



300-400°C에서 시효 처리된 Zr-2.5%Nb CANDU 압력관 재료에서 중성자 회절을 이용한 dimensional change 분석

정종엽¹ · 김형섭¹ · 김성수^{1,*} · 김영석²

¹한국원자력연구원
²주 맥텍

Analysis of Dimensional Change in Zr-2.5%Nb CANDU Pressure Tube Material aged at 300-400°C using Neutron Diffraction

Jong Yeob Jung¹, Hyung Sub Kim¹, Sung Soo Kim^{1,*}, and Young Suk Kim²

¹Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 34057, Republic of Korea
²MACTEC(Materials Core Technology Center), Daejeon 34057, Republic of Korea

Abstract: The primary boundary of the CANDU reactor consists of Zr-2.5%Nb alloy pressure tubes and SA106 alloy feeder pipes. The pressure tubes are exposed to fast neutron ($E > 1\text{MeV}$) irradiation during reactor operation, and experience dimensional changes. The actual dimensional change in the pressure tube during in-service operation is greater than the design estimate. It is not fully understood what is responsible for the dimensional changes in the pressure tubes. In this study, to accelerate the aging effect on the pressure tube material, aging was performed at 300-400°C for up to 20,000 hours and neutron diffraction was used to track variation in lattice spacing, thereby identifying the reason for the dimensional change. The analysis result showed that α -Zr, the main phase of Zr-2.5%Nb, had little dimensional change at 350°C or lower. On the other hand, the aging treatment at 400°C resulted in anisotropic expansion in the α -Zr of the HCP crystal, of 0.02% and 0.08% in the (10 $\bar{1}$ 0) and (0002) directions, respectively. It was confirmed that above 350°C the β -phase in the Zr-2.5%Nb alloy was decomposed to precipitate β -Nb. The driving force of the lattice expansion may be due to the diffusing out tendency of the super saturated Nb in α -Zr and due to the residual cold working effect applied during the manufacturing process. The enhancing effects of fast neutron irradiation on lattice diffusion are discussed in detail.

(Received 6 October, 2021; Accepted 28 December, 2021)

Keywords: Zr-2.5%Nb, aging, lattice variation, neutron diffraction, entropy

1. 서 론

중수로 원자로의 압력관은 Zr-2.5%Nb 합금으로 제작되어 있다 [1,2]. 압력관은 핵연료와 냉각수를 둘러싸는 중수로의 1차 압력 경계 부품이다 [3]. 원자로 가동 중 고속 중성자 조사에 노출되는 압력관은 치수 변화를 일으켜 압력관의 길이는 늘어나고 직경은 팽창된다 [1,2]. 이렇게 압력관의 치수가 변화하는 현상을 조사 성장(growth) 및 조사 크리프

(creep)라고 부른다. 성장과 크리프는 조사 환경에서 동시에 발생하므로 따로 구분하기 어렵다. 더구나 Zr-2.5%Nb 압력관의 조사 성장 거동은 중성자 조사 환경의 온도, 중성자 flux, 재료의 처리 조건에 따라 다르게 보고되어 있으며, 이 현상의 원인은 아직까지 확실히 이해되지 않고 있다 [1].

압력관은 가동 환경에서 치수 변화가 일어나므로 압력관의 길이 방향 연신(elongation)이나 횡 방향 크리프(diametral creep)는 설계에 반영되어 있다 [1,2]. 그럼에도 불구하고 가동 압력관의 치수 변화는 허용 범위를 벗어나지 않도록 주기적으로 감시되어야 한다 [5]. 압력관의 길이 방향 연신은 1년에 약 5 mm 정도까지 허용된다. 이것은 압력관의 한쪽은 고정되어 있고 반대 방향으로 밀려나 수

- 정종엽: 책임연구원, 김형섭: 선임연구원, 김성수: 위촉연구원, 김영석: 대표
*Corresponding Author: Sung Soo Kim
[Tel: +82-10-3411-4735, E-mail: sskim6@kaeri.re.kr]
Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Table 1. Chemical composition of D084 (quadruple melt) Zr-2.5%Nb.

elements	Zr	Nb	Fe	Ta	Cr	Ti	W	O	H
composition	Balance	2.6%	980 ppm	100 ppm	<100 ppm	<50 ppm	<50 ppm	1100 ppm	<3 ppm

용된다. 따라서 연신은 설계 허용치를 벗어나지 않는 한 아무런 문제가 없다.

반면, 압력관 직경이 팽창하는 횡 방향의 변형은 냉각수가 흐르는 면적을 증가시켜 핵연료를 완전히 감싸지 못하는 원인이 될 수 있다 [1,4]. 따라서 압력관의 횡 방향 변형은 원자로의 가동 조건을 결정하는 매우 중요한 요소이다 [1]. 현재까지의 가동 경험에 따르면 Zr-2.5%Nb 합금 압력관의 직경 팽창은 설계 예상치보다 훨씬 크다. 이 직경 팽창은 중수로의 발전 용량을 감소시키는 원인이 되므로 현실적으로 경제적 손실로 나타난다 [1-3].

최근 금속 재료는 엔트로피가 감소하여 안정한 원자 배열이 되면 격자 수축이 일어나고, 고속 중성자 조사나 냉간 가공에 의하여 원자 배열이 흐트러져 엔트로피가 증가하면 격자의 팽창이 일어난다고 보고되었다 [6-8]. Zr-2.5%Nb 압력관은 고온 압출 및 냉간 가공으로 제조되고 응력 제거 처리되므로 [9] 냉간 가공의 효과가 일부 잔류되어 있다. 가공에 따른 변형 과정에서 재료의 내부에는 전위 등의 결함이 형성된다. 결함은 원자 배열이 흐트러진 것이며, 이 과정에서 재료에 유입된 에너지는 본질이 엔트로피이다. 냉간 가공의 효과가 잔류되어 있다는 뜻은 가공에 의해 증가된 엔트로피가 재료 내부에 잔류되어 있다는 의미이다.

압력관은 가동 환경에서 고속 중성자 조사가 치수 변화의 주요인이지만 중성자 조사가 없을 때 시효 처리되면 치수 변화가 어떻게 나타나는지를 이해하는 것은 중요하다. 따라서 본 연구는 중성자 조사가 없는 환경에서 시효 처리에 따른 Zr-2.5%Nb 합금의 치수 변화(dimensional change)를 조사하였다. 시효 처리의 가속 효과를 얻기 위하여 가동 온도와 유사한 300 °C와 가동 온도보다는 약간 높은 온도인 350 및 400 °C에서 20,000 시간까지 aging 처리하고 중성자 회절 방법을 이용하여 격자 변화를 관찰함으로써 열적(aging) 처리 만에 의한 격자 변화 거동을 확인하고자 하였다. 400 °C에서의 가속 실험으로 실험 결과와 실제 중수로 원자로 압력관의 치수 변화와 어떤 관계를 가지는지 논의하였다.

2. 실험

Zr-2.5%Nb CANDU 압력관 재료는 잉곳(ingot) 제조

과정에서 몇 번 진공 용해하느냐에 따라 4회 용해와 2회 용해 재료로 구분된다. 본 연구에 사용한 재료는 4회 용해한 재료로 제조사에서 부여한 압력관의 번호는 D084이다. 이 재료의 화학 조성은 표 1에 나타내었다.

이 재료는 공기 중에서 300, 350, 400 °C에서 각각 3,000, 10,000, 20,000시간까지 aging 처리 되었다. Aging 처리 과정에서 격자의 변화가 나타나는지를 확인하기 위하여 한국원자력연구원의 연구용 원자로인 하나로에 설치되어 있는 고 분해능 중성자 회절(high resolution powder diffraction, HRPD) 분석 장치를 이용하여 격자 변화를 관찰하였다. 실험에 사용한 중성자 회절 빔의 파장은 $\lambda=1.834606\text{\AA}$ 이다. 중성자 회절을 이용한 격자 변화의 관찰 오차는 $\pm 0.004\%$ 정도이다.

Aging 처리한 일부 시편은 $\text{CuK}\alpha$ X-ray로 XRD 분석하였다. XRD 분석 시편은 CW #1,000 이상으로 연마한 뒤, 표면층은 (8 vol% HF + 45 vol% HNO_3 + 45 vol% H_2O) 용액을 솜으로 swabbing하여 제거하였다. 미세조직은 TEM을 이용하여 관찰하였다. TEM 시편은 100 μm 이하의 두께까지 기계적으로 연마하고 -30 °C 정도에서 methanol + 10% perchloric acid 용액으로 전해 연마하였다.

회절 peak의 위치는 FullProof 프로그램을 사용하여 무게 중심(center of gravity)을 사용하였다. 격자 변화는 열적 처리를 하지 않은 as received 시편의 격자와 비교하여 변화율을 결정하였다. 격자 변화율은 $(d_{\text{as received}} - d_{\text{aged}})/d_{\text{as received}}$ 로 계산하였다. 중성자 회절은 회절에 사용된 시료 전체의 평균적인 격자를 측정하므로 각 (kkl)에 대한 이방적인 격자 변화를 관찰할 수 있었다.

3. 결 과

TEM으로 관찰한 as received Zr-2.5%Nb 및 400 °C에서 240시간 aging 시편의 미세조직은 그림 1에 나타내었다. 그림 1 (a)에 보인 바와 같이 as received 재료의 α -Zr 결정립은 압력관의 횡 방향으로는 길고 두께 방향으로 납작하다. α -Zr의 입계는 β -Zr으로 덮여 있다 [10-12]. 그림 1 (b)는 400 °C에서 240시간 aging 처리한 시편의 미세조직이다. 400 °C에서 240시간 열처리되면 α -Zr 입계를 덮고 있던 β -Zr은 분해되어 β -Nb로 석출된다.

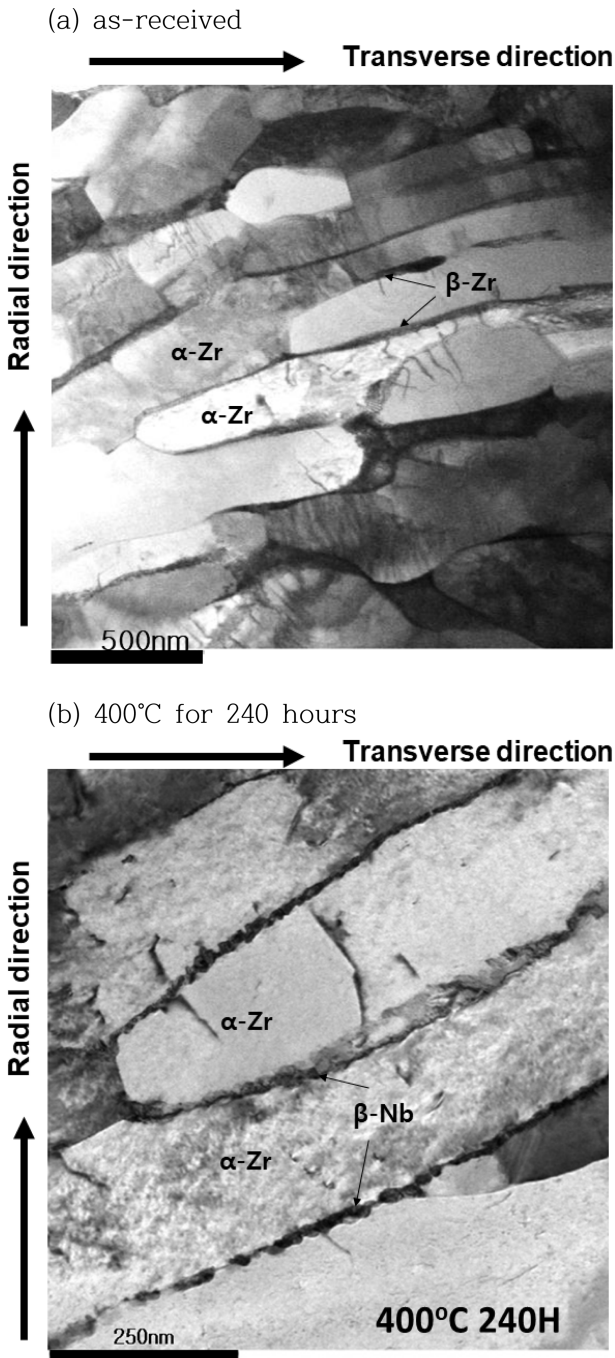


Fig. 1. TEM microstructure of as received and annealed Zr-2.5Nb pressure tube material, (a) as-received and (b) 400 °C for 240 hours.

압력관의 제조 공정은 약 815 °C에서 고온 압출되고 상온에서 27% 정도의 냉간 인발된다. 압력관 재료는 최종적으로 400 °C steam에서 24시간 응력 제거 처리되어 α-Zr과 β-Zr의 2상 조직을 가진다 [9]. 길게 늘어난 모양의 결

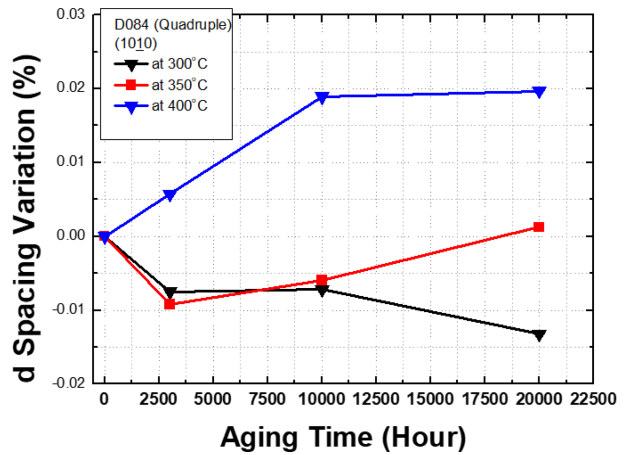


Fig. 2. Variation of (1010) plane aged at 300-400 °C up to 20,000 Hours examined by neutron diffraction in Zr-2.5Nb pressure tube (D084) material.

정은 α-Zr으로 부피 분율은 90% 정도이다. α-Zr 결정립 사이에 검게 보이는 부분이 β-Zr이다. β-Zr은 준안정 상으로 약 20% 정도의 Nb를 함유하고 있다 [9]. 시효 처리에 의해 β-Zr은 분해되면서 Nb 함량이 80% 정도인 석출된 BCC 구조의 β-Nb과 α-Zr으로 분리된다.

그림 2는 300-400 °C에서 20,000시간까지 열적 처리한 시편의 (1010) 격자 변화를 비교한 것이다. 300 °C에서 (1010) 격자는 20,000시간에서 약 0.15% 정도 수축한다. 350 °C에서는 3,000시간까지는 0.01% 정도 수축했다가 원점으로 되돌아온다. 그러나 400 °C에서 10,000시간까지 aging 처리하면 0.02% 정도의 팽창이 일어나고, 시간이 증가하여도 더 이상 팽창하지 않고 포화된다. 시효 처리 온도에 따라 격자의 변화는 일관되게 나타나지 않는다. 그러나 300 °C 시효 처리와 350 °C 시효 처리 초기에는 격자 수축이 일어난다. 이것은 냉간 가공 효과의 잔류에 의한 엔트로피가 감소하면서 나타나는 것으로 보인다. 400 °C 시효 처리에서는 엔트로피 감소에 의한 격자 수축은 짧은 시간에 일어나기 때문에 본 연구에서 관찰한 3,000시간 시효 처리에서는 격자 팽창만 관찰되는 것으로 보인다.

그림 3은 300-400 °C에서 20,000시간까지 시효 처리한 시편의 (0002) 격자 변화를 비교한 것이다. 300 °C에서 (0002) 면의 격자는 등락은 있지만 0.01-0.03% 정도 수축한다. 350 °C에서 초기에는 수축하고 시간의 증가에 따라 팽창하여 0.03% 정도 팽창한다. 그러나 400 °C-3,000시간에서 약 0.08% 정도의 격자 변화가 나타난다. 그 이후에는 시간이 증가하여도 격자 팽창은 더 이상 커지지 않고 포화된다. (0002) 격자 변화는 (1010)보다 약 4배 정도

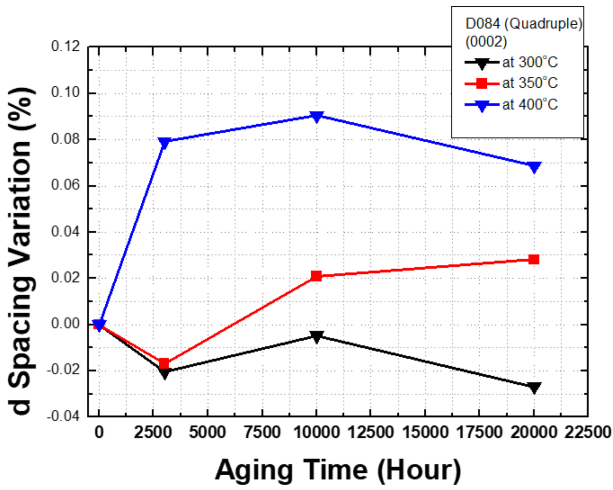


Fig. 3. Variation of (0002) plane aged at 300-400 °C up to 20,000 Hours examined by neutron diffraction in Zr-2.5%Nb pressure tube (D084) material.

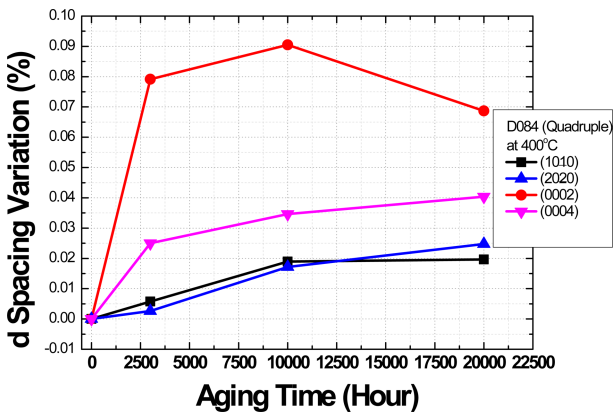


Fig. 4. Variation of {1010} and {0002} plane aged at 300-400 °C up to 20,000 Hours examined by neutron diffraction in Zr-2.5%Nb pressure tube (D084) material.

크다. 이 거동은 그림 2에 보인 (1010) 격자 변화 거동과 매우 유사하다.

그림 4는 400 °C에서 aging 처리된 시편의 {1010} 및 {0002} 족(family)의 격자 변화를 함께 비교한 것이다. (1010) 및 (2020) 면의 격자 변화는 거의 차이가 없다. 반면, (0004) 면의 격자 변화는 (0002)의 절반 정도이다. 400 °C에서 aging 처리하면 {0002} 족의 격자 변화는 {1010} 족보다 2-4배 정도 크다.

그림 5는 400 °C에서 20,000 시간까지 aging 처리된 시편의 여러 면에서의 격자 변화를 비교한 것이다. 대체로 초기에는 팽창이 빠르게 일어나고 차츰 팽창 속도는 감소한다. 20,000 시간에서의 격자 팽창은 (0002), (1013), (0004)을 순으로 작아지며, 면에 따라 0.01%-0.07% 정도

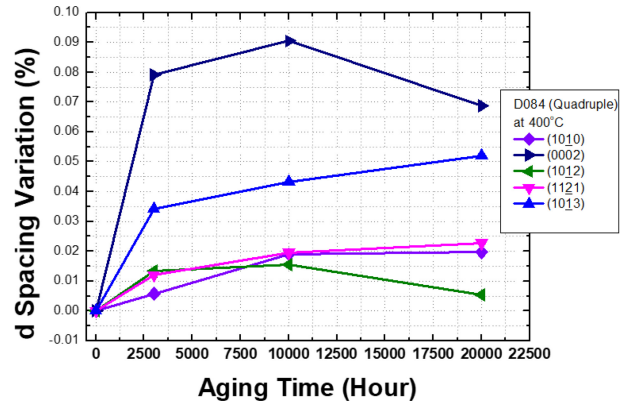


Fig. 5. Variation of 7 planes of α -Zr aged at 300-400 °C up to 20,000 Hours examined by neutron diffraction in Zr-2.5%Nb pressure tube (D084) material.

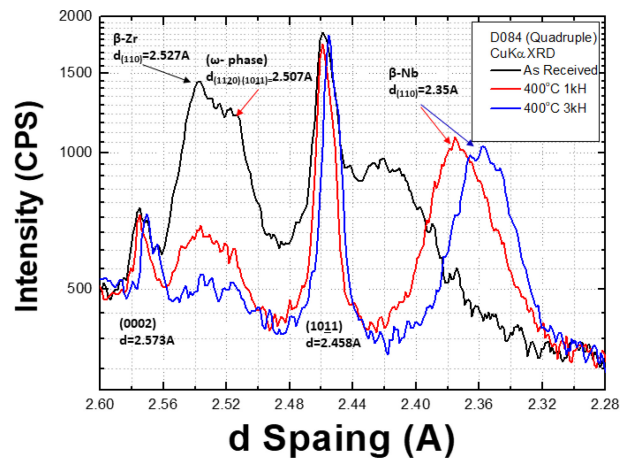


Fig. 6. Comparisons of β -phase decomposition aged at 400 °C up to 3,000 hours examined by CuK α XRD in Zr-2.5%Nb pressure tube (D084) material.

팽창한다. 이 결과는 결정의 이방성을 확인한 좋은 예이다.

그림 6은 400 °C에서 3,000시간까지 aging 처리 시편을 CuK α X-ray로 XRD 분석한 결과를 면간 거리와 회절 강도로 비교한 것이다. As received Zr-2.5%Nb 재료는 Nb을 약 20% 함유한 β -Zr (110)과 ω (omega)-상 (1120) 및 (1011) 면이 면간 거리 2.5-2.54Å에서 관찰된다. 이것은 Zr-2.5%Nb 합금에서 β -상 분석 연구에서 보고된 것과 잘 부합한다 [9,12]. 400 °C-1,000 시간 aging 처리하면 면간 거리 2.38Å에서 β -Nb 상이 나타난다. 400 °C-3,000시간 aging 처리하면 β -Nb (110) peak은 2.36Å 정도로 수축된다.

한편, as received Zr-2.5%Nb 재료에서 면간 거리 2.42Å 부근에서 나타나는 peak은 β -Nb peak에 의한 것이 아니라 표면 산화물 때문에 나타나는 것으로 보인다. Zr 합금은 산화가 잘 일어나므로 불산 용액으로 swabbing 처

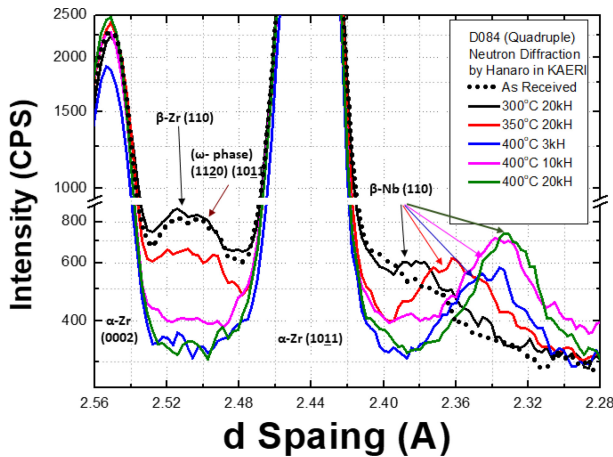


Fig. 7. Comparisons of β -phase decomposition aged at 300-400 °C up to 20,000 hours examined by neutron diffraction in Zr-2.5%Nb pressure tube (D084) material.

리하여도 표면에는 산화막이 빠르게 형성되기 때문이다. 특히, as received 상태의 재료에서만 산화막이 형성된 이유는 제조 과정에서 잔류된 냉간 가공의 효과 때문에 가장 빠르게 부식되기 때문으로 보인다. 시효 처리는 재료에 잔류되어 있는 냉간 가공의 효과가 충분히 제거되기 때문에 as received와는 다른 거동을 보이는 것으로 판단된다.

그림 7은 300-400 °C에서 20,000시간까지의 aging 처리에 대하여 중성자 회절 분석하여 β -상의 변화를 비교하여 나타낸 것이다. XRD 분석 결과와 마찬가지로 as received 재료는 β -Zr (110)과 ω -상 (1120) 및 (1011) 면이 관찰된다. 그림 6의 XRD 분석 결과에서 언급한 바와 같이 as received 재료는 중성자 회절 분석에서 면간 거리 2.38Å 부근에서 β -Nb 상이 관찰되지 않는다. 그림 6 및 7에 나타낸 회절 결과는 XRD와 중성자 회절의 분석 특성을 명확히 보이는 사례이다. XRD 회절은 시편의 표면의 결과를 주로 관찰하게 되지만 중성자 회절은 시편 전체의 회절 결과를 얻기 때문에 as received 시편 표면의 산화물 층은 분석에 영향을 미치지 않는다는 것을 보인다.

그림 7에 보인 바와 같이 300 °C에서 20,000시간 처리하여도 as received 재료의 β -Zr과 ω -상의 변화는 거의 나타나지 않는다. 다만, 300 °C에서 20,000시간 처리하면 아주 미약한 초기 β -Nb peak이 관찰된다. 따라서 β -Nb가

석출하기 위해서는 β -Zr과 ω -상의 분해가 순차적으로 일어나야 하지만 300 °C 20,000시간에서도 β -Zr과 ω -상은 변화가 거의 없으므로 300 °C에서는 β -Nb가 석출하지 않는다는 것을 알 수 있다.

350 °C에서 20,000 시간 처리하면 빨간색으로 나타낸 바와 같이 면간 거리 2.5Å 부근의 β -Zr과 ω -상 회절 강도는 낮아지고 면간 거리 2.38-2.30Å에서 β -Nb peak은 회절 강도가 높아진다. 이렇게 β -Zr과 ω -상의 회절 강도는 낮아지고 β -Nb의 회절 강도의 증가가 동시에 일어나는 것은 350 °C에서 β -Nb 석출이 일어나기 때문이다 [8,9]. Zr-2.5%Nb 압력관 재료에 대한 등시 소둔의 효과를 연구한 결과는 350 °C에서 240시간 열처리하면 초기 β -Nb 상이 형성되고, 400 °C 240시간 처리에 의하여 β -Nb 상이 석출된다는 보고와 잘 일치하는 것이다 [9,12].

400 °C에서 aging 처리하면 β -Zr과 ω -상 부위의 회절 강도가 낮아지면서 β -Nb peak이 뚜렷하게 나타난다. 3,000 시간 aging 처리하면 면간 거리 2.34Å 정도인 β -Nb가 관찰된다. 10,000시간으로 증가하면 석출된 β -Nb의 면간 거리는 2.33Å 정도가 된다. Aging 시간이 20,000시간으로 증가하면 면간 거리가 약간 축소되고 peak은 약간 더 뚜렷해진다. 이렇게 β -Nb의 격자가 수축하는 것은 β -Zr과 ω -상에 들어 있는 Zr은 빠져나가 α -Zr이 되고 Nb가 농축되어 평형 상에 가까워지기 때문이다 [9,12].

표 2는 aging 처리 조건에 따른 β -Nb (110)의 면간 거리를 나타낸 것이다. Aging 처리 온도와 시간이 길어지면 β -Nb (110)의 면간 거리는 작아진다.

표 3은 aging 처리 조건에 따라 α -Zr (0002) 및 β -Nb (110)의 격자 변화율을 비교하여 나타낸 것이다. α -Zr의 격자 변화율은 as received (0002)와 비교한 값이다. β -Nb의 격자 변화율은 300 °C-20,000 시간 aging 시편에서 나타난 β -Nb의 격자를 기준으로 계산되었다. β -Nb (110)의 수축이 커지면 α -Zr (0002)의 격자 팽창률은 커진다. α -Zr은 0.02-0.08% 정도의 격자 팽창이 일어나는 반면, β -Nb는 최대 2% 정도의 수축한다. 이것은 β 상에 Nb가 농축되면서 평형에 가까운 β -Nb 상이 석출되기 때문으로 보인다 [9,12].

그림 8에는 350 및 400 °C에서 20,000 시간까지 aging 처리한 시편에서 나타난 α -Zr 및 β -Nb의 격자 변화율의

Table 2. d spacing of β -Nb (110) in aged Zr-2.5%Nb pressure tube (D084).

Conditions	300 °C 20kH	350 °C 3kH	350 °C 10kH	350 °C 20kH	400 °C 3kH	400 °C 10kH	400 °C 20kH
d(110) β -Nb	2.3913	2.3905	2.3741	2.3696	2.3514	2.3456	2.3446

Table 3. Lattice variation of α -Zr and β -Nb phase in Zr-2.5%Nb pressure tube (D084) (%).

planes	As Rec	300 °C 20kH	350 °C 3kH	350 °C 10kH	350 °C 20kH	400 °C 3kH	400 °C 10kH	400 °C 20kH
α -Zr (1010)	0.000		-0.009	-0.006	0.001	0.006	0.019	0.020
α -Zr (0002)	0.000		-0.017	0.021	0.028	0.079	0.090	0.069
β -Nb (110)		0.000	-0.032	-0.719	-0.907	-1.665	-1.911	-1.951

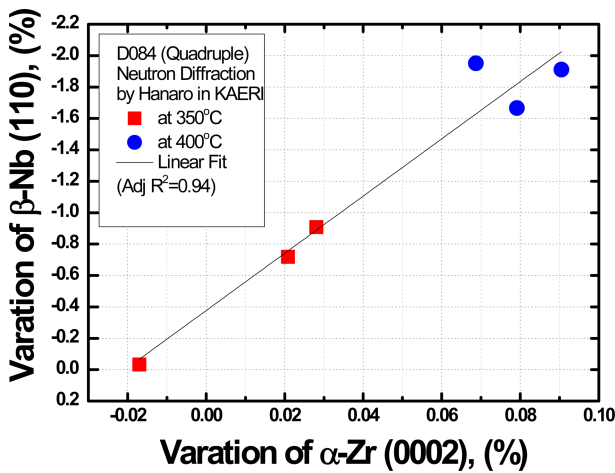


Fig. 8. Correlation between the lattice variation of (0002) in α -Zr and of (110) in β -Nb aged at 350-400 °C up to 20,000 hours examined by neutron diffraction in Zr-2.5%Nb pressure tube (D084) material.

관계를 도식한 것이다. α -Zr의 (0002) 격자 팽창률은 β -Nb의 (110) 격자 수축률과 거의 직선적인 관계를 가진다. 이것은 α -Zr의 팽창과 β -Nb 수축은 서로 맞물려 있다는

뜻이다. 약 0.5% 정도의 Nb를 함유하고 있는 α -Zr은 β -Nb보다는 강도(strength)가 낮은 것으로 판단되지만, 부피가 95% 정도인 α -Zr의 팽창이 부피 분율 수% 정도인 β -Nb의 수축을 유발하는 것으로 보인다.

4. 논 의

재료는 원자의 확산이 가능한 온도 범위에 노출되면 원자는 확산을 통하여 정렬되면서 엔트로피를 감소시키고 평형 상태에 가까워진다. 엔트로피가 감소하면 원자 사이의 거리가 짧아지므로 결정 격자의 수축이 일어난다 [6-8]. 그러나 원자로 노심 환경에 노출된 재료는 고속 중성자 조사에 의해 격자 결함이 형성되면서 원자의 배열을 흐트러지고 궁극적으로 엔트로피가 증가한다. 이렇게 원자 배열이 흐트러지면서 격자의 팽창이 일어난다 [8].

그림 9는 타원 모양의 원자 배열에 따라 격자가 변화하는 것을 도식적으로 보인 것이다. 그림 9 (a)는 Zr-2.5%Nb 압력관에 냉간 가공에 의해 형성된 엔트로피가 잔류되어 있는 상태를 나타낸 것이다. 이 도표에서 검은 선

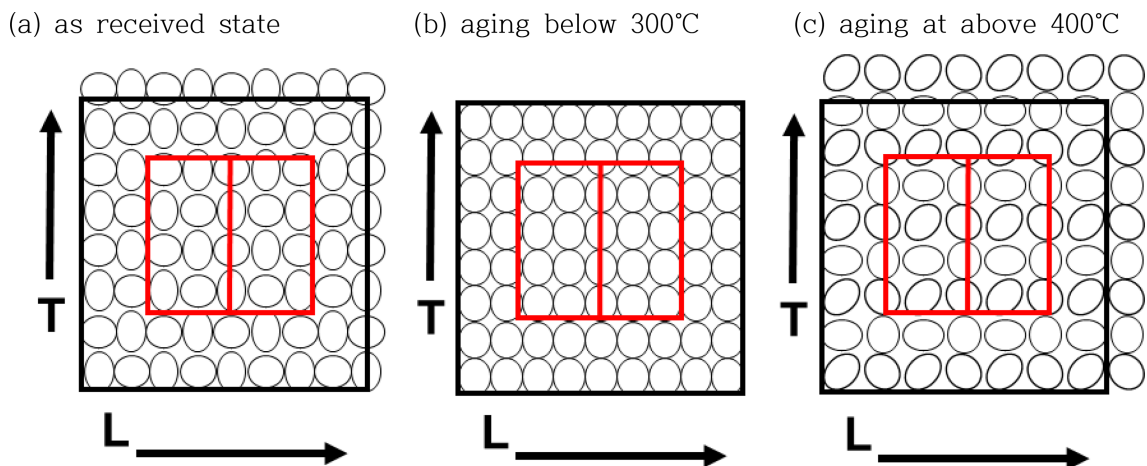


Fig. 9. Graphical illustration of dimensional change in Zr-2.5%Nb pressure tube material with orientation according to exposed environment.

은 같은 크기의 사각형을 나타낸 것으로 원자의 배열 상태에 따라 격자 거리가 달라지는 것을 보여 주고 있다. 격자가 팽창하면 사각형의 밖으로 벗어나는 원자들이 더 많아진다. 그림 9 (b)는 타원의 장축이 잘 정렬된 상태를 나타내며 격자 거리가 짧아진 것을 나타낸다. 그림 9 (c)는 400 °C에서 시효 처리되면 원자 배열이 흐트러지면서 격자 팽창이 일어나는 상태를 나타내고 있다. 본 연구에서 관찰한 실험 결과는 이 그림을 통해 잘 설명할 수 있다. 또한 압력관에서 고속 중성자 조사에 의한 원자 배열의 정렬이 흐트러지면서 조사 성장과 조사 크리프 현상이 어떻게 치수 변화를 일으키는 지를 설명할 수 있다.

300-400 °C에서 시효 처리된 재료의 (1010) 및 (0002)의 격자 변화는 각각 그림 2 및 그림 3에 나타낸 바와 같이 온도에 따라 다르다. 300 °C 및 350 °C 시효 처리 초기에는 격자 수축이 일어나는 반면 400 °C에서는 격자 팽창이 일어난다. As received 압력관 재료는 냉간 인발 후 400 °C에서 24시간 응력 제거 처리한 상태이므로 그림 9 (a)와 같이 냉간 가공의 효과가 남아 있을 것으로 예상된다. 잔류 냉간 가공의 효과는 300-400 °C에서 시효 처리되면 사라지게 된다. 이 과정에서 결함 등은 사라지고 원자가 정렬되면서 엔트로피가 감소하므로 격자 수축이 일어난다. 따라서 300 °C와 350 °C aging 초기에 격자 수축이 일어나는 것은 엔트로피 감소에 의하여 나타나는 것으로 설명될 수 있다. 이것은 원자의 배열이 그림 9 (a) 상태에서 그림 9 (b)로 변화하기 때문이다.

반면, 400 °C에서는 격자가 팽창하고 시효 처리 시간의 증가에도 포화되는 것으로 나타났다. 400 °C의 시효 처리 초기에는 300 °C 및 350 °C에서와 같이 엔트로피 감소에 의한 격자 수축이 빠르게 일어났을 것이다. 그러나 400 °C에서 장시간의 시효 처리는 β -Zr의 분해와 α -Zr 내에 있는 Nb의 감소를 유발한다. α -Zr 내의 Nb 감소는 α -Zr의 격자 변화 거동에 큰 변화를 일으켜 격자가 팽창하는 것으로 보인다. 400 °C에서의 시효 처리는 그림 9의 (a)에서 그림 9의 (c) 상태로 변화하는 것으로 보인다.

그림 2 및 3에 보인 바와 같이 350 °C에서 시효 처리하면 3,000시간까지는 격자 수축이 나타나다가 20,000 시간까지 시효 처리하면 (1010)는 격자 팽창이 일어나 초기 상태로 돌아가고, (0002)는 +0.02% 정도로 팽창된다. 그림 7은 350 °C에서 20,000시간까지 시효 처리하면 β -Nb 상이 나타나는 것을 알 수 있다. 따라서 350 °C 및 400 °C 시효 처리 결과는 β -Nb 상이 석출되면 일관되게 격자가 팽창하는 것을 보이고 있다. 400 °C에서의 시효 처리에 따른 격자 변화 거동은 Zr-2.5%Nb 압력관 재료의 주요 구성성

인 α -Zr 기지에 과포화된 Nb의 농도 감소와 β -Nb의 석출과 연관되어 보인다 [12]. 이 현상은 Ni-계 및 Fe-계 합금 재료에서 엔트로피 감소에 따른 격자의 수축과는 반대되는 결과이다 [6-8].

그림 8에 보인 바와 같이 α -Zr (0002)가 팽창하면 β -Nb (110)은 수축한다. 회귀 곡선의 기울기에 따르면 β -Nb (110) 면의 수축률의 크기는 α -Zr (0002)의 팽창보다 절대 값으로 약 18배 정도 크다. α -Zr (0002)의 팽창이 β -Nb (110)의 수축을 일으키는 원인인지 결과인지는 확실히 구분할 수 없다. 그러나 α -Zr의 팽창과 β -Nb의 수축은 동시에 일어난다는 것은 분명하다.

400 °C에서 aging 하면 (1010) 면은 10,000 시간에서 0.02% 정도 팽창하고 포화된다. (0002)면은 400 °C-3,000 시간 aging에서 약 0.08% 정도 팽창하고 그 이후 포화된다. 이렇게 격자 변화가 포화되는 현상은 격자 변화를 일으키는 구동력이 고갈되었기 때문으로 생각된다. Zr-2.5%Nb 압력관 재료의 결정 격자 팽창에 대한 구동력은 그림 9 (b)에서 그림 9 (c)로 변화하게 만드는 엔트로피 증가 때문이다 [6-8].

중수로 압력관의 가동 환경은 고속 중성자 조사가 지속된다 [1-4]. 300 °C 및 350 °C 시효 초기에는 시효 처리되면 엔트로피가 감소하지만, 실제 조사 환경에 노출된 압력관의 원자 배열은 지속적으로 흐트러지고 압력관 재료의 엔트로피는 지속적으로 증가한다 [6-8]. 이렇게 고속 중성자 조사에 의하여 증가하는 엔트로피는 원자 확산의 구동력이 된다. 따라서 고속중성자 조사 환경에 노출된 구조물은 그림 9에 보인 바와 같이 격자 변화를 지속적으로 일으키게 된다. 즉, 중성자 조사에 의하여 엔트로피가 증가하면서 격자 팽창이 일어나는 순환이 반복된다는 것이다.

가동 온도 300 °C 내외인 중수로 압력관에서 400 °C 노외 실험에서 일어나는 원자의 확산이 동등하게 일어날 수 있는 지를 생각해 보자. 고속 중성자 조사에 의한 격자 결함의 생성이나 엔트로피 증가 효과는 냉간 가공이 가해진 상태와 유사하다. 이런 이유로 냉간 가공된 재료에서 엔트로피가 감소하는 단 범위 규칙화 반응 낮은 온도에서 나타난다. 이 현상은 Ni base 합금인 X-750과 Alloy 600에서 열분석에 의해 확인되었으며, 냉간 가공은 규칙화 반응의 온도의 약 300 °C 정도 낮춘다 [7,13].

따라서 압력관에서 중성자 조사에 의한 결함과 엔트로피 증가는 원자 확산을 촉진시키고 반응 온도를 낮추므로 압력관은 300 °C 정도에서 사용되지만 400 °C 노외 실험에서 확인된 격자 팽창이 충분히 일어날 수 있다. 즉, 중수로 압력관의 가동 온도는 300 °C 내외이지만, 고속 중성자 조

사에 의해 원자의 확산은 400 °C 이상에서와 같이 활성화될 수 있기 때문에 Zr-2.5%Nb 압력관의 격자는 지속적으로 팽창을 일으키게 된다.

As received Zr-2.5%Nb 합금의 90% 정도를 차지하는 α -Zr은 조밀육방격자 (hexagonal close packed, HCP) 구조를 가진다 [1,9]. Zr-2.5%Nb 합금 압력관 재료는 제조 공정에서 집합조직이 매우 발달해 있다 [6,10,14,15]. (0002)와 (1010) 면은 HCP의 α -Zr 결정에서 가장 조밀한 기저(basal) 면과 그에 수직한 면이다. 그림 9는 집합조직을 고려하여 압력관에 길이 방향과 횡 방향이 표시되어 있고, 빨간 색으로 표시한 사각형은 [1120] 방향에서 본 HCP 결정을 나타낸다. 즉, HCP 결정의 [0002] 방향은 횡 방향으로 주로 배열되어 있고, (1010) 방향은 길이 방향으로 배열되어 있다. 고속 중성자 조사가 없는 400 °C에서 aging 처리한 시편의 격자 팽창은 (1010) 방향에서 0.02%, (0002) 면에서 0.08% 팽창한 것으로 나타났다. 이것은 (0002)면이 집중된 압력관의 횡 방향의 팽창이 길이 방향보다 약 4배 정도 크다는 의미이다. 이 결과는 CANDU 원자로 압력관 재료의 횡 방향 크리프 거동이 노외 실험에 의해 예측된 값[1,4]보다 훨씬 큰 원인을 설명할 수 있게 해 준다.

Zr-2.5%Nb 압력관이 가동 환경에서 고속 중성자 조사에 의해 엔트로피가 높아지는 현상은 최근 저온용 합금으로 연구되고 있는 고 엔트로피 합금(high-entropy alloy, HEA)의 엔트로피보다는 훨씬 넓은 개념이다 [16]. 최근 연구되고 있는 HEA 중 하나인 CoCrFeMnNi 합금의 엔트로피는 5가지 합금 원소가 섞이면서 형성되는 혼합(mixing) 엔트로피의 개념이다. 반면, 압력관 재료에서 중성자 조사에 의해 형성되는 엔트로피는 결합 생성과 구가 아닌 원자의 배열이 얼마나 흐트러져 있는가에 따라 형성되는 배열 엔트로피라는 점에서 다르다. 이에 대하여는 문헌에 자세히 설명되어 있다 [6-8,17].

본 연구는 Zr-2.5%Nb 합금을 공기 중에서 시효 처리하고 온도 및 시간에 따른 격자 변화를 관찰한 것이므로 시효 처리 과정에서 합금 내부로 산소가 확산되기 때문에 격자가 변화한 것인지에 대하여 고려할 필요가 있다. Zr 합금은 공기 중에 노출되면 표면에는 산화막이 형성되고 이것은 산소가 내부로 들어가는 것을 막아 주는 역할을 한다. 따라서 본 연구에서 얻은 격자 변화는 산소의 내부 확산 효과 때문은 아닌 것으로 판단된다. 이 이유는 시효 처리 시간에 따라 특정 격자면의 팽창이나 수축이 일관되게 증가하지 않기 때문이다. 또한 Zr 합금에 고용된 산소는 합금을 강화시키기 때문에 본 연구에 사용한 재료에도 약

1,000 ppm 정도의 산소가 들어 있다. 시효 처리 과정에서 산소가 내부로 들어가지 않았다는 또 다른 자료는 Zr-2.5%Nb 압력관 재료에 대하여 20,000시간까지 aging 처리하고 인장 성질의 변화를 추적한 실험 결과이다 [18]. 실험 결과는 400 °C에서 20,000시간 aging 처리하면 항복 및 인장 강도는 각각 15% 및 16% 정도 감소하였다. 즉, Zr 합금에서 산소는 고용 강화 원소로 사용되는데 강화가 되지 않고 연화가 된 것은 산소의 내부 확산이 없었다는 증거라고 할 수 있다.

5. 결 론

(1) 4회 용해 Zr-2.5%Nb 압력관 재료에 대한 열적 처리는 400 °C 이상에서 방향에 관계없이 이방적으로 팽창을 일으킨다.

(2) (1010) 면의 격자 변화는 약 10,000 시간에 0.02% 정도 팽창한 이후 포화되고, 반면, (0002) 면의 격자 변화는 3,000 시간 이상에서 0.08%정도까지 팽창하고 그 이후 포화된다.

(3) CANDU 압력관의 횡 방향 크리프가 높게 나타나는 이유는 횡 방향에 (0002) 면이 주로 배열되어 있고 (0002) 격자 면의 높은 격자 팽창률에 때문이다.

(4) CANDU 원자로의 고속 중성자 조사는 원자 배열을 흐트러뜨려 엔트로피 증가를 일으켜 원자의 확산이 촉진되기 때문에 압력관은 400 °C 이상에서 가동하는 것과 같은 격자 팽창 거동을 보일 것으로 판단된다.

(5) Zr-2.5%Nb 합금에서 노외 aging 처리에 따른 격자 팽창의 구동력은 제조 공정에서 잔류된 엔트로피이며, 중성자 조사에 노출되는 가동 압력관 팽창의 구동력은 조사에 의한 지속적인 엔트로피 증가 때문으로 판단된다.

감사의 글

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

REFERENCES

1. R. Adamson, C. Coleman, and M. Griffiths, *J. of Nucl. Mater.* **521**, 167 (2019).
2. E. F. Ibrahim and B. A. Cheadle, *Can. Metal. Quart.* **24**, 273 (1985).
3. G. J. Field, *J. Nucl. Mater.* **159**, 3 (1988).
4. D. Rodgers, C. Coleman, M. Griffiths, B. Bickel, J.

- Theaker, I. Murr, A. Bahurmuz, S. Lawrence, and M. Resta Levi, *J. of Nucl. Mater.* **383**, 22 (2008).
5. IAEA-TECDOC-1037, *Assessment and management of ageing of major nuclear power plant components important to safety: CANDU pressure tubes* (1988).
 6. S. Kim, Y. Kim, and J. Jung, *Kor. J. Met. Mater.* **58**, 590 (2020).
 7. S. Kim, Y. Kim, v J. Jung, *Kor. J. Met. Mater.* **58**, 815 (2020).
 8. S. Kim, J. Jung, and Y. Kim, *Kor. J. Met. Mater.* **59**, 589 (2021).
 9. M. Griffiths, J. E. Winegar, and A. Buyers, *J. of Nucl. Mater.* **383**, 28 (2008).
 10. S. Lim, S. Kim, and K. Lee, *Kor. J. Met. Mater.* **57**, 203 (2019).
 11. S. Kim, S. Lim, D. Ahn, G. Lee, and K. Chang, *Met. Mater. Inter.* **25**, 838 (2019).
 12. S. Kim, S. Lim, D. Ahn, and G. Lee, *Kor. J. Met. Mater.* **58**, 672 (2020).
 13. S. Kim, I. Kuk, and J. Kim, *Mater. Sci. and Eng.* **A279**, 142 (2000).
 14. S. Sagat, C. E. Coleman, M. Griffiths, and B. J. S. Wilkins, *ASTM STP* **1245**, 35 (1994).
 15. S. S. Kim and Y. S. Kim, *J. of Nucl. Mater.* **279**, 286 (2000).
 16. J. H. Kim and Y. S. Na, *Met. Mater. Int.* **25**, 304 (2019).
 17. D. A. Porter and K. E. Eastering, *Phase transformation in Metals and Alloys 3rd ed*, pp.133-143, Van Nostrand Reinhold Company, New York (1981).
 18. S. Kim and J. Jeong, *Tensile Characteristics in Transverse Direction at Inlet and Outlet Temperature in Zr-2.5%Nb CANDU Pressure Tube with aging Treatment*, KAERI/TR-8607/2021.