[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 9, No. 10 (1999)

다원계 Zr합금에서 Sn첨가가 미세조직과 부식특성에 미치는 영향

김종성 · 박상윤 · 이명호 · 정용환 · 정연호
한국원자력연구소 핵연료피복관개발과제

Effects of Tin Addition on Microstructure and Corrosion of Zr-based Alloys

J.S.Kim, S.Y.Park, M.H.Lee, Y.H.Jeong, and Y.H.Jung
Advanced Zr-Alloy Development, Korea Atomic Energy Research Institute

(1999년 7월 23일 받음, 1999년 8월 21일 최종수정본 받음)

초 록 ZrNbFeCu-xSn 합금을 진공 아크 용해법으로 제조하여 360℃의 물, 400℃의 수증기 및 360℃의 70ppm LiOH 분위기에서 부식실험을 실시하였으며, 시편의 미세구조는 광학현미경, SEM 및 TEM으로 관찰하였다. 360℃에서 210일까지 부식실험한 결과 대부분의 합금이 천이 전 영역에서의 부식거동을 보였다. 400℃ 경우, 초기에는 360℃에서의 부식거동과 비슷한 경향을 보였으나 80일 이후부터는 천이현상이 발생하여 부식속도가 급격히 증가하는 경향을 나타내었는데, Sn량이 많을수록 보다 빠른 시간에 천이현상이 발생했다. LiOH 용액에서는 전반적으로 400℃에서 보다 더 늦은 시간에 천이현상이 발생했다. 석출물은 $Zr(Fe,Cu)_2$나 $Zr(Fe,Cu)_3$로 추정되는 성분을 가지지만, Sn의 증가에 따라 석출물의 조성이나 크기는 거의 변화가 없는 것으로 관찰되었다.

Abstract The effect of tin on microstructure and corrosion of Zr-based alloys was investigated for the ZrNbFeCu-xSn alloys manufactured by VAR(Vacuum Arc Remelting). Corrosion tests were carried out in a static autoclave under 360℃ water, 400℃ steam and 360℃ LiOH solution. Microstructures of alloys were analyzed by using optical microscope, SEM and TEM/EDS. In 360℃ water test, most of alloys were shown pre-transition corrosion behavior until 210 days. At the early stage of corrosion in 400℃ steam, the corrosion behavior was similar to that in 360℃ water. The corrosion rate was accelerated after 80 days exposure in 400℃. With the tin addition, the transition of corrosion rate was accelerated. The precipitates were uniformly distributed, and the composition of precipitate is expected $Zr(Fe,Cu)_2$ or $Zr(Fe,Cu)_3$. The size and composition of precipitates were not influenced by the tin addition.

1. 서 론

오늘날의 원자력 발전소의 가동조건은 고연소도 운전, 장주기 운전, 고 리튬농도 및 높은 1차 냉각재 온도 쪽으로 이동하고 있다.[1] 지르코늄 합금은 적은 중성자 흡수단면적, 고온에서 적절한 기계적 특성 및 우수한 내부식성 때문에 원자력발전소의 핵연료 피복관 및 구조용 재료로 널리 사용되어 왔다.[2] 지난 60년대에 개발되어 핵연료 피복관으로 사용되어 온 Zircaloy-4합금은 현재의 가동조건에서는 한계에 달하고 있어 원자력발전소를 운영하고 있는 여러 나라에서는 현재의 합금을 대체할 만한 신합금을 개발하기 위해 노력하고 있는 실정이다. 미국의 Westinghouse가 Zircaloy-4합금에 Zr-1.0Nb합금을 혼합하여 개발한 ZIRLO합금은 현재 노내 성능 평가에서 우수한 부식특성을 나타내고 있으며[1] 러시아에서는 Zr-1.0Nb합금을 핵연료 피복관으로 사용하고 있으나, Sn과 Fe이 첨가된 Zr1Sn1Nb0.4Fe합금을 개발하여 현재 상용로에서 성능을 평가중이다.[3]

핵연료 피복관의 부식특성은 첨가된 합금원소, 제조 공정상의 열처리 변수 등과 함께 피복관 내부에 존재하는 석출물의 크기와 분포 등에 영향을 받는다.[4~6] 합금원소로 첨가되는 원소들은 중성자 효과, 가격, 내식성 등을 고려하여 Fe, Cr, Sn, V, Nb 등이 주 합금원소로 대두되고 있으며, 이들 원소 중 대부분은 지르코늄에서 낮은 고용도를 가지고 있기 때문에 Zr내부에 석출되어 석출물을 형성하므로 우수한 내식성을 가지는 재료의 개발을 위해서 기지금속에 형성된 석출물의 분석은 필수적이다. 또한 같은 조성의 합금이라도 열처리 이력이 다른 경우는 부식성향이 달라지게 되고, 기계적 성질도 달라지게 된다.

Zircaloy-4의 경우, PWR (pressurized water reactor)에서 고연소도 운전이 될 때 균일부식(uniform corrosion)이 가속된다. 이에 따라 여러 가지 실험결과[7~10]를 바탕으로, Zircaloy-4의 부식속도를 최소화시키기 위한 시도로 Sn의 양을 줄이고 있다. 기존의 Zircaloy-4보다 Sn의 양을 줄인 합금을 'low-tin Zircaloy-4'라고 하는데, 현재 발전소에서 폭 넓게 사용되고 있다.[11] 이에 따라 본 연구에서는 ZrNbFeCu계 합금에 Sn양을 0.2에서 1.0까지 변화시키고 두 가지 방법으로 열처리를 한 합금을 제조하여 부식실험과 기계적 특성을 평가하여 차세대 피복관으로서의 가능성을 평가하고자 하였다. 아울러 각 합금별로 첨가원소

가 부식 및 미세조직에 미치는 영향에 대해서 최적의 Sn양을 찾고자 실험을 진행하였다.

2. 실 험 방 법

용융 중에 손실될 수 있는 양을 고려하여 첨가한 합금원소와 sponge Zr을 VAR(Vacuum Arc Remelting)방법을 이용하여 약 400g의 button 형태로 제조하였다. 이 VAR방법은 합금조성의 불균질과 편석 등의 결함을 방지하기 위해 4회 정도 반복 용해하였다. 총괄적인 합금의 제조공정과 이에 따른 Annealing parameter를 표 1에 나타내었다. 동일하게 1020℃에서 30분간의 β-열처리를 통해 합금조성을 균질화시킨 뒤, 각 단계별 열간 압연, 냉간 압연을 통해 판재로 가공하였으며 진공열처리는 두 가지 조건에서 실시하였다. 모든 판재는 480℃에서 3시간 동안을 마지막 열처리를 하여 가공 중에 발생된 내부 응력을 최소화시켰다. 위와 같은 공정을 통해 제조된 5가지 합금의 화학조성을 표 2에 나타내었다.

부식특성을 평가하기 위해서 15×25×2mm^{3}의 판상으로 시편을 가공하였고, 표면의 거칠기가 실험에 미치는 영향을 최소화하기 위해 SiC 연마지를 사용하여 #220부터 #1200까지 연마하였다. 그 후에 상용 피복관의 제조공정인 pickling(용액: H_2O 50%, HNO_3 45%, HF 5%) 처리를 하였다. 부식시험은 360℃ 물 분위기(2,750psi), 400℃ 수증기 분위기(1,500psi), 360℃ LiOH 70ppm 분위기에서 autoclave를 이용해 수행되었으며 주기적인 무게 증가량을 측정하여 부식 특성을 평가하였다.

단계별 모재 조직을 관찰하기 위해 각 단계별 압연과 열처리가 끝난 시편을 채취해 압연방향과 직각으로 mounting을 하여 광학현미경으로 단면을 관찰하였다. 최종 열처리에 따른 조직의 재결정도, 석출물의 크기, 모양, 분포 및 결정립의 크기는 Jeol사의 TEM (model : JEM-4010)을 이용하였다. 석출물의 분석은 TEM에 장착되어 있는 EDS를 이용하였고(spot size : 2nm), 성분은 여러 개의 석출물을 수 차례 분석하여 평균값으로 결정하였다. 기계적 특성을 평가하기 위해서 ASTM E8을 기준으로 인장시편을 제작하였으며, INSTRON-4505(10ton) 인장시험기를 이용하여 상온에서 실험을 하였다.

Table 1. Heat treatment process of Zr-based alloys.

	Condition I	Condition II
Beta Treatment	1020℃×0.5hr	1020℃×0.5hr
Hot Rolling	630℃×0.5hr	630℃×0.5hr
Annealing	580℃×3hr	630℃×3hr
1st Cold Rolling		
1st Recrystallization	580℃×2hr	610℃×2hr
2nd Cold Rolling		
2nd Recrystallization	580℃×2hr	610℃×2hr
3rd Cold Rolling		
Final Annealing	480℃×3hr	480℃×3hr
Annealing Parameter	$\Sigma A = 5.91\times10^{-20}$	$\Sigma A = 2.87\times10^{-19}$

Table 2. Chemical composition of Zr-based alloys(wt.%).

Elements	Alloy 1	Alloy 2	Alloy 3	Alloy 4	Alloy 5
Nb	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Fe	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Cu	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Sn	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
Zr	bal.	bal.	bal.	bal.	bal.

3. 결과 및 고찰

3.1. Zr합금의 부식특성

각 단계별로 압연과 열처리를 실시한 후 조직 변화를 관찰하였는데 그림 1은 대표적으로 1.0Sn합금에 대한 조직변화를 보여주고 있다. (a),(b)는 각각 1차, 2차 냉간가공 후 580℃에서 2시간동안, (c)는 3차 냉간가공 후 480℃에서 3시간동안 내부응력을 제거하기 위해 열처리한 후의 조직이다. (a)와 (b)는 대부분이 재결정 조직이고, (c)의 경우 거의가 냉간 가공 조직을 나타내고 있다. 이는 Zr합금이 450℃ 이하에서는 재결정이 일어나지 않고, 500~600

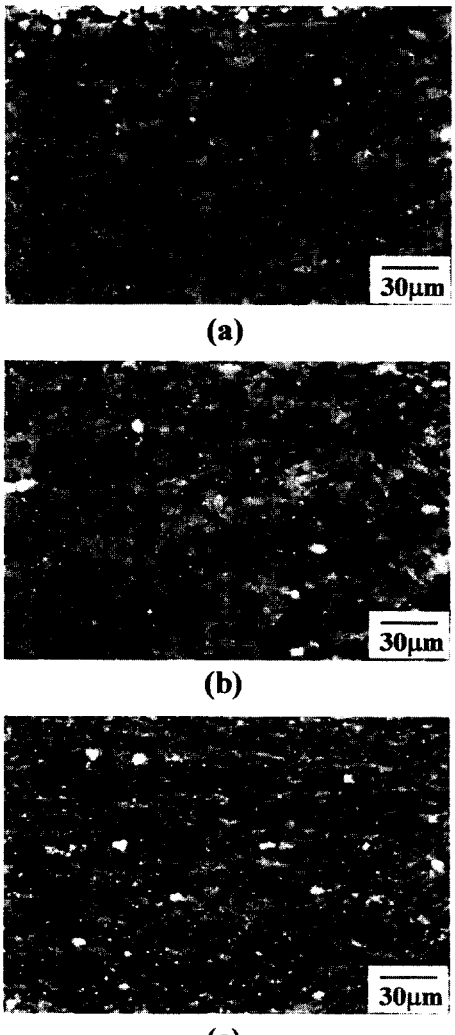

Fig. 1. Optical micrographs of Zr-based alloys (a) 1st recrystallization, (b) 2nd recrystallization, (c) 3rd recrystallization.

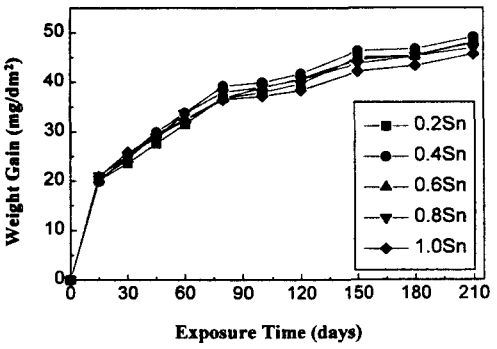

Fig. 2. Corrosion behavior of Zr-based alloys in water at 360℃.

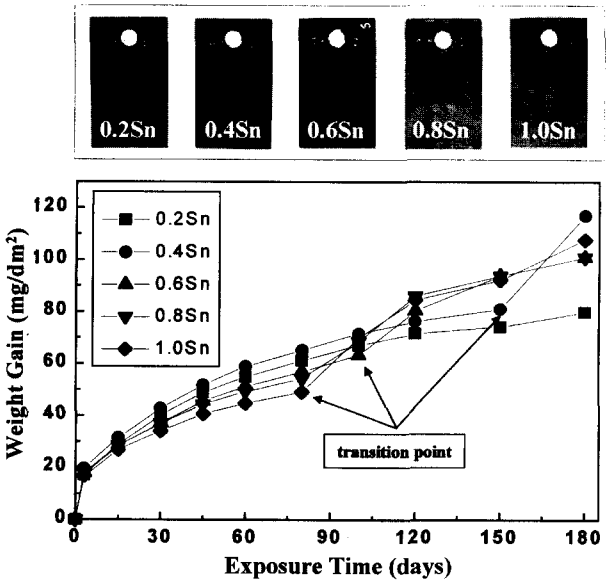

Fig. 3. Corrosion behavior of Zr-based alloys in steam at 400℃.

℃ 사이에서 재결정이 일어난다는 일반적인 사실과 잘 일치하고 있다.

그림 2는 Zr합금을 360℃, 물 분위기하의 autoclave에서 210일간 부식 실험한 결과이다. ΣA가 5.91×10^{-20}인 합금과 2.87×10^{-19}인 합금 중 보다 우수한 부식특성을 나타내고 있는 5.91×10^{-20}조건에서 열처리한 시편에 대해서 나타내었다. 모든 시편에서 천이 현상은 발생하지 않고 있으며, Sn의 양이 많은 합금일수록 우수한 부식특성을 나타내지만 그 차는 적은 것으로 관찰되었다. 위와 같은 조건에서 상용 Zircaloy-4를 본 실험실에서 150일간 360℃ 물 분위기에서 실험했을 때의 무게 증가량이 약 80(mg/dm²)임을 고려하면 본 연구에서 수행한 모든 합금의 내부식성은 매우 우수하다고 평가된다.

그림 3은 동일한 시편을 400℃ 수증기 분위기에서 부식 실험한 결과이다. 초기의 부식 거동은 360℃와 비교해서 부식이 가속되어 보다 많은 무게증가가 관찰되었다. 특이할 만한 것은 초기에 가장 우수한 부식특성을 보이는 Sn함량이 많은 시편인 1.0Sn합금에서 80일부터, 갑자기 부식속도가 증가하여 선형적인 부식거동으로 변화하는 천이(transition) 현상[12]이 발생하는 것이다. 천이 발생원인에 대해서는 검은 색을 띄는 보호성 비화학양론적 산화물이 비보호성 화학양론적인 산화물로 변하기 때문이라는 가설[12]과 산화막 결정립 각각의 비등방적인 산화속도에 기인한 산화막의 두께 차이, 결정립계의 우선적인 산화, 석출물의 불균일한 분포 등에 의한 균열이 원인이라는 가설,[13] 그리고 산화막내의 기공의 영향, 산화막의 재결정 때문이라는 가설 등이 있다. 산화물 표면이 미려하고 균열 등은 관찰되지 않았지만, 천이가 관찰된 시편의 색깔만이 변화한 본 실험의 결과는 첫 번째 가설인 화학양론적인 변화에 의해서 천이가 발생하였을 가능성을 뒷받침하고 있다. 또한 첨가된 Sn의 양이 많을수록 천이 시간이 앞당겨진 것으로 보아 Sn이 천이시간을 앞당기는 효과가 있는 것으로 사료된다.

그림 4은 360℃ LiOH 70ppm 물 분위기에서 210일간 실험한 결과이다. 원자력 발전소에서는 pH를 증가시켜 피복관에 침전되는 물질을 용해하기 위한 목적으로 냉각재에 2.2ppm 정도의 LiOH를 첨가하는데, 냉각재 내에서 국부적으로 농도가 크게 증가하는 경우가 발생함에 따라, 본 실험에서도 부식에 LiOH가 미치는 영향을 고찰하기 위해 70ppm을 첨가하였다. 천이현상이 발생하지 않은 120일까지는 45일과 80일에서 불안정한 경향을 보이고는 있지만, 전반적으로 parabolic한 부식특성을 나타내고 있다. 하지만 150일 이후에는 400℃ 수증기 분위기의 경우와 유사하게 Sn의 함량이 많은 합금들에서 천이 현상이 발생하여 급격하게 무게가 증가하는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 LiOH 분위기에서는 400℃보다 부식을 가속시킨다고 알려져 있지만[14] 본 실험에서는 400℃보다 낮은 무게증가량을 보이고 있다.

앞에서 언급한 3가지 조건에서 부식 실험한 결과를 이용하여 속도론적인 고찰을 해보았다. 표 3은 부식분위기에 따른 각각 합금의 천이까지 걸리는 시간, 무게증가량, 부식속도 등을 나타내고 있다. 일반적으로 부식속도는 아래와 같은 식으로 표현된다.

$$\Delta W = Kt^n$$

ΔW는 무게증가량을, K는 부식속도를, n은 부식속도상수를 나타낸다. 천이 현상이 먼저 관찰된 실험조건은 400

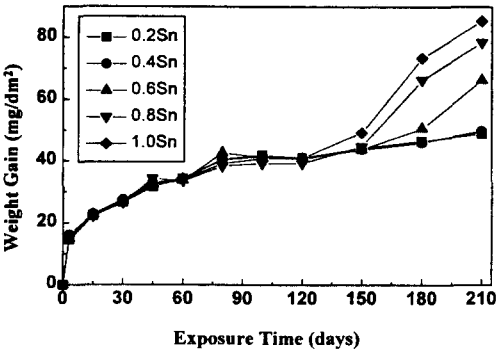

Fig. 4. Corrosion behavior of Zr-based alloys in LiOH water at 360℃.

Table 3. Corrosion kinetics of Zr-based alloys in various conditions.

Alloy Type	Time-to-transit.(day)		'n' value* in pre-transit.			'n' value in post-transit.		Weight Gain (mg/dm²)		
	400℃	70ppm LiOH	360℃	400℃	LiOH	400℃	70ppm LiOH	360℃ (210day)	400℃ (180day)	LiOH (210day)
0.2Sn	-	-	0.35	0.39	0.29	-	-	47.91	79.9	48.83
0.4Sn	150	-	0.35	0.38	0.27	-	-	49.10	117.0	49.84
0.6Sn	100	180	0.34	0.37	0.32	0.78	-	47.08	101.0	66.27
0.8Sn	80	150	0.32	0.43	0.34	0.90	1.69	46.90	101.0	78.51
1.0Sn	80	150	0.30	0.45	0.36	0.91	1.65	45.63	107.8	85.41

* Corrosion kinetics : $\Delta W = Kt^n$

℃로써 Sn이 0.8, 1.0wt.% 포함되어 있는 합금에서 80일에서 100일로 진행하는 단계에서 천이 현상이 관찰되기 시작하였고, 이어서 0.6Sn, 0.4Sn순으로 천이 발생시간이 늦어지고 있다. LiOH 분위기의 경우 150일에서 천이 현상이 발생되었고, 400℃와 동일하게 Sn의 함량이 많은 합금에서 천이 현상이 관찰되고 있다. 현재까지 천이가 발생하지 않은 물 분위기 하에서 n값의 분포는 0.30~0.35로써 Zircaloy-4의 0.31[15]과 거의 비슷한 값을 지니고 있다. 400℃ 수증기 분위기의 경우 천이 전에서는 0.37~0.45로 360℃보다 부식이 가속되고 있음을 알 수 있고, 천이 후의 n값은 0.8~0.9정도로 초기에 cubic과 parabolic사이의 부식거동이 거의 선형적인 거동으로 바뀌었음을 알 수 있다. 무게증가량을 비교해 볼 때도 천이가 일어나지 않은 합금은 60mg/dm²이하의 낮은 값을 보이고 있다.

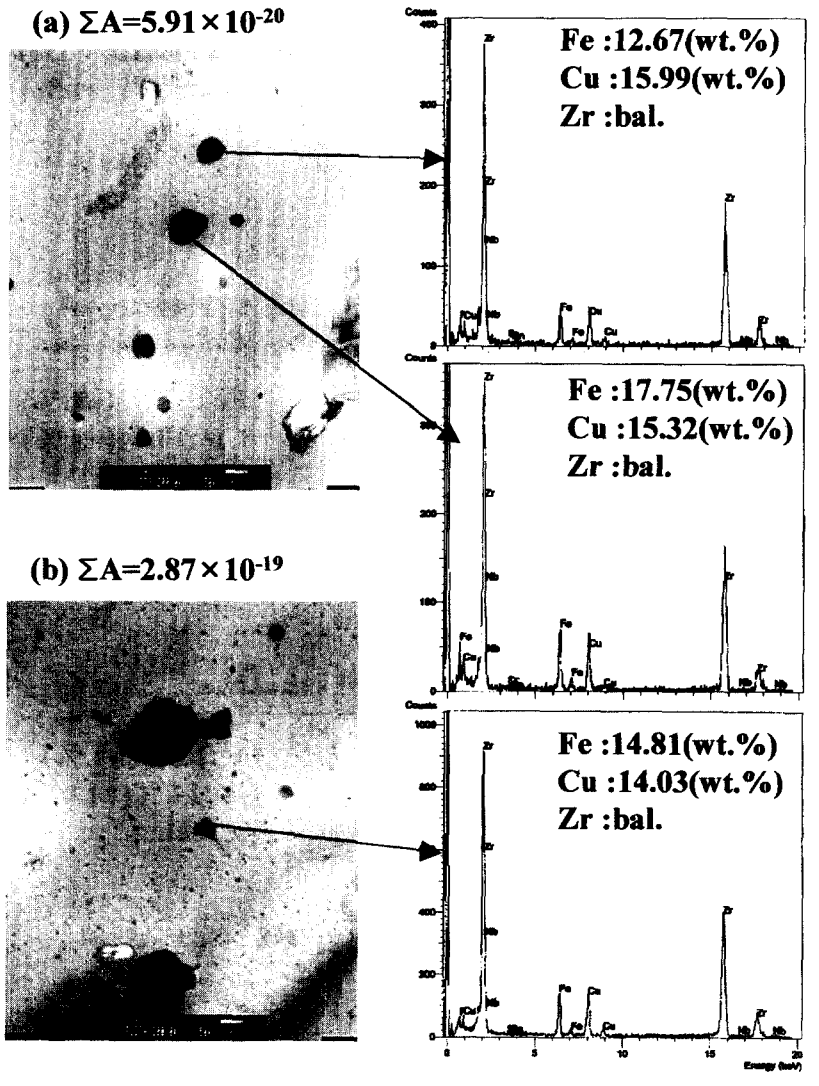

Fig. 5. TEM photographs and EDS spectra of ZrNbFeCu-0.2Sn alloys.

본 실험에서 또 하나의 변수로 둔 열처리 이력은 A-parameter 또는 ΣA라고 표시하고 재료의 부식특성을 변화시키며 아래와 같은 식으로 표현된다.

$$\sum_i A_i = \sum_i t_i \cdot e^{-\frac{Q}{RT_i}}$$

여기서, t_i와 T_i는 각각 제조 공정상의 열처리 시간(hr)과 온도(K)를 나타내며 Zr합금에서는 Q/R은 약 40,000K로 알려져 있다.[16] Zr합금의 제조시 공정별 열처리 변수가 미치는 영향은 합금원소에 따라 달라지므로 우수한 부식 저항성을 갖는 핵연료 피복관용 신소재를 개발하는 단계에서는 열처리 변수에 따른 내식성 평가는 병행되어야 할 필요가 있다. 예를 들어, Zircaloy-4의 경우 ΣA값이 증가함에 따라 우수한 부식특성을 나타내고 ZIRLO의 경우에는 ΣA값이 증가하면 부식특성이 감소되는 현상을 나타낸다. 본 실험에서는 ΣA를 5.91×10^{-20}과 2.87×10^{-19}로 차이를 둔 결과, 상대적으로 낮은 온도에서 열처리한 조건인 5.91×10^{-20}에서 약 10% 낮은 무게증가량이 관찰되었다.

3.2. Zr합금의 미세구조

그림 5에 ZrNbFeCu-0.2Sn합금의 미세구조를 나타내는 TEM사진과 석출물을 EDS로 분석한 결과를 나타내었다. 가공조직에서는 석출물을 관찰하기가 불가능하므로 재결정된 부분을 찍은 것으로서 석출물의 크기나 분포는 불연속적이었다. EDS분석 결과 Fe와 Cu의 합이 30%정도를 나타내고 있다. 전체적으로는 가공조직 중 많은 부분이 재결정되어 있었다. 그림 6은 Sn이 0.6wt.% 인 합금의 미세조직과 EDS분석결과이다. 석출물의 분포는 그림 5와 유사하게 불연속적이었으나, 가공조직의 양은 증가했음을 관찰할 수 있었다. EDS 분석 결과에서는 Fe와 Cu의 합이 20%나 30%정도인 두 가지 경향을 나타내고 있었다. 그림 7은 1.0Sn 합금에 대한 미세구조와 EDS분석결과를 나타내고 있다. 앞서 언급한 합금들과 유사한 경향을 나타내고 있으며, 전체적으로 가공조직이 대부분을 차지하고 있었다.

금속의 순도가 높아질수록 재결정온도는 감소하고, 고용합금을 첨가하면 항상 재결정 온도가 증가한다는 것은 잘 알려진 사실로서,[17] Sn 첨가량이 증가할수록 재결정 온도

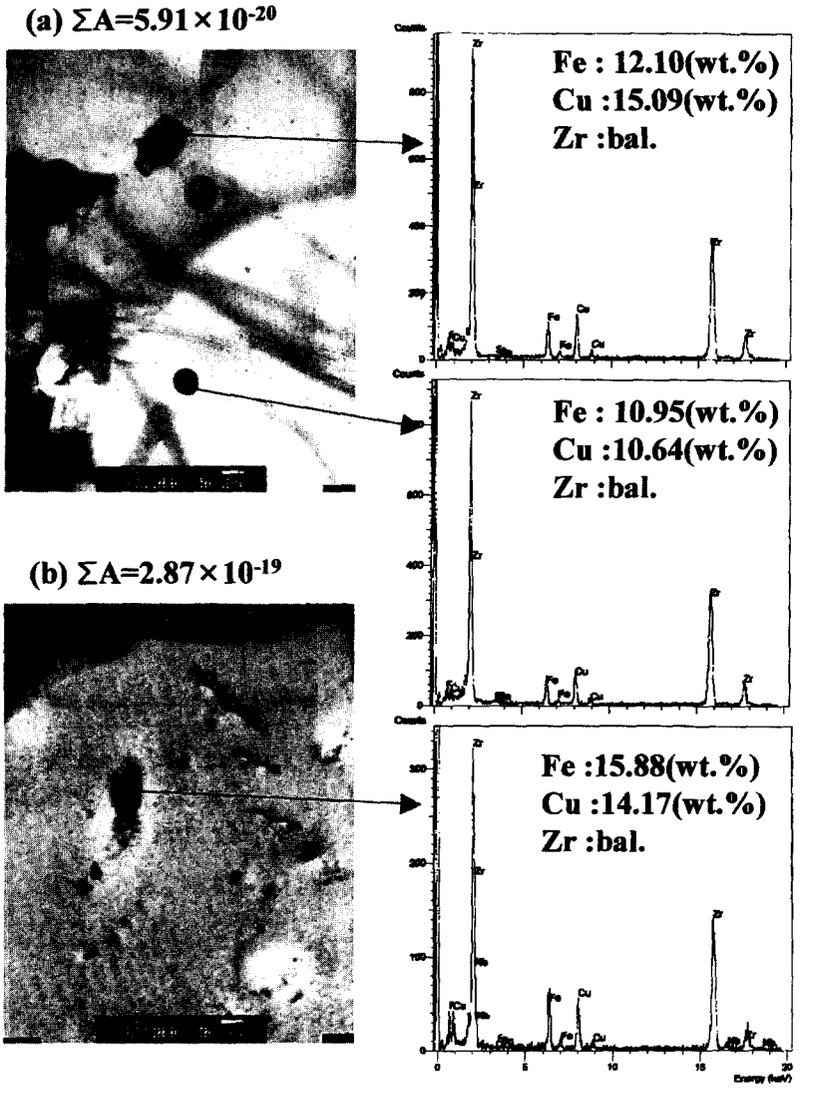

Fig. 6. TEM photographs and EDS spectra of ZrNbFeCu-0.6Sn alloys.

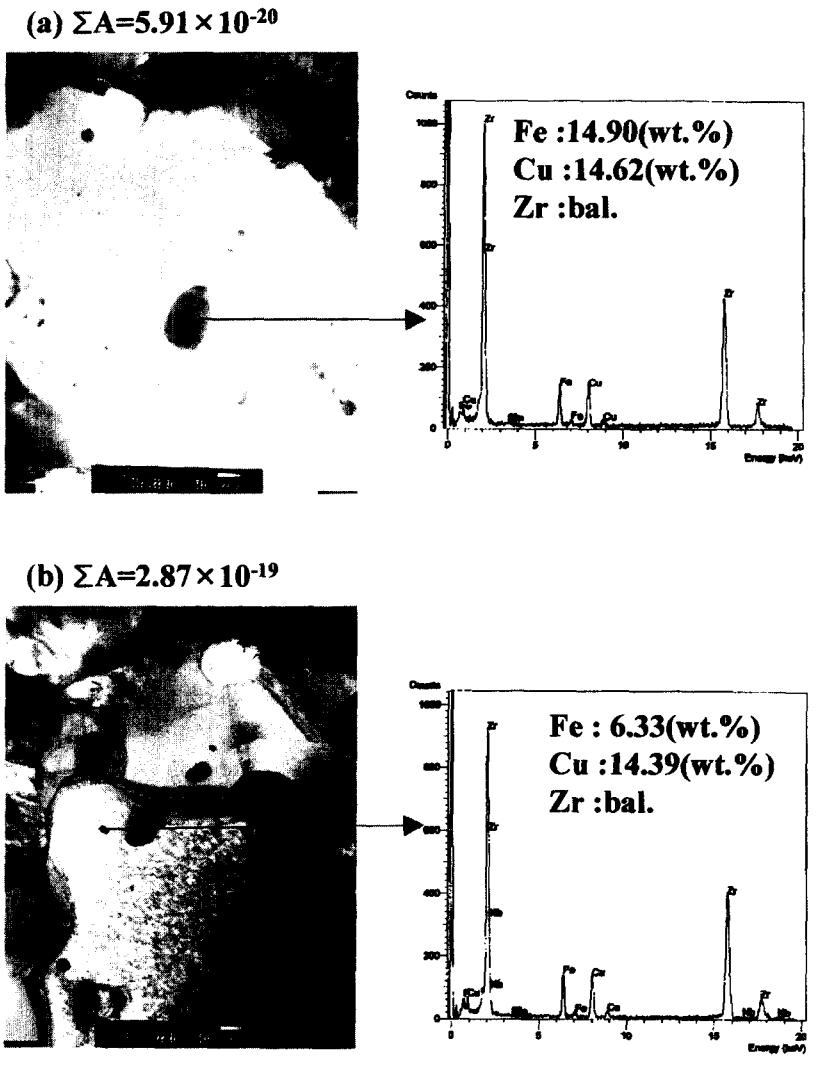

Fig. 7. TEM photographs and EDS spectra of ZrNbFeCu-1.0Sn alloys.

가 상승하여 Sn의 함량이 많은 시편에서는 상대적으로 적은 재결정 조직을 나타내고 있다. 재결정 조직에서 관찰한 석출물은 전반적으로 불규칙적인 분포를 하고 있었다. 크기 분포는 100~200nm의 상대적으로 큰 것과 10nm이하의 작은 것으로, 균일하지 않음을 확인하였다. 이들 석출물을 EDS로 분석결과 함량은 다소 차이가 나지만 검출된 대부분은 Fe, Cu, Zr이었다. Sn과 Nb은 거의 검출되지 않았는데 이는 Nb에 대한 α-Zr의 고용도는 610℃ 근처에서 0.5wt.%이며, Sn의 고용도는 1.6%정도라는 사실에 기인한다.[18] 본 실험에서 분석한 EDS결과를 근거로 볼 때, 고용도 이하로 첨가한 Sn과 Nb는 Zr모재에 전부 고용되어 있으며, 고용도 이상으로 첨가한 Fe와 Cu만이 석출물을 형성하고 있으며 그 구조는 $Zr(Fe,Cu)_2$나 $Zr(Fe,Cu)_3$로 추정된다. 석출물의 분포와 크기는 부식특성에 중요한 영향을 미치는데, 일반적으로 Zircaloy-4에서는 석출물의 크기와 내식성과는 밀접한 관계가 있는데, BWR분위기에서는 석출물의 크기가 작은 것이 유리하지만 PWR분위기에서는 석출물의 크기가 너무 적으면 내식성이 감소하고 어느 크기 이상이 되어야 내식성이 증가하는 것으로 보고되어 있다.[19] 본 실험의 경우는 석출물의 분포가 불연속적이고 그 성분에도 차이를 보이지 않으므로 석출물과 부식특성과의 관계를 찾을 수 없다. 즉, Sn의 증가에 따라 석출물의 조성, 크기 등은 변화가 없는 것으로 나타났다.

3.3. Zr합금의 기계적 특성

그림 8은 인장실험 결과로서 항복강도, 인장강도 및 연신율을 나타내고 있다. 합금원소의 영향을 보기 위해 첨가한 Sn은 모재 내부에 치환형 고용체로 첨가되어 고용강화효과를 나타내는 것으로 알려져 있다.[20] 본 실험의 결과도 Sn의 첨가량이 많은 경우가 적은 경우보다 항복강도와 인장강도가 증가하는 고용강화효과를 나타냈다. 그러나 연신율의 경우 0.2Sn~0.6Sn까지는 거의 비슷한 경향을 보이다가 0.8Sn부터 급격히 감소하는 결과를 나타내고 있다. 현재 PWR에서 사용되고 있는 Zircaloy-4의 항복강도, 인장강도, 연신율은 각각 480~520MPa, 670~700MPa, 20~25%로 본 합금보다는 다소 좋은 값을 나타내지만, 최소한으로 갖추어야 할 Spec. value는 각각 350MPa, 480MPa, 15% 정도이므로 본 실험에서 사용된 합금은 그 값을 충분히 만족시키고 있다.

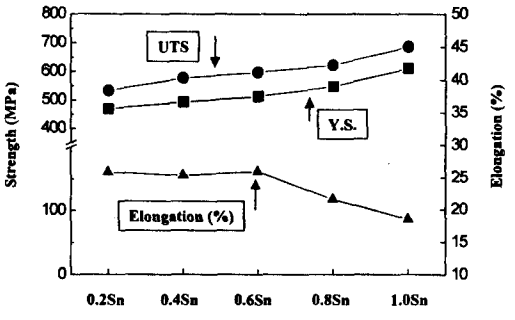

Fig. 8. Mechanical property of Zr-based alloys.

다양한 분위기에서의 부식실험 결과, 기계적 특성평가 결과 및 미세구조를 고려할 때 ZrNbFeCu계에서 최적의 Sn 첨가량은 약 0.6wt.%라고 사료된다.

4. 결 론

ZrNbFeCu-xSn 합금에 대한 autoclave를 이용한 부식실험, 인장실험, 모재에 대한 TEM관찰결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 360℃물 분위기에서 210일간 부식 실험한 결과 첨가한 Sn의 양이 많을수록 우수한 부식특성을 나타내었다. 400℃ 수증기 분위기와 LiOH 용액의 경우 천이 전 부식거동에서는 360℃와 유사한 거동을 보이고 있으나, Sn의 양이 많은 합금 순으로 천이 발생 시간을 앞당기는 효과를 나타내었다.

2) 열처리를 두 가지 조건($\Sigma A = 5.91 \times 10^{-20}$, 2.87×10^{-19})으로 한 결과, $\Sigma A = 5.91 \times 10^{-20}$인 조건이 360℃ 물 분위기에서 10%정도 무게증가량이 적었다.

3) 모재는 가공조직과 재결정조직이 혼재되어 있었으며, Sn함량이 증가함에 따라 가공조직이 증가함을 관찰하였다. 석출물의 구조는 $Zr(Fe,Cu)_2$나 $Zr(Fe,Cu)_3$로 추정되며, 크기분포는 100~200nm정도의 큰 것과 10nm이하의 2가지로 나눌 수 있으며 전반적으로 불균일하게 분포하고 있었다.

4) Sn함량이 증가할수록 인장강도는 증가하고 연신율은 감소하는 고용강화 효과가 나타났다.

5) 평가된 부식 특성과 기계적 특성을 고려할 때, ZrNbFeCu합금계에서 최적의 Sn의 첨가량은 약 0.6wt%임을 발견하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G.P.Sabol, G.R.Kilp, M.G.Balfour and E.Roboerts, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP **1023**, 227 (1989).
2. M.Pahutova et al., J. of Nucl. Mater., **131**, 20 (1985).
3. R.G.Reschetnikov and A.V.Nikulina, Ninth International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, Kobe, Japan, Nov. (1990).
4. F.Garzarolli, R.Schumann and E.Steinberg, Tenth International Symposium in Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245, A.M.Grade and E.R. Bradley, ed., American Socity for Testing and Materials. West Conshohocken, PA, 709 (1994).
5. P.Ruding, Mikes-Lindback, M.Lethinen, B.Andren, and Stiller, K., Tenth International Symposium in Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245, A.M.Grade and E.R.Bradley, ed., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, USA, 599 (1994).
6. H.Anada, K.Nomoto and Y.Shida, Tenth International Symposium in Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245, A.M.Grade and E.R. Bradley, ed., American Socity for Testing and materials, West Conshohocken, PA, USA, 307 (1994).
7. M.Limback, M.A.Krammen, P.Ruding, S.R.Pati and A.M.Garde, Proc. ANS Int. Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance, West Palm Beach, FL, USA, Apr.17-21, 286 (1994).
8. G.P.Sabol, W.J.Leech, R.A.Weiner and R.S.Miller, Proc. EPRI, Utility Workshop on PWR Fuel Corrosion, Washington DC, USA, July28-30, (1993).
9. O.A.Besch et al., 11th Int. Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, Garmisch-Partenkirchen, Germany, Sept.11-14, (1995).
10. H.Hayashi and T.Okubo, Enlarged Halden Programme Group Meeting, Loen, Norway, May 19-24, (1996).
11. T. Kido, K.Kanasugi, M.Sugano and K.Komatsu: J. of Nucl. Mater., **248**, 281 (1997).
12. B.Cox, "The Morphology of Zirconium Films and Its Relation to the Oxidation Kinetics," AECL Report, AECL-3285 (1965)
13. B.Cox, Progr. Nucl. Energy, **4**, 166 (1961).
14. Y.H.Jeong, J.H.Baek, S.J.Kim, K.H.Kim, B.K.Choi and Y.H.Jung, Korean J. Materials Research, **8**(4), 368 (1998).
15. B.Cox, Oxidation of Zirconium and Its Alloy, in Advanced in Corrosion Science and Technology, Plenum Press, 240 (1976).
16. Waterside Corrosion of Zirconium Alloys in Nuclear Power Plant, IAEA-TECDOC-996, Jan., (1998).
17. G.E.Dieter, Mechanical Metallurgy, third ed., McGraw-Hill, NY., USA, (1986).
18. K.H.Kim, B.K.Choi, J.H.Baek, S.J.Kim and Y.H. Jeong, Korean J. Materials Research, **9**(2), 188 (1999).
19. D.O.Northwood, and D.C.Gillies, Microstructural Science, **7**, 123 (1979).
20. O.S.Ivanov and U.K.Grigorovitch, Second International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, **5**, 34 (1958).