ジ ル コ ニ ウ ム の ク リ ー プ

大 原 秀 晴*

Hideharu Ohara: Creep of Zirconium. Creep tests on reactor grade zirconium during 1000 hours were carried out under the stresses of 8, 12, 16 and 20 kg/mm² at the temperatures from 250°C to 500°C in argon atmosphere. The creep rates obtained were from 8×10^{-5} to 34%/hr. The activation energy for creep was obtained as 78.0 kcal/mol for zero stress.

(Received January 29, 1958)

I. 緒 言

国産の Hf 含有量の少ないいわゆる reactor grade の

ジルコニウムについて定応力によるクリープ試験をアルゴン気流中に行った。Zr のクリープに関してはすでにいくつかの報告があるが、これらはいずれも定荷重試験であり、

* 日立製作所中央研究所

Manjoine & Pollack⁽¹⁾ および Schwoppe & Muehlenkamp⁽²⁾ はともに 260° のみを試験を行っており、また Brunstetter ら⁽³⁾ の実験は高温水中の実験である。したがって Zr につき、広い温度範囲にわたって実験し、そのクリープの活性化エネルギーまで求めた Manjoine & Mudge⁽⁴⁾ のものは極めて有用なものであるが試験雰囲気は空気である。Guard & Keeler⁽⁵⁾ はやはり広い温度域でアルゴン雰囲気中で試験を行い、組織を観察しているが活性化エネルギーを求めていない。本実験は国産の Zr についてのデータを、かつ定応力、アルゴン雰囲気中における Zr のクリープの温度依存性を求めることを目的として行われた。

Zr が原子炉材料として用いられる際の温度は 500° まで可能性があるが、現在では約 300° 以下の温度で使用さ

れるものと考えられ、かつこの部分は約 1000 hrs ごとには検査を受けるものと考えられるので、設計資料として必要とされるのは 300° 以下、約 1000 hrs のクリープ試験結果である。したがって 350° 以下では 1000 hrs の試験を行った。

II. 試料および実験方法

試料は日立製作所日立研究所で熔解加工成形された。スポンジ状原材料は A, B 2 種の国産品を用いた。その分析値は Table 1 のごとくであるので、B 材のみを供試した。B 材の最終加工度は 35% で、これより 1t×4×50 の板状試験片を採り、700° で 1 hr の真空焼鈍したものについて実験を行った。

使用したクリープ試験機は既報⁽⁶⁾の定応力方式による試

Table 1 Chemical analysis of samples (ppm)

Sample	Form	Al	B	Cl	Cr	Co	Fe	Hf	Mg	Mn	N ₂	Ni	O ₂	Pb	Si	Ti	V	BHN
A-1		tr					1200	tr	tr						2000			
B-1	Sponge	140	0.6	280	50	5	149	42	85	78	38	30		10	80	30	20	
B-1 B-2	Ingot	53	0.57	—				55		93					71			
B-3	Ingot	68	0.5	—	<50	<5	720	57	—	40	47	<30	—	<10	53	<30	<120	139

Table 2 Results obtained on the creep tests of Zr.

Sample	Temp. (°C)	Stress (kg/mm ²)	Time (hr)	Initial strain (%)	Creep strain (%)	Creep rate (%/hr)
B-2	300	8	1075	1.20	0.97	1.3×10^{-4}
	300	12	1175	1.02	1.60	1.3×10^{-4}
	300	16	1150	4.28	9.82	5.3×10^{-3}
	300	20	1050	6.40	8.92	5.9×10^{-3}
B-3	250	8	645	0.8	0.88	8.0×10^{-5}
	250	12	786	1.86	1.32	1.8×10^{-4}
	250	16	800	5.03	7.44	2.85×10^{-4}
	300	8	1025	1.44	0.36	8.3×10^{-5}
	300	12	1086.5	6.60	1.92	2.37×10^{-4}
	300	16	124 F	8.40	12.88	5.8×10^{-3}
	300	20	F	—	—	—
	350	8	1003	2.70	1.10	7.4×10^{-4}
	350	12	1074	3.10	7.90	1.065×10^{-2}
	350	16	464 F	6.98	26.32	2.26×10^{-2}
	350	20	F	—	—	—
	400	8	789	2.00	39.98	3.6×10^{-2}
	400	12	33.0 F	4.62	12.50	2.64×10^{-1}
	400	16	F	—	—	—
	450	8	33.7 F	2.82	36.62	6.8×10^{-1}
	450	12	2.25 F	5.96	24.66	8.19
	500	8	1.86 F	3.92	44.56	1.38×10
	500	12	0.33 F	3.60	54.2	3.4×10

* F: fractured.

- (1) M. J. Manjoine, N. A. Pollack: Westinghouse. Atomic Power Divis. Rep. Nov. (1951), No. 39.
- (2) A. D. Schwoppe, G. T. Muchlenkamp: Battle Memorial Inst. -779, Nov. (1952).
- (3) D. R. Brunstetter, N. P. Kling, B. H. Alexander: U. S. AEC SEP -54 (1951).
- (4) M. J. Manjoine, W. L. Mudge, Jr.: Amer. Soc. Test. Materials Proc., **54** (1954), 1050.
- (5) R. W. Guard, J. H. Keller: Trans. Amer. Soc. Metals, **49** (1957), 449.

験機で、試験雰囲気はアルゴンである。試験温度および試験片温度分布は $\pm 2^\circ$ に保たれた。

III. 実験結果

Table 2 に実験結果を示す。ただし初期歪とは負荷後 1 min の歪とし、クリープ歪とは全歪より初期歪を差引いた値である。初期歪にはかなりのバラツキがあるが、これと試験温度との関係は Fig. 1 のごとくであり、これから

(6) 大原: 本誌, **21** (1956), 100.

Fig. 1 Relation between initial strain and test temperature.

各温度における初期歪の適正値が推定される。Fig. 2~4 に示すクリープ曲線においては初期歪はこの推定値にあわせてある。

Fig. 2 Creep curves of B-3 at 300°.

Fig. 3 Creep curves of B-3 at 350°.

IV. 検 討

B-3 については全域の実験が行われたのでまずこれについて検討する。平均クリープ速度 $\dot{\epsilon}$ と試験温度 T (°K) の

Fig. 4 Creep curve of B-3 under the stress of 8 kg/mm² at 450°.

逆数との関係を Fig. 5 に示す。同図から 350° 以上については $\dot{\epsilon} = Ae^{-Q/RT}$, $Q = f_n(\sigma)$ なる関係が得られる。ただし, A , Q は常数, R は気体恒数, σ は応力である。

Fig. 5 Relations between the creep rates and the reciprocals of the absolute test temperatures.

Q は試験応力 8 kg/mm² では 61.6 kcal/mol, 同じく 12 kg/mm² では 54.5 kcal/mol であり, 8 kg/mm², 12 kg/mm² および 16 kg/mm² に対する Q の値をプロットすると応力と Q はほぼ直線関係にあることがわかる。そこで Q を応力の一次函数と考えれば, 応力零では Q は 78 kcal/mol となる。再結晶温度以上における金属のクリープの活性化エネルギーは自己拡散の

それとほぼ一致し, かつこれらはその金属の融点にほぼ比例するとされているが⁽⁷⁾, ここに得た値は Zr と近い融点をもつ Ni, Co, Fe, Pt および Ti のこれらの値に比し妥当な値である。また Manjoine & Mudge の報じている値も 77.4 kcal/mol とこの値に近く, かつやはり応力への依存が認められている。350° 以下においては Fig. 5 の曲線の傾斜は小さくなるが, これは再結晶温度以下の温度においてはしばしば経験されることである⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。

B-2 と B-3 とは異なる鋳塊より製造された試料で, その成分の相違は Table 1 に掲げた通りわずかである。また, 同一条件における実験結果の相違は Table 2 に示した通りである。これによれば両者の試験温度 300° にお

(7) J. E. Dorn: J. Mech. Phys. Solid, **3** (1954), 85.

(8) 大原, 1958 年 4 月本会東京大会に発表。

(9) 大原: 材料試験連合講演会, Oct. (1957); Proc. 1st nat. Cong. Test. Materials, (1957) に刊行 (Ni 合金)。

(10) 大原: 未発表 (タングステン)。

(11) O. D. Sherby, J. L. Lytton, J. E. Dorn: Acta Met., **5** (1957), 219.

る差は試験応力 8 および 12 kg/mm² では少いが, 16 および 20 kg/mm² ではかなり大きく, 16 kg/mm² では B-2 は 1150 hrs 以上にわたって負荷に耐えたのに対し, B-3 では 124 hrs で破断し, また 20 kg/mm² では B-2 は 1050 hrs の試験に耐えたのに対し, B-3 は負荷と同時に破断している. 16 kg/mm² におけるクリープ歪は B-2 が 1150 hrs で 9.82% であるのに対し, B-3 は 124 hrs で 12.88% とかなり大きいにもかかわらず, クリープ速度は大差がない. これは B-3 では加速クリープの段階があらわれたためである.

本実験の目的の一つは国産の Zr についてそのクリープ性を知ることにあつた. これを国外のデータと比較するに負荷方式, 試験雰囲気, 試験片寸法が相違するほか, 焼鈍温度, 成分, 硬度, 抗張力および伸びに多少の差異のあることを考慮すれば, これら各種の Zr のクリープ性の間には重大な相違のないことが知られる.

V. 結 言

Hf 含有量の少ない reactor grade の Zr につき, アルゴン雰囲気中で定応力方式によるクリープ試験を行った. 試験温度は 250°, 300°, 350°, 400°, 450° および 500° で, 350° 以下では約 1000 hrs の試験を行った. 試験応力は 8, 12, 16 および 20 kg/mm² である. 得られたクリープ速度は 8×10^{-5} から 34%/hr にわたり, クリープ活性化エネルギーは応加零の場合に 78.0 kcal/mol と求められた.

終りに本文の発表をご許可いただいた 菊田日立中央研究所長ならびに本研究を御示唆いただいた日立研究所 小野博士, さらに本実験材料を提供いただいた同研究所 飯塚, 添野両氏に感謝の意を表するとともに, 日常御懇篤なる御指導をいただいている東京大学 芥川, 橋口両教授に深甚なる感謝の意を捧げるものである.