

Cu 첨가가 Zr 합금의 부식특성에 미치는 영향
Effect of Cu on corrosion characteristics of Zr alloys

최병권, 김현길
한국원자력연구소

요 약

KAERI에서 핵연료피복관 재료로 개발된 Zr 합금의 부식특성에 미치는 Cu 첨가 영향에 대해 조사하였다. 부식특성 평가는 360°C 물, 400°C 수증기 및 70 ppm Li 조건에서 수행하였다. 합금의 미세조직은 광학현미경과 EDS가 부착된 TEM을 이용하여 관찰하였고 산화막의 분석은 low-angle X-ray를 이용하여 실시하였다. 다양한 조건에서 390일 이상의 부식시험을 실시한 결과, KAERI에서 개발된 Zr-based 합금의 부식속도의 천이는 Cu 첨가량에 따라 다르게 나타났다. 부식저항성은 Cu 첨가량이 증가함에 따라 점차 증가하였고 tetragonal ZrO₂ 층은 Cu가 첨가된 합금에서 안정화 되었다.

Abstract

The effect of Cu addition on the corrosion of Zr-based alloys that developed for nuclear fuel cladding in KAERI was investigated. The corrosion tests of the alloys having different Cu content were performed in distilled water at 360°C, steam environment at 400°C and 70 ppm Li conditions. The alloys were also examined for their microstructures using the optical microscope and the TEM equipped EDS and the oxide property was characterized by using low-angle X-ray diffraction. In different environment of corrosion test more than 390 days, the transition of corrosion rate of the Zr-based alloys was differently observed with Cu addition. The corrosion resistance were gradually increased with the increase of Cu content and the tetragonal ZrO₂ layer was stabilized on the Cu-containing alloys.

Key words: Zr, Fuel cladding, Corrosion, Precipitates, Low-angle XRD, Oxide, Tetragonal ZrO₂.

1. 서론

Zr 합금은 우수한 내식성, 방사선에 대한 안정성을 가지고 있기 때문에 원자로 핵연료 피복관재료 및 구조재료로 널리 사용되고 있다. 현재까지 사용 중인 원자로의 핵연료피복관은 1960년대에 개발된 Zircaloy-4 (Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr) 합금으로 우수한 기계적 성질과 내식성을 바탕으로 PWR에서 커다란 문제없이 사용되어 왔다. 그러나 최근 원자력 발전소

의 가동조건이 자원의 효율적 이용과 경제성을 향상시킬 목적으로 고연소도 운전, 장주기 운전, 고온가동 및 고 pH 운전 등으로 가혹해짐에 따라 Zircaloy-4 합금은 더 이상 핵연료 피복관 재료로서 사용하는 것이 곤란하게 되었다. 따라서 원전 선진국들을 중심으로 Zircaloy-4 합금을 대체할 내식성 및 기계적 특성이 우수한 합금 개발에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다¹⁻³⁾. 미국의 Westinghouse사에서는 기존의 Zircaloy-4 합금에 Nb을 첨가한 ZIRLO (Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe) 합금을 개발하였는데 부식특성을 평가한 결과 내식성이 매우 우수한 것으로 보고 되었다¹⁾. 프랑스에서는 러시아의 2원계 합금인 E110 (Zr-1Nb) 합금을 기본으로 하여 열처리 및 소량의 원소를 제어한 2원계 합금 M5 (Zr-1Nb-0.125O)를 개발 하였고 우수한 성능을 가지고 있다고 보고하고 있다²⁾. 러시아에서는 2원계 합금인 Zr-1Nb 합금과 Fe와 Sn이 혼합된 다원계 합금인 E635 (Zr-1Sn-1Nb-0.4Fe) 합금을 개발하여 현재 러시아의 상용로에서 연소 중에 있다³⁾. 이와 같이 최근에 개발 되어진 합금들은 첨가원소의 중성자효과, 기계적 특성, 내식성 등을 고려하여 Sn, Fe, Cr, Nb 등의 합금원소를 적절히 조절하는데 중점이 되어왔다. 그러나 Cu가 첨가된 합금으로 Zr-1Cu-0.4Fe, Zr-1.4Cu-Fe합금이 Zircaloy-2보다 고온에서 향상된 내식성을 나타낸다고 보고 되었지만⁴⁾, Cu가 다원계 Zr합금의 내식성에 미치는 영향과 원인에 대한 구체적인 연구는 아직 이루어지고 있지 않은 상태이다.

따라서 본 연구에서는 원자력 연구소에서 개발된 새로운 핵연료피복관용 합금을 기본으로 Cu의 첨가량이 미세조직 및 내식성에 미치는 영향을 분석하고자 하였다. Cu의 첨가량을 변화시킨 Nb와 Sn이 첨가된 합금에 대하여 최종열처리는 470°C로 수행한 후, 미세구조 관찰, 산화막 결정구조 분석, 등을 통하여 부식특성에 미치는 Cu 첨가의 영향에 대하여 평가하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 첨가합금 조성에 따른 부식특성을 분석하기 위해서 원자력 연구소에서 개발된 Zr-based 합금을 기본으로 하여 Cu 함량을 변화시킨 합금을 준비하였다. Zr-Cu 이원계 합금의 경우 Cu 첨가량을 0.2 wt.%에서 가장 좋은 내식성을 나타내고, Cu 첨가량이 증가되면 부식저항성이 저하되는 것으로 보고 되었다⁵⁾. 따라서 본 연구에 사용된 Zr-based 합금의 Cu 첨가량은 0~0.3 wt.% 범위로 표 1과 같은 조성으로 준비하였다. 이때 준비된 합금의 조성은 낮은 함량의 Nb, Fe 및 Cr과 높은 함량의 Sn을 첨가하고 Cu의 함량을 변화시킨 다원계의 G 그룹과, 높은 량의 Nb에 Cu 만을 변화시킨 3원계의 H 그룹으로 분류하여 설계 하였다.

설계된 합금은 표 2와 같은 공정을 적용하여 시험을 위한 판재시편으로 제조하였다. 시편은 불순물의 편석이나 합금조성의 불 균질한 분포를 방지할 목적으로 5회에 걸쳐 VAR (Vacuum Arc Remelting) 방법으로 400g의 잉곳으로 용해하였다. 잉곳은 합금조성의 균질화를 위하여 β -상 영역인 1020°C에서 30분간 열처리를 실시한 후 수냉하였고, β -열처리된

시편은 590℃에서 20분 동안 열처리를 한 후 60%의 압연률로 열간압연을 하였다. 열간압연된 시편은 모두 580℃에서 3시간 동안 annealing을 실시하였다. 1차, 2차 및 3차 냉간압연은 각각 압연률을 40%로 적용하였으며, 각각의 냉간압연 후에 570℃에서 3시간 동안 열처리하였고 최종 열처리는 470℃에서 2.5시간 수행 하였다.

부식특성의 평가용 시편은 최종 열처리한 판재시편을 10×20×1mm³의 크기로 절단하고 SiC 연마지를 사용하여 220부터 1200까지 연마한 후 아세톤과 알콜 세척을 실시하였다. 그리고 부식시편의 표면조건에 대한 영향을 최소화하기 위해 불산(5%)+질산(45%)+물(50%)의 혼합용액에서 산세 하였다. 부식실험은 ASTM-G2-81⁶⁾의 절차에 의해 실험 분위기를 2750 psi의 360℃ 물, 1500 psi의 400℃ 수증기 분위기 및 70 ppm의 Li가 첨가된 360℃의 물 조건에서 실시하였다. 부식 특성 평가는 15~30일 간격으로 시편들의 무게증가량을 측정하는 방법으로 분석하였다.

미세조직의 분석을 위한 광학현미경 관찰용 시편은 가공방향에 수직인 면에 대하여 절단, 마운팅 후 SiC 연마지로 연마하고, 불산(10%)+질산(45%)+물(45%)의 혼합용액으로 에칭 하였다. TEM 관찰용 시편은 1mm 두께의 시편을 80μm 까지 연마하여 3mm 지름의 디스크로 만든 다음, 에탄올(90%)과 과염소산(10%)의 혼합용액을 만든 후 jet polishing을 실시하였다. 관찰된 석출물의 성분은 TEM에 부착된 EDS를 이용하여 분석하였는데, 이 때 정확한 Cu의 조성을 분석하기 위하여 Cu가 없는 Be 홀더를 이용하였다.

산화막의 분석은 천이진 영역에 해당하는 무게 증가량이 약 40 mg/dm² 인 시편에 대해 실시하였다. X-ray 회절시험은 1.54056Å의 파장을 갖는 Cu-Kα 선을 이용하였으며, low-angle diffraction 방법으로 입사각을 2°로 하고 scan 속도를 0.5°/min의 조건으로 2θ를 20°~40°까지 변화시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직과 석출물특성에 미치는 Cu의 영향

피복관은 원자로 내에서 고온과 고압 및 수화학 조건에 노출되어 있기 때문에 매우 가혹한 부식 환경에 접해 있다고 볼 수 있다. 이러한 부식 환경에서는 합금의 부식특성이 여러 인자들에 의해 영향을 받고 있는데, 합금 측면에서는 미세조직과 석출물의 영향이 매우 중요하게 작용하고 있다. 이에 따라 Cu의 함량에 따른 미세조직의 영향을 평가하고자 광학 현미경과 TEM 관찰을 실시하였다. 그림 1은 제조된 합금의 미세조직의 형태를 광학현미경의 편광기능을 이용하여 관찰한 결과이다. 마지막 열처리 온도를 470℃ 조건에서 수행하였기 때문에 그림에서 관찰되는 바와 같이 모든 합금에서 미세조직은 가공조직으로 형성된 것을 확인 할 수 있었다. G 그룹과 H 그룹의 합금모두 Cu 첨가량이 증가됨에 따라 가공조직의 상태가 점차 미세화 되는 경향이 나타났다.

그림 2는 Cu가 첨가된 합금의 석출물을 분석하기 위하여 TEM 관찰과 EDS 분석을 실시한 결과이다. 제조된 시편은 470℃로 마지막 열처리를 수행하였기 때문에 가공조직 상태이

다. 따라서 기지내의 석출물 관찰이 어렵기 때문에 추가적인 열처리를 520°C에서 1시간 실시하였다. 그림 2의 (a)는 G 그룹의 0.1 wt.% Cu를 첨가한 합금에서 관찰된 석출물을 분석한 것이고 (b)는 H 그룹의 0.15 wt.% Cu를 첨가한 합금에서의 석출물을 분석한 것이다. 두 시편은 모두 내식성 향상을 위해 Nb, Sn, Transition Metal (TRM), 그리고 Cu가 첨가되었기 때문에 결정립 내에 다량의 석출물들이 분포하고 있는 것을 확인 할 수 있었다. 각각의 합금에서 관찰된 석출물은 그림에 나타난 바와 같이 SAD pattern을 이용하여 결정구조를 파악하고 EDS를 이용하여 그 조성을 분석하였다.

TEM을 이용하여 분석된 G와 H 그룹의 석출물 특성은 표 3에 정리 되었다. 다원계 합금에서 관찰된 석출물은 여러 조성으로 구성되어 있었다. 그러나 G 그룹의 합금은 대부분의 석출물은 공통적으로 HCP의 $Zr(X_1, X_2)_2$ type에서 X_1, X_2 자리에 Fe, Cr, Nb, 및 Cu가 들어간 형태의 석출물로 관찰되었고⁷⁾, Cu첨가량이 증가함에 따라 석출물 type은 변하지 않고 석출물의 크기가 커지고 석출물 내에 Cu 량이 증가되는 경향이 나타났다. H 그룹에서의 석출물은 높은 함량의 Nb 첨가 영향으로 인하여 HCP의 $Zr(X_1, X_2)_2$ type 이외에 일부 β -enriched 상이 형성된 것이 확인 되었다. H 그룹의 합금에서 석출물의 조성으로 Fe가 검출되는 것은 재료의 용해에 사용된 sponge-Zr에 약 700 ppm의 Fe가 포함되었기 때문이다. Cu는 α -Zr 내에 대한 고용한도가 823°C에서 0.2 wt.%로 알려져 있으며, Miller⁸⁾ 등의 연구에 의하면 α -Zr 내에 Cu의 고용도는 300°C에서 0.03 wt.% 라고 보고 되고 있다. 따라서 G와 H 그룹의 합금계에서 첨가된 Cu는 저온영역에서는 모두 고용도 이상이 되기 때문에 석출물 내에 Cu가 분석되는 것을 확인 할 수 있다.

3.2 부식특성에 미치는 Cu의 영향

Zr-based 합금인 G, H 합금의 Cu 첨가량에 따른 부식거동을 평가하기 위한 실험은 360°C 물 조건과 400°C 수증기 및 70 ppm Li의 부식조건에서 실시하였다. 그림 3은 다원계의 G 그룹 합금에 대한 부식시험 결과를 나타낸 것이다. 그림 (a)의 물 분위기에서 420일 동안 시험된 결과로서 Cu 첨가량에 따라 다른 부식거동이 나타나고 있음을 보여준다. Cu를 첨가하지 않은 합금은 부식시험 시간이 약 150일 경과 후에 천이가 발생되어 무게 증가량이 크게 증가하고 있고, Cu를 첨가한 합금은 200일 이후에 부식속도의 천이가 발생하였으나 330일 이후에 다시 부식속도가 감소되는 경향을 보이고 있다. 그림 오른쪽의 420일의 부식시험결과를 보면 Cu 첨가에 의해 내식성이 향상된 것을 알 수 있다. 그러나 Cu 첨가량의 증가에 의한 영향 보다는 Cu의 첨가 여부가 부식거동에 더 큰 영향이 있는 것으로 사료된다. 그림 3의 (b)는 400°C 수증기 분위기에서 부식시험 한 결과로서 물분위기와 유사한 부식거동을 보이고 있다. 즉 Cu의 첨가로 인하여 천이가 지연되고 내식성이 향상된 결과가 나타났다. 수증기 분위기에서도 Cu 첨가량에 의한 변화보다는 Cu의 첨가여부가 내식성에 크게 영향을 미치는 것으로 관찰되었다. 그림 3의 (c)는 360°C 70Li 조건에서 부식시험 된 결과이다. Cu를 첨가하지 않은 합금은 부식시험이 약 60일 경과 후에 매우 급격한 부식 가속 현상이 나타났다. 그러나 Cu를 첨가한 합금에서는 150일 이후에 천이가 발생하였으나 급격한

부식가속현상은 나타나지 않고 약 330일이 경과한 후에 또 한번의 천이현상이 관찰되었다. Li 분위기에서의 부식거동은 다른 부식시험 조건보다 Cu 첨가여부가 내식성에 크게 영향을 미치고 있는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과로 다원계의 Zr 합금에 Cu를 미량이라도 첨가하면 내식성이 크게 향상되는 것을 알 수 있으나 Cu 첨가량의 변화에 의한 특성은 크게 나타나지 않았다.

그림 4는 Zr-Nb-Cu 3원계의 합금에 대한 부식시험 결과를 나타낸 것이다. 그림 4의 (a)는 물 조건에서의 부식시험 결과로 부식거동을 보면 약 90일 경과 후에 모든 합금에서 천이가 발생하였으나 천이이후 다원계의 합금에서와 같이 Cu 첨가에 의한 내식성의 차이가 바로 관찰되지 않았다. 그러나 약 200일의 시간이 경과하면서 점차 내식성의 차이가 발생되었는데 Cu를 첨가하지 않은 합금에서 천이가 발생되면서 내식성이 크게 감소되는 경향을 보이고 있다. 그림 오른쪽의 420일 부식시험 결과를 보면 Cu 첨가여부에 따라 내식성의 차이가 매우 크다는 것을 알 수 있고 Cu 첨가량이 증가되면 내식성이 점차 향상되는 경향이 관찰되었다. 그림 4의 (b)는 수증기 분위기에서의 부식시험 결과로서 부식시험이 240일 경과할 때 까지는 Cu 첨가에 의한 영향이 나타나지 않고 있지만 부식시간이 증가됨에 따라 내식성의 차이가 발생되고 있다. 즉 Cu를 첨가하지 않은 합금에서 천이가 발생되면서 내식성이 크게 감소되었다. 그림의 오른쪽에 390일 부식시험 결과를 보면 Cu 첨가량에 따른 부식거동이 잘 나타나있다. Cu의 첨가로 인하여 내식성이 향상되고 첨가량의 증가로 인하여 더욱 우수해 지는 것이 확인 되었다. 그림 4의 (c)는 Li 분위기에서 부식시험 한 결과로서 Cu에 의한 영향이 매우 크게 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. Cu를 첨가하지 않은 합금은 부식시험 초기에 매우 급격한 부식가속현상이 발생되었고 Cu를 첨가함에 따라 천이가 지연되는 현상이 관찰되었다. Cu 함량의 증가로 인하여 부식속도의 천이점이 점차 지연되는 경향이 나타났다. 이와 같은 결과로 high Nb 합금에 Cu의 첨가는 내식성을 크게 향상시키는 요인으로 나타나고 있음이 확인 되었다.

3.3 부식거동에 미치는 산화막 특성분석

지르코늄 합금에서는 일반적으로 산화과정 동안에 산화막이 상변태를 일으킨다고 알려져 있다. 즉, 초기부식에서 금속과 산화막의 계면에서는 높은 압축응력이 형성되어 다량의 tetragonal ZrO_2 가 생성된다. 이 tetragonal ZrO_2 상은 부식에 있어서 매우 보호적인 성질을 가진 준 안정상이기 때문에 부식저항성을 높여주는 역할을 한다. 그러나 부식이 진행됨에 따라 산화막 외부에 압축응력이 점차적으로 인장응력으로 바뀌게 된다. 이 때 tetragonal ZrO_2 상은 비보호적인 성질을 갖는 monoclinic ZrO_2 로 상변화가 일어나 부식가속의 원인이 되는 것으로 알려져 있다⁹⁾. 따라서 본 연구에서도 X-ray 회절 시험을 통해 부식에 영향을 미치는 산화막 결정구조를 분석하였다. 실험과정에서 나타나는 변수를 최소로 하기 위해 약 40 mg/dm²의 동일 무게 증가량을 가진 시편에 대해 low-angle XRD 분석을 실시하였다. 그림 5는 400℃ 수증기 분위기에서 부식시험 된 0.0 그리고 0.1 wt.% Cu가 첨가된 G 그룹의 합금(a)과 0.0 그리고 0.15 wt.% Cu가 첨가된 H 그룹의 합금(b)에 대해 X-ray 회절 실험을

실시하여 산화막의 결정구조를 관찰한 결과이다. 그림 5의 (a)의 결과를 보면 Cu를 첨가하지 않은 합금에서는 2θ 가 약 30° 부근에서 얻어지는 tetragonal ZrO_2 상의 peak이 관찰되지 않고 있다. 이에 반하여 0.1 wt. %의 Cu를 첨가한 합금에서 얻어진 peak에는 tetragonal ZrO_2 상이 관찰되고 있음을 확인할 수 있었다. 이와 같은 상 분석결과는 그림 5의 (b)에서 나타난 H 그룹의 합금에서도 동일하게 나타났다. Cu의 첨가는 내식성에 유리한 tetragonal ZrO_2 상을 안정화 시키는 역할을 하고 이로 인하여 내식성의 향상을 가져오는 것으로 생각된다.

4. 결 론

1. 본 시험에서 관찰된 석출물의 특성을 분석한 결과, 합금에서 관찰된 석출물의 특성은 Cu가 함유된 HCP의 $Zr(X_1, X_2)_2$ type에서 X_1, X_2 자리에 Fe, Cr, Nb, 및 Cu가 들어간 석출물이 형성되었고, Cu첨가량이 증가함에 따라 석출물 type은 변하지 않고 석출물의 크기가 커지고 석출물 내에 Cu 량이 증가되는 현상이 관찰되었다. High Nb 합금에서는 Cu가 함유된 HCP의 $Zr(X_1, X_2)_2$ type의 석출물 뿐만 아니라 β -enriched 상도 추가적으로 관찰되었다.

2. 360°C 물, 400°C 수증기 및 Li 분위기에서 부식실험을 실시한 결과, 다원계의 G와 high Nb의 H 그룹의 합금에서는 Cu를 첨가하면 모든 분위기에서 내식성이 증가하였다. 그러나 Cu의 첨가량 변화에 의한 영향은 적게 나타났다.

3. 400°C 수증기 분위기에서 형성된 동일 두께의 산화막에 대한 XRD 분석결과, 내식성이 증가된 Cu 첨가 합금은 상대적으로 tetragonal ZrO_2 상의 분율이 높게 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업인 “지르코늄 신합금 핵연료 피복관 개발” 과제의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. J. Comstock, G. Schoenberger, G. P. Sabol: Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295 (1996) 710
2. J.-P. Mardon, D. Charquet, J. Senevat: Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1354 (2000) 505
3. E. R. Bradley, G. P. Sabol: Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295 (1996) 603

4. G. G. Imarisio et al.: Journal of Nuclear Materials 37 (1970) 257
5. H. S. Kim, C. J. Jeon, H. S. Hong, S. J. Kim and K. S. Lee: J. Kor. Inst. Met, & Mater., 36 (1998) 1490
6. ASTM G2-81 Vol. 12.2 (1987)
7. Caroline Toffolon-Masclet, Jean-Christophe Brachet, Gilles Jago: J. Nucl. Mater., 305 (2002) 224
8. M. K. Miller and K. F. Russell: J. Nucl. Mater., 250, (1997) 223
9. J. Godlewski: Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245 (1994) 663

Table 1. Chemical composition of Zr -based alloys

Composition (wt.%) Zr-based alloy group	Nb	Sn	TRM (Fe, Cr)	Cu	Zr
G	0.4	0.8	0.5	0	Bal.
	0.4	0.8	0.5	0.05	Bal.
	0.4	0.8	0.5	0.1	Bal.
	0.4	0.8	0.5	0.2	Bal.
	0.4	0.8	0.5	0.3	Bal.
H	1.1	-	-	0	Bal.
	1.1	-	-	0.08	Bal.
	1.1	-	-	0.15	Bal.
	1.1	-	-	0.3	Bal.

Table 2. Manufacturing process of Zr -based alloys

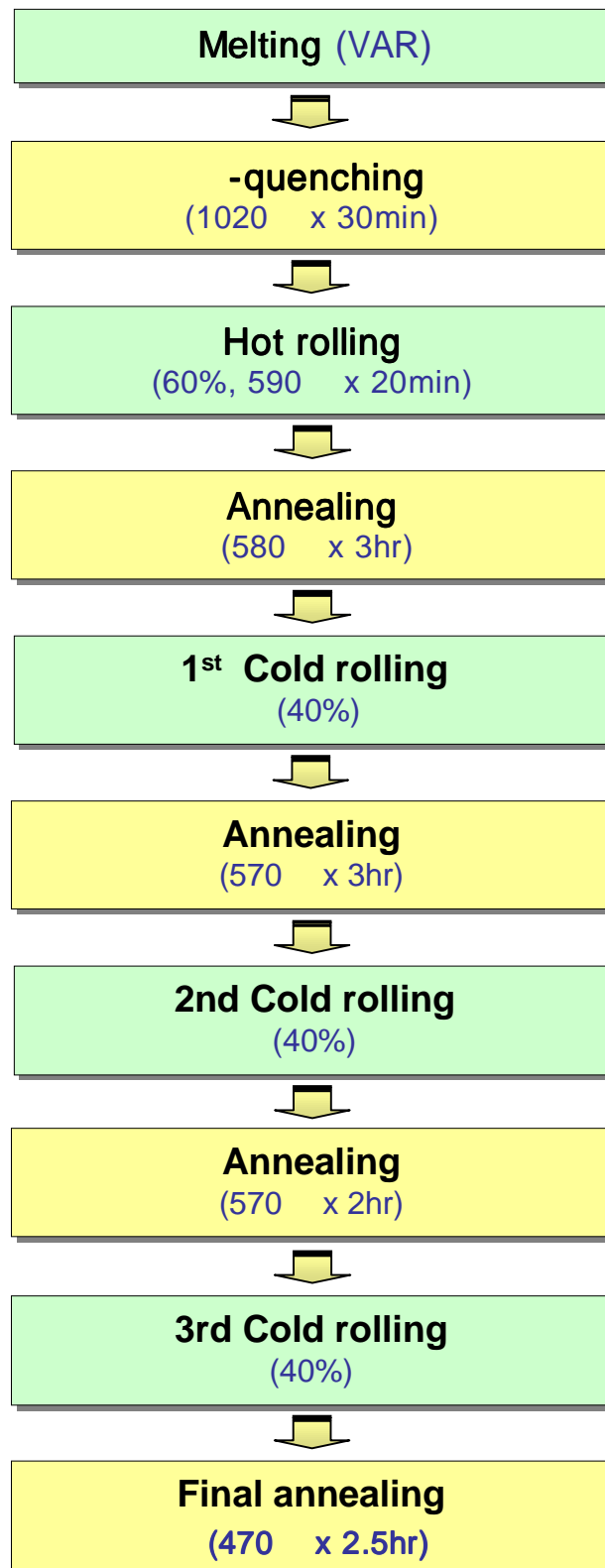
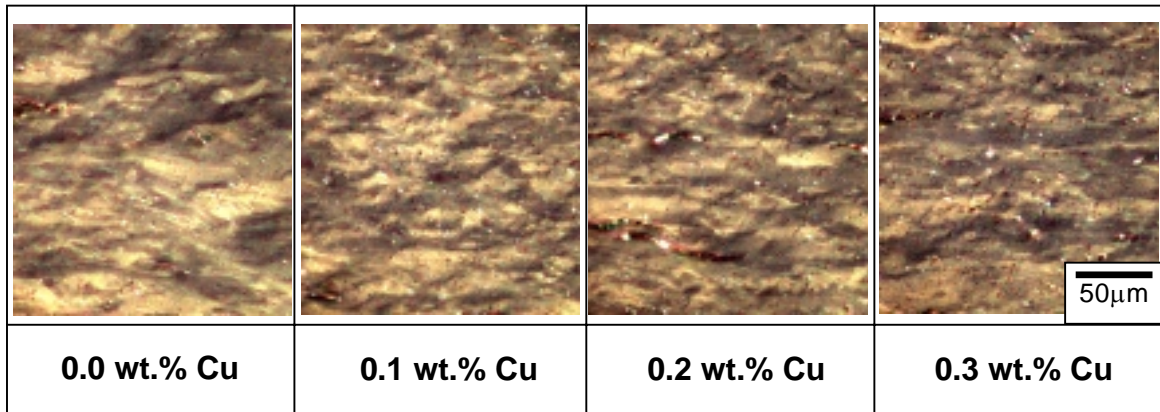
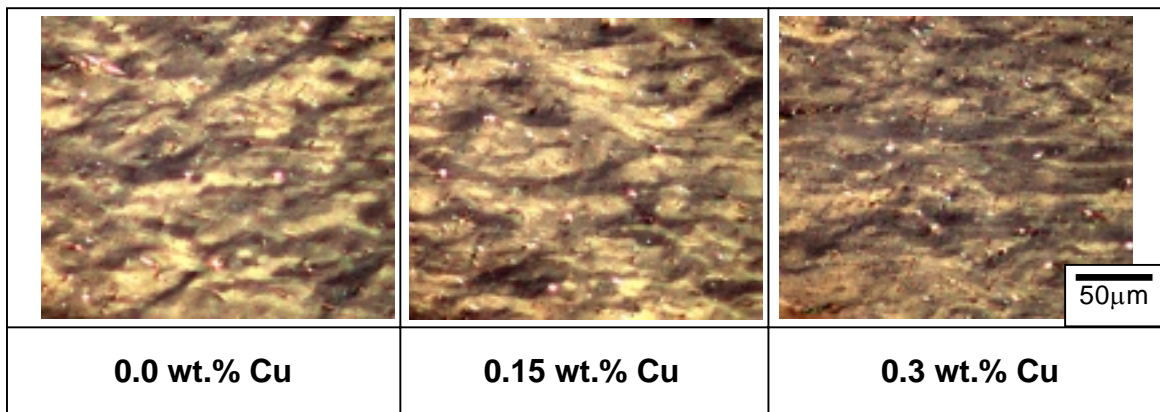


Table 3. Summary of precipitates characteristics in G and H alloys

Alloys group	Cu content (wt.%)	Phase type	Structure	Composition range (at.%)	Mean diameter (nm)
G	0	Zr(Fe,Cr,Nb) ₂	HCP	Zr(30~40) Fe(20~30) Cr(20~30) Nb(3~6)	120
	0.1	Zr(Fe,Cr,Nb,Cu) ₂	HCP	Zr(30~40) Fe(20~30) Cr(20~30) Nb(3~6) Cu(2~4)	125
	0.3	Zr(Fe,Cr,Nb,Cu) ₂	HCP	Zr(30~40) Fe(20~30) Cr(20~30) Nb(3~6) Cu(4~8)	128
H	0	Zr(Fe,Nb) ₂	HCP	Zr(30~40) Fe(20~30) Nb(30~40)	115
		β -enriched	BCC	Zr(60~70) Nb(30~40)	83
	0.15	Zr(Fe,Nb,Cu) ₂	HCP	Zr(30~40) Fe(20~30) Nb(30~40) Cu(2~4)	122
		β -enriched	BCC	Zr(60~70) Nb(30~40)	83
	0.3	Zr(Fe,Nb,Cu) ₂	HCP	Zr(30~40) Fe(20~30) Nb(30~40) Cu(4~8)	132
		β -enriched	BCC	Zr(60~70) Nb(30~40)	84

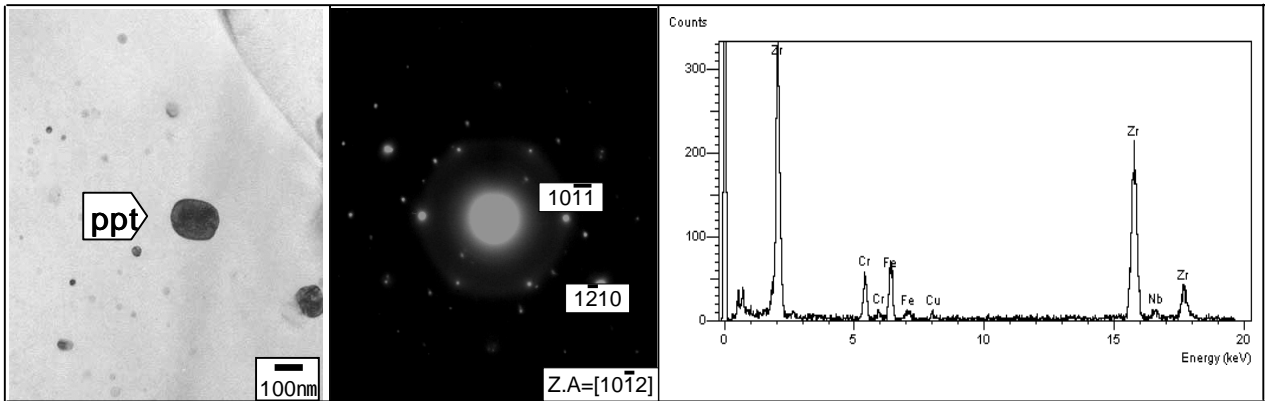


(a) G group alloys

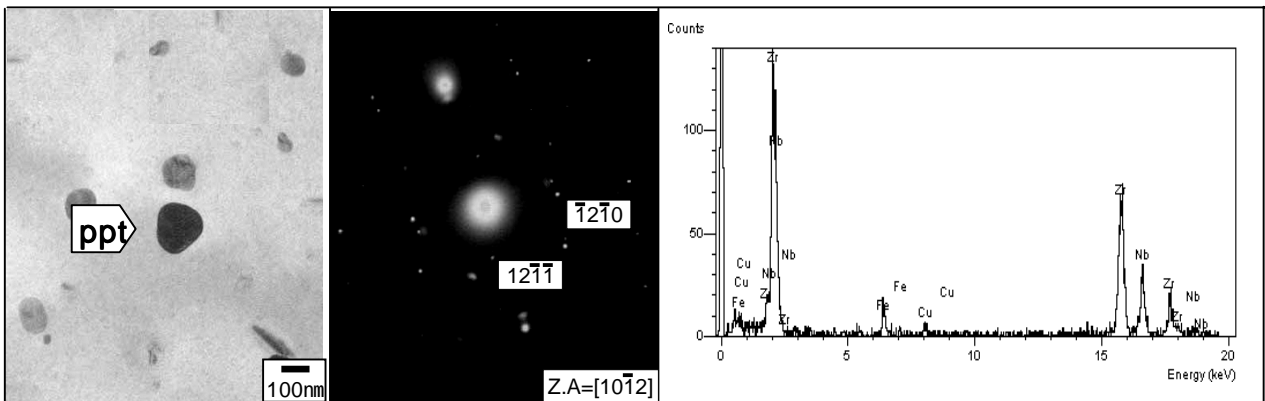


(b) H group alloys

Fig. 1 Microstructures of Zr -based alloys after final annealing at 470 for 2.5hr

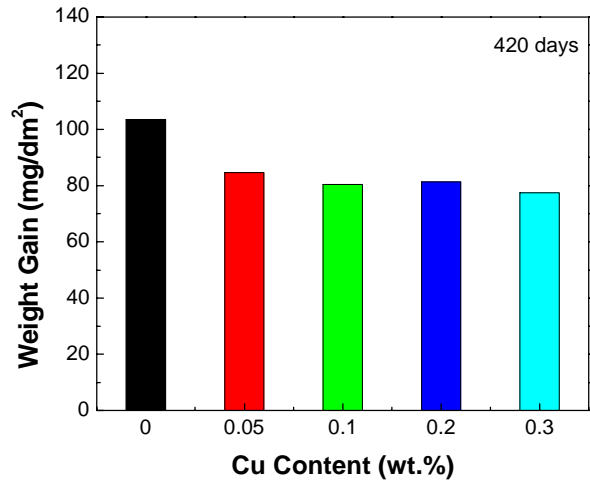
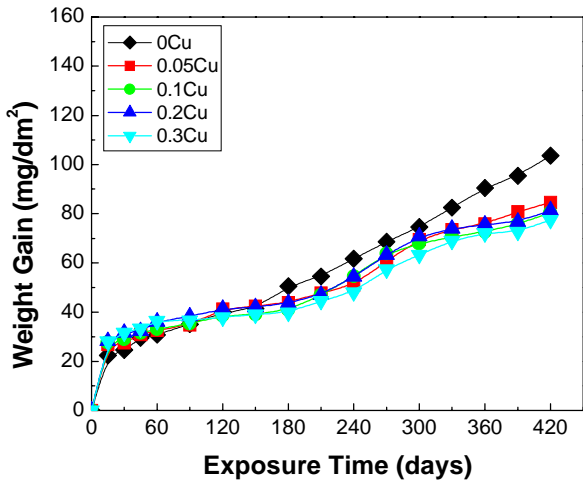


(a) G group alloy

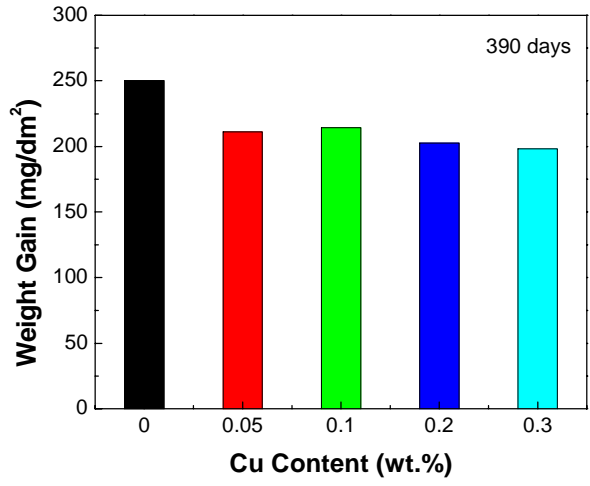
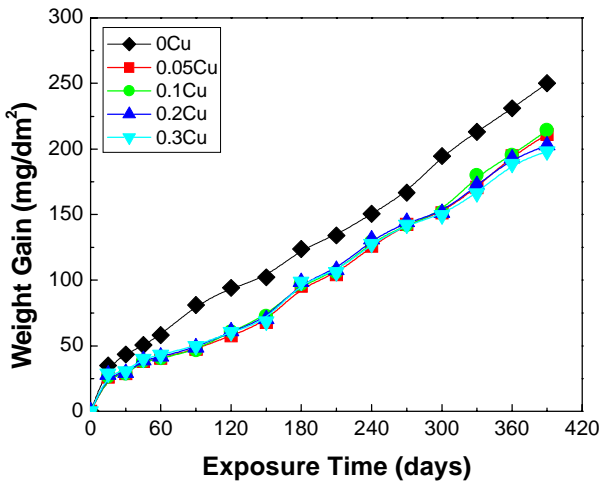


(b) H group alloy

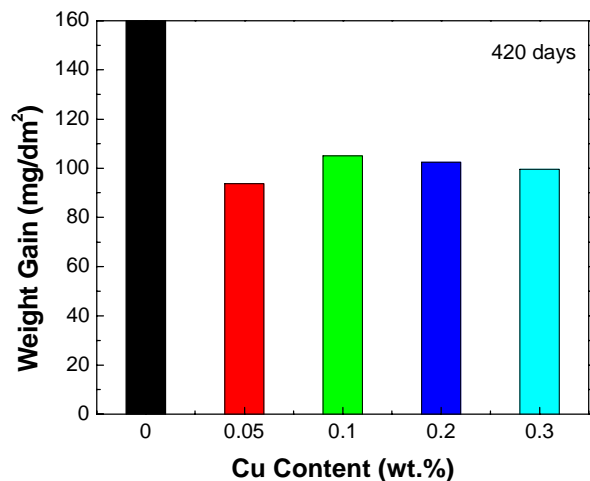
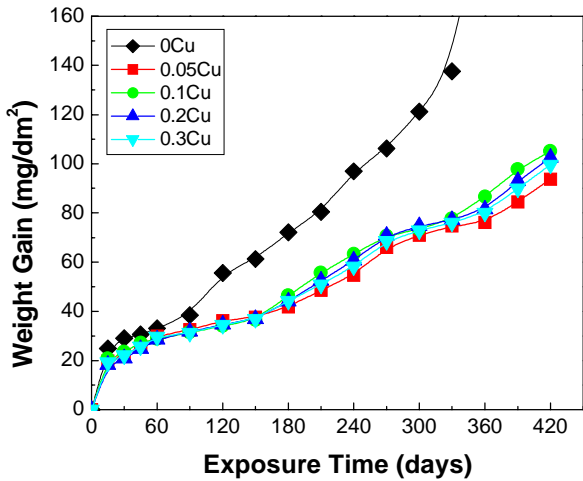
Fig. 2 TEM micrographs and EDX spectra on precipitates of Zr -based alloys after final annealing at 520 °C for 2.5 hr; (a) 0.1wt.% Cu, (b) 0.15 wt.% Cu



(a) Water

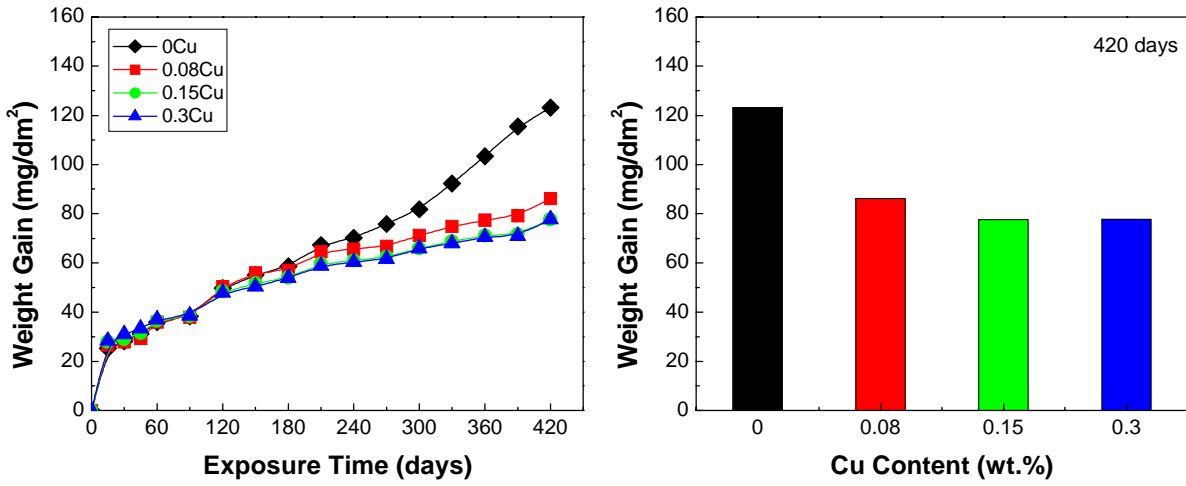


(b) Steam

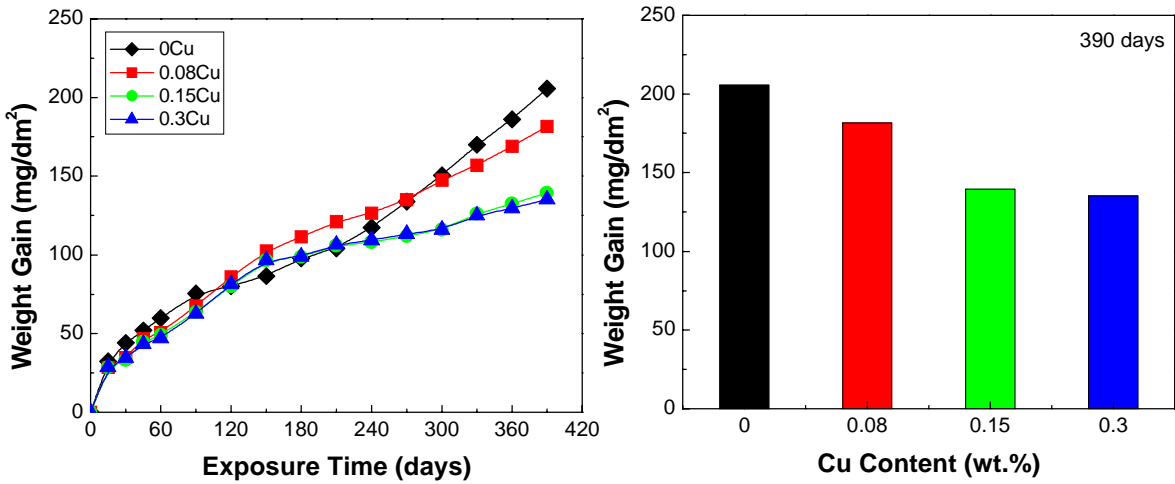


(c) 70 ppm Li

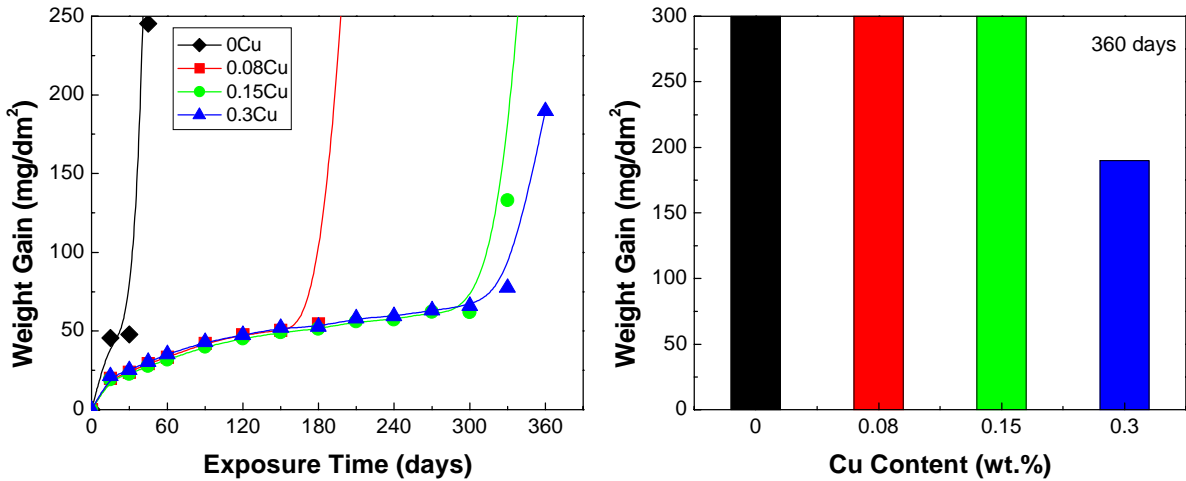
Fig. 3 Corrosion behavior of G group alloys in various conditions after final annealing at 470 °C for 2.5 hr



(a) Water

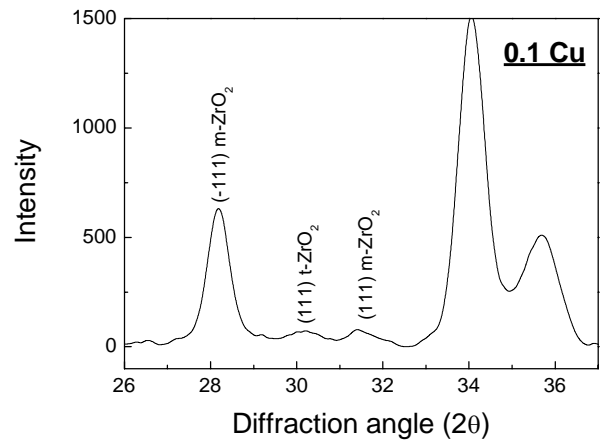
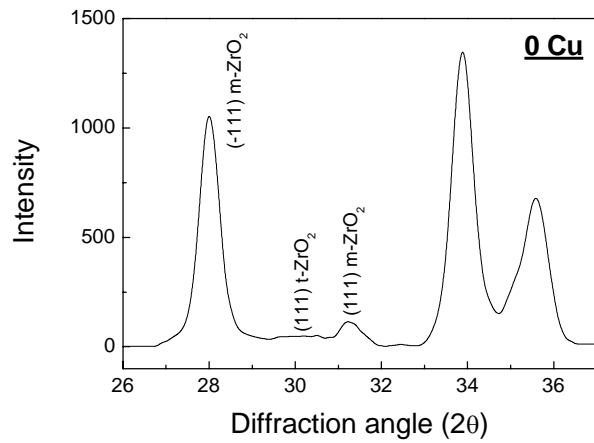


(b) Steam

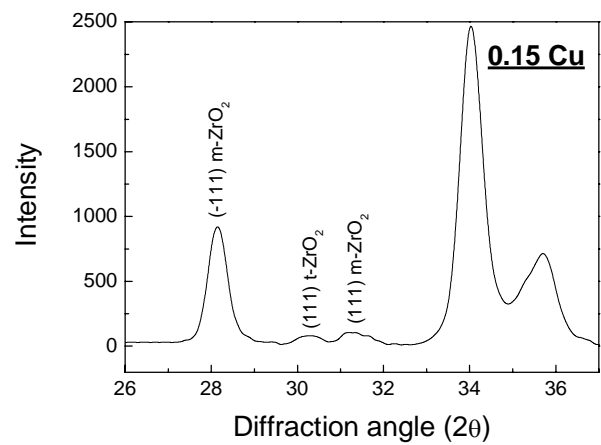
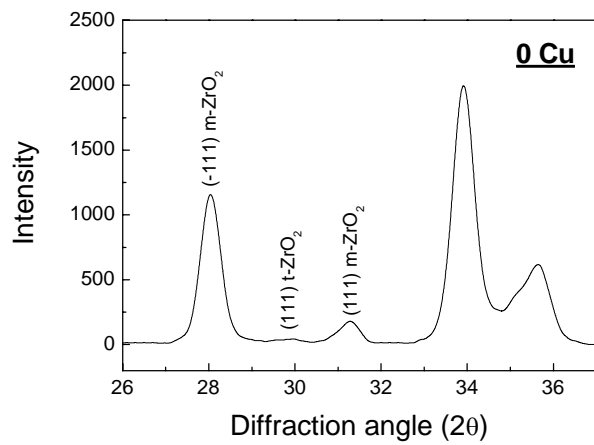


(c) 70 ppm Li

Fig. 4 Corrosion behavior of H group alloys in various conditions after final annealing at 470 °C for 2.5 hr



(a) G group alloys



(b) H group alloys

Fig. 5 X-ray diffraction pattern on zirconium oxide formed in 400 °C steam of Zr-based alloys (weight gain: 30mg/dm²)