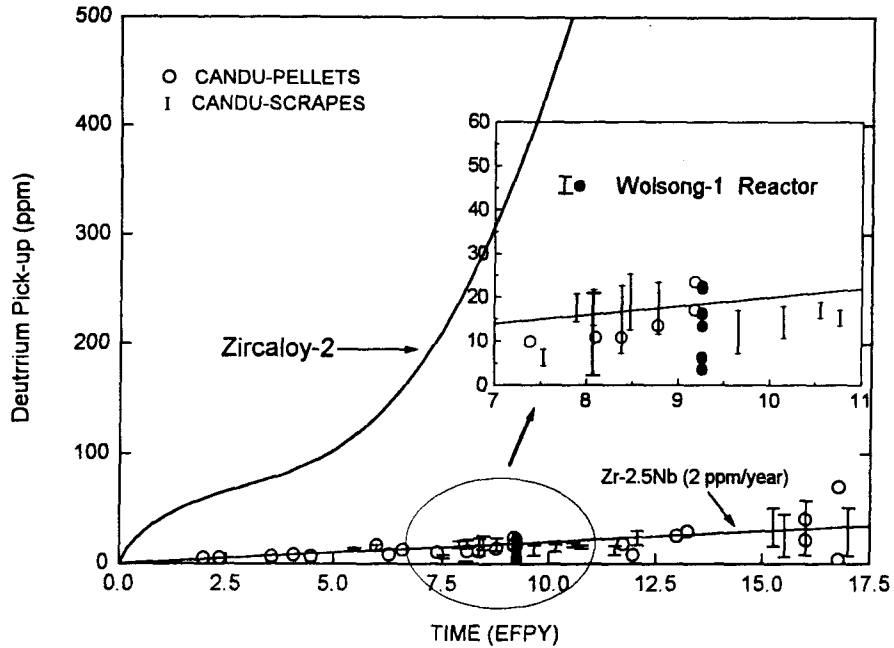


Fig. 1 Deuterium Concentration in Zirconium Alloy Pressure Tubes.

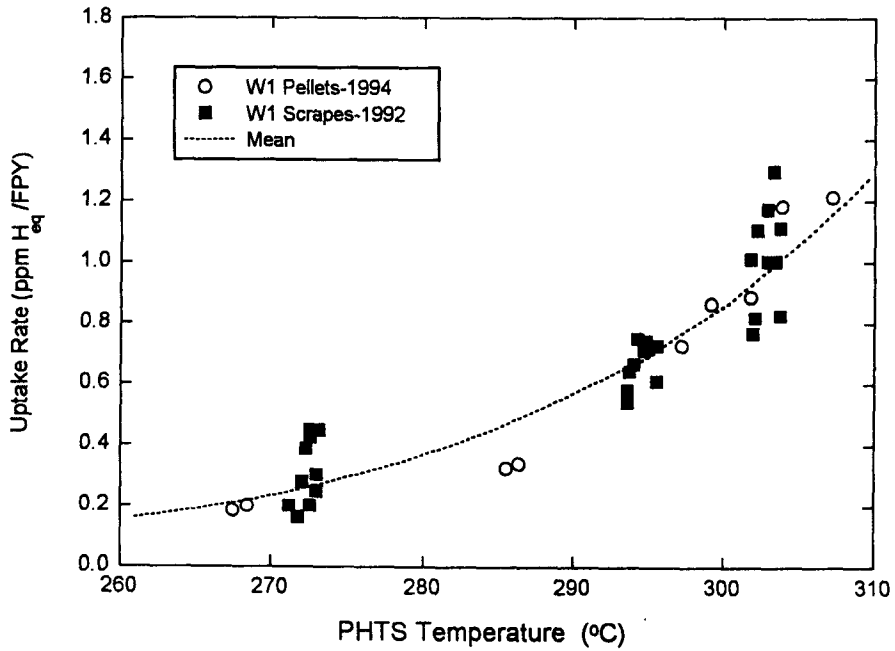


Fig. 2 Wolsong-1 Deuterium Uptake Model.

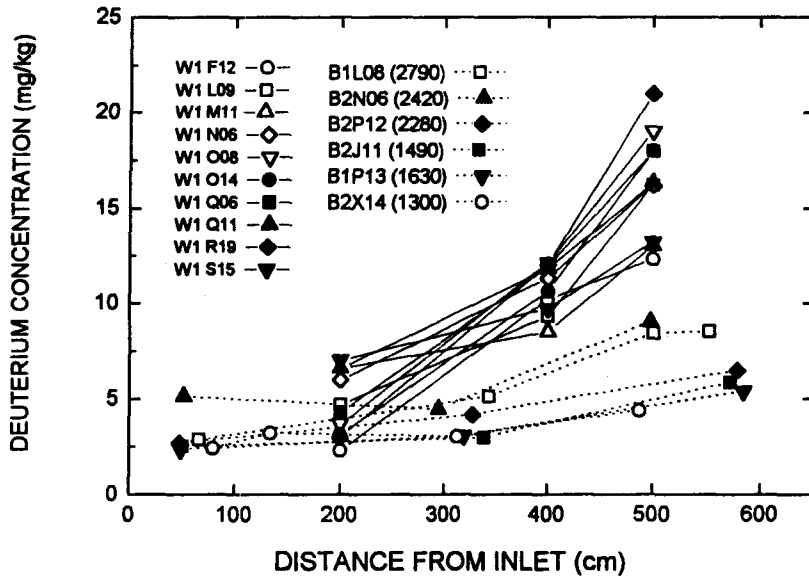


Fig. 3 Deuterium concentration along Zr-2.5Nb pressure tubes from Bruce (1300-2790 EFPD) and Wolsong-1(2947 EFPD) NGSs.

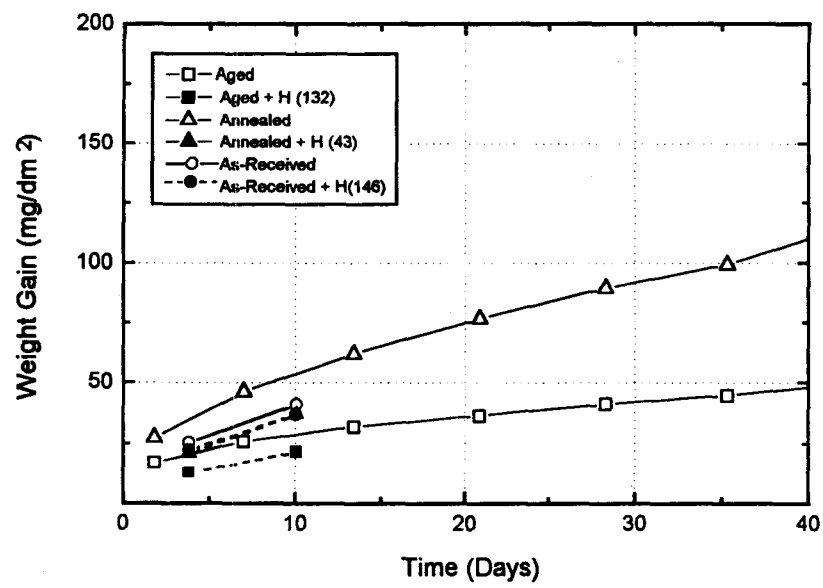


Fig.4 Change in weight gain with oxidation time obtained from the H charged Zr-2.5Nb alloy in H<sub>2</sub>O steam of 10 MPa at 400°C.