

Zr based 합금에서 Cu 첨가량에 따른 부식 및 산화막 특성
Effect of Cu Addition on Corrosion and Oxide Film Characteristics of Zr-based Alloys

고려대학교 *최병욱, 허무영
한국원자력연구소 김현길, 최병권, 정용환

본 연구에서는 한국원자력연구소에서 핵연료피복관 재료로 개발된 Zr-based 합금에 대하여 Cu 첨가량이 부식에 미치는 영향을 조사하였다. Cu 첨가량이 변화된 합금은 최종열처리를 470, 520, 580°C에서 2.5시간 수행한 후, 광학현미경 및 TEM을 이용하여 미세 조직을 관찰하였고, 360°C 물 분위기 그리고 400°C 수증기 분위기에서 부식시험을 실시하였다. 산화막 특성이 부식에 미치는 영향을 분석하고자 동일 두께의 산화막에 대하여 X-ray 회절 시험과 EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) 시험을 실시하였다. 이들 합금은 Cu 첨가량의 증가에 따라 석출물내의 Cu 분율이 증가하였다. 이들 합금을 300일 부식시험 결과, Cu 함량이 소량으로 첨가된 합금에서 우수한 내식성이 관찰되었다.

Abstract

The effect of Cu addition on the Zr-based alloy that developed for nuclear fuel cladding in KAERI was investigated. The alloys were finally heat-treated at 470, 520, 580°C for 2.5 hours. They were also examined for their microstructures using optical microscope and TEM. The corrosion tests of the alloys having different Cu content were tested in both 360°C water and 400°C steam environment. In addition, the oxide characteristics were analyzed by using low-angle X-ray diffraction and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). With the increase of Cu content, the Cu concentration in precipitates were increased. At the corrosion test for 300 days, the corrosion rate was decreased with the decrease of Cu content.

1. 서론

핵연료 피복관은 냉각재와 직접 접촉할 때 일어나는 부식이나 기계적인 침식을 방지하고 연소 중에 생성된 핵분열 생성물이 냉각재 중에 옮겨가는 것을 방지하는 목적을 가진 노심 재료이다. Zr 합금은 우수한 내식성, 방사선에 대한 안정성 등의 특성을 갖추고 있기 때문에 원자로 핵연료 피복관 재료 및 구조재료로 널리 사용되고 있다. 그 중에서도 1960년대 초에 개발된 Zircaloy-4 (Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr) 합금은 우수한 기계적 성질과 내식성을 바탕으로 PWR에서의 핵연료 피복관 재료로서 커다란 문제없이 사용되어 왔다. 그러나 자원의 효율적 이용과 경제적인 측면에서 최근 원자력 발전소의 가동조건이 가혹해짐에 따라 Zircaloy-4 합금은 더 이상 핵연료 피복관 재료로서 사용이 곤란하게 되었다. 따라서 원전 선진국들을 중심으로 Zircaloy-4 합금을 대체할 내식성 및 기계적 특성이 우수한 합금 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다^{1~3)}. 현재 개발 중인 합금들은 첨가원소의 중성자효과, 가격, 내식성등을 고려하여 Sn, Fe, Cr, Nb 등의 합금원소를 조절하는데 중점이 되어있다. 그러나 Cu가 첨가된 합금으로 Zr-1Cu-0.4Fe, Zr-1.4Cu-Fe합금의 경우 고온에서 Zircaloy-2보다 향상된 내식성을 나타낸다고 보고 되었지만⁴⁾, Cu가 Zr합금의 내식성에 미치는 영향과 원인에 대한 구체적인 연구는 아직 이루어지고 있지 않은 상태이다.

따라서 본 연구에서는 원자력 연구소에서 개발된 핵연료피복관용 합금을 기본으로 Cu의 첨가량이 미세조직 및 내식성에 미치는 영향을 분석하고자 하였다. Cu의 영향을 알아보고자 Cu 첨가량을 미량으로 조절된 합금에 대하여 최종열처리는 470, 520, 580℃로 수행한 후, 미세구조관찰, 산화막 결정구조 분석등을 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 Cu 함량을 변화시킨 합금을 준비하였다. Zr-Cu 이원계 합금의 경우 Cu 첨가량이 0.2 wt.%에서 가장 좋은 내식성을 나타내고, Cu 첨가량이 증가되면 부식저항성이 저하되는 것으로 보고되었다⁵⁾. 따라서 본 연구에 사용된 Zr-based 합금의 Cu 첨가량은 0.05 wt.%부터 0.3 wt.% 범위로 표 1과 같은 조성으로 준비하였다. 이때 준비된 합금계는 Nb 함량은 낮고 Sn의 함량이 높은 D와, Nb 함량이 높고 Sn의 함량이 낮은 E의 그룹으로 분류하였다.

시편을 위한 판재시편은 표 2와 같은 공정에 따라 제작되었다. 시편은 불순물의 편석이나 합금조성의 불균질한 분포를 방지할 목적으로 5회에 걸쳐 VAR (Vacuum Arc Remelting) 방법으로 용해하여 400g의 잉곳으로 용해하였다. 합금조성의 균질화를 위하여 β-상 영역인 1020℃에서 30분간 열처리를 실시한 후 수냉하였고, β-열처리된 시편은 590℃에서 20분 동안 열처리를 한 후 압연률 60%로 열간압연을 하였다. 열간압연 된 시편은 모두 580℃에서

3시간 동안 annealing을 실시하였다. 1차, 2차 냉간압연은 각각 압연률을 40%로 하였으며, 각각의 냉간압연 후에 570℃에서 3시간 동안 열처리하였다. 최종 열처리는 열처리 효과를 알아보기 위해 각각 470, 520, 580℃에서 2.5시간 수행 되었다.

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 80 μ m 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 첨가되지 않은 Be 홀더를 이용하였다.

부식특성의 평가 시편은 최종 열처리한 관재시편을 10×20×1mm의 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 그리고 1500 psi의 400℃ 수증기 분위기에서 실시하였다. 부식 특성 평가는 15~30일 간격으로 시편들의 무게증가량을 측정하는 방법으로 분석하였다.

산화막의 분석은 천이전 영역에 해당하는 무게 증가량이 약 30~40 mg/dm² 인 시편에 대해 실시하였다. X-ray 회절시험은 1.54056 Å의 파장을 갖는 Cu-K α 선을 이용하였으며, low-angle diffraction 방법으로 입사각을 2°로 하고 scan 속도를 0.5°/min의 조건으로 2 θ 를 20°~40°까지 변화시켰다. EIS의 측정은 open circuit potential (OCP)에서 측정하였으며 two electrode system을 사용하였는데, 기준전극으로 KCL(sat'd)/0.5M KCL을 사용하였다. 산화막 내의 기공에 전해질이 침투하도록 산화막을 하루 동안 전해질에 soaking 시킨 후에 측정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직과 석출물특성에 미치는 Cu의 영향

피복관은 원자로 내에서 높은 온도와 압력 하에서 노출되고 있다. 따라서 많은 인자들에 의해 부식특성이 영향을 받고 있으며, 특히 미세조직과 석출물의 영향은 매우 중요하게 작용하고 있다. 이에 따라 Cu의 함량에 따른 미세조직의 영향을 관찰하고자 광학 현미경 관찰과 TEM 관찰을 실시하였다. 그림 1은 low Nb-high Sn 계의 D 합금에서 470, 520, 580℃에서 2.5시간 동안 최종 열처리를 한 후의 미세조직의 형태를 광학현미경의 편광기능을 이용하여 관찰한 결과이다. 그림에서 나타난 미세조직은 마지막 열처리 온도에 의해 다르게 관찰되었는데, 열처리 온도가 증가함에 따라 가공조직에서 부분재결정, 재결정 조직이 형성되는 것이 관찰되었다. 그러나 동일온도로 열처리된 조건에서의 미세조직은 Cu가 증가되어도 뚜렷한 차이가 나타나지 않았다. 그림 2는 high Nb-low Sn 계의 E-xCu 합금에 대하여 최종 열처리를 470, 520, 580℃에서 2.5 시간 실시한 후 미세조직 관찰결과이다. D 그

룹의 합금에서 나타난 바와 같이 미세조직은 열처리 온도가 증가함에 따라 가공조직에서 부분재결정, 재결정 조직이 형성되는 것이 관찰되었고, Cu 첨가량에 의한 변화는 크게 나타나지 않았다.

그림 3의 (a)와 (b)는 520℃로 최종 열처리가 수행된 0.1, 0.3 wt.% Cu가 첨가된 D 합금에 대하여 TEM 관찰과 EDS 분석을 실시한 결과이다. D 합금에서 두 시편은 모두 내식성 향상을 위해 Nb, Sn, Transition Metal (TRM), 그리고 Cu가 첨가되었기 때문에 결정립 내에 많은 석출물들이 존재하고 있으며, D 합금에 0.3wt.%의 Cu를 첨가한 합금이 0.1wt.%의 Cu를 첨가한 합금에 비해 석출물의 Cu 분율이 증가되는 현상이 관찰되었다. 그림 4의 (a)와 (b)는 520℃로 최종 열처리가 수행된 E 그룹의 0.05 wt.% Cu가 첨가된 합금에 대하여 TEM 관찰과 EDS 분석을 이용하여 분석한 결과이다. 고농도의 Nb이 첨가된 E 그룹의 합금계에서는 그림 4의 (b)와 같이 Nb이 30 at.% 이상 함유된 Zr-Nb 이원계의 β -enriched 상이 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

TEM에 의해 분석된 D와 E 그룹의 석출물 특성은 표 3에 정리 되었다. 각각의 시편에 대한 석출물에 대하여 SAD pattern 과 EDS 관찰을 실시한 결과 표 3에서 나타난 바와 같이 다원계 합금에서 관찰된 석출물은 석출물내에 여러 조성이 함께 존재하고 있었다. 그러나 D, E 그룹의 합금은 대부분의 석출물이 공통적으로 Cu가 함유된 HCP의 $Zr(X_1, X_2)_2$ type에서 X_1, X_2 자리에 Fe, Cr, Nb, 및 Cu가 들어간 석출물이 관찰되었고⁷⁾, Cu첨가량이 증가함에 따라 석출물 type은 변하지 않고 석출물의 크기가 커지고 석출물 내에 Cu 량이 증가되는 현상이 관찰되었다. Cu는 α -Zr 내에 대한 고용한도가 823℃에서 0.2 wt.%로 알려져 있으며, Miller⁸⁾ 등의 연구에 의하면 α -Zr 내에 Cu 의 고용도는 300℃에서 0.03 wt.% 라고 보고되고 있다. 따라서 D, E 그룹의 합금계에서 첨가된 Cu 량이 저온영역에서는 모두 고용도 이상으로 석출물 내에 Cu가 분석되는 것을 확인할 수 있다.

3.2 부식특성에 미치는 Cu의 영향

Zr-based 합금인 D, E 합금의 Cu 첨가량에 따른 부식거동을 관찰하기 위한 실험은 360℃ 물 조건과 400℃ 수증기의 부식조건에서 실시하였다. 그림 5와 그림 6은 본 실험에서 실시한 3가지 마지막 열처리 조건 중 520℃에서 열처리한 시편에 대한 부식특성을 나타낸 결과이다. 300일 동안 부식 실험결과, 그림 5의 D 합금의 경우 360℃ 물 조건에서 0.3wt.% Cu 가 첨가된 합금은 180일이 경과되면 부식속도의 천이가 발생되면서 무게증가량이 가속되었고, 나머지 합금은 240일 경과후에 부식속도의 천이가 발생되었다. 400℃ 수증기의 부식 조건에서는 150일 경과후 모든 합금에서 천이가 발생하였고, 천이후 0.3wt.% Cu 가 첨가된 합금에서 부식이 가속되었다. 그러나 그림 6의 E 합금은 360℃ 물 분위기에서 Cu 함량의 변화에도 불구하고 모든 합금에서 천이 현상이 없이 비슷한 무게 증가량이 나타났고, 400℃ steam 분위기에서는 150일의 부식시간이 경과하면서 0.3wt.% Cu 가 첨가된 합금에서 천이가 발생되면서 부식이 가속되는 경향을 보였다. Cu 첨가에 따른 부식의 거동의 가속화는 Cu 가 Zr 의 부식전위를 증가시키기 때문인 것으로 보고 되고 있으며⁹⁾, 2원계로 첨가된 Cu

의 경우에는 그 함량이 증가함에 따라 내식성이 낮아지는 모습을 나타낸다는 Klepfer의 연구¹⁰⁾가 보고 되었다.

합금의 첨가와 더불어 부식거동에 많은 영향을 미치는 마지막 열처리 온도의 영향을 알아보기 위하여 D 그룹의 합금과 E 그룹의 합금을 470℃, 520℃, 580℃에서 2.5시간 동안 마지막 열처리한 시편에 대한 부식거동을 그림 7과 8에 나타내었다. 일반적으로 Nb를 첨가한 Zr-based 합금에서 열처리 변수가 부식특성에 미치는 영향으로 열처리 온도와 시간이 증가하면 내식성이 감소되는 것으로 알려져 있다¹¹⁾. 본 시험에서 사용된 합금제도 모두 Nb가 첨가되어 있기 때문에 최종 열처리 온도가 증가함에 따라 모든 합금에서 무게증가량이 증가하고 있는 것이 관찰되었다. D 와 E 그룹의 합금 모두 최종열처리를 470℃에서 수행할 때 가장 좋은 내식성을 가지는 것으로 나타났다. 또한 3가지 열처리 온도 조건에서, 열처리 온도가 같은 경우, Cu의 첨가량이 증가되면 내식성이 감소되는 경향이 관찰되었다.

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 tetra-ZrO₂가 생성된다. 이 tetra-ZrO₂ 상은 부식에 있어서 매우 보호적인 성질을 가진 준안정상이기 때문에 부식저항성을 높여주는 역할을 한다. 그러나 부식이 진행됨에 따라 산화막 외부에 압축응력이 점차적으로 인장응력으로 바뀌게 된다. 이 때 tetra-ZrO₂ 상은 비보호적인 성질을 갖는 mono-ZrO₂로 상변화가 일어나 부식가속의 원인으로 되는 것으로 알려져 있다¹²⁾. 따라서 본 연구에서도 X-ray 회절 시험을 통해 부식에 영향을 미치는 산화막 결정구조를 분석하였다. 실험과정에서 나타나는 변수를 최소로 하기 위해 약 30 mg/dm²의 동일 무게 증가량을 가진 시편에 대해 low-angle XRD 분석을 실시한 결과이다. 그림 9는 520℃ 마지막 열처리 후에 400℃ 수증기 분위기에서 부식시험 된 0.05, 0.1, 0.2, 그리고 0.3 wt.% Cu가 첨가된 D 그룹의 합금(a)과 0.05, 0.1, 그리고 0.2 wt.% Cu가 첨가된 E 그룹의 합금(b)에 대해 X-ray 회절 실험을 실시하여 산화막의 결정구조를 관찰한 결과이다. D 그룹의 합금과 E 그룹의 합금 모두 tetra-ZrO₂ 상과 mono-ZrO₂ 상이 존재하고 있는 것을 확인할 수 있었다.

그림 10은 400℃ 수증기 분위기에서 60일 동안 부식 시험된 합금에 대하여 Cu의 첨가량에 따른 tetra-ZrO₂ 상과 mono-ZrO₂ 상의 분율비를 무게 증가량과 비교하여 나타낸 결과이다. Cu 첨가량의 증가에 따라서 보호적 성질을 지닌 tetra-ZrO₂ 상의 분율이 mono-ZrO₂ 상에 비해 상대적으로 감소함에 따라 부식 저항성이 감소하는 것으로 확인되었다.

X-ray 회절 시험을 이용한 산화막의 분석방법 외에 산화막 특성과 내식성과 관계를 알아보기 위하여 전기화학적 방법인 EIS를 이용하여 산화막 특성분석을 실시하였다. 일반적으로 임피던스 측정값을 부식방지막이 코팅된 강이나 알루미늄의 경우와 비교할 때¹³⁻¹⁵⁾ 고주파수 영역은 부식 중에 생성된 산화막과 전해질 용액과의 계면에서 일어나는 수소이온의 이동에 의한 전기화학적 반응을, 저주파수 영역은 산화물과 금속과의 계면에서 일어나는 수

소이온의 이동에 의한 것으로 생각 할 수 있다. 즉 고주파수 영역은 초기 형성된 산화막 특성으로 파악할 수 있다. 그림 11은 520℃에서 2.5시간동안 마지막 열처리한 D 그룹의 합금과 E 그룹의 합금을 400℃ 수증기 분위기에서 형성된 동일 두께의 산화막에 대하여 EIS를 측정하고 Bode plot으로 나타낸 것이다. 0.1 wt.% Cu를 함유한 D 합금에서 형성된 산화막은 전체 주파수 범위에 대한 임피던스의 기울기가 거의 -1이고, 위상은 넓은 주파수 영역에서 90°에 가까운 값을 나타내고 있다. 이러한 산화막은 capacitance 특성이 양호하고 산화막 표면에 space charge layer가 형성되어 산화막 전체가 동일한 특성의 내식성이 큰 산화막임을 알 수가 있다. 반면 0.3 wt.% Cu를 함유한 D 합금에서 형성된 산화막은 고주파에서 임피던스의 기울기가 -1로 0.1 wt.% Cu를 함유한 합금에서 성장한 산화막의 특성과 유사하나 저주파 영역으로 갈수록 임피던스의 값이 감소하고 있으며, 위상 값도 낮게 나타났다. E 그룹의 합금에서도 D 그룹의 합금과 같이 낮은 Cu를 함유한 합금이 임피던스의 기울기가 -1에 가깝고, 위상은 넓은 주파수 영역에서 90°에 가까운 값을 나타내고 저주파 영역으로 갈수록 임피던스의 저항값이 점차 감소되는 것을 확인 할 수 있다. 이와 같은 산화막특성 분석으로 Cu의 첨가량이 많은 합금에서의 내식성이 감소되는 것을 알 수 있다.

동일 합금계에서 Cu 첨가량이 증가되면 내식성이 점차 감소되는 현상이 관찰되었는데, 이는 기지 내에 분포된 Cu의 역할에 의한 것으로 생각할 수 있다. 기지조직에 대한 TEM 관찰결과에서 나타난 바와 같이 분시험에 첨가된 Cu는 모두 고용도 이상으로 α -Zr 내에 존재하는 고용량은 같을 것으로 생각된다. 따라서 고용도 이상으로 첨가된 Cu는 모두 EDS 분석결과에서 나타난 바와 같이 석출상에 분포되는 것으로 사료된다. 이러한 석출상에 분포된 Cu가 산화 과정에 있어서 산화막의 특성에 영향을 미친 것으로 볼 수 있다. 즉 석출상이 산화막 내에서 2차 적으로 산화되면서 석출물 내부에 존재하는 Cu가 산화막 내로 확산되어 산화막의 특성을 변화시킨 것을 생각된다. 따라서 Cu 첨가량에 따른 부식특성의 변화는 천이점 이후에 발생하는 것으로 사료된다. 그 결과 산화막 분석결과에서 나타난 바와 같이 tetra-ZrO₂ 상을 mono-ZrO₂ 상으로 변태시키고 산화막 내층의 저항값을 감소시켜 부식을 가속시키는 것으로 사료된다.

4. 결 론

1. 석출물의 특성을 분석한 결과, D, E 그룹의 합금은 Cu가 함유된 HCP의 Zr(X₁X₂)₂ type에서 X₁, X₂자리에 Fe, Cr, Nb, 및 Cu가 들어간 석출물이 관찰되었고, Cu첨가량이 증가함에 따라 석출물 type은 변하지 않고 석출물의 크기가 커지고 석출물 내에 Cu 량이 증가되는 현상이 관찰되었다.

2. D, E 합금의 부식실험결과, 360℃ 물, 400℃ 수증기 분위기에서는 Cu 첨가량이 높은 합금은 내식성이 감소하였다. 최종열처리영향을 평가한 결과 열처리 온도가 낮은 470℃에서 열처리를 수행하면 내식성이 가장 우수하였다.

3. 400℃ 수증기 분위기에서 형성된 동일 두께의 산화막에 대한 XRD 분석결과, 내식성이 감소된 high-Cu 첨가 합금은 상대적으로 tetra-ZrO₂ 상의 분율이 적게 관찰되었다.

4. Impedance를 이용한 산화막 특성 분석 결과, 내식성이 감소된 high-Cu 첨가 합금은 저주파영역에서 저항값이 감소되고 위상도 감소되는 것이 관찰되었다.

5. High-Cu 첨가 합금계에서 석출물 내에 Cu 량의 증가는 보호성의 산화막을 감소시켜 내식성이 감소되는 것으로 사료된다. 따라서 Zr 합금에서 다량의 Cu 첨가는 내식성이 오히려 감소될 수 있다.

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-Masclat, 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. D. Cubicciotti: J. Nucl. Mater., 182 (1991) 287
10. H. H. Klepfer: J. Nucl. Mater., 9 (1963) 65
11. J. H. Baek, Y. H. Jeong, I. S. Kim: J. Nucl. Mater., 282 (2000) 235
12. J. Godlewski: Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245 (1994) 663
13. J. A. Grandle and S. R. Taylor: Corrosion, 50(10) (1994) 792
14. F. Mansfeld and M. W. Kendig: Corrosion, 41(8) (1985) 490
15. D. F. Wei, I. Chatterjee, and D. A. Jones: Corrosion, 51(2) (1995) 97

Table 1. Chemical composition of Zr-based alloys

Composition Zr-based alloy group (wt.%)	Nb	Sn	TRM (Fe+Cr)	Cu	Zr
D	0.2	1.1	0.5	0.05	Bal.
	0.2	1.1	0.5	0.1	Bal.
	0.2	1.1	0.5	0.2	Bal.
	0.2	1.1	0.5	0.3	Bal.
E	1.5	0.4	0.1	0.05	Bal.
	1.5	0.4	0.1	0.1	Bal.
	1.5	0.4	0.1	0.2	Bal.

Table 2. Manufacturing process for Zr-based alloys

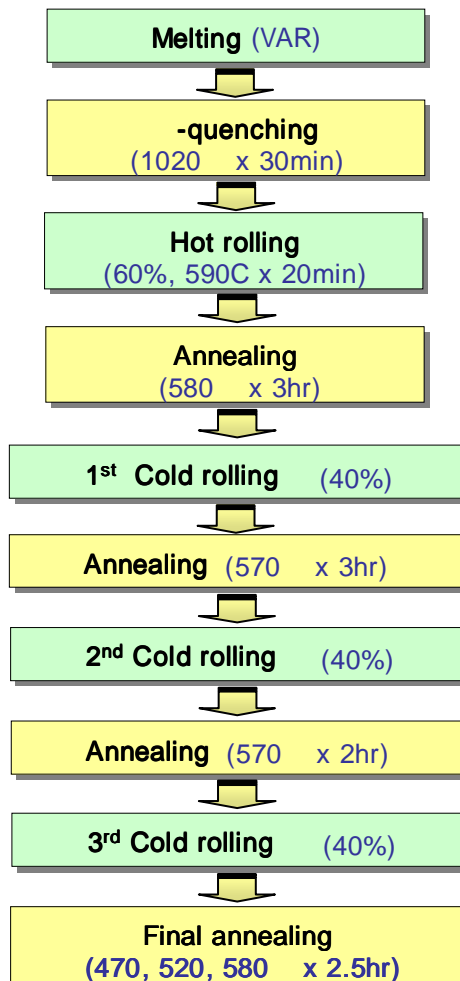


Table 3. Summary of precipitates characteristics in D and E alloys

Zr - based alloys group	Cu content (wt.%)	phase type	structure	mean composition (at.%)	mean diameter (nm)
D	0.1	Zr(Fe,Cr,Nb,Cu) ₂	HCP	Zr(36) Fe(31) Cr(28) Nb(4) Cu(1)	86
	0.3	Zr(Fe,Cr,Nb,Cu) ₂	HCP	Zr(34) Fe(31) Cr(28) Nb(3) Cu(4)	102
E	0.05	Zr(Nb,Fe,Cu) ₂	HCP	Zr(35) Fe(26) Nb(34) Cu(1)	98
		β -enriched	BCC	Zr(65) Nb(35)	85
	0.2	Zr(Nb,Fe,Cu) ₂	HCP	Zr(36) Fe(26) Nb(37) Cu(3)	137
		β -enriched	BCC	Zr(63) Nb(37)	87

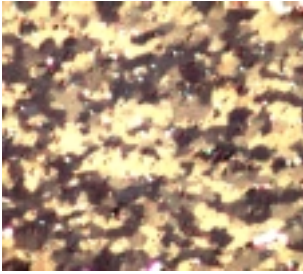
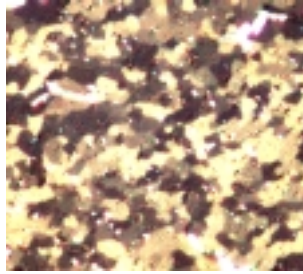

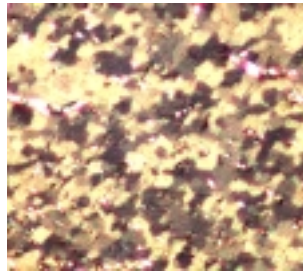

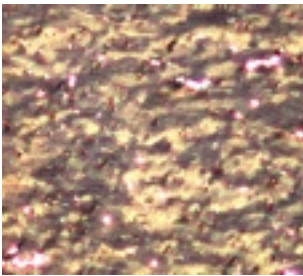
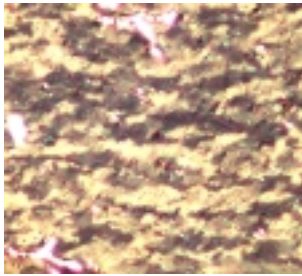


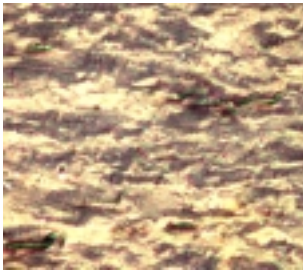

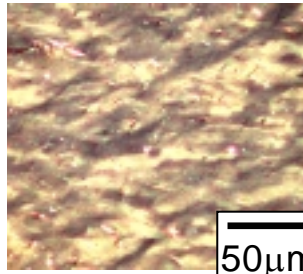
580				
520				
470				
Temp () Cu (wt.%)	0.05	0.1	0.2	0.3

Fig. 1 Microstructures of D alloys after final annealing at 470 , 520 , 580 for 2.5 hr


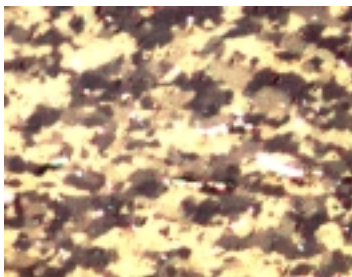
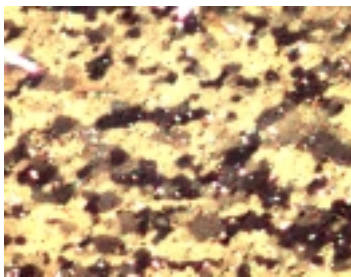



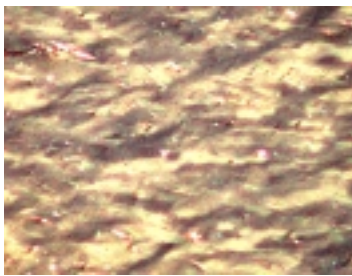
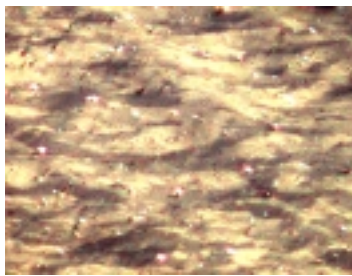
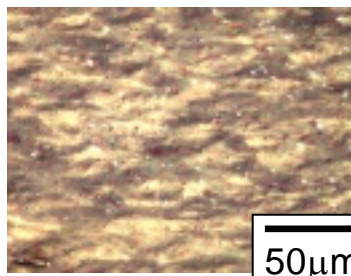
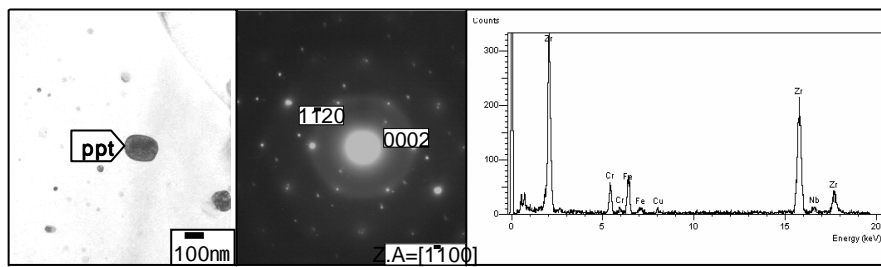
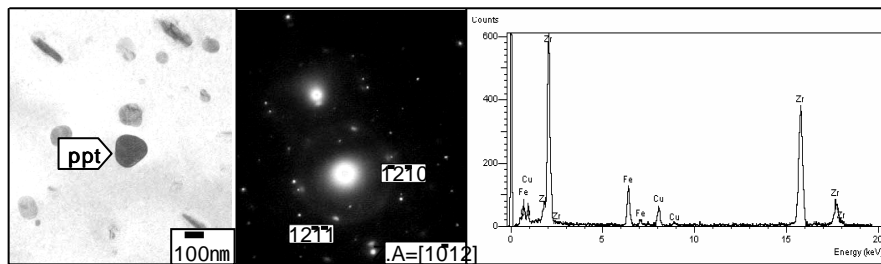
580			
520			
470			
Temp () / Cu (wt.%)	0.05	0.1	0.2

Fig. 2 Microstructures of E alloys after final annealing at 470 , 520 , 580 for 2.5 hr

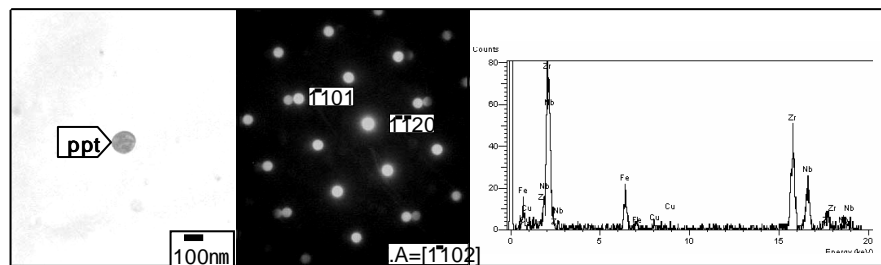


(a)

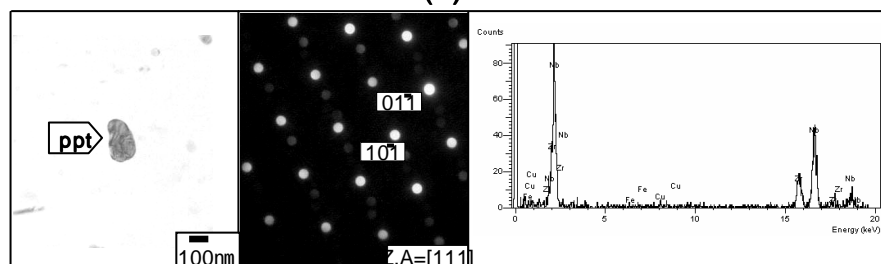


(b)

Fig. 3 TEM micrographs and EDX spectra of precipitates of D alloys after final annealing at 520 °C for 2.5 hr; (a) 0.1wt.% Cu, (b) 0.3 wt.% Cu



(a)



(b)

Fig. 4 TEM micrographs and EDX spectra of precipitates of E-0.05Cu alloys after final annealing at 520 °C for 2.5 hr; (a) Zr(Nb,Fe,Cu)₂ type (b) β-enriched type

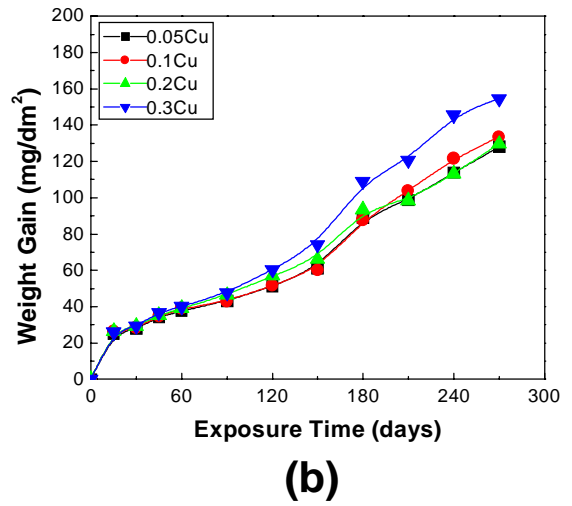
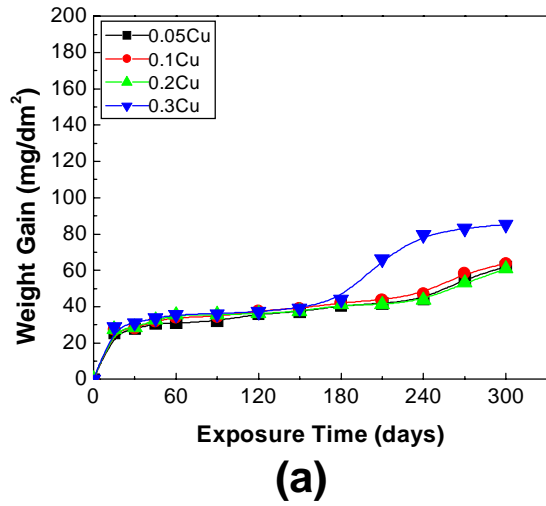


Fig. 5 Corrosion behavior of D alloys after final annealing at 520 °C for 2.5 hr;
 (a) 360 °C water, (b) 400 °C steam

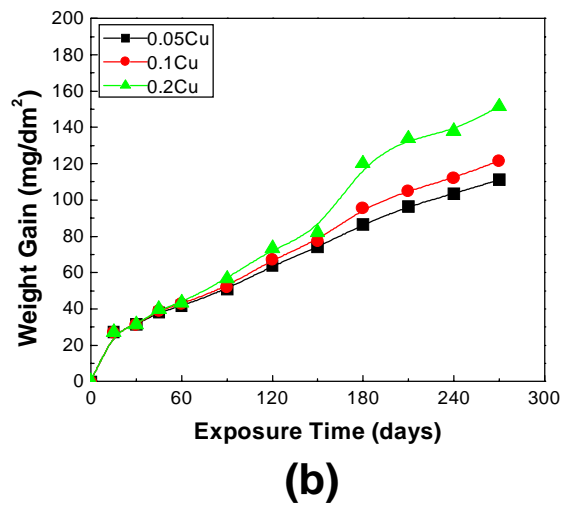
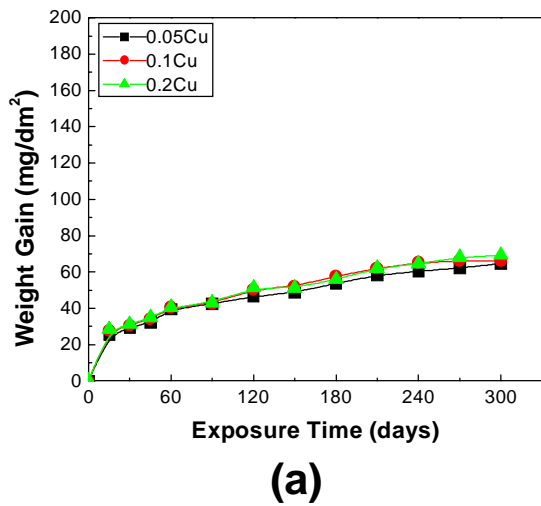


Fig. 6 Corrosion behavior of E alloys after final annealing at 520 °C for 2.5 hr;
 (a) 360 °C water, (b) 400 °C steam

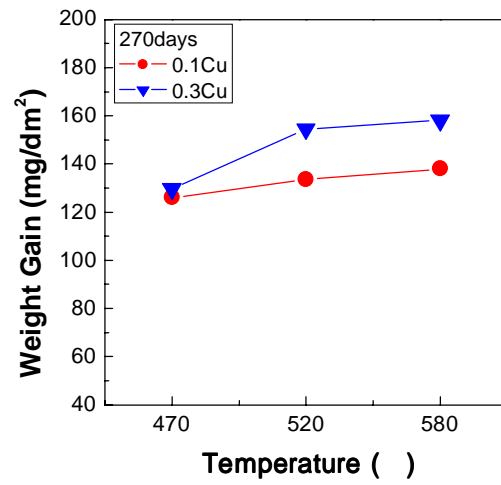
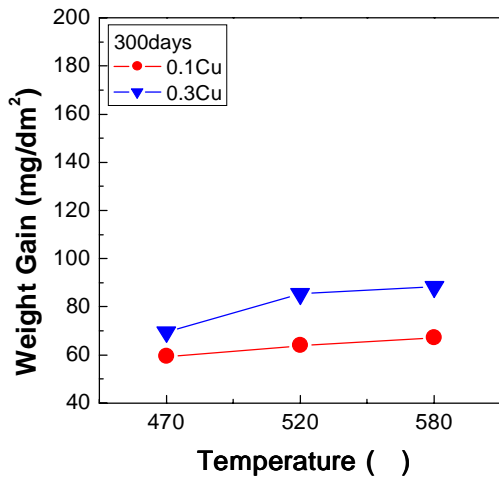


Fig. 7 Corrosion behavior of D alloys after final annealing at 470 °C, 520 °C, 580 °C for 2.5 hr; (a) 360 °C water, (b) 400 °C steam

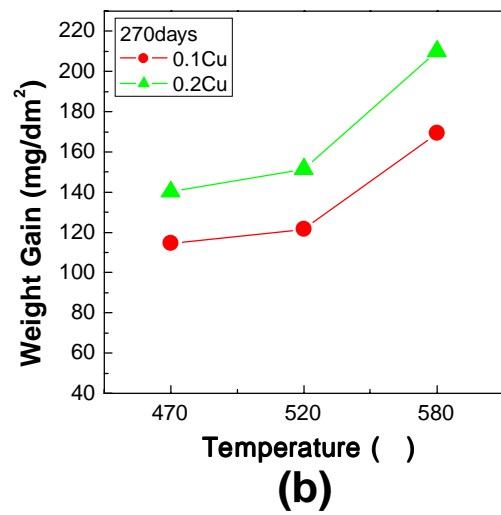
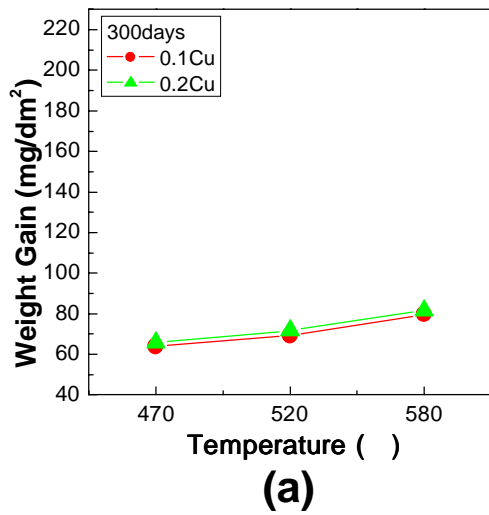


Fig. 8 Corrosion behavior of D alloys after final annealing at 470 °C, 520 °C, 580 °C for 2.5 hr; (a) 360 °C water, (b) 400 °C steam

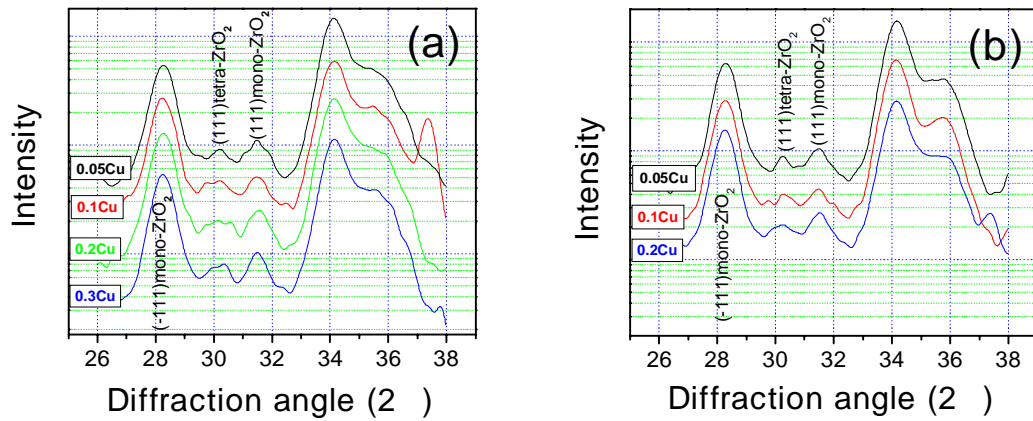


Fig. 9 X-ray diffraction pattern on zirconium oxide formed in 400 °C steam of Zr-based alloys after final annealing at 580 °C for 2.5 hr (weight gain: 30mg/dm²); (a) D alloys (b) E alloys

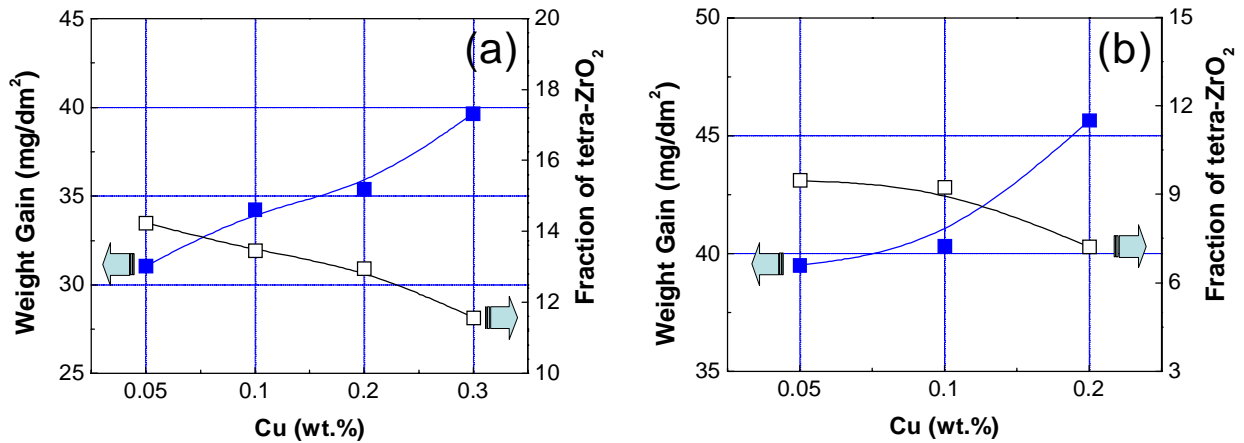


Fig. 10 Variation of weight gain and the fraction of tetragonal-ZrO₂ on zirconium oxide formed in 400 °C steam of Zr-based alloys after final annealing at 520 °C for 2.5 hr; (a) D alloys (b) E alloys

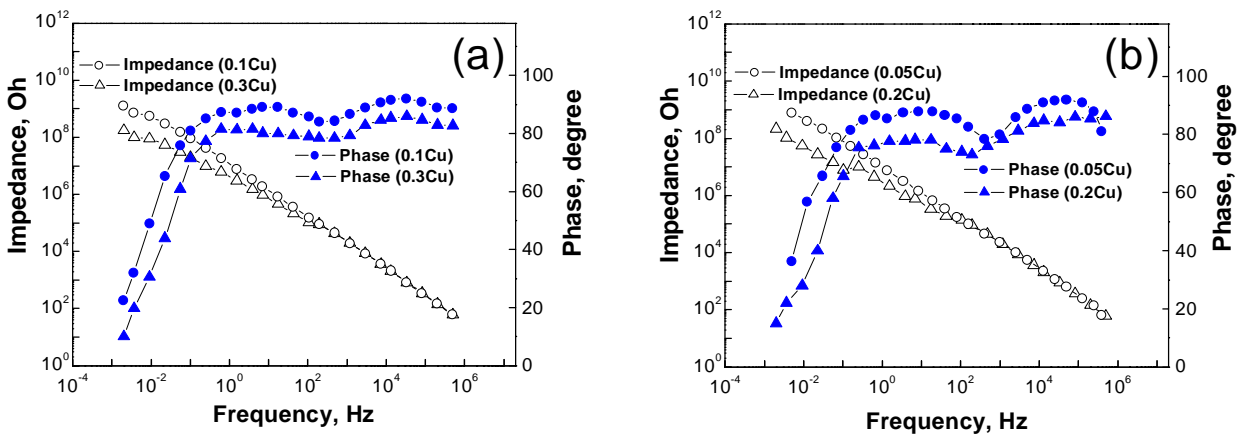


Fig. 11 Impedance spectra of zirconium oxide formed in 400 °C steam of Zr-based alloys after final annealing at 520 °C for 2.5h r; (a) D alloys (b) E alloys