

지르칼로이-4의 고압 고온 수증기에서 산화 반응 속도

박광현*·김규태**

*경희대학교 원자력공학과, **한전 원전연료주식회사

Zircaloy-4 Oxidation Kinetics in High-Pressure High-Temperature Steam

K. H. Park*, K. T. Kim**

*Kyunghee University, **Korea Nuclear Fuel Company

Abstract

A model for quantifying the effect of steam pressure on the oxide thickness growth was developed based on the experimental data available. First, empirical equations for the thickness estimation of oxide formed in 1 atm steam were made. The oxide growth kinetics turned out to be dependent on 0.4th power of oxidation time. With an assumption that the transition oxide thickness be only a function of temperature, a model for the enhancement of steam pressure on oxide growth was developed. The enhancement coefficient for steam pressure is calculated to be 0.01 ~ 0.013 bar⁻¹. The developed model generally well explains the experimental data.

1. 서 론

핵연료의 피복관은 핵분열로부터 발생하는 방사성 핵분열생성물이 외부로 유출되는 것을 차단하는 첫 번째 방어막의 역할을 하며, 피복관의 건전성은 정상 상태는 물론이고 사고시에도 위해 한 핵분열생성물의 방출을 억제하는 역할을 충분히 수행할 수 있도록 유지되어야 한다. 현재, 국내 원전의 대부분을 차지하는 가압경수로(Pressurized Water Reactor)에서 피복관 재료로 지르칼로이-4가 사용되고 있다. 사고시 지르칼로이 피복관의

건전성에 관련된 기준은 미국 원자력 규제위원회(Nuclear Regulatory Commission -NRC)의 권고를 따르고 있다. NRC의 권고안에 따르면, 사고시 어떤 경우에도 피복관 두께의 17%이상에 해당하는 지르칼로이가 산화돼서는 안되는 것으로 설정되어 있다. 개발되는 핵연료가 규제기관의 제작 및 판매 허가를 받기 위해서는 이 기준을 만족시킬 수 있는지 보고하여야 하며, 사고시 예상되는 원자로내 거동분석의 결과자료는 제작 및 판매허가의 근거자료로 사용된다.

사고시 고온(대략 700℃이상)에서 지르칼로이-

4의 수증기내 산화반응에 관련되어 많은 자료가 축적되어 있다. 지르칼로이 고온 산화는 대략 3개 영역으로 구분된다. 1000°C이하에 단상정 산화막이 존재하는 영역, 1000~1580°C의 정방정 산화막 영역, 그리고 1580°C 이상의 입방정 산화막 존재 영역으로 구분할 수 있다. 현재 대부분의 자료는 사고분석에서 중요하게 여겨지는 정방정 산화막 영역(1000~1580°C)에 집중되어 있다¹⁻⁹⁾. 이 영역의 측정 자료는 대체로 일치하고 있으며, NRC에선 Baker-Just(B-J)의 상관식¹⁰⁾을 기본식으로 사용하도록 권고하고 있다. 입방정 산화막 영역(1500°C이상)에서 산화속도는 정방정 산화막 영역에 비해 급격히 증가한다¹⁰⁾.

단상정 산화막 영역(1000°C 이하)에서 산화속도는 정방정 산화막 영역에 비해 낮아진다¹¹⁾. 정방정 산화막은 열역학적으로 이 온도영역에서 존재할 수 없지만, 산화막에서 소량의 정방정이 항상 관찰되고 있다. 저온의 산화막에서 소량의 정방정이 금속 경계면에서 관찰되는 이유는 정확히 밝혀져 있지 않지만 대략 금속과의 보합성(coherency)에 의한 산화막내 압축응력, 또는 작은 결정립 크기에 의해 존재하는 것으로 추정되고 있다¹²⁻¹⁴⁾. 특히 이 영역에서 산화속도는 주위의 수증기 압력에 영향을 받는 것으로 알려져 있다. Cox¹⁵⁾, Kim¹⁶⁾은 700°C이하의 온도에서 수증기 압력효과를 관찰하였다. Cox는 수증기 압력의 한계값이 존재하며, 이 값 이상에서 산화가 가속된다고 주장하였다. Pawel은 905°C와 1100°C에서 수증기 압력효과를 측정하였는데, 905°C에서는 압력효과가 존재하여 수증기 압력이 높을수록 산화가 가속되었지만, 1100°C에서 산화된 시편에선 수증기 압력효과가 전혀 존재하지 않고 있다¹⁷⁾. Bramwell이 고압 수증기하에서 지르칼로이 산화실험을 수행하였는데, 700°C에서 950°C까지 온도영역에서 고압 수증기가 산화를 가속시키는 것을 확인하였다¹⁸⁾. 최근에는 저자가 700~900°C영역에서 산화실험을 수행하여 산화속도에 수증기 압력 영향에 관련된 보

다 체계적인 자료를 생산하였다¹⁹⁾.

Pawel이 실험으로 밝혔듯이, 단상정 산화막 영역에서만 수증기 압력에 의한 산화가속 효과가 존재하는데, 아직 이를 설명할 수 있는 산화속도 모형이 설정되어 있지 않은 상태이다. Bramwell은 수증기에 의한 가속효과에 대하여 다양한 자료를 많이 생산하였지만, 이를 정량화할 수 있는 산화속도 모형을 세우지 못하였고 단지 정성적인 경향을 설명하는 것으로 그치고 말았다¹⁸⁾. 특히 1000°C 이하 영역에서 B-J 상관식으로 산화속도를 기술하여 사고해석을 수행하는데, 현재 B-J상관식은 정방정 영역에서 측정된 식으로서, 1000°C 이하 영역에서 정확성과 보수성에 대한 논란이 지속되고 있어, 이 영역에서 수증기 압력을 고려한 정확한 산화 속도식이 절실히 요구되는 실정이다. 본 논문에선 실험자료를 근거로 하여, 절실히 요구되는 1000°C 이하 영역에서의 수증기 압력을 고려한 산화속도식을 개발하여, 보다 정확한 원전 사고해석이 가능하도록 하는데 기여하려 한다.

2. 대기압 수증기에서 지르칼로이-4 산화속도 모형

단상정 산화막의 저온산화 영역(대략 500°C이하)에서 무게증가는 시간의 1/3승에 비례하고, 천이점 이후에는 시간에 따라 선형적으로 변화한다²⁰⁻²²⁾. 그러나, 정방정 영역(1000°C이상)의 고온에선 금속 산화막내 산소확산에 의해 결정되는 산화기구인 시간의 1/2승에 따른다¹⁻⁹⁾. 500°C에서 1000°C사이에서 산화속도는 시간의 1/3승과 1/2승 사이에 존재하는 것으로 나타나 있다. Cox의 측정자료는 분명하지 않지만 시간의 1/2승에 가까이 비례하는 것으로 나타나 있다²⁴⁾. Leistikow와 Schanz의 측정자료는 950°C 이하에선 무게증가가 대략 시간의 1/3승에 비례한다^{4, 5)}. 저자가 Westinghous사의 시편으로 측정한 자료는 Leistikow와 Schanz와 거의 동일한 결과를 얻고 있다²⁵⁾.

고온, 고압에서 산화속도는 일반적으로 실험 후, 산화막의 두께로 측정하게 된다. 고온산화에 서 무게증가와 산화막 두께와는 일정한 비례 관계가 성립되지는 않는다⁴⁾. 이는 고온에선 금속층 (α -Zr)속에 산소가 어느 정도 용해될 수 있기 때문이다. 본 연구에서 수증기 압력효과에 대한 정량적 모형을 세우기 위해서는, 기준이 되는 1기압 수증기 환경에서 산화막 두께 증가에 대한 모형이 정립되어야 한다. Denis는 Cox의 자료²⁴⁾를 근거로 이동 경계 조건을 갖는 확산방정식을 사용하여 600-860°C 영역에서 산화모형을 설정하였다²⁶⁾. 그러나, 이 모형은 복잡하여, 실제 사고해석에 간단히 적용하기 어려운 점이 있으며, 더욱이 산화막 두께에 대한 정보를 제공하지 못한다. 따라서, 1기압 수증기 하에서 산화막 두께에 관한 보다 간단하면서 사고해석 연구에 적용 가능한 실험식이 요구된다.

1000°C이상의 정방정 산화막 영역에서는 천이점이 존재하지 않지만, 그 이하의 단사정 영역의 온도에선 천이점이 존재하는 온도영역이 있다. Leistikow와 Schanz의 1기압 수증기내에서 산화막 측정자료를 검토해보면, 800°C까지는 천이점이 존재하지만 850°C 이상의 고온에선 천이점이 존재하지 않는 것으로 나타나 있다^{4, 5)}. 따라서, 본 연구에선 천이점 이전 영역과 이후 영역으로 구분하여 산화막 두께를 추정하는 실험식을 Leistikow와 Schanz의 자료를 근거로 만들었다. 그리고, 천이점 이후의 식은 저온 산화에서 일반적으로 사용되는 실험식²³⁾의 형태를 취하였다.

천이점 이전에 산화막 두께증가는 시간의 0.4승에 비례하는 것으로 나타났다. 그리고, 천이점 이후의 선형적 두께증가 영역에서 산화속도는 온도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 이를 간략히 식으로 정리하면 아래와 같다.

천이점 이전의 산화막 두께 :

$$d = 2.813 \times 10^3 \cdot e^{-\frac{3900}{T}} \cdot t^{0.4} \quad (1)$$

천이점에서 산화막 두께 :

$$d_r = 1.223 \times 10^4 \cdot e^{-\frac{5921}{T}} \quad (2)$$

천이점 이후 (850°C 미만에서만 존재)에서 산화막 두께 :

$$d = d_r + k_L(t - t_r) \quad (3)$$

$$\text{그리고, } k_L = 2.222 \times 10^3 \cdot e^{-\frac{10661}{T}} \quad (4)$$

$$t_r = 39.413 e^{\frac{4515}{T}} \quad (5)$$

여기서, 두께, d, d_r의 단위는 μm ; 시간, t, t_r는 초 ; 온도, T는 절대온도이다.

Fig. 1은 위의 산화막 두께에 관한 실험식과 Leistikow와 Schanz가 측정한 실험자료를 비교한 것이다. 약간의 차이를 보이지만 대체적으로 실험식이 자료들을 잘 설명하고 있다.

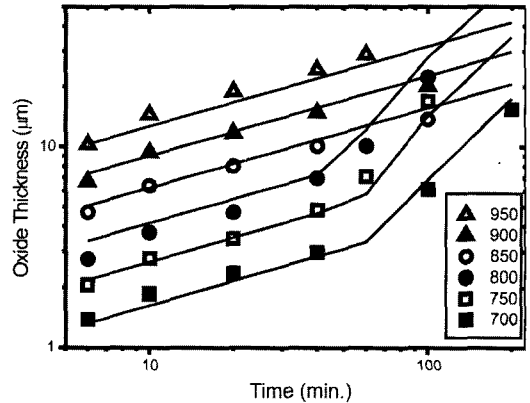


Fig. 1. Comparison of oxide thicknesses formed in 1 atm. steam (points) and the empirical equation (line).

3. 고압 수증기에서 지르칼로이-4 산화속도 모형

고압 수증기에 의한 지르칼로이-4의 산화가속 효과는 단사정 산화막 영역에서만 존재하는 것으로 알려져 있다. 수증기 압력에 따른 산화가속 효과에 대한 정확한 이유가 밝혀지지는 않았지만,

최근 저자에 의해 산화막내 정방정의 안정성에 의해 발생하는 것으로 제안된 바있다²⁷⁾. 즉, 금속 경계면에 존재하는 정방정은 약간의 초소성(superplasticity)을 갖고 있는데, 이 정방정이 매우 높은 압축응력 속에 존재하는 산화막에서 새로운 산화막을 형성할 때의 부피증가(10-50%)와 정방정이 단사정으로 변화할 때의 부피증가(약 3%)에 따른 산화막내 응력변화를 적절히 소화하여, 보다 내부식성을 갖는 단사정을 만드는데 기여하는 것으로 알려져 있다. 그러나, 고압의 수증기가 존재할 때, 수증기에 의해 정방정의 표면에너지가 감소하면서 단사정으로 상변태가 가속화되어, 결국 보호성을 갖추지 못한 단사정 산화막을 형성하여 산화가 가속되는 것으로 추정되는 것이다. 따라서, 정방정의 안정성과 수증기 압력에 의한 산화속도 증가는 서로 반비례 관계가 성립되며, 이를 식으로 표현하면, 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d(P)}{d(1)} = e^{h(P-1)} \quad (6)$$

여기서, $d(P)$ 와 $d(1)$ 은 각각 수증기 압력 P 기압과 1기압에서 산화된 지르칼로이-4의 산화막 두께이고, h 는 압력가속 효과를 나타내는 상수이다²⁷⁾.

지르칼로이-4의 산화에 있어 천이점이 생성되는 구체적인 이유에 대하여 정확한 정설이 설정되어 있지 않다. 천이점이 나타날 때 나타나는 중요 현상들은, 산화 초기에 산화막내에 비교적 많이 존재하는 정방정이 단사정으로 급속히 변화되고^{12, 13)}, 작은 기공들이 관찰되기 시작하고²⁸⁾, 천이점에서 산화막내 압축응력이 최대가 되며, 그 후에 지속적으로 감소하며 작은 균열들이 관찰되고 있다²⁹⁾는 것들이다. 정방정이 급속히 단사정으로 변화되는 이유에 대하여 Roy와 David는 산화막내 압축응력이 점차 산화막이 두꺼워지면서 감소가 되는 것으로 설명하였고³⁰⁾, Barberis는 정방정 결정립의 성장으로 설명하고 있다³¹⁾.

천이점의 발생에 관하여 명확한 정설이 존재하

지 않지만, 관찰되는 현상을 근거로 다음과 같이 정리할 수 있다. 천이점은 전체적으로 보호성을 갖는 산화막이 부분적으로 보호성을 갖게되는 산화기구의 전이점이고, 정방정이 급격히 단사정으로 상변태를 이루는 기점이며, 이 상변태는 산화막내 압축응력의 감소나, 정방정 결정립의 성장으로 발생한다. 따라서, 천이점이 일어나는 산화막의 두께는 온도에 따른 산화막과 금속층의 물성에 의해 결정된다고 볼 수 있다. 400°C이하에서 관찰되는 천이점은 산화 환경에 거의 무관하게 특정 산화막 두께에서 천이점이 관찰되는 것으로 보아³²⁾, 환경보다 온도에 의해 결정되는 것으로 사료된다.

따라서, 본 연구에서 수증기에 의한 산화막 증가에 대한 모형을 다음과 같이 설정하였다.

1) 고압 수증기 하에서 산화될 때에도 850°C 미만의 온도에서 천이점이 존재하며, 천이가 발생하는 산화막 두께는 식 (2)로 주어진다.

2) 고압 수증기는 정방정의 표면에너지를 낮춰 불안정하게 만들고, 급격한 정방정의 단사정으로의 상변태는 비보호성 단사정 산화막을 만들게 된다. 산화막 내부의 정방정의 안정성은 수증기 압력에 따라 기하급수적으로 급속히 감소한다²⁷⁾. 산화속도는 정방정의 안정성에 반비례한다고 보면, 고압의 수증기에서 산화막 두께는 수증기 압력에 따라 기하급수적으로 증가한다. 즉 산화속도 증가는 식 (6)으로 주어진다.

3) 1기압 수증기에서 측정된 산화막 두께를 기준으로 삼으며, 대기압 수증기에서 생성된 산화막 두께는 실험식 (식 (1) ~ (5))으로 주어진다.

Fig. 2는 상기 모형을 사용한 계산값(선)과 측정된 자료¹⁹⁾를 비교한 것이다. 700°C의 일부 실험 자료를 제외하고는 측정된 자료값을 잘 설명하고 있다. Fig. 2에서 사용한 각 온도별 압력효과 상수, h (식 (6))의 값을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. 각 온도별 압력효과 상수(h)값.

온도 (°C)	700	750	800	850	900
h (bar ⁻¹)	9.62 × 10 ⁻³	1.30 × 10 ⁻²	1.18 × 10 ⁻²	1.30 × 10 ⁻²	9.95 × 10 ⁻³

4. 논 의

지르칼로이-4가 저온영역 (500°C 이하)에서 산화될 때, 천이점이 생기는 산화막의 두께는 온도에 따라 다소 증가하지만, 거의 동일한 두께에서 발생된다. Hiller모형에 따르면, 고온수에서 산화될 때, 천이점이 발생하는 산화막의 두께는 대략 2~2.5 μm 정도이다²³⁾. 저온영역에서 온도에 따른 천이점 산화막 두께의 증가는 아레니우스 형태로 나타낼 수 있는데, 그 에너지는 4.2 kJ/mol의 매우 작은 값이다. 700~800°C 영역에서 구한 실험식, (2)에 나타난 에너지 값은 66 kJ/mol로서 저온영역에 비하여 천이점의 산화막 두께가 온도에 따라 급속히 증가하는 것으로 나타나 있다. 고온에서 보다 두꺼워진 산화막에서 천이점이 발생하는 현상에 대하여 구체적인 분석이 시도된 적은 없지만, 아마도 고온에선 금속과 산화막의 응력이 보다 쉽게 해소될 수 있고, 정방정과 단사정 산화막의 자유에너지 차이가 점차 줄어들어 열역학적으로 정방정이 보다 안정화되는 때문으로 설명할 수 있다.

산화막의 두께가 시간의 0.4승에 비례하여 증가하는 산화기구를 갖는 것으로 나타났다. 무게증가는 900°C까지는 대략 시간의 1/3승에 비례하는 것에 비해^{4, 5, 25)}, 산화막 증가 기구가 이처럼 차이가 나는 것은 무게 증가에 금속내 용해된 산소가 포함되기 때문이다. 예를 들면, 900°C에 10분정도 산화시킨 시편에서 무게증가가 190mg/dm²인데, 이중에 산화막이 차지하는 무게는 대략 140mg/dm²으로서 약 26%의 무게가 금속내 산소에 의해 발생한다²⁵⁾. 금속내 산소에 의한 무게증가는 경계면 이동을 고려한 산화막과 금속층의 확산방정식

을 풀어야 하나 무게증가가 시간의 1/3승에 비례하기 때문에 확산계수가 산화막 두께의 함수가 되지 않는 한 해결하기 어렵다. 따라서, 실험식, 식 (1)~식 (5)가 현단계에서 1기압 수증기에서 산화되는 지르칼로이-4의 산화막 두께 증가를 가장 적절히 나타내는 식으로 생각된다.

산화속도가 고압 수증기에 의해 증가하는 것은 산화막내 많은 균열이 발생하여, 보호성을 상실한 산화막이 생성되는 것으로 설명할 수 있다. Fig. 3은 수증기 압력에 따른 산화막의 형태 변화를 보여주는 그림이다. 1기압의 수증기에선 전체적으로 보호성이 좋은 산화막이 생성되고 있으나, 수증기 압력이 증가할수록 많은 균열이 발생하고, 균열의

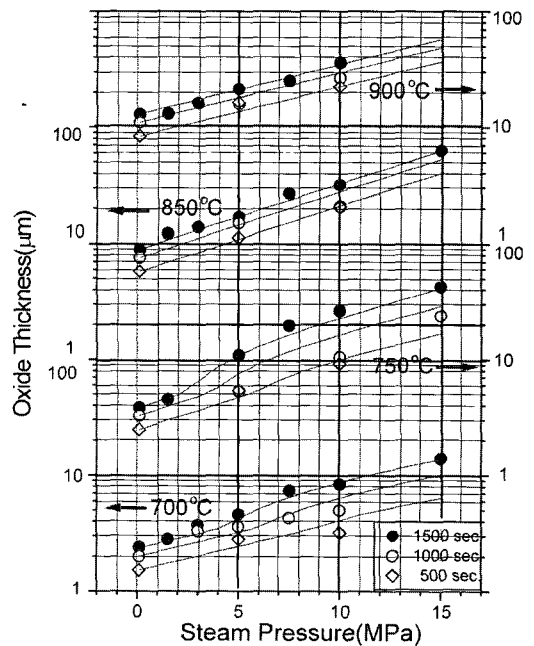


Fig. 2. Comparison of the empirical equation developed (line) and experimental data (points). Oxidation times are 500, 1000, 1500 sec., respectively.

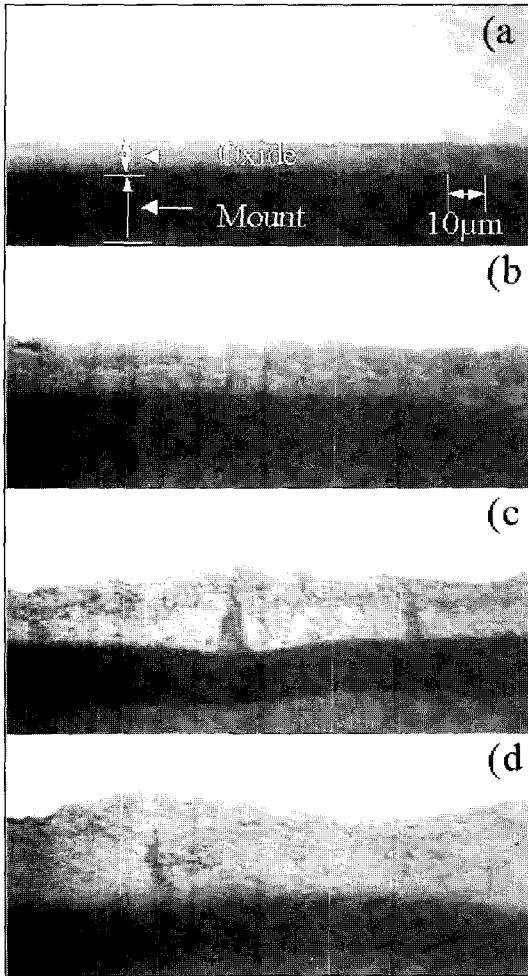


Fig. 3. Cross-sectional view of specimens formed in 850 °C, 1500sec oxidation in steam. Steam pressures : a) 1 bar, b) 50bar, c) 75bar, d) 100bar. 3 layers are metal substrate, oxide, and mounting.

깊이도 깊어지는 것을 관찰할 수 있다. 이는 금속에서 새로 생성되는 정방정 산화막이 보호성을 갖는 단사정 산화막을 생성하는데 중요한 역할을 하고 있는 것으로 설명할 수 있다. 정방정 산화막에서 단사정 산화막으로의 상변태는 마텐자이트변태로서, 상변태 속도는 새로운 상의 생성속도(nucleation rate)에 의해 결정된다. 수증기에 의해 정방정의 표면에너지가 감소하여 단사정의 생성이 촉진됨으로서 산화막내 정방정이 급속하게 상실된

다. 정방정의 상실은 보호성을 갖지못한 단사정 산화막의 생성으로 이어져 결국 산화속도의 증가로 이어진다. 산화막내 정방정의 함량은 수증기 압력에 따라 기하급수적으로 변화하므로²⁷⁾, 산화속도도 수증기 압력에 따라 기하급수적으로 변화한다.

750 °C에서 1~100기압 수증기에서 지르칼로이-4가 산화될 때, 본 연구에서 구한 실험식에 의한 시간에 따른 산화막 두께 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 실선은 본 연구에서 구한 고압 수증기에서 생성된 산화막 두께이고, 각 점은 실험에서 구한 측정값¹⁹⁾이다. 약 5.2μm에서 천이점이 존재하며, 이 천이점 이후 선형적인 모형을 보여주고 있다. 천이점 이전, 이후 모두 수증기 압력에 기하급수적으로 영향을 받아 증가하는 것으로 나타나 있으며, 측정값을 잘 설명하고 있다. Fig. 5는 900 °C에서 고압수증기에 의해 생성된 산화막 두께변화를 나타낸 그림이다. 이 경우 천이점이 나타나지 않고 있으며, 산화막 두께는 시간의 0.4승에 비례하고, 수증기 압력에 따라 기하급수적으로 산화속도가 가속되는 것을 알 수 있다.

천이점의 존재유무가 압력에 따른 산화막 증가 형태(산화기구)를 변화시킨다. 천이점이 존재하지 않는 850 °C 이상의 고온 산화에서는 수증기 압력

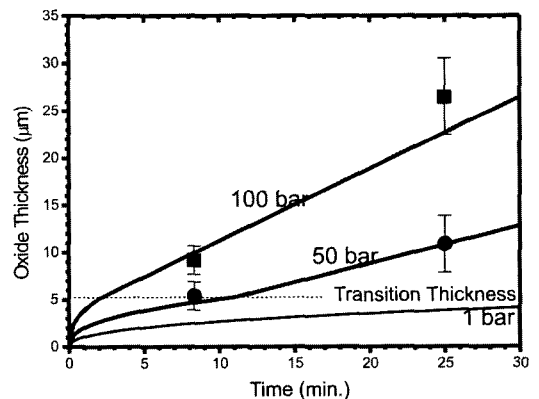


Fig. 4. Oxide thickness growth based on the developed model (line) and experimental data (points). Temperature is 750 °C.

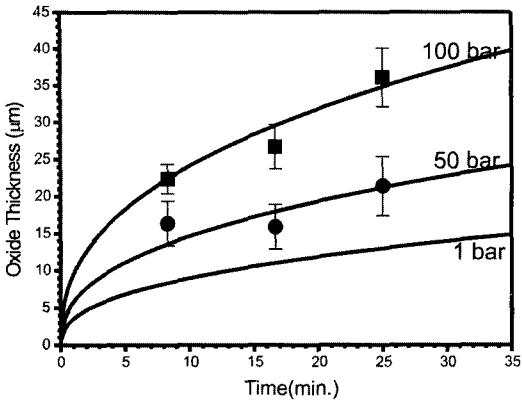


Fig. 5. Comparison of oxide thickness growth from the developed model (line) with experimental data (points). Temperature is 900°C.

에 따른 산화막 두께 증가 기울기가 지수적으로 동일하지만, 천이점을 갖는 경우(700, 750°C) 그 기울기가 급격히 변화하는 영역이 존재한다 (Fig. 2 참조). 이 기울기 변화 영역이 나타나는 이유는, 천이점 이전에서 고압 수증기 에 의한 산화막 두께 증가에 비해 천이점 이후에서 그 증가 효과가 더욱 크기 때문이다. Cox는 수증기 압력에 따른 산화막 두께 증가에 어떤 한계값(threshold)이 존재하고, 이 한계값 이상의 수증기 압력에서 산화막 두께 증가 효과가 존재하는 것으로 실험자료를 해석하였다¹⁵⁾. 본 연구에서 설정한 모형에 의하면, 이 한계 수증기 압력은 천이점을 갖는 시점에서 나타나는 수증기 압력에 따른 산화막 두께증가의 기울기 값 변화일 가능성이 높다. 특히 Cox가 측정 한 600°C 이하의 영역에서는 천이점이 항상 존재하며 천이점도 늦게 나타나므로, 수증기 압력 효과가 어떤 한계값을 가질 가능성이 높다.

5. 결 론

고압 수증기에서 지르칼로이-4의 산화가 가속되는 현상을 정량화하는 모형을 실험자료^{18, 19)}를 근거로 구하였다. 먼저 1기압 수증기에서 지르칼로이-4의 산화막 두께를 온도 700~950°C 영역에서

나타내는 실험식을 구하였다(식 (1)-(5)). 산화속도는 시간의 0.4승에 비례하는 것으로 나타났고, 이는 금속층에 고용되는 산소에 의한 효과에 의한 것으로 해석된다.

그리고, 천이점이 온도만의 함수임을 가정하여 수증기 압력에 의한 산화막 두께 가속효과를 나타내었다(식 (6)). 압력효과 상수는 대략 0.01~0.013 bar⁻¹로 나타났다. 개발된 모형은 고압 수증기에 의한 산화막 증가의 측정자료를 잘 설명하고 있다. 특히 천이점을 갖는 온도영역에서 압력에 따른 산화막 두께 증가율(기울기)의 변화를 잘 설명하고 있다.

참 고 문 헌

1. L.F Baker and L. C. Just, "Study of Metal-Water Reactions at High Temperature III, Experimental and Theoretical Studies of Zirconium-Water Reaction," ANL-6548 (1962)
2. J.P. Pemsler, *Electrochem. Technol.* 4 (1966) 128
3. R.G. Ballinger, *J. Nucl. Mater.*, 62 (1976) 213
4. S. Leistikow and G. Schanz, *Nuclear Eng. and Design*, 103 (1987) 65
5. S. Leistikow and G. Schanz, *Werkstoffe und Korrosion*, 36 (1985) 105
6. R.E. Pawel, *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979) 1111
7. R.E. Pawel, J.V. Cathcart, and R.A.McKee, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 1105
8. A.F. Brown, M.O. Tucker, and T. Healey, *J. Nucl. Mater.*, 105 (1982) 93
9. R.R. Biederman, H. Ocken, and R.D. Sisson, Jr, *J. Nucl. Mater.*, 97 (1981) 265
10. J.T. Prater and E.L. Courtright, 'High Temperature Oxidation of Zircaloy-4 in Steam and Steam-Hydrogne Environments', NUREG/CR

- 4476 (1986)
11. J.P. Pemsler, J. Electrochem. Soc., 113 (1966) 1241
 12. J. Godlewski, J.P. Gros, M. Lambertin, J.F. Wadier, and H. Weidinger, 'Raman Spectroscopy Study of the Tetragonal-to-Monoclinic Transition in Zirconium Oxide Scales and Determination of Overall Oxygen Diffusion by Nuclear Microanalysis of O-18', ASTM STP 1132 (1991) 416
 13. F. Garzarolli, H. Seidal, R. Tricont and G.P. Gros, 'Oxide Growth Mechanism in Zirconium Alloys', ASTM STP 1132 (1991) 395
 14. P. Barberis, J. Nucl. Mater., 226 (1995) 34
 15. B. Cox, "Accelerated Oxidation of Zircaloy-2 in Supercritical Steam," AECL-4448 (1973)
 16. Y.S.Kim, D.Min, S.Kim, S.Ro, Y.Ok, and M. Park, "High Pressure Steam Corrosion and Hydriding of Zircaloy-4," International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Portland, U.S.A. (1997)
 17. R. E. Pawal, J. V. Cathcart and J. J. Campbell, J. Nucl. Mat., 82 (1979) 129
 18. I.L.Bramwell, T.J.Haste, D.Worswick, and P.D. Parsons, "An Experimental Investigation into the Oxidation of Zircaloy-4 at Elevated Pressures in the 750 to 1000°C Temperature Range," ASTM STP 1245, pp.450-465 (1994)
 19. K. Park, K. Kim, and J. Whang, 'Pressure Effects on High Temperature Zircaloy-4 Oxidation in Steam', International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Park City, Utah, U.S.A. (2000)
 20. S. Kass, J. Nucl. Mater., 28 (1969) 315
 21. I.K. Dawson, G. Long, W.E. Seddon, and J.F. White, J. Nucl. Mater., 25 (1968) 179
 22. F. Garzarolli, 'Waterside Corrosion of Zircaloy-Clad Fuel Rods in a PWR Environment', ASTM STP 754 (1982) 430
 23. E. Hillner, 'Corrosion of Zirconium-Base Alloys - An Overview', ASTM STP 633 (1977) 211
 24. B. Cox, AECL-6784.(1980)
 25. K. Park, T. Yoo, and K. Kim, to be published.
 26. A. Denis, E. Moyano, and E.A. Garcia, J. Nucl. Mater. 110 (1982) 11
 27. K. Park, K. Kim, and T. Yoo, 'Pressure Effects on High Temperature Steam Oxidation of Zircaloy-4', Proceedings of the Symposium on Nuclear Materials and Fuel 2000, Taejon, Korea, August (2000)
 28. B. Cox, J. Nucl. Mater., 29 (1969) 50
 29. D.H. Bradhurst and P.M. Heuer, J. Nucl. Mater., 37 (1970) 35
 30. J. Roy and G. David, J. Nucl. Mater., 37 (1970) 71
 31. P. Barberis, J. Nucl. Mater., 226 (1995) 34
 32. J. Nakamura, M. Hashimoto and S. Kawasaki, J. Nucl. Mater., 200 (1993) 256