압력 용기 재료 SA508에서 열적 처리에 따른 입계 파괴의 원인

김성수¹ · 정종엽¹ · 김영석^{2,*}

¹한국원자력연구원

²(주)맥텍

The Cause of Intergranular (IG) Fracture by Thermal Embrittlement in SA508 of Reactor Pressure Vessel (RPV) Steel

Sung Soo Kim¹, Jung Jong Yeob¹, and Young Suk Kim^{2,*}

¹Korea Atomic Energy Research Institute,

²MACTEC(Materials Core Technology Center), 402-1, Nuclear Tech-Biz Center 111,
Daedeok-daero 989beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon, Korea

Abstract: Intergranular(IG) fracture due to thermal treatment has been reported in a reactor pressure vessel(RPV) steel of Russian light water reactor in last decade. This is attributed to grain boundary segregation of phosphorus (P) or precipitation of carbide, etc.. This is a finding a difference in microstructure before and after IG cracking; this cannot explain the cause of the IG embrittlement. This old paradigm follows only correlation. Recently, a mechanism in which IG embrittlement occurs due to a decrease in entropy of a material has been reported at a temperature where atomic diffusion is possible. It is anticipated that new paradigm can explain the IG embrittlement of RPV based on a causal relationship. Thus, the thermal treatment at 350-420 °C was applied to RPV steel of SA508 and IG cracking was confirmed. DSC analysis was applied to confirm whether a decrease in entropy due to a short range ordering reaction occurs in SA508. It was possible to quantify the entropy change($\Delta S = \Delta Q/T$) through DSC measurement. A lattice changes due to thermal treatment were confirmed using XRD analysis in aged specimens. The results showed that lattice contraction by aging causes a reduction of fracture toughness. The internal stress formed inside the material due to entropy reduction can be calculated by multiplying the exothermic energy per unit mass by the density. This relationship is expressed by a equation of stress(σ) = exothermic heat(ΔQ) x density(ρ).

(Received May 21, 2021; Accepted June 28, 2021)

Keywords: reactor pressure vessel (RPV), SA508 (RPV steel), DSC(differential scanning calorimeter), short range ordering (SRO), exothermic reaction, entropy

1. 서 론

원자로 구조 재료는 가동 환경에 노출되면 물성이 변화하며, 이 현상을 노화(aging)라고 한다 [1,2]. 노화는 재료에 따라 결정 입계를 따른 입계 파괴(intergranular, IG)로 나타나거나 강도 [3]와 인성의 감소 [4]로 나타난다. 원자로에서 핵분열에 따른 중성자 조사에 노출되면 재료의 강도와 경도가 상승한다 [5].

한국의 경수로 압력 용기(reactor pressure vessel, RPV) 재료는 단조(forging)법으로 성형된 SA508이나 압연 공정으로 제작된 SA533이 사용된다 [6]. RPV 강은 체심 입방(body centered cubic, BCC) 결정 구조의 저 합금강으로 온도에 따라 파괴에 필요한 충격 에너지가 달라지는 천이 현상을 보인다. 이 천이는 저온에서는 파괴에 필요한 에너지가 매우 낮고, 중간 온도에서 온도의 증가에 따라 급격히 증가하다가, 고온에서는 온도에 따라 파괴인성이 일정한 upper shelf 구간을 보인다.

이 거동은 그림 1[7]에 간략히 나타낸다. 왼쪽의 Unirradiated 곡선은 S자를 오른쪽으로 기울여 놓은 것과 유사하다. 고속중성자 조사에 의하여 RPV 재료는 일정 에

- 김성수 · 정종엽: 책임연구원, 김영석: (주)맥텍 대표

*Corresponding Author: Young Suk Kim

[Tel: +82-10-3411-4735, E-mail: sskim6@kaeri.re.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Fig. 1. Diagram showing ductile to brittle transition of reactor pressure vessel steel with fast neutron irradiation [from Ref. 7].

너지 값을 나타내는 온도 RT_{NDT} (reference temperature nil ductility temperature)가 상승하며[6]. 그림 1의 Irradiated 곡선으로 표시되어 있다 [7]. 즉, RPV 강은 취화되면 RT_{NDT} 는 높아지고 upper shelf energy(USE)는 낮아진다.

이런 이유로 원자로의 계속 운전을 위해서는 RPV 재료의 ΔRT_{NDT} 와 ΔUSE 는 감시되어야 한다 [6]. 이를 위하여 경수로로는 RPV 재료와 동일한 재료로 제작한 감시시험용 캡슐을 원자로 내부에 장전하고 있다. 캡슐은 압력용기보다 노심에 더 가까워 더 많은 중성자 조사량(flucose)을 받기 때문에 압력 용기의 가속 조사 효과를 가진다. 이 캡슐은 주기적으로 인출되어 중성자 조사량과 용기 재료의 물성 변화를 확인하는데 사용되고, 고속 중성자($E > 1\text{MeV}$) 조사량에 따른 ΔRT_{NDT} 와 USE 변화는 원자로 계속 운전을 위해 규제 기관에 보고된다.

그림 2에는 러시아 압력 용기 재료에서 확인된 입내 파괴와 입계 파괴 파면을 나타내었다 [7]. 그림 2의 (a)는 입내 파괴를, (b)는 입계 파괴를 각각 나타내고 있다. 최근, 이 입계 파괴 시편에 대한 분석은 결정 입계에 인(P)의 편석 [8], 탄화물의 석출 [9,10], MnNi rich 상 석출[5] 등을 확인하였으며, 이것 때문에 입계 파괴가 일어나는 것이라고 보고하고 있다. 이들 연구는 미세조직 차이를 분석한 것이지만, 이런 기존의 패러다임은 RPV 재료의 입계 파괴의 원인을 설명하지 못한다.

최근 구조 재료가 원자 확산이 가능한 온도에 노출되면 단 범위 규칙화(short range ordering, SRO)에 의하여 격자 수축이 일어나고 이로 인하여 입계 취화가 발생한다는 새로운 기구가 보고되었다 [1,2,11-13]. 이 기구는 원자 정렬에 따른 엔트로피 감소에 의해 구동되며, 재료 스스로 수축을 일으켜 입계에 인장 응력을 형성함으로써 입계를

(a) 러시아 압력 용기 재료의 입내(transgranular, TG) 파괴의 파면

(b) 러시아 압력 용기 재료의 입계 파괴(intergranular, IG)의 파면

Fig. 2. Observation of fracture surface in pressure vessel steel of Russian light water reactor, (a) transgranular (TG) and (b) intergranular (IG) fracture [from Ref. 7].

별리고, 궁극적으로 입계 파괴의 직접적인 원인이 된다고 설명한다. 귀납적으로 이 현상은 모든 물질에서 일어날 것이므로 입계 파괴가 보고된 RPV 재료에서도 일어날 것으로 예상할 수 있다.

따라서 본 연구는 한국의 경수로 RPV 재료의 하나인 SA508을 원자로 가동 온도보다 높은 온도에서 열적 처리(thermal embrittlement)하여 입계 파괴가 나타나는지, DSC(differential scanning calorimeter)를 이용하여 SA508 재료에 SRO 반응과 엔트로피 감소가 일어나는 지, XRD(X-ray diffraction)방법으로 열적 처리 시편에서 격자 수축이 일어나는 지를 확인함으로써 RPV 재료의 IG 파괴는 엔트로피 감소에 의한 격자 수축의 결과라는 것을 입증하고자 하였다. 또한, RPV 감시 시험편에서 나타나는 취화의 현상이 고속 중성자 조사에 의한 것인지 아니면 열적 처리 과정에 의한 취화 현상에 의한 것인지에 대하여 논

Table 1. Chemical composition of SA508 (wt%).

elements	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V
wt%	0.18	0.04	1.43	0.0025	0.001	0.85	0.22	0.55	<0.0025

의하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용한 SA508 압력 용기 재료의 화학 조성은 표 1에 나타내었다. 열적 처리는 350, 400, 420 °C의 공기에서 각각 2,250H 및 48,000H(48kH) 동안 실시하였다. 충격 시험은 16 °C에서 실시되었다. 그림 1에 빨간 색 선과 $\Delta E_{CVN}(\Delta E_{Charpy V-Notch})$ 으로 나타낸 바와 같이 16 °C에서 충격 에너지의 변화를 관찰하여도 취화 효과를 확인할 수 있기 때문이다.

원자로 압력 용기는 두께가 약 200 mm 정도이므로 동일한 두께 위치에서 Charpy 충격 시험편을 가공하였다. 충격 시험편은 길이가 55 × 10 × 10 mm인 표준 시험편이다. 충격 시험에서 균열은 횡(T) 방향에 수직하고, 균열 전파는 길이(L) 방향이 되도록 T-L 시험편을 가공하였다.

SA508에서 SRO 반응이 일어나는 지를 확인하기 위하여 900 °C-1H 처리 후 수냉(water quench, WQ)하여 DSC 분석하였다. WQ SA508은 DSC 분석 후 DSC 내부에서 냉각하면 노냉(furnace cooling, FC)되어 엔트로피는 거의 잔류되지 않는다. 이렇게 동일 시험편을 2회 DSC 분석하여 SA508에서 WQ 시험편에서 나타나는 엔트로피 감소량을 정량화하였다.

WQ SA508의 DSC 가열 속도를 10, 20, 30, 50 K/min으로 변화시켰다. WQ 시험편에 대하여 가열 속도를 변화시켜서 발열 반응에 대한 활성화 에너지를 구하였다. 가열 속도를 변화시킬 때 나타나는 peak 온도와 가열 속도로부터 SRO 반응에 대한 활성화 에너지를 구하는 방법은 Kissinger에 의하여 보고되어 있다 [11]. 가열 속도와 반응의 peak 온도 사이의 관계는 식 (1)과 같다.

$$\ln((\alpha_2 T_1^2 / \alpha_1 T_2^2) = Q/R(1/T_1 - 1/T_2) \quad (1)$$

여기서 T_1 및 T_2 는 열분석 중 시험편의 가열 속도가 각각 α_1 및 α_2 일 때의 발열 반응의 온도이다.

2,250H 동안 열적 처리한 시험편에 대하여 미세조직의 변화를 관찰하기 위하여 EBSD(electron backscatter diffraction) 분석하였다. EBSD 및 XRD 시험편은 CW #1,000 이상으로 기계적으로 연마하고 표면 변형 층을 제거하기 위하여

Fig. 3. Decrease in Charpy impact energy at 16 °C with aging time and temperature in SA508.

10 vol% perchloric acid + 90 vol% ethanol 용액으로 전해 연마하였다. 또한 이들 시험편의 미세한 조직 변화는 TEM(transmission electron microscopy)으로 관찰하였다.

열적 처리 시험편에서의 격자 변화를 관찰하기 위하여 CuK α X-ray의 XRD를 사용하였다. SA508에서 열적 처리에 의한 격자의 변화는 BCC의 격자 상수(A_0)를 구하고, 그 변화를 분석하였다. 격자 변화율은 $(A_{0 \text{ aged}} - A_{0 \text{ as received}}) / A_{0 \text{ as received}}$ 로 계산하였다.

3. 결 과

그림 3은 350-420 °C에서 48kH까지 열적 처리된 시험편을 16 °C에서 충격 시험하여 흡수 에너지 감소 비율을 aging 시간에 따라 나타낸 것이다. 350 °C에서 2,250H 및 48kH 열적 처리는 각각 4% 및 18%의 파괴인성을 감소시킨다. 400 °C에서 2,250H 및 48kH 열적 처리는 각각 25% 및 30% 정도의 인성을 감소시킨다. 400 °C 48kH 열적 처리는 24-37%의 인성 감소를 나타내 변화의 폭이 매우 크다는 것을 알 수 있다. 420 °C에서 2,250H 열적 처리는 12%의 인성 감소를 일으키지만, 시간이 증가하여도 변화하지 않았다.

그림 4는 350-420 °C에서 2,250H 열적 처리한 시험편을 16 °C에서 충격 시험한 시험편의 파면을 SEM으로 관찰한 결

Fig. 4. Comparison of fracture surface using SEM in as received and aged SA508 at 350-420 °C for 2,250H, (a) as received SA508, (b) aged at 350 °C for 2,250H, (c) aged at 400 °C for 2,250H, and (d) aged at 420 °C for 2,250H.

과이다. 사진의 아래쪽에 노치가 있으며 충격 시험으로 균열은 사진의 위쪽으로 전파하였다. 실제 압력 용기 재료의 두께 방향은 그림 4의 좌우 방향이다. 열적 처리 시편은 as received 시편에 비하여 파면의 굴곡이 더 커지며, 파면은 압력 용기의 길이(L) 방향으로 판이 겹쳐져 있는 lamella 조직이 파괴된 것처럼 보인다.

그림 5는 350-420 °C에서 2,250H 열적 처리한 시편을 EBSD로 분석한 결과이다. As received SA508은 bainite 조직을 가진다. 이 이유는 SA508 압력 용기 제작 과정에서 WQ 처리하지만 200 mm 정도의 두께 때문에 빨리 냉각되지 않기 때문이다. 350-420 °C에서 2,250H 열적 처리는 SA508 재료의 lath 폭을 넓히는 것으로 보인다.

그림 6는 350-420 °C에서 2,250H 열적 처리한 시편의 미세조직을 TEM으로 관찰한 것이다. 그림 6(a)의 as received SA508은 lath 내부에 전위가 셀(cell) 형태로 집적되어 있다. 반면, 350 °C에서 2,250H 열적 처리된 시편은 일부 전위가 사라지고 드물게 탄화물이 관찰된다(그림 6(b)). 400 °C에서 2,250H 열적 처리된 시편은 전위가 대부분 사라진 것을 보이고, 탄화물은 50-200 nm 정도 크기로 prior lath 경계나 입계에 석출된다(그림 6(c)). 420 °C에서 2,250H 열적 처리된 시편은 대부분의 전위가 사라진 것으로 보이고 탄화물은 400 °C 2,250시간 열적 처리 시편

Fig. 5. Comparison of orientation image map using EBSD in as received and aged SA508 at 350-420 °C for 2,250H, (a) as received SA508, (b) aged at 350 °C for 2,250H, (c) aged at 400 °C for 2,250H, and (d) aged at 420 °C for 2,250H.

Fig. 6. Comparison of TEM micrographs in as received and aged SA508 at 350-420 °C for 2,250H, (a) as received SA508, (b) aged at 350 °C for 2,250H, (c) aged at 400 °C for 2,250H, and (d) aged at 420 °C for 2,250H.

과 유사하게 prior lath 경계나 입계에 석출된다(그림 6(d)). TEM에 의한 미세조직 관찰 결과는 관찰 부위에 따라 달라질 수 있다. 그림 5에 보인 EBSD 관찰 결과는 약 3,000 μm^2 정도를 보이는 반면, 그림 6의 TEM 관찰은 약 30 μm^2 정도를 관찰하기 때문이다.

그림 7은 400 °C에서 48kH 열적 처리한 시편의 표면을 SEM 관찰한 것이다. IG 파괴는 전면적으로 일어나지 않고 부분적으로 나타난다. 이와 같은 IG 파괴는 열적 처리에 의하여 SRO 반응이 일어나고, 이에 따른 엔트로피 감소가 결정의 격자 수축을 일으켜, 입계가 벌어진 결과에 의한 것으로 보인다. 이것은 아래의 논의에서 상세히 설명한다.

그림 8은 WQ SA508에서 온도에 따른 비열의 변화를 나타낸다. WQ 상태의 결과는 검은 선으로, FC 시편의 분석 결과는 빨간 색으로 나타내었다. DSC에서 2회째 분석

Fig. 7. Observation of IG fracture using SEM in aged SA508 at 400 °C for 48,000H specimen.

Fig. 8. Specific heat (C_p) variation with temperature in WQ and FC SA508.

된 시편은 노냉(furnace cooled, FC) 상태이다. WQ 시편은 약 70-370 °C에서 비열이 낮다. 이것은 급랭 과정에서 WQ 시편 내부에 잔류된 엔트로피가 방출되면서 비열이 낮게 관찰되기 때문이다. 이와 같이 WQ 시편에서 엔트로피가 감소하면서 발열 반응이 나타나는 것은 SRO 반응이 일어나는 증거이다. 이 두 곡선의 사이의 면적이 발열량($\square Q$)이고, 이것이 잔류된 엔트로피($-\Delta S = -\Delta Q/T$)의 감소 양이다.

WQ SA508 시편이 70-370 °C 사이에서 방출한 열량은 6.5 J/g이다. 이것의 물리적인 의미는 아래에서 상세히 논의한다. 그림 8에는 약 260-330 °C에 RPV 재료의 가동 온도가 파란 색의 파선으로 표시되어 있다. RPV 재료의 가동 환경은 SRO 반응이 일어나는 온도 구간이다.

그림 9는 WQ 시편의 발열 반응에 대한 활성화 에너지

Fig. 9. Result of activation energy measurement in WQ SA508.

를 측정 한 결과이다. 발열 반응에 대한 활성화 에너지 측정 및 계산 자료는 표 2에 정리되어 있다. 발열 반응에 대한 활성화 에너지 $Q = 76 \text{ kJ/mol}$ 로 나타났다. 이 Q 값은 발열 반응의 본질을 투영하는 것으로 철(Fe) 내에서 탄소 원자의 확산과 관련된 것으로 보인다. Vasilyev 등 [15]에 따르면 350-850 °C의 온도에서 ferrite 내의 탄소 확산에 대한 활성화 에너지는 89 kJ/mol로 보고되어 있다. 본 연구에서 측정 한 활성화 에너지 76 kJ/mol은 이 값보다는 약간 작지만 WQ 상태인 것을 감안하면 타당한 값이다.

그림 10은 350-420 °C에서 2,250H 열적 처리한 시편의 격자 수축을 XRD로 측정하여 16 °C 충격 에너지 감소율에 대해 도식한 것이다. 격자 수축의 크기에 따라 충격 에너지는 직선적으로 감소한다. 엔트로피 감소에 따른 격자 수축은 결정 입계에 인장 응력을 작용시키며, 이것은 입계를 벌리는 직접적인 원인이다. 즉, 열적 처리에 의한 파괴 인성이 감소의 직접적인 원인은 격자 수축에 의한 내부 응력의 발생이다.

4. 고 찰

4.1 고체에서의 엔트로피 잔류

열역학 제2법칙에 따르면 엔트로피는 열량 변화를 온도

Fig. 10. Decrease in Charpy impact energy at 16 °C with lattice contraction.

로 나눈 $\Delta S = \Delta Q/T$ (또는 $\Delta H/T$)로 정의된다[15]. 즉, 엔트로피의 물리적인 의미는 단위 온도에 따른 열량의 변화이다. 열은 높은 온도에서 낮은 쪽으로 이동하고, 반응은 계와 주위의 엔트로피의 합이 증가하는 방향으로 일어난다. 엔트로피는 물질이 가열될 때($+\Delta S = +\Delta Q/T$) 증가하고 냉각될($-\Delta S$) 때 감소한다. 궁극적으로 모든 열의 변화(ΔQ)는 엔트로피 변화를 초래한다.

엔트로피는 열적(thermal) 성분과 원자 배열(configuration)에 관련된 성분의 두 가지 형태가 있다 [17]. 열적 엔트로피는 가열될 때 열에너지의 증가에 의한 것이다. 배열 엔트로피는 합금에서의 합금 원자의 배열이나 순금속에서 원자의 양자 상태의 배열과 관련되어 있다. 고체가 열을 흡수할 때 그 열은 두 가지로 형태가 있다. (1) 가열되었다가 냉각될 때 흡수한 열이 모두 방출되는 현열(sensible heat)과 (2) 가열될 때 흡수한 열이 상 변태를 일으키는 잠열(latent heat)이 있다.

현열은 열적 엔트로피와 관련되어 있고, 냉각되면 모두 방출된다, 반면, 잠열(엔트로피)은 상(태) 변태와 관련되어 있으며, 냉각될 때 상(태) 변태가 원상 복구되지 않으면 잔류된다. 상 변태를 일으킬 때 증가된 엔트로피(잠열)는 상 변태가 완전히 회복되어야 제거되기 때문이다. 이것이 고

Table 2. Parameters of determination of activation energy for exothermic reaction in WQ SA508.

K/min	peak [°C]	absolute temperature [K]	1/T	ln(alpha/T ²)	alpha/T ²
10	285.6	558.75	0.00179	-10.348819	3.20306E-05
20	306.3	579.45	0.001726	-9.7284265	5.95659E-05
30	318.3	591.45	0.001691	-9.3639569	8.57601E-05
50	339.4	612.55	0.001633	-8.9232381	0.000133256
			Q=	-76	kJ/mol

체에서 엔트로피가 잔류하는 근본적인 이유이다.

대표적으로 상 변태를 수반하는 엔트로피 변화는 용융과 응고 과정에서 나타난다. 물질은 용융 과정에서 열을 흡수하는데 이것이 용융열(엔트로피)이라고 한다. 반대로 응고하는 경우는 이 용융 잠열이 모두 다 방출되어야 응고된다. 용해하는 과정은 흡열(+ ΔQ)이고 응고하는 과정은 용융열을 방출하기 때문에 발열(- ΔQ)이다. 그러나 고상 변태는 주로 원자 확산에 의해서만 일어나므로 상 변태 이전으로 완전히 되돌아가기 어렵다. 원자 확산에 의한 고상 변태는 기체나 액상 변태보다 매우 느리기 때문이다.

4.2 엔트로피 정량화가 불가능했던 이유

모든 재료는 제조 과정이나 열적 기계적 처리 과정에서 구성 원자 배열의 흐트러짐으로 인해서 엔트로피가 증가한다. Boltzmann은 A와 B 원자가 섞인 합금에서의 엔트로피는 두 원자가 섞이는 경우 엔트로피는 섞일 수 있는 가능한 수로 정의된다고 하였다. 즉, A와 B가 섞인 경우 엔트로피, S는 다음 식으로 정의된다 [17].

$$S = k \ln \omega_{\text{configuration}} = k \ln(N_A + N_B)! / N_A! N_B! \quad (2)$$

여기서 k는 Boltzmann 상수이고, N_A 및 N_B 는 각각 A와 B 원자의 수이다. 이 식은 이중 금속 원자 A와 B가 섞일 때만 엔트로피가 형성될 수 있는 것처럼 오해되었다. 최근 고 엔트로피(high entropy) 합금에 대한 연구가 많이 수행되고 있는데 [18], 여기서 언급하는 엔트로피의 의미는 여러 가지 원소가 섞이는 혼합(mixing)효과만을 고려하는 것이다.

다른 엔트로피 정의는 (a) 원자의 에너지 준위에 따른 양자 상태의 수 또는 (b) 탄소강에서 탄소 원자가 침입형 공공에 배치될 수 있는 경우의 수로 정의된다 [19]. 식 (2)이나 위의 (a)와 (b)는 엔트로피에 대한 가장 근본적인 정의이지만 엔트로피 정량화에는 아무런 소용이 없다. 철 합금의 경우 1 cm^3 에는 약 10^{23} 개의 원자가 들어있는데, 여기서 A와 B가 섞여 있는 무질서 상태를 측정하여 해석적으로 엔트로피를 정량화하는 것은 불가능하기 때문이다. 이런 이유로 재료과학이나 고체물리학은 고체에서의 엔트로피를 거의 정량화할 수 없었다.

4.3 고체에서의 엔트로피 변화와 부피의 변화

열역학에서 Gibbs free energy는 $\Delta G = \Delta E + P\Delta V - T\Delta S$ 로 정의된다. 여기서 특정 온도와 압력에서 ΔG 와 ΔE 가 0이면 $P\Delta V = T\Delta S$ 가 된다. 이 식은 엔트로피가 감소하면

부피가 줄어들고 엔트로피가 증가하면 부피가 증가한다는 의미이다. 그러나 재료과학은 지금까지 $\Delta H = \Delta E$ 라고 가정되어 왔다 [19]. 이 이유는 엔트로피를 정량화 할 수 없었고, 결정의 격자 변화를 정밀하게 측정하는 기술 수준이 낮았기 때문이다. 이 가정은 고체의 상 변태 과정에서 일어나는 물리적인 변화를 이해하는데 심각한 오류를 초래해 왔다. 재료과학에서 $\Delta H = \Delta E$ 라는 가정은 더 이상 유효하지 않다.

금속 재료의 고상 변태는 여러 가지가 있다 [17]. 특정 원자의 배치가 특정 원자 주위로 모이는 단 범위 규칙화와 규칙 합금에서 장 범위 규칙화(long range order, LRO) 등과 같은 규칙 변태가 있다. 원자는 구가 아니므로 순 금속도 변형되면 결함이 생기거나 급냉 처리되면 원자의 배열이 흐트러져 엔트로피가 높아진다. 이 상태의 재료는 원자의 확산이 가능한 온도에 노출되면 확산에 의하여 원자 배열은 평형 상태로 되돌아간다. 이때 재료는 잠열을 방출(- ΔQ)하며 엔트로피는 감소((- $\Delta S = -\Delta Q/T$)된다. 발열하여 엔트로피가 감소하면 원자 간의 거리(격자 거리)가 줄어들고, 흡열하여 엔트로피가 증가하면 원자 간의 거리가 멀어진다. 궁극적으로 엔트로피의 감소나 증가는 물질의 부피(길이³)를 변화시킨다. 엔트로피 감소에 의해 부피가 줄어드는 현상은 모든 재료에서 피할 수 없다.

4.4 축적 에너지(stored energy)와 엔트로피

1952년 영국에서 Clarebrough 등 [20]은 재료를 가열하면서 흡열(endothermic) 및 발열(exothermic) 반응을 검출할 수 있는 시차열분석(differential scanning calorimeter, DSC) 장치를 개발하였다. 이들은 이 장치를 이용하여 냉간 가공된 순수 구리(Copper, Cu)를 열분석 하여 그림 11에 보인 바와 같이 발열 반응을 관찰하였다. 이 도표에서 곡선이 위로 올라간 것은 발열($-\Delta Q$)을 의미한다. 냉간 변형 양은 커지면 발열 양이 커지고, 최대 발열 온도는 낮아진다. 이들은 이 발열을 내부 에너지가 저장되어 있다가 방출되므로 축적에너지(stored energy)라고 해석하였다.

상 변태 과정에서 드나드는 열은 잠열이고 이것은 잔류될 수 있기 때문에 Clarebrough 등 [19]이 측정한 발열은 냉간 가공에 의해 형성된 잠열이 방출된 것이다. 따라서 이 에너지의 본질은 엔트로피이다. 에너지(ΔQ)와 엔트로피($\Delta S = \Delta Q/T$)의 본질적으로 같지만, 그것이 특정 상태에서 남아 있을 수 있는 잠열인 지는 매우 중요하다.

이들이 측정한 열이 상 변태에 의한 것인지를 검토해보자. 냉간 가공은 재료 내부에 전위나 공공과 같은 격자 결함을 만든다. 즉, 냉간 가공은 결정 구조를 바꾼 것은 아

Fig. 11. Power difference as a function of time for specimens of batch A deformed various amounts in torsion. Values of nd/l : a, 3.03, b, 2.15, c, 1.41, d, 0.94, e, 0.47 (from Ref. 19).

니지만, 전위가 형성되면 그 주위에는 격자의 거리가 달라진다. 이런 격자의 변화는 원자 배열이 흐트러진 것이고 엔트로피가 증가한 것이다. 즉, 축적에너지는 원자 배열이 흐트러져 생긴 엔트로피(잠열)이다. 그러나 지금까지 냉간 가공한 재료에 잔류되어 있는 에너지를 축적 에너지 [19,20]라고 해석했기 때문에 전위나 공공은 양(+)의 에너지를 가지고 있다고 이해해 왔다. 이 해석은 그 본질이 부피와 길이의 변화를 초래하는 엔트로피라고 해석하지 못하게 하는 한계가 되었다. WQ 및 냉간 가공 시편에 잔류된 엔트로피(잠열)는 직접 측정 가능하다. 그러나 현재까지도 엔트로피로 이해되지 않고 stored energy라고 이해되고 있으며, 2019년에도 stored energy라고 해석하는 연구 결과가 보고되고 있다 [21].

위에서 설명한 바와 같이 발열되는 에너지의 본질이 엔트로피인지가 중요한 이유는 엔트로피의 변화는 $P\Delta V = T\Delta S$ 의 관계에 따라 길이나 부피의 변화로 나타나기 때문이다. 이런 관찰 결과는 WQ Fe-1.13%C 합금에 대한 DTA 및 dilatometer 실험 결과에서 명확히 확인된다 [22]. 그림 12(a)는 50 °C에서 370 °C 사이에서 발열이 일어나는 DTA(differential thermal analysis) 분석 결과이고, 그림 12(b)는 0-470 °C 정도 범위에서의 dilatometer 분석 결과이다.

그림 12(a)는 약 150 °C 및 300 °C 부근에서 최대 발열 반응이 일어나는 것을 보이고 있는데, 그림 12(b)는 이 온도에서 길이 수축을 나타내고 있다. 파란 색 선으로 나타난 바와 같이 발열 반응이 일어나는 온도 구간에서 길이가 줄어든다. 재료의 길이는 열팽창 때문에 온도가 증가하면

Fig. 12. Differential thermal analysis (DTA) and dilatometer test result in Fe-1.13%C steel, (a) DTA curve showing overlay of multiple exothermic reaction and (b) dilatometer results of various cooling paths (from Ref. 21).

빨간 색 파선과 같이 늘어나야 하지만, 발열이 나타나는 온도 구간에서 줄어든다. 이것은 엔트로피 감소하면 길이가 줄어들기 때문이다. 이 현상은 위에서 설명한 바와 같이 $-\Delta VP = -\Delta ST = -\Delta Q$ 의 관계로 잘 설명할 수 있다. 발열의 형태로 나타나는 엔트로피의 감소가 부피의 감소를 초래하기 때문에 길이 감소가 나타난 것이다.

4.5 이방적 격자 수축 의한 입계 파괴

재료의 엔트로피 변화를 정량화하는 것이 중요한 이유는 재료의 엔트로피 변화를 실측함으로써 격자의 변화를 잘 설명할 수 있기 때문이다. $P\Delta V = T\Delta S$ 의 관계에 따라 모든 물질(재료)은 원자 확산이 가능한 온도로 가열되면 엔트로피가 방출되면서 길이나 부피의 수축이 나타난다. 이것이 노화(aging) 과정의 본질이며, 노화의 중요한 원인은 엔트로피의 감소 때문이다[1,2].

그림 13은 40% 냉간 가공된 type 316L 스테인리스강을 400 °C에서 규격화 처리하고 중성자 회절을 이용하여 시간에 따른 이방적인 격자 수축을 측정한 결과이다. 엔트로피 감소에 따른 격자 수축은 결정 방향에 따라 다르게 이방적(anisotropic) 수축 거동을 보인다. 결정의 방향에 따라 그 수축의 크기가 다르다. 규격화 처리에 의한 이방적

Fig. 13. Anisotropic lattice contraction with ordering treatment at 400 °C measured by neutron diffraction in 40% cold worked Type 316L stainless steel.

수축은 Alloy 600[11], X-750[2]과 같은 원자로 구조 재료에서 중성자 회절과 XRD 방법으로 확인되었다.

그림 14(a)에는 결정 세 개가 만나는 위치에서 원자의 배열을 개략적으로 나타내었다. 엔트로피 감소에 의한 격자 수축은 원자의 간격이 줄어든다는 의미이다. 이 과정에서 모든 원자는 결정립의 중심 방향으로 가까워지게 되고, 결정 입계에 놓인 원자들도 가장 가까운 결정 안쪽으로 이동한다. 이렇게 되면 결정 입계는 원자가 모자라므로 치층 비게 된다. 규칙화가 진행됨에 따라 격자 수축의 정도는 커지게 되므로 입계는 점차 더 큰 인장 응력을 받고 치층 벌어진다. 하나의 예로 Alloy 600은 (111) 면으로 약 0.035% 정도의 수축이 일어나는데, 결정 크기가 100 μm 이면 입계는 35 nm가 벌어진다는 뜻이다. 이 효과는 Alloy 600의 1차수 응력 부식 균열(primary water stress corrosion cracking, PWSCC)의 충분조건이다[11].

그림 14(b)는 다결정 재료에서 SRO 반응으로 엔트로피가 감소하여 격자 수축이 일어나면, 다결정 재료의 입계에서 균열이 형성되는 과정을 도식적으로 나타낸 것이다. 결정은 이방적으로 수축하므로 결정은 작아지고 입계는 인장 응력을 받는다, 이 수축의 크기는 입계가 감당할 수 없는 수준으로 커지면 입계에는 void가 생기고 이것이 이어지면 입계 균열이 형성된다. 이것이 구조 재료에서 입계 파괴가 일어나는 근본 원인이다.

그림 15에는 엔트로피 감소에 의한 격자 수축이 일으키는 현상을 도식적으로 설명하였다. Rigid structure에 (a)의 초기(initial) 부품이 설치되어 있다. 이것은 확산 가능한 환경에서 사용되면 엔트로피 감소를 일으킨다. 엔트로피 감

(a) two dimensional atomic arrangement at triple junction

Void and crack at GB

(b) voids and intergranular (IG) crack formation at grain boundary

Fig. 14. Schematic illustration of (a) two dimensional atomic arrangement at triple junction and (b) voids and/or intergranular (IG) crack formation in grain boundary due to lattice contraction by decrease in entropy.

소는 격자 수축과 길이 수축을 동시에 일으키기 때문에 (b)와 같이 구조물의 길이는 짧아지게 된다. 그러나 이 부품은 rigid structure에 고정되어 있으므로 (c)에 나타난 것처럼 길이가 늘어진 상태로 고정되어 있다. 이 도표는 설계에서 가해질 것으로 예상된 설계 응력에 내부에서 발생한 응력이 추가적으로 작용하게 된다는 것을 설명하기 위한 것이다. 초기 (a) 부품의 입계 상태는 (d)에 나타난 바와 같이 건전한 상태이다. 그러나 노후된 (c) 부품은 (설계 응력 + 내부 응력)을 받게 되므로 (e)에 보인 바와 같이 입계에는 void가 형성되고 이것이 이어지면 입계 균열이 된다.

4.6 규칙화와 엔트로피 변화의 관계

규칙화가 진행되면 원자가 더 안정한 배열 상태로 정렬되며 엔트로피는 감소하고 부피나 길이는 줄어든다 [2]. 재료 내부에 잔류하게 되는 엔트로피를 이해하려면 두 가지

Fig. 15. The macroscopic consequence in structure and the microscopic variation due to anisotropic lattice contraction originated by decrease in entropy.

를 다시 고려할 필요가 있다. (1) 엔트로피는 A와 B 원자가 섞일 때만 형성되는 게 아니다. (2) 원자는 구가 아니기 때문에 동일 원자가 모인 순금속에서 양자 상태가 달라져 엔트로피가 증가한다.

그림 16에 A와 B 원자가 1:1인 경우 타원형 원자의 배열과 부피(길이)의 관계를 도식적으로 나타내었다 [2]. 그림 16(a)는 흰 타원형 A 원자와 빗금 친 타원형 B 원자가 장 범위 규칙(long range order, LRO)을 이루고 있다. A와 B 원자가 가장 잘 혼합되어 있으나 원자는 가장 잘 정렬되어 배열 관련 엔트로피는 가장 낮다. 모든 원자가 빨간 색 파선 상자 안에 들어가 있다. 즉, 엔트로피가 줄어들면 길이가 줄어든다.

그림 16(b)는 A와 B 원자의 일부가 90° 회전되어 있다. 이것은 (1) 원자의 정렬이 흐트러져 있는 것과 (2) A와 B 원자가 완전히 1:1로 섞이지 않은 두 가지 효과가 반영되어 있다. 그림 16(b)에서 초록색 원(A)으로 나타낸 곳은 그림 16(a)와 정확히 같은 원자의 배열을 가지고 있지만 타원형의 원자가 90° 회전되어 있어서 엔트로피가 높다. 일부 원자가 빨간 파선의 상자 밖으로 나와 있으며 팽창된 것을 알 수 있다. 그림 16(b)는 (a)보다 불규칙한 상태이지만, 부분적으로 원자가 정렬되어 있는 상태를 SRO 상태라고 정의한다 [11-13,23-25].

그림 16(c)는 A와 B 원자의 일부는 45° 및 90°로 회전되어 있다. 그림 16(c)는 그림 16(b)보다 더 흐트러진 불규칙한 원자 배열을 가지고 있으며 엔트로피가 더 높다. 이

것은 빨간 색 파선 상자 밖으로 밀려 나온 원자가 더 많다. 이와 같이 엔트로피는 A와 B 원자의 배열뿐만 아니라 타원형 원자 방향의 흐트러짐에 따라 증가한다.

여기서 설명하는 규칙화(ordering)와 불규칙화(disordering) 개념은 상대적인 것이다. 그림 16에서 왼쪽으로 가면 엔트로피는 감소하고 규칙화되는 것이다. 원자의 배열이 더 정렬되어 엔트로피가 감소하고 부피(길이)가 수축한다. 반대로 오른쪽으로 가면 원자의 배열이 흐트러져 불규칙화되면서 엔트로피가 증가하고 부피(길이)는 팽창한다. 그림 16은 A와 B 원자가 1:1로 섞인 경우를 나타내었지만 순수 금속에서도 원자가 구가 아니므로 양자 상태의 배열에 따라 엔트로피가 증가하거나 감소한다. Clarebrough 등 [20]은 냉간 가공된 순수 구리에서 엔트로피 감소를 측정하고도 축적 에너지라고 해석함으로써 엔트로피 변화를 정량화할 수 없었다. 그러나 상태가 다른 두 재료의 엔트로피 차이(ΔS)는 열분석 방법으로 발열량 차이($-\Delta Q$)를 측정하여 정량화할 수 있다.

저온 구조물의 후보 재료로 연구되고 있는 고 엔트로피(high entropy) 합금에서 사용하는 엔트로피는 여러 가지 합금 원소의 혼합(mixing)에 의한 엔트로피를 의미한다 [18]. 위에서 설명한 바와 같이 엔트로피는 혼합에 의한 성분과 원자 배열에 의한 성분이 있다. 그러나 본 연구에서 측정된 발열량은 그림 8에 보인 바와 같이 370°C 이하에서 측정된 값으로 DSC 분석 과정에서 10°C/min으로 가열하면 370°C까지 약 37분 걸린다. 이 과정에서 원자의

Fig. 16. Concept of ordering vs entropy variation in A and B (A:B=1:1) alloy.

혼합에 의해 엔트로피가 변화하는 것은 예상하기 어렵다. 따라서 본 연구에서 측정한 엔트로피 변화는 그림 16에 보인 바와 같이 원자의 방향 배열이나 원자 사이의 거리의 변화가 나타나면서 발열이 일어나는 것으로 판단된다.

4.7 발열 양과 내부 응력 크기의 관계

SRO 반응에 의한 발열 반응은 격자 수축을 일으키고 궁극적으로 재료 내부에서 스스로 응력을 만든다. 그림 8에는 WQ와 FC SA508을 비교하였을 때 방출되는 단위 질량 당의 열량($-ΔQ$)이 6.5 J/g 이라는 것을 보였다. 이 양은 격자 수축 크기와 관련되어 있다. 즉, 재료 내부에서 엔트로피 감소에 의한 내부 응력은 다음의 식으로 표현된다.

$$\sigma_{\text{internal stress}} = \Delta Q \times \rho \quad (3)$$

여기서 $\sigma_{\text{internal stress}}$ 는 재료 내부에서 엔트로피 감소에 의하여 형성되는 내부 응력, ΔQ 는 엔트로피 감소에 의한 발열 양, ρ 는 재료의 밀도이다. 식 (3)의 물리적인 의미는 발열(엔트로피)이 커지면 내부에서 재료 스스로 발생시키는 응력의 크기가 커지고, 발열의 크기를 측정하면 재료가 스스로 만들어 내는 내부 응력의 크기를 정량화할 수 있다는 뜻이다.

WQ SA508에서 6.5 J/g의 발열이 일어나면 $\Delta Q \times \rho = 6.5 \text{ J/g} \times 7.87 \times 10^6 \text{ g/cm}^3 = 51 \text{ MPa}$ 가 된다. 그림 10에는 350-420 °C에서 2,250시간 열적 처리한 시편의 XRD로 측정한 격자 수축과 파괴인성 감소 경향을 비교하여 나타내었다. 400 °C에서 2,250시간 열적 처리한 시편은 0.022% 정도의 격자 수축을 보이고 있다. 이 값에 Hooke's law를 적용하여 격자 수축으로 재료 내부에서 형성된 응력의 크기

를 환산할 수 있다. $\sigma = 0.00022(0.022\%) \times 217 \text{ GPa} = 48 \text{ MPa}$ 가 된다. 이 값은 발열 양으로부터 계산한 응력 51 MPa와 유사하다.

식 (3)의 유효성은 Alloy 600에서도 잘 확인된다 [11], 1095 °C에서 WQ 처리한 Alloy 600 시편에서 DSC 분석하여 측정한 발열 양은 10 J/g이며, 이 재료를 400 °C에서 규칙화 처리하고 중성자 회절 방법으로 d(111) 면의 격자 수축을 측정한 결과는 0.035%으로 나타났다. 위의 식 (3)에 따라 재료 내부에서 형성되는 내부 응력은 80 MPa로 계산된다. 한편 d(111) 면의 격자 수축을 0.035%에 Hooke's law($\sigma = \epsilon \times E$)를 적용하여 내부 응력을 계산하면 $0.00035(=0.035\%) \times 220 \text{ GPa} = 77 \text{ MPa}$ 가 된다. 식 (3)의 해 계산된 응력과 격자 수축을 측정해 Hooke's law로 환산한 응력은 매우 잘 일치한다. 발열 양을 알면 식 (3)에 따라 계산하거나 정밀한 격자 변화 관찰을 통해서 엔트로피 변화에 따른 내부 응력을 측정할 수 있다.

4.8 열적 취화와 RPV 강에서의 중성자 조사 효과

지금까지 경수로 RPV 강의 파괴 인성 감소는 고속 중성자($E > 1 \text{ MeV}$) 조사에 의한 것으로 이해되어 왔다 [6]. 그러나 본 연구 결과는 중성자 조사 없이 열적 처리만으로도 파괴 인성의 감소가 일어나는 것을 보였다. 열적 처리에 의하여 규칙화 되는 과정에서 RPV 재료의 원자 배열은 그림 16에서 왼쪽으로 변화하며 엔트로피가 감소한다. 즉, RPV 강의 열적 취화는 엔트로피 감소에 의한 내부 응력의 발생 때문이라고 잘 설명할 수 있었다.

반면, 고속 중성자 조사는 RPV 재료의 원자 배열을 흐트리기 때문에 그림 16에 나타낸 바와 같이 원자 배열을 오른쪽으로 변화시키기 때문에 엔트로피를 증가시킨다. 본

연구는 취화의 원인이 엔트로피 감소에 의한 격자 수축 때문이라는 것을 보였다. 그러므로 중성자 조사는 압력 용기 재료를 취화 시키지 않을 것으로 보인다. 오히려 고속 중성자 조사는 취화를 완화시킬 것으로 해석된다. Nishiyama 등 [10]은 중성자 조사가 RPV 재료의 IG 파괴를 완화시킨다는 결과를 발표한 있다. 이 보고는 고속 중성자 조사가 취화를 일으키지 않을 것이라는 해석을 뒷받침한다. 다만, 중성자 조사에 의해 형성된 격자 결함은 원자 확산 속도론(kinetics)에 영향을 미쳐 규칙화 속도를 변화시킬 것으로 예상된다.

따라서 RPV 재료는 중성자 조사에 의한 불규칙화(엔트로피 증가)와 300 °C 부근의 원자로서 일어나는 규칙화(엔트로피 감소)가 서로 경쟁적으로 작용하며 그 중에서 우세한 결과만이 감시시험편에 남게 될 것이다. 따라서 감시시험편에 의해 측정되는 취화 효과는 중성자 조사에 의한 것이 아니라 주로 규칙화 효과에 의한 것으로 판단이 합리적이다. 즉, 원자로 계속 운전을 위해 현재 채택하고 있는 감시시험은 열적 처리에 의한 취화의 본질은 무시하고 열적 취화를 완화하는 중성자 조사 효과라고 오해하고 있는 것일 수도 있다.

5. 결 론

1. 경수로 RPV 재료 SA508은 SRO 반응을 일으키며 이것은 DSC에 의한 열분석에서 70-370 °C 사이의 발열 반응으로 확인된다.

2. 400 °C에서 48kHz 열적 처리한 시편에서 입계 파괴가 관찰되었으며, 입계 파괴의 직접적인 원인은 SRO 반응으로 엔트로피 감소가 일으키는 격자 수축 때문이다.

3. RPV 재료의 엔트로피 감소에 의한 노화 현상은 재료 내부에 스스로 내부 응력을 만들고, 이 크기는 DSC로 측정한 단위 질량당의 발열 양에 재료의 밀도를 곱하여 정량화($\sigma_{\text{internal stress}} = Q \times \rho$)할 수 있다.

4. WQ SA 508은 70-370 °C 사이에서 6.5 J/g의 엔트로피 감소를 일으키며 이로 인한 내부 응력은 51 MPa 정도이다.

5. 가동 환경에서 엔트로피 감소가 일어나는 모든 재료는 스스로 내부 응력을 만들어 내므로 가동 중인 구조물의 안전성 평가는 엔트로피 감소에 의한 내부 응력의 효과를 반영하는 것이 합리적이다.

6. SA508에서 열적 처리는 규칙화에 의해 파괴인성 감소를 일으키지만, RPV 재료에 가해지는 고속 중성자 조사는 엔트로피를 증가시켜 취화를 완화시키므로 감시 시험편의 취

화는 중성자 조사의 효과라고 단정할 수 없어 보인다.

감사의 글

이 연구는 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었습니다(세부과제번호: 1711130339).

REFERENCES

1. S. Kim, Y. Kim, J. Jeong, *Korean J. Met. Mater.*, **56**, 479 (2018).
2. S. Kim, Y. Kim, J. Jeong, *Korean J. Met. Mater.*, **58**, 590 (2020).
3. S. Kim, Y. Kim, J. Jeong, *Trans. of Kor. Nucl. Soc. Fall Meeting*, Kyungju, Korea, May 22-24, 2019.
4. S. Kim, D. Park, *Trans. of Kor. Nucl. Soc. Spring Meeting*, Jeju, Korea, Oct. 29-30, 2015.
5. Hailong Liu, Qiulin Li, Ben Xu, Wei Liu, Guogang Shu, *J. Nucl. Mater.*, **519**, 64 (2019).
6. J. H. Yoon, *J. KSME*, **10**, 31 (2015).
7. IAEA report No. NP-T-3.11, 'Integrity of Reactor Pressure Vessel in Nuclear Power Plants: Assessment of Irradiation Embrittlement Effects in Reactor Pressure Vessel Steels', P. 25, (2009).
8. S.V. Fedotova, E.A. Kuleshova, D.A. Maltsev, M.A. Saltykov, *J. Nucl. Mater.*, **528**, 151865 (2020).
9. Oleg O. Zabusov1, Boris A. Gurovich, Evgenia A., Kuleshova, Michail A. Saltykov, Svetlana V. Fedotova, Alexey P. Dementjev, *Key Eng. Mater.*, **592-593**, 577 (2014).
10. Y. Nishiyama, K. Onizawa, M. Suzuki, J.W. Anderegg Y. Nagai, and T. Toyama, *Acta Mater.*, **56**, 4510 (2008).
11. S. Kim, D. Kim, Y. Kim, *Met. Mater. Int.*, **19**, 969 (2013).
12. Y. Kim, W. Maeng, S. Kim, *Acta Mater.*, **83**, 507 (2015).
13. Y. Kim, S. Kim, B. Choi, *Metals*, **9**, 406 (2019).
14. R. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).
15. Alexander A. Vasilyev, Pavel A. Golikov, *Mater. Physics and Mechanics*, **39**, 111 (2018).
16. Peter Perkins and Julio De Paula, *Physical Chemistry*, 9th Ed. Korean Ed translated by Woon Sun Ahn., **102-111** (2010).
17. D. A. Porter, K. E. Eastering, 'Phase transformation in Metals and Alloys', Van Nostrand Reinhold Company, **13-14**, 261-262 (1981).
18. M. Jang, H. Kwak, Y. Lee, Y. Jeong, J. Choi, Y. Jo, W. Choi, H. Sung, E. Yoon, S. Praveen, S. Lee, B. Lee, Mohamed

- Ibrahim Abd El Aal, H. Kim, *Met. Mater. Int.*, **25**, 277 (2019).
19. John D. Verhoven, *Fundamentals of Physical Metallurgy*, **128**, 202, 327 (1975).
20. L. M. CLAREBROUGH, M. E. HARGREAVES, D. Michell, G. W. West, *Proceedings of the Royal Society* **A215**, 507 (1952).
21. Bo Chen, Jun Jiang, Fionn P.E. Dunne, *Inter. J. of Plast.* **101**, 213 (2018).
22. L. Cheng, *Metal. Trans.* **19A**, 2415 (1988)
23. S. Kim, I. Kuk, J. Kim, *Mater. Sci. and Eng.* **A279**, 142 (2000).
24. S. Park, S. kim, D. Lee, *RSC Advances*, **7**, 27280 (2017).
25. S. Kim, J. Jeong, Y. Kim, *Korean J. Met. Mater.*, **58**, 815 (2020).