

Zr-Nb 합금의 산화거동 및 Oxide 분석

주기남, 권상철, 김성수, 안상복, 김영석
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

400°C H₂O steam 분위기에서 Zr-2.5wt%Nb 및 Zr-20wt%Nb 합금의 산화거동을 열처리 조건에 따른 미세조직 관점에서 고찰하였으며, 형성된 oxide를 분석하여 산화기구를 규명하고자 하였다. Zr-Nb 합금의 산화거동은 열처리에 따라 형성된 조직상에 매우 민감하였는데, 주 조직인 α -Zr 상 보다는 β 상들에 (β -Zr, β -Nb) 보다 큰 영향을 받는 것으로 보인다. β -Zr 상은 α -Zr 상에 비해 부식저항성이 낮으며, 그 양에 관계없이 유사한 정도의 부식거동을 보인다. β -Nb 상의 경우, 미세한 크기로 적은양이 존재하는 경우 부식저항성에 별다른 영향이 없어 보이는 반면, 상당량의 β -Nb 상이 조대한 크기로 (약 0.2 μ m) 존재하는 경우 매우 불안정한 부식거동을 보였다. 이들 β 상들의 낮은 산화저항성은 Nb₂O₅ 을 포함한 Nb 계 oxide의 형성에 주로 기인한 것으로 추정된다.

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 사용될 예정이다. 또한 Zr-2.5Nb 합금은 구 소련의 RBMK 형 원자로 압력관 재질로도 사용되고 있다. 한편, CANDU 발전소에서 Zr-2.5Nb 압력관은 여러 이유에 의해 설계수명인 30년 이전에 교체되고 있으며, 국내 월성 1호기에서도 이미 이러한 압력관 교체작업이 가동 약 10년만인 1994년에 수행된바 있다 [1]. CANDU 압력관의 교체 요인중의 하나인 압력관으로의 수소 흡수는 주로 압력관의 고온 냉각수와 부식에 기인된 것으로 알려져 있다 [2]. 그러나 RBMK 압력관의 경우 CANDU 압력관보다 높은 냉각수 온도등 열악한 부식환경에 있으나, 수소흡수와 관련된 별다른 문제없이 성공적으로 사용되고 있는 상황이다.

두 압력관은 제조공정상의 차이에 의해 CANDU 형의 경우 α -Zr과 β -Zr 상으로 구성되어 있는 반면, RBMK 형의 경우 시효처리되어 안정상인 α -Zr과 β -Nb 상으로 이루어져 있다 [3,4]. 한편 Zr-Nb 합금의 부식 저항성은 Nb 함량과 열처리에 의하여 결정되는 시편의 미세조직과 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있다 [5,6]. 따라서 이들 압력관의 부식거동 및 이에 따른 수소흡수 거동을 이해하기 위해서는 미세조직상의 차이 관점에서 고찰해보는 것이 중요할 것이나, 주로 main phase인 α -Zr의 관점에서 고찰되었을뿐 수소상인 β 상들에 대한 체계적인 연구가 매우 미흡한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 기존 압력관 성분인 Zr-2.5Nb 합금 및 β 상들을 보다 많이 포함하게 될 Zr-20Nb 합금을 열처리하여 기존의 CANDU 및 RBMK 형 원자로 압력관의 구성상들을 형성시킨후 400°C, 10.3 MPa의 H₂O 분위기에서 산화시험을 하여 β 상들이 부식거동에 미치는 역할을 분석하고자 하였다. 또한 산화 과정에서 형성되는 oxide를 여러 기기들을 이용하여 분석함으로써 Zr-Nb 합금의 산화거동을 이해하는데

기여하고자 하였다. 이들 실험 결과들은 향후 압력관의 부식 건전성 평가 및 새로운 압력관 재료개발 분야에도 활용하고자 하였다.

2. 시편 및 실험장치

실험에 사용한 Zr-2.5Nb 및 Zr-20Nb 합금은 미국 Teledyne Wah Chang 사 제조 판재로, 15x30x1.0mm 규격으로 제작한 후, CANDU 및 RBMK 형 압력관 조직을 모사하기 위하여 표 1과 같이 열처리하였다. 열처리된 시편의 조직을 관찰하기 위한 금상학적 검사 및 X-선 검사가 수행되었다.

열처리된 시편은 Autoclave 장치에서 400°C, 10.3 MPa의 H₂O 증기속에서 산화시험되었다. 시험중 1일, 10일, 그리고 58일후 시편을 인출하여 X-선회절기로 oxide 형성 과정을 관찰하였으며, 산화물내의 동소변태 현상을 Raman Spectroscopy 및 박막 측정용 X-선회절기로 정량적 분석을 수행하였다. 산화시편의 oxide/metal 계면을 SEM 및 EDAX로 분석하였으며, XPS(X-ray Photoelectric Spectroscopy) 장치로 oxide 내의 Nb계 oxide 존재형태 등을 분석하였다. 본 연구에서 수행된 시험 및 분석 방법, 그리고 시편의 미세조직 등에 대한 보다 자세한 기술적 사항들은 앞서 기술된 바와 같다 [7,8].

3. 결과 및 분석

3.1. Zr-Nb 합금의 열처리에 따른 미세조직

표 1은 Zr-2.5Nb 및 Zr-20Nb 합금의 ageing 및 annealing 열처리에 따른 미세조직을 나타내고 있다. Ageing 시편의 경우, Zr-2.5Nb 시편은 급냉형태인 침상의 α -Zr 상의 matrix 내에 미세 twin 등이 존재하고 이들 경계부위에는 미세한 구형의 β -Nb 상이, 내부 matrix에는 침상의 β -Nb 상이 존재한다. 반면, Zr-20Nb 시편은 등방형의 (equiaxed) α -Zr 입자들과 조대한 (agglomerated) β -Nb ($\sim 0.2\mu\text{m}$) 입자들이 혼재되어 있다.

$\alpha+\beta$ 영역에서 공냉처리된 annealing 시편의 경우, Zr-2.5Nb 시편은 등방형의 α -Zr 입자들과 입계 및 입내에 걸친 길쭉한 β -Zr 상으로 이루어져 있는 반면, Zr-20Nb 시편은 조대한 등방형의 β -Zr 단일상을 가지고 있다.

3.2. Zr-Nb 합금의 열처리에 따른 부식거동

그림 1은 Zr-2.5Nb 및 Zr-20Nb 합금의 400°C, 10.3 MPa H₂O steam에서의 부식거동을 비교한 그림이다. 급냉후 시효처리에 의해 α -Zr과 β -Nb 혼합상으로 존재하는 Zr-2.5Nb 시편이 가장 낮은 부식속도를 보이고 있으며, β -Zr 상을 포함하는 annealed 시편들이 그 양에 관계없이 중간정도의 부식속도를, 조대한 크기의 β -Nb 상을 가지고 있는 aged Zr-20Nb 시편이 가장 큰 부식속도를 보이고 있으며, 그 변화폭도 매우 크게 나타났다.

이들 시편들의 산화거동을 미세조직 관점에서 분석해볼때 matrix 상인 α -Zr 상에 비해 β 상들에 의해 전체 산화거동이 크게 영향받음을 알수 있다. 즉, β -Zr 상의 경우 Zr-2.5Nb 시편의 경우 상대도의 lever rule에 의해 약 10% 정도의 β -Zr 상이 존재하나, β -Zr 단일상만이 존재하는 시편과 거의 유사한 부식량을 보이는 점으로 미루어 α -Zr 상에 비해 β -Zr 상이 훨씬 부식속도가 큼이 추정되는데, 이는 기존의 연구 보고와도 일치한다 [9]. β -Nb 상의 경우, aged Zr-2.5Nb 시편에서와 같이 아주 미세한 형태로 존재하는 경우, 시편 전체의 산화거동에 별다른 영향을 미치지 못해 시편의 산화속도는 산화 저항성이 큰 α -Zr 상에 의해 결정되는 것으로 추정된다. 반면 aged Zr-20Nb 시편과 같이 상당량의 β -Nb 상이 조대한 크기로 존재하는 경우, 전체 시편의 산화속도에 나쁜 영향을 미치는 것으로 추정되는데, 유사한 결과가 구 소련의 연구결과에서 보고된바 있다 [10].

따라서 구 소련의 RBMK 형 원자로의 압력관 재료로 사용되고 있는 Zr-2.5Nb 합금의

경우 제2상인 β -Nb 상이 비교적 적은 양으로 미세하게 존재하는 것으로 알려져 있으므로, 부식저항성이 낮은 β -Zr 상을 포함하는 CANDU 형 원자로의 압력관에 비해 높은 부식분위기에서도 현재까지 비교적 안정적으로 사용되고 있는 것으로 추정되고 있다.

3.3. Oxide / Metal 성분 분석

산화반응에 의해 Zr-Nb 합금 표면에 형성된 oxide와 그 경계부에 대한 zirconium (Zr), niobium (Nb), 그리고 oxygen (O) 등의 분포 변화를 광학현미경, SEM 및 EDAX 장치로 분석하였다. 모든 시편은 내부조직에 따라 각기 다른 두께의 oxide가 형성되었으며, 비교적 uniform 한 oxide/metal 경계를 보이고 있다. Aged Zr-20Nb 시편에 대한 point analysis 결과인 그림 2와 같이 모든 시편에서 oxide 및 metal 내의 각 성분은 균일한 분포를 보임에 따라 Zr-Nb 합금의 경우 산화반응에 따른 metal 및 oxide 내 Nb 등의 성분구배는 존재하지 않은 것으로 판단된다.

한편 oxide 내의 산소이온의 atomic percent를 계산해본 결과, annealed Zr-20Nb 시편은 40% 정도, Zr-2.5Nb 시편들은 약 50% 정도, 그리고 aged Zr-20Nb 시편의 경우 약 60%에 해당하는 값을 보였다. 이러한 점은 조대한 β -Nb 상 조직의 경우 ZrO_2 보다 oxygen 비율이 큰 oxide가 (Nb_2O_5) 형성되었음을 말해준다.

3.4. Zr-Nb 합금의 등소변태 분석

Zr 합금의 oxide 내 tetragonal 및 monoclinic oxide를 정량적으로 분석하기 위하여 일부 시편의 oxide를 Raman spectrometer 및 박막측정용 X-ray 회절기로 분석하였다. 표 2는 급냉 및 aged 시편들에 대해 산화 초기 및 중기에서의 oxide 내 tetragonal ZrO_2 volume fraction을 Zircaloy-4의 결과와 비교한 값이다. Raman spectrometer 분석의 경우 산화막이 얇은 경우, 비교적 정량적인 분석이 가능하였으나, 일정 두께 이상의(약 $2.0\mu m$ 이상) 시편 표면에서는 tetragonal oxide의 peak를 발견할 수 없었다. 그러나, Gravier's and Nicholson's 식을 이용한 [11] 박막측정용 X-선 회절분석에서는 $400\mu m$ 두께의 시편에서도 tetragonal oxide를 분석할 수 있었다. Oxide 두께가 약 $1\mu m$ 인 산화 초기시편의 경우, tetragonal ZrO_2 비율은 열처리 조건 및 합금 종류에 관련없이 16.7~19.2%의 일정한 값을 보이고 있다. 이 값은 Godlewski가 Raman spectroscopy로 Zircaloy-4 판재에서 측정된 결과인 약 20%의 tetragonal ZrO_2 값과 유사하였다 [11]. Oxide가 두꺼워지는 경우 6.5~10.3%의 tetragonal ZrO_2 비율을 보여, 초기 시편보다 oxide 내 tetragonal ZrO_2 비율이 낮아짐을 알 수 있다. 이는 기존에 제안된 oxide 성장에 따른 tetragonal ZrO_2 의 monoclinic ZrO_2 로의 변태 이론과 일치하는 경향이나, 이러한 ZrO_2 oxide의 allotropic 변태의 관점으로는 Zr-2.5Nb 합금의 열처리에 따른 부식거동 차이를 설명할 수 없었다.

3.5. Oxide 형성과정 X-ray 분석

각기 다른 조직의 Zr-2.5Nb 및 Zr-20Nb 시편에서 oxide 형성과정을 보기 위하여 산화과정중 시편표면을 X-ray 분석하였다. Aged Zr-2.5Nb 합금에서는 주요 matrix인 α -Zr 상의 oxide인 monoclinic ZrO_2 가 주로 형성되며, β -Nb 상은 58일후에도 관찰되었다. 그림 3에서와 같이 Zr-20Nb 합금의 경우 새로운 peak 들이 관찰되는데, 이들은 $70.9\mu m$ 두께의 oxide를 감안할때 metal matrix phase는 아닐 것이다. 이들 peak은 아래 표 3과 같이 Nb_2O_5 을 포함한 Nb 계열의 oxide에 해당하는 것으로 추정된다.

Annealed 시편의 경우, β -Zr 상은 부식초기에 소멸되었는데, 이러한 β -Zr 상의 α -Zr 상에 비해 빠른 부식 성향은 기존 문헌결과와도 일치한다 [9]. 한편 β -Zr 상으로만 구성된

Zr-20Nb 시편에서도 m-ZrO₂가 형성됨을 볼 수 있었으며, 일부 α-Zr matrix나 monoclinic ZrO₂ 상의 peak들과는 구별되는 peak 들은 NbO₂ 이나 Nb₂O₅ 과 같은 Nb 계 oxide의 peak 으로 추정된다.

Zr-Nb 합금의 oxide 형성과정에서의 Nb계 oxide 특성을 보다 정확하게 분석하기 위하여 XPS를 이용하여 Zr 및 Nb 원소의 ionic valence를 분석하였다. XPS는 Zr oxide와 같이 전기전도도가 낮은 경우, charging 효과에 의하여 binding energy peak shift 현상이 발생하므로, Carbon peak을 기준으로 하여 교정하였다. 그림 4는 초기상태 및 Ar⁺ ion을 사용하여 20분, 40분간 표면을 sputtering시킨 metal 및 oxidized 시편에 대한 XPS 측정결과이다. Pickling된 metal 표면에도 oxide 층이 존재하였으며, 산화된 시편의 경우, 표면엔 주로 Nb⁺⁵ 이온 형태로 존재하나, 내부에는 Nb⁺⁴로 추정되는 이온들이 측정되었다. Zr-Nb 합금의 oxide에서 Nb이 Nb⁺⁴ 형태로 존재하는 경우, Zr⁺⁴ 와 동일한 ionic valence로 oxide의 전도도에 별다른 영향이 없을 것이다. 또한 NbO₂ oxide는 ZrO₂와 유사한 monoclinic 구조이고 density도 유사하여 (ZrO₂ = 5.5, NbO₂ = 5.98 [12]) volumetric effect가 무시할만하므로 부식거동에 별다른 효과가 없을 것이다. 반면, Nb이 Nb⁺⁵ 형태로 ZrO₂ 내에 존재하는 경우, empty band에 전자를 만들어 oxide 전도도를 향상시키게 된다. 또한 약 8%의 부피 팽창을 유발하는 tetragonal ZrO₂의 monoclinic ZrO₂으로의 동소변태가 Zr 합금의 부식 kinetics 설명에 있어 주요인인 하나인 점을 감안할 때 [11,13], 약 25% 정도의 부피 팽창이 수반되는 NbO₂에서 Nb₂O₅ 형태로의 변태는 Zr-Nb 합금의 부식 kinetics에 상당한 영향을 미칠 것으로 추정된다.

4. 결 론

1. Zr-Nb 합금의 steam에서의 부식거동은 미세조직에 크게 민감하여 부식속도는 구조적인 α-Zr보다는 β-Zr 및 β-Nb 상에 보다 큰 영향을 받는다.
2. Annealed 되어 β-Zr 상이 존재하는 시편의 경우, 그 양에 관계없이 유사한 정도의 부식거동을 보이며, aged 된 시편에서는 β-Nb 상이 미세한 형태로 존재하는 경우 시편의 부식속도에 거의 영향을 미치지 않아 보이나, 조대한 크기로 존재하는 경우 부식저항성을 크게 악화시킨다.
3. Zr-Nb 합금의 경우, oxide 형성에 따른 Zr 및 Nb 성분변화는 없어 보이며, 기존의 Zircaloy 합금과 유사한 oxide 내 동소변태 거동을 보였다.
4. Zr-Nb 합금에서의 미세조직에 따른 부식거동 차이는 Nb₂O₅ 와 같은 Nb 계 oxide 형성에 크게 영향받는 것으로 추정된다.

참고문헌

1. 신원기, KINS/AR-107-v.4, 한국원자력안전기술원 보고서 (1994).
2. V.F. Urbanic et als, ASTM STP 1023 (1989) 20.
3. B.A. Cheadle et als, Nuclear Technology, Vol. 57, 1981, pp.413-425.
4. A. V. Nikuluina et als, Institute of Inorganic Materials, VNIINM, 2(36), 1990.
5. K.N. CHOO et als, J. Nucl. Mater., Vol.209, 1994, pp.226-235.
6. K.N. CHOO et als, J. Nucl. Mater., Vol.226, 1995, pp.9-14.
7. 김영석외, "Development of Zr-Nb Alloys", KAERI/RR-1523/94, 1995.
8. 김영석외, "Development of Zirconium Alloys", KAERI/RR-1766/96, 1997.
9. V.F. Urbanic, and R.W. Gilbert, IWGFPT/34, p.262, IAEA (1990).
10. O.S. Ivanov and V.K. Grigorovich, 2nd U.N. Inter. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, Vol.5, 1958, pp.34-51.

11. J. Godlewski et als, ASTM STP 1132, 416 (1991).
12. 柳田博明, Fine ceramics 事典, 技報堂出版, 1987, p.207.
13. B. Cox, AECL-9382 (1987).

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

[Ageing] ; 1000°C for 15 min, water quenching, heating at 550°C for 10 days	
Zr-2.5Nb	- martensitic α -Zr + needle or particle-type β -Nb
Zr-20Nb	- large equiaxed α -Zr + agglomerated β -Nb ($\sim 0.2 \mu\text{m}$)
[Annealing] ; 850°C for 1 hour, followed by air cooling	
Zr-2.5Nb	- equiaxed α -Zr + long β -Zr in boundaries and matrix
Zr-20Nb	- large grain β -Zr

Table 2. Ratio of tetragona oxide in the specimens corroded in 400°C H₂O steam.

Specimen	Heat Treatment	Oxide Thick. (μm)	Xt (%)	
			Ramam	X-ray
Zr-2.5Nb	Quenched	1.9	-	18.5
		400	-	10.3
	Aged	1.0	17.6, 19.2	17.9
		10.0	-	6.5
Zircaloy-4	Commercial	2.0	-	16.7

Table 3. Analysis of the diffraction peaks of aged Zr-20Nb corroded in 400°C steam.

No	Diffraction Angle, 2θ	Zr-Nb System		
		Phase	Theoretical 2θ	JCPDS No
1	22.49	Nb ₂ O ₅ (100)	22.32	22-1196 (*) ¹
		Nb ₂ O ₅ (001)	22.61	27-1003 (i)
2	29.04	β -Nb ₂ O ₅ (400)	28.97	26-885 (i)
		Nb ₂ O ₅ (210)	29.06	27-1003 (i)
3	29.71	t-ZrO ₂ (101)	29.83	24-1164 (c)
		t-ZrO ₂ (111)	30.28	14-534
		β -Nb ₂ O ₅ (311)	29.94	26-885 (i)
4	30.05	t-ZrO ₂ (101)	29.83	24-1164 (c)
		t-ZrO ₂ (111)	30.28	14-534
		β -Nb ₂ O ₅ (311)	29.94	26-885 (i)
		β -Nb ₂ O ₅ (324)	29.95	19-862 (i)
		c-ZrO ₂ (111)	30.51	27-997
5	32.31	α -Nb ₁₂ O ₂₉ (215)	31.95	19-861 (i)
		NbO ₂ (042)	32.02	19-859 (*)
		β -Nb ₂ O ₅ (314)	32.11	19-862 (i)
		Nb ₂ O ₅ (713)	32.23	27-1311 (i)
		NbO _{2.46} (115)	32.36	23-447 (*)

1 ; symbols follow the quality mark guidelines of JCPDS

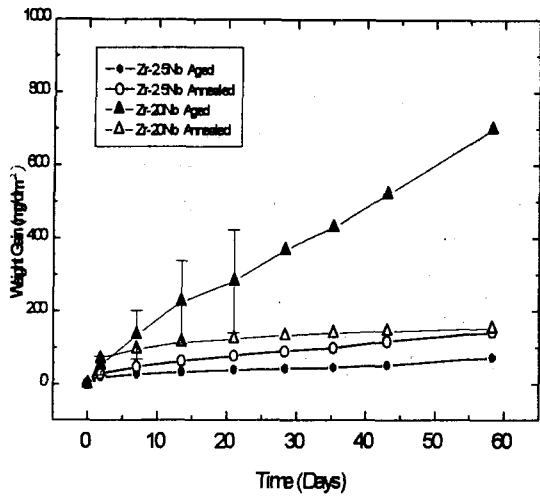


Fig.1 Change in weight gain of Zr-2.5Nb and Zr-20Nb with time when corroded in H₂O steam at 400°C steam for 58 days

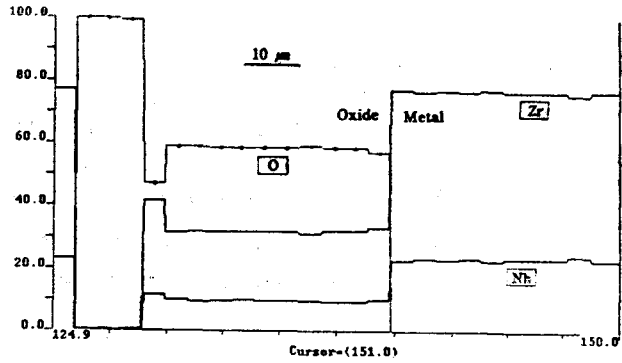


Fig.2 Quantitative analysis on Zr, Nb and O concentration of Aged Zr-20Nb after corrosion oxidation under 400°C H₂O

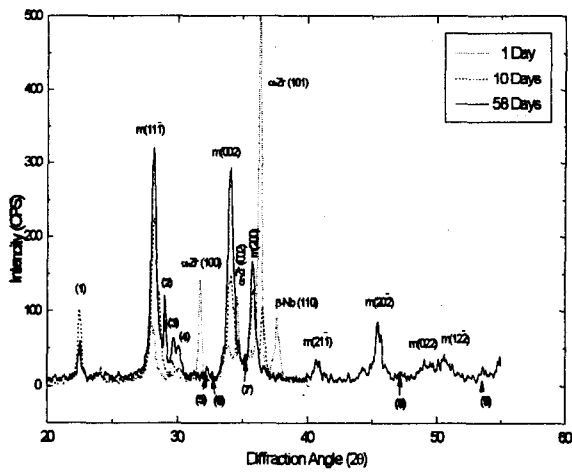


Fig.3 X-ray diffraction patterns of oxide grown on Aged Zr-20Nb in H₂O steam at 400°C for 1,10,58 days

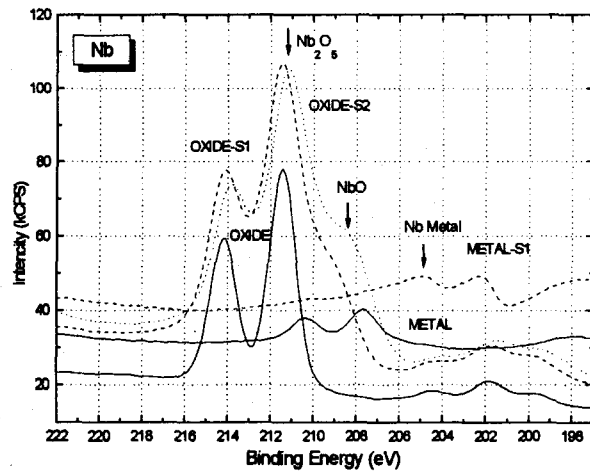


Fig.4 XPS Nb (Nb3d_{5/2,3/2}) spectra of oxide on Aged Zr-20Nb formed by corrosion in H₂O steam at 400°C for 58 days