ジルコニウムの溶接部における結晶組織と 熱膨張について*

篠田 軍治** 天野 嘉次***

Gunji Shinoda and Yoshitsugu Amano : On the Crystal Structure and Thermal Expansion in the Welded Zone of Zirconium. The crystal structure and nature of thermal expansion in the welded zone of zirconium were studied by the X-ray method between the temperature range of 25°~300°C.

The results obtained were as follows:

- (1) The preferred orientation was found in the welded zone.
- (2) The axial ratio (c/a) in the welded zone was larger than that obtained after recrystallization of the same zone.
- (3) $\alpha_{\perp}$ (linear thermal expansion coefficient in a -axis direction) in the welded zone increased with rise of temperature in the same way as $\alpha_{\perp}$ and $\alpha_{\parallel}$ (linear thermal expansion coefficient in the c -axis direction) in the non-welded zone, but $\alpha_{\parallel}$ in the welded zone was nearly independent of temperature.

From these results, it can be predicted that oxygen or nitrogen atoms being dissolved in the zirconium matrix during the welding play some role in the increase of the lattice constant parallel to the hexagonal axis and that they may migrate from an unstable site to a stable site with rise of temperature.

(Received May 20, 1964)

I. 緒 言

ジルコニウムの溶接は一般にアルゴンとかヘリウムなどの不活性ガス中で、タングステンアークトーチによつて溶接する方法がとられているが、ガスの吸着性が強いので、こ

のような方法を用いても空気成分による Contamination を避けることが出来ないで、溶接部や熱影響部では炭素鋼のマルテンサイト組織と類似な組織を示すのが普通である⁽¹⁾。それであるから、このような溶接中に混入した不安定な空気成分の挙動が、溶接部での種々な性質に重要な要素となつていると考えねばならない。本研究ではX線を用いて溶接部の結晶組織や熱膨張の性質を、同一実験条件下での非溶接部のものと対比することによつて調べ、これらの結果から溶接部におけるガスのふるまいを追求したも

** 大阪大学 工学部 応用物理学 教室 (Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Osaka University, Osaka)

*** 姫路工業大学 応用化学 教室 (Department of Applied Chemistry, Himeji Institute of Technology, Himeji)

* ジルコニウムの溶接部におけるガスのふるまい〔II〕

(1) 篠田, 天野: 本誌, 28(1964), 639.

のである。X線によるジルコニウムの熱膨張係数の測定は、著者の中の一人⁽²⁾がすでに30年ほど前に行なっているが、当時は純粋な試料が入手出来なかつたので、*c*軸および*a*軸方向の値に著しい差があることを明らかにしたが、値の方は現在ではあまり参考にならない。

II. 試料および実験方法

Table 1 は試料の成分である。

Table 1 Chemical components of zirconium ingot (ppm).

Al	B	Cr	Co	Fe	Hf	Mn	Ni	O	N	Pb	Si	Ti	V	C
300	0.3	110	<5	647	72	11	<30	918	70	<30	<30	<30	<20	114

これを厚さ1mmの板材に加工後アルゴン気流中でアーク溶接した。溶接条件は前報⁽¹⁾の通りである。

Fig.1 は熱膨張測定用電気炉を示したもので、X線は厚さ約7μの雲母板の窓Cを通して試料Dに照射する。Aは

Fig.1 Apparatus for thermal expansion measurement.

A: Slit B: Film C: Mica-window D: Specimen
E: Thermocouple F: Temperature regulator

X線スリット、BはX線フィルムである。試料の裏面に密着している熱電対Eで読まれる炉内の温度は、バイメタル式温度調節器Fで±2°C以内で一定に保たれている。格子定数の測定には、常温(25°C)におけるAl箔(99.99%)の(331)CoK α_1 線を基準として(00.6)NiK α_1 、(30.2)NiK α_1 (30.0)CoK α_1 の各線より各昇温段階における格子定数を求めた。熱膨張係数はこれら昇温各段階における格子定数より次式を用いて求めた。

$$\text{平均線膨張係数 } \bar{\alpha} = a_t - a_{25} / a_{25} \times 1 / (t - 25)$$

$$\text{真線膨張係数* } \alpha_T = 1 / a_t \times \tan \theta_t$$

$$\text{体膨張係数 } \alpha_V = 2\alpha_{\perp} + \alpha_{//}$$

ここに a_t : $t^\circ\text{C}$ における格子定数

a_{25} : 常温(25°C)における格子定数

θ_t : $t^\circ\text{C}$ における格子定数対温度曲線の傾斜(da_t/dt)

(2) G. Shinoda: 京大理学部紀要, 17(1934), 27.

* True linier thermal expansion coefficient.

$\alpha_{\perp}$: *a*軸方向の線膨張係数

$\alpha_{//}$: *c*軸方向の線膨張係数

なお格子定数の測定誤差は±6~7×10⁻⁴Å程度である。

III. 実験結果

1. 結晶組織*

Photo.1 はMoの対陰極を用いて撮ったX線透過写真である。非溶接部では熱間圧延材にみられる加工組織を示

し、また溶接部では、塑性変形をうけて方位に乱れの生じた単結晶試料にみられるラウエアステリズム類似のpatternが現われている。これは溶接部の結晶が乱れた単結晶に似た多結晶組織すなわち選択方位をとっていることを予想せしめるとともに、そのpatternの形から、それほど大でないがある程度の内部歪を蔵していると考えられる。Fig.2はこれらの試料のX線ディフラクトメーターによる回折図形の一部であるが、非溶接部、熱影響部からはHcp格子の底面(00.4)からの反射線が現われているのに反し、溶接部ではこれが欠失している。

これは試料表面、すなわち溶接面にHcp格子底面が平行である粒子が非常に少ないことを物語るもので、溶接部は、このような選択方位をとっているといえる。このことは高温で安定なβ相が凝固過程で铸造組織をとり、さらに冷却過程の862°Cにおいてβ→αへの変態をする際に、α相はこのβ相との間に当然habit planeを有して変態するから常温における溶接組織は選択方位

Photo.1 X-ray transmission photographs of welded zirconium.

Anticathode: Mo

* 光学顕微鏡による観察結果は前報と全く同一であるから省略する。

を示すものと考えられる。

2. 格子定数

Fig.2 X-ray diffractometer records of welded zirconium.
 λ : CuK α

非溶接部からの試料は残留歪をとるため、50% 圧延した溶接部試料は再結晶させるため、ともに 600°C, 1 hr 真空中 (約 10^{-3} mmHg) で焼鈍し、溶接のままの試料とともに表面をペーパーで十分に除去後 弗化水素液で腐食し、Ni および Co の特性 X 線を照射した。結果は Table 2 のごとくである。

Table 2 Lattice constants of welded zirconium at 25°C.

Specimen	a Å	c Å	c/a
non welded zone	3.232 ₂	5.149 ₁	1.593
welded zone	3.232 ₈	5.152 ₅	1.594
welded zone recrystallized	3.233 ₂	5.149 ₈	1.593

非溶接部の格子定数は Russell⁽³⁾ の求めた値よりも 0.02 ~ 0.04% 大きい、使用した試料の純度を考慮するとかなりよい一致にあると考えてよい。また溶接のままの試料では非溶接部に比し、 c 軸方向の膨張が a 軸方向よりも顕著であるが、これを 50% 圧延し 600°C, 1 hr 加熱して再結晶させたものでは、逆に a 軸方向の膨れが著しくなっている。これは Photo. 2 の溶接部における高角反射斑点 (20.5) CoK β_1 よりの反射斑点群が、わずかに反射角の異

(3) R.B.Russell: Trans.AIME, 200(1954), 1045.

なる斑点群を示していることよりわかるごとく、溶接部で溶接時に固溶した空気成分が、かなり不均一な分布をして

Photo. 2 X-ray back reflection photograph diffracted from welded zone. Anticathode: Co
Al (331) CoK α and Al (420) CoK α lines are standard lines for measuring procedure.

いるので、この空気成分の焼鈍過程における挙動が大いに関係しているものと思われる。

3. 酸化にともなう格子定数の変化

ジルコニウムはガスの吸着性が強く、空気中で加熱する場合には表面の酸化層 (ZrO₂) を介して酸素が内部に固溶し格子定数に変化を与えるから、熱膨張係数を空気中の加熱によって格子定数の変化から求める場合には、あらかじめその影響を知っておく必要がある。

使用した試料は格子定数の測定時に用いた非溶接部のもので、これを 300 ~ 700°C 空気中で各 1 hr 加熱し常温へ取出して X 線撮影した。試料は 600°C 以上になると ZrO₂ の層が厚くなり (30.0) CoK α 線は測定が困難になるので、(00.6) NiK α 線のみにより格子定数 c の変化を追求した。

Fig. 3 はその結果である。これからみて常温より 350°C 位までは空気中で熱膨張係数を測定しても、酸素の固溶に

Fig.3 Change of lattice constant c in zirconium heated at various temperature for 1 hr in air.

ともなう誤差は少ないと考えてよい。

4. 熱膨張係数

Fig. 4 は非溶接部および溶接部の常温 (25°C) より 400°C までの格子定数の温度による変化を示したものである。図中鎖線で示した曲線は Russell の結果⁽³⁾ である。大体 300°C 位までは非溶接部の本実験結果は Russell の曲線と

比較して同一傾向をとって変化して行くが、300°C 以上になると両者の間に開きが生じ、本実験結果の方が昇温につ

温度に関係なく一定値を有するごとくになっている。そしてこれが 200°C 以上における非溶接部と溶接部の体膨張係

Fig. 4 Change of lattice constants at elevated temperature.

れて格子の膨張が大になっている。これは本実験が空气中で試料を加熱したことによる酸素の固溶の影響と考えられる。また軸比は非溶接部では、わずかであるが温度とともに直線的に増加して行っているのに反し、溶接部では 150°C 以後昇温につれて減小して行っている。これは c 軸方向の格子の膨張の割合が a 軸方向よりも少ないことを示すもので、この関係はこれより求めた熱膨張係数の結果から明らかである。Fig. 5 および 6 は非溶接部および溶接部

Fig. 5 Mean thermal expansion coefficient in range of 25° to 300°C.

の平均線膨張係数、真線膨張係数、体膨張係数を示したものである。これから明らかなごとく、非溶接部の a 軸、 c 軸、溶接部の a 軸方向の線膨張係数は温度とともに増大して行くのに反し、溶接部の c 軸方向の線膨張係数のみは、

Fig. 6 True thermal expansion coefficient in range of 25° to 300°C.

数の差を大にしている原因となっている。すなわち溶接したままのものを加熱すると熱膨張の性質として、 c 軸方向に非常に特異な性質を呈していることがわかる。

IV. 考 察

以上の実験結果よりジルコニウムの溶接部では、Hcp 格子底面が溶接面に平行に存在する確率が非常に少ないような選択方位をとっており、かつその線膨張係数は a 軸方向では、非溶接部の a および c 軸方向のものと大体同一傾向をとって温度とともに増大して行くが、 c 軸方向では 300°C 位までの温度範囲では、温度に無関係に一定値を示していると考えてよい。溶接部では溶融→凝固→変態 ($\beta \rightarrow \alpha$) →冷却が短時間に行なわれ、かつこの期間にアルゴン中に混入した空気成分の酸素や窒素が吸着されるので、たとえ酸素や窒素がジルコニウムに対し、侵入型の固溶体を形成する原子であっても、このような短時間では Holmberg⁽⁴⁾ らの結果のごとく安定な状態で固溶しているとは考えられない。 α ジルコニウムの軸比 c/a は大体 1.593 程度の値を示し、理想的稠密六方格子の軸比 1.633 よりかなり小さく、稠密の程度が a 軸方向にやや弛いと考えられるので、このような格子に侵入したガス原子は、常温における非溶接部と溶接部との格子定数を比較してみてもわかるごとく (Table 2)、結果として c 軸方向の格子の膨張に大きい影響を与えるような状態で、不安定に侵入しているものと思われる。このような状態にある溶接部を順次昇温して行くと、不安定な侵入原子は次第に安定な平衡

(4) B. Holmberg and T. Dagerhamn : Acta Chem. Scand., 15(1961), 919.

位置⁽⁵⁾ (たとえば酸素原子では Octahedral hole, 水素原子では Tetrahedral hole) へ移動して行くために, c 軸方向に現われる格子の膨張としては, 熱振動による格子間の平均距離の増大と, これら侵入原子の移動による格子の収縮との差となり, a 軸方向では熱振動と侵入原子による影響とが加算されているものと思われる。そして Fig. 4 にみられるような 150°C 以後の溶接部の軸比の減小となつて現われるものと考えられる。このことは再結晶後の溶接部の格子定数が軸比を減じた値に示す Table 2 の結果と一致するものである。最初の不安定な侵入原子が安定位置へと移動を開始するのは, 大体 150°C 以上からと考えてよく, 昇

温とともにその割合は増加するから, 溶接部の c 軸方向は熱振動による格子の膨張が温度とともに増大しても, 両者の相殺作用によつてその方向の見掛けの線膨張係数はほとんど一定値を示す結果になるものと思われる。これは Fig. 6 の溶接部の c 軸方向の $\alpha_{//}$ が 150°C 以上から他の値よりも低くなり明瞭に一定値を示しはじめることから明らかである。また溶接部と非溶接部との体膨張係数の差も 200°C あたりから大きくなる傾向が認められる。

終りにのぞみ本研究の試料および溶接に関し種々御配慮下さいました日本金属株式会社塚本富士夫氏, 阪大工学部溶接工学教室新成夫講師, 実験に御協力下さった野崎春男氏に対し深く感謝の意を表する次第です。

(5) B. Lustman and F. Kerze: *The Metallurgy of Zirconium*, McGraw-Hill Book Co., (1955).