

Zr-xNb 합금의 산화막 Impedance 특성

Oxide Impedance Characteristics of the Zr-xNb Alloys

박상윤, 최병권, 정용환, 정연호

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

초 록

Zr-xNb 합금의 열처리 및 Nb함량에 따른 고온고압 수용액 조건에서 장기간 일어나는 부식 특성과 산화막 임피던스 특성간의 상관성을 조사하기 위하여 고온고압 부식시험과 초기 부식 산화막에 대한 상온 임피던스 실험을 수행하였다. 판재 시편을 β -quenching 시킨 후 570°C에서 500 시간 열처리하여 $\alpha+\beta_{Nb}$ 상을 형성시킨 시편과 $\alpha+\beta_{Zr}$ 상을 형성시킨 시편을 사용하였다. 부식초기의 무게 증가량이 30 mg/dm² 근처에서 시편을 채취하여 황산염 수용액에서 상온 임피던스 실험을 수행하였다. 측정된 임피던스 데이터를 해석하기 위하여 5 개씩의 병렬 및 직렬 RC circuit로 구성된 4종의 equivalent circuit을 만들었다. 이를 통해 Zr 산화막의 두께를 내층 및 외층으로 구분하여 측정할 수 있었고, 각 층의 전기저항을 계산하였다. Zr-xNb 합금은 열처리 및 Nb 함량에 따라 부식 특성이 크게 의존하였으며, β_{Nb} 상이 형성된 고농도 Nb가 첨가된 합금에서 내식성이 우수하였다.

Abstract

To elucidate the correlation between the oxide impedance and corrosion characteristics of the Zr-xNb alloys, the long term corrosion test in high temperature / high pressure aqueous solution and the impedance test in the room temperature sulfate solution were performed. β -quenched plate specimens were heat-treated at 570 °C for 500 hours to get the $\alpha+\beta_{Nb}$ phase and at 640°C for 10 hours to get the $\alpha+\beta_{Zr}$ phase. The impedance test was conducted in sulfate solution for the initial corrosion test specimen (WG \approx 30 mg/dm²). To evaluate the impedance data, 4 types of equivalent circuits were constructed by 5 parallel and serial RC elements. By using the equivalent circuit, the thickness of the inner and outer layers were calculated and the electric resistance of each layers were estimated. The corrosion behaviour of Zr-xNb alloys were quite different depending of the annealing condition and Nb-content. The corrosion resistance of the β_{Nb} phase contained high Nb alloys were excellent rather than β_{Zr} phase contained high Nb alloys. The electric resistance of the outer layer of β_{Nb} phase contained high Nb alloy was twice larger than that of β_{Zr} phase contained high Nb alloy, and in the case of outer layer 30% larger. So, the long term corrosion behaviors in high temperature could be estimated well by using the impedance test results.

1. 서론

Zr 합금은 고온에서 내 부식성 및 열전도도가 우수하고 중성자 흡수 단면적이 적은 특징이 있어 원자로의 핵연료 피복관 재료로 널리 사용되어 왔다. 특히 Zircaloy-4 합금은 그 동안 핵연료 피복관 재료로써 큰 문제없이 사용되어 왔다. 그러나 원자로의 방출연소도 및 열효율을 향상시키기 위한 고연소도 운전, 장주기 운전 및 냉각재 온도 상승운전과 1 차 계통 방사선량 감소를 위한 고 pH 운전 등으로 이하여 원자로 운전 조건이 점점 가혹해지고 있는 추세이다. 이와 같은 가혹한 환경에서 기존 Zircaloy-4 피복관은 가속부식이 발생되어 더 이상 핵연료 피복관으로써 사용할 수 없게 되었다. 그래서 Zr 합금의 내식성을 향상시키기 위한 연구가 많이 수행되어왔으며, ZIRLO, MDA, M5 및 E635 등과 같은 Nb 첨가 합금에 대한 연구가 많이 수행되어 왔다[1-5].

그리고 Zr 합금에서 Nb 첨가의 영향을 파악하기 위해서 Zr-xNb 이원계 합금에 대한 연구가 진행되었는데, 대부분 Zr-2.5Nb 합금에 대한 부식거동과 미세조직의 상관관계에 대한 연구가 주로 수행되어왔다[6-13]. Urbanic 등[6, 7]은 Nb이 결정입내에 과포화되어 있고 β_{Zr} (~20wt.% Nb)이 형성된 경우는 내식성이 감소하며, 반면에 β_{Nb} (~90wt.% Nb)이 형성된 경우는 증가한다고 보고하였다. 또한 최근에 Jeong[14] 등은 Nb가 첨가된 2원계 합금의 미세조직과 부식 거동에 미치는 영향에 대한 체계적인 연구를 수행하였다. 그러나 이상의 연구들은 모재합금의 금속학적인 측면에서 집중 연구되었고, 고온 분위기에서 형성된 산화막의 전기적인 특성에 대한 연구는 거의 없었다. 그런데 Zr 합금의 부식반응은 산화막을 통한 산소이온이나 전자의 이동이 율속지배 단계이며, 이 특성은 산화막의 전기적 저항이나 capacitance 특성에 따라 크게 좌우된다. 그러므로 본 연구에서는 β_{Zr} 상이나 β_{Nb} 이 형성되는 열처리 조건에서 Zr-xNb 이원계 합금을 제조하여 고온고압 분위기에서 부식산화막을 제조하여 이 산화막의 전기적 특성을 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) 방법으로 평가하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 시편 및 부식산화막 제조

본 연구에서는 β_{Zr} 상 및 β_{Nb} 이 형성된 Zr-xNb 2원계 합금을 제작하여 사용하였는데, Nb 함량은 0.2 및 1.5wt.%를 선택하여 다음과 같은 방법으로 합금을 제조하였다. 먼저 VAR(vacuum arc remelting) 방법으로 200 g 의 button 형태로 제조하였으며, 용해는 불순물의 편석이나 합금조성의 불균질한 분포를 방지하기 위하

여 5회 반복 실시하였다. 제조된 주괴는 합금 조성의 균질화를 위하여 1020°C에서 30분 동안 용체화 처리를 실시한 후 수냉하였다. 균질화 처리된 시편은 1회의 열간 압연과 3회의 냉간 압연 및 650°C 열처리를 통하여 두께 1 mm의 판재를 제조하였다. 이렇게 제조된 판재의 Nb 석출물을 조절하고 판재 제조 중에 실시한 열처리의 효과를 없애기 위해서 의 기 위해서 1020°C에서 20분 동안 다시 용체화 처리를 한 후 수냉하였으며, β_{Nb} 및 β_{Zr} 을 얻기 위하여 Fig.1 과 같이 570°C에서 500 시간 및 640°C에서 10 시간 열처리하였다.

이렇게 제조된 판재의 부식특성을 평가하기 위하여 10 × 20 × 1 mm 크기로 절단하여 SiC 연마지로 1200번 까지 연마후 HF(5%), HNO₃(45%) 및 H₂O(45%) 혼합용액에서 산세하여 시편을 준비하였다. 부식시험은 ASTM G2-81 절차에 의해 수행하였고, 360°C 수용액(18.9MPa) 상태에서 부식시험을 수행하였으며, 무게 증가량이 30 mg/dm²일 때 시편을 채취하여 EIS를 측정하였다.

2.2 EIS 측정

EIS 측정을 위한 장비는 Zahner사 제품 IM5d를 사용하였다. AC 신호의 진동수 측정 구간은 1 mHz ~ 1 MHz 였으며 open circuit potential(OCP) 및 cathodic/anodic DC potential에서 측정하였다. 기준전극은 Hg/Hg₂Cl₂, KCl(Sat'd)/0.1M KCl을 사용하였고 보조전극은 백금전극을 사용하였다. EIS 측정을 위한 시편은 0.2 wt.%(ZrO₂) 및 1.5 wt.% Nb 이 첨가된 시편을 사용하였으며 후자의 경우는 최종열처리를 변화시켜 β_{Nb} (N15) 및 β_{Zr} (Z15)을 형성시킨 시편을 사용하였다. EIS 측정을 위한 시험 cell은 EG&G PAR 사의 flat cell을 사용하였다. 실험시 사용한 전해질은 Junsei 사 제품 GR급 시약을 사용하여 0.05M H₂SO₄와 0.1M K₂SO₄의 혼합용액을 사용하였는데, Ultrapure Water System 사 제품 Nanopure MD4744로 정제된 물(저항이 18 M Ω -cm 이상인 초순수)을 사용하여 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Equivalent Circuit Model

Fig.2(a)는 본 실험에서 얻은 전형적인 실험데이터와 가장일반적인 등가회로인 Randle circuit에 의한 모델을 비교해 놓은 Bode plot이다. 이 그림에서 측정된 임피던스의 절대값은 10 mHz ~ 1 MHz 영역에서 거의 일직선을 따라 변화하였으므로

모델과 잘 맞는 것처럼 보인다. 그런데 위상(phase)은 실험치와 이론치가 맞지 않는다. 그러므로 본 실험에서 사용한 Zr 산화막은 Fig.2(b)와 같은 Randle circuit으로 설명할 수 없음을 알 수 있다.

그런데 저항과 콘덴서가 직렬로 연결된 AC 회로에 $E = E_0 \cos(\omega t)$ 인 교류 전압이 가해졌을 때 얻어지는 전류는 다음과 같은 식으로 표시된다[15].

$$I_s = \frac{E_0}{\sqrt{R^2 + \left(\frac{1}{\omega C}\right)^2}} \cos\left(\omega t + \tan^{-1}\left\{\frac{1}{R\omega C}\right\}\right) \dots\dots\dots(1)$$

그러므로 가해진 전압 E와 측정된 전류 I 간의 위상차이는 다음과 같은 식으로 표시된다.

$$\phi_s = \tan^{-1}\left\{\frac{1}{R\omega C}\right\} \dots\dots\dots(2)$$

유사한 방법으로 저항과 콘덴서가 병렬로 연결된 AC 회로에 대해 가해진 교류 전압과 측정된 전류간의 위상차는 다음과 같은 식으로 구해진다.

$$\phi_p = \tan^{-1}\{R\omega C\} \dots\dots\dots(3)$$

(2)식과 (3)식을 비교해보면 위상차, Ψ 가 진동수 ω 의 증가에 따라 반대의 경향을 보임을 알 수 있다. 즉 직렬연결에서는 ω 의 값이 증가함에 따라 위상차가 감소하고 병렬연결에서는 증가하게 된다. 이런 관점에서 볼 때 Fig.2(a)에서 위상차에 대한 실험치와 이론치가 맞지 않는 문제를 여러 개의 병렬 및 직렬 RC 회로가 연결된 복잡한 모델을 도입함으로써 해결할 수 있다.

Fig.3(a) 및 (b)는 이와 같은 방법으로 5 쌍의 병렬 및 직렬 RC 회로를 연결하여 만든 등가회로와 이 모델에 의해 iteration하여 얻은 이론적 커브 및 실험 데이터인데 실험치와 이론치가 잘 일치하고 있다. 낮은 ω 에서 형성된 피크인 p_1 은 병렬연결인 $(R_1C_3)_p$ 에 의해 ω 증가에 따라 위상차가 증가하다가 직렬연결인 $(R_2C_3)_s$ 에 의해 다시 감소하는 효과가 나타나는 것이다. 실험 데이터에 의하면 이와 같은 피크가 5 개 형성되어 있으며 ω 가 매우 큰 영역에서 나타난 피크는 $(R_8C_{11})_p$ 및 $(R_{10}C_{11})_s$ 의 조합에 의해 형성된 것이다. 여기서 1 MHz 근처에서 위상차가 90° 이상의 값을 갖는 것은 inductance에 의한 영향으로 판단되며 여기서는 고려하지 않았다.

3.2 산화막 임피던스 특성

그런데 Fig.3(a) 모델에는 cell 특성이 고려되지 않은 모델이다. 실제 cell에서는 전류가 전해질을 통과한 후 산화막을 통해 흐르고 결국 산화막 내부까지 전류가 흐르게 된다. 그러므로 용액저항과 산화막에 대한 RC 회로를 직렬로 연결할 필요가 있다. 또한 전해질과 작업전극사이에 존재하는 얇은 층의 산화막은 형상이 평행판

콘덴서와 동일하게 취급될 수 있다. Maxwell 식에 의하면 평행판 콘덴서 주위를 흐르는 전류는 다음과 같이 표시될 수 있다[15].

$$\text{curl } \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \dots\dots\dots(4)$$

(4) 식에서 오른쪽 첫째 항은 전도전류이며 두 번째 항은 변위 전류이다. Fig.4(a)는 이와 같은 특성을 잘 나타내기 위해서 Fig.3(a)의 등가회로를 변형시킨 것이다. 여기서 R_{11} 은 전해질 저항을 나타내고, 점선 안의 성분들은 Faradic current 즉 전도전류와 관련된 항이며, C_{10} 은 변위 전류(displacement current)와 관련된 항이다. Fig.4(b)는 이 등가회로를 가지고 iteration하여 얻은 커브와 실험 데이터를 나타낸 그림이다. 여기서 변위 전류와 관련된 항인 C_t 는 10 kHz 이상의 고진동수에서 측정된 capacitance이며 이와 같은 고진동수에서는 산화막 표면에 기공이 존재할 지라도 전류가 산화막을 뚫고 들어가지 못하므로 산화막 전체의 두께를 계산하는데 사용될 수 있다.

이상적인 평행판 콘덴서에서 임피던스와 두께, t 사이의 관계식은 다음과 같이 표시된다[16].

$$Z = \frac{t}{2\pi f \epsilon \epsilon_0 A} \dots\dots\dots(5)$$

여기서 f = 진동수

A = 표면적

ϵ_0 = absolute dielectric constant, 8.86×10^{-12} F/m

ϵ = relative dielectric constant of ZrO_2

그런데 콘덴서의 경우 임피던스는 $Z = 1/(2\pi fC)$ 로 표시되기 때문에 (5)식에 대입하면 콘덴서의 두께를 다음 식과 같이 계산할 수 있다.

$$t = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{C} \dots\dots\dots(6)$$

(6)식에서 t 의 단위는 nm이며 C 의 단위는 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 이다. 또 ZrO_2 에 대한 ϵ 의 값은 13 ~ 22 사이의 값을 갖는다[16]. 이와 같이 capacitance와 두께 사이에는 반비례의 관계가 있기 때문에 EIS spectrum과 등가회로의 성분을 분석하여 ZrO_2 산화막의 C_t 값을 구하면 산화막 전체의 두께를 계산할 수 있다.

Zr 합금 표면에 형성되는 산화막은 불침투성의 내층과 다공성의 외층으로 이루어져 있으므로 외층을 통과한 전류는 내층으로 흐르게 되므로 이 현상을 모사하기 위한 등가회로를 Fig.5(a)에 나타내었다. 여기서 일점 쇄선으로 표시한 I_p 는 외층의 다공성 막을 통해 흐르는 전류를, 점선으로 표시된 I_f' 는 불침투성 막을 통해 흐르는 전도전류를 그리고 C_6 는 내층의 변위와 관련된 항이다. 이렇게 구해진 C_6 값을 이용하여 불침투성 막인 내층의 두께를 계산할 수 있다. Fig.5(b)는 이렇게

구성된 등가회로에 의해 iteration 한 결과와 실험 데이터를 나타낸 그림이다. Fig.3, 4 및 5에 나타난 fitting 결과는 서로 비슷하나 의미는 매우 다르다. 즉 Fig.5에서는 산화막의 내층의 두께를 Fig.4에서는 전체 산화막의 두께를 계산할 수 있는 반면 Fig.3에서는 이러한 물리적 상수들을 도출할 수 없다.

그런데 대부분의 전기 화학계에서 평행판 콘덴서 대신에 constant phase element(CPE)를 사용하는 경우 실험결과와 잘 일치한다고 알려져 있으므로 Faraday-impedance 에 포함된 capacitance 대신에 CPE를 도입함으로써 보다 좋은 모델을 얻을 수 있다. 또한 내층도 완전 불침투성 막이 아니기 때문에 내층에서 전기전도도가 거리에 따라서 지수적으로 감소한다고 가정하면 C_6 는 Young-surface capacitance를 도입할 수 있다. Fig.6은 이와 같은 방법으로 구한 등가회로를 이용하여 iteration 하여 얻은 fitting curve를 나타낸 그림인데, 실험치와 이론치가 잘 일치하고 있다. 이와 같은 일련의 해석 방법은 산화막이 단일 층이거나, 여러 층의 다공성 막과 불침투성 막으로 구성된 경우라도 쉽게 적용할 수 있는 모델이다.

3.3 산화막 두께 및 저항

Fig.4(a) 및 (b)에 나타난 바와 같이 콘덴서 C_{10} 은 $10^4 \sim 10^6$ Hz 이상의 고 진동수에서 얻어지는 값이다. 그런데 이와 같은 고 진수에서는 전기장이 산화막으로 침투하지 못하며 non-dissipative 특성을 갖는다. 그러므로 C_{10} 값을(6) 식에 대입하면 산화막 전체의 두께를 계산할 수 있다. 또한 Fig.5 및 Fig.6에서 구한 C_6 값을(6) 식에 대입하면 불침투성 막인 내층의 두께를 계산할 수 있다. 이와 같은 방법으로 부식 초기 무게 증가량이 $30 \text{ mg/dm}^2 (\approx 2 \mu\text{m})$ 인 시편을 가지고 Z02, Z15 및 N15 합금 표면에 형성된 산화막의 두께를 계산하였다. Table 1에 전체 산화막의 두께, 내층의 두께 및 이들의 차인 외층의 두께를 수록하였으며 Fig.7에 그래프로 나타내었다. 이 방법에 의해 구한 산화막의 두께는 무게 증가량으로 구한 값과 잘 일치하였다.

산화막 내/외층의 전기적 저항은 Fig.5 및 6의 등가회로에서 구할 수 있는 데, 내층의 저항은 R_1 이고 외층의 경우는 $R_7 + R_9$ 값이 된다. Table 2는 이와 같이 구한 산화막의 전기적 저항을 나타내고 있으며, 두께로 나눈 normalize된 값도 함께 수록하였다. Fig.8은 normalize 된 산화막 저항값을 그래프로 나타낸 것이다. 이 그래프에서 나타난 것과 같이 Z15 합금과 N15 합금은 동일한 성분의 합금일 지라도 산화막의 전기저항의 차이가 매우 큼을 알 수 있다. 즉 외층의 경우 Z15 산화막은 N15에 비해 전기적 저항이 50%이상 적으며, 내층의 경우도 30%정도 적었다. 이것은 기지조직 내에 β_{Zr} 이 형성된 Z15 합금은 β_{Nb} 이 형성된 N15합금에 비해 내식성이 매우 적은 현상과 일치하고 있다[17]. 즉 부식 초기 시편에 대한 산화막 임피

던스 특성 분석을 통해서 고온, 고압 조건의 장기 부식거동을 예측할 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

β_{Nb} 를 얻기 위해 570°C에서 열처리한 합금과 β_{Zr} 을 얻기 위해 640°C에서 열처리한 합금을 고온 고압의 물 분위기에서 산화시켜 얻은 부식 산화막에 대한 EIS 특성을 분석하였다. Zr 산화막 주위의 전도전류와 변위전류를 구별할 수 있는 등가회로를 구성하여 산화막 임피던스특성을 해석하여 산화막의 두께 및 전기적 저항을 얻으며, 계산된 산화막의 두께는 무게 증가량으로 구한 값과 잘 맞았다. β_{Nb} 를 얻기 위해 570°C에서 열처리한 시편에 형성된 산화막은 β_{Zr} 을 얻기 위해 640°C에서 열처리한 시편의 산화막에 비해 전기저항이 컸으며, 이와 같이 부식 초기시편의 전기저항 값을 이용하여 고온 고압 분위기의 장기부식특성을 예측할 수 있었다.

후 기

본 연구는 2002년도 과학기술부의 연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

Reference

1. G.P.Sabol, G.R.Kilp, M.G.Balfour and E.Roberts: Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023(1989)
2. S.Suzuki, K.Murakami, T.Takahashi: Proceedings of the 1994 International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, West Palm Beach, Florida, April 17-21 (1994) 352
3. J.P.Mardon, G.Garner, P.Beslu, D.Charquet and J.Senevat: Proceedings of the 1997 International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Portland, Oregon, March 2-6 (1997) 405
4. A.V.Nikulina, T.K.Bibilashvili, P.P.Markelov, M.M.Peregu, V.A.Koterekhov, A.F.Lositsky, N.Y.Kuzmenko, Y.P.Shevnin, V.K.Shamardin, G.P.Kobylyansky and A.E.Novoselov: Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295 (1996) 785
5. Y.M.Yeon, Y.H.Jeong and M.Y.Wey: Korean J. Mat. Research, 9 (1997) 772
6. V. F. Urbanic and R. W. Gilbert, IAEA Technical Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion of Zr-based Alloys for Water Reactor

- Environments, Portland, Oregon, Sept. 11-15, 1989, p. 262.
7. V. F. Urbanic and M. Griffith, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1354 (2000) 641.
 8. G. P. Sabol, R. J. Comstock, U. P. Nayak, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1354 (2000) 525.
 9. S. Banerjee, S. J. Vijayakar, R. Krishnan, J. Nucl. Mat., 62 (1976) 229.
 10. S. A. Aldridge and B. A. Chedle, J. Nucl. Mat., 42 (1972) 32.
 11. M. T. Javanovic, Y. Ma, R. L. Eadie, J. Nucl. Mat., 244(1997) 141.
 12. T. Isobe and Y. Matsuo, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1132 (1991) 346.
 13. D. Stewart. B. A. Hatt, J. A. Roberts, Brit. J. Appl. Phys., 16 (1965) 1081.
 14. Y.H.Jeong, K.O.Lee and H.G.Kim. J. Nucl. Mat., 302 (2002) 9.
 15. E.W.Purcell. "Electricity and Magnetism, Berkely Physics Course-Vol.2" McGraw-Hill, p279
 16. P.Baberis and A.Frichet. J. Nucl. Mat., 273 (1999)182
 17. Y.H. Jeong, H.G. Kim, and T.H. Kim, J. Nucl. Mat., will be published.

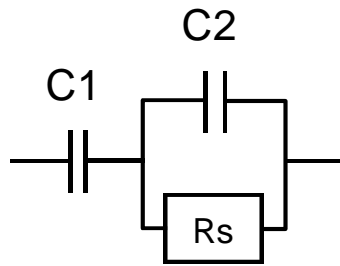
Table 1. Oxide thickness of Zr-xNb alloys calculated by Capacitance

Sample ID	Total Thickness (μm)*	Inner Layer (μm)**	Outer Layer (μm)**
Z02	1.94	0.94	1.00
Z15	2.04	1.04	1.00
N15	1.72	0.94	0.79

Table 2. Measured and normalized electric resistance of oxide on the Zr-xNb surface.

Sample ID	Inner Layer($\text{G}\Omega$)		Outer Layer($\text{G}\Omega$)	
	Measured	Normalized	Measured	Normalized
Z02	1.19	1.27	0.21	0.21
Z15	1.05	1.01	0.12	0.12
N15	1.29	1.39	0.23	0.29

a)



b)

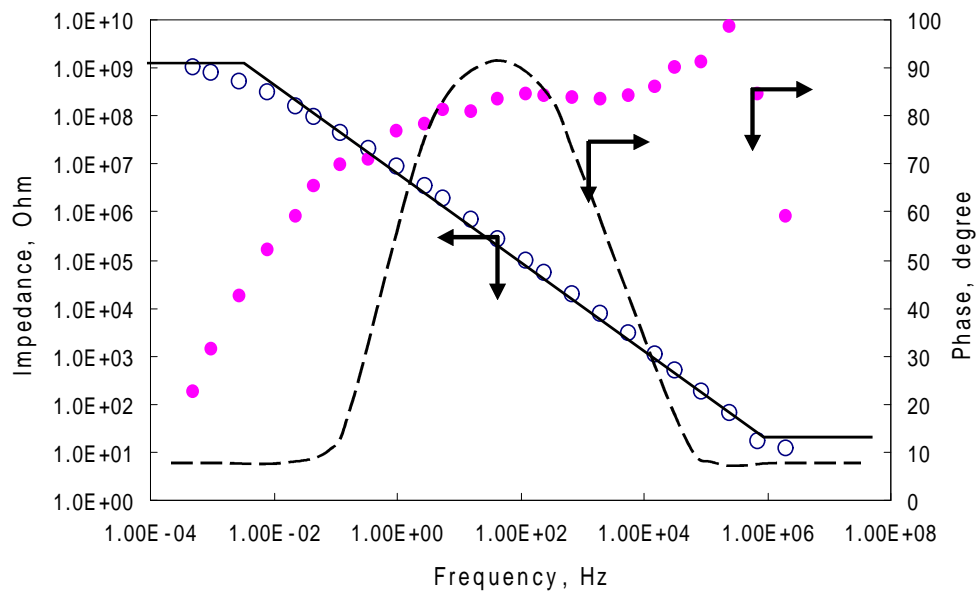
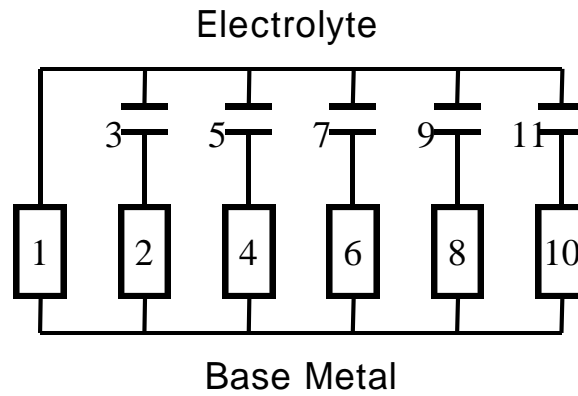


Fig.2 General equivalent circuit for the oxide layer (a), Bode plot for the experimental data (,) and curve fitting by the general equivalent circuit (——— , - - - -)(b).

a)



b)

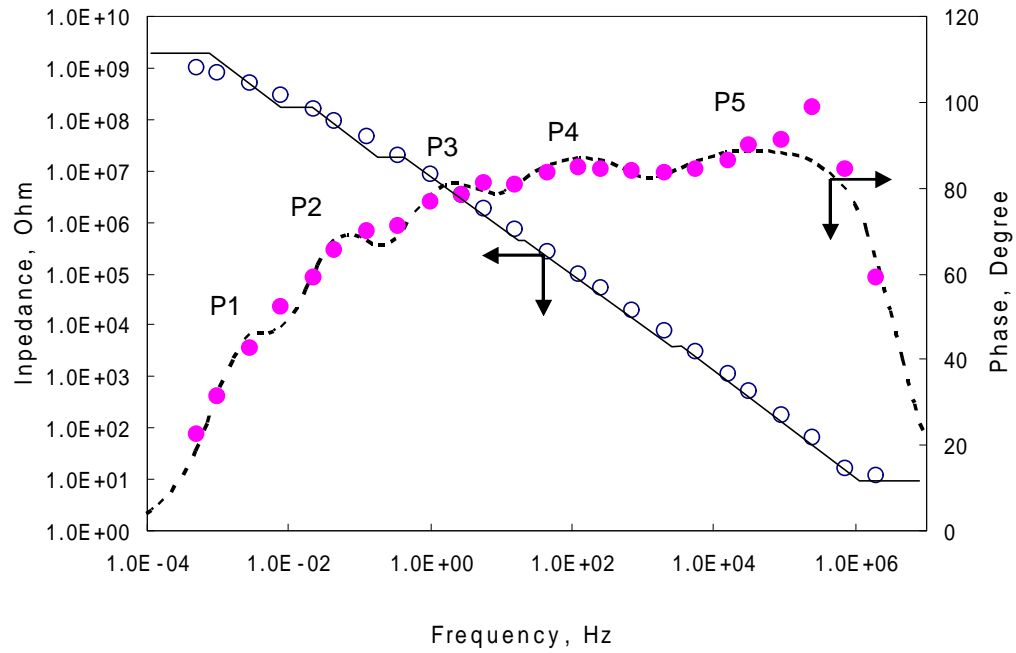
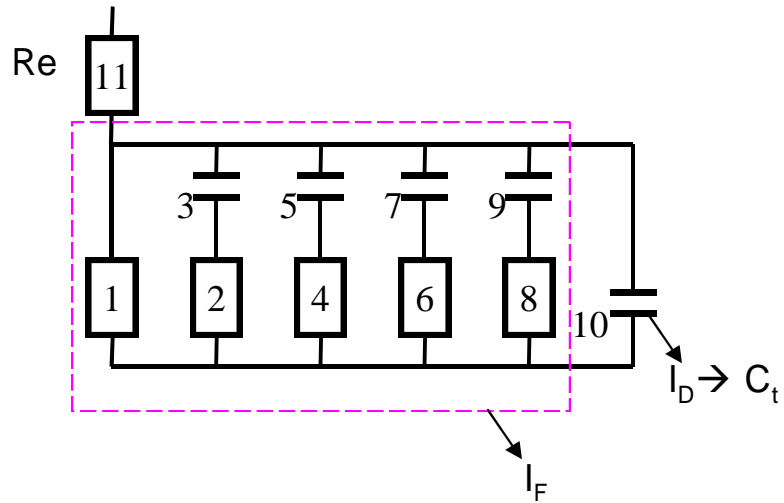


Fig.3 Equivalent circuit 1 (EC1) for the Zr oxide layer (a), Bode plot for the experimental data (,) and curve fitting by the EC1 (— , - - -)(b).

a)



b)

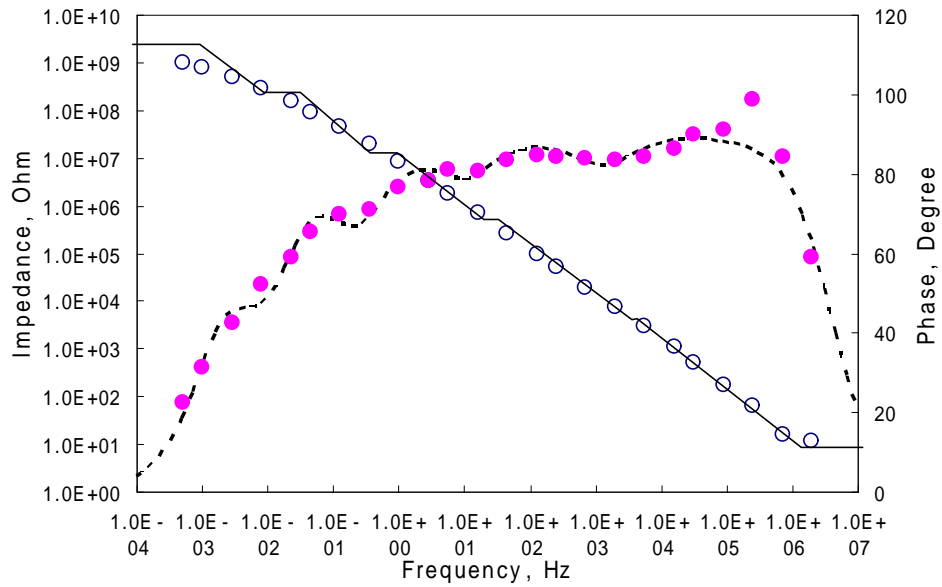


Fig.4 Equivalent circuit 2 (EC2) for the Zr oxide layer (a), Bode plot for the experimental data(,) and curve fitting by the EC2 (———, - - - -)(b).

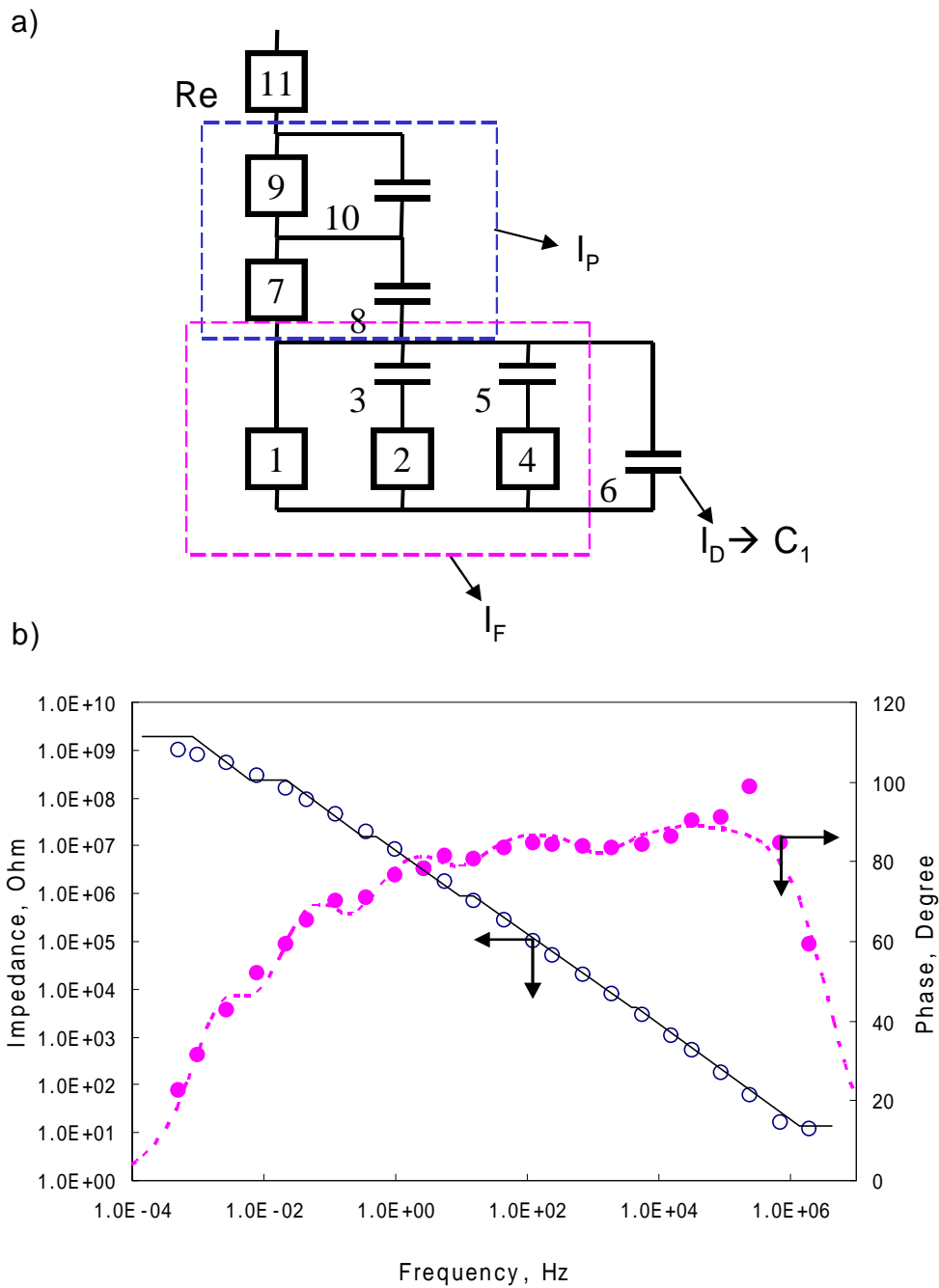


Fig.5 Equivalent circuit 3 (EC3) for the Zr oxide layer (a), Bode plot for the experimental data (,) and curve fitting by the EC3 (——— , - - - -)(b).

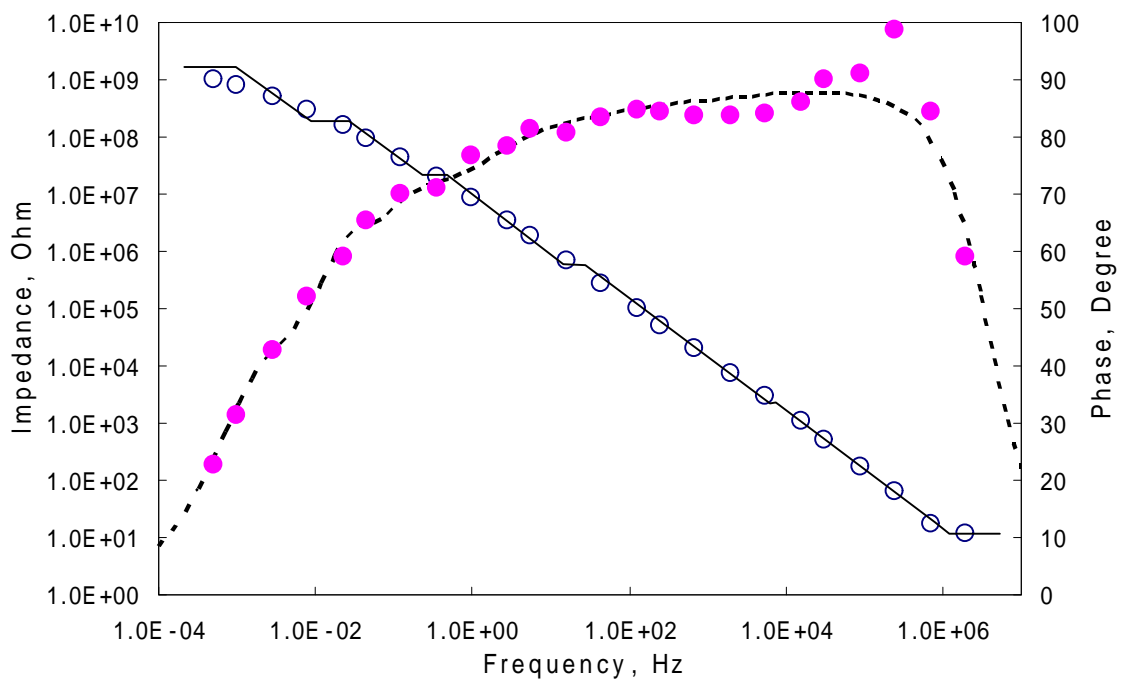


Fig.6 Bode plot for the experimental data(,) and curve fitting by the EC4 (———, - - - -).

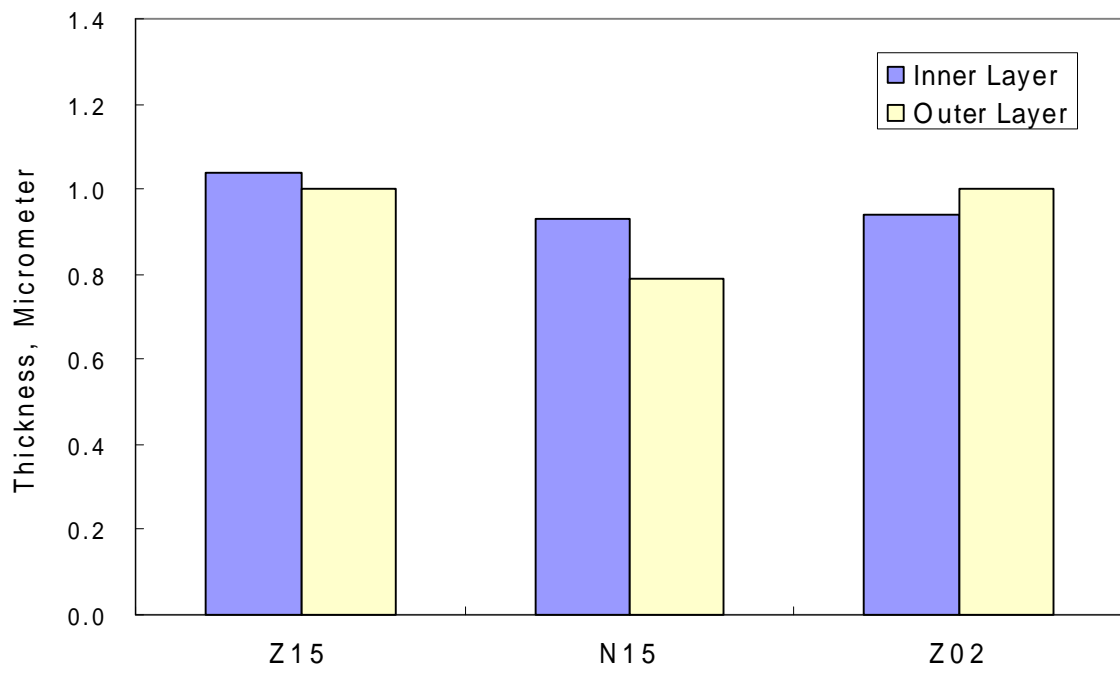


Fig.7 Comparison between inner and outer oxide layer thickness.

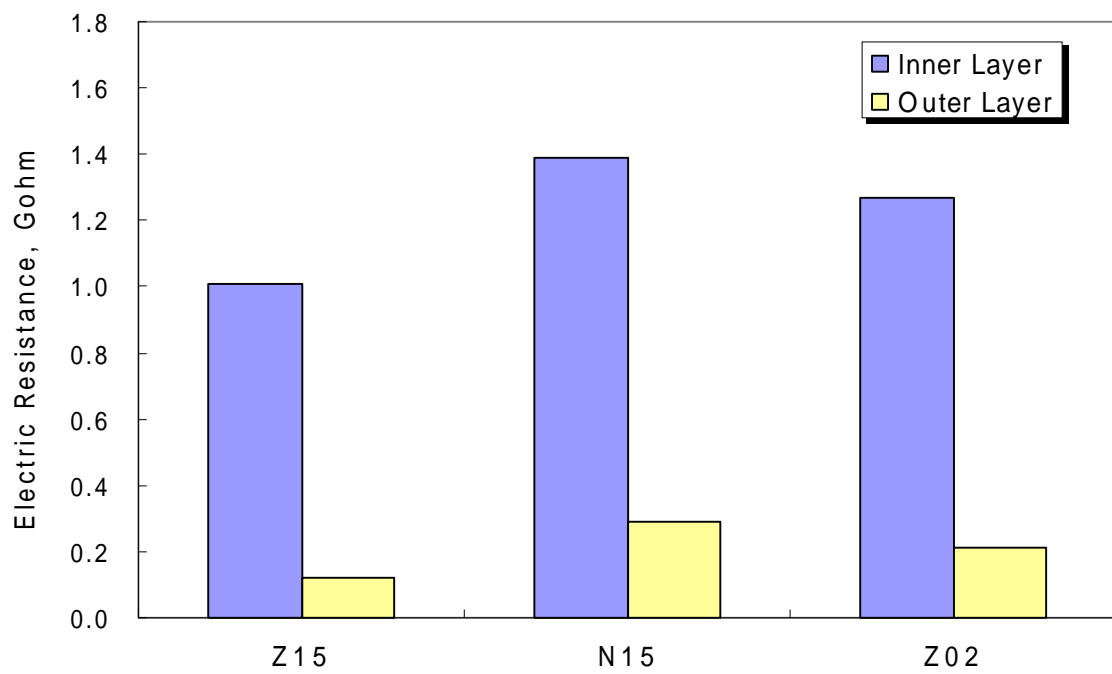


Fig. 8 Measured and normalized electric resistance of oxide on the Zr-xNb surface.