‘2003 추계학술발표회 논문집’
한국원자력학회

# Nb 첨가 Zr 합금의 부식 및 산화막 특성
# Corrosion and oxide characteristics of Nb-containing Zr alloys

김현길, 김도훈*, 최병권, 정용환
한국원자력연구소
*연세대학교

## 요 약

Nb 첨가 Zr 합금의 미세조직특성이 부식거동에 미치는 영향을 알아보기 위하여, Zr-xNb 합금의 부식시험이 수행되었다. Nb의 첨가량을 변화시킨 합금에 대하여 β열처리 후에 $\alpha+\beta_{Nb}$ 상이 형성되는 570℃에서 0~1000시간 그리고 $\alpha+\beta_{Zr}$ 상이 형성되는 640℃에서 0~1000시간의 열처리를 수행하였다. 열처리된 시편은 TEM을 이용하여 미세조직과 석출물 특성을 분석하였고, 360℃ water 조건에서 부식시험을 실시하였다. 고농도의 Nb 첨가 합금은 570℃에서 열처리를 하면 50시간 후에 $\beta_{Nb}$이 관찰되었고, 640℃에서 열처리하면 10시간 후에 $\beta_{Zr}$이 관찰되었다. Nb 첨가합금의 부식거동은 고용된 Nb 량과 형성된 β상에 영향을 받는 것으로 나타났다. 내식성은 기지 내에 과포화 된 Nb이 석출상을 형성하여 평형농도로 고용되면 가장 우수하였고 $\beta_{Zr}$상보다 $\beta_{Nb}$상이 형성되면 증가하였다.

## Abstract

To investigate the corrosion behavior of microstructural characteristics with different Nb-containing alloys, the corrosion test of Zr-xNb alloys was performed. The specimens of the Nb-containing alloy were heat-treated at 570℃ from 0 to 1000 hours to get the $\alpha+\beta_{Nb}$ phase and at 640℃ for from 0 to 1000 hours to get the $\alpha+\beta_{Zr}$ phase after β-quenching. The microstructure and precipitate characteristics of heat-treated specimens were analyzed by using TEM and the specimens were tested in water at 360℃. The $\beta_{Nb}$ phase was formed when aging time reached 50 hrs at 570℃ and the $\beta_{Zr}$ phase was formed when aging time reached 10 hrs at 640℃. The corrosion behavior of Zr-xNb alloys affected by the soluble-Nb and formed β phase. The good corrosion resistance was showed when the Nb content was an equilibrium soluble state in matrix and the corrosion resistance was reduced when the $\beta_{Nb}$ phase was formed rather than $\beta_{Zr}$ phase.

## 1. 서론

최근 발전소의 경제성 향상을 위한 가동조건의 변화로 인하여 기존의 Zircaloy-4 합금이 핵연료 재료로서 이용하는데 있어서 부식 및 기계적 특성 같은 내구성이 문제되고 있다. 그리하여 원전선진국에서는 부식 특성과 기계적 특성을 향상시키기 위한 새로운 핵연료피복관 재료를 개발하려는 많은 연구가 수행되었는데, 이들 새로 개발된 합금들은 기존 Zircaloy-4에 비하여 내식성과 크립 특성을 향상시킨 것으로 보고되고 있다[1-4]. 개량된 대부분의 합금은 공통적으로 Nb이 첨가되어 있기 때문에 여러 연구자들은 Nb 첨가 영향에 대한 연구를 수행하여 왔다. Nb 첨가 Zr-based 합금의 연구로부터, Zr 합금에 Nb을 미량으로 첨가하면 내식성이 우수해지는 결과를 보고하였다[5,6]. 또한 Nb 량을 고용도 이상으로 첨가하여 기지 조직 내에 β상이 형성된 합금에 대하여 연구한 결과, 합금의 부식속도는 $\beta_{Zr}$의 량이 증가되면 증가되고, $\beta_{Nb}$의 생성은 부식속도를 감소시키는 원인이 된다고 보고하였다[7,8]. Nb 합금의 고용영향과 형성된 제 2상에 대한 연구로 Jeong 등의 보고에 의하면 Nb 첨가 Zr 합금의 내식성 향상은 $\beta_{Nb}$상의 영향 보다는 $\beta_{Nb}$이 생성될수록 열처리를 실시함으로써 α 기지 내에 과포화 된 Nb이 평형을 이루는 농도로 감소되기 때문이라고 하였다[9]. 그러나 지금까지 수행되어온 연구 결과들은 각기 다른 β상 ($\beta_{Nb}$, $\beta_{Zr}$)의 생성영역에서 열처리 시간에 따른 상변화 특성과 부식과의 상관성에 대한 분석을 평가하지 않았다. 따라서 본 연구에서는 Zr에 고용도 이하 및 이상으로 첨가된 Nb 합금이 열처리에 의해 미세조직이 변화되는 현상과, 고용도 이상의 합금에서 β상 ($\beta_{Nb}$, $\beta_{Zr}$상)이 형성되는 과정을 평가하고 이러한 미세조직의 차이가 부식특성과 산화막 결정구조에 미치는 영향을 분석하고자 하였다. 합금은 Nb의 함량이 고용도 이하에서 이상이 되도록 0.1~2.0 wt.%로 첨가하였으며, 시효열처리는 $\beta_{Nb}$상이 형성되는 570℃에서 0~1000시간 수행하였고 $\beta_{Zr}$상이 형성되는 640℃에서 0~1000시간 수행하였다. 기지 내에 존재하는 Nb의 고용농도 영향과 β상 ($\beta_{Nb}$, $\beta_{Zr}$상)의 영향이 산화막 특성에 미치는 영향을 분석하기 위하여 동일 두께의 산화막 시편을 제작 후 XRD 분석 및 TEM 관찰을 실시하였다.

## 2. 실험방법

시효 열처리에 의해 과포화 된 Nb이 기지 내에 생성되는 과정과, 이러한 상들이 부식특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Zr에 Nb 함량을 0~2.0 wt.%로 첨가시킨 합금을 제조하였는데, 조성 및 열처리 시간은 표 1과 같다. 시편은 VAR 방법을 이용하여 300g의 button형 ingot으로 용해 후 압연하여 판재시편으로 제조하였다. 제조된 판재시편은 시편제조과정에서 도입된 공정 및 열처리이력을 모두 제거하기 위하여 1020℃에서 20min 예열 후 수냉을 수행하였다. 수냉된 시편에 대하여 일부 시편은 $\beta_{Nb}$ 상이 형성되는 570℃에서 0~1000시간 열처리를 실시하였고, 일부는 $\beta_{Zr}$상이 형성되는 640℃에서 0~1000시간 열처리를 수행하였다. 이러한 시편의 기지조직은 EDS가 장착된 TEM을 이용하여 분석하였다. 부식시험용 시편은 SiC 연마지를 이용하여 기계적으로 연마한 후, 표면 영향을 최소화 하기 위하여 HF(5%), $HNO_3$(45%), $H_2O$(50%)의 pickling 용액으로 화학적인 연마를 실시하였다. 부식시험은 360℃ 물 상태에서 약 18MPa의 압력을

가진 static autoclave에서 실시하였고, 부식거동은 시간에 따른 무게 증가량을 측정하여 평가하였다.

부식된 시편의 산화막은, 천이전 영역에서 거의 동일 두께를 갖는 시편에 대하여 low-angle XRD을 이용하여 분석하였다. 동일 두께의 산화막 분석용 시편은 약 30 $mg/dm^2$의 무게 증가량을 갖는데, 각각의 시편은 동일 무게증가량을 갖도록 부식시간을 달리 하여 제작 하였다. Low-angle XRD 분석은 모든 분석시료에 대하여 입사각을 2°로 적용하였고 scan speed를 0.5°/min으로 실시 하였다. 산화막의 미세구조는 고분해능의 TEM으로 관찰하였는데, 산화막은 기지조직에 대하여 수평인 면에 대하여 관찰하였다. TEM 관찰용 산화막 시편은 산화막이 형성된 시료의 기지 면을 jet polishing으로 제거한 후, ion-milling 하여 얇은 박막으로 준비하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 미세조직 및 석출물 특성

Nb 첨가량과 열처리조건에 대한 석출물 특성과 미세구조 영향을 분석하기 위하여, TEM을 이용하여 조직특성 분석을 실시하였다. 그림 3은 수냉 이후 $\alpha+\beta_{Nb}$ 영역인 570℃에서 5, 50 시간 열처리한 0.2, 0.8 및 1.5 wt.% Nb 첨가시편의 미세조직을 관찰한 결과이다. 합금의 미세조직은 열처리시간과 첨가된 Nb의 함량에 따라 다르게 관찰되었다. 이는 β 열처리와 2상의 영향으로 사료된다. β열처리 효과는 고농도의 Nb 함량에 의해서 $M_s$ 온도가 하강하고 이로 인한 높은 구동력은 마르텐사이트의 plat의 폭을 감소시키고 미세조직을 twin 형태로 생성시킨 것으로 설명 될 수 있다[10]. 이는 quenched 조직사진에서 0.2, 0.8Nb 합금에서는 plate 마르텐사이트 조직이 관찰되는 반면 1.5Nb 합금에서는 twin 마르텐사이트 조직이 관찰되는 것으로 확인할 수 있다. 0.2Nb 합금은 열처리 시간이 증가됨에 따라 전위가 소멸되는 경향을 보이고 있지만 미세한 셀 형태의 결정립은 50시간의 열처리를 수행하여도 계속 존재하고 있다. 결정내부에 석출물의 형성은 나타나지 않고 있다. 0.8Nb 합금에서도 열처리 시간이 증가됨에 따라 내부전위는 많이 소멸되었지만 0.2Nb 합금에 비하며 미세한 결정립이 관찰되고 있다. 1.5Nb 첨가 합금은 열처리 시간이 증가됨에 따라 내부 twin이 소멸되고 결정립계에 미세한 석출물이 형성되는 것이 관찰되고 있다. 이는 내부에 과 고용된 Nb이 열처리에 의하여 결정립계에 석출상을 형성하였기 때문으로 볼 수 있다.

그림 2는 Nb 첨가 합금을 $\alpha+\beta_{Zr}$ 영역인 640℃에서 5, 50시간 열처리한 시편의 미세조직을 나타낸 것이다. 0.2Nb 합금에서는 5시간의 열처리를 수행하면 내부의 전위는 거의 사라지고 결정립의 크기도 크게 증가된 것을 볼 수 있다. 또한 구형의 석출상이 관찰되었는데, 이는 합금 제조시 사용된 sponge-Zr에 불순물로 함유된 Fe에 의해서 형성된 석출상으로 EDS 분석결과 확인되었다. 50 시간의 열처리를 수행하면 결정립 내에 전위는 나타나지 않았고 역시 Fe에 의한 석출상이 관찰되었다. 0.8Nb 합금에서는 5시간의 열처리를 수행하면 내부 전위는 많이 소멸되었고 석출상은 나타나지 않았으나 50시간의

열처리 후에는 대분분의 전위는 소멸되고 다량의 석출상이 확인되었다. 형성된 석출상은 EDS 분석결과 $\beta_{Zr}$으로 확인되었다. 1.5Nb 합금에서는 5시간의 열처리를 수행하면 내부전위가 약간 소멸되고 twin도 관찰되지 않았으나 미세한 석출상이 형성되었다. 50시간의 열처리 후에는 전위들이 거의 소멸되고 조대해진 석출상이 관찰되었는데 이들 석출상은 $\beta_{Zr}$으로 확인되었다. 640℃로 열처리를 수행하면 $\alpha+\beta_{Nb}$ 영역인 570℃ 에서 동일시간 열처리된 시편에 비하여 내부에 석출된 상이 크게 관찰되었다. 또한 열처리 온도가 높기 때문에 결정립의 크기 또한 증가하였다.

그림 3은 이러한 합금계에서 형성된 석출물의 특성을 분석하고자 일부 열처리된 합금에 대한 석출물의 분석결과 이다. 570℃로 50시간 열처리된 1.5Nb 합금은 결정립계나 내부에 아주 미세한 석출상이 관찰되었는데 분석결과 이러한 석출물들은 Nb의 함량이 70 wt.%로 분석되는 $\beta_{Nb}$ 임을 확인할 수 있었다. 640℃에서 50시간 열처리된 1.5Nb 합금은 아주 조대한 석출물이 관찰되었는데 분석결과 Nb의 함량이 15 wt.%인 $\beta_{Zr}$ 상으로 나타났다. 이러한 석출물 특성은 열처리 온도에 의존되는 것으로 상태도 상에 나타난 석출물 특성과 일치하는 결과를 보였다.

### 3.2 Nb 첨가합금의 부식특성

그림 4는 Zr-xNb 합금의 열처리에 따른 부식특성을 등온 열처리시간과 무게 증가량의 관계로 나타낸 결과이다. 그림 4의 (a)는 570℃로 열처리를 수행한 시편의 150일 부식 시험결과로서, 수냉된 합금은 Nb의 첨가량에 따라서 내식성의 차이가 매우 크게 나타나는 것을 확인 할 수 있다. 그러나 열처리 시간이 증가됨에 따라 내식성의 차이는 점차 감소되는 현상이 관찰되었는데 약 50시간의 열처리를 수행하면 내식성이 거의 비슷해지고 열처리 시간이 증가에 의한 변화도 관찰되지 않았다. 합금첨가량의 영향을 보면 약 0.3 wt.% 까지 첨가한 경우에는 열처리에 의한 영향이 거의 없으나 0.5 wt.% 이상으로 첨가된 경우에는 열처리에 의한 영향이 나타났는데 합금원소의 첨가량이 증가할수록 더욱 큰 내식성의 차이가 발생되었다. 그림 4의 (b)는 640℃로 열처리한 시편에 대한 부식거동을 나타낸 것이다. 부식거동을 보면 고농도의 Nb 첨가합금에서 초기에 내식성이 급격하게 증가되다가 5시간 이상 열처리하면 내식성의 변화는 없었다. 그러나 5시간 이상의 열처리 후에도 Nb 함량에 따라 내식성의 차이가 발생되고 있는데 이는 공석온도 이상인 640℃에서 열처리를 수행하였기 때문에 $\beta_{Zr}$ 상이 생성되었기 때문으로 생각된다. 따라서 $\beta_{Zr}$ 상이 생성되면 $\beta_{Nb}$ 상이 생성되는 동일 조성의 합금에 비하여 내식성이 감소되는 것을 확인 할 수 있었다.

570℃로 열처리하면 50시간 까지는 내식성이 증가하지만 그 이상의 시간에서는 시효시간이 증가하여도 내식성의 차이는 관찰되지 않았다. 이와 같은 부식 거동은 기지 내에 존재하는 Nb의 역할에 의해 좌우된 것으로 생각된다. 미세조직 관찰에서도 확인된 바와 같이 수냉에 의해 Nb이 기지 내에 과포화 고용되면 내식성이 가장 감소 되었다. 열처리 시간이 증가되면 내식성이 증가되는 현상은 기지 내부에 과포화 된 Nb이

석출되면서 평형고용농도를 이루기 때문에 내식성이 증가되는 것으로 생각된다. 640℃로 열처리한 결과는 역시 570℃로 열처리된 결과와 유사한 부식 거동이 관찰되었다. 즉 high-Nb 합금에서 과포화 된 Nb이 β 상을 형성하게 되면서 기지 내의 Nb 농도가 감소되기 때문으로 사료된다. 그러나 장시간 열처리하면 570℃로 열처리된 시편보다 640℃로 열처리된 시편에서 높은 무게 증가량을 나타내고 있는데, 이는 640℃는 $\beta_{Zr}$ 생성 온도 영역으로 준 안정상인 $\beta_{Zr}$이 산화되는 도중 산화막 특성을 변화시키면서 안정한 $\beta_{Nb}$ 상에 비하여 내식성을 다소 감소시키는 것으로 사료된다. 이와 같이 부식경향에서 보여지듯이, Nb 첨가 Zr 합금의 부식거동은 기지내의 Nb 농도에 의해 크게 좌우되고 열처리에 의해 생성되는 β상의 종류에 영향이 있는 것으로 관찰되었다. 시편의 내식성은 α 기지 내에 과포화 된 Nb이 평형고용농도로 감소되면 가장 우수하였고 640℃로 열처리하여 $\beta_{Zr}$이 생성될 때보다 570℃로 열처리하여 $\beta_{Nb}$이 생성될 때 향상되었다.

### 3.3 산화막 미세구조 분석

Zr 합금에서 생성되는 산화막 특성 중 하나는 PBW (pilling-bedworth ratio)가 1.56으로 높기 때문에 산화막 내에 압축응력이 작용하게 된다. 이로 인하여 산화막내에 고온 안정상인 tetra-$ZrO_2$가 형성되고, 이러한 tetra-$ZrO_2$ 상은 부식저항 층의 역할을 하여 우수한 내식성을 가지는 것으로 알려져 있다[13]. 그림 5는 열처리를 570 및 640℃에서 5, 50, 및 500시간 열처리된 합금의 동일두께 산화막에서 XRD 시험에 의해 관찰된 tetra-$ZrO_2$의 분율을 정량화 하여 나타내었다. 상대적으로 내식성이 감소된 고농도의 Nb합금의 시편에서 tetra-$ZrO_2$의 분율이 가장 낮게 분석되었으며, 기지 내에 $\beta_{Nb}$을 만들기 위하여 570℃로 열처리를 수행한 경우에는 열처리 시간이 증가됨에 따라 tetra-$ZrO_2$의 분률이 높게 증가되는 경향이 나타났으나, $\beta_{Zr}$을 만들기 위하여 640℃로 열처리를 수행한 경우에는 tetra-$ZrO_2$의 분률의 증가는 570℃로 열처리를 수행한 시편에 비하여 낮게 증가되는 것이 관찰되었다. 기지내의 Nb 평형상태로 존재하는 0.2Nb 합금은 열처리 온도나 시간에 관계없이 가장 많은 량의 tetra-$ZrO_2$의 분률이 측정되었다. 이러한 결과는 부식시험 결과와 유사한 결과로 내식성과 tetra-$ZrO_2$의 분률이 잘 일치되고 있다. 즉 기지 내에 Nb이 과포화 되면 tetra-$ZrO_2$의 분율이 감소되면서 내식성은 감소되었고, 열처리를 수행하면 tetra-$ZrO_2$의 분률이 증가되면서 내식성이 증가되었다. 그러나 $\beta_{Zr}$ 상의 형성은 $\beta_{Nb}$ 상의 형성에 비하여 $\beta_{Zr}$의 분율이 적게 관찰되고 내식성의 증가 폭이 감소되었다. 즉 α내에 Nb 농도가 평형상태가 되면 내식성은 아주 우수하였고 tetra-$ZrO_2$ 상을 잘 유지시키는 것으로 생각된다.

그림 6은 고분해능의 TEM을 이용하여 산화막을 관찰한 결과이다. 금속과 접해있는 부분의 산화막의 관찰을 위하여 시편의 준비는 금속부를 jet-polishing하여 제거한 후 산화막의 외부만 ion-milling 하여 준비하였다. 비교 합금의 선택은 수냉된 합금 중에서 내식성이 우수한 0.2Nb 합금과 내식성이 감소된 1.5Nb 합금을 상대적으로 비교하기 위하여 관찰하였다. 0.2Nb 합금에서는 일부 산화막 결정립이 tetra-$ZrO_2$ 상으로

분석되었는데 반하여 1.5Nb 합금에서는 거의 모든 결정립이 mono-$ZrO_2$ 상으로 나타났는데, 이는 부식거동과 잘 일치하는 경향을 보였다.

## 4. 결론

Nb 첨가합금의 상변태 특성은 열처리 온도 및 에 따라 다르게 관찰되었고, 이에 따른 부식 및 산화막특성은 기지조직에 고용되는 Nb 함량과 형성되는 β상에 따라 다른 경향이 나타났다.

1. 고농도의 Nb 첨가 Zr 합금의 생성상은 monotectoid 온도 이상인 640℃에서 열처리하면 조대한 $\beta_{Zr}$ 상이, monotectoid 온도 이하인 570℃에서 열처리를 수행하면 미세한 $\beta_{Nb}$ 상이 형성되었다. 그러나 저농도의 Nb 첨가 합금에서는 Nb은 기지내에 고용되었기 때문에 Nb에 의한 석출상은 관찰되지 않았다.

2. 부식시험을 수행한 결과, 기지조직 내에 Nb이 과포화 되면 내식성이 감소하였고 열처리에 의해 과포화 된 Nb 농도가 감소되면 내식성이 증가되었다. $\beta_{Nb}$ 상이 형성되면 내식성이 증가하였지만 $\beta_{Zr}$ 상이 형성되면 내식성이 감소하였다. 가장우수한 내식성은 Nb이 기지 내에 평형 농도로 존재하는 조건에서 관찰되었다.

3. 산화막 분석을 수행한 결과, 기지 내에 과포화 된 Nb은 tetra-$ZrO_2$ 상의 안정성을 감소시켜 내식성을 감소시키는 것으로 생각된다. $\beta_{Zr}$ 상의 생성은 $\beta_{Nb}$ 상이 생성되는 것보다 tetra-$ZrO_2$ 상의 안정성을 감소시키는 특성이 있는 것으로 사료된다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업인 "지르코늄 신합금 핵연료 피복관 개발" 과제의 일환으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

## References

[1] G.P. Sabol, G.R. Kilp, M.G. Balfour, E. Roberts, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023 (1989) 227.

[2] A.V. Nikulina, Y.K. Bibilashvili, P.P. Markelov, M.M. Peregu, V.A. Koterekhov, A.F. Lositsky, N.Y. Kuzmenko, Y.P. Shevnin, V.K. Shamardin, G.P. Kobylyansky, A.E. Novoselov, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295 (1996) 785.

[3] J.P. Mordon, G. Garner, P. Beslu, D. Charquet, J. Senevat, in: Proceedings of the 1997 International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Portland, Oregon, March 2-6 (1997) 405.

[4] S. Suzuki, K. Murakami, T. Takahashi, in: Proceedings of the 1994 International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, West Palm Beach, Florida, Apral 17-21 (1994) 352.
[5] H.H. Klepfer, J. Nucl. Mater. 9 (1963) 65.
[6] T. Isobe and Y. Matsuo, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1132 (1991) 346.
[7] G.P. Sabol, R.J. Comstock, U.P. Nayak, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1354 (2000) 525.
[8] V.F. Urbanic, R.W. Gilbert, IAEA Techical Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion of Zr-based Alloys for Water Reactor Environments, Portland, Oregon, 11-5 Sept. (1989)
[9] Y. H. Jeong, H.G. Kim, T.H. Kim, J. Nucl. Mater., 317 (2003) 1.
[10] D. Stewart, B.A. Hatt, J.A. Roberts, Brit. J. Appl. Phys., 16 (1965) 1081.
[11]Y.H. Jeong, J.H. Baek, S.J. Kim, H.G. Kim, H. Ruhmann, J. Nucl. Mater., 270 (1999) 322.
[12]J. Godlewski, J.P. Gros, M. Lambertin, J.F. Wadier, and H. Weidinger, ASTM STP 1132 (1991) 416.

Table 1. Alloy composition and heat-treatment of Zr-xNb binary alloys

| Alloy | Heat-treatment |
| --- | --- |
| Zr-xNb<br>(x=0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0 wt.%) | (a) 570℃ ($\alpha+\beta_{Nb}$ region)<br>x 1, 5, 10, 50, 100, 500, 1000 hrs<br>(b) 640℃ ($\alpha+\beta_{Zr}$ region)<br>x 1, 5, 10, 50, 100, 500, 1000 hrs |

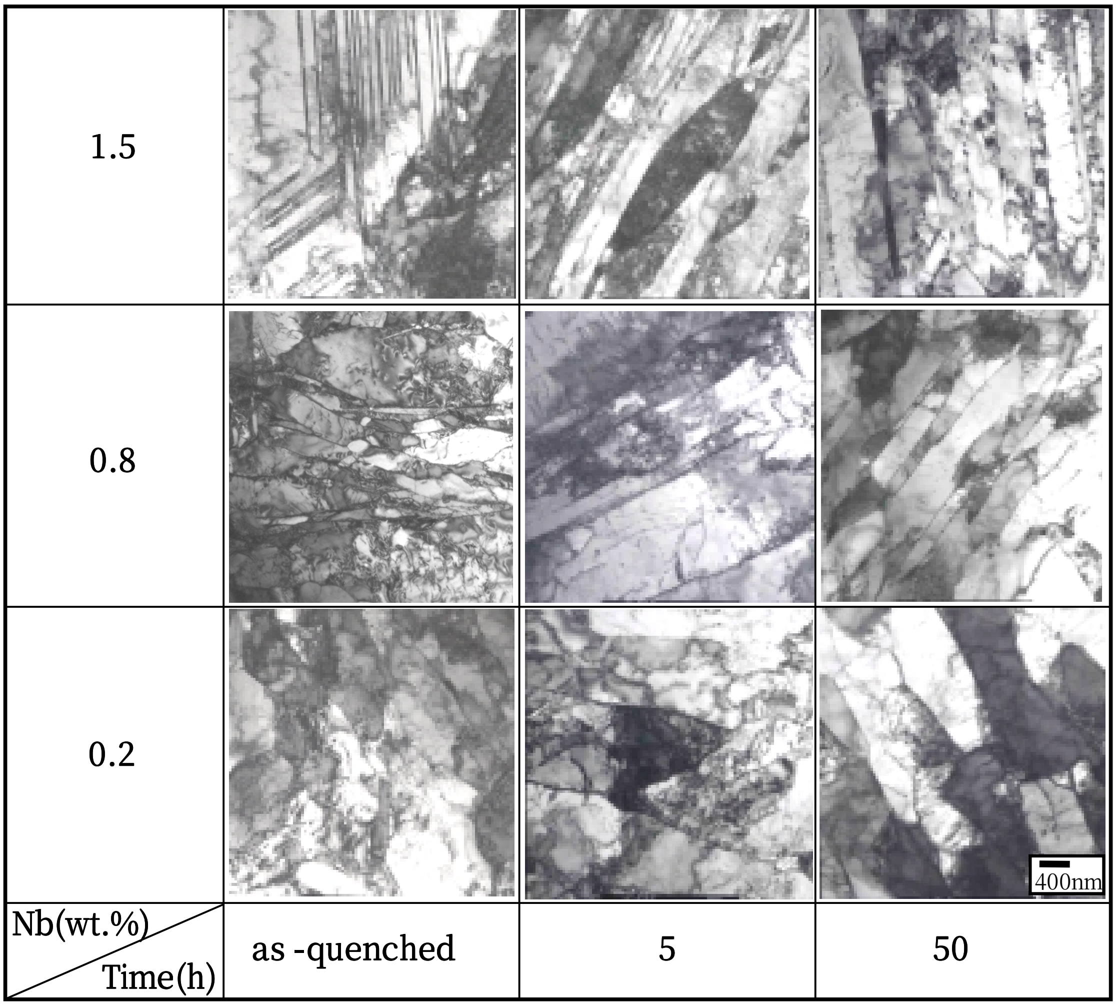



Fig.1 TEM micrographs of Zr-xNb alloys with annealing time for 0 to 50hr at 570℃

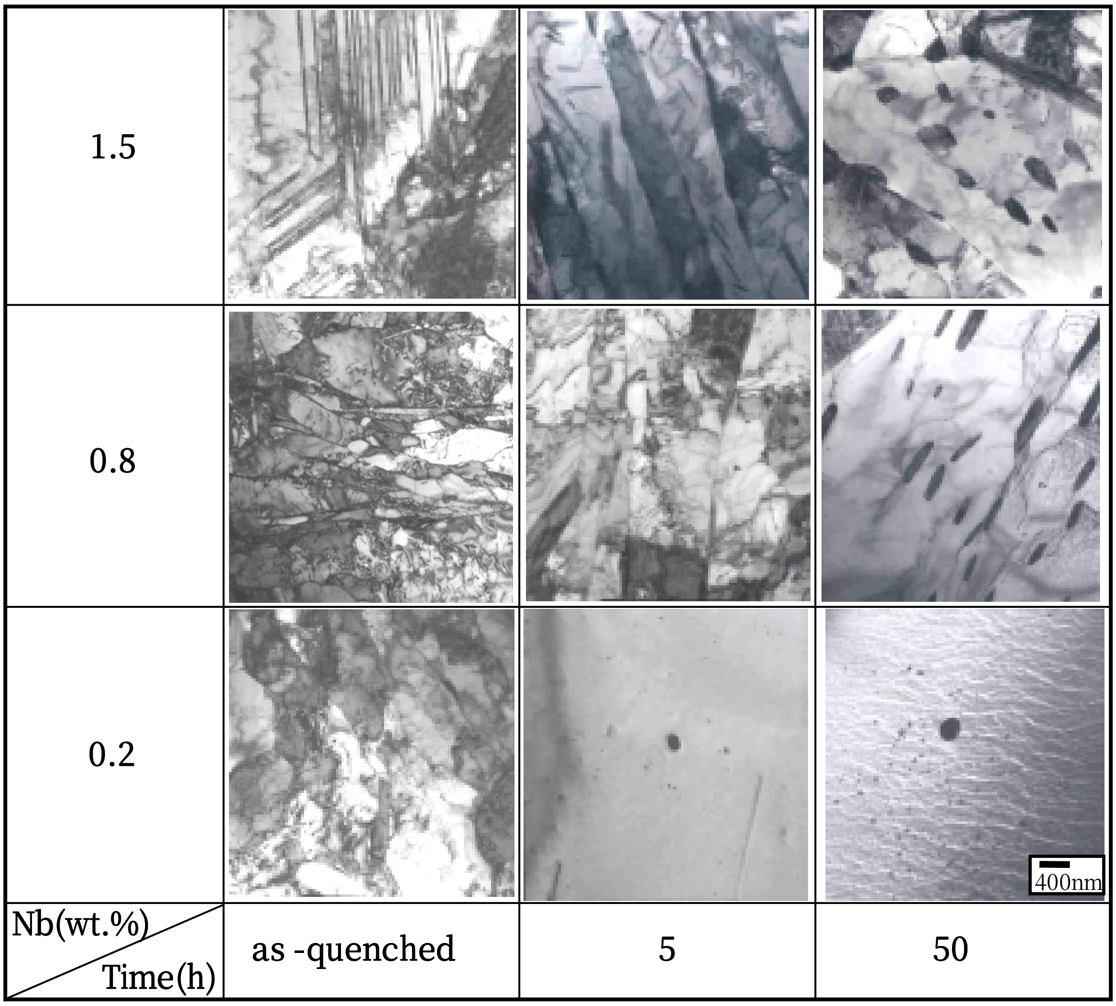



Fig.2 TEM micrographs of Zr-xNb alloys with annealing time for 0 to 50hr at 640℃

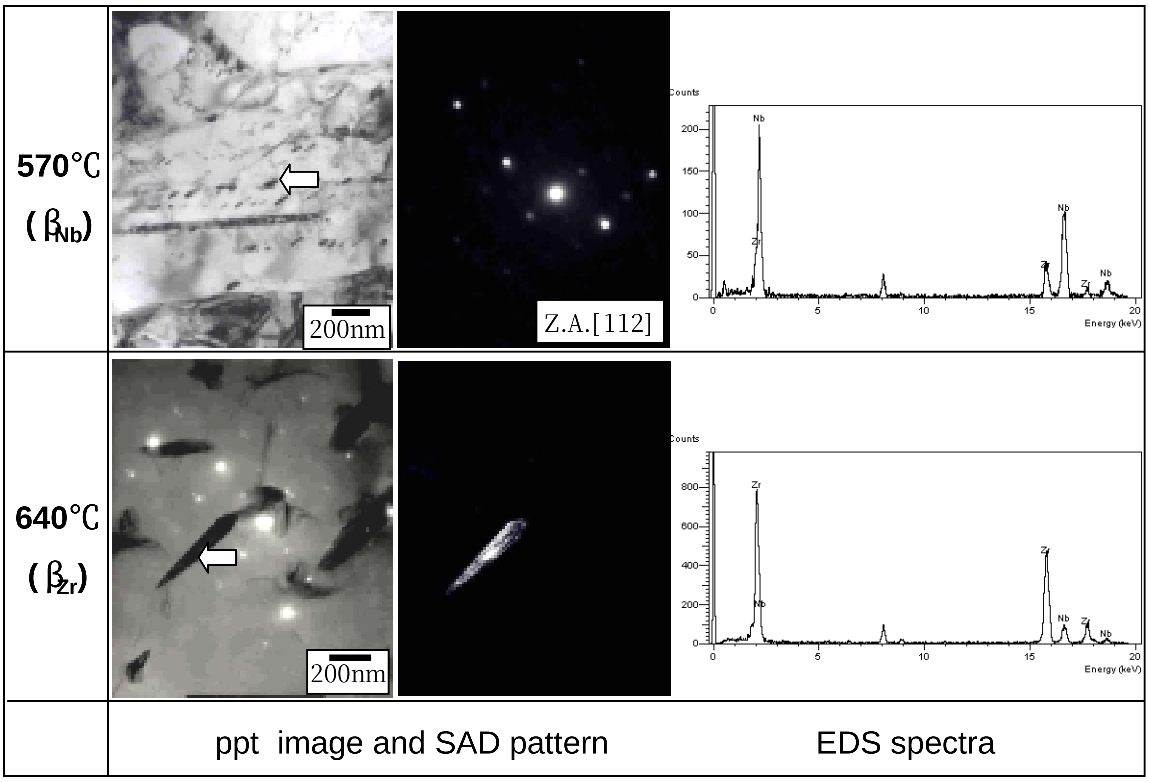



Fig.3 Second phase precipitates in Zr-1.5Nb alloys with annealing temperature at 570 and 640℃ for 50hr

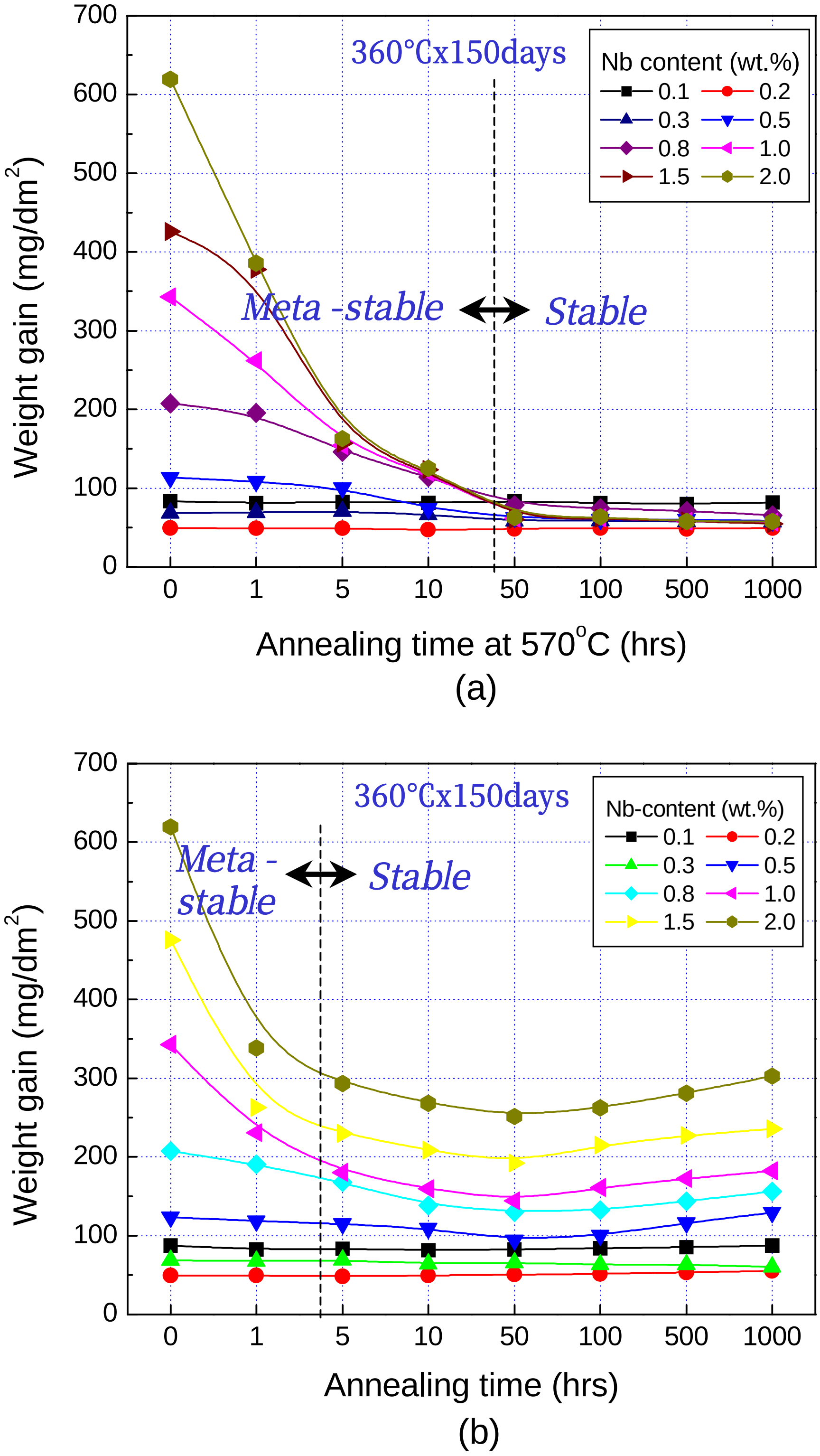
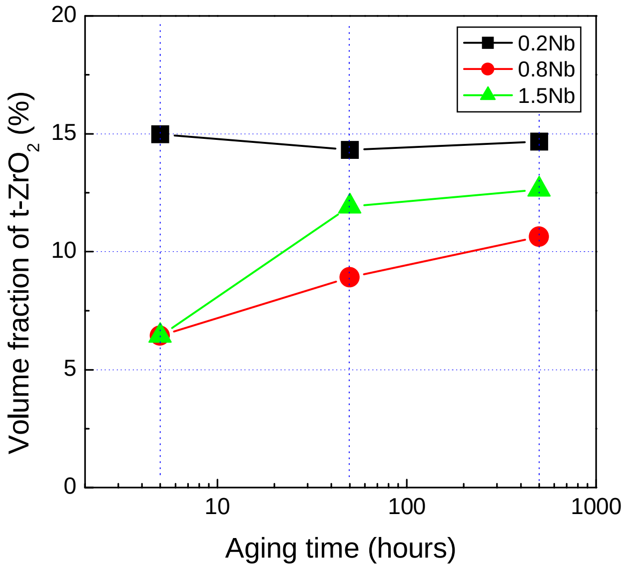
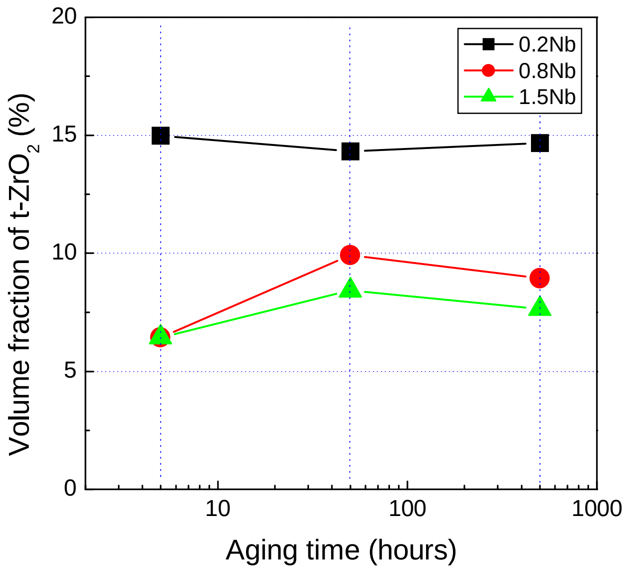



Fig.4 Corrosion behavior of Zr-xNb alloys at 360℃ water for 150 days as a function of annealing time at 570℃(a) and 640℃(b)

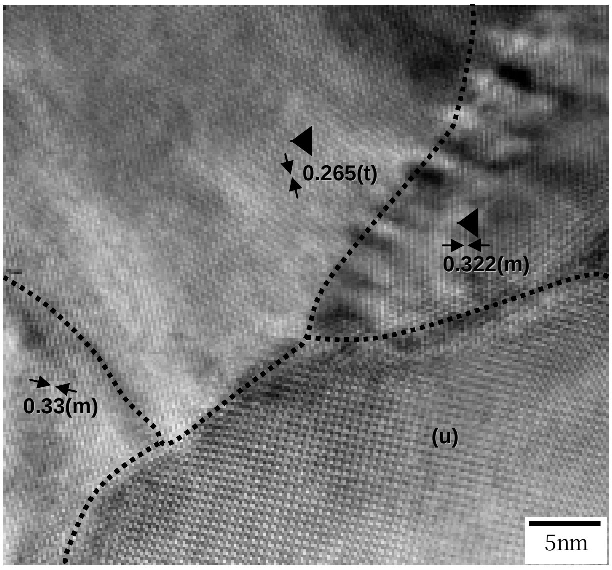



(a)

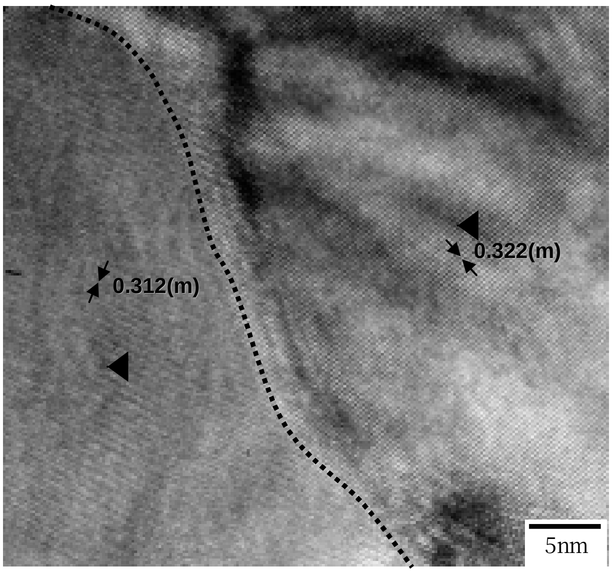



(b)

Fig.5 Volume fraction of tetra-$ZrO_2$ in zirconium oxide with equal oxide thickness at pre-transition
(a) 570℃x 50hr annealing and (b) 640℃x 50hr annealing




(a) Zr-0.2Nb




(b) Zr-1.5Nb

Fig.6 Plain-view TEM micrographs of zirconium oxide in the quenched Zr-xNb alloy