

‘2000 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Zr-Nb-Sn-Fe-Cu 신합금의 성분변화에 따른 부식 특성 및 산화막 임피던스 특성

Influence of Alloying Element on Corrosion of Zr-Nb-Sn-Fe-Cu Alloy and Impedance Characteristics of its Oxide Layer

박상윤, 이명호, 최병권, 정용환, 정연호

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

핵연료피복관용 신합금을 개발하기 위한 연구의 일환으로 Zr-0.2Nb-1.1Sn-Fe-Cu 합금 및 Zr-0.4Nb-0.8Sn-Fe-Cu 합금을 제조하여 360°C, 70 ppm LiOH 수용액에서 autoclave 부식시험을 수행하였고, 합금표면에 형성된 부식산화막의 특성을 Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS) 방법으로 조사하였다. 주요 첨가 합금원소인 Nb, Sn, Fe 및 Cu 의 농도 변화에 따른 부식율을 측정하여 내식성이 큰 합금을 도출하였다. 또한 전이 전후의 산화막에 대한 EIS를 측정하여 얻은 spectrum으로부터 ZrO₂ 산화막에 대한 등가회로를 구하였고, 등가회로의 capacitance 특성으로부터 산화막내의 불침투성 막의 두께, 산화막의 전기적 저항 및 space charge layer 특성 등을 고찰하였다. EIS 분석 결과로부터 Zr-Nb-Sn-Fe-Cu 합금의 부식특성을 잘 설명할 수 있었다.

Abstract

As a part of the advanced Zr fuel cladding development program, the autoclave corrosion test was performed on the series of Zr-0.2Nb-1.1Sn-Fe-Cu and Zr-0.4Nb-0.8Sn-Fe-Cu alloys in 70 ppm LiOH solution at 360°C. The oxide characteristics were investigated by using the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) method. The corrosion resistance of the alloys was evaluated from the corrosion rate determined as a function of the concentration of main alloying elements such as Nb, Sn, Fe and Cu. The equivalent circuit was composed as a result of the spectrum from EIS measurements on the oxide layer that formed at pre- and post-transition regions. By using the capacitance characteristics of equivalent circuit, the thickness of impervious layer, its electrical resistance and characteristics of space charge layer were evaluated. The corrosion characteristics of the Zr-Nb-Sn-Fe-Cu alloys were successfully explained by applying the EIS test results.

1. 서론

원자력 발전소의 가동조건이 열효율을 향상시키고 원전 1차계통의 방사선량 감소를 위해 고온, 고 pH를 요구함에 따라 기존의 핵연료 피복관 재료인 Zircaloy-4의 사용은 점차 어려워지는 추세이다. 이에 따라 보다 가혹한 조건에 견딜 수 있는 피복관용 Zr 합금의 연구가 원자력 선진 국가를 중심으로 활발히 진행 중에 있으며 그 조성은 기존의 Zircaloy-4 합금에 Nb등의 합금원소를 첨가하는 개량 Zircaloy계 합금, Zr-Nb계 합금, Zr-Nb-Sn-Fe계 합금 등 매우 다양하며, 첨가되는 불순물 또는 합금원소에 따라 합금의 부식특성에 큰 영향을 받기 때문에 주어진 합금 계마다 우수한 내식성을 갖기 위한 최적의 농도 선정이 중요하다[1-3].

그런데 Nb은 함량 및 열처리에 따라 내식성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있고, Sn은 Zircaloy-4의 주요 성분 원소이지만 농도가 증가할수록 내식성이 감소하기 때문에 함량을 줄이려는 경향이 있으며, Fe는 대부분의 상용 피복관 Zr 합금의 첨가원소로서 소량 첨가되면 합금의 내식성 향상에 기여하는 것으로 알려져 있다[4]. 그리고 Cu의 영향은 거의 알려져 있지 않고 있으며, 최근 Westinghouse 에서는 고연소도 신형 핵연료 피복관 개발을 위하여 Cu 합금의 특성을 연구하고 있다[5]. 그러나 이와 같은 연구에도 불구하고 5원계 합금인 Zr-Nb-Sn-Fe-Cu 합금에 대해서는 아직 합금원소의 영향이 잘 알려져 있지 않은 실정이다.

Zr 합금 표면에 형성된 부식 산화막의 특성은 합금의 내식성과 직접적인 연관이 있으며 이 산화막의 특성 조사를 통하여 합금의 내식성을 평가할 수 있다. 그런데 Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS) 방법은 부식 산화막의 특성을 실시간으로 분석할 수 있는 기술이며, 산화막의 반도체 특성 및 불침투성 막의 두께 등을 비파괴적인 방법으로 조사할 수 있기 때문에 Zr 합금 표면의 산화막 특성 조사를 위하여 많이 활용되고 있다[6-8].

본 연구에서는 새롭게 개발된 Zr-0.2Nb-1.1Sn-Fe-Cu 합금 및 Zr-0.4Nb-0.8Sn-Fe-Cu 합금에 대하여 70 ppm 의 LiOH 용액이 채워진 360°C 의 autoclave 내에서 300일 동안 부식시험을 수행하여 합금원소의 함량에 따른 부식거동을 조사하였다. 또한 합금 표면에 형성된 부식 산화막의 특성을 EIS 방법으로 조사하여 Zr-0.2Nb-1.1Sn-Fe-Cu 합금계 및 Zr-0.4Nb-0.8Sn-Fe-Cu 합금계에 대한 최적합금의 조성을 도출하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제작 및 고온 부식시험

본 연구에서는 새로 개발된 Zr-0.2Nb-1.1Sn-Fe-Cu 합금 및 Zr-0.4Nb-0.8Sn-Fe-Cu 합금을 사용하였고, 그 화학 성분은 Table 1 에 나타내었다. 이 합금의 제조방법은 다음과 같다. 먼저, VAR(Vacuum Arc Remelting)방법으로 200g의 button 형태로 용해하였다. 용해되는 동안 불순물의 편석을 방지하여 합금조성을 균일하게 하기 위하여 5회 반복 용해하였으며, 용해된 시편은 1020°C에서 30분 예열한 후 β -열처리, 590°C에서 30분 예열 후 60%의 압하율로 열간 압연, 590°C에서 3시간 중간 열처리, 30%의 압하율로 1차 냉간압연, 570°C에서 2시간 중간 열처리, 40%의 압하율로 2차 냉간압연, 570°C에서 2시간 중간 열처리, 60%의 압하율로 3차 냉간 압연의 제조공정을 거쳐 두께 1mm의 판재시편으로 만든 후 470°C에서 3시간 최종 열처리하였다. 최종 열처리된 시편은 부식 특성을 측정하기 위하여

각 시편을 10 x 25 x 1 mm 의 크기로 절단하여 SiC 연마지로 1200 번까지 연마한 후 부식 시편의 표면조건의 영향을 최소화하기 위하여 HF 5%, HNO₃ 45% 및 H₂O 50%의 혼합용액에서 산세(pickling)하여 준비하였다. 이와 같이 준비된 시편은 용량 1 l 의 autoclave를 사용하여 360°C, 2,750 psi, 70 ppm LiOH 조건에서 300일 동안 시험하였다. 부식시험이 진행되는 동안 주기적으로 시편을 꺼내어 건조시킨 후 무게를 측정하였다.

2.2 산화막 EIS 측정

EIS를 측정하기 위한 시험 셀은 EG&G PAR 사의 K0235 Flat Cell을 사용하였다. 작업전극은 상기의 방법으로 제조한 Zr-0.2Nb-1.1Sn-Fe-Cu 합금 및 Zr-0.4Nb-0.8Sn-Fe-Cu 합금을 사용하여 60일 및 300일 동안 부식시켜 제조한 표면의 산화막을 사용하였다. 보조전극은 백금전극을 사용하였다. EIS 의 측정은 open circuit potential(OCP)에서 측정하였으며 two electrode system을 사용하였다. 산화막 내의 기공에 전해질이 침투하도록 산화막을 하루동안 전해질에 soaking 시킨 후에 EIS 측정을 하였으며, 이때 전해질의 침투거동을 관찰하기 위하여 시간에 따른 OCP를 측정하였는데, 이때 전위 측정은 Hg/Hg₂Cl₂, KCl(sat'd)/0.5M KCl 전극을 사용하였다. 본 논문에서 특별한 언급이 없으면 이 전극에 대한 전위를 나타낸 것이다. 시험을 위한 potentiostat는 Autolab 사 제품 PGSTAT30 및 Zahner 사 제품 IM5d를 사용하여 0.5 mHz ~ 1 MHz 구간에서 Impedance를 측정하였다. 시약은 Ultrapure Water System 사 제품 Nanopure MD4744로 정제된 물(18 MΩ-cm 이상)을 사용하여 제조하였다. 전해질은 0.05M 황산을 사용하였는데 이 시약은 Junsei 사 제품 GR급 시약을 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Zr-Nb-Sn-Fe-Cu 합금의 autoclave 부식 거동

Fig. 1 은 Zr-0.2Nb-1.1Sn-Fe-Cu 합금계에서 Nb의 함량을 0.05 ~ 0.3wt% fh 변화시킨 합금에 대한 부식거동을 나타낸 그래프이다. 비교를 위하여 현재 상용 PWR 발전소에서 사용중인 Westinghouse의 Zircaloy-4(Zry-4) 합금에 대한 실험결과를 함께 수록하였다. 150일 까지는 모든 합금의 부식 거동이 동일하여 합금원소의 효과가 나타나지 않았다. 그러나 150일 이후에 천이 현상이 발생하였으며 Nb의 첨가량에 따라 서로 다른 부식 거동을 나타내었다. 즉, Nb의 첨가량이 증가할수록 무게 증가량이 감소하여 내식성이 증가하는 것을 알 수 있다. 그리고 270일 이후에는 2차 천이 현상이 발생하고 있으며 그래프의 기울기로 보아 Nb 의 함량이 적을수록 2차 천이후의 부식속도 증가 현상이 두드러질 것으로 보인다. 0.2Nb 합금은 0.3합금과 거의 유사한 부식거동을 보이고 있다. Fig. 2는 Sn 첨가량의 영향을 나타낸 그래프이다. Nb의 영향과는 반대로 Sn의 첨가량이 적을수록 내식성이 큰 것을 알 수 있다. 특히 Sn이 0.9% 첨가된 합금은 300일 까지도 2차 천이현상이 발생되지 않고 있어 가장 우수한 내식성을 보이고 있다. Zry-4 합금은 60일 까지는 다른 합금과 부식 거동이 동일하였다. 그러나 Zry-4는 천이 시간도 Zr-0.2Nb-1.1Sn-Fe-Cu 합금보다 빠를 뿐만 아니라 천이후의 기울기도 크고 180일 이후에는 급격한 가속 부식이 발생하였다.

Fig. 3은 Zr-0.2Nb-1.1Sn-Fe-Cu 합금과 Zr-0.4Nb-0.8Sn-Fe-Cu 합금의 Nb 함량변화의 영향을 비교하기 위하여 그린 그래프이다. 두 합금 모두 Nb의 함량이 증가할수록 내식성이 증가하는 것으로 나타났고, Zr-0.2Nb-1.1Sn-Fe-Cu 합금보다 Zr-0.4Nb-0.8Sn-Fe-Cu 합금

의 내식성이 우수한 것으로 나타났다. Fig. 4 는 Sn 함량의 영향을 나타낸 그래프로써 0.2Nb1.1Sn 계의 합금은 Sn 함량이 감소할수록 내식성의 증가폭이 컸으나 0.4Nb0.8Sn 계의 합금의 경우는 0.8% 이하에서 내식성이 크게 증가하지는 않는 경향을 보이고 있다.

Fig. 5 및 Fig. 6은 0.2Nb1.1Sn 계의 합금에서 Fe 및 Cu 의 첨가량에 대한 영향을 보여주는 그래프이다. Fe의 경우 아주 적은 양이 첨가된 경우의 부식율이 가장 컸으며 중간 농도에서 가장 작았고 첨가량이 증가함에 따라 부식율이 다시 증가하였다. 즉 b의 농도에서 가장 좋은 내식성을 보였다. Cu의 경우는 첨가량이 큰 g 합금의 부식율이 가장 컸으며 중간농도인 e 합금이 가장 좋은 내식성을 나타내었으며 이런 현상은 0.4Nb0.8Sn 계의 합금에서도 유사한 경향으로 나타났다.

이와 같은 Zr-Nb-Sn-Fe-Cu 합금 계의 부식특성으로부터 가장 좋은 내식성을 얻기 위한 합금원소의 첨가량을 알아낼 수 있었으며, 합금 기계적 특성, 즉 상/고온 인장 특성 및 크립 특성 등이 종합 평가되면 최적의 첨가량을 도출할 수 있을 것이다.

3.2 Zr 산화막의 EIS 특성

Fig. 7은 0.05M 황산 용액 중에서 EIS를 측정하기 전에 산화막의 표면이나 산화막 내부의 기공에 전해질이 충분히 접촉할 수 있도록 soaking 하는 동안 전극의 open circuit potential(OCP)을 측정하여 그린 그래프이다. 시편은 0.4Nb0.8Sn 계의 합금이었고 천이 전인 60일간 부식시킨 시편과 천이 후인 300일 동안 부식시킨 시편에 대하여 측정하였다. 초기의 OCP는 큰 차이가 없었으나 시간이 지남에 따라 상당히 큰 차이를 나타내었는데, 약 200 분이 경과한 후에 두 시편의 OCP 차이는 1.3 V 이상으로 나타났다. 이것은 Zr 합금이 부식이 진행됨에 따라 초기에는 ZrO_{2-x} 형태의 양호한 부동태막이 형성되나 시간이 지남에 따라 ZrO_2 형태의 산화막으로 변하게 되어 산화가가 높아짐에 따라 전극전위가 증가하는 것으로 판단된다. 또한 천이 후의 시편에서는 200분 이내에 전극전위의 증가폭이 상당히 컸는데, 천이후의 산화막은 표면에 기공이 많으므로 이 기공 내부로 전해질이 점점 스며들어감에 따라 산화가가 높은 기공내부의 ZrO_2 산화막과 전해질이 접촉함으로써 전위가 높아지는 것으로 판단된다. 그러므로 산화막의 OCP 변화를 측정함으로써 산화막의 다공도를 예측할 수 있다.

Fig. 8은 천이 전후의 0.2Nb1.1Sn 계의 합금에 대한 EIS 측정 결과를 Bode Plot으로 나타낸 것이다. 천이 전의 산화막은 주파수에 대한 임피던스의 그래프에서 기울기가 거의 -1 이고, phase는 넓은 주파수 영역에서 90° 에 가까운 값을 나타내고 있다. 즉 이 산화막은 capacitance 특성이 양호한 산화막으로써 표면에 space charge layer가 형성되어 있으며 산화막 전체가 동일한 특성의 내식성이 큰 산화막임을 알 수 있다. 반면 천이 후의 산화막에 대한 결과는 천이 전의 것에 비해 상당히 큰 차이가 있다. 주파수가 큰 경우는 임피던스의 기울기가 -1로써 천이 전 시편의 경우와 유사하나 주파수가 낮은 영역으로 갈수록 임피던스의 값이 감소하고 있으며 phase의 값도 감소하여 두 개의 피크가 있음을 보여준다. 즉 고주파수와 저주파수에서 나타내는 임피던스의 경향이 다르므로 산화막의 성질이 서로 다른 두 개의 층으로 이루어진 것을 알 수 있다. Fig. 9 는 천이 후인 300일 부식 시편의 0.2Nb1.1Sn계 합금과 0.4Nb0.8Sn 계 합금에 대한 EIS 측정결과를 비교한 그림이다. 고주파수 영역에서는 두 합금의 Impedance나 Phase의 값이 일치하였으나 저주파수 영역으로 갈수록 0.2Nb1.1Sn 계의 산화막 특성이 나빠지는 것을 볼 수 있다. 즉 고주파수 영역에서는 주파수에 대한 임피던스의 기울기가 거의 -1 값을 유지하고 있으나 저주파수 영역에서는

0.2Nb1.1Sn 합금의 기울기가 훨씬 작으며 impedance 값도 훨씬 작은 경향을 나타내고 있다. 또한 capacitance 특성을 나타내는 phase 도 저주파수 영역으로 갈수록 낮은 값을 가져, 이 합금에 형성된 산화막 표면의 space charge layer 가 감소된 것을 알 수 있다. 반면 10 mHz 근처에서 피크의 값을 보이고 있는 것으로부터 산화막 내의 다공성 외층이 형성된 것을 알 수 있으며, 0.2Nb1.1Sn 합금의 경우 다공성 산화막이 더욱 큰 것을 알 수 있다.

Fig. 10은 이와 같은 산화막에 대한 임피던스 스펙트럼을 해석하기 위한 2 층 구조의 산화막의 모델 및 2 개의 equivalent circuit을 나타낸 것이다. 여기서 (A)는 가속 전의 초기 산화막에 적용하기 위한 것이고 (B)는 가속 후의 산화막에 적용하기 위한 것이다. 이 모델은 TiO₂ 나 Al₂O₃ 의 산화막에 잘 맞는 모델로 알려져 있다[9-11]. TiO₂ 나 Al₂O₃ 산화막에 대한 모델에서 (A)는 다공성 외층이 전해질로 채워진 경우 잘 맞았다.

그런데 Dominique[11] 등은 360°C 70 ppm LiOH 수용액에서 Zircaloy-4 합금에 대한 부식시험을 수행하고 산화막 특성을 조사한 결과 가속 전의 산화막은 내층에 보호성 막이 있고 외층에 다공성 막이 있는 데 Li 성분이 기공에 존재하거나 ZrO₂ network 에 incorporate 되어 있다고 보고하고 있다. 또한 급격한 가속 부식 후에는 보호성 내층의 두께가 매우 얇거나 없고 Li 성분이 산화막 깊숙이 침투한다고 보고하였다. 그러므로 상기의 모델은 ZrO₂ 산화막에 대한 임피던스 스펙트럼의 해석에 효과적으로 활용할 수 있을 것이다.

이와 같이 실험에 의해 구한 임피던스 스펙트럼과 Fig. 10에 나타낸 equivalent circuit을 비교하면 각 부식 조건에서 형성된 산화막의 내층 및 외층에 대한 capacitance 및 resistance를 구할 수 있으며 특히 내층의 capacitance 값으로부터 내식성을 나타내는 내층의 두께를 계산할 수 있다. 이상적인 평행판 capacitor에서 임피던스와 두께사이의 관계식은 다음과 같다[8].

$$Z = \frac{t}{2\pi f \epsilon \epsilon_0 A} \text{-----(1)}$$

여기서 f = 진동수

A = 표면적

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

ϵ_0 = relative dielectric constant of ZrO₂

그런데 capacitance 의 경우 임피던스는 $Z = 1/2\pi fC$ 로 표시되기 때문에 capacitance 의 두께는 다음과 같이 표시된다.

$$t = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{C} \text{-----(2)}$$

(2)식에서 t 의 단위는 nm 이며 C 의 단위는 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 이다. 이와 같이 capacitance 와 두께사이의 반 비례관계가 있기 때문에 EIS spectrum과 등가회로의 성분을 분석하여 불침투성 막에 대한 capacitance 값을 구하면 그 막에 대한 두께를 계산할 수 있게 된다. 즉 (2)식에서 ZrO₂ 에 대한 $\epsilon_0 \epsilon$ 값은 13 ~ 22 사이의 값이 사용되고 있는 데[8], 내층 및 다공성 외층에 대한 이 값을 정확히 측정할 수 있다면 autoclave 내의 부식시험에 대한 산화막의 두께 및 내식성 등을 쉽게 예측할 수 있을 것이다. Table 2에 계산된 산화막의 특성을 수록하였다. 여기서 첨자 p는 외층의 다공성 막을, B는 내층의 불침투성막을 의미한다. 또, Tt는 내외층의 두께를 계산한 값이고 Tm은 측정된 무게 증가량으로 계산한 전체의 산화막 두께이다. 천이 전의 산화막 두께는 실험 오차 범위에서 EIS에 의한 계산 값과 측정값이 비교적 잘 일치하였으나 천이 후의 산화막 두께는 오차가 상당히 컸는데 이것은 (2)식이 다공성

막에 대해서는 맞지 않은 식이기 때문이다. 부식 산화막의 전기적 저항은 외층의 경우 약 1/20 로 감소하였고, 내층의 경우는 1/2로 감소하였다. 이것은 천이 후 외층에 많은 기공이 형성되었기 때문이다.

4. 결 론

Zr-0.2Nb-1.1Sn-Fe-Cu 합금 및 Zr-0.4Nb-0.8Sn-Fe-Cu 합금의 고온 고압autoclave 부식 특성 및 산화막에 대한 EIS 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 두 합금 계에서 부식거동이나 주요 첨가합금인 Nb 나 Sn의 영향은 서로 비슷한 경향을 나타내었다. Nb 성분은 첨가량이 증가할수록, Sn 성분은 감소할수록 내식성이 증가하는 경향을 보였다. 그러나 Fe 나 Cu 성분은 합금계에 따라 최대의 내식성을 갖는 고유한 농도가 있었으며 Zr-0.4Nb-0.8Sn-Fe-Cu 합금이 Zr-0.2Nb-1.1Sn-Fe-Cu 합금보다 내식성이 우수한 경향을 보였다.
- (2) EIS 측정 결과로부터 Zr 신합금 산화막 내의 불침투성 막의 두께, 산화막의 전기적 저항 및 space charge layer 특성 등을 파악하였고, 이들 결과로부터 Zr-Nb-Sn-Fe-Cu 계 합금의 부식특성을 잘 설명할 수 있었다.

후 기

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업 중 지르코늄 신합금 핵연료 피복관 개발 과제의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. G.P. Sabol and S.G. McDonald : Nucl. Sci. & Eng. **63** (1977), 83.
2. T. Isobe, Y. Matsuo, and Y. Mae : ASTM STP **1245** (1994), 437.
3. G.P. Sabol, G.R. Kilp, M.G. Balfour, and E. Roberts : ASTM STP **1023** (1989), 227.
4. Y.H. Jeong : Korean J. of Materials Research **6**, (1996), 585.
5. R.Lott., NERI Program(1999 -2001).
6. F. Garzarolli, H.Seidel, R. Tricot and J. P. Gross, ASTM STP, **1132**, (1991) 395.
7. B.Cox and C. Wu, J. Nucl. Mater., **224**, (1991) 169.
8. P. Barberis and A. Frichet, J. Nucl. Mater., **273**, (1999) 182.
9. J. Pan, D. Thierry and C. Leygraf, Electrochemica Acta, **41**, (1996) 1143.
10. F. Mansfeld, Analysis and Interpretation of EIS Data for Metals and Alloys, Chapter 4, Technical Report 26, Solartron-Schlumberger.
11. A. Baltat - Baaia, N. Celati, M. Keddami, H. Takenouti and R. Wiart, Mater. Sci. Forum, **111**, (1992) 359.
12. P. Dominique, G. Jeol, B. Philippe and T. Jeol, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP **1295** (1996), 94.

Table 1. Chemical Compositions of the Test Alloys.

Group	Variable	Chemical Composition			
		Nb	Sn	Fe	Cu
Zr-0.2Nb1.1Sn-F-Cu	Nb	0.05	1.1	a	e
		0.1	1.1	a	e
		0.2	1.1	a	e
		0.3	1.1	a	e
	Sn	0.2	0.9	a	e
		0.2	1.3	a	e
	Fe	0.2	1.1	b	e
		0.2	1.1	c	e
	Cu	0.2	1.1	a	d
		0.2	1.1	a	e
0.2		1.1	a	f	
Zr-0.4Nb0.8Sn-F-Cu	Nb	0.3	0.8	c'	f'
		0.4	0.8	c'	f'
		0.5	0.8	c'	f'
		0.6	0.8	c'	f'
	Sn	0.4	0.7	c'	f'
		0.4	0.9	c'	f'
	Fe	0.4	0.8	a'	f'
		0.4	0.8	b'	f'
	Cu	0.4	0.8	c'	d'
		0.4	0.8	c'	e'
		0.4	0.8	c'	g'

Table 2. Electrochemical Properties of the Oxide Layer.

Systems	Items	values	1/C	Tt(μm) ¹⁾	Tm(μm) ²⁾
0.2Nb1.1Sn Series (Pre-Transition)	R _E (Ω)	49.1	-	-	-
	R _P (M Ω)	234.3	-	-	-
	C _P (nF)	15.5	1.2	2.1	2.07
	C _B (nF)	20.4	0.9		
	R _B (G Ω)	1.2	-	-	-
0.2Nb1.1Sn Series (Post-Transition)	R _E (Ω)	40.0	-	-	-
	R _P (M Ω)	7.9	-	-	-
	C _P (nF)	6.2	3.1	3.2	6.88
	C _B (nF)	138.0	0.1		
	R _B (G Ω)	0.6	-	-	-

1) Tt = 1/C_P + 1/C_B(Calculated Total Thickness)

2) Tm = Measured Total Thickness by Weight Gain(1 μm =15mg/dm²)

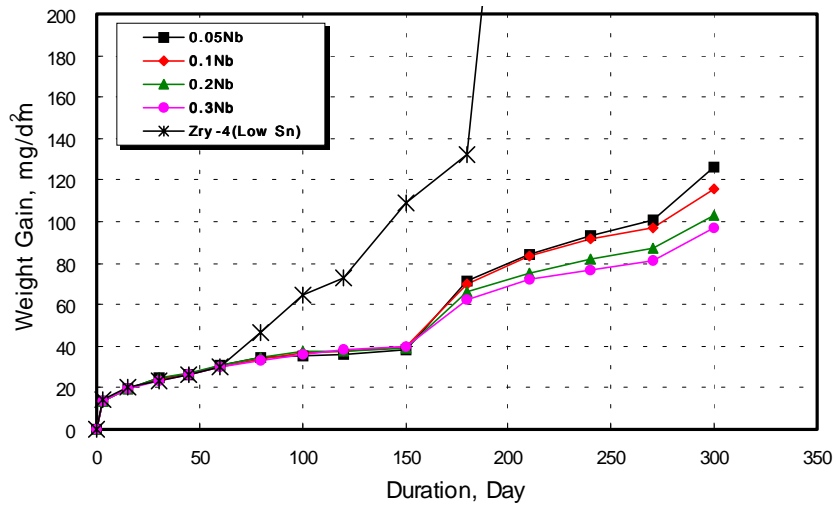


Fig. 1. Corrosion Behaviour of the Zr-0.2Nb-1.1Sn-Fe-Cu Alloys with Different Nb Content.

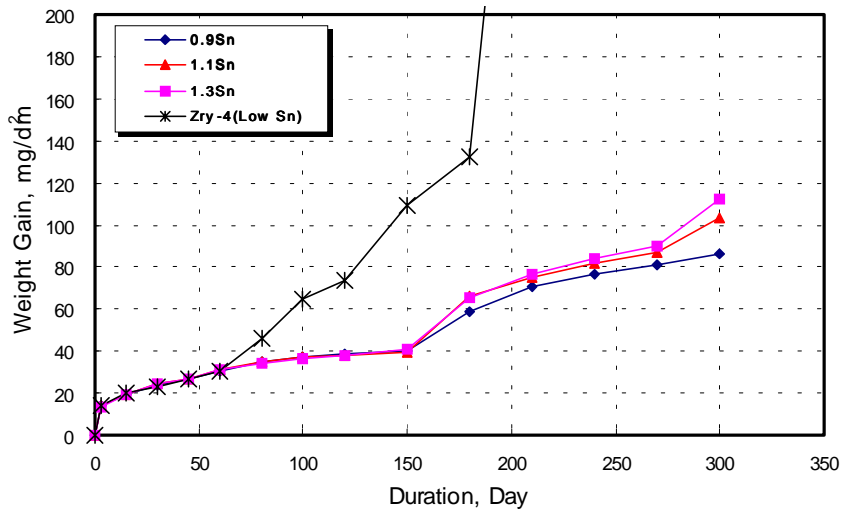


Fig. 2. Corrosion Behaviour of the Zr-0.2Nb-1.1Sn-Fe-Cu Alloys with different Sn Content.

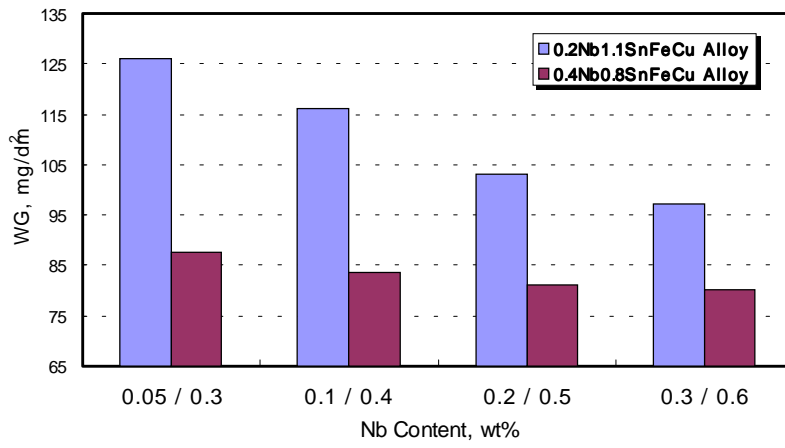


Fig. 3. Effect of Nb Content on the Corrosion of Zr Alloys.

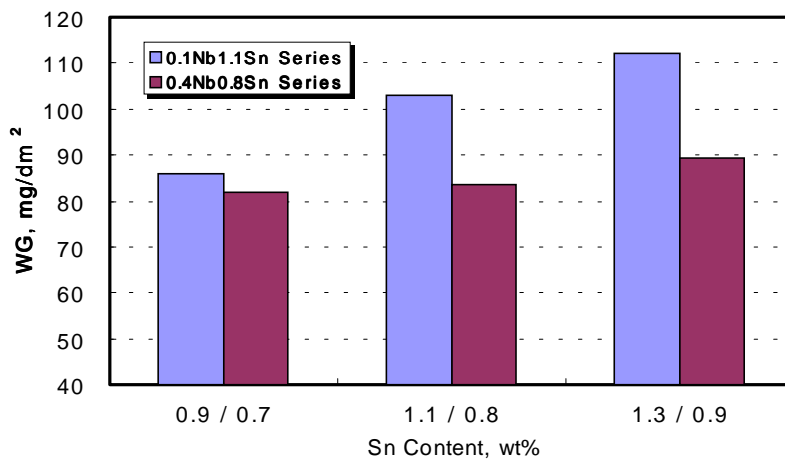


Fig. 4. Effect of Sn Content on the Corrosion of Zr Alloys.

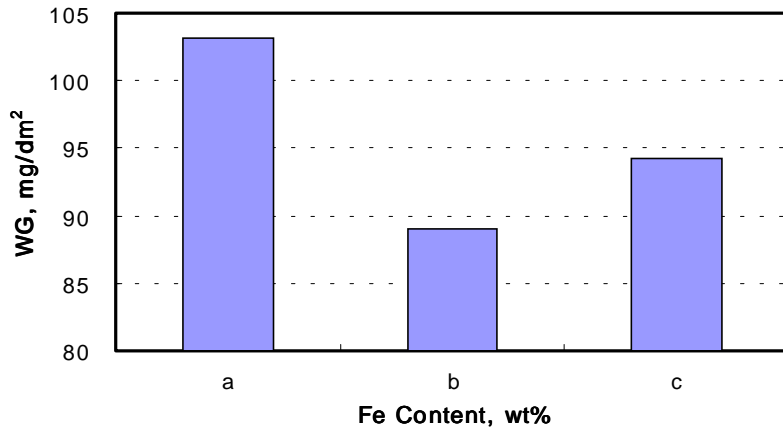


Fig. 5. Effect of Fe Content on the Corrosion of Zr-0.2Nb-1.1Sn-Fe-Cu Alloys.

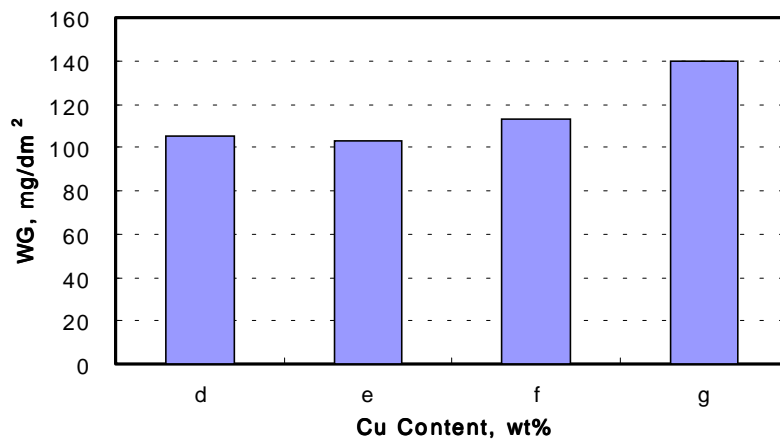


Fig. 6. Effect of Cu Content on the Corrosion of Zr-0.2Nb-1.1Sn-Fe-Cu Alloys.

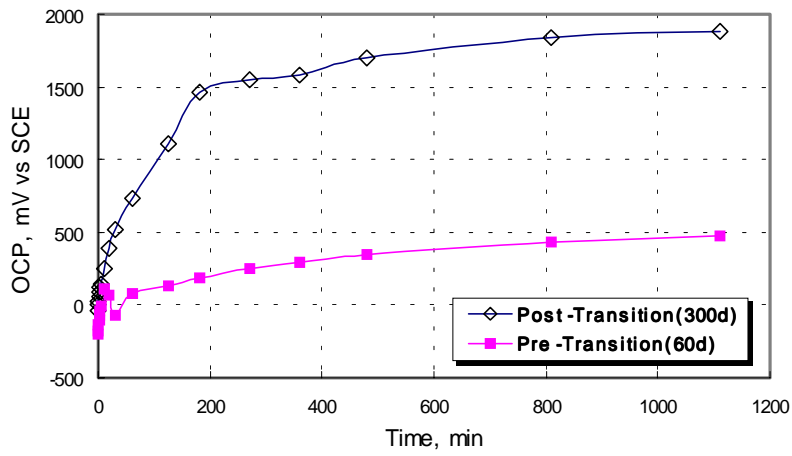


Fig. 7. OCP vs Time Plots of the Zr Oxide Layers.

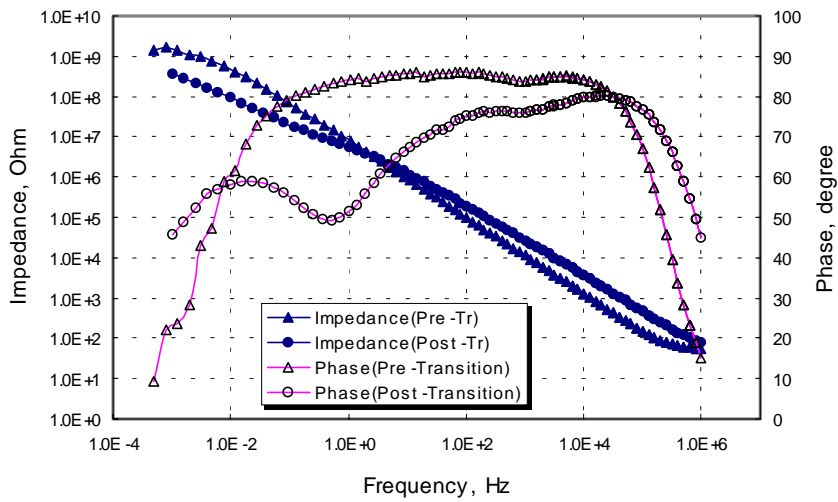


Fig. 8. Impedance Spectra of the Pre-/Post-Transition Oxide.

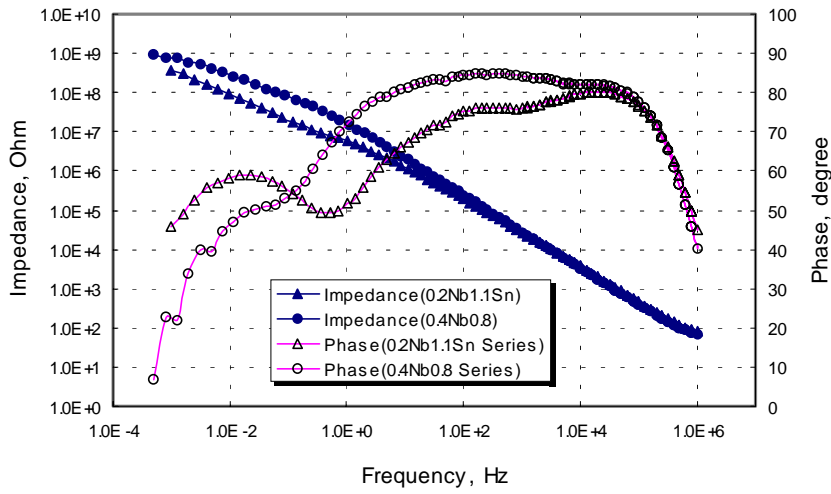


Fig. 9. Comparison of the Impedance Spectra between the 0.2Nb1.1Sn and 0.4Nb0.8Sn Series Alloys Corroded in 360°C 70 ppm LiOH Solution for 300 days.

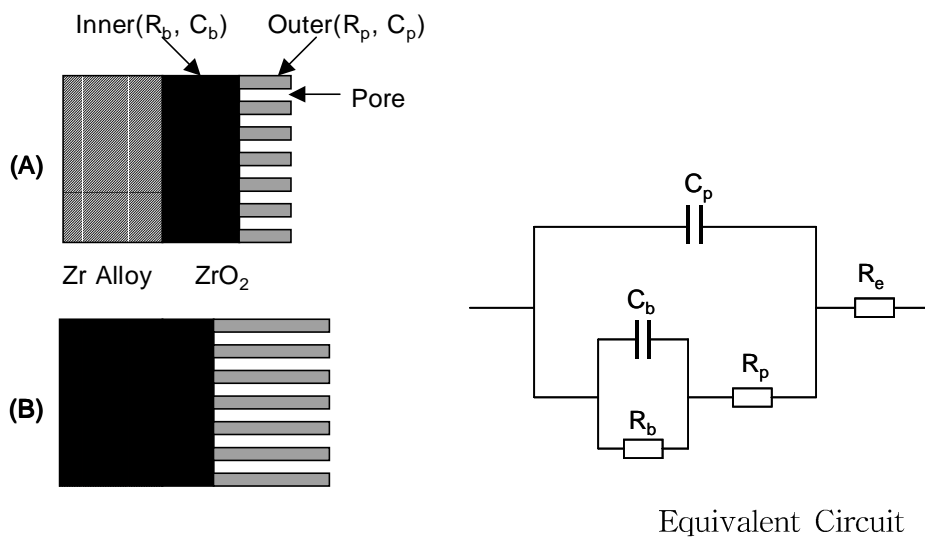


Fig.10. Equivalent circuit used for the two-layer oxide film on Zr-Alloy and schematic representation of the oxide film. (A) earlier stage and (B) later stage. Notations: R_e is the solution resistance; C_b , R_b are the inner layer capacitance and resistance; C_p , R_p are the outer layer capacitance and resistance.