

Zr합금에서 부식에 미치는 Sn첨가량과 최종열처리온도의 영향

Effects of Sn Contents and Final Annealing Temperatures on the Corrosion Characteristics of Zr Alloys

김영화, 위명용

충북대학교

청주시 흥덕구 개신동 산 48

백종혁, 정용환

한국원자력연구소

대전시 유성구 덕진동 150번지

요약

본 연구에서는 Zr-1.5Nb-xSn계 Zr합금에서의 Sn 첨가량에 따라 다르게 나타나는 부식특성을 알아보고자 Sn의 함량을 0.0-2.0wt.%로 변화시켰다. 또한 최종열처리 온도가 부식특성에 미치는 영향을 살펴보고자 최종열처리온도를 400-800°C에서 각각 2.5시간동안 열처리를 실시하였다. 부식시험 결과, 470, 570°C에서 최종열처리를 실시한 경우에는 Sn함량변화와 상관없이 거의 비슷한 무게증가량을 보였으나, 640°C에서는 Sn함량이 증가함에 따라 부식저항성이 향상되는 경향을 보였다. 이는 본 연구에 사용된 합금은 Nb이 고용도 이상 첨가한 합금으로써 640°C에서의 β -Zr상의 형성으로 인해 내식성이 저하되는 것으로 생각되어진다. 최종열처리온도에 따른 영향을 살펴본 결과, Zr-1.5Nb-xSn계 합금에서는 Sn함량이 증가함에 따라 Sn첨가가 격자뒤틀림을 유발시켜 재결정거동이 지연되었으며 재결정 완료후의 결정립성장도 억제됨이 관찰되었다. 이처럼 Sn첨가원소가 증가함에 따라 재결정이 늦어지고 결정립이 미세화되는 것은 Sn첨가에 의해 전위나 입계의 이동이 방해받기 때문으로 생각되어진다.

Abstract

The effects of Sn contents and final annealing treatments on the corrosion properties of Zr-1.5Nb-xSn (x= 0.0-2.0 wt.%) alloys were evaluated systematically. The final treatment of the alloys was carried out at the temperature range of 400 to 800°C for 2.5 hours. The final-treatment at 470°C and 570°C did not affect the corrosion properties with the variation of Sn contents. But the corrosion resistance of the specimens annealed at 640°C was inferior to the that at 470°C and 570°C and increased as the increase of Sn contents. This means that Zr-1.5Nb-xSn alloys, of which Nb content is higher than solubility limit, would form the β -Zr phase in the case of 640°C-final annealing. The crystallization and grain growth of Zr-1.5Nb-xSn alloy was retarded with the increase of Sn contents. because of the latic distortion caused by Sn addition, the Sn addition in Zr-1.5Nb-xSn alloys could affect the interference in the movement of dislocation and crystal interface.

1. 서론

Zr 합금은 지난 수 십 년동안 심각한 문제없이 원자력발전소의 핵연료 피복관 재료로 널리 사용되어 왔으나 최근들어 핵연료의 burn-up을 증가시키기 위하여 부식 저항성의 개선이 요구되었고 이는 기존의 핵연료 피복관 재료인 Zircaloy-4 합금이 PWR의 핵연료 재료로서 이용을 어렵게 하고 있다. 이와 같은 여러 가지 문제점을 해결하기 위하여 원전 선진국을 중심으로 새로운 피복관을 개발을 하고 있다. 미국의 Westinghouse사에서 개발한 ZIRLO(Zr1.0Nb1.0Sn0.1Fe)는 Zircaloy-4(Zr1.5Sn0.2Fe0.1Cr)에 Nb을 첨가하고 Sn함량을 줄인 합금이며¹⁾, 러시아에서도 기존 E110(Zr1.0Nb)과 함께 Sn과 Fe을 소량 첨가한 E635(Zr1.0Sn1.0Nb0.4Fe)피복관을 개발하여 노내시험을 진행 중에 있다²⁾. 일본의 Mitsubishi사에서는 Nb을 첨가하고 Sn의 첨가량을 줄인 MDA(Zr0.5Nb0.8Sn0.2Fe0.1Cr)피복관이 개발 중이다³⁾. 또한 프랑스에서는 러시아의 2원계 합금인 E110(Zr1.0Nb)합금에 산소의 양을 변화시킨 2원계 합금(Zr1.0Nb0.125O)을 개발하고 있다^{4,5)}. 이와 같이 현재 여러 나라에서 개발되고 있는 피복관들은 공통적으로 기존의 Zircaloy-4합금에서는 첨가되지 않았던 Nb을 0.1 wt. %에서부터 많게는 1.0 wt. % Nb을 첨가하거나, 소량의 Sn을 첨가하여 기계적 특성과 내식성 향상시키는 것으로 알려져 있다.

Zr 합금은 화학조성 및 열처리 공정에 따라 부식특성이나 기계적특성 등이 많이 변화하므로 핵연료 피복관용 Zr 합금의 특성을 최적화하기 위해서는 적절한 합금원소 첨가와 가공조건이 수립되어야 한다. Zircaloy계 합금에서 열처리특성을 변화시켰을 때 부식에 어떠한 영향을 미칠 것인가에 대해서는 지난 수년 동안 많은 연구가 진행되어 왔다^{6,7)}. 그러나 Nb이 첨가된 Zr 합금에 있어서 열처리특성이 변함에 따라 부식에 미치는 영향 및 부식기구가 정확하게 규명되지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 Nb이 고용도 이상으로 첨가된 3원계 합금인 Zr-1.5Nb-xSn에서 Sn첨가량이 부식특성에 미치는 영향을 알아보고, 최종열처리온도를 다르게 실시한 후 미세조직 변화가 부식특성에 어떠한 영향을 미치는지를 조사하여 High Nb합금에서의 합금설계에 필요한 가공조건을 기초자료를 구축하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 합금은 진공 아크용해로(Vacuum Arc Remelting)를 이용하여 300g의 button형태의 잉고트(ingot)로 제조하였다. 제조된 합금의 화학조성은 표 1과 같다. 불순물이 편석되거나 합금조성이 불균질하게 분포하는 것을 방지하기 위해 4회의 반복 용해를 실시하였다. 용해된 잉고트는 합금내의 조성을 균질화하기 위해서 β 영역인 1020°C에서 30분간 용체화 처리를 실시하였다. 이 때 고온에서의 과도한 산화를 방지하기 위하여 ingot는 두께 1 mm의 스테인레스 판재로 cladding하였으며 가열 후 바로 water quenching하였다. 이 시편을 580°C에서 15분간 예열한 뒤 압하율 60%로 열간 압연을 하였고 그 후 cladding재를 제거하고 냉간압연을 위한 응력제거 어닐링을 고진공 열처리로를 이용하여 580°C에서 3시간 동안 균질화 열처리를 실시하였다. 냉간압연은 1차 30%, 2차 30%, 3차 50%의 압연율로 실시한 후 냉간압연 조직의 응력완화를 위해 1차, 2차 압연 중간에 고 진공 열처리로를 이용하여 570°C에서 2시간 동안 열처리를 실시하였으며 2차 압연 후 400, 470, 510, 570, 640, 680, 740, 800°C에서 각각 2.5시간동안 최종열처리를 실시하였다.

부식특성을 평가하기 위하여 최종열처리를 수행한 판재형태의 합금을 15×25×1.0 mm 크기의 시편으로 가공하여 SiC 연마지로 2000번까지 연마한 후 부식 시편을 준비하였다. 부식 시험은 ASTM-G2⁸⁾절차에 따라 360℃ 물과 360℃ 70ppm LiOH 수용액 분위기에서 수행되었으며 시간에 따른 단위 면적당 무게증가의 변화를 측정하여 그 부식특성을 평가하였다. 각 합금의 미세 조직의 변화는 편광 광학현미경과 TEM을 이용하여 관찰하였다. 광학현미경관찰용 시편은 HF 10%, HNO₃ 45%, H₂O 45%의 용액에서 에칭 시킨 후 mounting하여 단면관찰을 실시하였다. 석출물 특성 관찰을 위한 TEM 시편은 약 70μm까지 기계적으로 연마한 후 ethanol (90%), perchloric acid (10%)의 혼합용액 내 -45℃의 온도에서 12 V의 전압을 걸고 jet - polishing을 이용하여 박막시편을 준비하였다. 석출물 화학적 성분분석은 TEM에 부착된 EDS(Energy dispersive X-ray spectroscopy)를 이용하여 분석하였다.

또한 열처리 온도에 따른 회복 및 재결정 과정과 미세구조의 변화를 조사하기 위하여 Knoop 미소경도계를 사용하여 경도측정을 실시하였다. 각각의 시편에 대해서 15회씩 측정하여 최대, 최소값을 제외한 나머지 값의 평균을 경도값으로 취하였다.

부식에 의해 모재표면에 형성된 산화막의 특성분석은 박막층정용 XRD (X-ray diffraction)분석으로 실시하였다. X-ray회절시험은 입사각을 2°로한 small angle X-ray분석을 실시한 후 tetragonal-ZrO₂ 상분율을 구하여 부식특성과 비교하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 Zr-1.5Nb-xSn계 합금에서의 Sn첨가량의 영향

1)부식특성

그림 2는 Zr-1.5Nb-xSn(x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 2.0wt.%)합금들을 가지고 최종 열처리를 470, 570, 640℃에서 2.5시간 실시한 합금들에 대하여 360℃ 물 분위기와 70ppm LiOH 분위기에서 부식 시험한 결과를 보여주고 있다. 그림 2의 (a)는 360℃ 물 분위기에서 105일간 부식 시험한 결과로 470℃ 마지막 열처리된 시편에 대하여 살펴보면 가장 낮은 무게증가량을 나타내고있으며 Sn첨가량에 따른 차이가 나타나지 않고 있다. 최종열처리 온도가 570℃인 경우에는 Sn첨가량이 증가할수록 무게증가량이 약간씩 감소됨이 관찰되었다. 640℃에서 마지막 열처리한 경우를 살펴보면 470, 570℃에서 최종열처리를 실시한 경우에 비해 큰 무게증가량을 나타냈으며, Sn 첨가량이 증가함에 따라 낮은 무게증가량을 나타내었다. 그림 2의 (b)는 360℃ 70ppm LiOH분위기에서 90일간 부식 시험한 결과로 물 분위기에서의 부식결과와 거의 유사한 거동을 보이고 있으며 LiOH분위기에서도 역시 최종열처리 온도가 640℃인 경우에서 Sn첨가량의 차이가 뚜렷이 관찰되었으며 다른 마지막 열처리온도인 470, 570℃에서 보다 무게증가량이 크게 증가함을 관찰할 수 있었다. 즉, 두 부식분위기 조건에서 부식거동을 살펴본 결과, 부식조건과 상관없이 최종열처리 온도가 470,570℃에서는 Sn첨가량의 차이가 거의 나타나지 않았으나 최종열처리 온도가 640℃인 경우에는 Sn첨가량이 증가함에 따라 낮은 무게증가량을 나타내었다.

핵연료 피복관 재료로 사용되는 Zr합금의 부식특성은 합금의 미세조직에 따라 다르게 나타난다. 이에 본 연구에서도 합금의 미세조직이 부식특성에 미치는 영향을 알아보기 위해

Zr-1.5Nb-xSn(x=0.0, 0.4, 1.0wt.%)합금들을 470, 570, 640°C에서 2.5시간 열처리를 실시한 후 미세조직을 TEM으로 관찰하였으며 그 결과는 그림 3와 같다. 미세조직 관찰결과 470°C에서는 가공조직이, 570°C에서는 작은 원형의 석출물들이 존재하는 부분재결정조직임을 확인 할 수 있었다. 그리고 640°C에서는 재결정조직을 가지며 원형의 석출물과 기다란 타원형의 큰 석출물들이 결정립 내부에 분포하고 있는 것이 관찰되었다. 이 기다란 석출물들을 EDS로 성분분석을 해본결과 β -Zr임을 확인할 수 있었다. 즉, Sn함량변화에 따른 조직의 큰 변화는 관찰되지 않았으나, 열처리 온도가 증가함에 따라서는 석출물의 형태가 작은 원형의 석출물에서 기다란 타원형의 석출물로 변화하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 첨가원소 중의 Nb함량의 영향으로 610°C이상에서의 상변화에 의해 석출물의 형태가 변화하고 이 석출물의 형태와 크기가 부식특성에 영향을 미치는 것으로 생각되어진다⁹⁾.

2) 부식특성에 미치는 산화막 구조의 영향

Zr합금에서의 산화막의 결정구조와 미세구조는 부식과 매우 밀접한 관계를 가지고 있기 때문에 많은 연구자들이 XRD와 TEM등을 이용하여 연구하였다¹⁰⁾. 일반적으로 Zr합금에서 산화과정 동안에 생성되는 산화막은 계면 부위에는 높은 압축 응력이 걸리고 외부로 갈수록 압축응력은 점차 인장응력으로 바뀐다. 즉 계면에서 초기에 생성되는 산화막에는 tetra-ZrO₂가 생성되는데 이는 산화막의 보호적인 성질을 갖게 하기 때문에 우수한 부식저항성을 가지고 있는 것으로 알려져 있으나 부식이 진행됨에 따라 tetra-ZrO₂가 비보호적인 mono-ZrO₂로 상 변화가 일어나면서 부식가속의 원인이 되는 것으로 알려져 있다.

본 실험에서는 Sn첨가량에 따른 산화막 결정구조를 알아보기 위해 부식조건이 360°C LiOH 분위기에서 동일 무게증가량(약 30mg/dm²)의 산화막 시편을 준비하여 XRD분석을 실시하였다. 최종 열처리 온도와 상관없이 합금조성이 Zr-1.5Nb합금에서 (101)tetra-ZrO₂ peak이 가장 작게 관찰되었으며 Sn의 첨가량이 증가함에 따라 (101)tetra-ZrO₂ peak이 약간씩 증가함이 관찰되었다. 이를 더 정량적으로 분석하기 위하여 (-111)와 (111)mono-ZrO₂에 대한 (101)tetra-ZrO₂의 상대분율을 계산하여 그림 4에 나타냈다. Zr-1.5Nb-1.0Sn합금이 보호적인 성질을 가지는 tetra-ZrO₂ 상 분율이 가장 높게 나타났으며, Zr-1.5Nb합금이 tetra-ZrO₂ 상 분율이 가장 낮게 관찰되었다. 여기서 tetra-ZrO₂ 상 분율이 높다는 것은 금속간 계면에는 높은 압축응력이 작용한다는 것으로 압축응력이 걸리는 산화막이 양이 많다는 의미로도 해석할 수 있다. 즉 산화막의 결정구조가 부식저항성과 밀접한 연관성을 가지는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 산화막 결정구조의 변화에 따른 부식특성에 차이는 산화막내에 존재하는 석출물 주위의 높은 압축응력을 이완시켜서 산화되는 석출물 주변부의 미세조직을 주상정에서 등축정의 구조로 상변화를 일으키기 때문에 부식저항성이 저하된다는 연구결과와 일치한다.

3.2 Zr-1.5Nb-xSn계 합금에서 최종열처리온도의 영향

1) 부식특성

그림 5은 Zr-1.5Nb-xSn(x=0.0, 0.4, 1.0, 2.0wt.%)합금의 마지막 열처리를 400, 470, 510,

570, 640, 680, 740, 800°C에서 2.5시간 실시한 후 360°C 물 분위기와 70ppm LiOH분위기에 서 각각 105일과 90일 부식 시험한 결과이다. 부식시험조건과 상관없이 마지막 열처리 온도가 400-600°C사이의 온도에서는 가장 우수한 부식저항성을 보였으며 합금간 차이는 거의 나타나지 않았다. 400°C-600°C사이 온도에서 우수한 내식성을 나타내는 결과는 α -Zr합금 내의 내부결함의 회복에 기인한 것으로 생각되어 진다. 즉, 가공조직 및 부분 재결정 조직을 갖는 재료의 부식특성은 저하되고 완전 재결정 조직을 갖는 재료의 부식저항성이 높은 것으로 보여진다. 이 결과는 재결정 조직을 갖는 재료의 내식성이 응력이완 조직을 갖는 재료의 내식성보다 우수하다는 연구와 잘 일치한다¹¹⁾. 610°C이상의 온도에서는 급격히 큰 무게증가량을 보였으며, Sn을 전혀 첨가하지 않은 Zr-1.5Nb합금이 큰 무게증가량을 나타내었다. 그리고 Sn첨가량이 증가함에 따라 부식저항성이 향상되는 경향을 보였다. 여기서 고온으로 갈수록 내식성이 저하되는 원인은 본 연구에 사용된 합금은 High Nb 합금으로 610°C이상의 온도에서는 β 영역에서 α + β 상의 상변화에 의해 β -Zr의 형성에 의한 것으로 생각된다. 즉, Nb를 첨가한 Zr합금의 부식특성은 β -Zr의 생성이 부식저항성을 감소시킨다는 연구결과와 잘 일치하며, β -Zr형성과 석출물의 크기와 분포가 부식저항성에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

2) 경도변화 및 미세 조직 관찰(재결정 거동)

그림 6은 Zr-1.5Nb-xSn(x=0.0, 0.4, 1.0, 2.0wt.%)합금의 열처리온도에 따른 경도 변화를 보여주고 있다. 상온에서 400°C까지는 가공상태 초기의 경도값을 거의 유지하는 회복단계, 450°C에서 경도의 연화현상이 시작되어 회복과 재결정이 진행됨을 알 수 있으며, 약 570°C 근처에서 경도의 연화현상이 완료됨에 따라 완전 재결정이 이루어진 것을 알 수 있다. 이와 같이 Zr-1.5Nb-xSn(x=0.0, 0.4, 1.0, 2.0wt.%)합금은 일반적인 합금의 재결정 거동을 따르고 있음을 알 수 있었다. 또한 Sn의 함량이 증가할수록 초기 경도값이 높게 나타나고 있는데 이는 Sn의 첨가에 의한 고용강화에 의하여 냉간 가공 중 내부에 높은 응력장이 형성되어 초기 경도값이 높게 나타나는 것으로 보여진다. 여기서 Sn의 함량이 증가할수록 재결정이 지연되는 것을 관찰 할 수 있는데 이는 Sn 원소가 Zr합금 내에 치환형 고용체로서 존재하여 Zr-1.5Nb-xSn(x=0.0, 0.4, 1.0, 2.0wt.%) 합금에 격자 뒤틀림을 유발하여 냉간 가공시에 전위나 공공의 이동을 방해하게 되는데 이는 결과적으로 재결정의 핵생성을 위한 활성화에너지를 상승시켜 재결정을 지연시키는 것으로 생각되어진다. 또한 본 연구에 사용된 합금은 Nb가 고용도 이상으로 첨가되어 석출물이 형성되고 이로 인한 석출경화효과도 기인한 것으로 사료된다.

그림 7는 Zr-1.5Nb-xSn(x=0.0, 0.4, 1.0, 2.0wt.%)합금의 열처리 온도에 따른 미세 조직을 광학현미경(OM)으로 관찰한 결과이다. 상온에서부터 약 470°C까지는 각 합금에서 동일하게 가공조직이 그대로 보이고 있으며 온도에 따른 조직의 변화는 거의 관찰되지 않았다. 그러나 510°C 이상에서는 Sn의 첨가량에 따라 결정립의 크기가 다르게 나타남을 확인할 수 있었다. 재결정 이후에 결정립 성장의 과정에서 Sn함량이 증가할수록 결정립이 미세해졌는데 이는 Zr 기지 내에 Sn입자의 고용량이 증가할수록 결정립 성장이 억제되기 때문이다. 또한 온도에 따른 미세조직 변화 위에서 언급한 경도변화와 매우 잘 일치하는 경향을 보이고 있다.

그림 8는 Zr-1.5Nb-xSn(x=0.4, 1.0wt.%)합금을 470, 570, 640, 740°C에서 2.5시간 열처리

한 후 미세 조직과 석출물을 TEM으로 관찰한 결과이다. Sn첨가량에 따른 미세 조직변화는 거의 관찰되지 않았으나, 열처리온도에 따른 미세 조직변화와 석출물의 형태나 크기의 차이는 확연히 관찰되었다. 470, 570°C에서는 미세 조직 차이를 거의 관찰할 수 없었으나, 640, 740°C에서는 석출물의 형태가 다르게 나타났다. 즉, 470°C에서는 가공조직으로 거의 석출물의 관찰되지 않았다. 그러나 570°C에서는 작은 원형의 석출물들이 분포함을 관찰하였고 640°C에서는 원형과 기다란 석출물들이 불균일하게 분포함을 관찰하였다. 740°C에서는 기다란 큰 석출물들이 분포함을 알 수 있었다. 이렇게 석출물의 형태와 분포가 다르게 나타나는 이유는 약 590°C에 β 영역에서 $\alpha+\beta$ 상으로 상 변태하는 편정 반응이 일어나는 영역으로 상 변화에 의해 석출물의 형태가 다르게 나타나는 것으로 생각되어지며 이 상 변화에 형성된 β -Zr이 부식저항성에 영향을 미치는 것으로 생각되어진다¹³⁾.

4.결 론

Zr-1.5Nb-xSn계 합금에서 Sn 첨가량과 최종 열처리 온도가 부식특성에 미치는 영향에 대해 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 360°C 물 분위기와 360°C 70ppm LiOH 수용액 분위기에서의 부식실험결과, 부식분위기와 상관없이 Sn함량이 증가할수록 내식성이 우수한 것으로 나타났다.
- 2) 360°C 70ppm LiOH 수용액 분위기에서 형성된 산화막의 특성을 분석해본 결과 Sn의 함량이 증가할수록 산화막의 보호적인 성질을 가지고 내식성에 기여한다는 tetra-ZrO₂분율이 크게 나타났다.
- 3) Zr-1.5Nb-xSn계 합금에 대해 최종열처리온도에 따라 경도 및 미세조직 변화를 살펴본 결과 전형적인 회복, 재결정, 결정립 성장의 거동을 보였으며, Sn의 첨가량이 증가할수록 재결정이 지연됨을 확인할 수 있었다.
- 4) Zr-1.5Nb-xSn계 합금에 대해 최종 열처리 온도에 따른 TEM관찰결과 610°C이상의 온도에서 β -Zr이 생성됨이 확인되었고, 이 β -Zr의 형성이 부식저항성을 저하시키는데 기여하는 것으로 생각되어진다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- 1) G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour and E. Robert, ASTM STP, 1023 (1989) 227.
- 2) A. V. NiKulina, Y. K. Bilashvili, P. P. Markelov, M. M. Peregud, V. A. Koterekhov, A. F. Lositsky, N. Y. Kuzmenko, Y. P. Shevnin, V. K. Shamardin, G. P. Kobylansky, A. E. Novoselov, ASTM STP 1295 (1996) 785.
- 3) T. Isobe and Y. Matsuo, ASTM STP 1132 (1991) 346.
- 4) D. Charquet, R. Hahn, E. Oritieb, International Topical Meeting on LWR fuel Performance, Avignon, France, Apr. (1991) 21.
- 5) J. P. Mardon, D. Charquet and J. Senvat, ASTM STP, 1354 (1998) 15.
- 6) P. Rudling, H. Pettersson, H. Andersson and T. Thorvaldsson, ASTM STP 1023 (1989) 213
- 7) J. H. Schemel, D. Charquet, ASTM STP 1023 (1989) 141
- 8) ASTM-G2, Standard Test Method for Corrosion Testing of Products of Zirconium Hafnium and Their Alloys in Water at 680. For in Steam at 750. F.
- 9) Y. H. Jeong, Korean J. Mater. Res., 6 (1996) 585.
- 10) H. J. Beie, A. Mitwalsky, F. Garzarolli, H. Ruhmann and H. J. Sell, ASTM STP 1245, (1994) 615.
- 11) J. H. Schemel, Zirconium alloy fuel clad tubing engineering guide Sandvik Special Metals, Kennewick, WA. (1989).

Table 1. Chemical composition of Zr-based alloys (wt.%)

Alloy	Nominal Composition	Analyzed Composition
Zr-1.5Nb-xSn	Zr-1.5Nb	0.0Sn
		0.2Sn
		0.4Sn
		0.6Sn
		0.8Sn
		1.0Sn
		1.5Sn
		2.0Sn

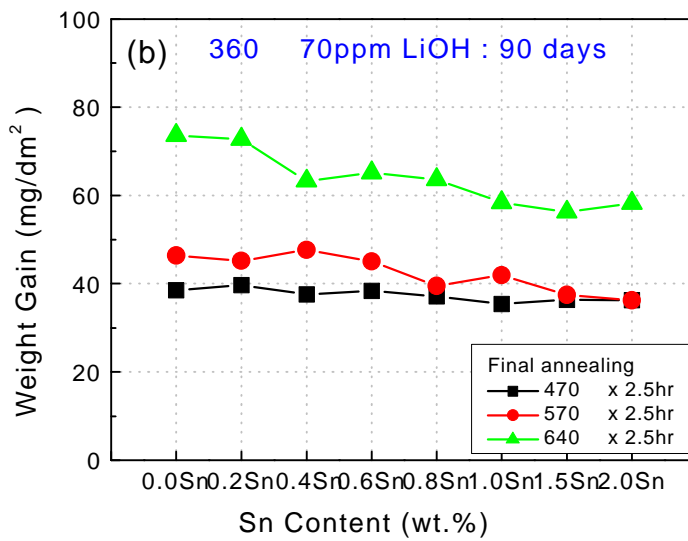
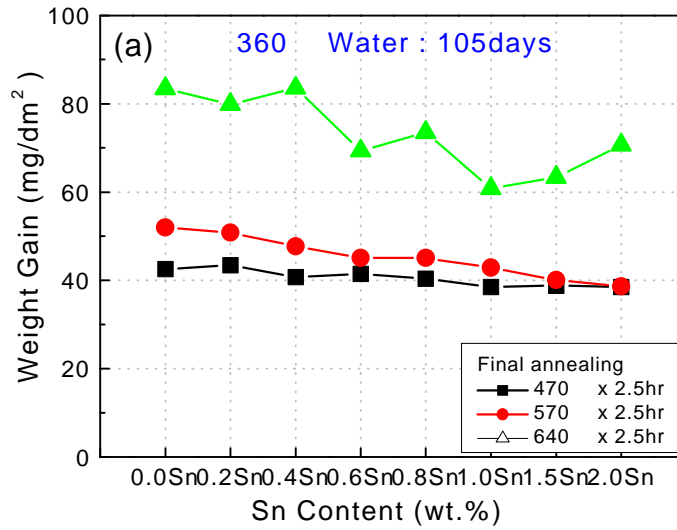


Fig. 2 Corrosion behaviors of the Zr-based alloy ; a) 360 in Water, b) 360 in 70ppm LiOH

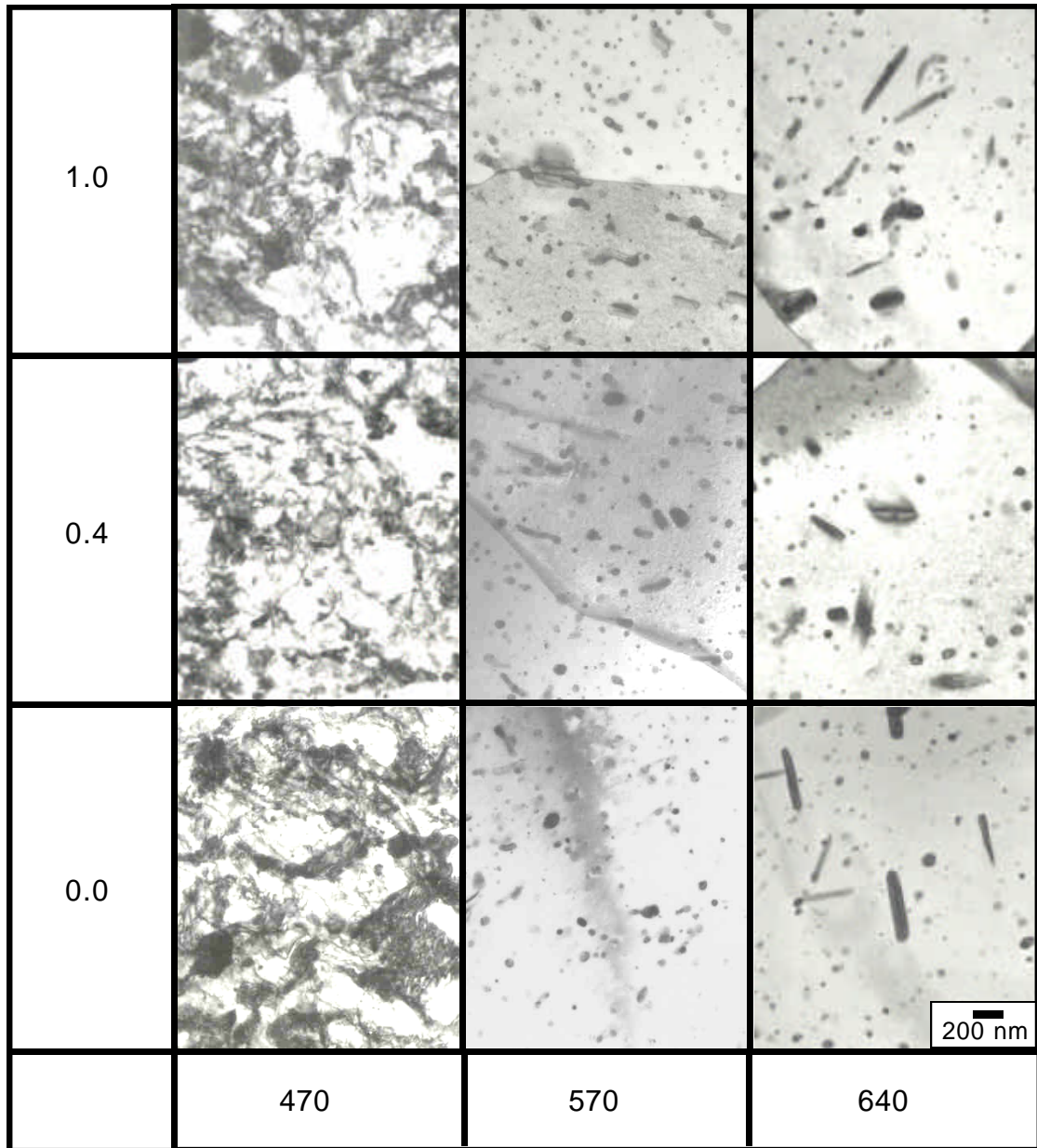


Fig. 3 TEM micrographs of the Zr-1.5Nb-xSn alloys with the annealing temperature

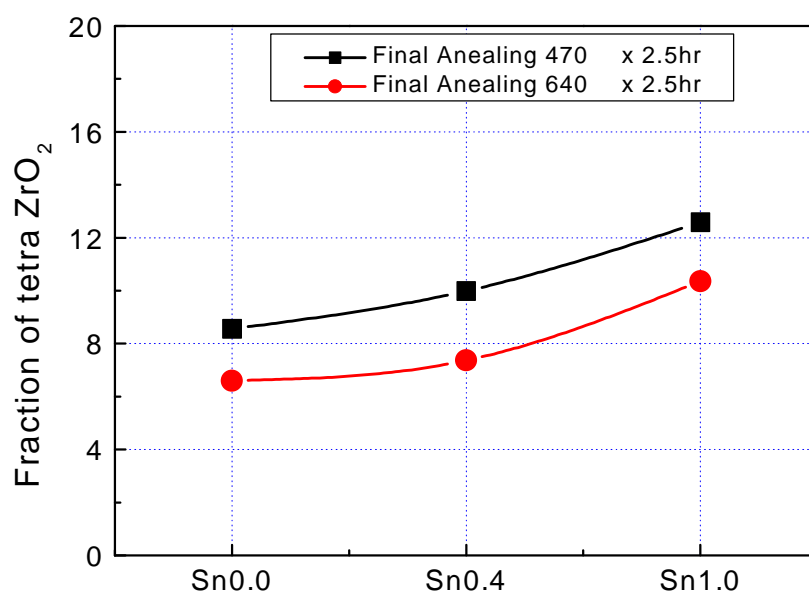


Fig. 4 Fraction of tetragonal ZrO₂ in the oxide of equal weight gain (30mg/dm²)

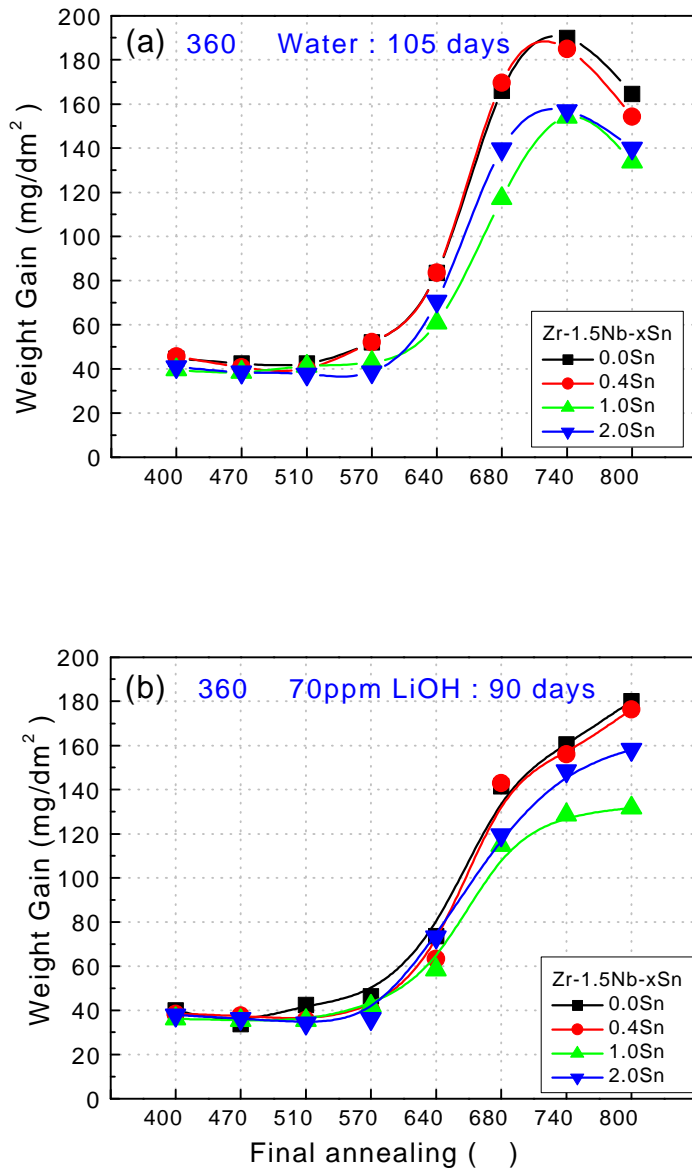


Fig. 5 Corrosion behaviors of the Zr-based alloy; a) 360 °C in Water, b) 360 °C in 70ppm LiOH

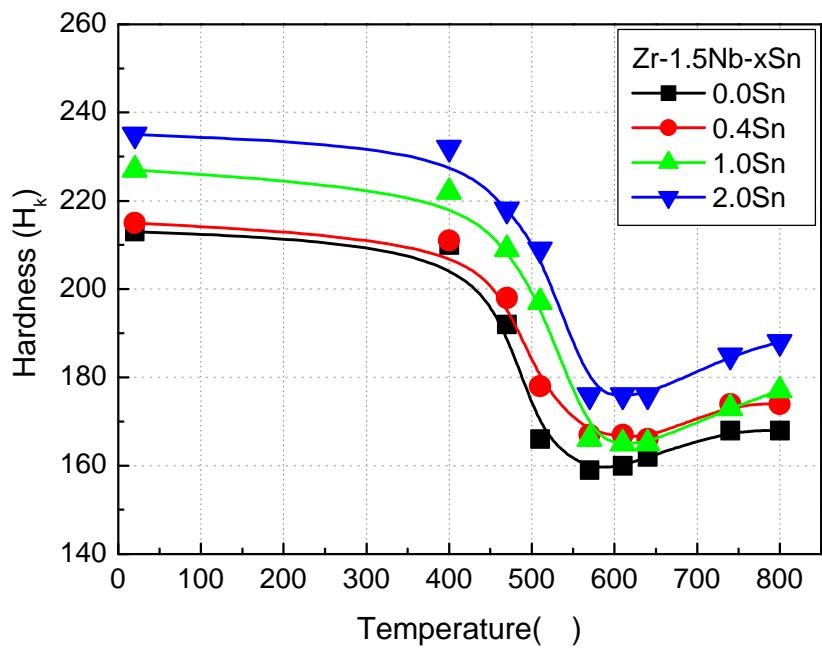


Fig. 6 Recrystallization behaviors of Zr-1.5Nb-xSn alloys

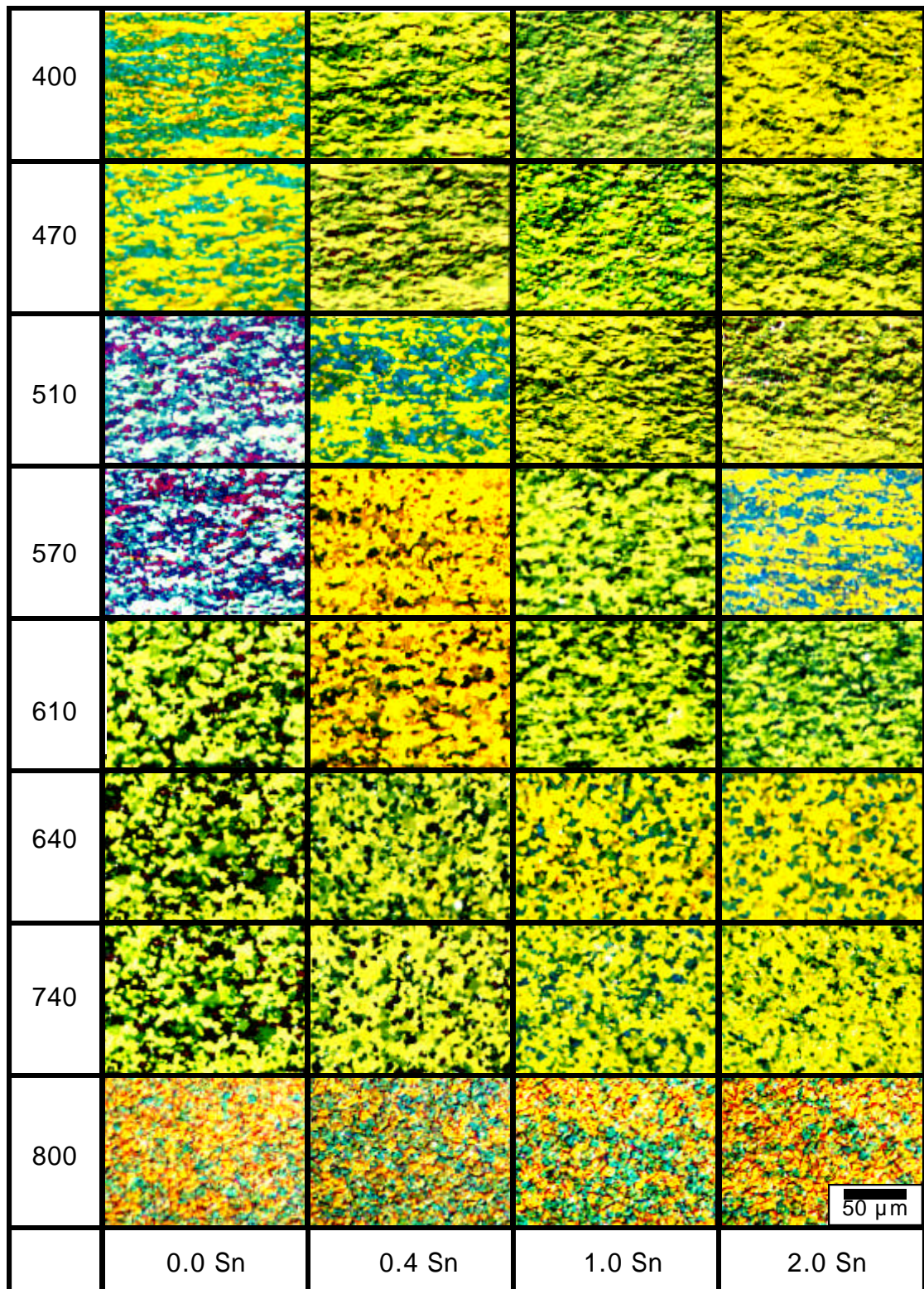


Fig. 7 Microstructures of the Zr-based alloys with the annealing temperatures

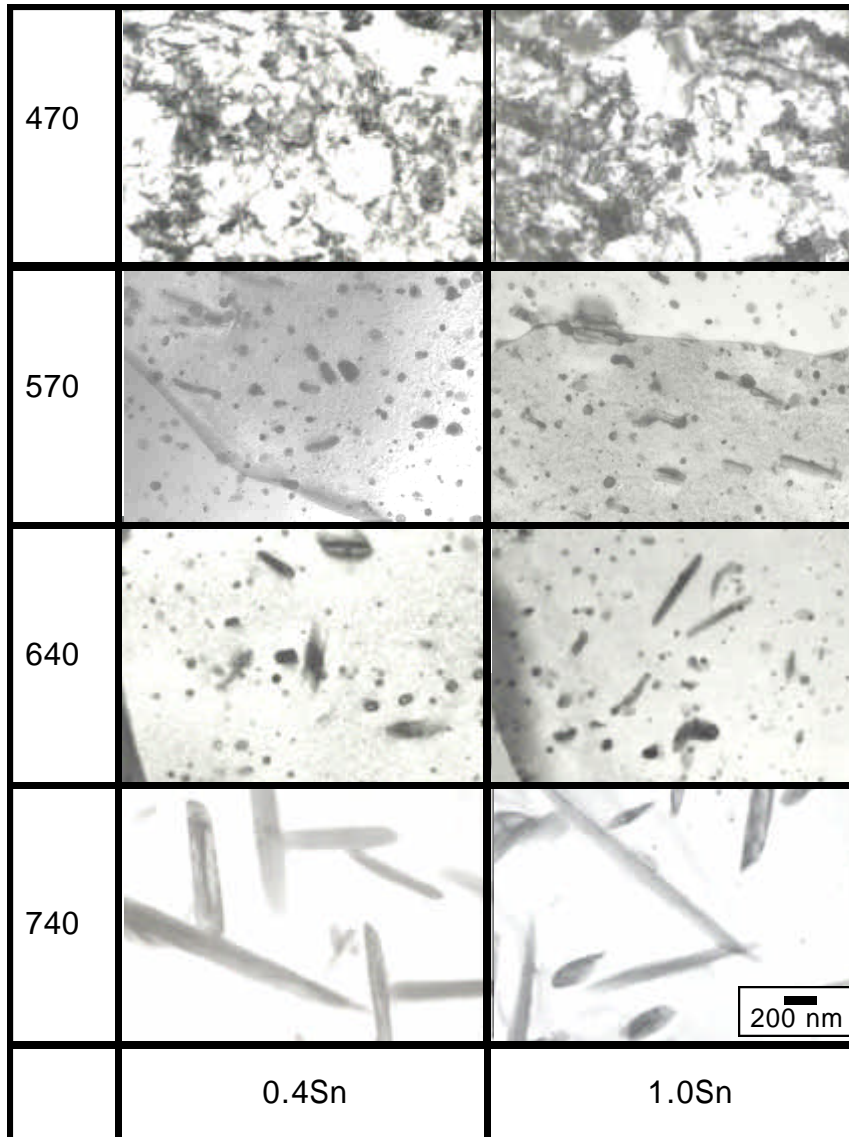


Fig. 8 TEM micrographs of the Zr-1.5Nb-xSn alloys with the annealing temperature