

Zr-xNb 2원계 합금의 부식특성에 미치는 Nb함량 및 시험온도의 영향 Effect of Test Temperature and Niobium on the Corrosion Characteristics of Zr-xNb Binary Alloys

김대중, 홍순익

충남대학교

대전광역시 유성구 궁동 220

이명호, 최병권, 정용환

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

본 연구는 Zr-xNb 2원계 합금의 부식특성에 미치는 Nb 함량과 시험온도의 영향을 조사하여 부식거동에서 Nb 고용도와 석출상의 역할을 체계적으로 조사하고자 하였다. 이를 위해 Zr-xNb(x:0.05~0.6wt%)계 합금 7종을 제조하여 360℃, 400℃, 500℃ 온도에서 부식시험을 실시하였다. 부식시험 결과 360℃, 400℃ 분위기에서는 0.2wt%Nb 이상의 합금에서 그리고 500℃ 수증기분위기에서는 0.3wt% 이상의 합금에서 우수한 내식성이 나타났다. 400℃ 분위기에서 1000시간동안 부식시험 한 0.2Nb, 0.3Nb 합금의 미세조직을 TEM을 이용하여 관찰한 결과 0.2Nb 합금에서는 석출물에 Nb이 관찰되지 않았고 0.3Nb 합금에서는 Nb를 포함한 석출물이 관찰되는 것으로 보아 0.2Nb가 완전고용영역임을 알 수가 있었다. 이는 Zr-Nb 2원계 상태도에서의 400℃의 고용영역과 일치하는 것으로 보인다. 이와 같은 결과로부터 부식특성은 Zr 기지내 Nb의 최대고용한도에 의해 크게 영향을 받는 것으로 사료된다.

Abstract

To investigate the effects of Nb solubility and of precipitates on the corrosion property of Zr-Nb binary alloy, corrosion behavior of 7 kinds of Zr-xNb (x = 0.05 ~0.60 in wt%) was evaluated at 360, 400 and 500℃. The results of corrosion tests indicated that Zr-0.2Nb alloy showed an excellent corrosion resistance at 360 and 400℃, and Zr-xNb alloys containing over than 0.3 wt% Nb revealed to be an excellent corrosion resistance at 500℃ in steam environment. The TEM images on the Zr-xNb (x = 0.2, 0.3) specimens corroded at 400℃ for 1000 hrs showed that the precipitates in Zr-0.2Nb alloy didn't contain the Nb component while those in Zr-0.3Nb had a Nb one. These results indicate that the solubility of Nb would be near 0.2 wt% in Zr-Nb binary alloy system. Based on these results, it could be concluded that the corrosion property of Zr-Nb alloy was intimately attributed to the maximum solubility limit of Nb in the Zr matrix.

1. 서론

Zr 합금은 중성자 흡수 단면적이 적고 우수한 기계적 특성과 내식성으로 인하여 원자력발전소의 핵연료 피복관 재료로 사용되어 왔다. Zircaloy-4 합금은 그 동안 핵연료 피복관 재료로서 커다란 문제없이 사용할 수 있었다. 그러나 현재 원자력 발전소의 가동조건은 기존의 핵연료피복관 재료인 Zircaloy-4 합금이 극복하기 어려운 상황으로 변화되고 있는 추세에 있으며 특히 부식특성에 많은 관심이 기울여지고 있다. 이에 Zr 합금의 내식성을 향상시키기 위한 많은 연구가 미국을 위시한 원전 선진국들에 의하여 이루어지고 있다. 현재 주로 연구개발되고 있는 새로운 핵연료 피복관용 Zr합금들은 주요 첨가원소로 Nb이 많이 사용되고 있다. 미국의 Westinghouse에서는 기존의 Zircaloy-4(Zr1.5Sn0.2Fe0.1Cr)와 러시아의 E110(Zr-1.0Nb)을 혼합한 형태인 ZIRLO(Zr1.0Nb1.0Sn0.1Fe)합금¹⁾을 개발하고 있고 러시아에서는 기존 Zr-1.0Nb(E110)합금과 함께 Sn과 Fe를 약간 첨가한 E635(Zr1.0Nb1.2Sn0.3Fe) 피복관²⁾을 개발하여 노내 시험중에 있다. 프랑스에서는 V를 첨가한 M4(Zr0.5Sn0.6Fe0.3V)를 개발하였으며 러시아에서 수십년 동안 사용되어 오던 1.0%Nb에 산소의 양을 변화시켜 제조공정을 개선한 M5(Zr-1.Nb-0.125O)라는 합금을 개발하고 있다.³⁾ 이들 신합금들은 공통적으로 Nb이 첨가되어 있으며 일부 2원계 합금은 이미 그 성능이 우수한 것으로 보고되고 있다. Zr합금에서 Nb첨가가 부식에 미치는 영향을 조사한 바에 의하면, Zr-Nb 2원계 합금에서 Nb량이 증가할수록 350°C에서는 내식성이 감소하나, 450°C 수증기 분위기에서는 0.8Nb에서 가장 좋은 내식성을 보이는 것으로 보고된 바 있다.⁴⁾ 일본의 Mitsubishi 실험결과에서는 Nb가 0.2wt% 이하로 첨가될 때 내식성이 매우 향상된다고 보고된 바 있다.⁵⁾ 또한 Nb은 고용도 전후로 부식특성이 매우 다르게 나타난다. 많은 연구자들이 Zr-Nb 2원계 합금의 고용도에 관한 연구결과 나와있지만 연구자들마다 다르게 보고되고 있는 실정이다. 일반적으로 Zr에 대한 Nb의 고용도는 Cox의 보고에 따르면 610°C에서 0.6 wt.%라고⁶⁾하였다.

이에 본 연구에서는 우수한 고연소도 핵연료 피복관 재료를 개발하는데 있어 합금설계를 위한 기초자료를 구축하기위해 부식시험 온도에 따른 Nb첨가량의 부식특성에 미치는 영향을 평가하고 온도별 정확한 고용한도와 산화막 특성에 미치는 영향을 명확히 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 Zr-xNb 2원계 합금 7종을 제조하였는데 시편의 합금조성은 표 1과 같다. 합금의 용해는 VAR(Vacuum Arc Remelting)방법으로 200g의 button형태의 Ingot으로 제조하였다. 1×10^{-4} torr의 진공상태에서 chamber 내에 Ar gas를 주입한 후 용해하였으며 불순물의 편석이나 합금조성의 불균질한 분포를 방지하기 위하여 5회 반복 실시 하였다. 제조된 ingot는 그림1에 나타난 바와같은 제조공정에 의하여 최종적으로 590°C에서 3시간동안 열처리를 실시하였다. 부식특성을 평가하기 위하여 Zr 합금 판재를 10×20×0.6 mm의 규격으로 절단하여 SiC 연마지로 1200번까지 연마한 후 아세톤 및 증류수에서 초음파세척을 하였다. 부식시편의 표면조건의 영향을 최소화하기 위하여 HF 10%, HNO₃ 30%, H₂SO₄ 30%, H₂O 30%의 용액에서 30초 동안 산세(pickling)하여 시편을 준비하였다. 부식시험은 mine autoclave를 이용하여 360, 400, 500°C 수증기분위기에서 mine autoclave를 이용하여 부식시험을 실시하였고 무게증가량을 측정하여 내식성을 평가하였다.

미세조직과 석출물의 분석은 JEOL사의 200kV용량을 가진 TEM으로 관찰하였다. TEM 관찰용 시편은 3mm지름의 disk형태로 제작하여 CH₃COOH(90%)+HClO₄(10%)의 혼합용액에서 액

체질소를 이용하여 액온을 -35°C 까지 낮춘 뒤 twin-jet polishing을 실시하였다. 관찰된 석출물의 성분은 TEM에 부착된 EDS를 이용하여 분석하였고, SAD pattern분석을 실시하였다. 또한 부식 시험중에 형성된 산화막의 특성을 분석하기 위해서 동일 무게증가량(30 mg/dm^2)을 갖는 Zr-0.05, 0.5wt%의 2종류 시편을 Synchrotron X-ray 회절시험을 통해 산화막 결정구조를 분석하였다. 이러한 방법으로 관찰된 Zr 합금 산화층의 tetragonal-ZrO₂의 상분율을 구하여 부식특성과 비교해 보았다. SEM은 산화막 단면과 저면 관찰에 이용하였는데, 단면관찰용 시편은 액화질소 분위기에서 충분히 냉각시킨 후 산화막/금속 계면방향에 대하여 수직인 면을 부러뜨리는 방법으로 준비하였고, 산화막 저면 관찰용 시편은 산화막/금속 계면 중에 금속부를 etching 액으로 녹여내는 방법으로 준비하였다. TEM으로 산화막/금속 계면의 단면 관찰을 하였는데, TEM 시료는 산화막이 형성된 부분을 서로 접합한 다음 산화막/금속 계면에 대해 수직 방향으로 $300\ \mu\text{m}$ 두께로 절단한 뒤 기계적인 방법으로 $20\sim 30\ \mu\text{m}$ 까지 연마 후, ion milling 하여 JEOL사의 200kV용량을 가진 TEM으로 관찰하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 부식 특성에 미치는 Nb의 영향

Zr-xNb 2원계 합금에서 부식시험 온도변화에 따른 Nb첨가량이 부식거동에 미치는 영향을 조사하고자 360, 400, 500 $^{\circ}\text{C}$ 분위기에서 mine autoclave를 이용하여 부식시험을 실시하였다. 그림 2는 Nb 첨가 2원계 합금에서 각 온도별 부식시험에서 시간에 따른 무게증가량을 나타낸 결과이다. 그림 2의 a)는 360 $^{\circ}\text{C}$ 물 분위기에서 부식시험 한 결과로써 시간이 경과함에 따라 Pure Zr과 0.05Nb 합금은 약 15일후 white oxide로 부식 가속되면서 spalling 되었고, 0.1Nb합금은 40일후 white oxide로 부식가속되면서 spalling되었고 0.2Nb 합금에서 가장 우수한 내식성이 나타났다. 그림 2의 b)는 400 $^{\circ}\text{C}$ 수증기 분위기에서 부식시험 한 결과로써 시간이 경과함에 따라 Pure Zr와 0.05Nb는 약 30시간에서 white oxide로 부식가속되어 spalling되었고 0.1Nb 합금에서는 100시간후 부식가속되어 spalling되는 것이 관찰되었다. 400 $^{\circ}\text{C}$ 수증기분위기에서도 360 $^{\circ}\text{C}$ 분위기에서와 같이 0.2Nb 합금에서 가장 우수한 내식성이 나타났다. 그림 2의 c)의 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 부식시험 결과 0.2Nb이하의 합금에서 약 10시간이내의 빠른 시간에서 white oxide로 부식가속이 일어났다. 그림 3은 각 온도별 Nb 함량변화에 따른 600시간후의 무게 증가량을 나타내었다. 360, 400 $^{\circ}\text{C}$ 분위기에서는 0.2Nb합금에서 가장 우수한 내식성이 나타났고 500 $^{\circ}\text{C}$ 분위기에서는 0.3Nb 합금에서 가장 우수한 내식성이 나타났다. 이러한 부식특성이 Zr기지내 Nb의 고용량과의 상관관계를 알아보기 위하여 400 $^{\circ}\text{C}$ 분위기에서 1000시간동안 부식시험 한 0.2Nb, 0.3Nb 합금의 미세조직을 TEM을 이용하여 관찰하였다. 그림 4는 0.2Nb 합금에서의 미세조직 관찰결과로써 미량의 석출물이 관찰되었는데, 석출물은 등근형상으로 존재하고 SAD pattern 분석결과 Orthohombic 구조의 Zr₃Fe 석출물인 것으로 관찰되었다. 그림 5는 0.3Nb 합금의 미세조직 관찰결과로써 EDS와 Pattern 분석결과 0.2Nb합금보다 많은 양의 등근 석출물이 관찰되었으며 EDS와 Pattern 분석결과 Nb를 포함하는 HCP구조의 Zr(Nb,Fe)₂석출물이 관찰되었다. 0.2Nb 합금에서는 석출물에 Nb이 관찰되지 않았고 0.3Nb 합금에서는 Nb를 포함한 석출물이 관찰되는 것으로 보아 0.2Nb가 완전고용영역임을 알 수 있었다. 그림 6은 각 온도별 Nb 함량변화에 따른 부식특성과 미세조직 관찰결과를 바탕으로 나타난 고용량과 Zr-Nb 상태도상에서의 고용량을 비교하기 위하여 상태도와 같이 도식화하였다. 360 $^{\circ}\text{C}$, 400 $^{\circ}\text{C}$ 분위기에서는 내식성이 우수한

0.2Nb에서 Nb이 완전 고용되고 500°C 분위기에서는 0.3Nb 합금에서 Nb가 완전 고용되는 것으로 보아 Zr-Nb 상태도와 고용영역이 일치하는 것으로 보인다. 이와 같은 결과로부터 부식특성에 미치는 요소는 Zr기내 Nb의 최대고용한도가 내식성에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

3.2 부식특성에 미치는 산화막 결정구조의 영향

XRD를 이용한 산화막의 결정구조 분석

Zr합금에서 산화막의 결정구조는 부식과 매우 밀접한 관계를 가지고 있으며 산화막내에 존재하는 monoclinic-ZrO₂ 와 tetragonal-ZrO₂의 존재가 부식에 많은 영향을 미친다고 보고되고 있다⁷⁾. 지르코늄 금속표면에서 부식초기에 형성된 산화막은 비정질의 비화학양론적(sub-stoichiometric)이며 비정질 산화층으로부터 생성된 결정핵이 미세등축정의 monoclinic-ZrO₂ 와 tetragonal-ZrO₂의 결정으로 변태한다. 비정질 상으로부터 준 안정상의 보호적인 성질을 갖는 tetragonal-ZrO₂가 시간이 지남에 따라 비보호적인 성질의 monoclinic-ZrO₂로 상변태가 일어나는데 이 상변태 과정은 무확산 쌍정변태로 계면에 미세한 균열이 야기됨으로써 부식가속의 원인이 된다고 하였다⁸⁾. 본 실험에서는 내식성에 차이가 나는 0.05wt%Nb 합금과 Zr-0.5wt%Nb 합금을 이용하여 400°C 수증기분위기에서 부식시험한 동일무게증가량을 갖는 시편에 대해 Synchrotron X-ray 회절시험을 실시하여 부식실험에 의해 생성된 산화막의 결정구조를 분석하였다. 이 때 표면근처와 금속/산화막 계면의 결정구조를 알아보기 위하여 입사각을 0.5°, 2°로 변화를 주어 관찰하였다. 그림 7는 두합금의 결정구조 측정결과인데 내식성이 나쁜 Zr-0.05wt%Nb 합금의 경우 (111) tetragonal-ZrO₂ peak의 intensity가 매우 낮게 나타났고 내식성이 우수한 Zr-0.5wt%Nb 합금에서는 (111) tetragonal-ZrO₂ peak의 intensity가 높게 관찰되었다. 이를 보다 정량화하기 위하여 (-111),(111) monoclinic-ZrO₂에 대한 (111)tetragonal-ZrO₂의 상대분율을 계산하고 400°C 분위기에서 부식시험한 무게증가량과 비교하여 그림 8에 나타내었다.

내식성이 우수한 Zr-0.5wt%Nb 합금의 tetragonal-ZrO₂의 분율은 증가하였고 또한 무게증가량도 감소하는 것으로 나타났다. 산화막 변화에 따른 부식특성의 차이는 tetragonal-ZrO₂에서 monoclinic-ZrO₂로 상변태가 일어나면서 이때 발생한 미세균열이 부식반응에 참여하는 산소이온의 확산을 용이하게 할수 있어 부식속도 증가의 원인이 되었다고 사료된다.

3.4 부식특성에 미치는 산화막 미세구조의 영향

SEM을 이용한 산화막의 구조분석

산화막이 형성되는 동안 산화막/금속계면에 산화막의 형성이 어떻게 진행되는지를 알아보기 위하여 SEM관찰을 하였다. 동일조건하에서 Nb 첨가량에 따른 산화막 형상의 변화를 관찰하기 위하여 동일 무게 증가량을 가진 부식 시편을 가지고 금속부를 etching 액으로 완전히 제거한 후 산화막/금속계면 관찰을 실시하였다. 그림 9는 400°C 수증기분위기에서 부식 시험한 0.05Nb와 0.5Nb 합금의 산화막 저면을 관찰한 것이다. 0.5Nb 합금에서 균일한 산화막이 관찰되었고 Nb 함량이 적은 0.05Nb합금은 결정입계를 따라 불균질한 형상을 나타내고 있다. 이 같은 결과와 부식과의 관계를 종합해보면 내식성이 우수하였던 0.2 wt.% Nb 이상의 합금에서는 균질한 산화막이 형성되고 내식성이 나쁜 0.1 wt.% Nb 이하의 합금에서는 결정입계를 따라 산화막의 형상이 불균질해지는 것으로 사료된다. 이는 Nb이 고용도 이내의 0.1wt% Nb에서는 첨가한 Nb가 완전 고용되지 못함으로써 불순물들이 모인 결정입계에

서 빠른 부식이 일어나는 pure Zr과 같은 부식특성이 나타나고 0.2wt%Nb 이상의 합금에서는 완전 고용된 Nb에 의하여 전체적 균일 부식거동이 나타난 것으로 사료된다.

Garzarrolli에 의하면 uniform oxide는 주상정 구조로 구성되어 내식성이 증가하고 nodular oxide는 등축정 구조로서 내식성이 감소한다고 보고하였다⁹⁾. 이처럼 산화막 단면의 미세구조가 어떻게 구성되는가에 따라 부식에 밀접한 연관이 있는 것으로 보고되어 본 실험에서 형성된 산화막 단면에 대하여 SEM 관찰을 실시하였다. 그림 10은 동일 무게증가량(30 mg/dm²)을 가진 0.05Nb, 0.5Nb 합금의 산화막에 대해 단면을 관찰한 결과이다. 그림에서 보면 0.05Nb 합금의 경우 불균일한 산화막이 형성되었고 그 구조는 등축정 구조의 산화막이 형성된 것을 볼 수 있었다. 0.5Nb 합금의 경우 균일한 산화막이 형성되었고 주상정 구조의 산화막이 형성되었다. 산화막 저면과 단면의 SEM관찰결과 내식성이 감소한 고용도 이하의 Zr-0.05wt%Nb 합금에서는 결정입계를 따른 부식가속으로 인하여 불균일한 등축정 구조의 산화막이 형성되었고 내식성이 우수한 Zr-0.5wt%Nb 합금에서는 균일한 주상정의 산화막이 형성되는 것이 관찰되었다. 이는 산화막의 미세구조가 주상정 보다 등축정 구조에서 결정립계의 면적이 넓어지고 결국 산소가 확산할 수 있는 공간이 커짐에 따라 부식이 가속된다는 결과와 일치한다.

TEM을 이용한 산화막의 구조분석

Zr합금에서 산화막의 부식기구를 이해하기 위한 여러 가지의 연구가 수행되고 있는데 그 중 TEM을 이용하여 산화막의 미세구조를 연구하는 방향에 중점이 되고 있다. 즉 산화막의 미세구조가 어떻게 구성되었는가를 파악함으로써 부식기구를 이해하기 위해 여러 연구자들이 실험을 하고 있다.¹⁰⁻¹¹⁾ Zr합금에서 산화막의 미세구조는 주상정 구조의 산화막이 형성되면 내식성을 증가시키고 등축정의 산화막이 형성되면 내식성을 감소시킨다고 보고하고 있다.¹²⁻¹³⁾ 그림 11은 본 실험에서 white oxide가 형성된 Zr-0.05wt%Nb 합금과 내식성이 우수한 Zr-0.5wt%Nb합금의 400℃ 수증기분위기에서 동일 무게증가량(30mg/dm²)가진 시편에 대하여 산화막의 미세구조를 보여주고 있다. Zr-0.05wt%Nb 합금은 등축정 구조로 되어있고 내식성이 우수한 Zr-0.5wt%Nb 합금은 주상정 구조로 이루어져 있는 것을 관찰하였다. 즉 주상정의 산화막 구조보다 등축정의 산화막 구조가 결정립계의 면적이 넓어지고 결국 산소가 확산할 수 있는 공간이 커짐에 따라 부식이 가속된다는 결과와 잘 일치된다.

4. 결 론

Zr-xNb 2원계 합금을 제조하여 부식시험 온도에 따른 Nb첨가량이 부식에 미치는 영향을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Zr-xNb 2원계 합금의 부식거동에 있어서 360℃, 400℃ 분위기에서는 0.2wt% Nb이상의 합금에서 내식성이 우수하였고 500℃ 분위기에서는 0.3wt%Nb 이상의 합금에서 우수한 내식성이 나타났다.
- 2) 400℃ 분위기에서 부식시험을 실시한 0.2Nb, 0.3Nb 합금의 미세조직을 TEM을 이용하여 관찰한 결과 0.2Nb 합금에서는 석출물에 Nb이 관찰되지 않았고 0.3Nb 합금에서는 Nb를 포함한 석출물이 관찰되는 것으로 보아 0.2Nb가 완전고용영역임을 알 수가 있었다.

- 3) 360°C, 400°C 분위기에서는 내식성이 우수한 0.2Nb에서 Nb이 완전 고용되고 500°C 분위기에서는 내식성이 우수한 0.3Nb 합금에서 Nb가 완전 고용되는 것으로 보아 Zr기지금속 내 Nb의 최대고용한도가 내식성에 영향을 미치는 것으로 사료된다.
3. 동일 두께를 갖는 0.05wt%, 0.5Nbwt% 합금의 산화막에 대하여 Synchrotron X-ray 회절 시험 분석결과, 내식성이 우수한 0.5 wt.% Nb 합금에서는 tetra-ZrO₂의 분율이 높게 나타났고, 내식성이 나쁜 0.8 wt.% Nb 합금에서는 tetra-ZrO₂의 분율이 낮게 관찰되었다.
4. 동일 두께의 산화막 일지라도 산화막의 형상과 결정립 형태는 Nb 첨가량에 따라 다른 형태를 보이는데, 내식성이 우수한 0.5wt%Nb 합금에서 산화막과 금속계면의 균질한 산화막이 형성되고 산화막 단면은 주상정구조의 결정립 형태를 가지며 내식성이 감소한 0.05wt%Nb 합금에서는 계면에서의 불균질한 산화막과 등축정구조의 결정립을 관찰되었다.

감사의 글

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

REFERENCES

- 1) G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour and E. Roberts, ASTM STP 1023 (1989) 227.
- 2) R. G. Reshetnilov and A. V. Nikulina, Ninth int. Symposium on Zirconium in the Nuclear industry, Nov. 5~8, Kobe (1990).
- 3) D. Charquet, international Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Avignon, France, Apr. 21~24, (1991).
- 4) T. Isobe, Y. Matsuo and Y. Mae, ASTM STP 1245 (1994) 437.
- 5) T. Isobe, Y. Matsuo and, ASTM STP 1132 (1990) 5.
- 6) B. Cox, and C. E. Lundin, Proceedings of the USAEC Symposium on Zirconium Alloy Development, Pleasanton, California, Nov. 12-14 (1962).
- 7) J. Godlewski, ASTM STP 1245 (1994) 663.
- 8) B. Cox, AECL Report, AECL-9382 (1987).
- 9) F. Garzarolli, H. Seidel and R. Tricot, ASTM STP 1132 (1991) 395.
- 10) H. J. Beie, A. Mitwalsky, F. Garzarolli and H. Ruhmann, ASTM STP 1245 (1994) 615.
- 11) H. Anada and K. Takeda, ASTM STP 1295 (1996) 35.
- 12) F. Garzarolli, ASTM STP 1132 (1991)
- 13) H. Anada, B. J. Herb, K. Nomoto, S. Hagi and R. A. Graham, ASTM STP 1295 (1996) 74

Table 1 Chemical composition of Zr - based alloys

Alloy	Alloy Composition (wt%)
Zr - xNb	0
	0.05
	0.1
	0.2
	0.3
	0.4
	0.5
	0.6

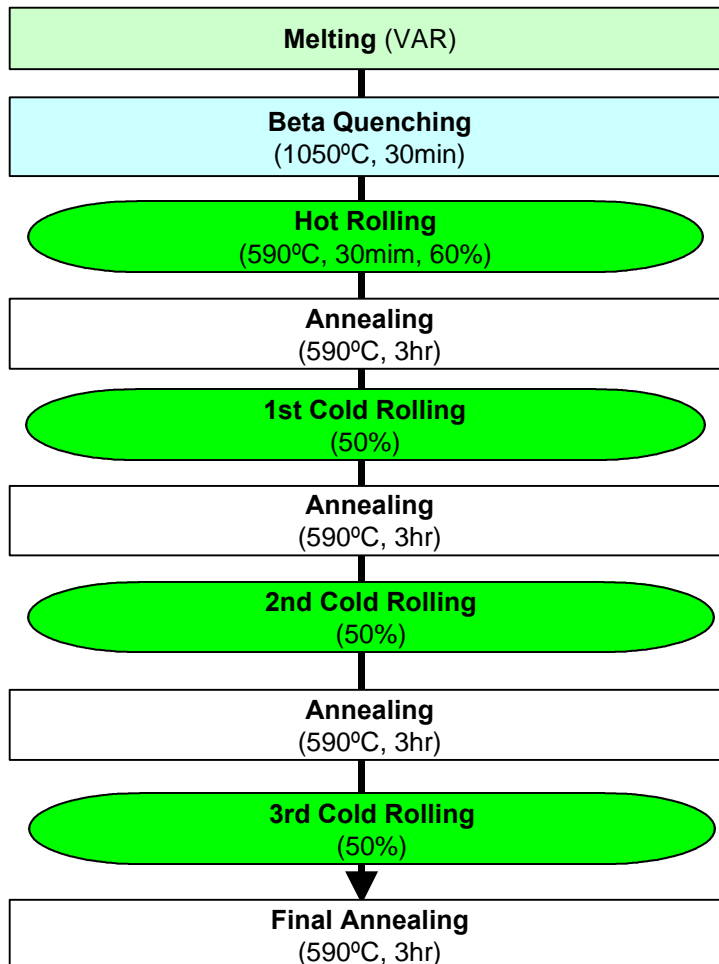


Fig. 1 Manufacturing process of the specimens

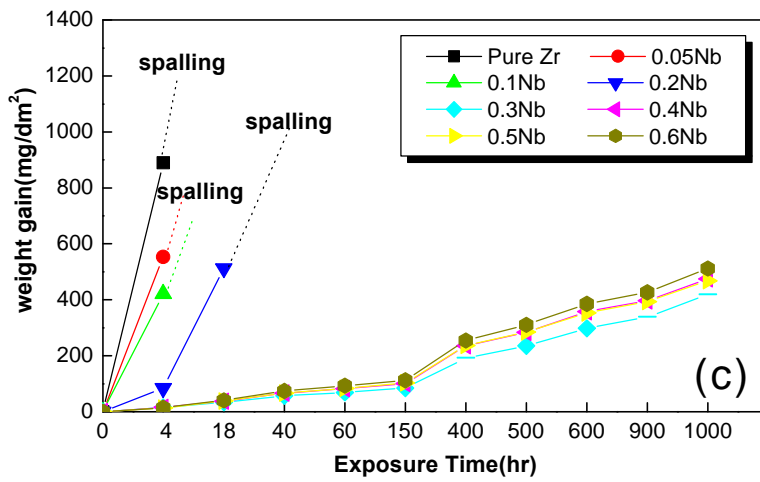
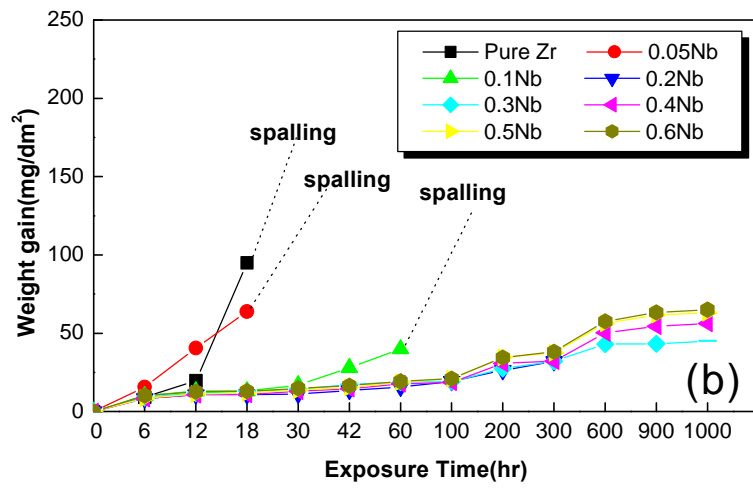
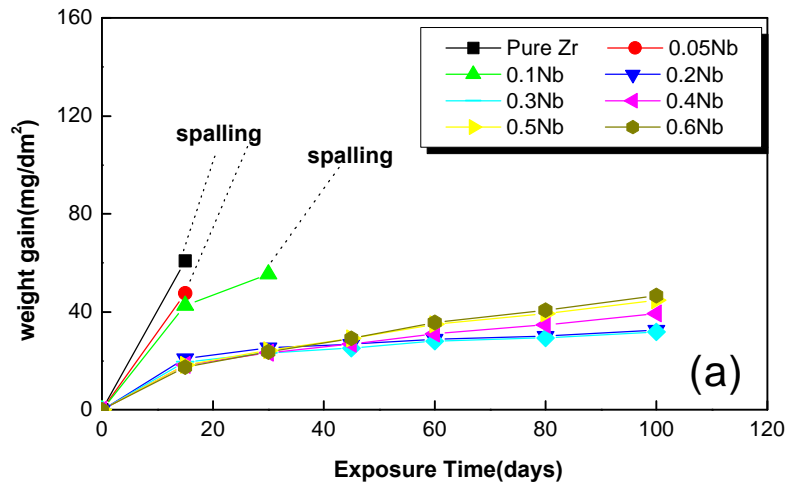


Fig. 2 Corrosion behaviors of Zr-xNb binary alloys
 (a) 360 (b) 400 (c) 500

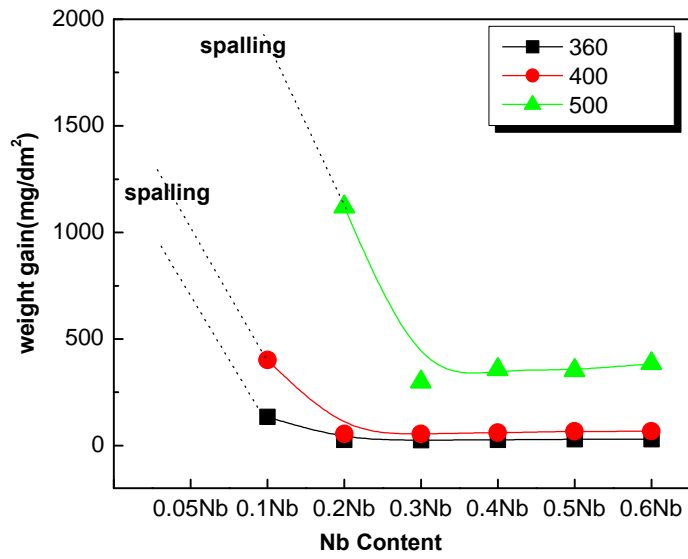


Fig. 3 Corrosion behaviors of Zr-xNb binary alloys as a function of Nb content. (Exposure time 30day)

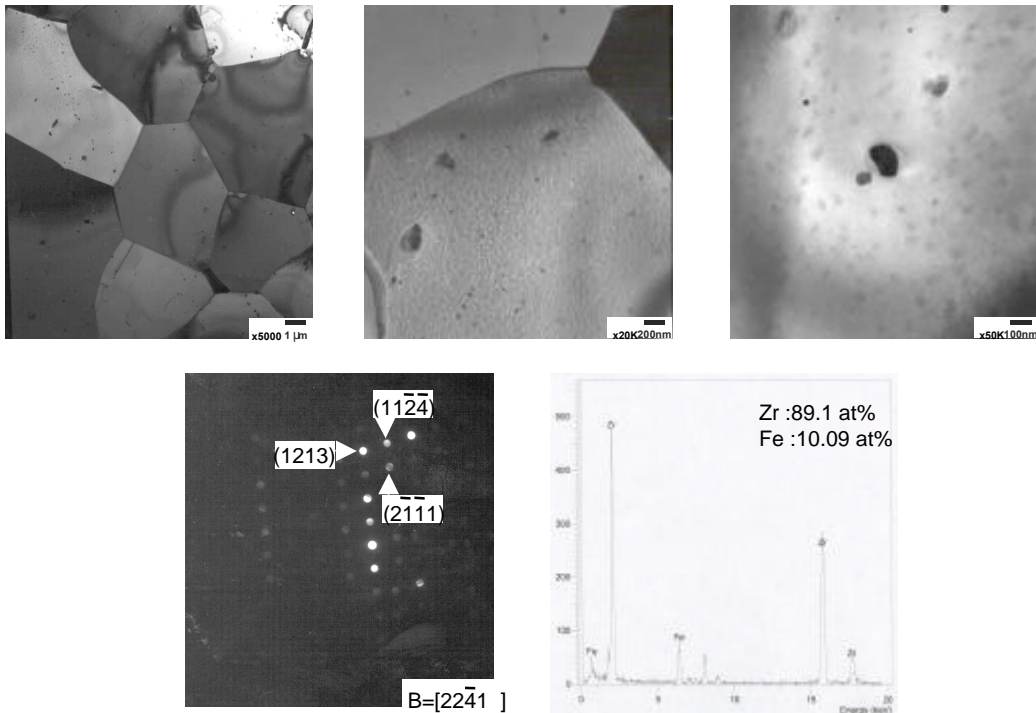


Fig. 4 TEM image, SAD pattern and EDS spectra of precipitate in 0.2Nb alloy

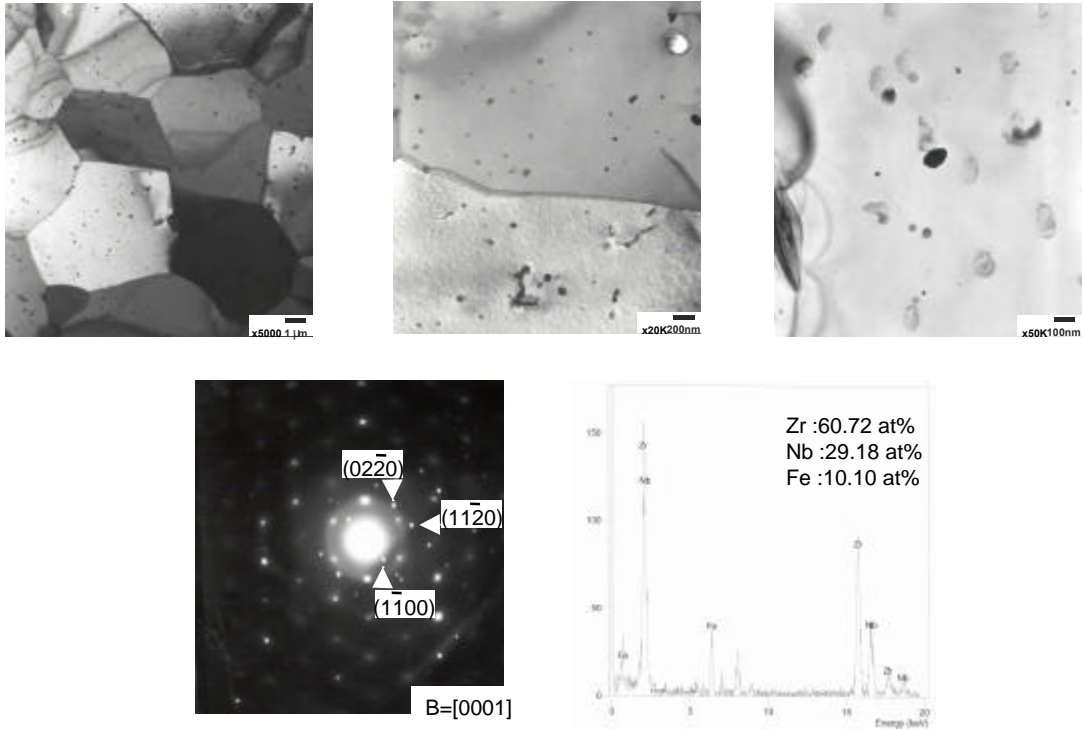


Fig. 5 TEM image, SAD pattern and EDS spectra of precipitate in 0.3Nb alloy

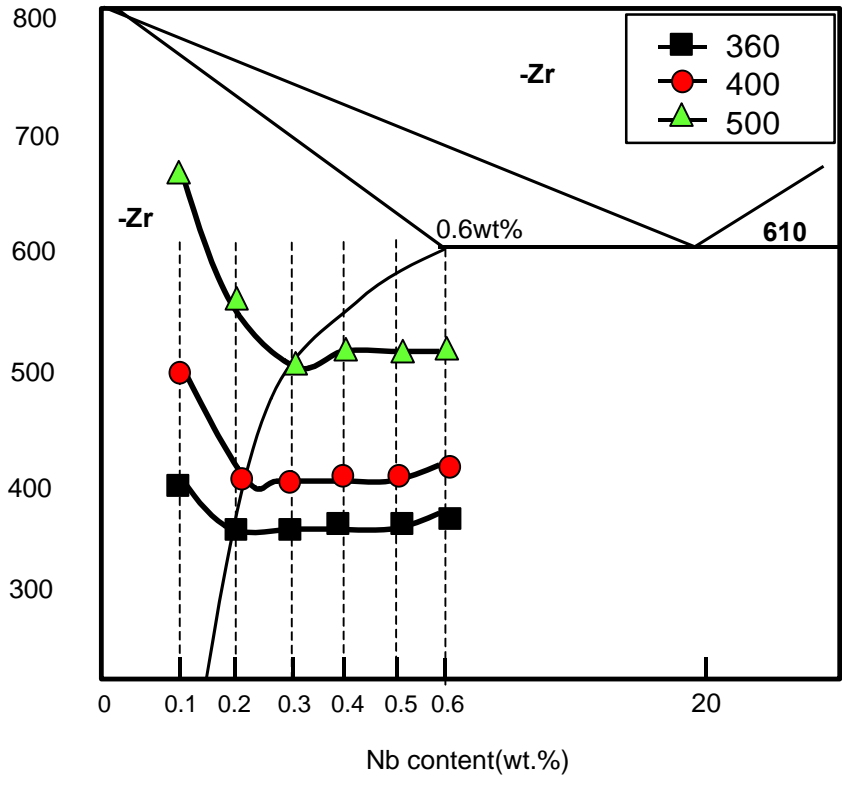


Fig. 6 Correlation between corrosion rate and solubility limit of Nb in Zr matrix

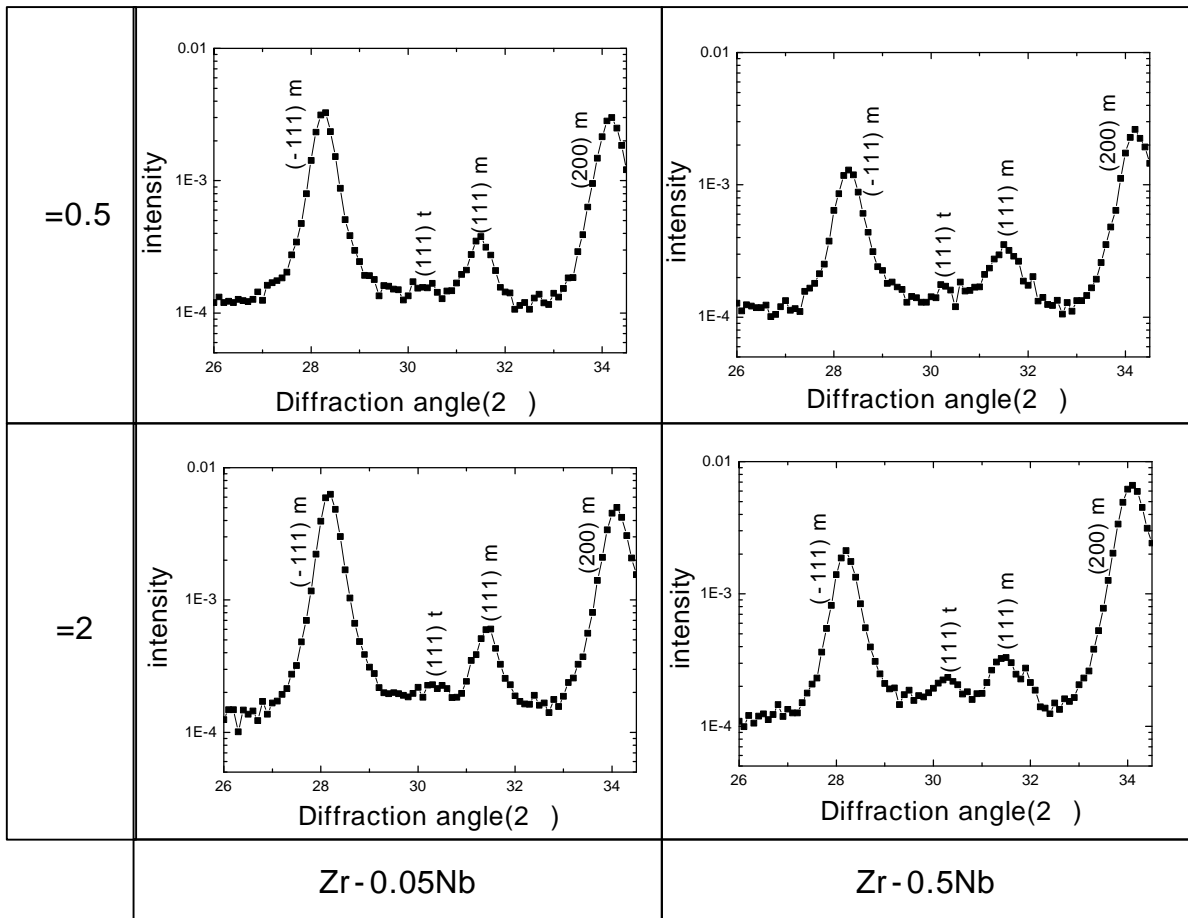


Fig. 7 Synchrotron XRD diffraction pattern on Zirconium oxide formed in steam at 400

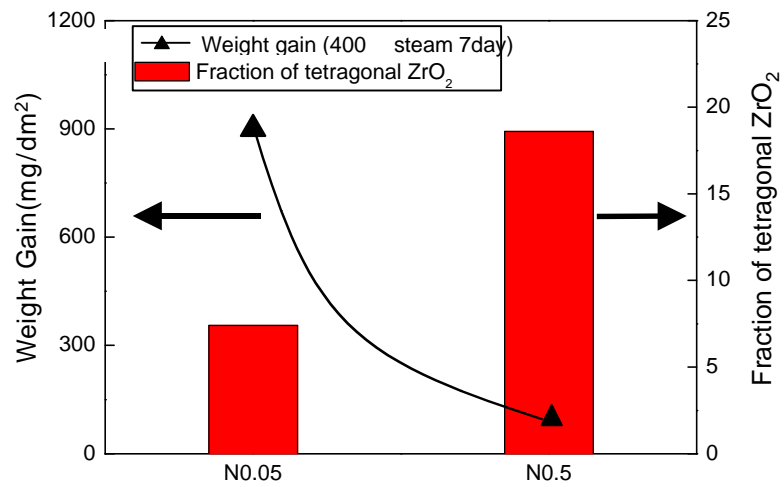


Fig. 8 Fraction of tetragonal ZrO₂ in oxide formed in steam at 400

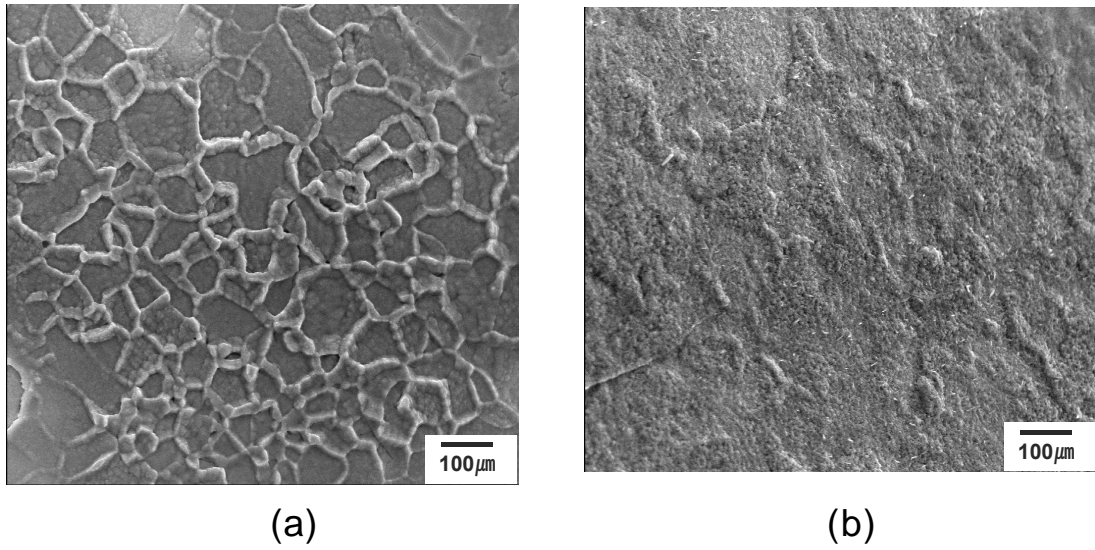


Fig. 9 Oxide morphologies on the surface of Zr-xNb alloys formed in steam at 400
 (a) Zr-0.05Nb (b) Zr-0.5Nb

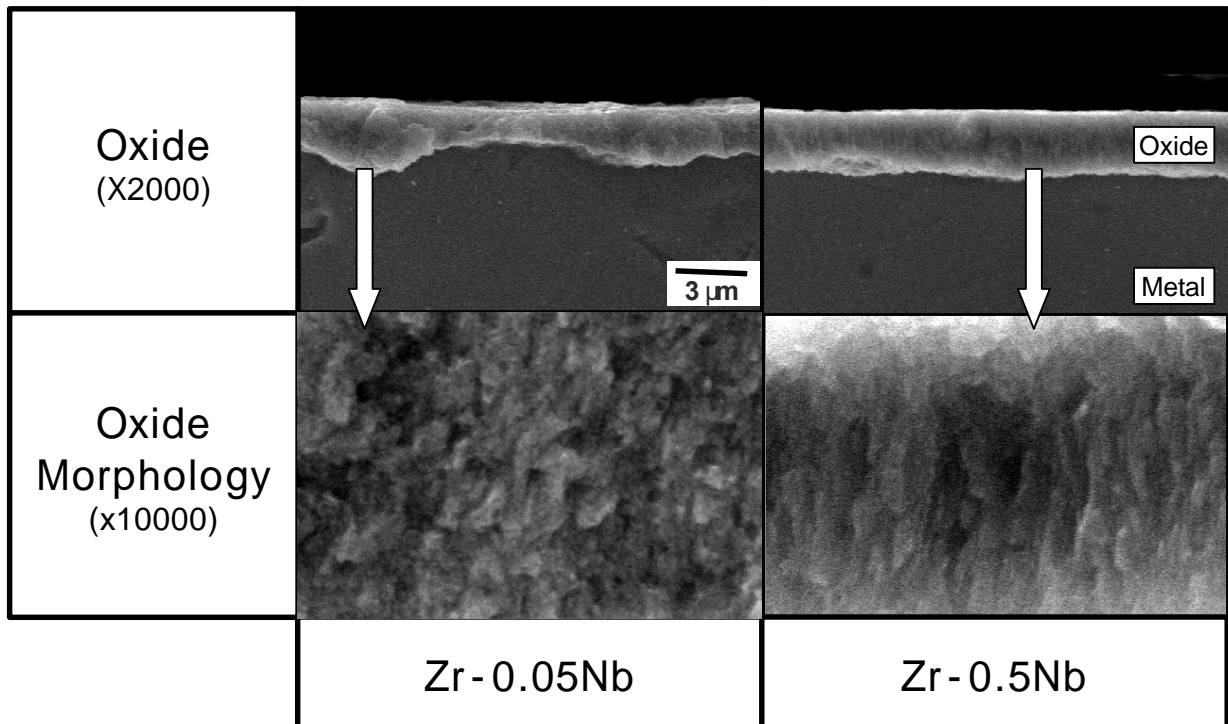


Fig. 10 Cross-sectional SEM micrographs of zirconium oxide having equal weight gain of 30 mg/dm₂

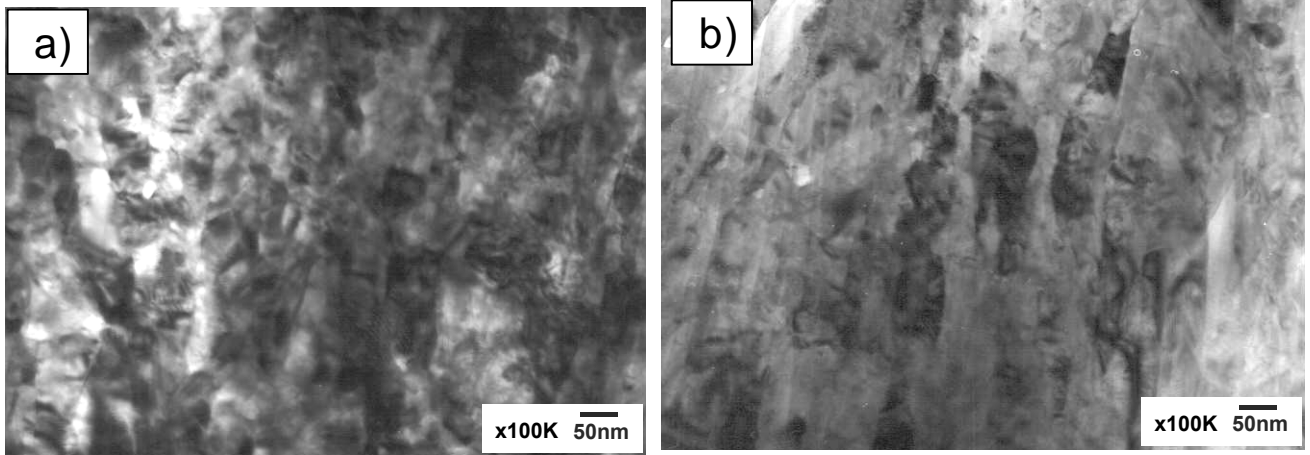


Fig.11 Cross-sectional TEM micrographs of zirconium oxide having equal weight gain of 30 mg/dm₂. a) Zr-0.05Nb alloy b) Zr-0.5Nb alloy