

핵연료 피복관용 Zr신합금의 부식특성 연구
Study on Corrosion Characteristics of New Zr-based Alloys for Fuel Cladding

김대중, 홍순익
충남대학교
대전광역시 유성구 궁동 220

정용환
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

본 연구는 한국원자력연구소에서 새롭게 개발한 2종의 Zr신합금의 부식특성을 평가할 목적으로 수행되었다. Low-Nb Zr 신합금(Zr-0.2Nb-1.1Sn-xFeCrCu)과 High-Nb Zr 신합금(Zr-1.0Nb-1.0Sn-xFeCr)에 대하여 360°C의 물과 70ppm LiOH 및 400°C수증기 분위기의 static autoclave와 실제 원자력 발전소의 조건을 모사한 Loop system을 이용하여 부식특성을 평가 하였다. 모든 부식시험 조건에서 Low-Nb Zr 신합금이 High-Nb Zr 신합금보다 우수한 부식특성을 나타내었다. 미세조직 관찰결과, 이러한 부식특성은 합금내 형성된 석출물과 관련이 있는 것으로 사료된다. 즉 Low-Nb Zr 신합금과 High-Nb Zr신 합금에서 형성된 석출물의 특성이 부식특성에 영향을 미친 것으로 생각되는데, Nb를 포함하는 석출물이 형성되지 않은 Low-Nb Zr합금에서 내식성이 우수하였다. 또한 XRD를 이용하여 부식시험 중 생성된 산화막의 결정구조를 분석한 결과, Low-Nb Zr신합금이 High-Nb Zr신합금 보다 tetragonal-ZrO₂상의 비율이 높게 나타났다.

Abstract

The corrosion characteristics of two-type new Zr-alloys which have been recently developed in the KAERI were evaluated in 360°C water and 70ppm LiOH, and 400°C steam using static autoclaves. In addition, their corrosion characteristics were also evaluated using a recirculating Loop system simulated PWR conditions. The corrosion results show that the Low-Nb Zr-alloy showed a superior corrosion resistance than the High-Nb Zr-alloy. The microstructure observation revealed that the corrosion properties of two alloys are thought to be related with the precipitates. That is the properties of the precipitates which are precipitated in the Low-Nb Zr-alloy and High-Nb Zr-alloy influenced on the corrosion properties. The Low-Nb Zr-alloy that didn't form Nb-containing precipitates show a superior corrosion property, and the results of a XRD analysis for the oxide revealed that the tetragonal-ZrO₂ ratio is higher in Low-Nb Zr-alloy than in High-Nb Zr-alloy.

1. 서론

Zr합금은 낮은 중성자 흡수성과 우수한 내식성 및 적절한 기계적 특성 때문에 오랫동안 원자로 핵연료 피복관 재료로 사용되어 오고 있다. 핵연료 피복관은 핵연료의 핵분열 생성물이 냉각재로 유출되는 것을 방지하고 또한 핵연료와 냉각재의 접촉을 차단하는 역할을 한다. 현재 원자력 발전소의 가동조건이 자원의 효율적 이용과 경제성 향상 측면에서 고연소(high burn-up) 운전과 장주기 운전 및 가동온도의 상승등의 환경으로 전환됨에 따라 핵연료 피복관의 부식 가속과 기계적 특성의 저하가 예상되고 있다. 이와 같이 원자로의 고 pH 운전, 고연소도 운전과 장주기 가동이 핵연료 피복관의 부식에 치명적인 영향을 끼치기 때문에 부식 저항성을 향상시키기 위한 기술개발이 원전 선진국을 중심으로 대대적으로 이루어지고 있는 상황이다. 미국의 Westinghouse사는 기존의 Zircaloy-4(Zr1.5Sn0.2Fe0.1Cr)와 러시아의 E110(Zr-1.0Nb)을 혼합한 형태인 ZIRLO(Zr1.0Nb1.0Sn0.1Fe)합금을 개발하여 성능평가를 수행한 바 있는데 현재까지 나타난 결과에 의하여 노내실험에서 부식저항성이 매우 우수한 것으로 보고되고 있다.¹⁾ 독일의 Siemens/KWU사에서는 기존의 Zircaloy-4 피복관 외부층에 약100 μ m 정도의 내식성이 우수한 합금으로 구성된 2중층(Duplex)형태의 피복관을 개발하여 상용 원자로에서 연소시키고 있다.²⁾ 프랑스에서는 V를 첨가한 M4(Zr0.5Sn0.6Fe0.3V)를 개발하였으며 러시아에서 수십년 동안 사용되어 오던 Nb를 1.0%첨가하고 제조공정을 개선하여 M5(Zr-1.Nb-0.125O)라는 합금을 개발하여 현재 노내성능 평가시험을 수행하고 있다.³⁾ 러시아에서는 Zr-1.0Nb합금을 피복관으로 사용하여 왔으나 최근에는 E635(Zr1.0Nb1.2Sn0.3Fe)합금으로 대체하고 있다.⁴⁾ 앞에서 설명된 바와 같이 현재 개발중인 신합금들은 공통적으로 Nb를 적게는 0.1%에서 많게는 1.0%까지 첨가하고 있다는 것이 특징이다. 이러한 연구결과들을 바탕으로 한국원자력연구소에서도 Nb를 첨가시킨 여러종의 합금에 대한 연구를 수행하고 있다. 따라서 본연구의 목적은 한국원자력연구소에서 후보합금으로 선정된 Low-Nb 계열과 High-Nb 계열합금에서의 부식특성을 평가하여 이들이 실제이용될수 있는지 그 타당성을 연구하는데 있다.

2. 실험방법

본 실험에서는 한국원자력연구소에서 Zr신합금을 개발하기 위한 일환으로 표1과 같은 후보합금이 선정되었다. VAR(Vacuum Arc Remelting)방법으로 두 종류의 Zr신합금을 200g의 button 형태의 Ingot으로 제조하였다. 제조된 Ingot은 그림 2의 제조공정도에서 제시한 바와 같이 열처리와 가공을 실시하였다. 부식실험은 ASTM-G2⁵⁾ 절차에 따라 실험분위기는 360 $^{\circ}$ C water와 360 $^{\circ}$ C 70ppm LiOH수용액, 그리고 400 $^{\circ}$ C Steam 분위기에서 실시하였고 또한 실제 원자력 발전소와 동일한 수화학 조건을 가진 Loop autoclave을 이용하여 부식실험을 실시하였다. Loop autoclave는 DO, DH, conductivity, pH등을 제어하고 LiOH 및 붕산등의 수화학 조건을 조절하여 실제 원자력 발전소와 동일한 조건으로 설계하여 부식실험을 실시하였다(그림1). 부식특성은 시편들의 무게 증가량을 측정하여 분석하였다. 미세조직과 석출물의 분석은 JEOL사의 200kV용량을 가진 TEM으로 관찰하였다. TEM 관찰용 시편은 3mm지름의 disk형태로 제작하여 CH₃COOH(90%)+HClO₄(10%)의 혼합용액에서 액체질소를 이용하여 액온을 -35 $^{\circ}$ C까지 낮춘 뒤 twin-jet polishing을 실시하였다. 관찰된 석출물의 성분은 TEM에 부착된 EDS를 이용하여 분석하였고, SAD pattern분석을 실시하였다. 또한 부식시험중에 형성된 산화막의 특성을 분석하기 위해서 박막측정용 XRD (X-ray diffraction)를 이용하여 산화막 결정구조를 분석하였다. 분석조건은 입사각을 3 $^{\circ}$ 로 하고 scan rate을 2 $^{\circ}$

/min으로 하여 low angle diffraction 방법으로 $20^{\circ} \sim 40^{\circ}$ 까지 변화시켰다. 이러한 방법으로 관찰된 Zr 합금의 산화층은 tetragonal-ZrO₂의 상분율을 구하여 부식특성과 비교해 보았다. 또한 부식시험중 수소의 거동을 알아보기 위하여 수소흡수량(hydrogen up take)을 조사하고 각각에 대한 수소흡수분율(hydrogen pick-up fraction)을 계산하여 부식특성과 비교해 보았다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 Zr 신합금의 부식특성

그림 3은 Low-Nb Zr 신합금(Zr-0.2Nb-1.1Sn-xFeCrCu)과 High-Nb Zr 신합금(Zr-1.0Nb-1.0Sn-xFeCr)의 360°C의 물, 70ppm LiOH분위기, 400°C수증기 분위기의 static autoclave와 loop autoclave을 이용하여 부식실험한 결과를 보여주고 있다. 그림 3의 a)는 360°C 물 분위기에서 240일동안 부식실험한 결과로써 Low-Nb합금이 High-Nb합금보다 우수한 부식특성이 관찰되었고 180일 정도에서 천이현상이 나타났다. 그림 3의 b)는 70ppm LiOH분위기에서 부식실험한 결과로 물 분위기에서와 같은 Low-Nb합금이 High-Nb보다 우수한 부식특성이 관찰되었고 150일 정도에서 천이현상이 나타났다. 그림 3의 c)는 400°C수증기 분위기에서 부식실험한 결과인데 Low-Nb합금이 High-Nb보다 우수한 부식특성이 관찰되었고 특별한 천이현상은 나타나지 않았다. 그러나 각 조건들 중 가장 큰 무게증가량과 두 합금간의 차이가 두드러지게 나타나고 있다. 그림 3의 d)는 실제 원자력 발전소와 동일한 조건을 가진 loop autoclave을 이용하여 180일 동안 부식시험한 결과이다. static autoclave부식결과와 유사한 Low-Nb합금이 High-Nb보다 우수한 부식특성이 관찰되었지만 두 합금간의 차이는 크지 않았다. 또한 약 150일 정도에서 부식속이 일어나는 천이현상이 나타나는데 천이후 두 합금간의 무게차가 크게 나타나고 있다. 모든 부식조건에서 Low-Nb합금이 High-Nb보다 우수한 부식특성이 관찰되었다. 그림 4는 각 조건에서 부식실험 결과를 바탕으로 180일에서의 무게증가량과 Zirlo tube의 무게증가량을 비교한 것이다. 본 실험에 사용된 2종의 핵연료 피복관용 Zr 신합금은 한국원자력연구소에서 개발하여 선정된 합금이니 만큼 우수한 부식특성이 나타났다. 본 실험에 사용된 두 합금에서 Low-Nb합금(Zr-0.2Nb-1.1Sn-xFeCrCu)이 High-Nb합금(Zr-1.0Nb-1.0Sn-xFeCr)보다 우수한 부식저항성이 나타났는데 이는 0.2wt%~1wt%Nb를 함유한 Zr합금에서 Nb의 함량이 증가할수록 부식저항성이 감소한다는 보고⁶⁻⁷⁾와 잘 일치한다.

3.2 부식 특성에 미치는 미세조직의 영향

핵연료 피복관 재료로 사용되는 Zr합금의 특성은 합금의 미세조직에 따라 매우 다르게 나타난다. 특히 고온/고압의 부식거동은 석출물 특성에 크게 영향을 받고 있으므로 부식과 미세조직의 관계는 많은 연구대상이 되고 있다. 그림 5는 최종열처리를 실시한 후 광학현미경을 이용하여 미세조직을 관찰한 결과이다. 미세조직 관찰결과 두합금 모두 가공조직이 관찰되었고 Low-Nb A합금과 High-Nb B합금의 미세조직은 큰 차이가 나타나지 않았다. 따라서 광학현미경을 통해 관찰하기 어려웠던 석출물의 분포 및 크기 등을 파악하기 위하여 TEM으로 미세조직을 관찰하였다. 그림 6은 Low-Nb Zr 신합금 (Zr-0.2Nb-1.1Sn-xFeCrCu)의 TEM 관찰결과이다. 미세조직 관찰결과 거의 대부분이 가공조직으로 존재하고 약간의 재결정조직이 관찰되었다. 석출물의형상은 둥근형태의 Cr, Fe, Cu를 함유하고 있고 SAD pattern 및 EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy)분석결과 HCP구조의 Zr(Fe,Cr,Cu)₂

형태임이 확인되었다. 그림 7은 High-Nb Zr 신합금(Zr-1.0Nb-1.0Sn-xFeCr)의 TEM사진과 SAD pattern 및 EDS 분석결과를 보여주고 있다. 전반적으로 가공조직과 재결정조직이 공존하는 부분재결정조직이 관찰되었다. 석출물의 형상은 등근 형태를 나타내고 조성은 Nb, Fe, Cr, Cu을 함유하고 있으며 Nb가 Zr자리에 치환된 HCP구조의 (Zr,Nb)(Fe,Cr,Mn)₂와 소량의 β-Zr 석출물이 관찰되었다. 본 실험에 사용된 Low-Nb합금(Zr-0.2Nb-1.1Sn-xFeCrCu)과 High-Nb합금(Zr-1.0Nb-1.0Sn-xFeCr)의 부식특성의 차이는 합금원소인 Nb의 영향 때문인 것으로 사료된다. 이는 Nb이 Nb을 포함한 석출물로서 생성될 때 산화막내에 존재하는 석출물 주위의 높은 압축 응력장을 이완시켜서 산화되는 석출물 주변의 미세구조를 주상정에서 등축정의 구조로 상변화를 일으키기 때문에 부식저항성이 떨어진다고 보고⁸⁾한 연구결과와 일치하는 것으로 사료된다. 또한 High-Nb합금에서 β-Zr 석출물이 관찰되었는데 Nb를 포함한 Zr합금의 부식특성은 β-Zr상의 생성에 의해 부식저항성을 감소시킨다는 연구결과⁹⁻¹⁰⁾와 잘 일치하고 있다.

3.3 부식특성에 미치는 산화막 결정구조의 영향

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. ¹¹⁻¹²⁾ Zr합금에서 산화막의 미세구조는 주상정 구조의 산화막이 형성되면 내식성을 증가시키고 등축정의 산화막이 형성되면 내식성을 감소시킨다고 보고하고 있다. ¹³⁻¹⁴⁾ 그림 8은 본 실험에 사용된 Low-Nb합금(Zr-0.2Nb-1.1Sn-xFeCrCu)과 High-Nb합금(Zr-1.0Nb-1.0Sn-xFeCr)의 360℃ 물분위기에서 합금의 무게증가량이 30mg/dm²인 시편에 대한 산화막 미세구조를 보여주고 있다. 두 합금모두 거의 유사한 주상정 구조로 이루어져 있는데 Low-Nb합금(Zr-0.2Nb-1.1Sn-xFeCrCu)이 High-Nb합금(Zr-1.0Nb-1.0Sn-xFeCr)보다 좀더 조대한 주상정 구조가 관찰되었다.

XRD를 이용한 산화막의 결정구조 분석

Zr합금에서 산화막의 결정구조는 부식과 매우 밀접한 관계를 가지고 있으며, 산화막내에 존재하는 monoclinic-ZrO₂와 tetragonal-ZrO₂의 존재가 부식에 많은 영향을 미친다고 보고되고 있다. ¹⁵⁾ 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 하였다. ¹⁶⁾ 본 실험에서도 X-Ray 회절실험을 이용하여 부식실험에 의해 생성된 산화막의 결정구조를 분석하였다. 그림 9는 각각 Low-Nb합금(Zr-0.2Nb-1.1Sn-xFeCrCu)과 High-Nb합금(Zr-1.0Nb-1.0Sn-xFeCr)에 대하여 360℃ 물분위기의 static autoclave와 loop autoclave을 이용하여 부식시험을 실시한 후 동일무게증가량(30mg/dm²)을 갖는 시편에 대해 small angle XRD로 산화막의 결정구조를 분석한 결과이다. 그림에서 보는 바와같이 Low-Nb합금이 High-Nb합금보다 (101) tetragonal-ZrO₂의 peak의 intensity는 감소하는 것으로 나타났다. 또한 상대적으로 (-111),(111) monoclinic-ZrO₂ peak의 intensity는 증가하였다. 이를 보다 정량화하기 위하여 (-111),(111) monoclinic-ZrO₂에 대한 (101)tetragonal-ZrO₂의 상대분율계산하여 무게증가량과 비교해 보았다. 그림 10은 360℃ 물분위기의 static autoclave와 loop

autoclave에서 120일간 부식시험한 weight gain과 tetragonal-ZrO₂상 분율을 비교한 결과이다. High-Nb합금(Zr-1.0Nb-1.0Sn-xFeCr)이 Low-Nb합금(Zr-0.2Nb-1.1Sn-xFeCrCu)보다 (101) tetragonal-ZrO₂의 분율은 작게 나타났고 또한 부식저항성도 감소하는 것으로 나타났다. 산화막 변화에 따른 부식특성의 차이는 tetragonal-ZrO₂에서 monoclinic-ZrO₂로 상변태가 일어나면서 발생한 미세균열이 부식반응에 참여하는 산소이온의 확산을 용이하게 할수 있어 부식속도 증가의 원인이 되었다고 사료된다.

3.4 부식특성에 미치는 수소흡수의 영향

Zr합금이 물과 반응할 때 산소와의 반응으로 인해 산화막(ZrO₂)을 형성할 뿐만 아니라 수소(H₂)도 발생시킨다. 이 수소는 대부분이 산화막 표면밖에 존재하지만 수소의 일부분은 이온상태로 산화막을 통해 모재로 확산되어 흡수되며, 흡수된 수소가 고용도 이상으로 될 때 수소화물을 형성시켜 기계적인 특성 및 부식에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다. 이에 본 실험에서도 부식특성에 미치는 수소흡수의 영향을 관찰하기 위해서 기지금속내 흡수된 수소의 양을 정량적으로 분석하였다. 또한 부식시험 중에 늘어난 무게증가량과 시편의 두께를 보정하여 수소흡수 분율을 계산하였다. 그림 11은 Low-Nb합금(Zr-0.2Nb-1.1Sn-xFeCrCu)과 High-Nb합금(Zr-1.0Nb-1.0Sn-xFeCr)을 360°C 물 분위기의 static autoclave 와 loop autoclave을 이용하여 120일동안 부식시험을 실시한 시편에 대하여 기지 금속내로 유입되는 수소흡수 분율과 무게 증가량을 비교한 것이다. 그림 11의 a)는 360°C 물 분위기의 static autoclave에서 부식시험한 Low-Nb합금이 High-Nb합금보다 작은 수소흡수 분율을 나타내었고 또한 무게증가량도 감소함을 알 수 있었다. 이는 천이현상이 발생한 후 조밀한 구조인 tetragonal-ZrO₂상보다 비조밀 구조인 monoclinic-ZrO₂상의 분율증가로 인하여 수소흡수율을 증가시키는 역할을 한 것으로 사료된다. 그림 11의 b)는 loop autoclave을 이용하여 부식시험한 시편에 대하여 수소흡수 분율과 무게증가량을 비교한 것인데 수소흡수의 거동은 Low-Nb합금(Zr-0.2Nb-1.1Sn-xFeCrCu)이 High-Nb합금(Zr-1.0Nb-1.0Sn-xFeCr)보다 작은 수소흡수 분율과 부식저항성이 관찰되었다. 360°C 물 분위기의 static autoclave에서보다 loop autoclave에서의 수소흡수 분율이 낮게 관찰되었는데 이는 loop autoclave에서 용존산소량등의 수화학조건을 제어함으로써 낮게 나타난 것으로 사료된다.

4. 결 론

Zr 신합금의 미세조직 및 산화막의 변화가 부식특성에 미치는 영향을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 360°C의 물과 70ppm LiOH 및 400°C수증기 분위기의 static autoclave와 실제 원자력발전소의 조건을 모사한 Loop system을 이용한 부식시험결과 Low-Nb Zr신합금(Zr-0.2Nb-1.1Sn-xFeCrCu)이 High-Nb Zr 신합금(Zr-1.0Nb-1.0Sn-xFeCr)보다 부식저항성이 우수한 것으로 관찰 되었다.
- 2) Low-Nb Zr 신합금과 High-Nb Zr 신합금에서 형성된 석출물의 특성이 부식특성에 영향을 미친 것으로 생각되는데, 이는 Nb를 포함하는 석출물이 형성되지 않은 Low-Nb Zr 신합금에서 내식성이 우수하였다.
- 3) 부식실험을 통해 형성된 산화막에 대하여 XRD를 이용하여 상의 결정구조를 분석한 결과

Low-Nb Zr 신합금(Zr-0.2Nb-1.1Sn-xFeCrCu)이 High-Nb Zr 신합금(Zr-1.0Nb-1.0Sn-x FeCr)보다 산화막내에 존재하는 tetragonal-ZrO₂의 상분율이 낮은 것으로 관찰되었다.

- 4) Low-Nb Zr 신합금(Zr-0.2Nb-1.1Sn-xFeCrCu)이 High-Nb Zr 신합금(Zr-1.0Nb-1.0Sn-x FeCr)의 수소흡수거동의 분석결과 Low-Nb 합금에서 상대적으로 낮은 수소흡수 분율이 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 : Zirconium in the Nuclear industry: Eighth int. Sym., ASTM STP 1023, L. F. P. Van Swam and C. M. Eucken, Eds., American Society for Testing and Materials, (1989) 227
- 2) F. Garzarolli, et al., : Ninth int. Sym., on Zirconium in the Nuclear industry, Nov. 5~8, Kobe, (1990).
- 3) D. Charquet, et al., : international Topical Meeting on LWR fuel Performance, Avignon, France, Apr. 21~24 , (1991).
- 4) R. G. Reshetnilov and A. V. Nikulina, : Ninth int. Sym., on Zirconium in the Nuclear industry, Nov. 5~8, Kobe, (1990).
- 5) ASTM-G2 : Standard Test Method for Corrosion Testing of Products of Zirconium Hafnium and Their Alloys in Water at 680 °For in Steam at 750 °F
- 6) P. Rudling, H. Pattersson, T. Thorvaldsson, and T. Andersson ,ASTM 1023 (1989)
- 7) H. G. Kim, Y. S. Lim, M. Y. Wey and Y. H. Jeong : J. Kor. Inst. Met. & Mater., 37 (1999) 584
- 8) J. H. Baek, Y. H. jung, I. S. Kim, J. Nucl. Mater., 280 (2000) 235-245
- 9) Y. H. Jeong : Korean J. Mater. Res., 6 (1996) 585
- 10) P. A. Perkins and R. A. Busch : ASTM STP 1132, (1991) 595
- 11) H. J. Beie, A. Mitwalsky, F. Garzarolli, H. Ruhmann: ASTM STP 1245, (1994) 615-643
- 12) H. Anada, K. Takeda, : ASTM STP 1295, (1996) pp. 35-54
- 13) F. Garzarolli, et al., : Zirconium in the Nuclear industry, ASTM STP 1132 (1991)
- 14) H. Anada, B. J. Herb, K. Nomoto, S. Hagi, R.A.Graham: Zirconium in the Nuclear industry, ASTM STP 1295 (1996) 74
- 15) B. Cox, AECL-9382, Atomic Energy of Canada Ltd., Chalk River Nuclear Lab., (1987).
- 16) A. M. Garde : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1132 (1984) 566-592

Table 1. Chemical composition of Zr-based alloys

	Nominal composition
A alloy	Zr-0.2Nb-1.1Sn-xFe-xCr-xCu
B alloy	Zr-1.0Nb-1.0Sn-xFe-xCu



Fig 1. Photo of Loop system

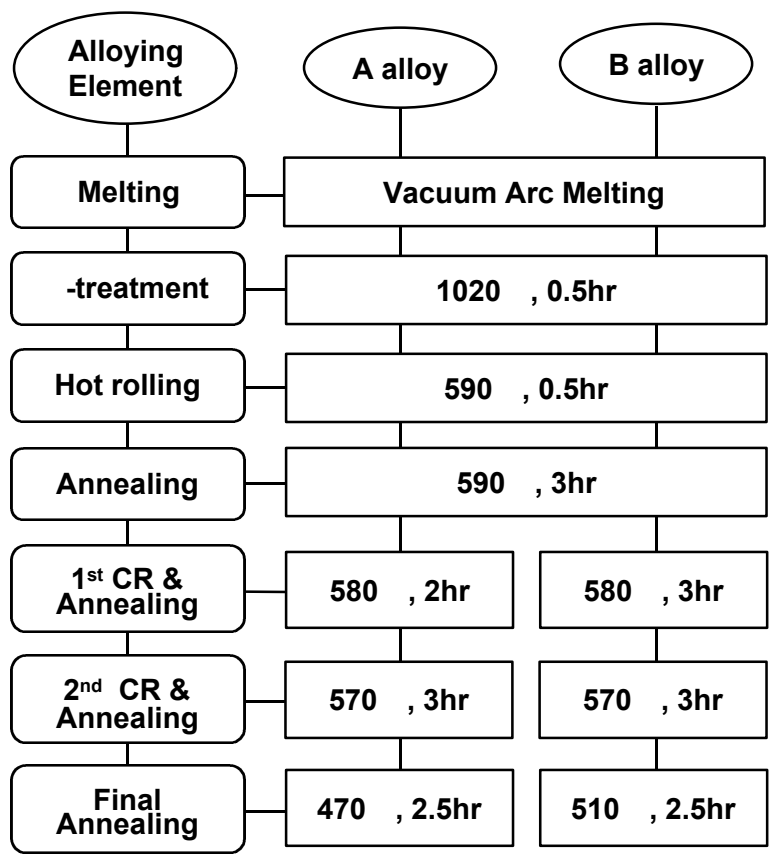


Fig 2. Manufacturing process of the specimens

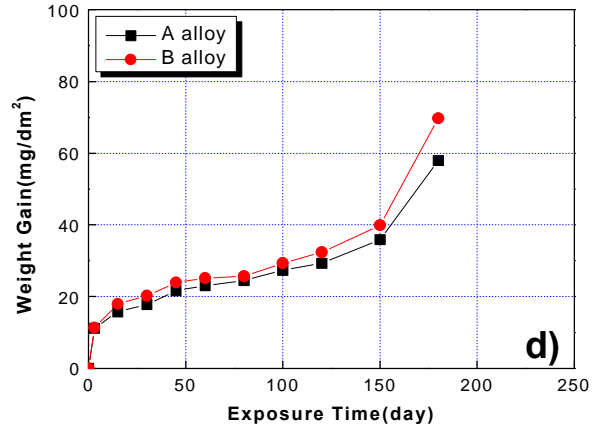
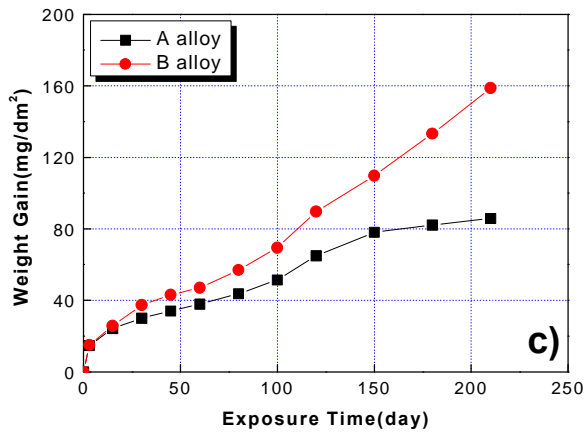
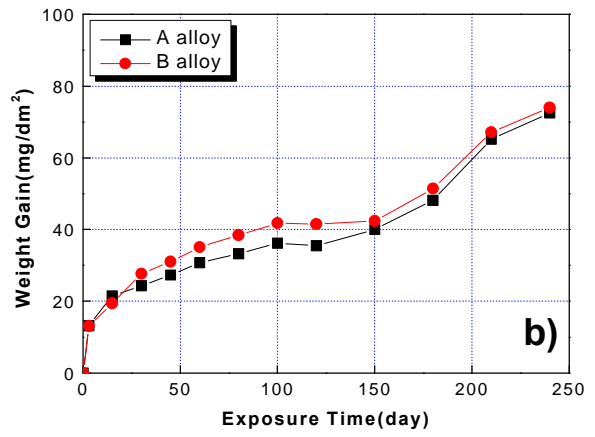
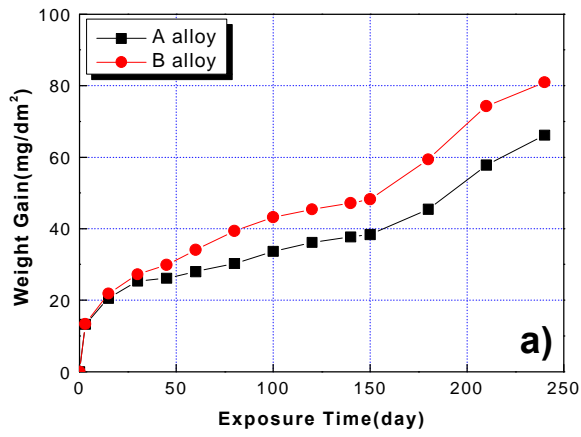


Fig 3. Corrosion behaviors of Zr-based alloys

a) 360 water b) 360 LiOH
 c) 400 steam d) 360 Loop

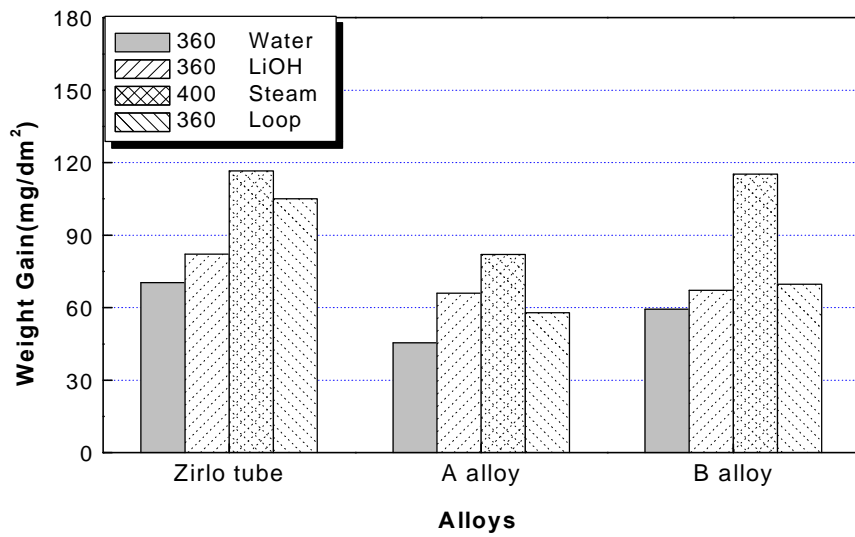


Fig 4. Weight gains of Zr-based alloys for 180 days of various condition

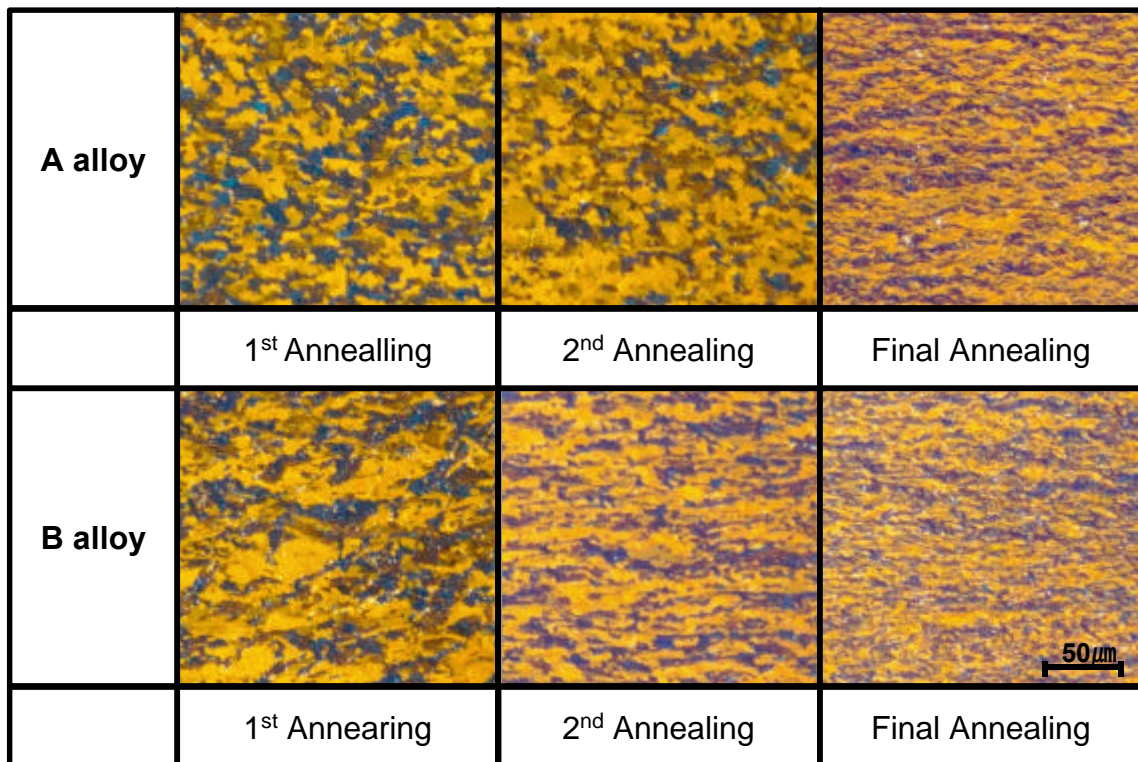
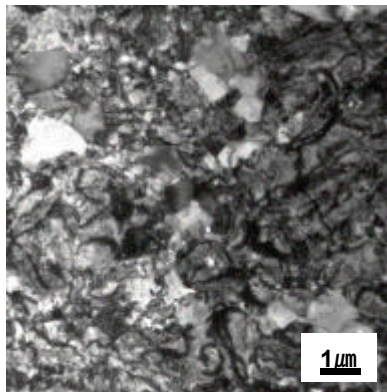
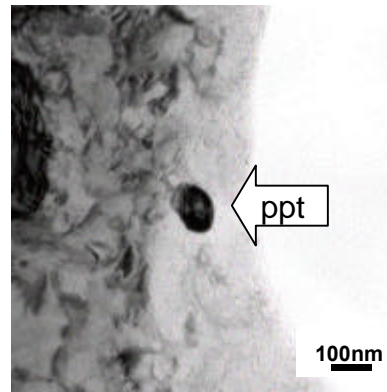


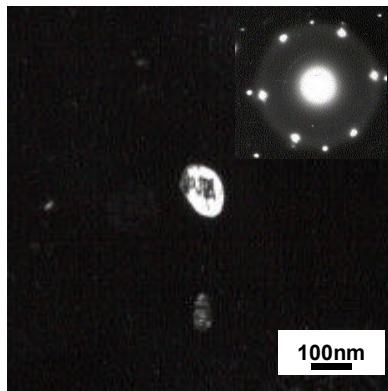
Fig 5. Optical micrographs of Zr-based alloys



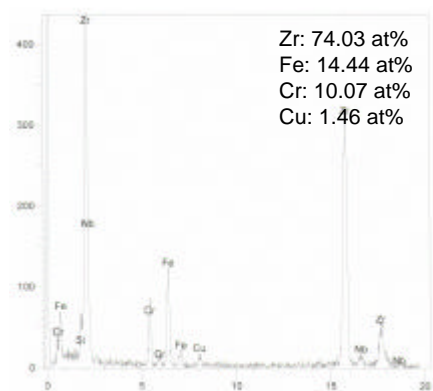
a) Bright field



b) Bright field

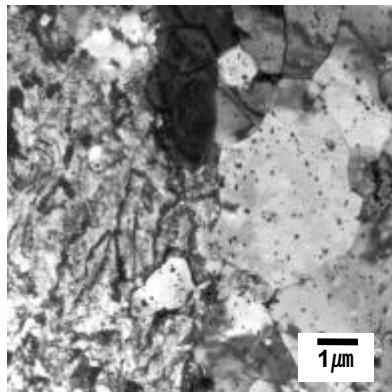


c) Dark field

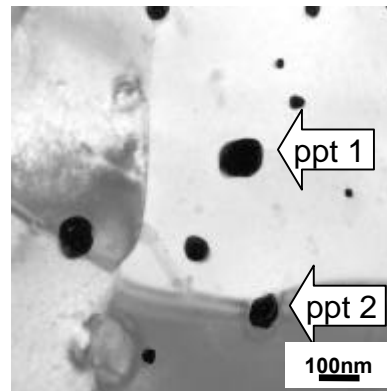


d) EDS

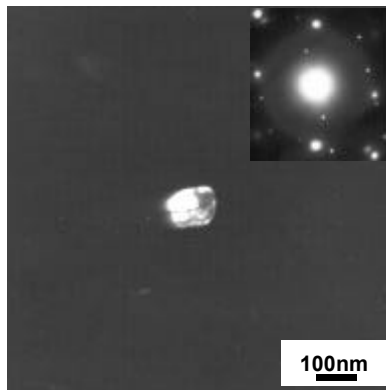
Fig 6. TEM photographs and EDS spectra of Zr-0.2Nb-1.1Sn-xFeCrCu alloy



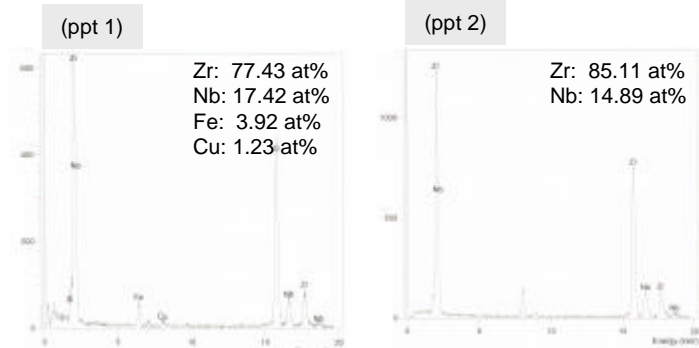
a) Bright field



b) Bright field

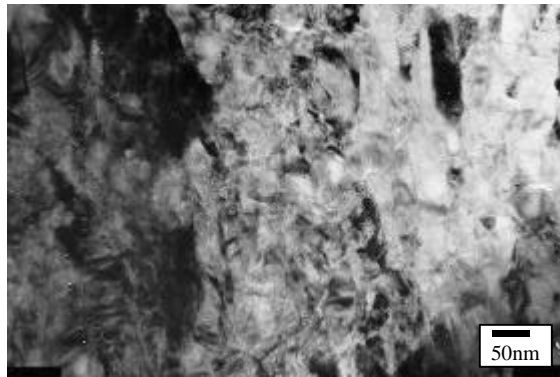


c) Dark field



d) EDS

Fig 7. TEM photographs and EDS spectra of Zr-1.0Nb-1.0Sn-xFeCu alloy

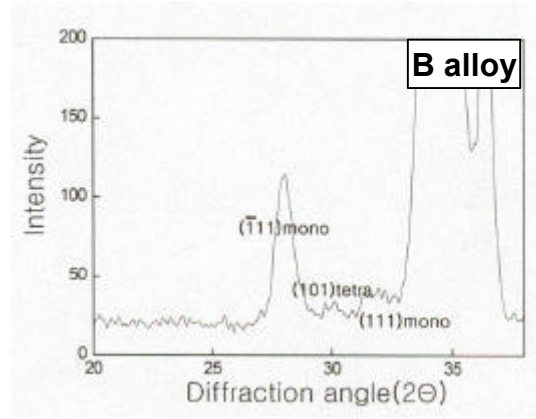
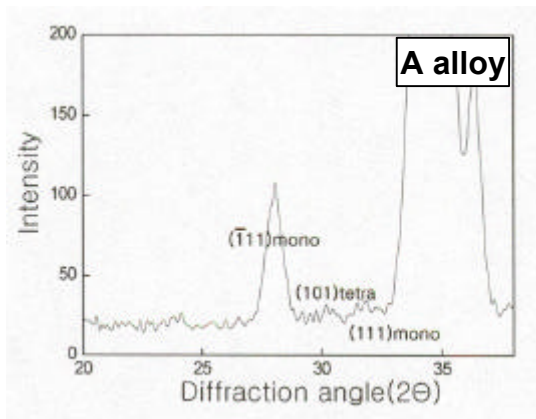


(a)

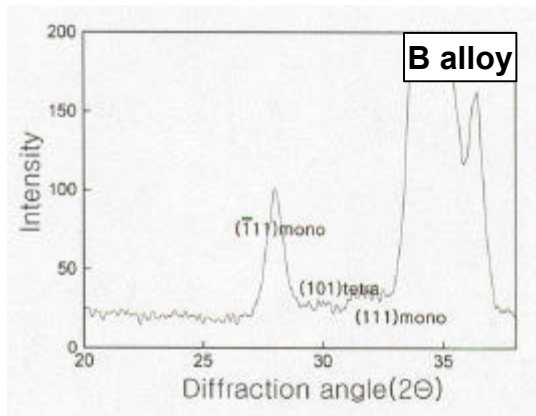
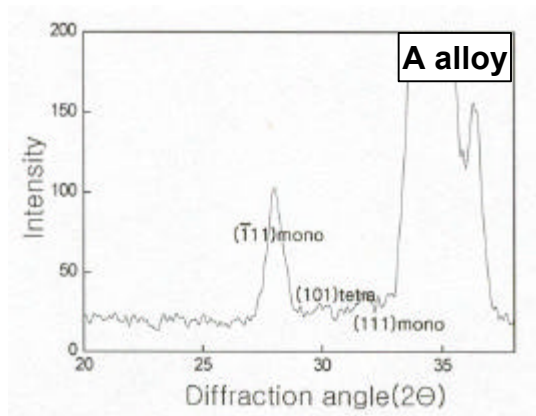


(b)

Fig. 8 Cross-sectional TEM micrographs of zirconium oxide on Zr-based alloy (weight gain: $30\text{mg}/\text{dm}^2$)



a)



b)

Fig 9. X-ray diffraction patterns on corroded samples having equal weight gain of 30mg/dm²
 a) 360 water b) 360 Loop

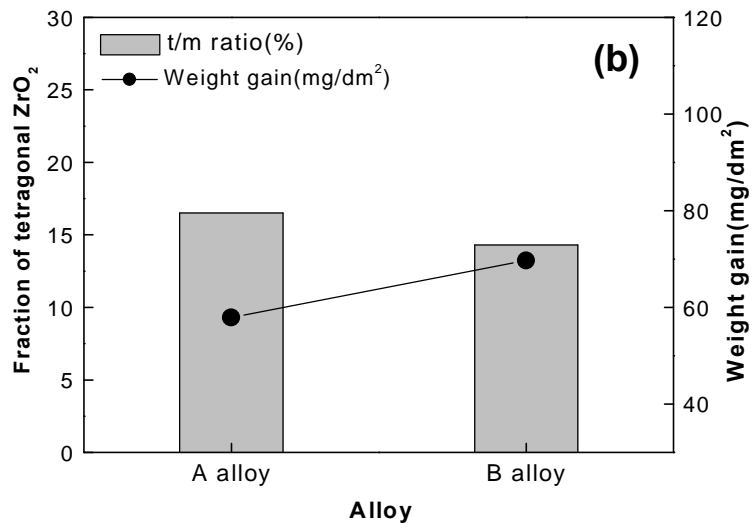
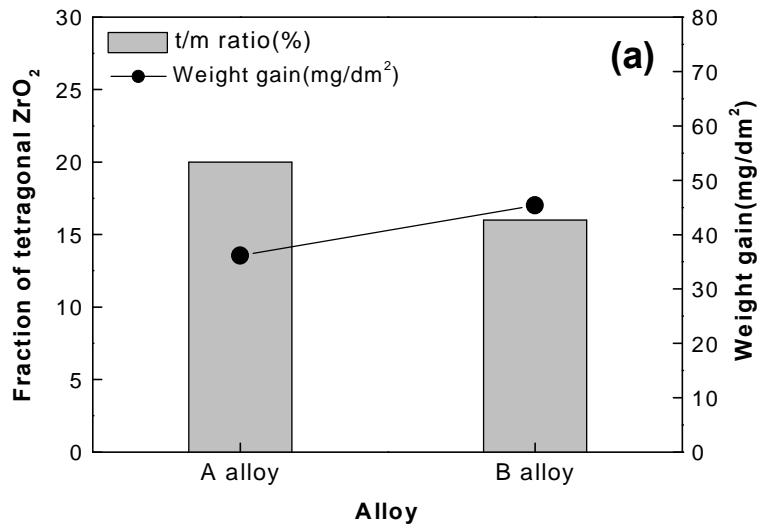


Fig 10. Fraction of tetragonal ZrO_2 in oxide of formed for 120days and weight gain;
 a) 360 water b) 360 Loop

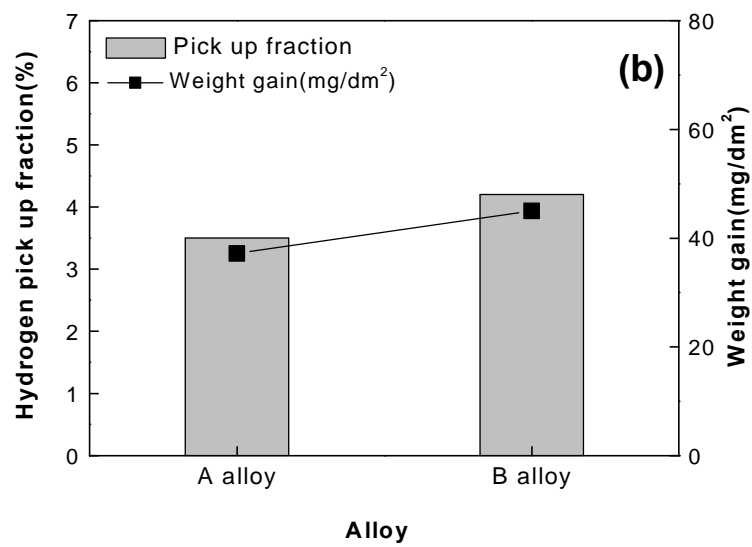
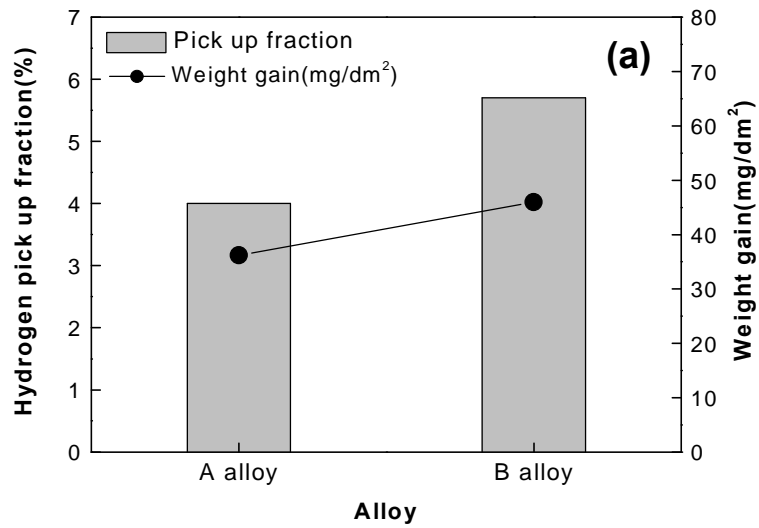


Fig 11. Hydrogen pick-up fraction of Zr-based alloys after corrosion in 360 water and 360 Loop for 120days;
a) 360 water b) 360 Loop