

Zr-xNb, Zr-xSn 이원계 합금의 LOCA온도에서 고온 산화거동  
Oxidation Behaviors of Zr-xNb and Zr-xSn Alloys  
in LOCA Temperature Range

박기범, 김도향  
연세대학교  
서울 서대문구 신촌동 134

백종혁, 정용환  
한국원자력연구소  
대전 유성구 덕진동 150

요약

신형 피복관에 Nb과 Sn의 함량을 달리하여 부식 특성 및 기계적 특성을 향상시키는 연구는 많이 수행되었으나, LOCA 조건 온도에서 Nb과 Sn첨가가 고온산화 특성에 미치는 연구는 거의 수행되지 않았다. Nb과 Sn첨가 신형 피복관에 대한 고온 산화시 안전성 문제가 대두되고 있고 Nb과 Sn첨가 Zr합금의 고온 산화특성에 대한 이해가 명확하지 못하기 때문에, 본 연구에서는 Nb과 Sn첨가에 따라 Zr-xNb, Zr-xSn 이원계 합금에 대해 TGA장비를 이용하여 첨가원소(Nb,Sn)의 변화가 고온 산화에 미치는 영향을 LOCA온도(800~1200°C)에서 평가하였다. Nb 첨가 합금의 경우에 산화 속도 상수값은 단사정에서 정방정으로 산화막 상변화가 일어나는 1000°C를 기점으로 그 값이 바뀜을 확인하였고, Sn 첨가 합금은 Sn 첨가량이 증가함에 따라 속도 상수값의 천이 없이 증가함을 확인하였다. 그리고 산화 속도 변화에 따라 생성되는 미세 조직 관찰에서 Zr-xNb 합금의 경우 결정입계 형상을 가진  $\beta$ -Zr상이 형성되었고 Zr-xSn 합금에서는 Zr-xNb 합금의 경우 보다 넓은 형태의 산소 안정화된  $\beta$ -Zr이 형성되었다.

Abstract

Many studies have been carried out to investigate the effect of a variable Nb and Sn addition on the corrosion and mechanical properties in the new advanced fuel cladding. But the effect of alloying elements(Nb, Sn) on the oxidation behaviors of Zr-based alloys in the LOCA temperature has not been clarified yet. High-temperature oxidation of Nb or Sn containing-Zr alloys under the steam condition is of great interest because of the importance to nuclear-reactor safety. So, this study estimated the high-temperature oxidation behaviors of Zr-xNb and Zr-xSn alloys in LOCA temperature ranges (800~1200°C), using a TGA(Themogravimetric analysis) method. The parabolic rate constants of Zr-xNb alloys were changed at temperature of 1000°C, where the oxide structures would be transformed from monoclinic-ZrO<sub>2</sub> to tetragonal-ZrO<sub>2</sub>. In the case of Zr-xSn alloys, the parabolic rate constants increased with increasing Sn content. After the oxidation tests, the microstructures of Zr-xNb alloys showed an  $\beta$ -Zr phase like a grain-boundary shape while those of Zr-xSn alloys revealed wider oxygen-stabilized  $\beta$ -Zr than Zr-xNb alloys.

## 1. 서론

LOCA(loss of coolant accident)가 발생하면 핵연료 피복관은 온도와 내압 상승에 의한 ballooning, 고온산화, 급냉의 순서로 변형이 진행 되는데, 각 진행 과정은 피복관 건전성에 커다란 영향을 미치게 되므로 단계별 시험이 수행되어야 한다. 그 중에서 고온산화는 노외 조건에서 열적인 거동만으로도 신뢰성 있는 평가가 가능하여 원자로에서 시험한 결과와 큰 차이가 없는 것으로 알려지고 있다<sup>1)</sup>. 고온산화는 핵연료 피복관에 대한 가압경수로의 인허가 과정 중의 하나로 냉각 루프가 파단되어 냉각 능력을 상실하는 가상적인 사고(LOCA 특성)에 대한 해석이 필요하다. 이러한 사고시 ECCS가 작동하기 전까지 구간에서의 노심은 수증기 또는 물과 수증기의 2상 분위기에 처하게 되며, 이때 높은 온도에 의해 수증기 분위기에서 급격한 피복관 산화가 진행된다. 피복관 산화에 의한 취화는 주로 고온산화로부터 비롯되며, 이때 산소 원자가 기지급속으로 확산하여 Zr(O) 상을 형성하여 연성의 저하가 유발시킨다. 현재까지 알려진 고온산화의 연구와 실험은 각 원전 선진국들의 실험개발 단계에서의 필연성을 위한 Zircaloy-4 합금에 국한 되었고 각국에서 개발한 실험 피복관에 대해 공개된 자료는 매우 적은 현실이다. 기존의 Zircaloy-4 피복관에서 대표적인 합금원소가 Sn이라면 한다면 실험 피복관에서 대표적인 원소는 Nb이라고 할 수 있다. 실험 피복관에 Nb의 함량이 고용도(0.6wt.%) 이하에서 많게는 고용도 이상(1.5wt.%) 첨가하고 있으며, Sn의 첨가는 내식성과 기계적 특성 측면에서 우수성으로 인정되어 0.4-1.5wt.% 범위를 첨가하여 개발되고 있다.

최근 실험 피복관에 대한 고온 산화시 해석상의 합금원소 문제가 대두 되고 있고, 명확한 Nb와 Sn첨가 합금에 대한 고온 산화특성에 대한 이해가 정확하지 못한 시점에서, 본 연구에서는 Zr-xNb(1.5, 3 wt.%Nb) 와 Zr-xSn(0.4, 1.5 wt.%Sn)합금에서 Nb 또는 Sn의 첨가량이 고온 산화 kinetics에 미치는 영향을 살펴보고, Nb 또는 Sn의 변화가 고온 산화시 생성되는  $\alpha$ -Zr상(O-stabilized Zr상) 및  $\beta$ -Zr상 그리고 산화막과의 관계를 미세조직 관찰을 통해 평가하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시편

본 연구에서 사용된 시편은 Zr-xNb(1.5, 3 wt.% Nb) 와 Zr-xSn(0.4, 1.5 wt.% Sn) 이원계 합금으로 4종을 제조 하였다. 제조 공정은 합금 용해 후 균질화 처리를 위해 열처리를 하였고 열간압연 및 중간 열처리를 한 후 냉간압연을 하여 두께를 0.96mm로 만들었다. 산화 시험을 위해 12mm×10mm×0.65mm로 가공 한 후 SiC 1200번까지 연마하였다. 그리고 시편의 표면 조건이 시험결과에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 10% HF, 45% HNO<sub>3</sub>, 45% H<sub>2</sub>O의 혼합용액을 이용하여 산세를 수행하였으며 무게 증가량을 평가하기 위해 시편의 초기 표면적

과 무게를 측정하였다.

## 2.2 고온산화 실험장치

연구에 사용한 실험장치는 TGA(Thermogravimetric analysis)를 사용하여 시험 시간에 따른 무게 변화량을 연속적으로 측정할 수 있도록 고안되었다. 시험 온도까지 온도를 상승시키는 도중에 발생하는 초기 산화를 최소화하기 위해서 Ar 가스를 1시간이상 충분히 흘려 보냈다. 시험 온도가 실험을 위한 설정온도에 도달한 직후에 수증기는 공급되었으며 공급되는 수증기의 양은 수증기 분출에 의해 측정값에 영향을 미치지 않으면서 산화가 활발히 일어나는 범위(0.5~0.6ml/min)를 채택하였다<sup>2)</sup>.

## 2.3 미세조직 관찰 및 성분 분석

산화 시험이 완료된 시편에 대해서 미세조직을 관찰하였다. 이를 위하여 에칭 용액은 피복 관조성에 따라 다르게 사용 하여 (Zr-xSn: 10% HF + 45% HNO<sub>3</sub> + 45% H<sub>2</sub>O, Zr-xNb: 10% HF + 30% HNO<sub>3</sub> + 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 30% H<sub>2</sub>O) 시편을 준비하여 편광 현미경으로 기지 조직과 산화막의 미세 구조를 관찰하였고, 각 상의 성분 분석을 위하여 SEM에 장착되어 있는 EDX와 WDX을 이용하여 분석하였다.

# 3. 결과 및 고찰

## 3.1 고온 산화 거동

800℃ 이상의 고온에서 산화 과정의 실험온도 의존성이 높고 정확한 온도 측정의 어려움으로 인해 기존에 발표된 고온산화 실험 결과들은 약간의 불확실도가 발생한다고 알려지고 있다<sup>3)</sup>. 이에 비해 본 고온산화 연구에서 수행한 실험은 연속적인 무게 측정으로 실험오차를 최대한으로 줄였다. 본 연구에서 수행된 산화 시험은 LOCA 해석 시 핵연료피복관의 최대 허용온도인 1200℃ 이하에서 수행되었다. 그림 1은 합금에 대해 800℃에서 1200℃ 온도 구간에서 고온산화 시험을 수행하였을 때 산화시간에 따른 연속적인 무게 증가량을 각각 보여 주고 있다. 모든 온도구간에서 산화 초기에는 무게 증가량이 parabolic rate에 의해 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 산화막을 통한 산소이온의 확산에 의해 무게 증가량이 발생하고 있음을 짐작할 수 있는 것이다. 그림 1의 (a)와 (b)에서 보는 바와 같이, Zr-xNb첨가 합금은 모든 온도 구간에서 무게증가량의 천이없이 산화가 진행되고 있음을 관찰할 수 있으나, (d)의 1.5Sn 첨가 합금의 경우에 있어서는 기존의 Zircaloy-4 합금과 마찬가지로 1000℃와 1050℃ 온도 구역에서 무게 증가량의 천이가 발생하고 있다<sup>4)</sup>. 이와 같은 천이현상은 여러 번의 반복 실험에서도 계속해서 발생하고 있음을 확인할 수 있었다. 이와 같은 현상은 Sn 함량이 1.0Sn 이상 첨가된 Zr합금에서 볼 수 있는 것으로 산화막의 상변화와 함께 미세조직의 변화에 기인되었다고 생각한다. 즉, 이 온도 구역에서 지르코늄 산화막은 단사정(monoclinic) 결정구조에서 정방정(tetragonal) 결정구조로 상변화가 발생하여 천이현상이 발생하였다 판단되었으며, Nb이 첨가된 이원계 합금의 경우에 있어서는 Nb이 정방정 산화막

의 안정화에 기여하여 무게 증가량의 천이가 나타나지 않았을 것이라 생각한다.

### 3.2 미세조직 변화

수증기 분위기에서 고온 산화실험이 수행된 시험편에 대한 표면 상태를 확인하기 위해 접사촬영을 수행한 결과를 그림 2에 나타냈다. Nb이 첨가된 시편표면은 대체적으로 1000°C 이하의 온도 구역에서는 검은색에서 진한 보라색의 색깔을 나타내다가 1050°C 온도구역부터 점점 회색에서 흰색으로 바뀔을 확인할 수 있었다. Sn이 첨가된 합금의 경우 Zr-0.4Sn은 대체로 어두운 회색을 띄는 반면 Zr-1.5Sn의 경우는 1000°C 이전의 온도 구역에서부터 흰색의 표면색을 나타내다가 1100°C에서부터 다시 진한 보라색을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이를 그림 1의 (d)와 연관 시켜볼 때, 산화속도의 천이현상은 산화막의 색이 화학 양론적 변화에 의해 흰색으로 급격히 바뀌었음을 생각할 수 있다. 이러한 표면색의 변화는 산화막의 기공을 통한 산소침투에 의한 산화막 색의 변화로 나타난 것으로  $ZrO_2$ 의 비화학양론과 관련된다.

고온에서 산화시험이 이루어지면 기지금속은 크게 2개 영역으로 구별되는 미세조직을 갖는다. 산화막에 가까운 곳에는 산화막으로 확산된 산소에 의해 안정화된  $\alpha$ -Zr상(O-stabilized  $\alpha$ -Zr상)을 형성하고 중심 부위는 산소의 확산이 용이하지 않아  $\beta$ 영역으로부터 급랭 되었을 때 생성되는  $\alpha'$ 조직을 갖는 상( $\beta$ -Zr)이 만들어진다. 그림 3에서 6까지는 고온산화 시험된 각 합금의 온도에 따른 미세조직 사진을 나타내었다. 그림 3의 Zr-1.5Nb 합금의 경우로 산화시험 온도가 증가함에 따라 산화막이 증가함을 확인할 수 있었고 산화막과 금속간 계면에서는 산소 안정화된  $\alpha$ -Zr상이 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 결정립계처럼 생긴  $\alpha$ -Zr상 내에 widmanstätten 조직이 그림 4의 Zr-3Nb 합금의 경우에서도 많이 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. 그림 3과 그림 4는 유사한 경향을 나타남을 확인할 수 있었으며, Nb 첨가합금의 미세조직 특성을 알아보려고 1100°C에서 고온 산화한 시편을 가지고 SEM을 통하여 점 분석을 하였다. 그림 7 (a)의 Zr-1.5Nb합금의 경우로 산화막 부근에서 산소 함량이 많이 검출되었으나 Nb함량이 거의 없음을 확인할 수 있다. 그러나 내부로 들어감에 따라 산소의 함량이 증가하는 곳에서는 Nb의 함량이 같이 증가함을 확인할 수 있었다. 그림 7 (b)의 경우는 Nb 함량이 산소의 함량과는 관계없이 검출이 되는데, 이를 보다 자세히 알아보려고 그림 8 (a)에 Zr-3Nb 시편으로 1100°C에서 고온 산화한 시편을 가지고 각 상의 성분 분석을 위해 SEM에 장착되어 있는 EDX와 WDX를 사용하여 관찰하였다. 분석한 각 점에서의 성분 분석 결과는 표 1과 표 2에 나타내었다. 분석 값에 대한 수치가 정확하게 정량적으로 맞는 것은 아니지만 경향은 분명히 밝힐 수 있었다. 결정립계처럼 생긴 상은 성분 분석과 image mapping(그림 8 (b))을 통해  $\alpha$ -Zr으로 확인되었고 다른 상에서는 Nb과 산소가 함께 검출되는 변형된  $\alpha'$ 상임을 확인 되었다.

그림 5는 Zr-0.4Sn합금의 산화시험 후에 관찰된 미세조직의 변화를 보여주고 있는데, Nb이 첨가된 합금과는 상이한 미세조직을 보였다. Zr-0.4Sn 합금의 미세조직은 Zircaloy-4 피복관과 유사한 미세조직을 보였다. 즉, 일반적으로 형성되는 산화막 층과 넓은 영역에서의

산소 안정화된  $\alpha$ -Zr상 그리고  $\alpha'$ 조직을 갖는 상( $\beta$ -Zr)이 형성되어 있음을 확인하였다. 그림 6의 Zr-1.5Sn의 경우에는 산화막의 성장이 온도에 따라 불규칙적으로 증가함을 보이고 있으며 산화막에 crack이 많이 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. 천이현상이 발생한 1000°C의 경우 산화막의 성장이 급격하게 증가함을 확인할 수 있었고 1000°C 근처의 온도 구역에서는(950-1050°C)  $\alpha$ 층이 침상형으로 성장하고 있었다. 그림 6의 1100°C이상의 온도 구역에서 산화막의 미세 구조는 산화막 층내에 상이 분리되어 있음을 자세히 확인 하기위해 SEM/EDX 분석을 실시하여 그림 9와 표 3에 나타냈다. Sn의 함량이 산화막 층에서는 관찰이 되지 않다가 분리가 일어난 이후의 산화막에서 Sn의 함량이 검출되기 시작하면서 기지 부근에까지 Sn이 분석됨을 확인하였다. 분리선은 선행연구에 의해 Sn이 풍부한 입자선이라 보고하고 있는데 이와 관련하여 합금원소 검출과 고온 산화성과 연관이 있는지는 추후 심도 있는 연구가 필요하다<sup>5)</sup>.

### 3.3 경도 측정

미세 조직을 관찰한 시편에 대하여 미세조직 상의 차이를 산소 함량과의 관계를 그림 10에 경도 값을 각 온도에 따라 나타내었다. 일반적으로 산소함량이 많은 영역에서 경도 값은 높게 나타난다. 이번 실험을 통해서도  $\alpha$ -Zr상에서의 경도 값이 온도가 증가함에 따라 증가함을 확인할 수 있었다. 이는  $\alpha$ -Zr에서의 산소 고용도가 온도가 증가함에 따라 증가하여 경도의 증가에 영향을 미쳤다. 그림 10의 (a)와 (b)는 Zr-xNb합금의 경도 값을 나타낸 것으로, 각 온도에서의 경도 값은 산화막과  $\alpha$ -Zr사이에서의 경도값이 최대값을 가지다가 급격하게 감소하였다. 이는 산소 안정화된  $\alpha$ -Zr층의 분포를 나타내며  $\alpha$ -Zr 과  $\beta$ -Zr층이 함께 존재 하는 구역에서 경도 값이 완화되다  $\beta$ -Zr층이 존재하는 구역에서는 거의 일정한 값을 가짐을 확인할 수 있었다. 그림 10의 (c)와 (d)는 Zr-xSn합금의 경도 값을 나타낸 것으로, Nb합금의 경도 값과 거의 비슷한 경향이 관찰 되었지만 온도에 따라  $\beta$ -Zr층의 증가폭이 거의 일정하게 증가함을 확인할 수 있었다.

### 3.4 부식속도 상관식

그림 11은 Zr-xNb 와 Zr-xSn 합금에 대한 산화속도 상수를 온도의 역으로 나타낸 것이다. 그림 11의 (a)는 Nb첨가된 합금의 속도 상수 값을 보여 주고 있는데, 1000°C온도에서 산화 속도 상수의 기울기가 변했다. 즉, 1000°C이하에서 산화속도 상수의 기울기 값은 Zr-1.5Nb의 경우에 20.4 J/mole 이었으며 1000°C이상에서는 28.7 J/mole을 나타냈고, Zr-3Nb의 경우에 1000°C이하에서 산화속도 상수 기울기 값은 19.28 J/mole 이었으며 1000°C이상에서는 29.3 J/mole을 나타냈다. 1000°C 이전 온도 구역에서는 Zr-1.5Nb의 상수값이 Zr-3Nb 상수 값보다 낮게 형성 되어 있는 반면에 1000°C이후에는 상수 값이 바뀜을 확인할 수 있으며 1150°C이상의 온도 구역에서는 합금 원소의 영향보다 온도 영향이 더 지배적이라 거의 두 합금이 비슷한 경향을 보임을 확인할 수 있었다. 1000°C에서 산화속도 상수 기울기 값이 변화는 이유는 앞에서 설명한 ZrO<sub>2</sub> 산화막의 단사정 구조에서 정방정 구조로 변

화와 직접 관계된다고 생각된다. 그림 11 (b)는 Sn첨가 합금에 대한 산화 속도 상수를 나타낸 것으로 1000°C 이하에서 산화속도 상수 기울기 값은 Zr-0.4Sn의 경우에 17.8 J/mole 이었으며 1000°C 이상에서는 21.5 J/mole을 나타냈고 Zr-1.5Sn의 경우 1000°C 이하에서 산화속도 상수 기울기 값은 23.4 J/mole 이었으며 1000°C 이상에서는 24.8 J/mole을 나타냈다. Zr-1.5Sn의 상수값은 Zr-0.4Sn의 상수값보다 높게 형성되어 있는데 역시 1150°C 이후에서는 온도 영향에 의해 거의 같아짐을 확인 하였다.

#### 4. 결 론

Zr-xNb, Zr-xSn 이원계 합금에 대한 800~1200°C 온도 구간에서 수증기 고온 산화 시험을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Zr-xNb 합금의 고온산화 거동은 온도가 증가함에 따라 천이 현상 없이 무게증가가 일어났으나, Zr-1.5Sn 합금은 1000°C 온도에서 천이 현상이 일어났다.
2. Zr-xNb 합금의 경우에서 결정입계처럼 형상을 가진  $\alpha$ -Zr상을 형성하였고 Zr-xSn 합금의 경우 Zr-xNb 합금의 경우 보다 넓은 형태의 산소 안정화된  $\alpha$ -Zr을 형성하였다.
3. Zr-xNb 합금은 Nb 함량이 증가함에 따라 1000°C 전 온도 구역에서는 산화 속도 상수 값이 증가함에 비해 1000°C 이후의 온도 구역에서는 산화 속도 상수 값이 Nb 함량이 증가함에 따라 감소하다 1150°C 이상에서는 온도 의존성이 높아 산화 속도 상수 값이 거의 같아짐을 확인하였다.
4. Zr-xSn에서 산화 속도 상수값은 Sn함량이 증가함에 따라 증가하였다.

#### 후기

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업중 지르코늄신합금 핵연료피복관 개발과제의 일환으로 수행되었음.

#### 참고문헌

- [1] F. J. Erbacher and F. J. Leistikow, ASTM STP 939 (1987) 451.
- [2] S. Kawashaki, T. Furuta, and M. Suzuki, J. Nuc. Sci. Tech., 15 (1978) 589.
- [3] V. F. Urbanic, J. Nucl. Mater., 75 (1978) 251.
- [4] S. Leistikow and G. Scanz, Nucl. Eng & Des., 103 (1987) 65.
- [5] R. E Pawel and J. J Campbell, ASTM STP 939 (1987) 451.

Table.1 EDX analysis of Zr-3Nb alloy oxidized at 1100

<b>Spectrum</b>	<b>O</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Total</b>
<b>S1</b>	2.93	93.74	3.33	100.00
<b>S2</b>	6.92	86.73	6.35	100.00
<b>S3</b>	6.10	88.18	5.72	100.00
<b>S4</b>	5.72	94.28	0	100.00
<b>S5</b>	5.12	94.88	0	100.00
<b>S6</b>	5.30	94.70	0	100.00
<b>S7</b>	5.67	94.33	0	100.00
<b>S8</b>	5.38	94.62	0	100.00
<b>S9</b>	8.70	88.19	3.11	100.00
<b>S10</b>	16.37	79.66	3.96	100.00

Table.2 WDX analysis of Zr-3Nb alloy oxidized at 1100

<b>Spectrum</b>	<b>O</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Total</b>
<b>w1</b>	2.557	96.922	0.521	100.00
<b>w2</b>	11.057	84.350	4.593	100.00

Table.3 EDX analysis of Zr-1.5Sn alloy oxidized at 1100

<b>Spectrum</b>	<b>O</b>	<b>Zr</b>	<b>Sn</b>	<b>Total</b>
<b>S1</b>	19.98	80.02	0	100.00
<b>S2</b>	20.24	79.76	0	100.00
<b>S3</b>	17.32	82.68	0	100.00
<b>S4</b>	18.99	81.01	0	100.00
<b>S5</b>	18.43	81.57	0	100.00
<b>S6</b>	34.51	64.97	0.52	100.00
<b>S7</b>	22.97	75.96	1.07	100.00
<b>S8</b>	28.82	70.53	0.65	100.00
<b>S9</b>	20.18	79.22	0.60	100.00
<b>S10</b>	22.88	76.30	0.82	100.00
<b>S11</b>	10.58	89.42	0	100.00
<b>S12</b>	5.74	92.90	1.36	100.00
<b>S13</b>	5.09	93.03	1.88	100.00
<b>S14</b>	49.50	50.50	0	100.00

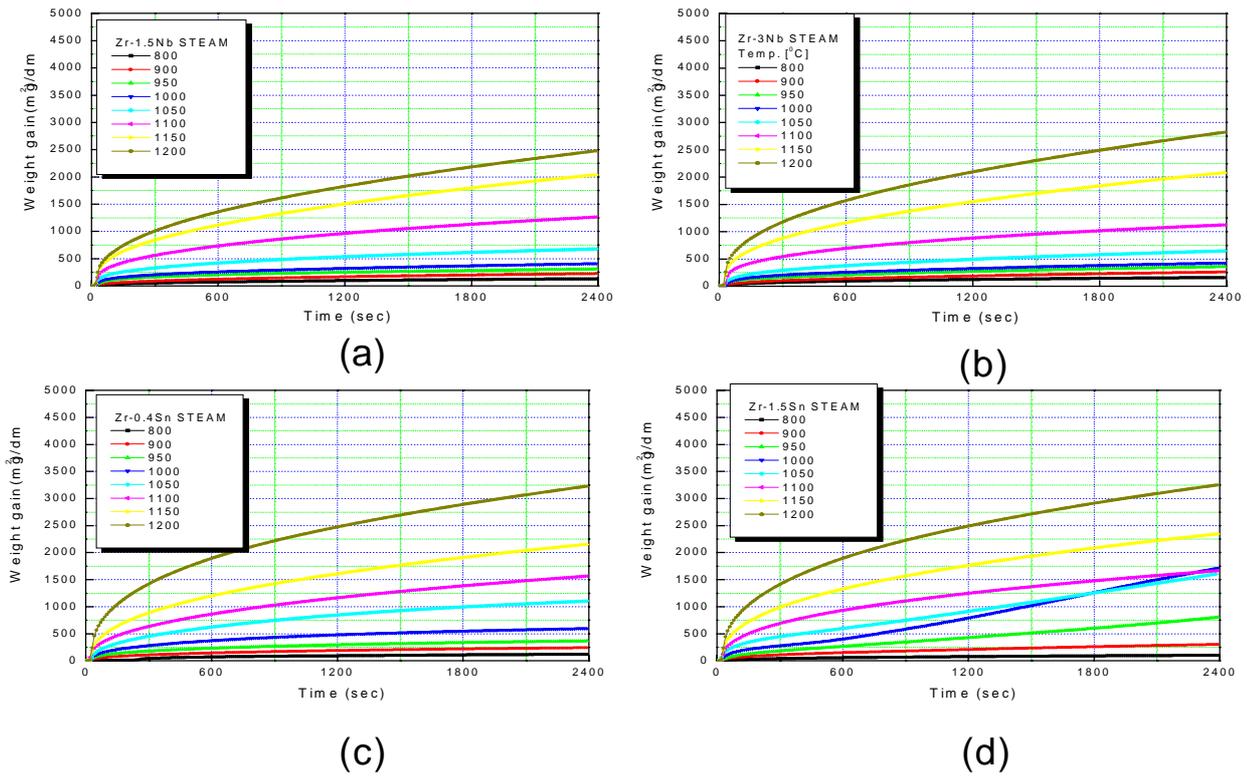


Fig.1 Oxidation behaviors of Zr –based alloys under the steam condition at the temperatures of 800 -1200 ;  
 (a) Zr -1.5Nb, (b) Zr -3Nb, (c) Zr -0.4Sn, and (d) Zr -1.5Sn

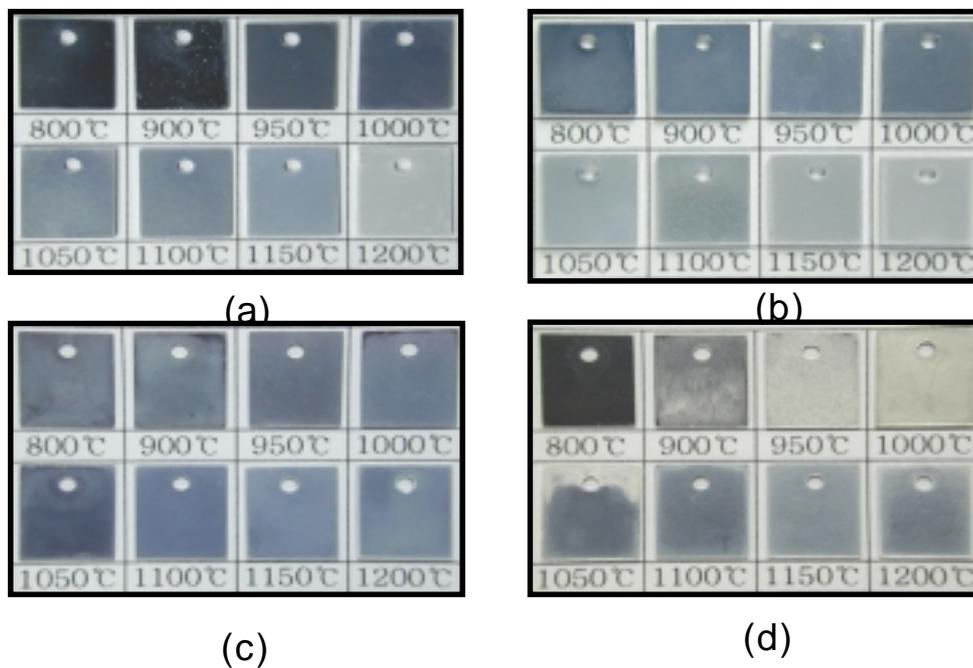


Fig.2 Surface appearances of Zr –based alloys after the steam oxidation;  
 (a) Zr -1.5Nb, (b) Zr -3Nb, (c) Zr -0.4Sn , and (d) Zr -1.5Sn

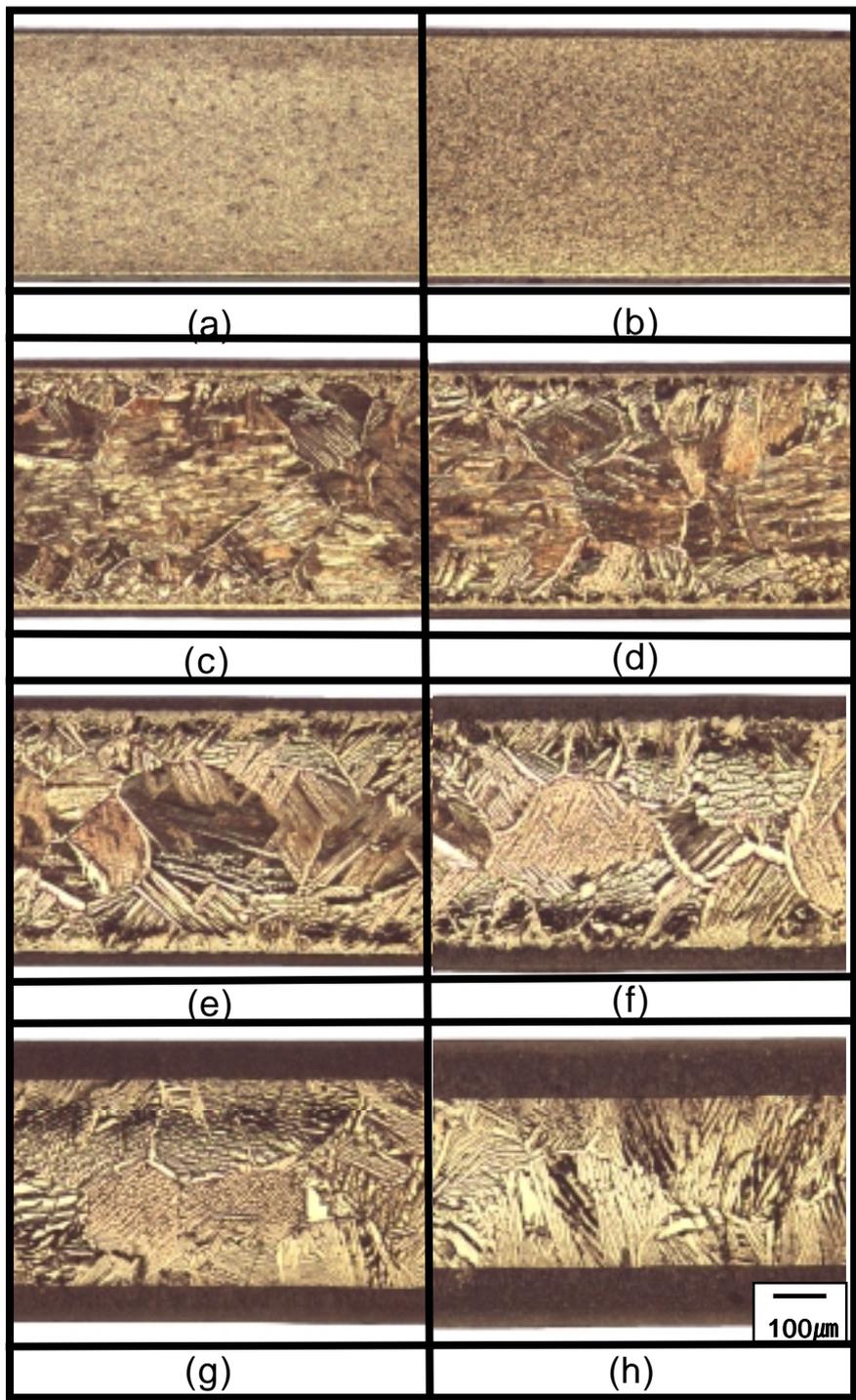


Fig.3 Microstructures of Zr-1.5Nb after the steam oxidation;  
(a) 800, (b) 900, (c) 950, (d) 1000, (e) 1050,  
(f) 1100, (g) 1150 , and (h) 1200

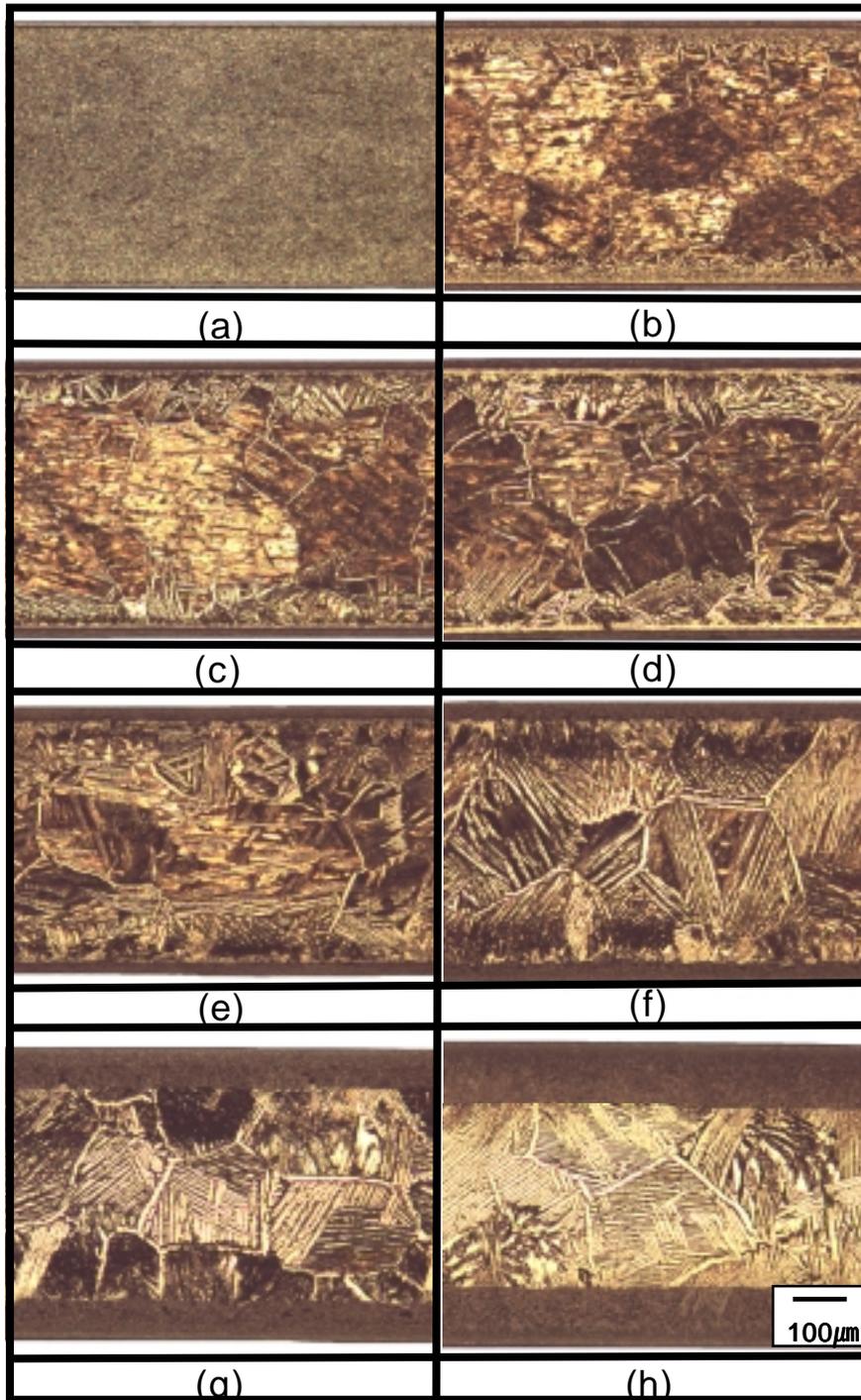


Fig.4 Microstructures of Zr -3Nb after the steam oxidation;  
(a) 800, (b) 900, (c) 950, (d) 1000, (e) 1050,  
(f) 1100, (g) 1150 , and (h) 1200

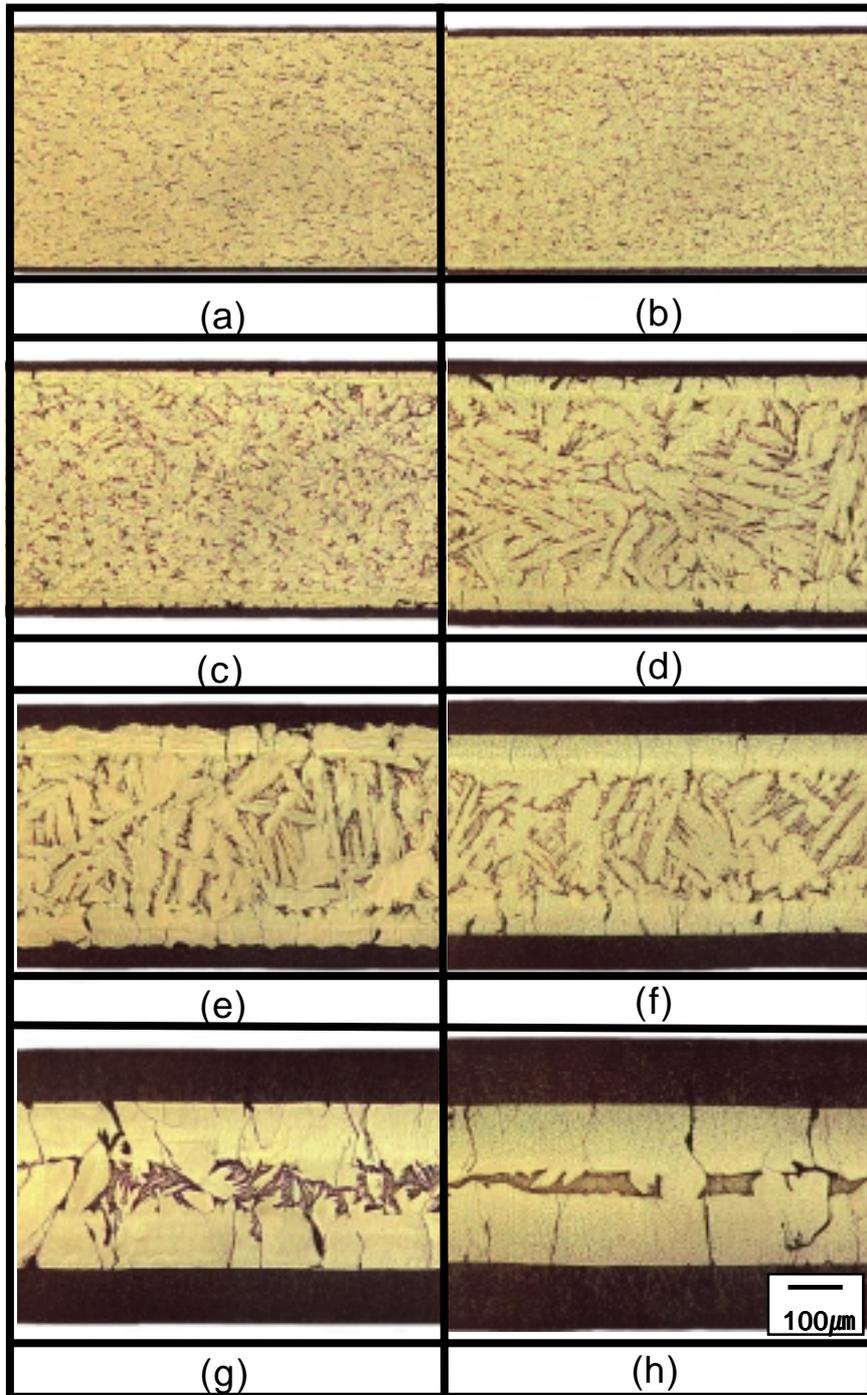


Fig.5 Microstructures of Zr -0.4Sn after oxidation in steam;  
(a) 800, (b) 900, (c) 950, (d) 1000, (e) 1050,  
(f) 1100, (g) 1150 , and (h) 1200

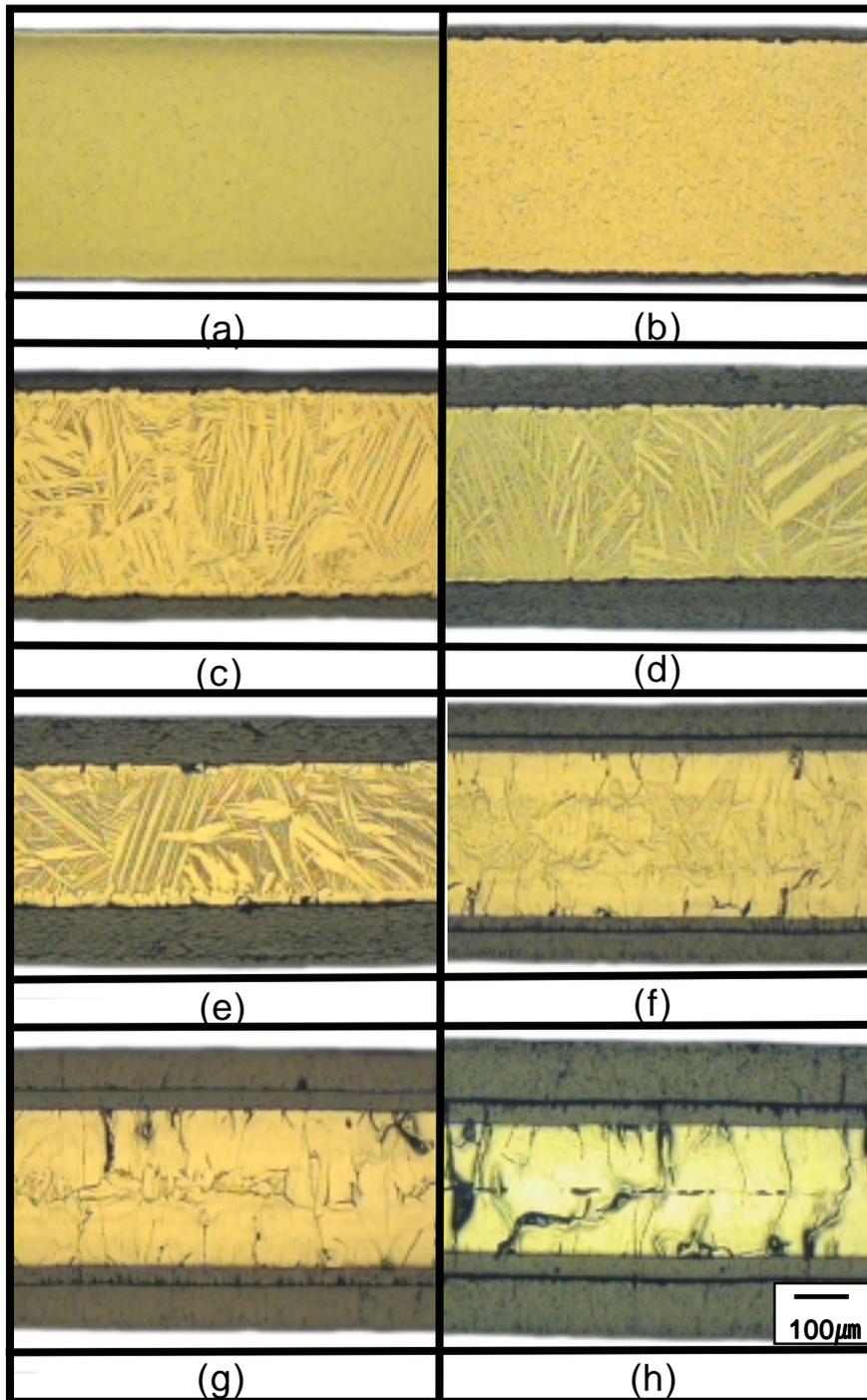
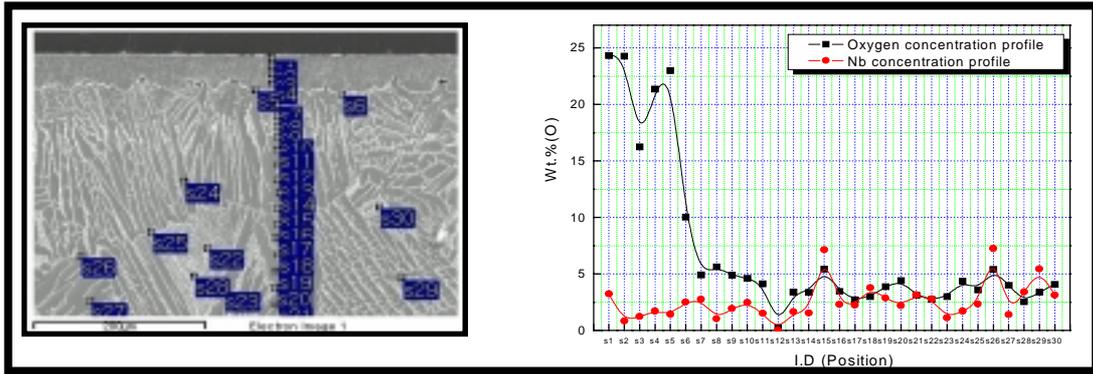
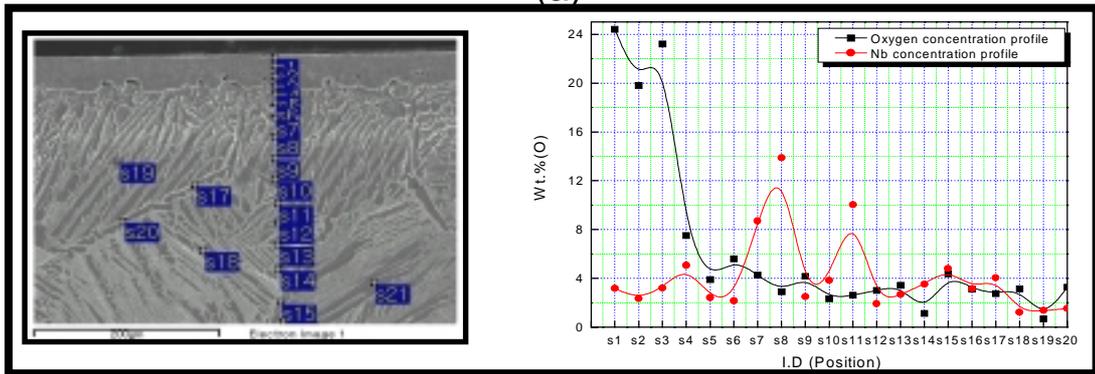


Fig.6 Microstructures of Zr -1.5Sn after oxidation in steam;  
(a) 800, (b) 900, (c) 950, (d) 1000, (e) 1050,  
(f) 1100, (g) 1150 , and (h) 1200

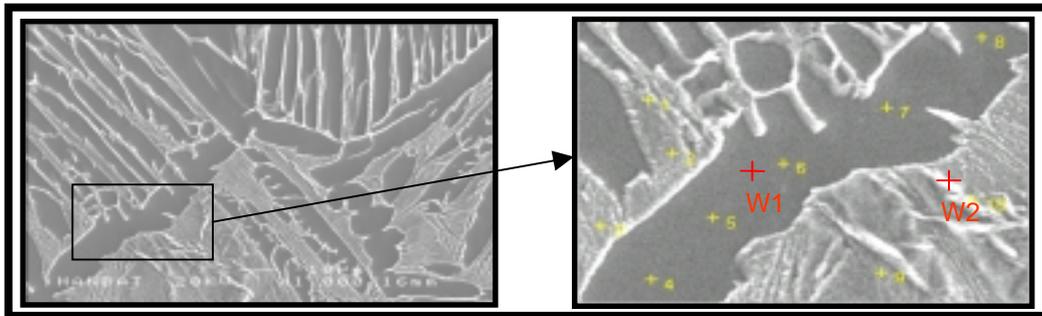


(a)

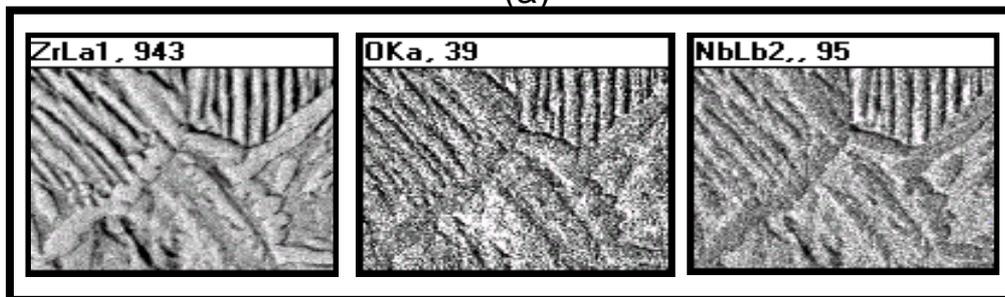


(b)

Fig.7 Concentration profile of Oxygen and each analyzed position in Zr-based alloys oxidized at 1100 : (a) Zr-1.5Nb (b) Zr-3Nb



(a)



(b)

Fig.8 SEM analysis of Zr-3Nb oxidized at 1100 : (a) EDX/WDX, (b) Mapping

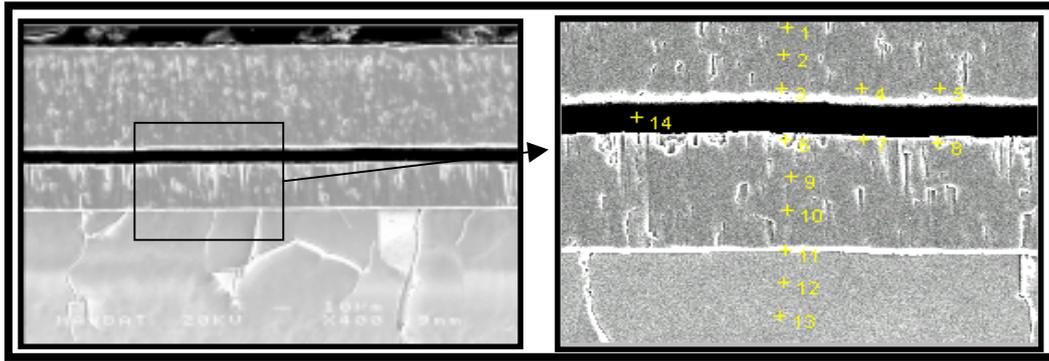
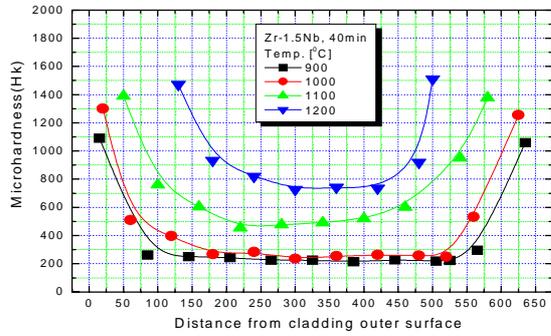
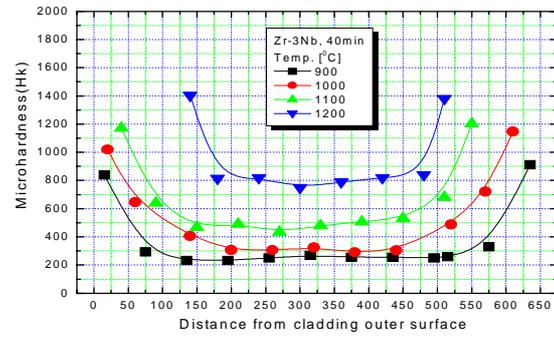


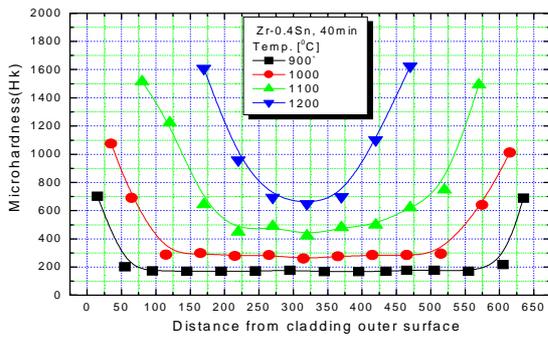
Fig.9 EDX of Zr -1.5Sn alloy oxidized at 1100



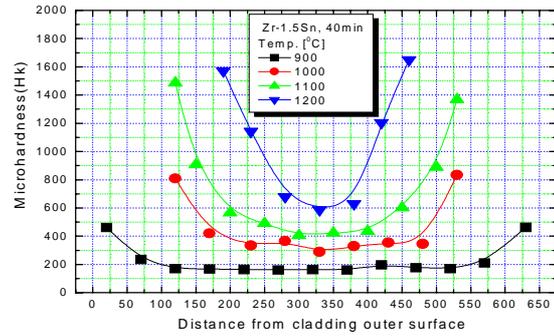
(a)



(b)



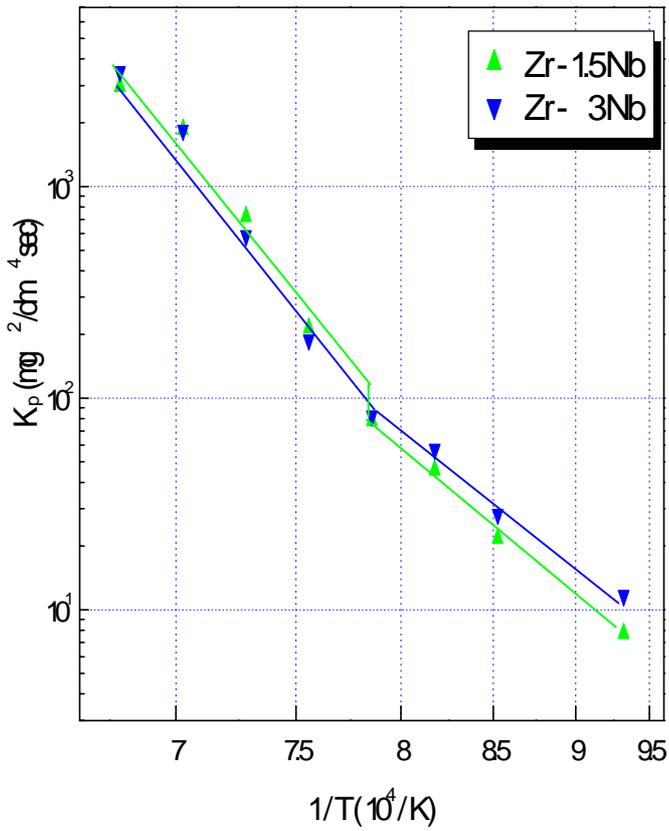
(c)



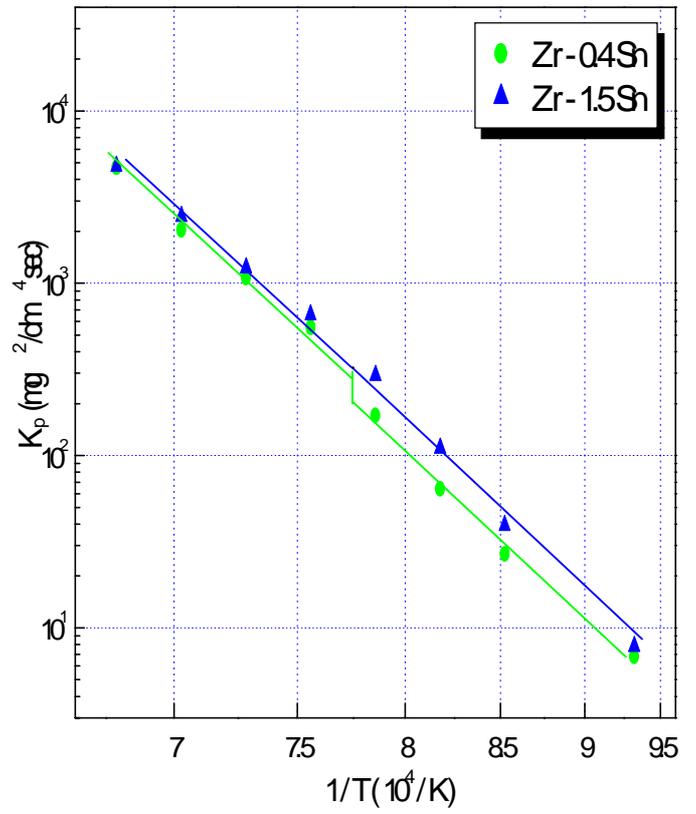
(d)

Fig.10 Microhardness of Zr cladding tubes after steam oxidation:

(a) Zr -1.5Nb, (b) Zr -3Nb, (c) Zr -0.4Sn, (d) Zr -1.5Sn



(a)



(b)

Fig.11 Arrhenius plots of parabolic constant for the steam oxidation;  
 (a) Zr -xNb, (b) Zr -xSn