

本資料は 2001. 6. 6. 年 月 日付で登録区分、  
変更する。

[技術情報室]

## A T R圧力管の炉外水素富化試験

### (I) 水素富化時における局部水素脆化発生原因の調査

Gas Hydriding Test of Pressure Tube for Advanced Thermal Reactor

(I) Investigation of the Causes of Localized Hydride Formation

1982年12月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

けに配  
お，こ

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001

# A T R圧力管の炉外水素富化試験

## (I) 水素富化時における局部水素脆化発生原因の調査



実施責任者 立石嘉徳 \*

報告者 小笠原甲士 \* (まとめ)

金田健一郎 \*

期 間 : 1980年12月～1982年3月

目 的 : A T R圧力管の脆性特性試験用試料を作成するために、圧力管にガス法で水素富化処理する場合、試料の表面状態や水素富化条件によっては局部水素脆化を発生することがある。この局部水素脆化は、均一な水素富化処理にとって非常に有害となるものである。従って、この局部水素脆化発生原因を調査し、水素富化処理方法の改善に役立てる。

要 目 : A T R実寸圧力管から切り出した小型試験片に酸洗やサンド・ブラストの表面処理を施したものや、受入れ材のままの表面状態の試料を使って水素富化試験を行ない、局部水素脆化の発生条件や水素吸収傾向を調査した。

その結果、受入れ材試料における局部水素脆化は、温度510°C以下、水素圧力100mmHg以上で発生するが、水素圧力100mmHg以下では、水素圧力の低下に伴い局部水素脆化発生の限界温度が510°Cよりも徐々に低下して来る傾向のあることが明らかとなった。しかし、酸洗処理試料とサンド・ブラスト処理試料には局部水素脆化の発生は無かった。また、3種類の表面状態における水素吸収速度は、それぞれに特徴的な水素吸収傾向を有しており、どの表面状態においても水素圧力と試験温度の影響を大きく受けることも明らかとなった。

局部水素脆化の発生原因是、試料表面上に機械的に付けられたキズや試料加熱中に生じた何らかの欠陥部分、又は、酸洗中に生じる微小な酸洗むらの部分に集中して水素の吸収が行なわれたためと考えられる。

本試験により、局部水素脆化の発生原因に対する現象論的な知見が得られるとともに、局部水素脆化を発生させずに水素富化処理することが可能となった。

## 目 次

はじめに .....	1
1. 供試材 .....	2
2. 試験装置 .....	3
3. 試験方法および試験結果 .....	6
3.1 局部水素脆化に及ぼす温度、水素圧力および試料表面状態の影響 .....	6
3.1.1 受入れ材試料の試験結果 .....	6
3.1.2 酸洗処理試料の試験結果 .....	29
3.1.3 サンド・ブラスト処理試料の試験結果 .....	32
3.2 局部水素脆化発生原因についての補足試験結果と考察 .....	38
3.2.1 表面傷の影響 .....	38
3.2.2 弗素の影響 .....	39
3.2.3 加熱の影響 .....	40
3.2.4 サンド・ブラストの影響 .....	40
4. まとめおよび考察 .....	56
5. 謝辞 .....	58
6. 参考文献 .....	59
付録1 供試材(熱処理材)のミルシート	
付録2 供試材(冷間加工材)のミルシート	

## はじめに

A TR圧力管の脆性特性試験では、脆性特性と吸収した水素量の関係をつかむため、目標とする水素量を吸収させた水素富化処理圧力管試料を必要とした。

水素富化処理方法には、一般的にオートクレーブ法、熱分解法、電解法、ガス法等があるが、<sup>1)</sup> A TR圧力管の材質がZr-2.5Nbであるためオートクレーブ法ではほとんど水素を富化することができず、また、熱分解法及び電解法は圧力管のような試料に対しては適用が難しいため、検査課ではガス法によって水素富化を実施した。ガス法とは高温の水素ガス雰囲気中に一定時間保持することによって、その試料に水素を吸収させる方法であるが、水素富化条件によっては局部水素脆化が発生しやすかった。この局部水素脆化は、均一に富化された脆性特性試験用試料を作るうえで大きな障害となるものであり、この局部水素脆化が起こると、試験用試料としては、使用できなくなってしまうものである。

従来の水素富化試料前処理としては、フロント酸と硝酸の混合液中での酸洗処理を採用していた。また、水素富化温度は500°Cで水素圧力は60~150mmHgとしていたが、この条件下における局部水素脆化の発生率は約50%であった。しかし、現在では前処理として、シリコンカーバイド粉末を使用したサンド・ブラスト処理を施し、10mmHg前後の比較的低い水素圧力で水素富化することによって局部水素脆化の発生を防止することができるようになっている。ここでは、上記の局部水素脆化の発生原因を見出すために小型試験片によるいくつかの試験及び検討を行なったので、その結果を報告する。

## 1. 供 試 材

試験に使用した試料は、Wah Chang Albany Corporation(U.S.A)でインゴット製造し、Chase Brass & Copper Company (U.S.A)で製管加工した、117.8mm(I.D)×4.3mm(T)の実寸圧力管であり、製造履歴を以下に記し、そのミルシートの一部を付録1に示す。

### 圧力管(熱処理材)の製造履歴

インゴット



鍛 造



ピレットに機械加工



1550°Fで押し出し



熱処理前の抽伸加工



1600°Fからの水焼入れによる溶体化処理



冷間抽伸



真空中932°Fで24時間時効処理



最終成型寸法に押広げ

以上の履歴で製造した圧力管から巾15mm、長さ100mmあるいは、150mmの短冊状試験片を作成した。

また比較試験に使用した冷間加工材試料は熱間押し出し後、23.97%の冷間加工を施し、次に400°Cで歪取焼鈍したZr-2.5Nbの実寸圧力管から切り出した試料である。この圧力管のミルシートの一部を付録2に示す。

## 2. 試験装置

本試験前に使用した装置のブロック図を図1に、また概況を写真1に示す。炉芯管(内径21.6mm)は、SUS304製で内容積は約3.5lである。電気炉はニクロム線抵抗加熱方式で電気容量9kWであり、温度制御はON-OFF比例制御方式である。水素ガス供給系には、リザーブタンクを設け水素量および水素圧力の調整を容易にできるようにした。試験試料の水素吸収量は、封じ込めた水素ガスの圧力減少量を水銀マノメータで測定することによって求めた。また、排気系は油回転ポンプと油拡散ポンプを用いて最高到達真空度 $5 \times 10^{-5}$ mmHgの排気能力を持っている。

装置の操作手順を次に示す。

- (1) 水素ポンベより圧力調節器を通して試験水素圧力に応じた水素量をリザーブタンクに導入する。
- (2) 炉芯管内にセットしてある試験試料は、試験温度に真空加熱しておく。
- (3) 水素富化の開始と共にリザーブタンク内の水素ガスを炉芯管内に送り込む。
- (4) 試料が水素を吸収することによって減少する炉芯管内水素圧力を水銀マノメータで測定する。
- (5) 水素圧力減少量より水素吸収量を推定し、目標量に達したならば排気系より炉芯管およびリザーブタンク内の残留水素ガスを排気する。
- (6) 水素富化終了後は試料中に吸収した水素の拡散を十分に行なわせるために一定時間真空加熱保持する。

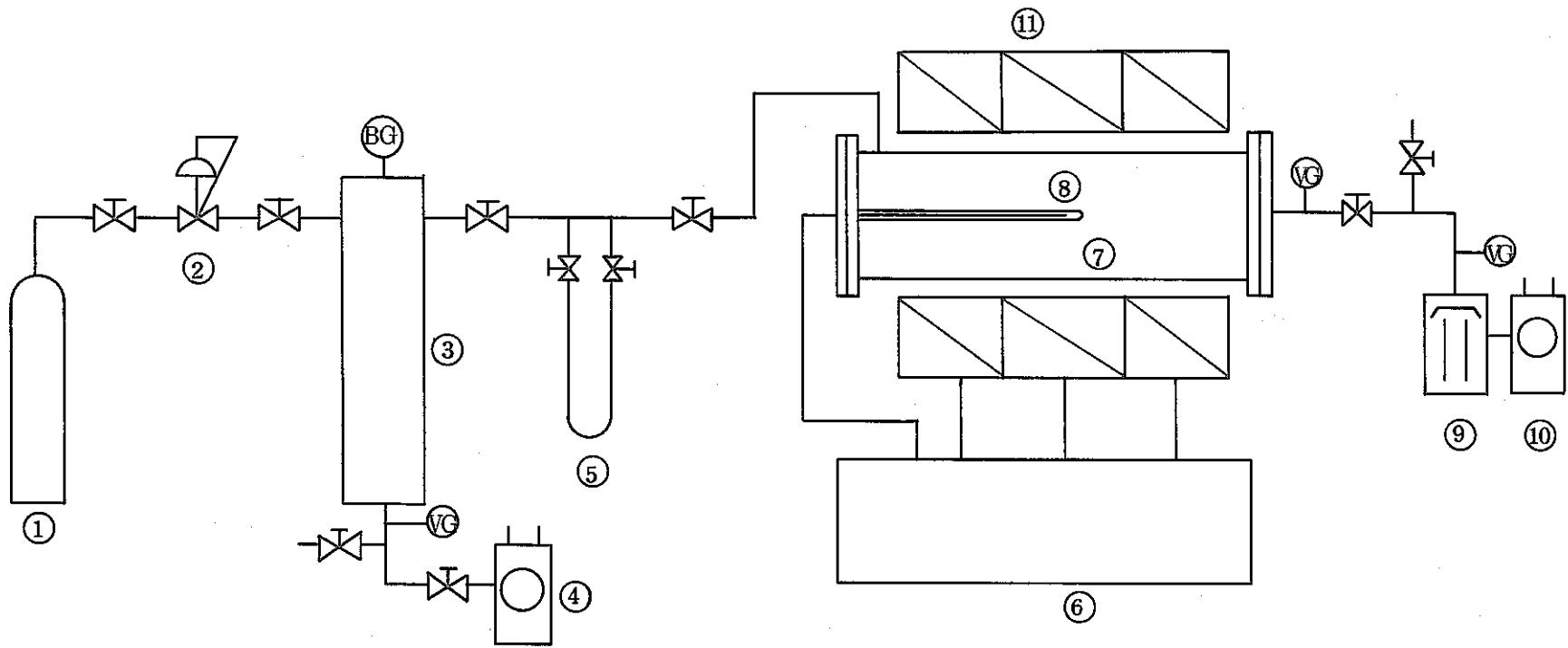


図1 水素富化装置ブロック図

- |           |          |
|-----------|----------|
| ① 水素ボンベ   | ⑦ 炉心管    |
| ② 圧力調節器   | ⑧ 熱電対    |
| ③ リザーブタンク | ⑨ 油拡散ポンプ |
| ④ 油回転ポンプ  | ⑩ 油回転ポンプ |
| ⑤ 水銀マノメータ | ⑪ 電気炉    |
| ⑥ 温度調節器   |          |

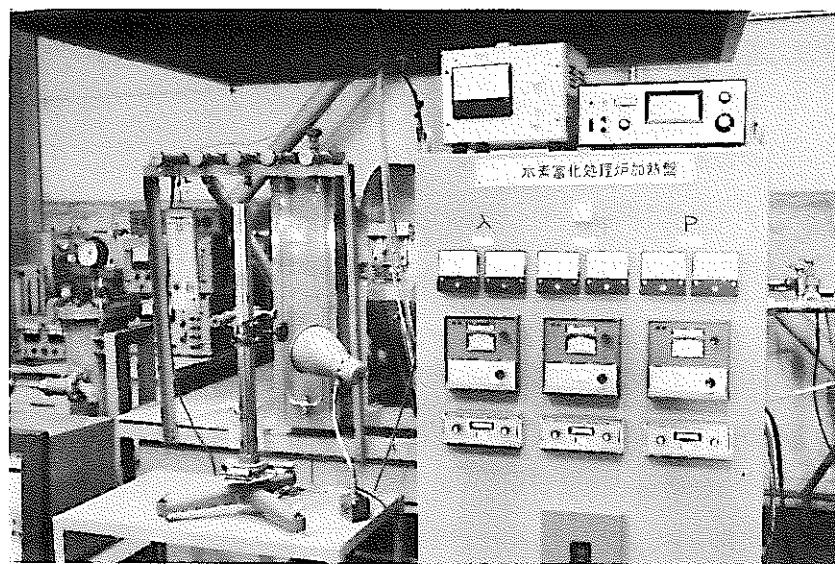


写真1 水素富化試験装置

### 3. 試験方法および試験結果

ジルコニウム合金への水素吸収は、温度や水素圧力あるいは試料の表面状態の違いによって水素吸収傾向が異なり、条件の組合せが悪いと局部水素脆化が発生する。局部水素脆化については、水素の吸収速度と共に試料の表面状態が影響していると言われている。<sup>1, 2)</sup> 本試験では、一般的な表面処理方法<sup>1, 3)</sup> のひとつであるフロント酸と硝酸の混合液による酸洗処理材、ATR圧力管内表面に施されてあるサンド・プラス処理材および未処理材（受入れ材）について試験を行ない局部水素脆化の発生状況の比較を行なった。

#### 3.1 局部水素脆化に及ぼす温度、水素圧力および試料表面状態の影響

ジルコニウム合金への水素吸収は、一般に温度が高くなるほど容易となり水素飽和溶解量も多くなる。A. SawatzkyとB.J.S Wilkins 等<sup>4, 5)</sup>によると、Zr-2.5Nb合金の水素飽和溶解量は300°Cで約60ppm、400°Cで約170ppm、500°Cで470ppmであると報告されている。また、水素圧力が高くなるほど水素吸収速度は速くなり試料中の水素拡散速度を上回るため、試料表面付近に水素化物堆積層を生成しやすくなる。

本試験では、温度300~530°C、水素圧力5~220mmHgの条件で水素富化試験を実施し、受入れ材、酸洗処理材、およびサンド・プラス処理材おのおの表面状態における局部水素脆化発生の有無および水素吸収傾向を調査した。

##### 3.1.1 受入れ材試料の試験結果

###### (1) 热処理材

受入れ材のままの熱処理材試験片の水素富化試験結果を表1に示す。試験条件のうち温度は500°Cを中心にしてその前後を含む数条件、また水素圧力は約20~220mmHgの範囲とした。この試験結果を局部水素脆化の有無について、試験温度と水素圧力の関係でまとめると図2に示すようになる。即ち、100~120mmHg以上の水素圧力では、試験温度505~510°Cを境にしてそれ以上の温度では局部水素脆化が起らなくなっている。しかし、水素圧力約100mmHg以下では水素圧力の低下に伴って局部水素脆化発生限界温度が徐々に低下してくる傾向を示した。即ち、温度条件だけではなく水素圧力条件も局部水素脆化の発生に影響を及ぼしていることが明らかとなった。

水素富化試験後試料の外観検査では全試料とも加熱による多少の酸化色が見られたが、その他特に500°C以下と510°C以上との間に局部水素脆化発生の原因となるような著しく異なるものは見られなかった。

次に水素吸収速度の変化と局部水素脆化の関係を図3~図11に示す。これらの図においてX軸は、水銀マノメータで読んだ水素圧力、Y軸は、水素吸収速度を示す。図3は初期水素圧力28mmHg、試験温度480°Cで試験した場合の水素圧力と水素吸収速

度の関係を示したものである。この図はバラツキは非常に大きいものの水素圧力の減少に伴い水素吸収速度も減少してゆく傾向を示している。またこの試験条件では局部水素脆化は発生しなかった。

水素圧力が異なる場合で、共に局部水素脆化が発生した場合の試験結果を図4と図5に示す。図4は初期水素圧力79mmHgで、試験温度490°C、図5は初期水素圧力132mmHgで試験温度495°Cである。この両図から水素圧力の低い場合には水素吸収速度が遅く、水素圧力の高い場合には速いという違いのあることが明らかとなった。しかし、490~495°Cにおける全般的な水素吸収速度変化の傾向はほぼ同じで図3のように水素吸収速度が比較的急速に低下していくことのないことが判る。

次に、温度500°Cで試験した場合の局部水素脆化を起した場合と起きなかつた場合の比較を図6と図7に示す。図6は局部水素脆化を起きなかつた場合であり、初期水素圧力は、57mmHgである。この図より、水素吸収速度は水素圧力の減少に伴って急激に低下しており、水素圧力52~53mmHgではほとんど水素吸収が起っていない。これに対して図7は局部水素脆化を起した場合であり初期水素圧力は184mmHgである。この図より水素吸収速度の減少は、図4や図5ほどではないが図6に比較してゆるやかになっていることがわかる。図7に示す水素吸収速度の減少傾向が図4や図5のそれと異なった原因是、試験温度が500°Cと高くなつたこと。および、水素圧力が約50~100mmHg高くなつたためであると考えられる。

図8と図9は、温度505°Cで水素圧力が図6や図7よりも高い場合であるが、水素吸収速度の減少傾向はほぼ図6や図7と同じである。

図10と図11は、温度510°Cで初期水素圧力140~180mmHgにおける水素富化試験結果である。水素吸収速度は500°Cを越えた付近から全体的に速くなっているが、特にこの温度の試験では、試験開始において、共に約60ppm/minで水素吸収している。しかし局部水素脆化を起きなかつた場合(図11)の水素吸収速度の減少は比較的急激でありまた、水素圧力が高いにもかかわらず、水素吸収速度そのものも非常に遅くなつた。これに対して局部水素脆化を起した場合(図10)における水素吸収速度の減少は、水素圧力が120mmHg以下になつてもゆるやかである。この水素吸収傾向を図9と比較すると同じ脆化を起こした場合であるにもかかわらず図10の方が明らかにゆるやかに減少している。(即ち、水素吸収量が多い。)これは、図9に比較して5°Cではあるが試験温度の高いことが影響しているものと思われる。このように温度や水素圧力によって、大・小の違はあるものの、局部水素脆化を起した場合の水素吸収速度の減少傾向と、局部水素脆化を起きない場合の水素吸収速度の減少傾向には、明らかな違いがあることがわかつた。

次に、水素富化試験後試料の水素化物金相写真を写真2~4に示す。観察面は、ATR

圧力管の横断面に相当する。写真2は試験温度490℃、初期水素圧力57mmHgの試験条件で水素吸収し、局部水素脆化を起さなかった試料の金相写真である。水素吸収量は約490ppmであった。写真より明らかのように、吸収した水素はほぼ均一に拡散していた。写真3は、試験温度510℃、初期水素圧力180mmHgの試験条件で水素吸収し、局部水素脆化を起さなかった試料の金相写真である。水素吸収量は約1700ppmであった。拡散しきれない水素は、試料の内表面付近（サンド・プラスト処理面）にかなり厚い水素化物推積層を作っているが、外表面付近（ベルト研磨面）には出来ていない。従って、水素の吸収は、ベルト研磨面よりもサンド・プラスト処理面から多く行なわれたものと考えられる。写真4(a)には、試料外表面から局部水素脆化を起こした試料の横断面金相写真を示す。試験条件は温度495℃、初期水素圧力132mmHgである。この試料の内表面（サンド・プラスト処理面）には、写真3と比較して薄い水素化物推積層ができていた。これは、写真3の試験よりも試験温度が低いために、内表面における水素吸収速度の遅いことが原因であると考えられる。また、490℃で試験した写真2の場合よりも水素化物推積層が厚いのは、写真2に比較して水素圧力が高いために内表面における水素吸収速度の速くなつたことが大きく影響しているものと考えられる。さらに、試料外表面における局部水素脆化を起した付近の形態は、試料内表面における水素化物推積層付近の形態と非常によく似ており、高濃度の水素が吸収されている部分であることが判る。

また、写真4の(b), (c)に示すように、水素が集中して析出している部分の内側には、他の水素化物と異なり一部半径方向に析出しているものが見られる。これは、多量の水素原子が格子間に侵入する<sup>6)</sup>ことによって、水素化物の推積した部分、即ち、試料表面円周方向に引張り応力が働くために、引張り応力方向に対して垂直に析出する性質を持つ<sup>7,8,9)</sup>水素化物が試料の半径方向に一部析出したものと考えられる。

表1 热処理材試料の水素富化試験結果（受入れ材）

試験温度 (°C)	初期水素圧力 (mmHg)	局部脆化発生の有無	水素吸収速度 (ppm/min)	試験時間 (min)	試験番号
400	125	有り	2.56~14.16	120	G075
458	100	"	1.92~23.97	62	G034
458	129	"	4.23~43.03	40	G032
462	77	"	6.42~51.12	57	G038
462	127	"	3.53~32.66	47	G033
464	44	"	0.35~1.65	145	G039
473	43	"	0.94~14.16	98	G040
480	28	無し	0.95~6.14	120	G350
485	43	有り	0.48~5.73	120	G356
485	64	"	2.81~18.68	120	G355
490	40	無し	0~3.36	120	G357
490	56	"	0~10.10	120	G349
490	79	有り	2.82~16.67	195	G334
495	132	"	14.92~28.46	105	G335
500	57	無し	2.30~23.48	120	G347
500	73	"	0.90~18.00	120	G333
500	89	有り	4.28~31.93	120	G351
500	107	"	2.68~24.66	105	G337
500	184	"	3.97~43.44	120	G336
502	129	"	11.09~72.20	40	G042
505	106	無し	3.28~36.08	120	G346
505	137	有り	1.94~40.63	120	G338
505	169	"	8.33~54.15	120	G344
505	196	"	4.56~35.15	120	G340
505	219	無し	2.54~44.37	120	G332
510	103	"	2.53~16.76	120	G331
510	121	"	0~18.64	60	G323
510	141	有り	26.28~49.23	120	G354
510	172	無し	3.52~40.78	100	G342
510	180	"	3.30~63.95	120	G343
510	218	"	3.17~56.66	90	G345
511	128	"	5.66~9.68	60	G047
515	128	"	1.42~5.43	70	G052
515	160	"	0~44.04	60	G322
522	130	"	1.18~7.32	97	G046
524	213	"	3.54~11.56	70	G056
530	130	"	0.94~13.45	80	G041

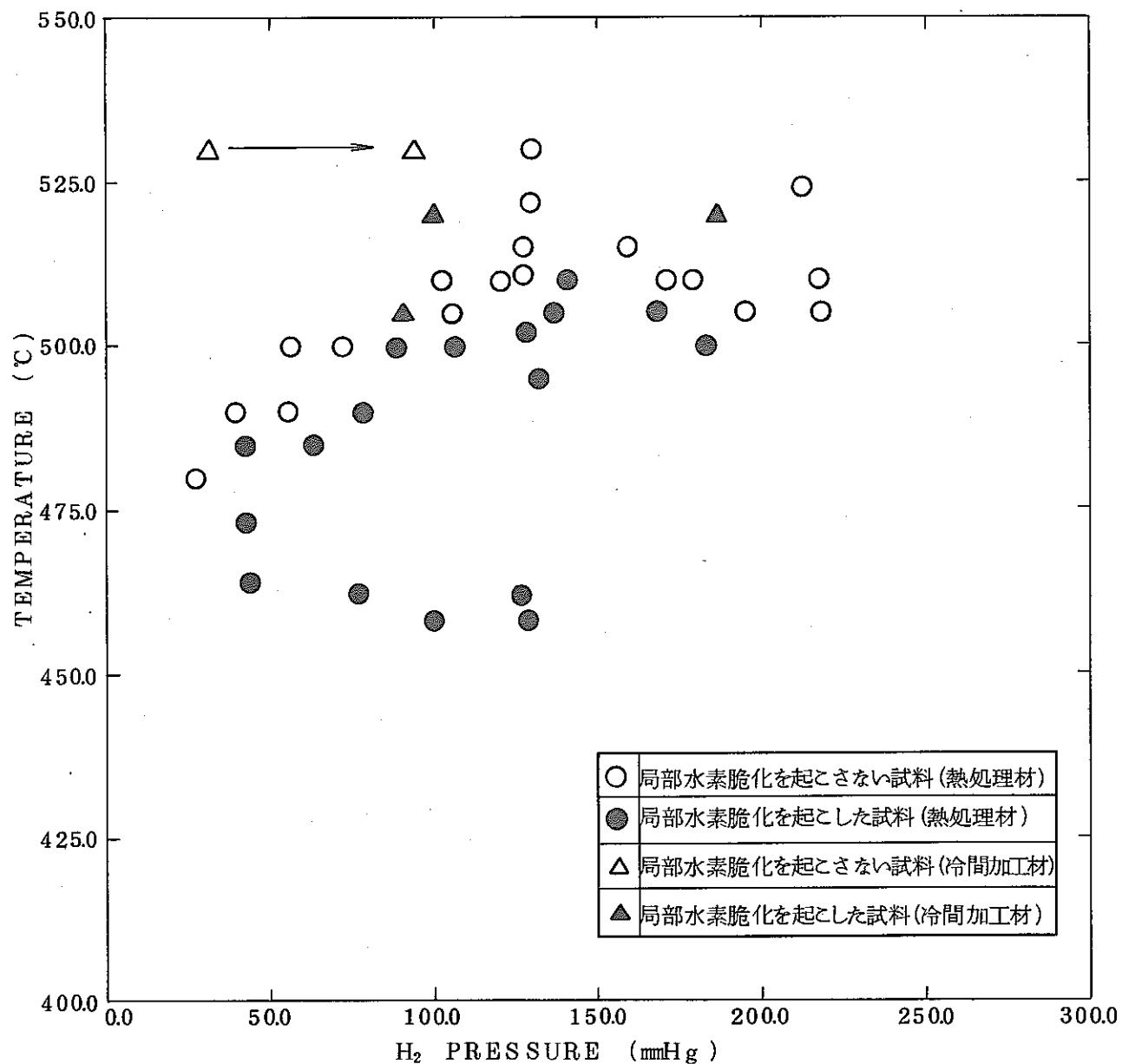


図2 受入れ材試料の水素富化試験結果(熱処理材および冷間加工材)

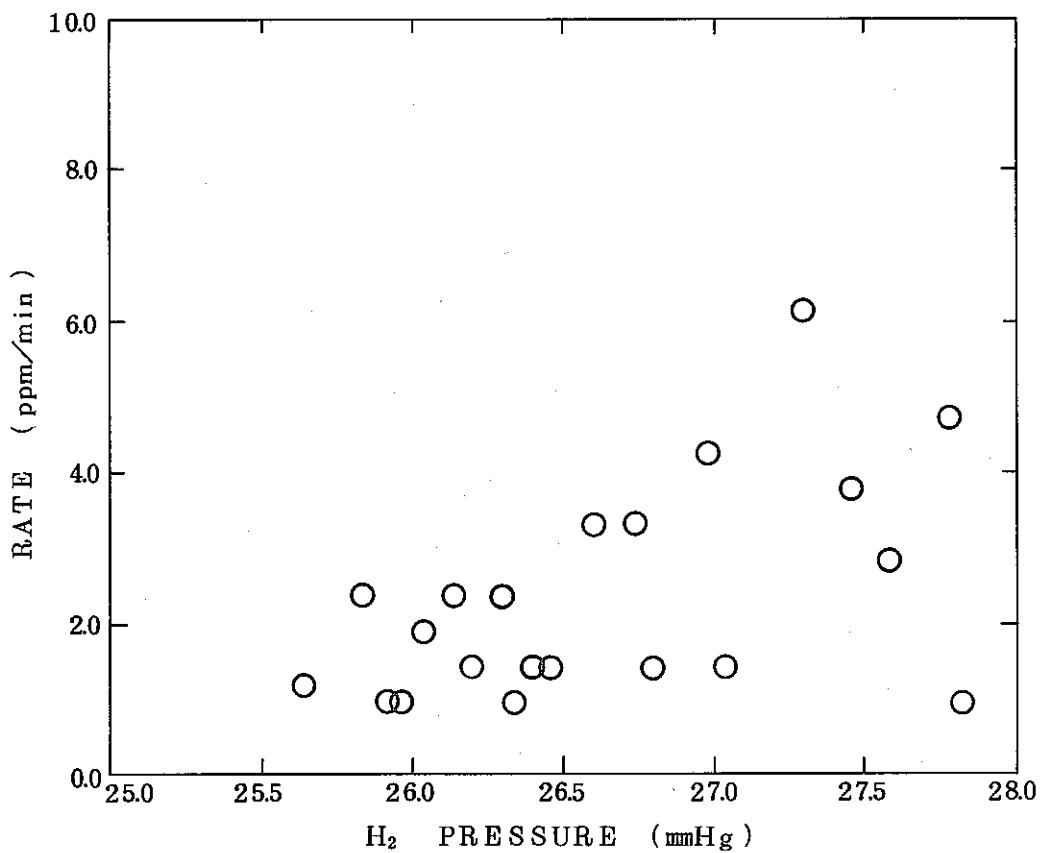


図3. 受入れ材試料の水素吸収速度変化—熱処理材  
(試験番号G 350, 温度 480 ℃, 脆化—無し)

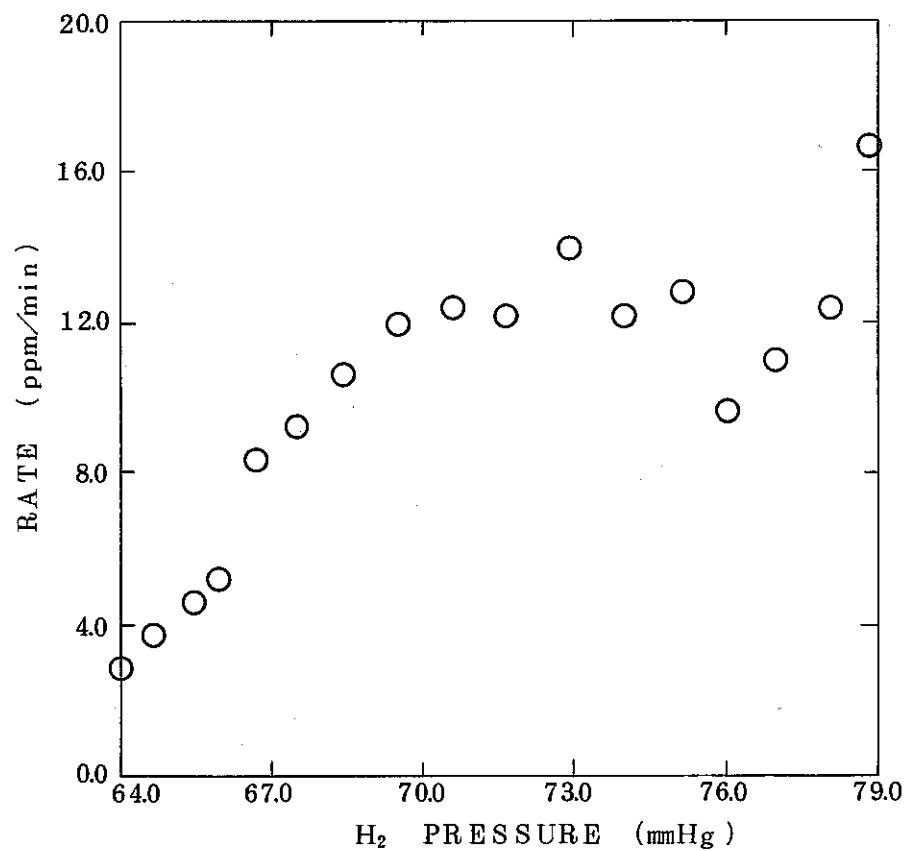


図4. 受入れ材試料の水素吸収速度変化—熱処理材  
(試験番号G 334, 温度490°C, 脆化—有り)

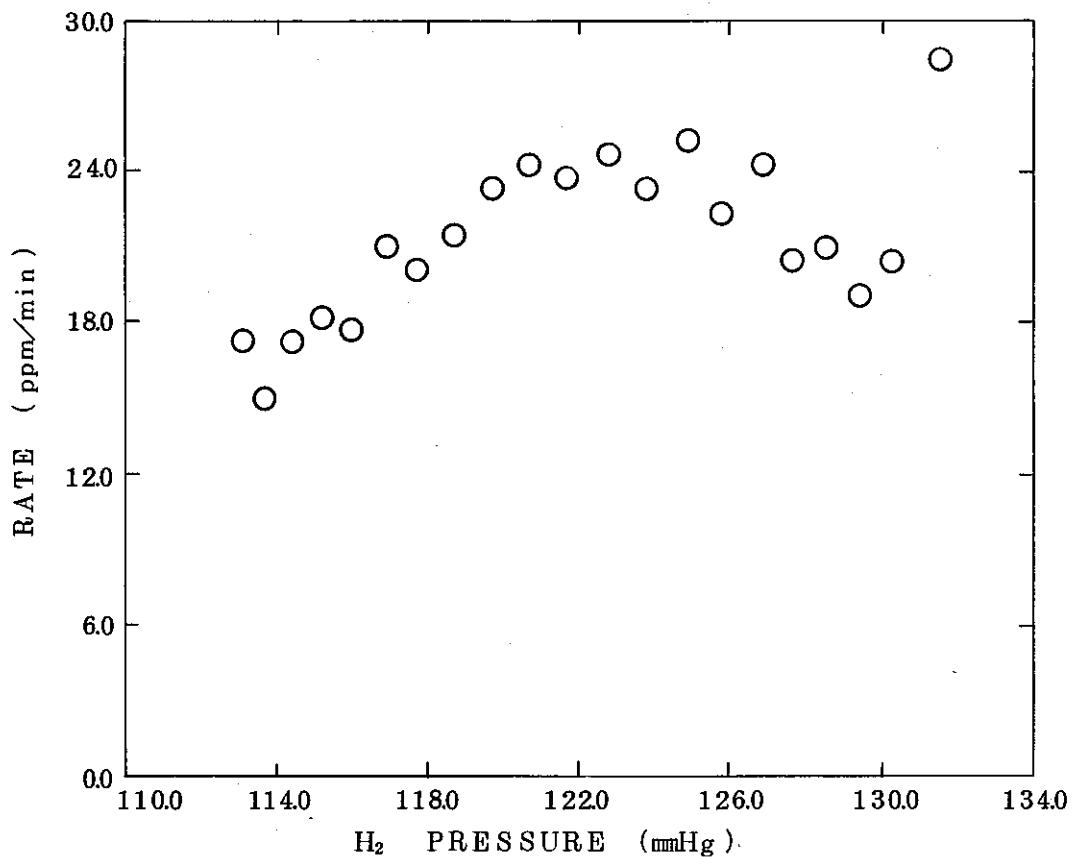


図5. 受入れ材試料の水素吸収速度変化—熱処理材  
(試験番号G 335, 温度495°C, 脆化一有り)

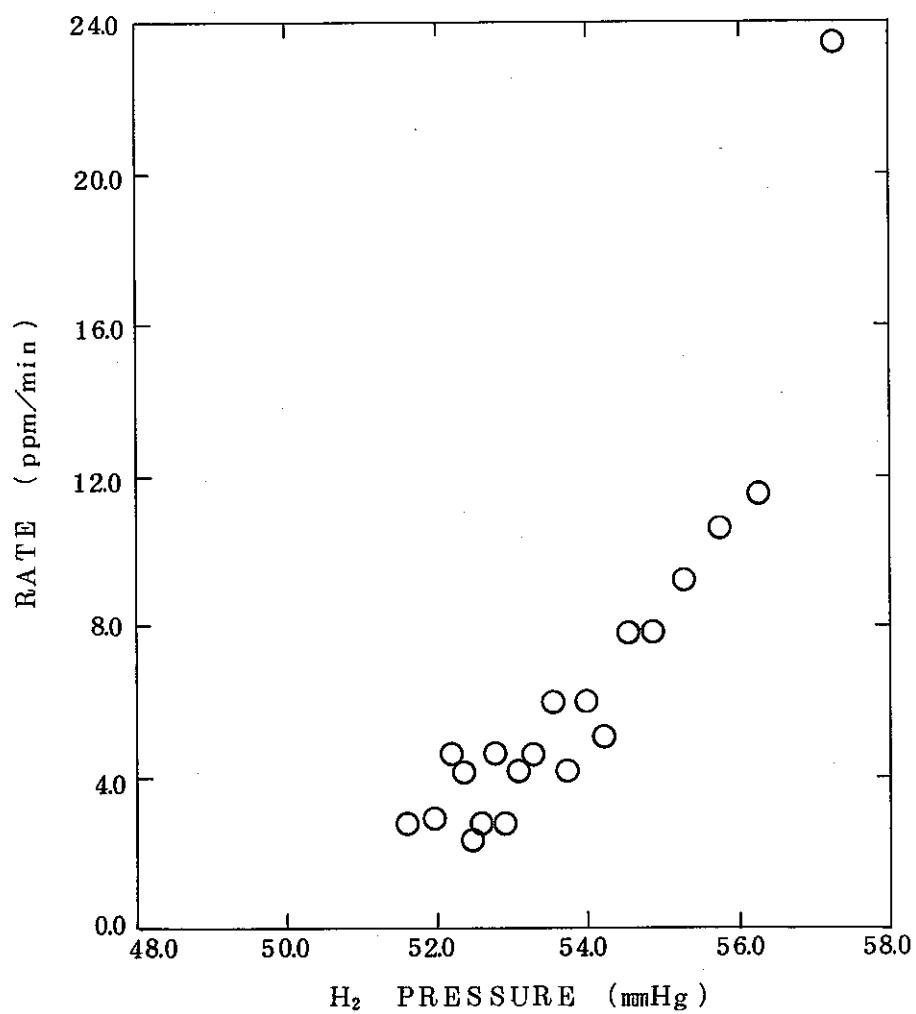


図6. 受入れ材試料の水素吸収速度変化—熱処理材  
(試料番号G 347, 温度 50.0°C, 脆化一無し)

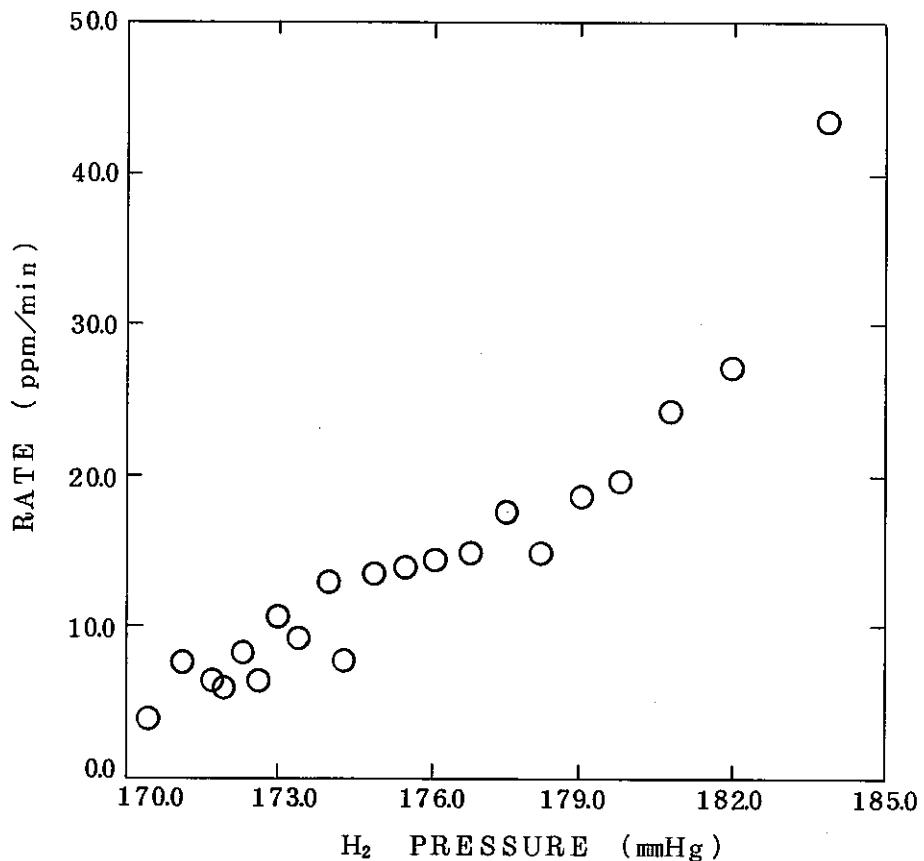


図7. 受入れ材試料の水素吸収速度変化—熱処理材  
(試験番号G 3 3 6, 温度 5 0 0 ℃, 脆化—有り )

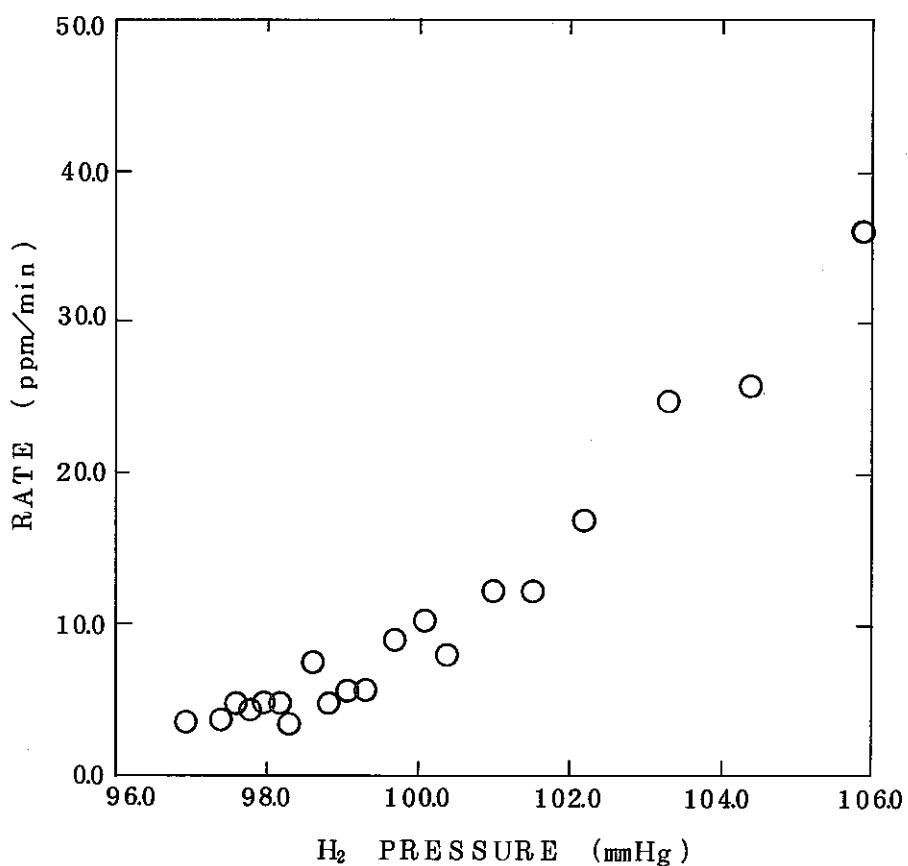


図 8. 受入れ材試料の水素吸収速度変化 -熱処理材  
(試験番号G 3 4 6, 温度 5 0 5 ℃, 脆化一無し)

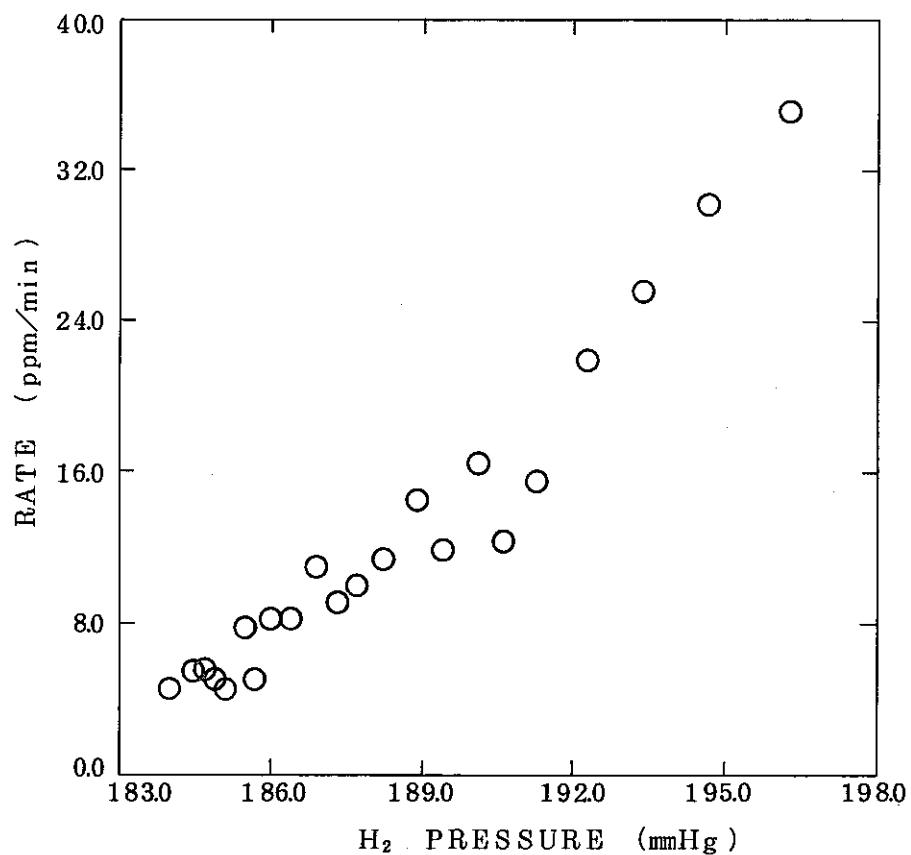


図9. 受入れ材試料の水素吸収速度変化—熱処理材  
(試験番号G 3 4 0, 温度 5 0 5 ℃, 脆化一有り)

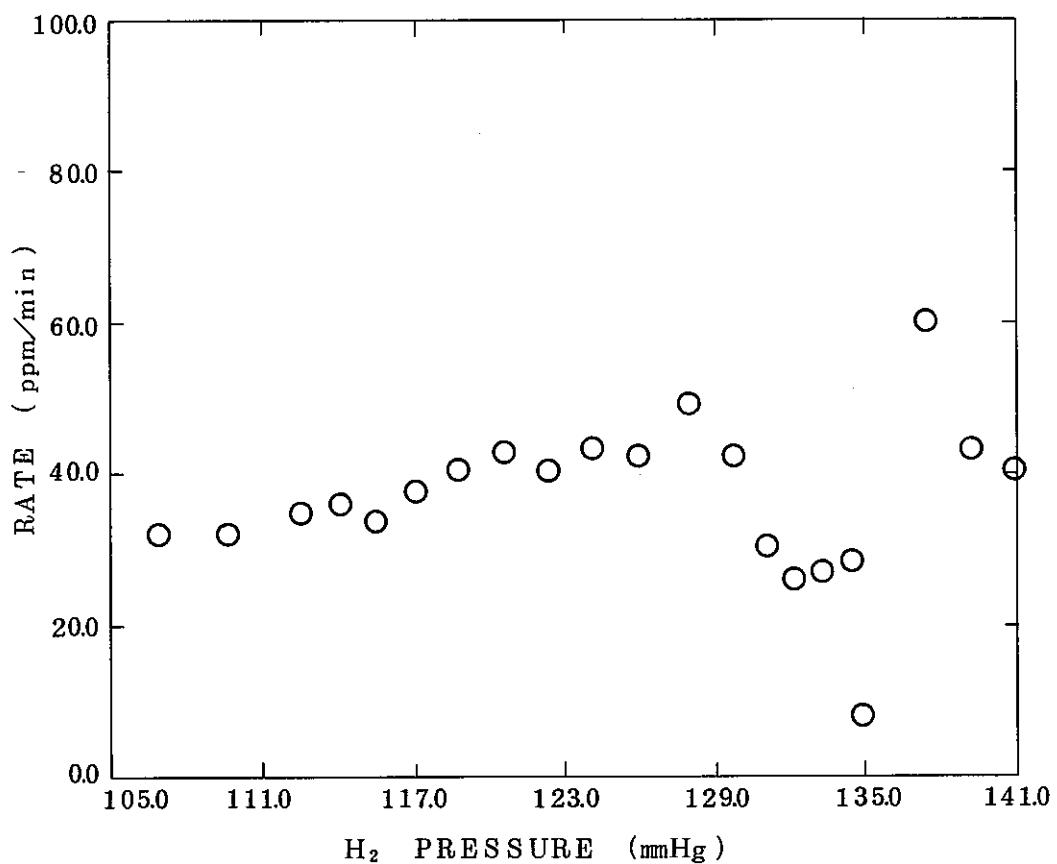


図10. 受入れ材試料の水素吸収速度変化—熱処理材  
(試験番号G354, 温度510°C, 脆化一有り)

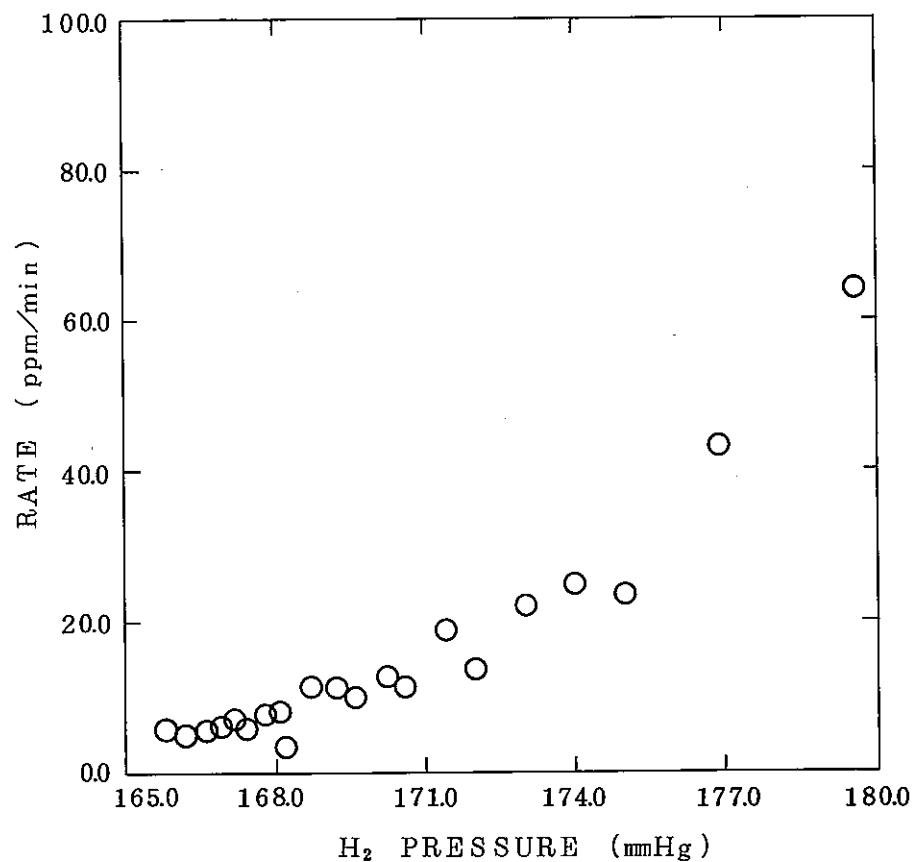
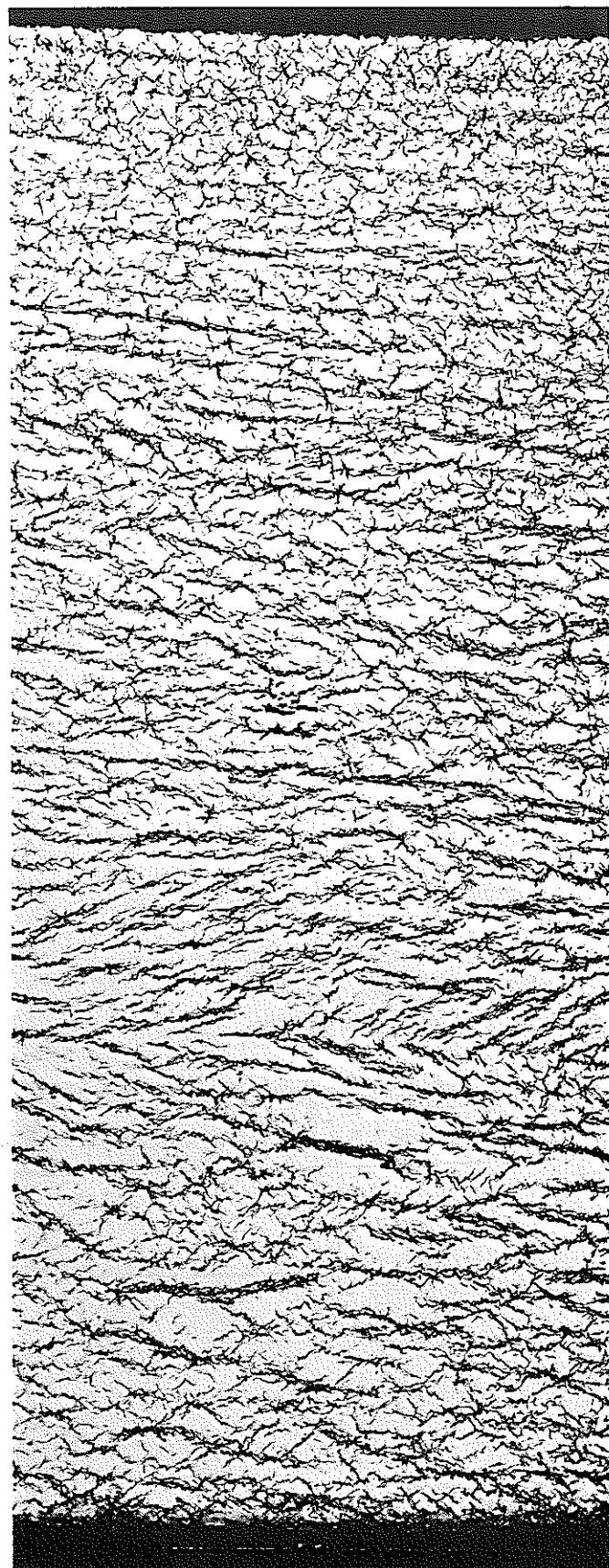


図11. 受入れ材試料の水素吸収速度変化—熱処理材  
(試験番号G 343, 温度 510℃, 脆化—無し)



外表面  
(ベルト研磨面)

x 50  
(圧力管横断面)

内表面  
(サンド・ブラスト面)

写真2 受入れ材試料の水素化物配向（局部水素脆化一無し）

(試験番号G 349, 圧力管#45)  
(水素吸收量 490 ppm)

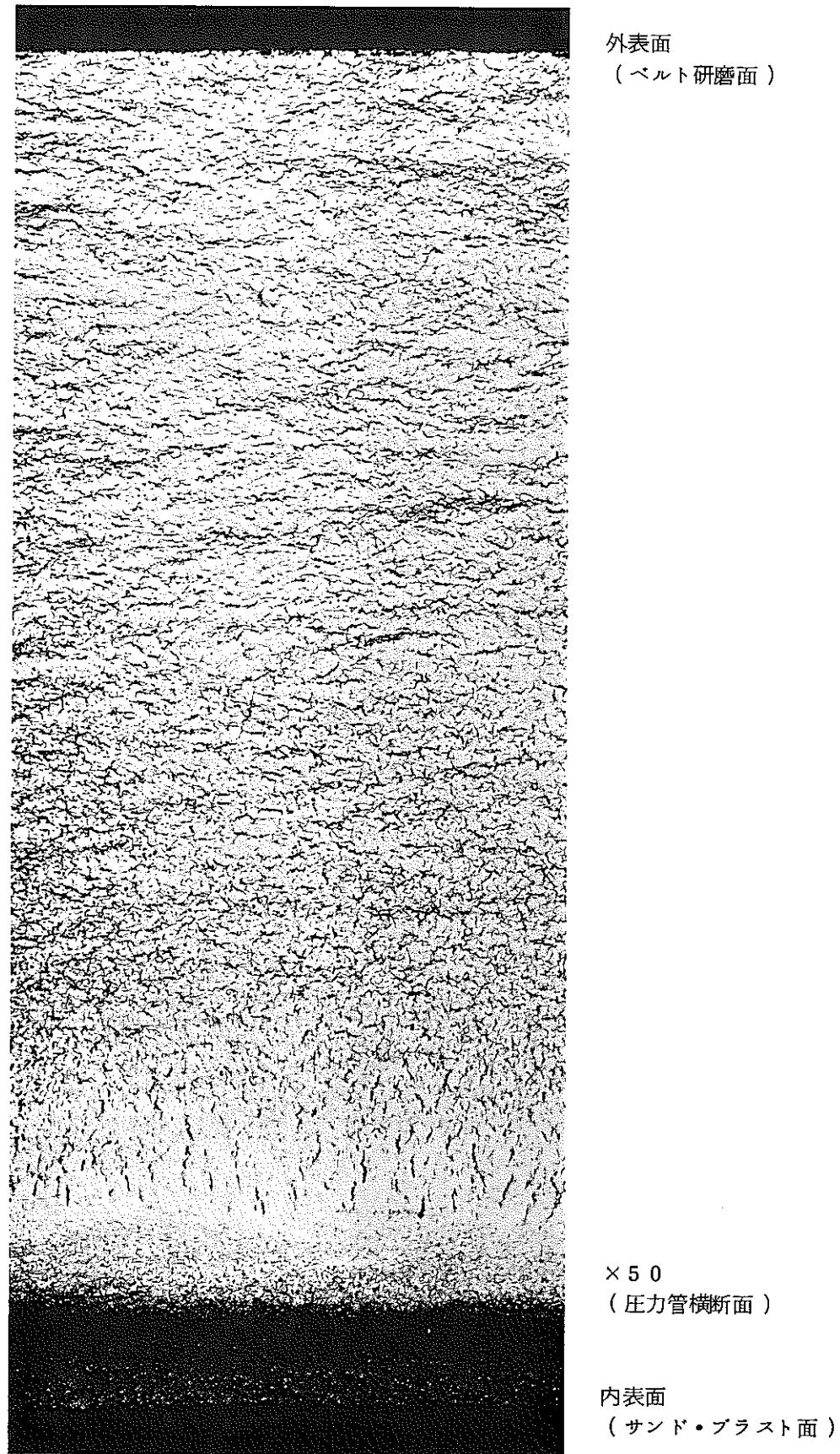


写真3 受入れ材試料の水素化物配向（局部水素脆化一無し）

（試験番号G 3 4 3，圧力管M 4 5）  
（水素吸収量 1 7 0 0 ppm）

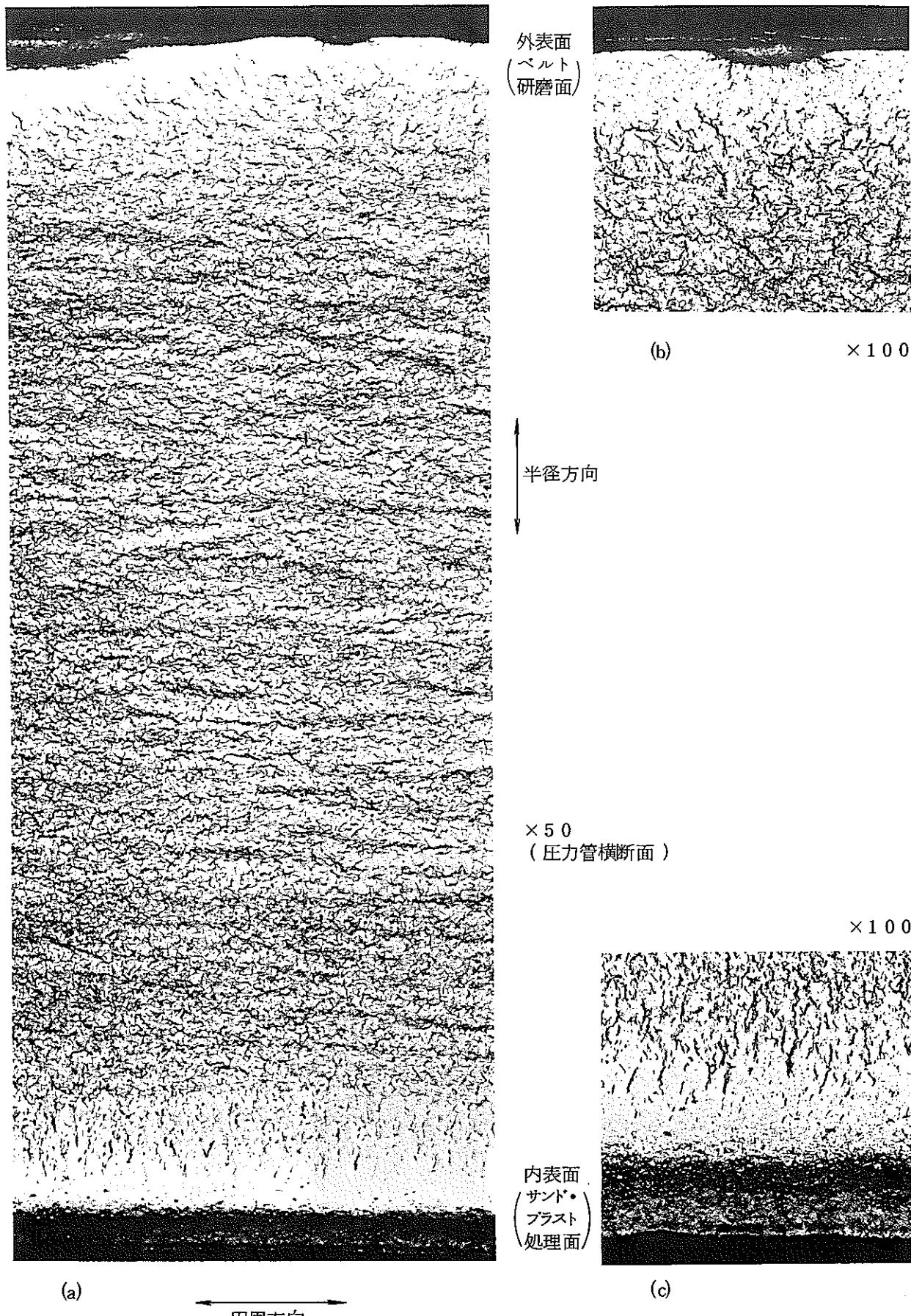


写真4 受入れ材試料の水素化物配向（局部水素脆化一有り）  
(試験番号G335, 圧力管#45)

## (2) 冷間加工材

冷間加工材試験片の水素富化試験を数回実施したが、その試験条件と結果を表2に示す。また図2中の△印は冷間加工材試験片の水素富化試験結果を示している。この結果から明らかなように、熱処理材試験片では局部水素脆化を起さない温度と水素圧力範囲においても冷間加工材では局部水素脆化を起すことが明らかとなった。また、局部水素脆化を起さなかった場合の水素吸収傾向は、図1-2に示されるように、熱処理材試験片と同様、急激に水素吸収しなくなっているが、局部水素脆化を起した場合には図1-3、図1-4に示すように水素圧力が減少してゆくにもかかわらず水素吸収速度は上昇する結果を得た。これは、冷間加工材の場合、水素吸収特性が約24%の冷間加工による残留応力の大きさや分布に大きく影響されるため、熱処理材と1対1的に比較することが不可能なことを示している。しかし一般的に冷間加工材の方が、熱処理材よりも水素吸収に対して耐性の低いことが明らかとなった。

写真5に局部水素脆化を起こした試料、また、写真6には局部水素脆化を起こさない試料の水素化物金相写真を示す。写真より、水素化物のほとんどは円周方向に配向していることがわかる。これは、冷間加工材圧力管に析出する水素化物の特徴である。また、写真5から明らかなように多量の水素を吸収しているにもかかわらず、試料内表面（サンド・プラスト処理面）に水素化物堆積層はできていなかつた。これは熱処理材とは異なった結果である。

表2 冷間加工材試料の水素富化試験結果（受入れ材）

試験温度 (°C)	初期水素圧力 (mmHg)	局部脆化発生の有無	水素吸収速度 (ppm/min)	試験時間 (min)	試験番号
505	91	有り	6.98~62.36	110	G358
520	100	"	11.81~52.41	110	G359
520	187	"	9.31~51.22	120	G360
530	※32→94	無し	0~3.27	165	G361

※ 試験途中で水素圧力を上げた。

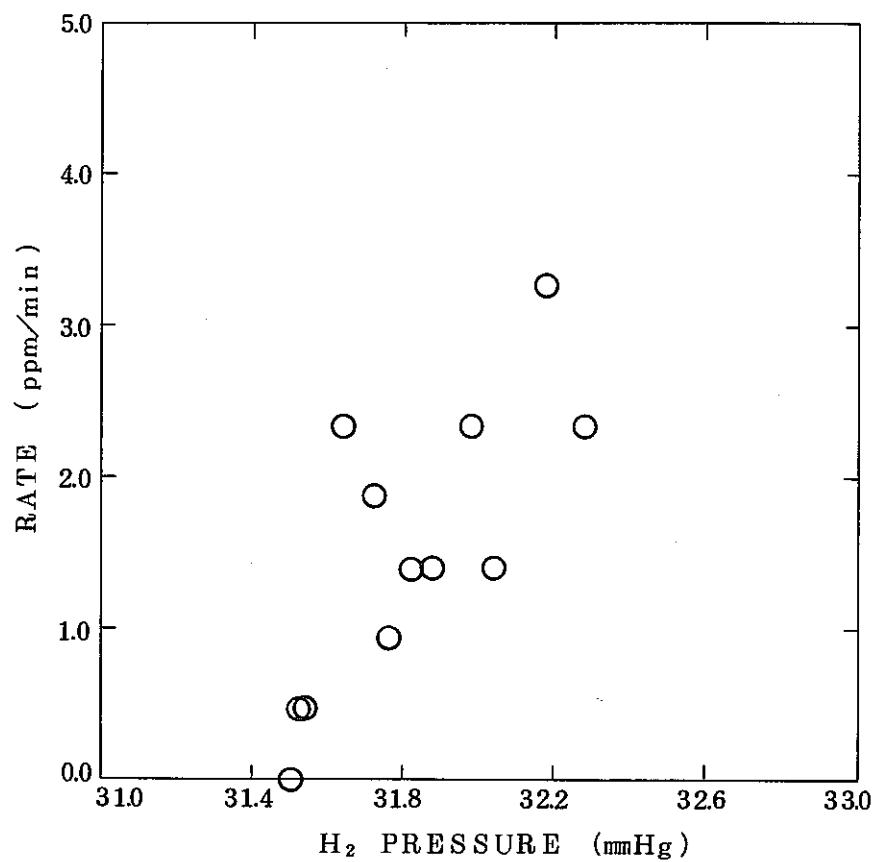


図12 受入れ材の水素吸収速度変化 - 冷間加工材  
(試験番号G361, 温度530℃, 脆化-無し)

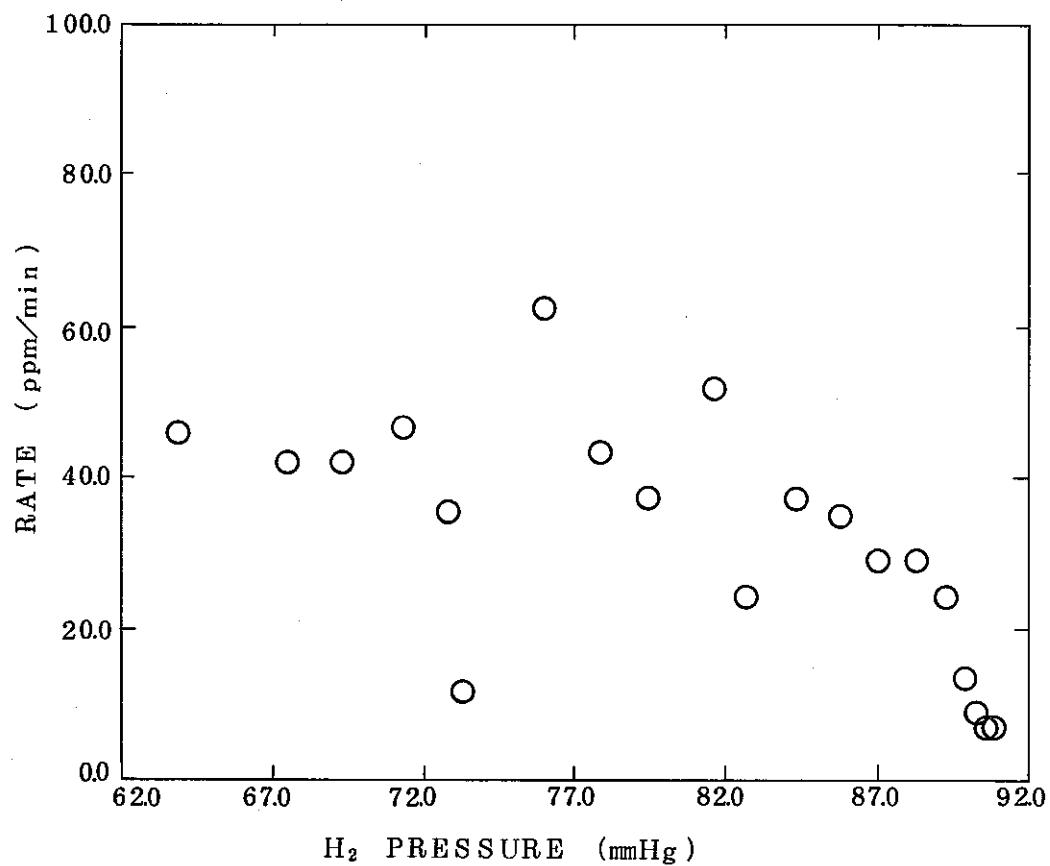


図13. 受入れ材の水素吸収速度変化—冷間加工材  
(試験番号G358, 温度505°C, 脆化—有り)

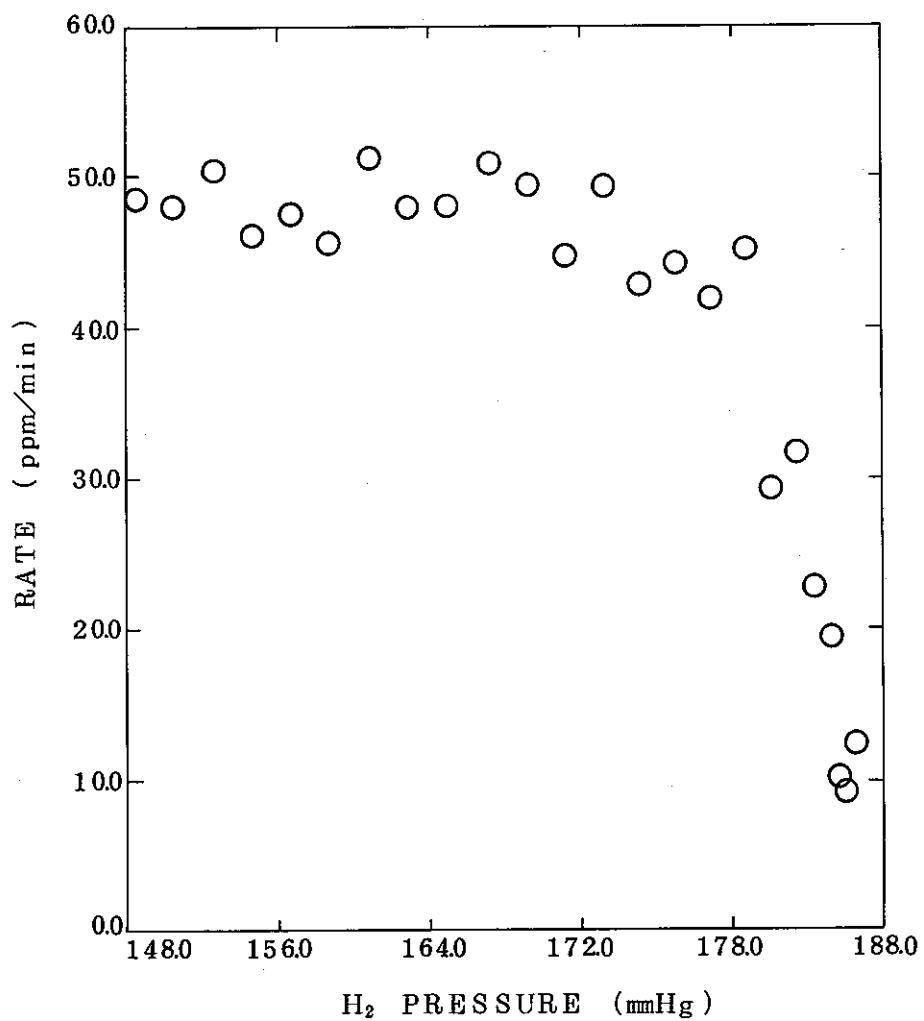
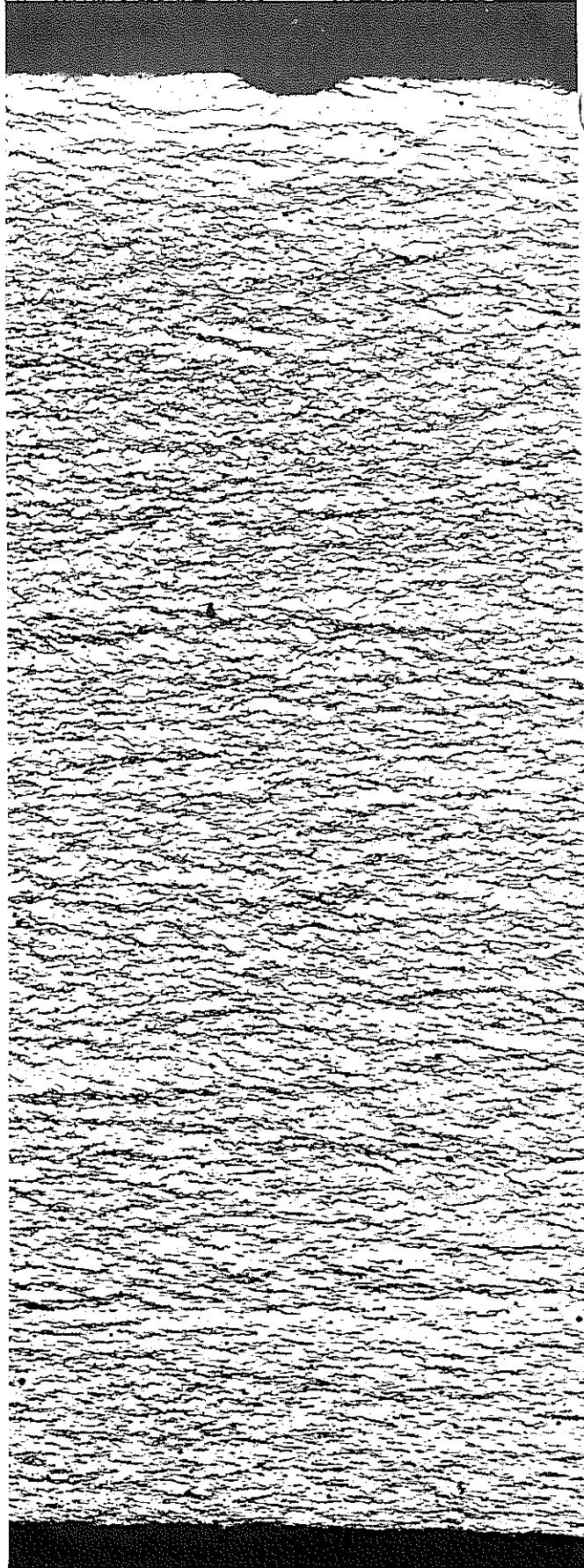


図14. 受入れ材の水素吸収速度変化—冷間加工材  
(試験番号G360, 温度520℃, 脆化ー有り)

PNC SN 84.1-82-5.7

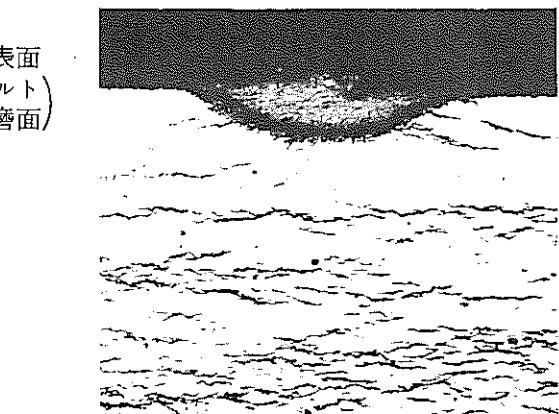


(a)

← 円周方向 →

内表面  
(サンド・ブラスト処理面)

× 50  
(圧力管横断面)

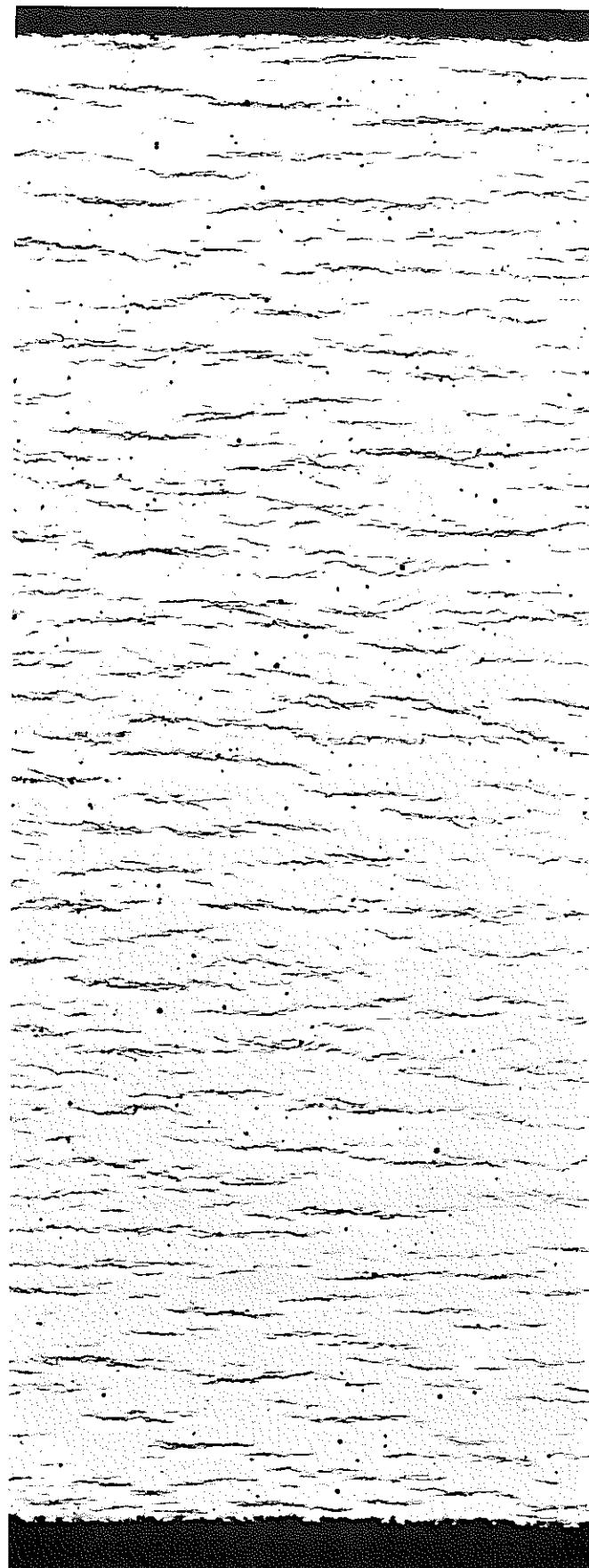


(b)

× 100

写真5 受入れ材試料の水素化物配向 -冷間加工材  
(局部水素脆化 -有り, 試験番号G 358, 圧力管#6711)

PNC SN841-82-57



外表面  
(ベルト研磨面)

×50  
(圧力管横断面)

内表面  
(サンドブラスト処理面)

写真6 受入れ材試料の水素化物配向—冷間加工材

(局部水素脆化一無し  
試験番号G·361, 圧力管#711)

### 3.1.2 酸洗処理試料の試験結果

本試験における酸洗処理試料とは、5% 弗酸と4.5% 硝酸の混合酸液中に約15分間浸漬し、水洗浄後再び15分間同じ酸液に浸漬したものである。その後は、水洗浄、純水浸漬した後大気中で自然乾燥して仕上げた。

表3に酸洗処理試料の水素富化試験結果を示す。結果は400~510°Cでも局部水素脆化の発生はなかった。この結果は序文で述べた酸洗処理材の局部水素脆化発生率50%とは大きく異なった結果である。この考察については補足試験結果3.2.2で述べる。

水素吸収速度の減少は、受入れ材試料の局部水素脆化を起さない場合より更に急激に低下していた。これは酸洗処理試料の表面被膜が受入れ材試料表面に比べ、はるかに水素を通し難いためであると考えられる。図15は本酸洗処理試料の水素富化試験において、最も初期水素吸収速度の速い場合の例であるが、水素圧力189mmHgにおいても初期水素吸収速度は12.55ppm/minであり、さらに水素富化開始後約15分経過した付近から急速に水素吸収しなくなった。

また、水素化物観察結果を写真7に示す。写真より水素化物の分布は受入れ材試料とは明らかに異なっており、本酸洗処理試料では試料内外表面付近共に均一に析出していた。これは水素吸収速度が遅いためである。従って酸洗処理材は、水素圧力が高い場合でも水素の均一な吸収には有効であるということが明らかとなった。

表3 酸洗処理試料の水素富化試験結果(熱処理材)

試験温度 (°C)	初期水素圧力 (mmHg)	局部脆化発生の有無	水素吸収速度 (ppm/min)	試験時間 (min)	試験番号
400	124	無し	0.38~1.11	170	G076
450	126	"	0~1.91	150	G078
458	117	"	0.08~2.97	141	G016
463	124	"	0.44~1.38	74	G035
500	165	"	1.02~1.45	240	G010
500	189	"	0~12.55	120	G353
510	※100→158	"	0.58~3.23	271	G014
510	119	"	0.05~2.39	120	G015

※試験途中で水素圧力を上げた。

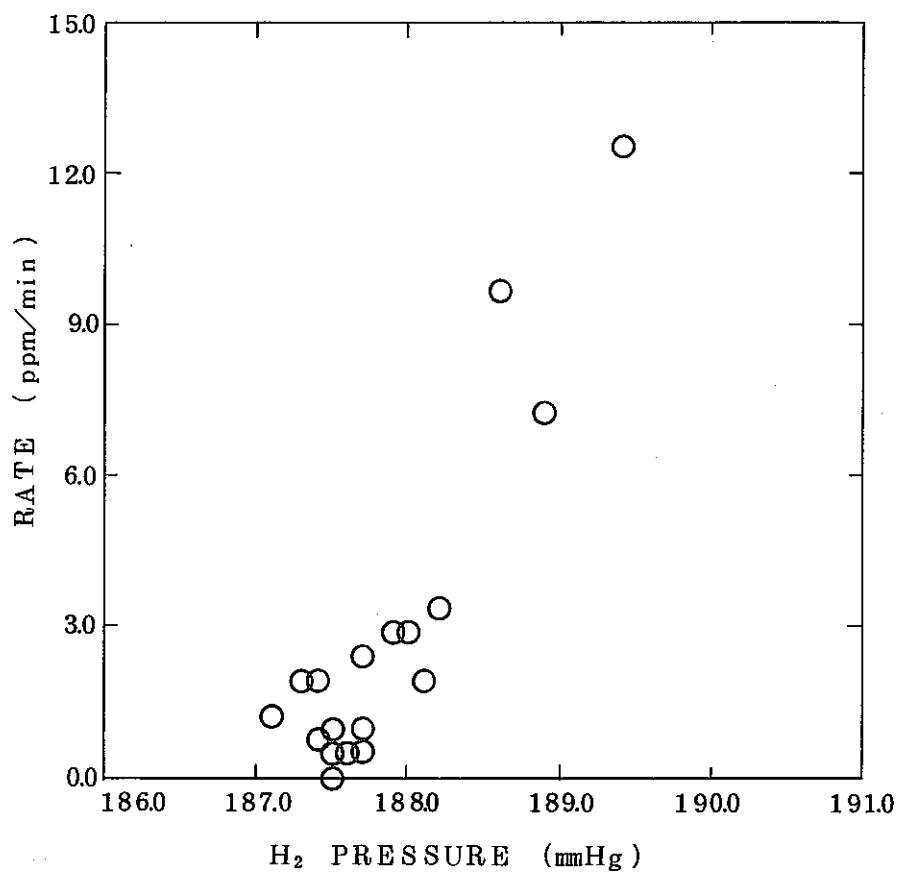


図15. 酸洗処理試料の水素吸収速度変化—熱処理材  
(試験番号G 353, 温度 500°C, 脆化—無し)

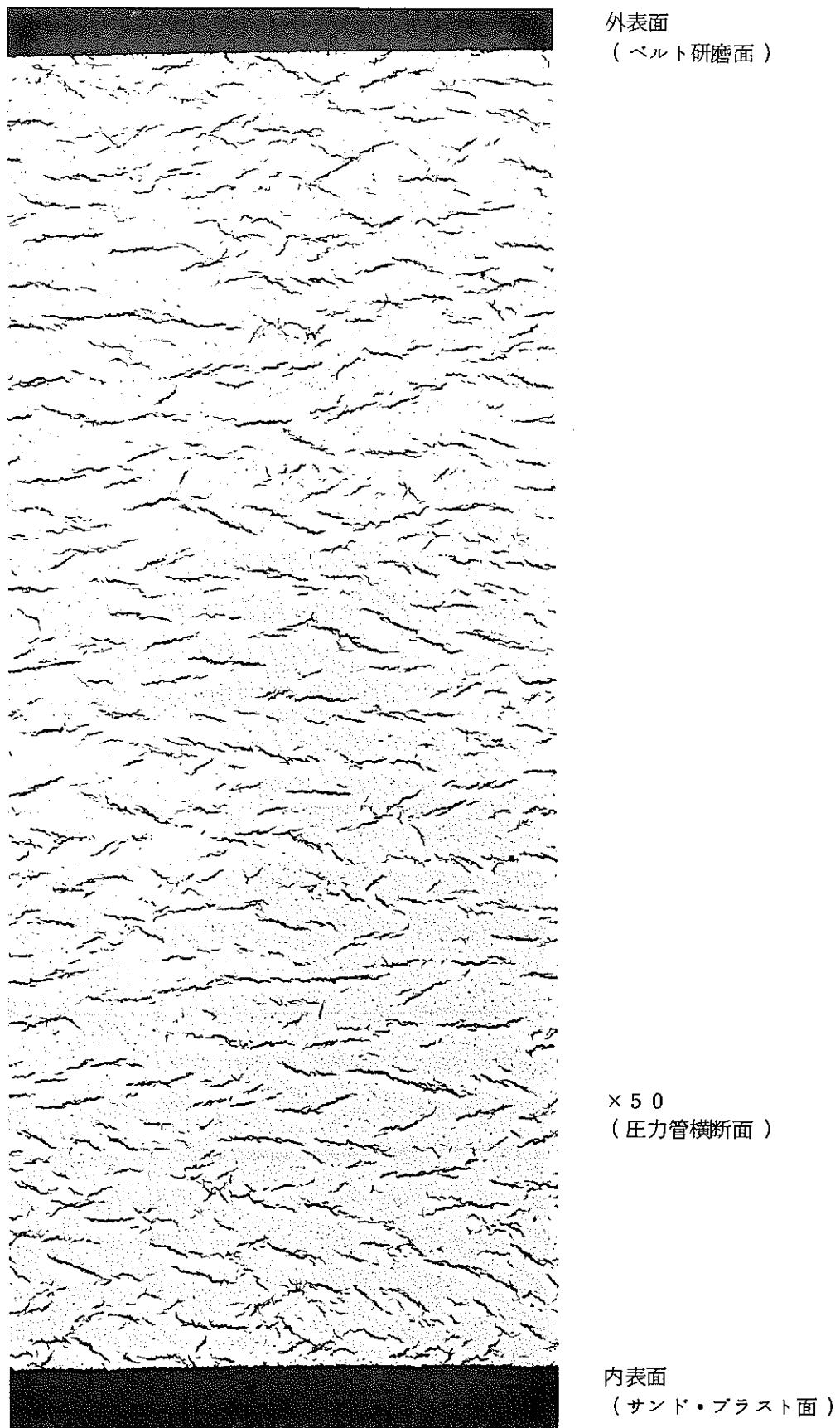


写真7 酸洗処理試料の水素化物配向（局部水素脆化一無し）

（試験番号G 353, 圧力管#45）

### 3.1.3 サンド・ブラスト処理試料の試験結果

サンド・ブラスト処理試料は、受入れ材試料をアセトンで脱脂洗浄後、約180メッシュのシリコンカーバイド粒子を2~3kg/cm<sup>2</sup>の圧力で吹き付けることによって調製した。サンド・ブラスト処理後は、水洗浄して大気中で自然乾燥させた。

サンド・ブラスト処理試料の水素富化試験結果を表4に示す。本試験結果は、受入れ材試料や酸洗処理試料の結果とは大きく異なっていた。例えば温度300°C、水素圧力7mmHgで試験した場合、水素吸収速度は1.6ppm/minから始まり、試験時間の経過と共に徐々に減少して来た。しかし、水素圧力を上げると再び1.6ppm/min以上の速度で水素吸収した。この際、局部水素脆化は発生しなかった。この傾向は、温度400°Cでも同様であり、温度の上昇によって水素吸収速度は速くなっているが局部水素脆化の発生はなかった。

また、温度500°Cの試験では、試験途中で水素圧力を4.6~20.4mmHgに上げて合計で約27時間もの試験を行なっても、局部水素脆化を起こすことなく水素吸収が行なわれた。この試験条件は図2の説明で述べたように、受入れ材試料の場合には局部水素脆化を起こしやすい条件であった。また、20ppm/minを越える水素吸収速度でも局部水素脆化を起こさないということは、明らかに受入れ材や酸洗処理材の水素吸収と傾向の違うことを示している。しかし、この場合写真8に示すように水素吸収表面付近にはかなり厚い水素化物の堆積層が生成していた。これは写真3で説明した受入れ材試料のサンド・ブラスト処理面（試料内表面）と同様の結果である。これはサンド・ブラスト処理材は水素吸収しやすい表面状態であるため、試料内の水素拡散速度以上の速さで水素を吸収する。このため拡散しきれない水素が水素化物として試料表面付近に堆積することによってできるものと考えられる。

次にサンド・ブラスト処理試料で水素化物堆積層の発生しない例を写真9に示す。この試料は温度500°C、初期水素圧力19mmHg、水素吸収速度1.9ppm/minで富化したものである。写真8に示す試料の試験条件と比較すると、初期水素圧力は16mmHgに対して19mmHgでいくぶん高いものの試験温度が500°Cであるために水素の拡散が非常に速く水素化物の堆積は起こらなかつるものと考えられる。また、写真4の場合は、試験温度495°Cで写真9の場合とほぼ同じであるが、水素吸収速度および初期水素圧力は写真4の方が非常に高いために水素化物堆積層が発生したものと思われる。従って、水素拡散速度を上回らない速さで水素を吸収するように試験条件を調整すれば、水素化物堆積層の発生を防止できることが明らかとなった。

図16には温度400°Cにおける水素吸収傾向を示す。サンド・ブラスト処理試料の場合水素吸収速度が非常に速いため、図に示すように水素圧力を低圧側から高圧側へ徐々に上げて行く方法を用いて水素富化した。これは前述したようにサンド・ブラスト処理試料

は、200mmHg を越える高水素圧力でも局部水素脆化を起こすことなく水素を吸収するが、水素吸収表面付近に水素化物推積層を作りやすいために、少量づつ水素を吸収させる必要があるためである。図中の黒丸印は各サイクルの初期水素圧力であり、白丸印は、その後の水素圧力と水素吸収速度の関係を示したものである。図より明らかのように水素吸収が進むにつれて初期水素圧力を徐々に高くしても水素吸収速度は逆に減少してきた。しかし、各サイクルにおける水素吸収速度の鈍化傾向は小さくなっていた。また、図はどの初期水素圧力の水素吸収でも、各サイクルの終期には水素吸収速度がゼロに近づく傾向にあることを示した。

図17は、水素富化時間と水素吸収量の関係を示したものである。図より各サイクルにおける水素吸収量の鈍化傾向が明らかである。この鈍化傾向の原因としては、水素吸収が進むにつれて水素吸収表面付近に推積する水素化物の量が多くなり、徐々に水素吸収し難くなるため。あるいは、試験時間が長くなるにつれて、試料表面が徐々に酸化膜で覆われてくるため等が考えられる。

表4. サンド・ブラスト処理試料の水素富化試験結果(熱処理材)

試験温度 (°C)	初期水素圧力 (mmHg)	局部脆化発生の有無	水素吸収速度 (ppm/min)	試験時間 (min)	試験番号
300	7 → 29	無し	0.87~2.25	175	G001
350	10 → 33	"	0.51~7.79	246	G002
400	6 → 16	"	0.62~16.72	214	G003
450	5 → 24	"	0.49~9.52	453	G004
500	46 → 204	"	0.74~21.63	1645	G011

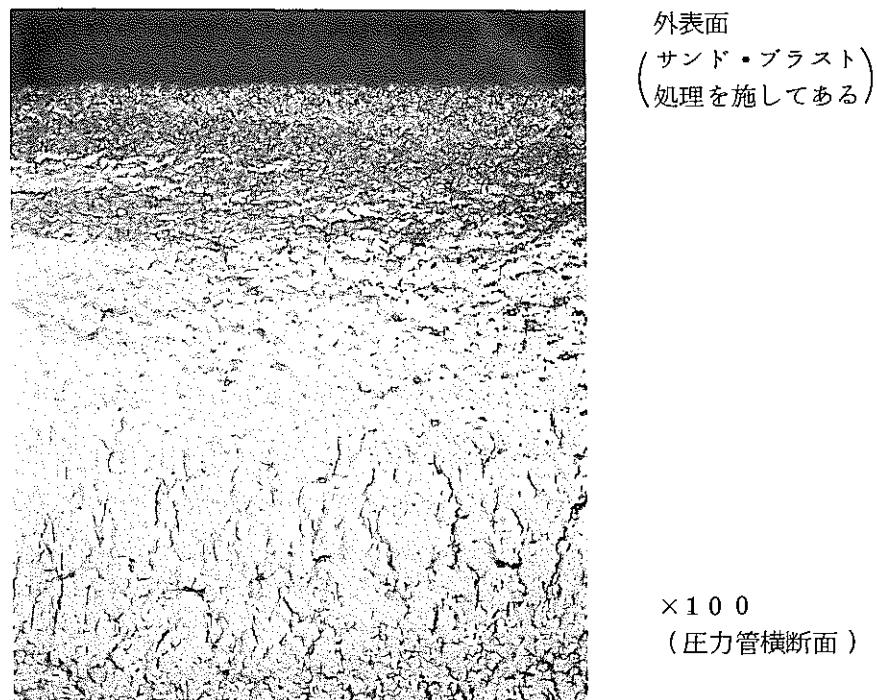


写真8. サンド・ブラスト処理試料の水素化物配向（局部水素脆化—無し）

(水素富化条件：温度400℃，初期水素圧力16mmHg  
水素吸収速度16.7ppm/min，圧力管#845)

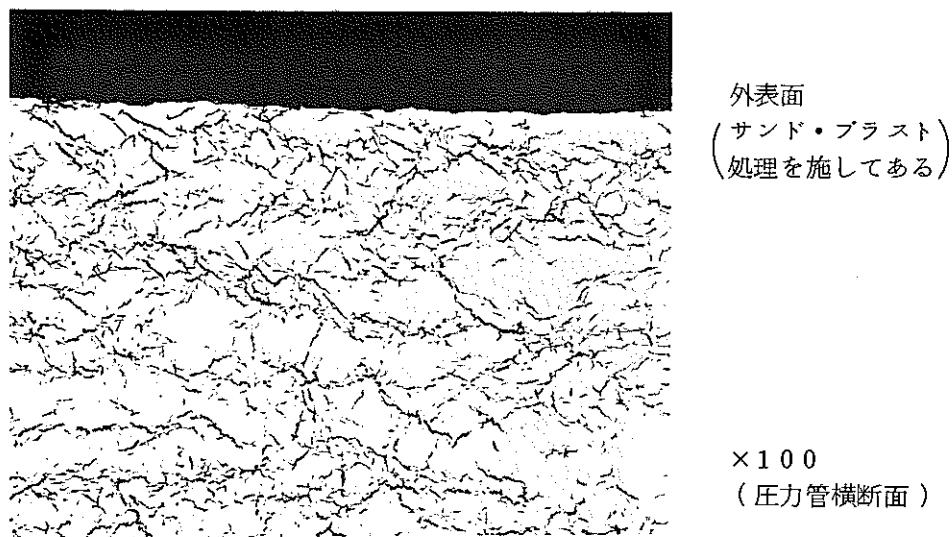


写真9. サンド・ブラスト処理試料の水素化物配向 (局部水素脆化一無し)

(水素富化条件: 試験温度 500°C, 初期水素圧力 19mmHg  
水素吸収速度 1.9 ppm/min, 圧力管 #845)

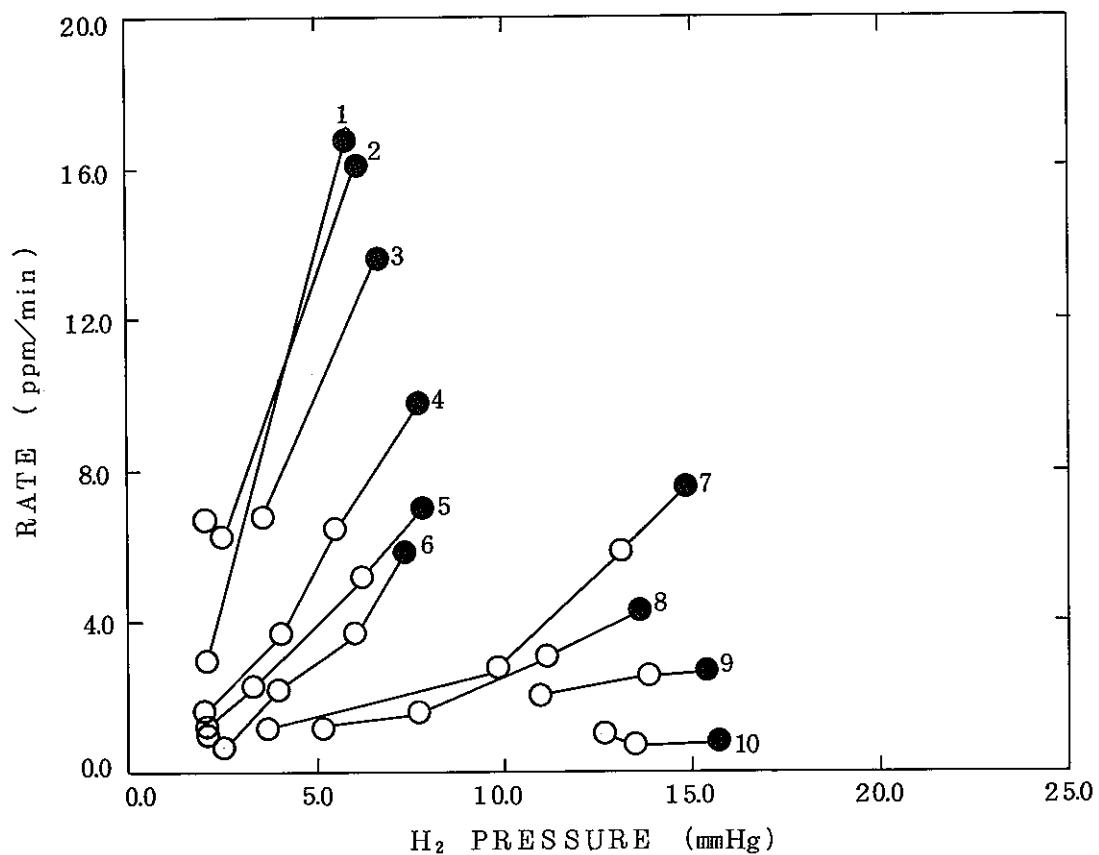


図16. サンド・ブラスト処理材の水素吸収速度変化（試験番号G003）

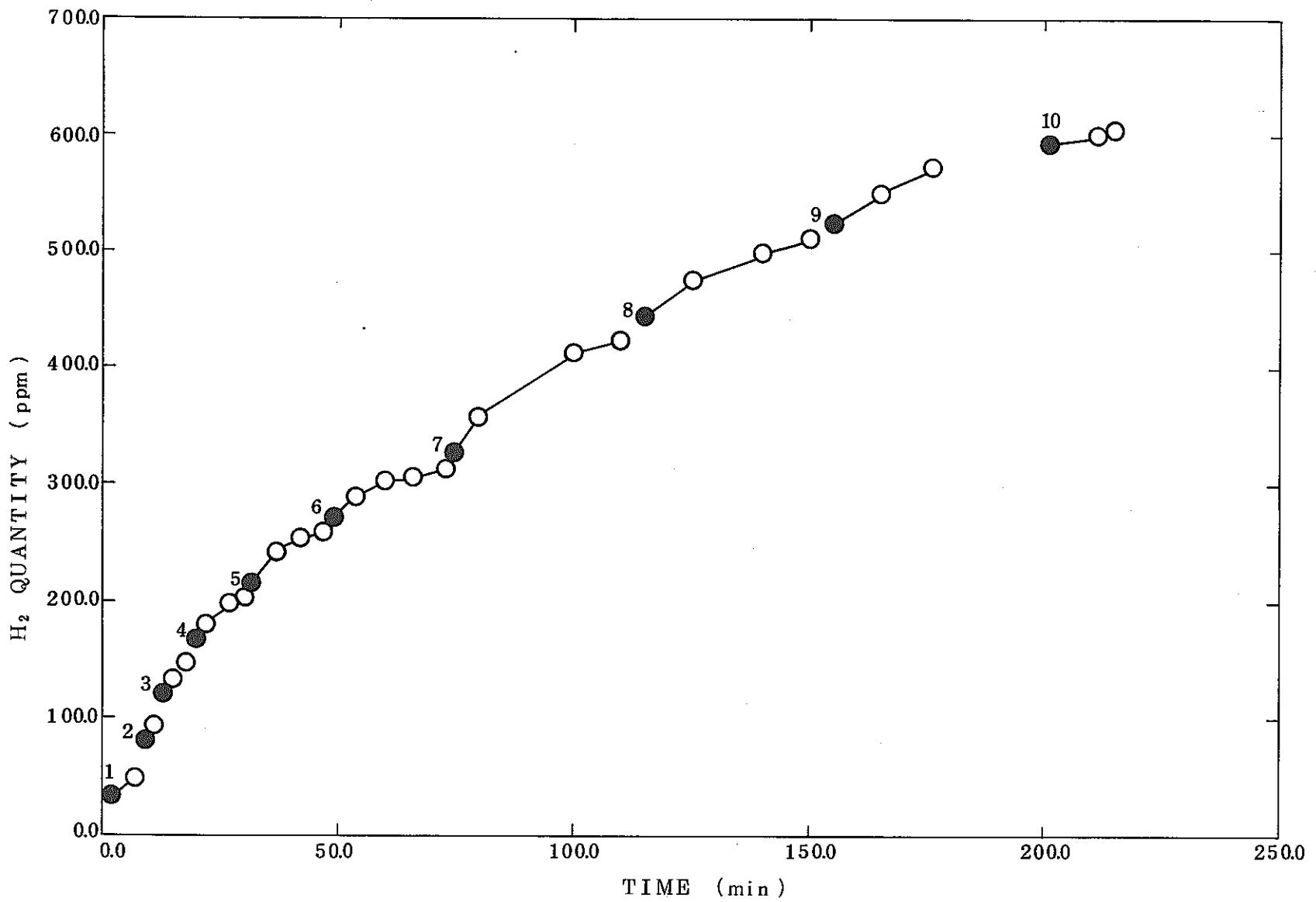


図17. サンド・blast処理材の水素吸収傾向(試験番号G003)

### 3.2 局部水素脆化発生原因についての補足試験結果と考察

3.1.1～3.1.3に示した試験結果から局部水素脆化の発生原因には、試験試料の表面状態が深く影響しているものと考えられる。局部水素脆化発生のメカニズムとしては、試料表面において他の部分よりも水素を吸収しやすい部分が発生し、雰囲気周辺に存在する水素が試料内部への拡散能力とは無関係に、そしてその部分にだけ集中して吸収され、水素吸収部分には、飽和濃度を越えた数パーセントの水素が水素化物として析出し、その部分だけが著しく脆くなるものと考えられる。このような水素を吸収しやすい部分が試験中にどのような原因で発生するかを調べるために以下のような補足試験を実施した。

#### 3.2.1 表面傷の影響

Institutt for Atomenergi (ノルウェー)のL. Lundeの論文<sup>2)</sup>によれば、Teledyne Wah Chang CompanyのE. Baroehは、実験中の試験片に引っかき傷を付けると局部水素脆化が発生したと述べていることから、次の試験を行なった。3.1.2の試験で酸洗処理した試料が局部水素脆化を起こさなかったことから水素富化試験前に酸洗処理試料の表面にヤスリや他の鋭利な物で人工傷を付けて水素富化を実施した。試験条件は温度500°Cで120～130mmHgの水素圧力であったが局部水素脆化は発生せず3.1.2の試験結果と同様な水素吸収傾向を示した。この試験結果についてL. Lundeは、試験前に機械的に付けられた引っかき傷は試料の昇温中に周辺に存在する酸素や水分によってつぶされると報告しているように試験前に付けた傷の表面は空气中で、あるいは昇温中に酸化膜によって覆われてしまうのではないかと考えられる。試験装置能力の関係上、E. Baroehの行なった試験中に試験片表面に傷を付けて水素富化する試験は実施できなかった。

しかし、この傷部からの脆化について、他の目的で行なった試験結果が参考になると思われる所以、以下に記述する。

試験試料は、ATR標準燃料被覆管(Zry-2)で、オートクレーブ処理を施したものである。この試験試料が加熱中に酸化しないようにするため、高真空( $1 \times 10^{-6}$  mmHg以上)に排気できるパイレックスガラス製の小型装置を使って水素富化すると、約90%の試料はスペーサ傷の部分から局部水素脆化が発生した。これは前述した水素を吸収しやすい部分からの水素吸収が進行した結果起ったものと考えられる。この様子を写真10に示す。

次に機械的な引っかき傷とは別な、試料表面被膜の破壊によって局部水素脆化を起したと思われる試験例を次に示す。

この試験は、本来曲げ応力を負荷して応力集中した部分からの局部水素脆化について試験しようと始めたものであったが、応力は加熱によって、ほとんど解放されてしまい、本来の目的である応力集中状態における水素富化試験の意味をなさなくなってしまった。しかし、写真11に示した曲げ応力を負荷するための治具と試験試料との接点から、しばしば局部水素脆化が発生した。即ち、応力は3点曲げで負荷したのであるが局部水素脆化は、

治具と試験試料が接触した両脇の2点や中央の1点から多発していた。また治具との接点数を少なくするために、写真12に示した2点保持の応力負荷治具を用いて試験したが、この治具にセットするまでに前記の3点曲げによる応力負荷治具を用いたので、局部水素脆化はやはり前記と同様の部分に発生したもののが多かった。この局部水素脆化と治具接点が一致した理由は、試験試料への治具締め付けによって試料表面の被膜が破壊され、水素の吸収しやすい欠陥部分を作ったためとも考えられる。写真13に治具接点からの局部水素脆化例を示す。また、写真14には試験試料外表面（ベルト研磨面）にヤスリで傷を付けた試料の走査型電子顕微鏡表面観察写真を示す。同様に写真15には引っかき傷を付けた試料の表面を示し、写真16には応力負荷治具による圧痕部分を示す。また、写真17には応力負荷治具による圧痕部分から局部水素脆化を起こした例を示す。写真よりヤスリ傷や引っかき傷と応力負荷治具による圧痕とは明らかな違いのあることが判かる。しかし、同じ試験条件で試験したにもかかわらず、前述したヤスリ傷の場合と応力負荷治具で圧痕を付けた場合とで結果が異なる詳細原因については不明である。

### 3.2.2 弗素の影響

酸洗処理試料の局部水素脆化発生メカニズムの説明として先に述べたL.Lundeは、また次のような報告を行なっている。『ジルカロイ-2被覆管の表面に弗化物を1滴、滴下して試料表面を汚染した後に水素富化すると、弗化物で汚染した縁の部分はその濃度が高く、水素吸収速度は急速でありsun-burstが発生する。中程度の弗化物の量によって生じた酸化被膜は水素吸収を防げる。正常な酸洗後における試料表面上の平均的な弗化物の量は $0.3 \sim 0.5 \mu\text{g F/cm}^2$ であるが、例えば試料表面上のエッチピット等では局部的に濃度は高くなり、そこが局部水素脆化の核形成点として作用するであろう。』

序文で述べたように、従来の水素富化方法であるところの最大長さ1000mmの実寸外径圧力管を酸洗処理して水素富化した場合には局部水素脆化が多く発生し、同様の圧力管から小型試験片を切り出し酸洗処理した後に試験を行なった本試験では3.1.2に示したように局部水素脆化は起らなかった。この違いは前者の試験装置と後者の試験装置が異なることによる試験条件のわずかな違いによるものとも考えられるが、その他に試料の大きさが違うことによるL.Lundeの言う酸洗方法の良・否に起因している可能性があると考えて次の試験を実施した。

3.1.2で述べた方法で酸洗処理後、その酸洗に用いた酸洗液をその試験試料表面に1～2滴故意に滴下して局部的に汚染した。滴下した酸洗液は試料表面上で自然乾燥するまで放置した。この酸洗むらのある試験試料を3.1.1の試験結果から十分に局部水素脆化を起こし得る温度と水素圧力で水素富化したが局部水素脆化の発生は起ららず、L.Lundeの述べたことは確められなかった。この原因については不明である。

写真18は、4%弗酸+40%硝酸液に5分間浸漬した酸洗処理試料の走査型電子顕微鏡表面観察結果である。写真より試料表面には深いピット状のものが多数見られた。これ

は写真19に示す受入れ材試料表面に見られるようなベルト研磨後の比較的深い溝の跡が残っているものと考えられる。このピット状のものが直接局部水素脆化の核となる可能性もあるが、あるいは、先のL.Lundeが述べているように弗酸濃度を高めるピットとなり、その濃度の高い弗酸によって酸化被膜に弱い部分が出来て局部水素脆化の核となるのかも知れない。しかし、本試験結果では、先に述べたように酸洗処理試料の局部水素脆化は起らなかった。

### 3.2.3 加熱の影響

局部水素脆化の核発生原因のひとつとして試料の加熱による影響について検討を行なった。

3.1.1で述べた受入れ材試料(熱処理材)の局部水素脆化は、510°C付近を境にしてそれ以上の温度では発生しなくなつたことから、495°Cと515°C真空加熱処理後の試料表面観察を行なつた。しかし、写真20と写真21(a)に示すように走査型電子顕微鏡観察による比較では両者の間に顕著な差は見られなかつた。これらの試料表面は写真19に示す受入れ材試料表面とほぼ変わることろがないように思われる。但し写真21(b)および(c)に示す515°C真空加熱処理表面には、表面被膜の一部が剥離して被膜の内側が露出しているかに見える部分がある。この露出部分は515°Cの加熱によって出来たものであるか否かは不明であるが、もし510°C以下で出来たものであるとすれば写真22に示す試料表面被膜を剥離しながら進行しているように見える局部水素脆化からすると、この部分が局部水素脆化の核に成り得るとも考えられる。但し、この露出部分は510°C以上に加熱を続けた場合には、その加熱による酸化被膜等で再び覆われてしまい露出部、すなわち核は存在しなくなるという裏付けが必要である。

試料加熱中における試料表面の酸化が局部水素脆化の核形成に寄与するか否かについては不明であるが、大気中で600°Cに加熱した受入れ材試料表面観察結果を写真23に示す。写真より明らかのように、この加熱によってベルト研磨方向(円周方向)や軸方向に比較的大きな割れが発生していた。このような割れが真空中510°C以下の加熱で発生するするとすれば、これが局部水素脆化の核に十分成り得ると思われるが、510°C以上の場合については、局部水素脆化を起していないのでこれだけでは説明できない。

### 3.2.4 サンド・プラストの影響

局部水素脆化に対するサンド・プラスト処理表面の有効性は写真24からも明らかである。即ち、受入れ材試料表面の一部にサンド・プラスト処理を施した。この試料を3.1.1の試験結果より、十分に局部水素脆化を起こし得る試験条件(温度462°C、初期水素圧力125mmHg)で水素富化すると、写真24に示すようにサンド・プラスト処理部分を残してベルト研磨面が水素脆化し、その部分が広がる傾向を示した。受入れ材試料の局部水素脆化は、写真22および写真25からも明らかなように水素脆化開始点から、表面の

被膜を剥離しながら試料表面を這うように進行しているように見える。従って、サンド・プラスト処理表面は新生面を全面に渡って露出し、受入れ材試料のように局部的に水素吸収しやすい部分を作るのではなく、試料全面が水素吸収しやすい表面になったものと考えられる。写真26にサンド・プラスト処理表面の観察写真を、また、写真27には激しい水素脆化でもサンド・プラスト処理面が剥離せずに残っている例を示す。

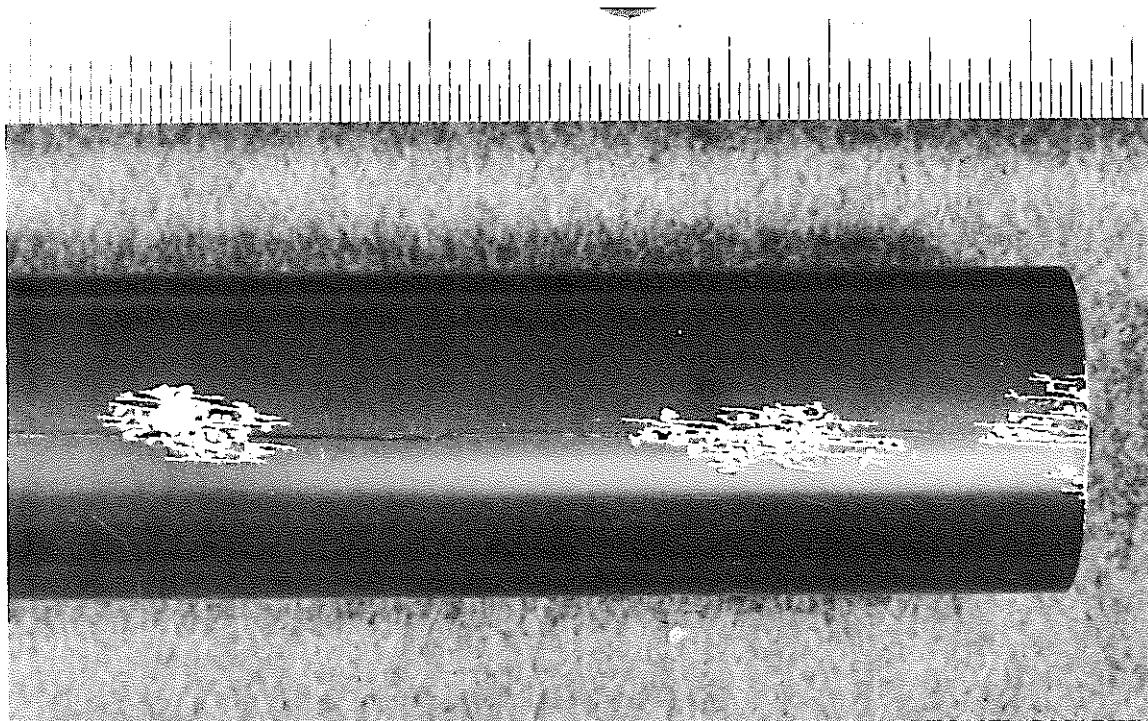


写真 10 ATR 燃料被覆管の水素富化試験試料

(スペーサ傷部から局部水素脆化を起した例)  
（温度 400°C, 初期水素圧力 15 mmHg）

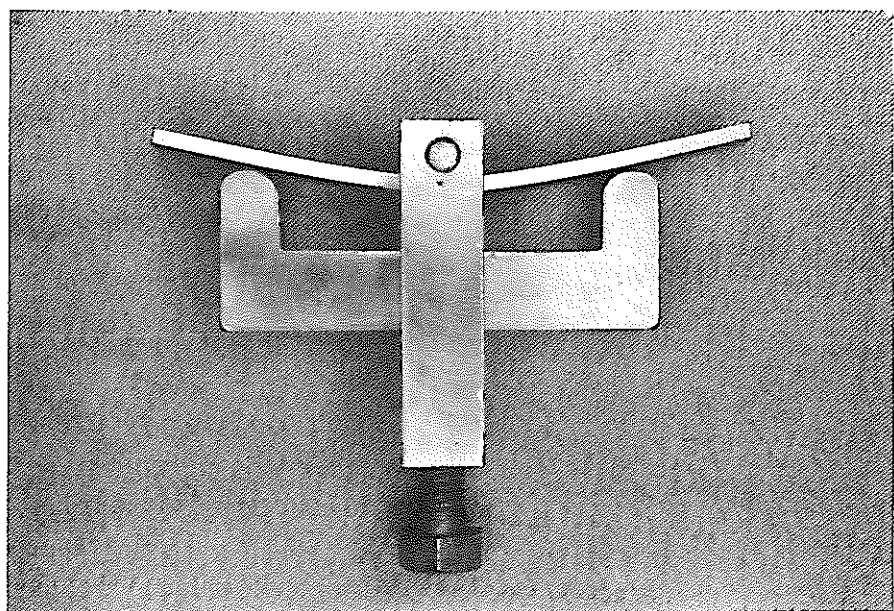


写真 11 3点曲げ応力負荷治具

(材質: ステンレス鋼)

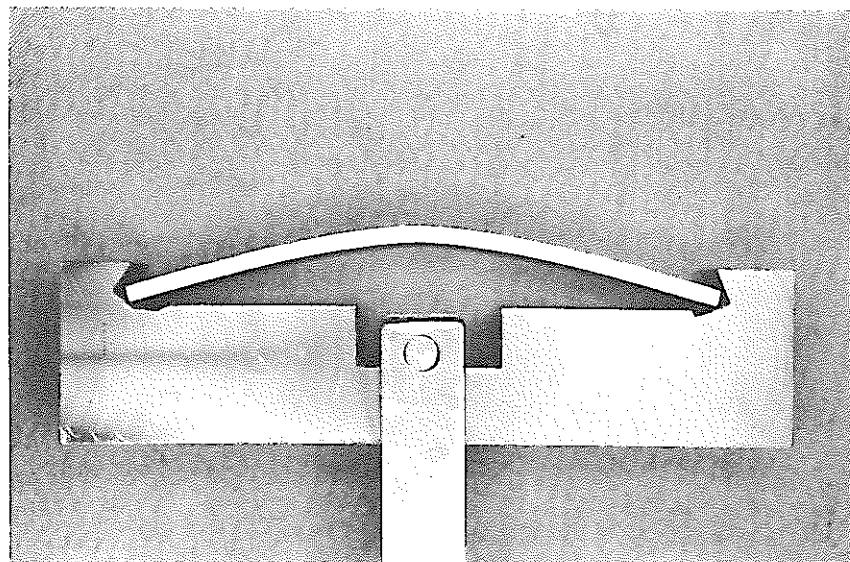


写真12 2点保持応力負荷治具  
(材質: ステンレス鋼)

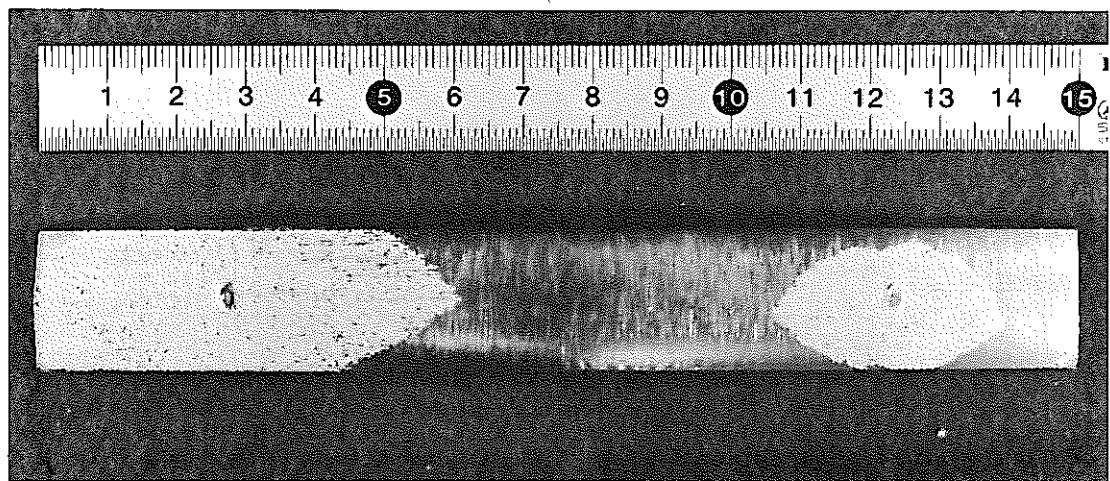


写真13 ATR圧力管曲げ応力負荷試料の水素富化試験後試料  
(治具接点部分から局部水素脆化を起した例)  
(温度 500°C, 初期水素圧力 129mmHg)

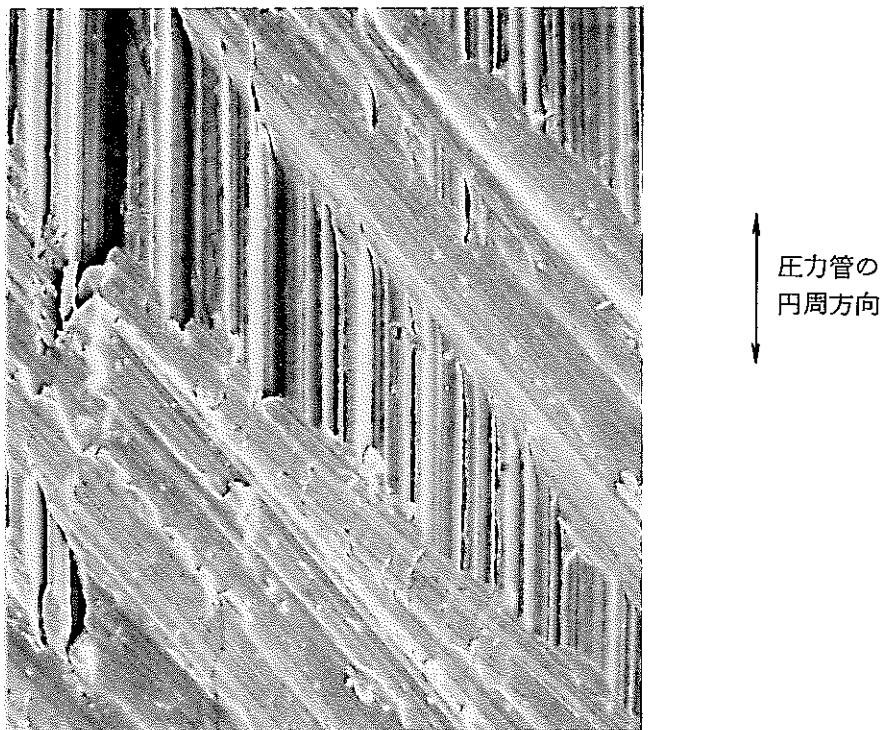


写真14 ヤスリ傷を付けた受入れ材試料の表面  
( $\times 300$ )

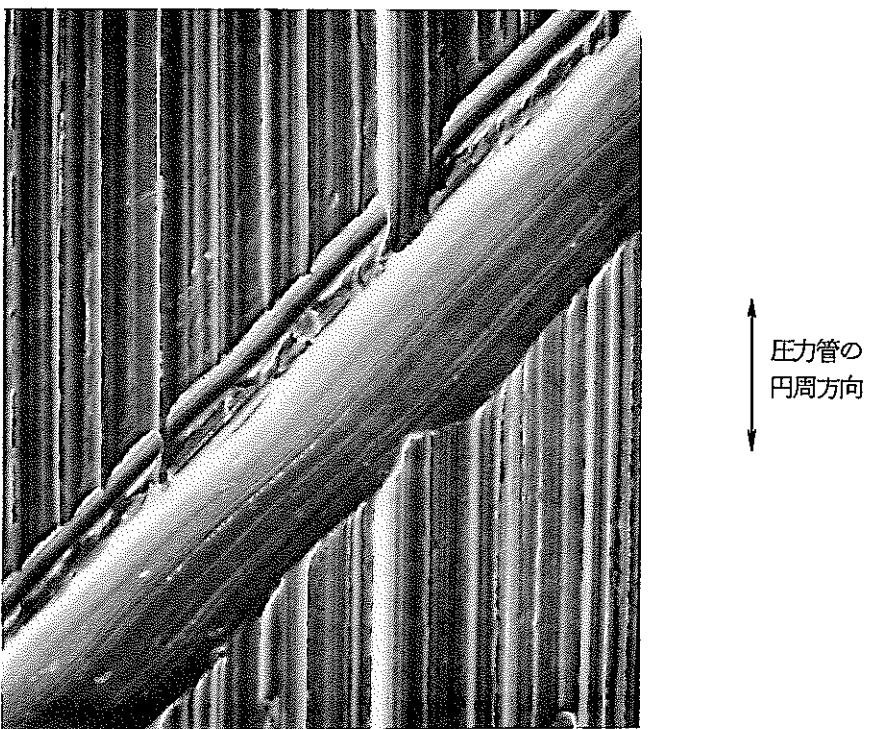


写真15 罫書き針で引っかき傷を付けた  
受入れ材試料の表面 ( $\times 300$ )

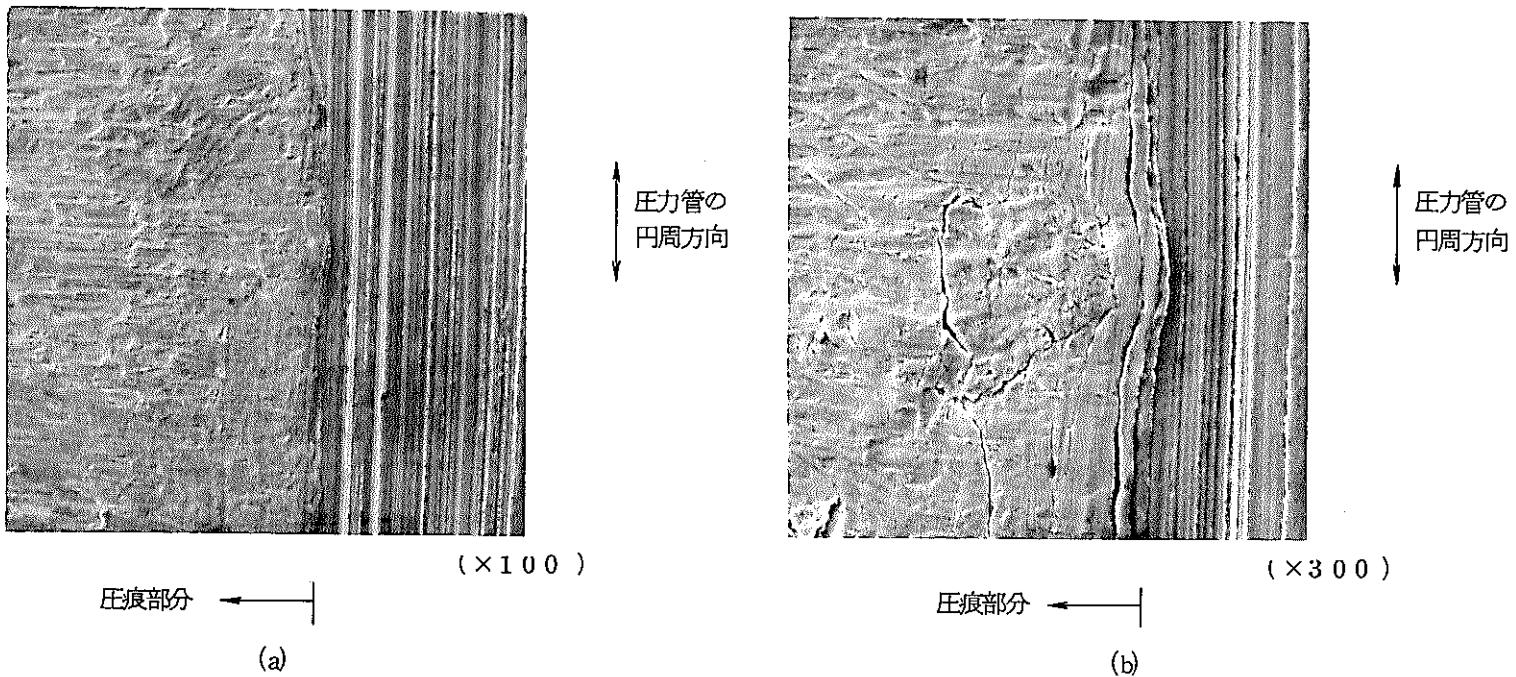
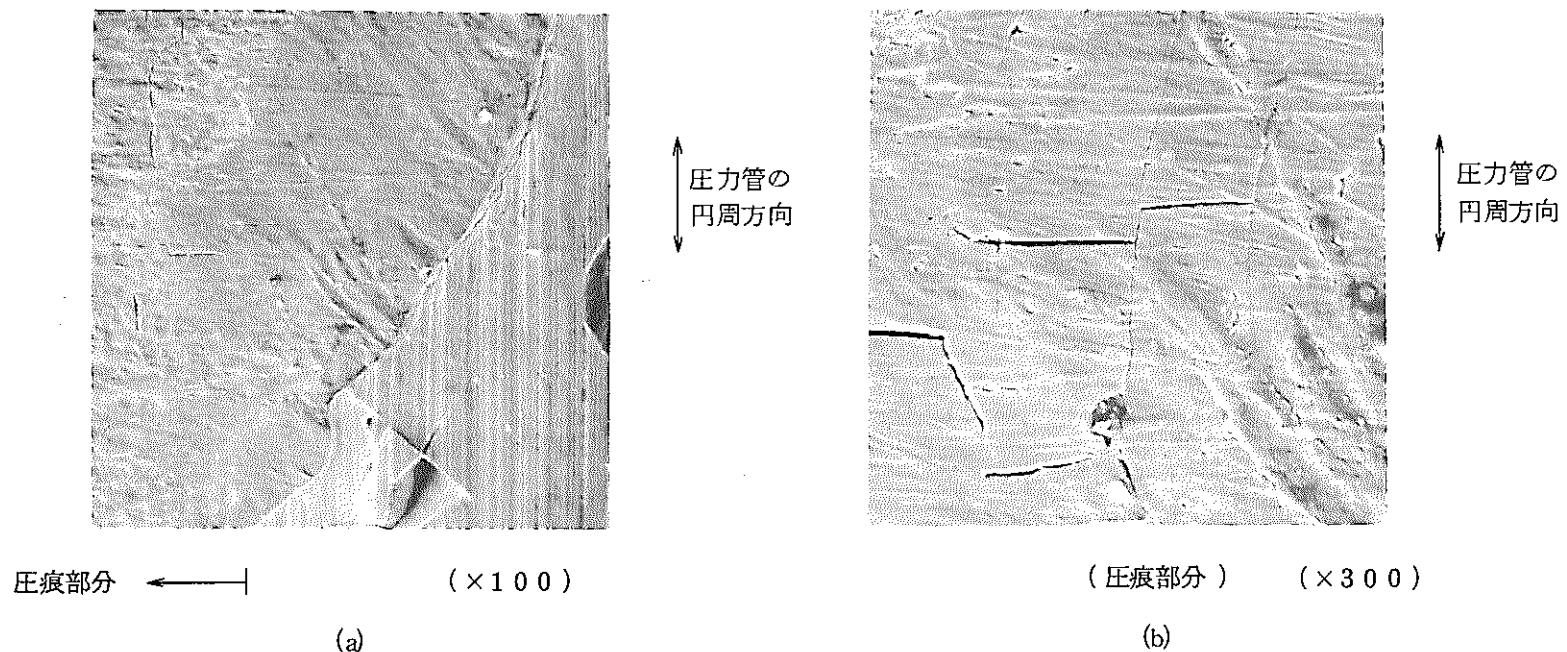
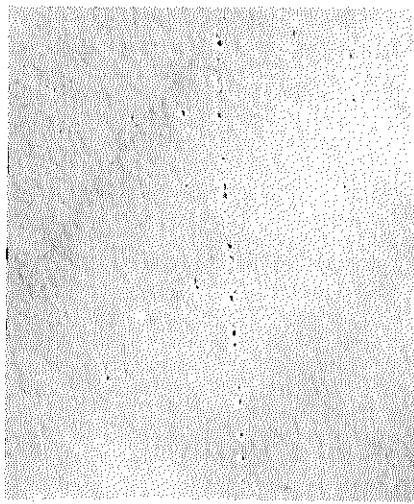


写真16 受入れ材試料の曲げ応力負荷治具による圧痕  
(圧力管M.845)





(a) ( $\times 200$ )



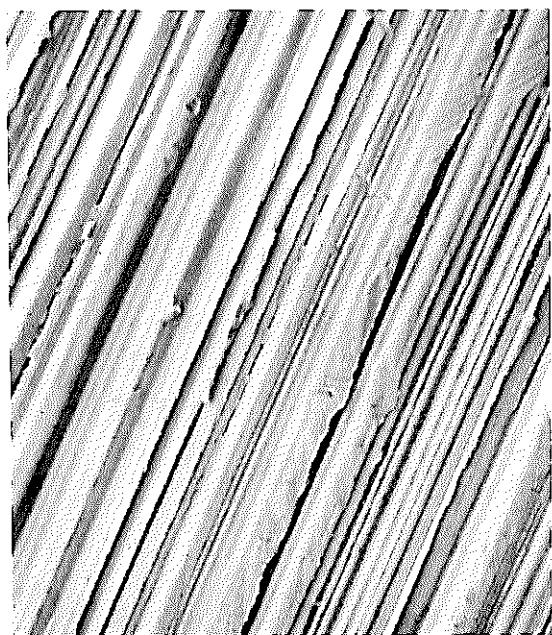
(b) ( $\times 600$ )



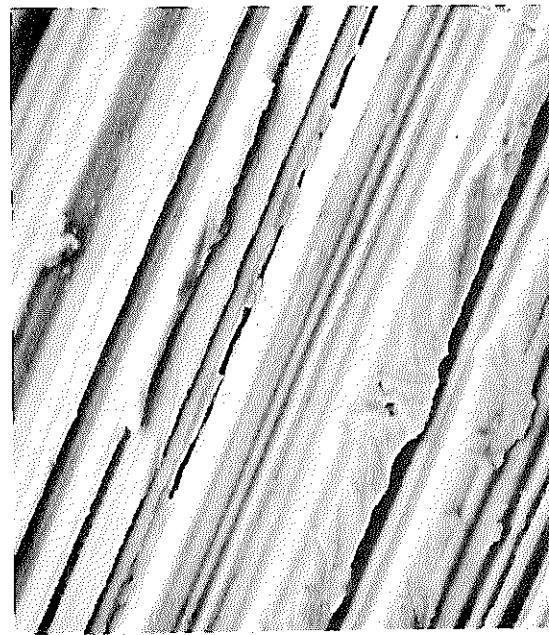
(c) ( $\times 1500$ )

← 軸方向  
↓ 周方向

写真18. 酸洗処理表面(圧力管#6.45)  
(4% フロ酸 + 40% 硝酸液に5分間浸漬)



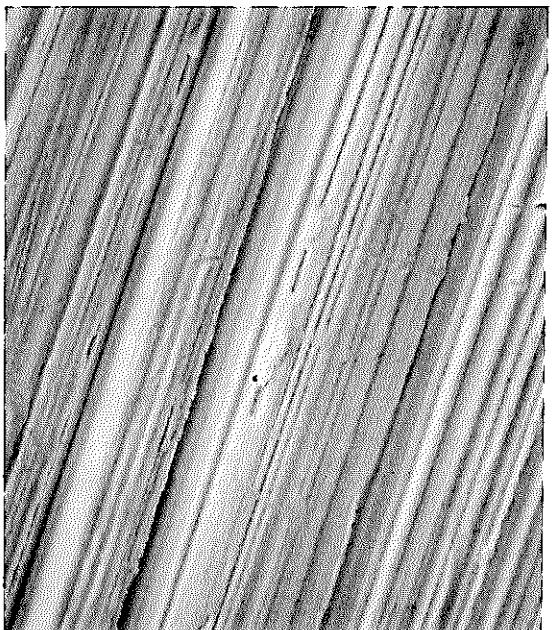
(a) ( $\times 300$ )



(b) ( $\times 600$ )



写真19 受入れ材試料表面(圧力管M.4.5)



(a) ( $\times 300$ )



(b) ( $\times 1000$ )

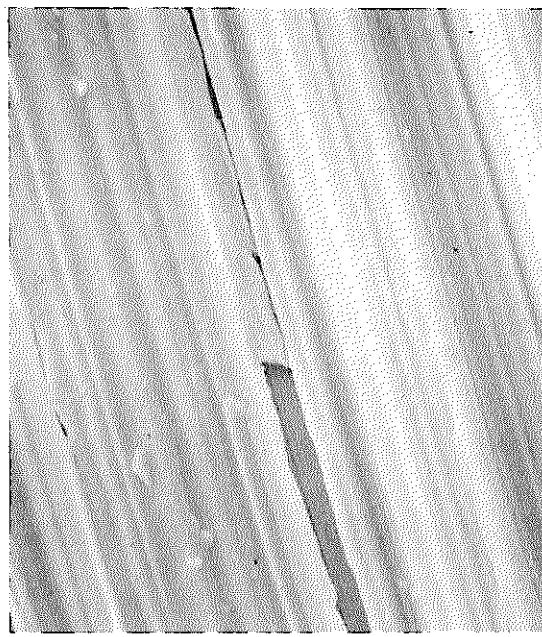


写真20 受入れ材試料 495°C, 2.5時間真空加熱後表面  
(圧力管 #45)

- 5 0 -



(a) ( $\times 200$ )



(b) ( $\times 1000$ )



(c) ( $\times 3000$ )

軸方向  
円周方向

写真 2 1 受入れ材試料 5 1 5 ℃, 2.5 時間真空加熱後表面  
(圧力管 #6.45)

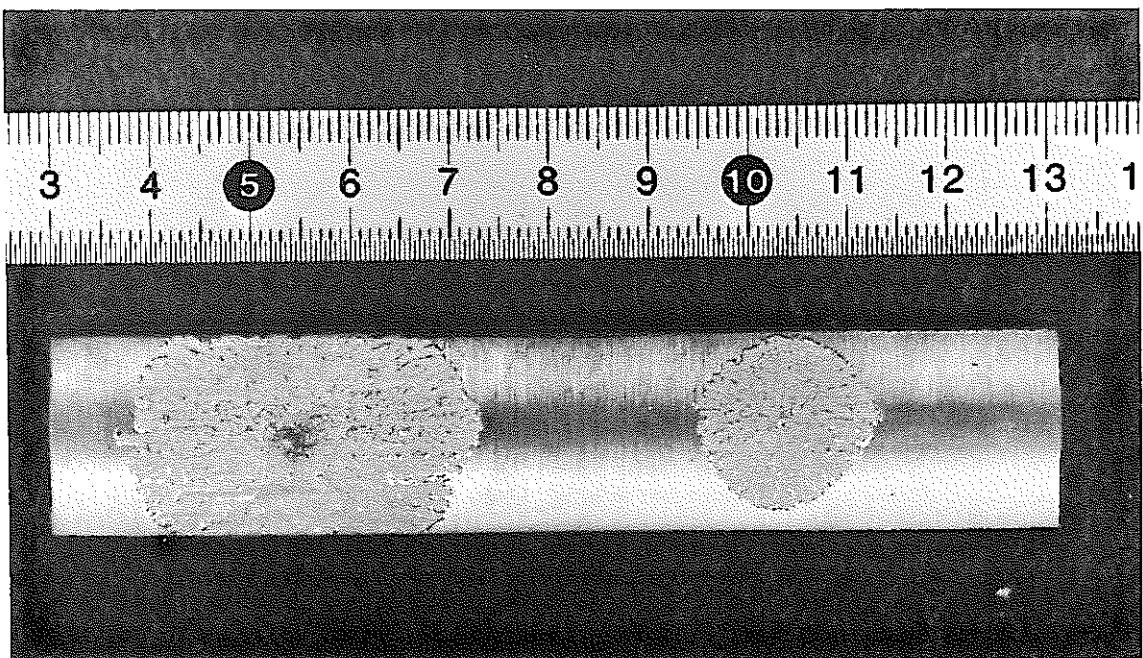
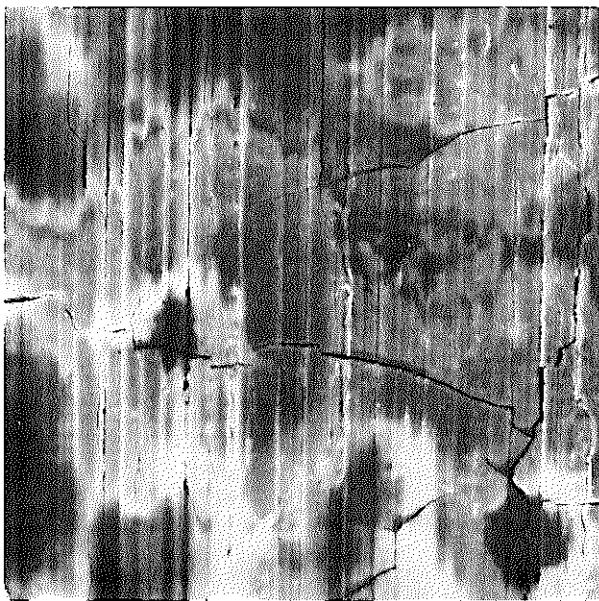


写真22 受入れ材試料外表面からの局部水素脆化例

( 試験条件 : 試験温度 510°C , 初期水素圧力 129mmHg )  
試験時間 40分 , 圧力管 #845



(a) ( $\times 300$ )



(b) ( $\times 1000$ )

← 壓力管軸方向  
↓ 材周方向

写真23 受入れ材試料 600°C, 2時間大気中加熱処理後表面  
(圧力管M845)

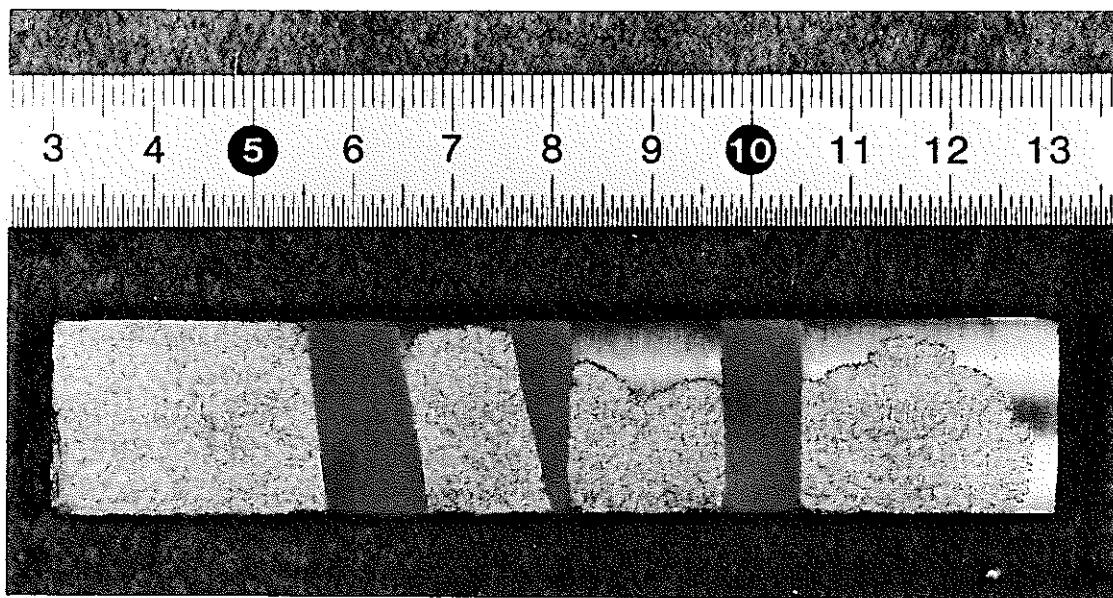


写真 24 一部分にサンド・プラス処理を施した受入れ材試料  
の局部水素脆化試料（黒い部分がプラス部）

（試験条件：試験温度 460 ℃，初期水素圧力 125 mmHg  
試験時間 46 分，圧力管 #845）

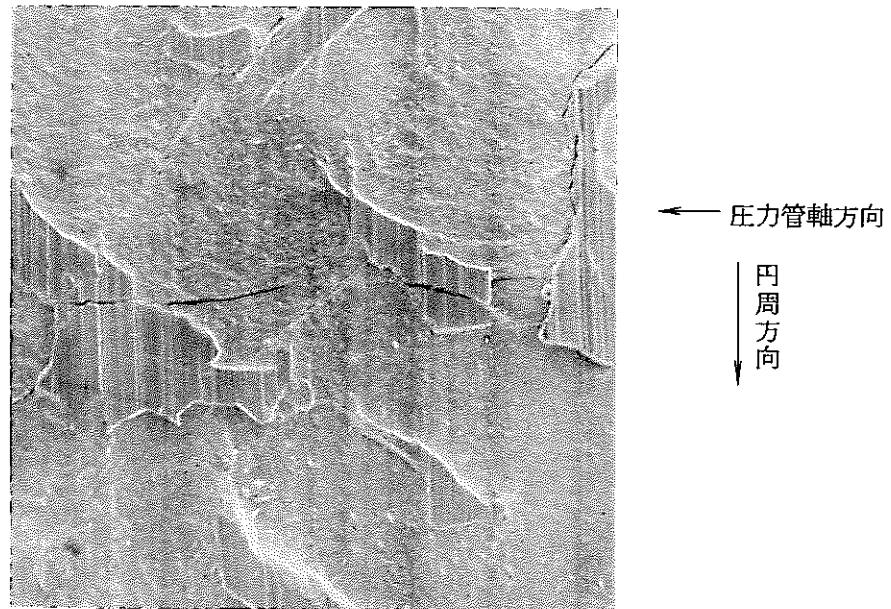
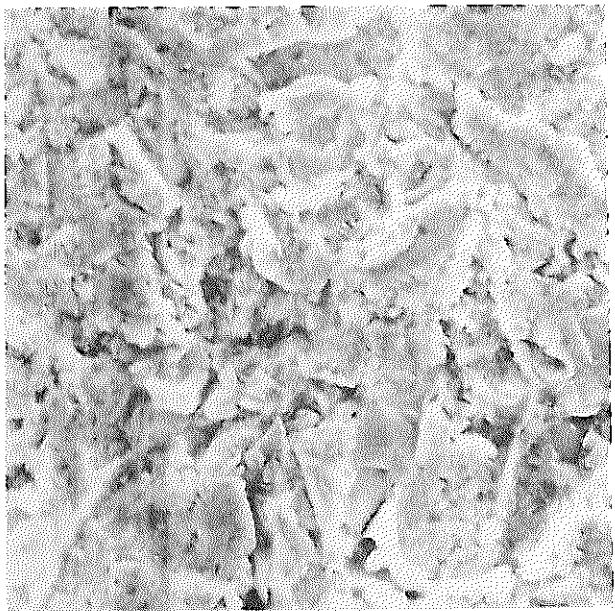
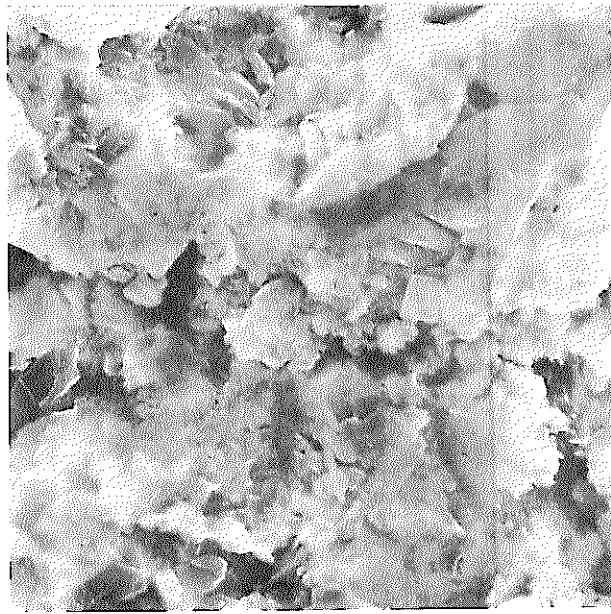


写真 25 受入れ材試料の局部水素脆化表面 (×300)  
(圧力管 #845)



(a) ( $\times 1000$ )



(b) ( $\times 3000$ )

写真26 サンド・ブラスト処理表面（圧力管#845）

（ ブラスト条件：研掃材180メッシュのシリコンカーバイド  
投射圧力  $3\text{ kg/cm}^2$   
表面粗さ 約  $5\text{ }\mu\text{m}$  ）

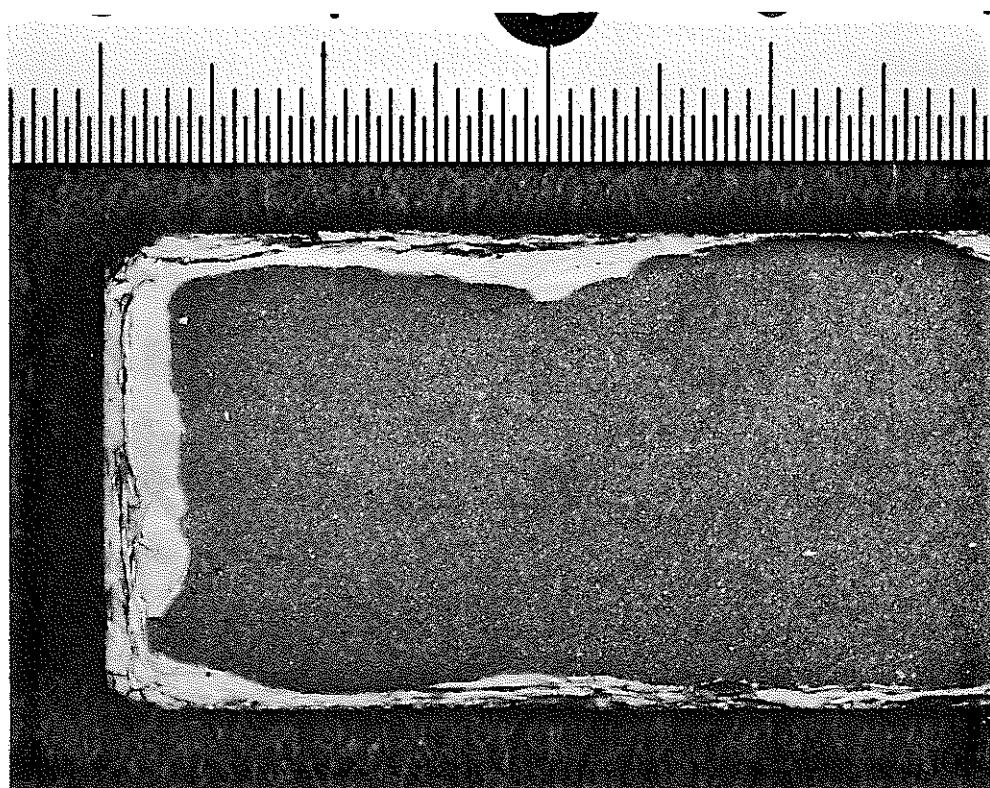


写真27 サンド・ブラスト処理試料の水素脆化例

#### 4. まとめ及び考察

本水素富化試験は、A T R 壓力管から切り出した小型試験片において、試験温度、水素圧力および試料表面状態をパラメータとして実施した。この結果を局部水素脆化発生条件、水素吸収傾向および局部水素脆化発生原因についてまとめると以下のようになる。

- (1) 局部水素脆化は、受入れ材試料についてのみ発生し、酸洗処理試料とサンド・プラスト処理試料には発生しなかった。
- (2) 受入れ材試料の局部水素脆化は温度 510°C 以下、水素圧力 100mmHg 以上で発生した。但し、100mmHg 以下では、水素圧力の低下に伴って局部水素脆化発生の限界温度も徐々に低下する傾向を示した。
- (3) 冷間加工の受入れ材試料は、熱処理材のそれよりも局部水素脆化発生の限界温度は高い。
- (4) 受入れ材試料において局部水素脆化の発生した場合と発生しない場合とでは水素吸収傾向に差があった。即ち、局部水素脆化を発生しない場合は、急激に水素吸収速度の低下が起こった。しかし、局部水素脆化の発生した場合には、比較的その低下傾向がゆるやかであった。
- (5) 水素圧力と試験温度は水素吸収速度に大きな影響を及ぼした。また、このことは試料の表面状態が異なっても同様であった。
- (6) それぞれの表面状態における水素吸収速度は、それぞれにある傾向を持っていた。即ち、酸洗処理試料の水素吸収速度は最も遅く、サンド・プラスト処理試料が最も速かった。
- (7) 冷間加工の受入れ材試料において、局部水素脆化を起こした場合の水素吸収傾向は特異であり、水素圧力が減少しても水素吸収速度はむしろ増加してゆく傾向を示した。
- (8) 受入れ材試料の外表面（ベルト研磨面）は、局部水素脆化の核となる欠陥部を作りやすい。この核は試料表面上に付けられた機械的な傷や試料加熱中に生じた何らかの欠陥部が原因と考えられる。
- (9) 受入れ材試料と酸洗処理試料表面は、水素吸収を妨げようとする表面であるのに対して、サンド・プラスト処理表面は逆に水素吸収しやすくした表面である。
- (10) サンド・プラスト処理試料に見られるように急速に水素吸収された試料では、水素吸収面に厚い水素化物堆積層が出来た。

以上、本水素富化試験結果をまとめて示したが、今後はこの結果を十分に活用して水素富化処理の目的や条件に応じた、最も適切な水素富化処理方法を選び、より正確で迅速な水素富化処理にする必要があると考える。特に、A T R 壓力管は 500°C で 24 時間の時効処理を施してあるので、過時効を起こさないためにも、できるだけ低温、短時間で処理することが望ましい。また、水素富化処理のための前処理はできるだけ簡略化したものの方が作業性の面から見ても望ましいと言える。即ち、酸洗処理やサンド・プラスト処理を行なわず、単なる脱脂洗浄を行なっただけの試料を低温で、しかも短時間で目標量の水素を均一に富化することが理想である。しかし、本試験結果で明ら

かのように、局部水素脆化を避けながら均一に水素富化処理するためには、いくつかの条件を満たさなければならないことが判った。以下にそれぞれの表面状態における水素富化処理時の特徴を示す。

- (1) 前処理を省略して受入れ材のままの試料が局部水素脆化を起こさず、しかも短時間で目標量の水素を吸収するためには、510°C以上の試験温度で処理しなければならない。しかし、この場合でも水素圧力によっては圧力管内表面付近に水素化物堆積層を作ることがある。
- (2) 良好な酸洗処理を施した後に水素富化すると、局部水素脆化はほとんど発生しないが、500°C付近でも水素吸収速度は非常に遅く富化時間が長くなる。また、特に長尺試料では均一な酸洗処理が困難であり、酸洗むらが原因で局部水素脆化を起こす可能性がある。
- (3) サンド・ブラスト処理を施すと、局部水素脆化は発生しない。また、300~400°C付近の低温でも、水素吸収速度は比較的速度い。しかし、水素吸収表面付近に水素化物の堆積層を作りやすいため、試料肉厚方向の均一な水素富化処理が難しい。均一な水素富化処理をするためには、水素拡散速度を上回らない水素吸収速度に調整して水素富化する必要がある。

## 5. 謝 辞

本試験の実施にあたり有益な助言と資料の提供を頂いた 大森拓郎，五十嵐幸，神谷和明の各氏  
をはじめとする関係者に感謝の意を表します。

## 6. 参考文献

1. 永木 裕他，“新型転換炉圧力管の水素富化試験”，  
動力炉・核燃料開発事業団東海事業所，SN843-73-09
2. L.Lunde，“Localized or Uniform Hydriding of Zircaloy : Some Observations on the Effect of Surface Conditions”，Journal of Nuclear Materials，44(1972), 241-245
3. 小山真弘編，“ジルコニウム合金について”，  
動力炉・核燃料開発事業団東海事業所，N843-72-03
4. A. Sawatzky and B.J.S. Wilkins，“Hydrogen Solubility in Zirconium Alloys Determined by Thermal Diffusion”，Journal of Nuclear Materials，22(1967), 304-310
5. J.J. Kearns，“Terminal Solubility and Partitioning of Hydrogen in the Alpha Phase of Zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4”，Journal of Nuclear Materials，22(1967), 292-303
6. Tennyson Smith，“Kinetics and Mechanism of Hydrogen Permeation of Oxide Films on Zirconium”，Journal of Nuclear Materials，18(1966), 323-336
7. M.R. Louthan, Jr and R.P. Marshall，“Control of Hydride Orientation in Zircaloy”，Journal of Nuclear Materials，9, N2(1963), 170-184
8. C.E. Ellis，“Hydride Precipitates in Zirconium Alloys”，Journal of Nuclear Materials，28(1968), 129-151
9. R.P. Marshall，“Influence of Fabrication History on Stress-Oriented Hydrides in Zircaloy Tubing”，Journal of Nuclear Materials，24(1967), 34-48

PNC SN841-82-57

付録1 供試材(熱処理材)のミルシート

ATR

Zr-2.5%Nb

# Chase Brass & Copper Co.

INCORPORATED

SUBSIDIARY OF KENNECOTT COPPER CORPORATION

Waterbury, Connecticut 06720



TELEPHONE 756-9444

June 16, 1971

Mr. J. Buonocore  
Mitsui & Co. (U.S.A.), Inc.  
200 Park Avenue  
New York, N. Y. 10017

Ref: Contract 130217  
Chase W.O. 80-2847

Dear Sir:

In connection with the above order I am enclosing the following:

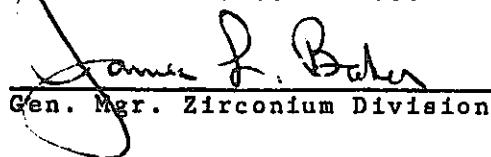
1. Ingot analysis.
2. Air gage charts of inside diameter measurements showing the results of 4 continuous readings taken at 45° intervals around the tubes along their entire length.
3. Wall thickness charts showing the variation along the length of each tube.
4. Recordings taken during ultrasonic flaw detection tests.
5. Tube inspection certificates containing other data and results of measurements.
6. Test reports covering chemical analyses.

\*The fabrication history was as follows:

1. Extrude at 1550°F
2. Draw to intermediate size for heat treatment
3. Solution heat treat by water quenching from 1600°F
4. Cold draw
5. Age 24 hours at 932°F in vacuum
6. Expand to final inside diameter and straighten

Very truly yours,

CHASE BRASS & COPPER CO.

  
Gen. Mgr. Zirconium Division

James L. Baker/ar  
Enclosures

東京都港区西新橋1丁目2番9号  
三井物産株式会社  
非鉄金属部(ソルブリック)課



**WAH CHANG ALBANY CORPORATION**  
A TELEDYNE COMPANY

P.O. BOX 460 - ALBANY, OREGON 97321 - TELEPHONE 503-926-4211

ATR  
Zr-2.5%Nb

压力管

TO                    Chase Brass & Copper Co., Inc.  
ADDRESS              Waterbury  
                       Connecticut    06720

DATE	February 18, 1971
DATE SHIPPED	February 5, 1971
QUANTITY SHIPPED	15 pcs. 2,716.0 lbs.
PRODUCTION ORDER NO	3375-3
HEAT NO	380471Q Zr-2.5-Cb

ATTENTION OF: J. L. Baker

IN REGARD TO YOUR PURCHASE ORDER NO W-24007

ITEM NO	1
DESCRIPTION	Zirconium-2.5% Columbium Billets
DIMENSIONS	8.380" dia. x 4.920" ID x 21.34"
SPECIFICATIONS	MET-52 Issue 4 & Purchase Order

THE TEST REPORT FOLLOWS:

INGOT ANALYSIS

COMPOSITION IN PERCENT

	Top	Middle	Bottom
Cb	2.5	2.6	2.6
O	0.11	0.11	0.11

IMPURITIES IN PPM

A1	34	30	26
B	<0.2	<0.2	<0.2
C	130	100	130
Cd	<0.2	<0.2	<0.2
Cr	100	85	80
Co	<5	<5	<5
Cu	25	25	25
H	8	9	2.6
Hf	70	59	63
Fe	860	720	685
Pb	<20	<20	<20
Mg	<5	<5	<5
Mn	<10	<10	<10
Mo	<10	<10	<10
N	49	45	52
Ni	18	13	13
Si	69	54	43
Ta	<200	<200	<200
Ti	<50	<50	<50
Sn	100	100	100
W	60	60	60
U	0.5	<0.5	<0.5
V	<5	<5	<5

INGOT HARDNESS, BHN

Range	185-192
Average	188

INGOT ULTRASONIC TEST RESULTS

Acceptable

PRODUCT ULTRASONIC RESULTS

Acceptable

東京都港区西新橋1丁目2番9号  
三井物産株式会社  
非鉄金属部チムジルコニウム課

ANALYSIS  
CERTIFIED BY  
k2  
J.W.V.

G. L. Frederic  
Quality Assurance Mgr.

PNC SN 841-82-57

Reissued to show corrected S.O., P.O. Nos. and Oxygen . 6-11-71

ATR

Zr-2.5%Nb

压力管



WAH CHANG ALBANY CORPORATION

A TELEDYNE COMPANY

P.O. BOX 460 - ALBANY, OREGON 97321 - TELEPHONE 503-926-4211

TO Chase Brass & Copper Co., Inc.  
ADDRESS Waterbury  
Connecticut 06720

DATE May 11, 1971  
DATE SHIPPED -----  
QUANTITY SHIPPED -----  
PRODUCTION ORDER No C 8809  
HEAT No -----

ATTENTION OF: J. L. Baker

IN REGARD TO YOUR PURCHASE ORDER NO W 25281  
ITEM NO 1  
DESCRIPTION Perform chemical analysis on samples of  
DIMENSIONS Zirconium-2.5% Niobium Tubing  
SPECIFICATIONS Per Purchase Order  
THE TEST REPORT FOLLOWS:

ANALYSIS IN PPM		
Sample	836F	850F
Cb	2.5%	2.5%
N	48	52
H	11	12
O	1190	1320

東京都港区西新橋1丁目2番9号  
三井物産株式会社  
非鉄金属部チタン・アルミニウム課

ANALYSIS CERTIFIED BY .....  
ft  
*Harold J. Reed*  
Harold J. Reed  
Quality Assurance Dept.

ATR

Zr-2.5%Nb 合規

# CHASE BRASS & COPPER CO.

INCORPORATED 1919

SUBSIDIARY OF KENNECOTT COPPER CORPORATION

Waterbury, Connecticut 06720



TELEPHONE 756-9444

June 30, 1971

Mr. J. A. Buonocore, Assistant Manager  
 Metal Second Dept.  
 Mitsui & Co. (U.S.A.), Inc.  
 200 Park Avenue  
 New York, N. Y. 10017

Ref: Contract No. 130217  
Chase W.O. 80-2847

Dear Sir:

This is to report the results of additional tensile tests from material adjacent to the final tube length for tubes which did not meet specification requirements when material from extreme ends was tested.

<u>Tube No.</u>	<u>Ultimate Tensile Strength</u>	<u>Yield Strength (0.2% offset)</u>	<u>Elongation in 0.85"</u>
845B	82,500 psi	57,400 psi	19%
846F	86,000	60,200	21
848F	87,900	63,900	19
848B	82,500	59,900	21
850F	87,700	63,900	21

Since all of these results meet the minimum values of 78,000 psi U.T.S., 57,000 psi Y.S. and 10% elongation, we consider the tubes to be acceptable.

Very truly yours,

CHASE BRASS &amp; COPPER CO.


 Gen. Mgr. Zirconium Division

James L. Baker/ar

CHASE BRASS & COPPER CO., INCORPORATED

ATR

Zr-2.5%Nb

Tube Inspection Certificate

压力管

W.O. 80-2847

Zr-2.5% Nb Heat Treated Pressure Tube

Customer: Mitsui &amp; Co. (U.S.A.), Inc.

Contract No. 130217

Specification No. ATR-M-222 Aug. 19, 1969

Ingot Identification 380471Q Lot No. B Tube No. 845Amount of Cold Work - After Soln. H.T. 14.75 % After Aging H.T. Exp. 0.80

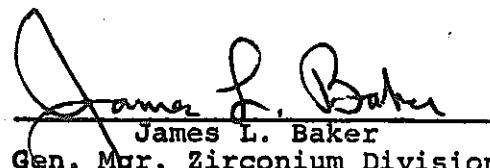
Chemical Analysis of Tube (H, N & O)	Completed Attached	Yes _____ Yes _____	No <u>X</u> No <u>X</u>
---	-----------------------	------------------------	----------------------------

Tensile Test: Temp. °F U. T. S. 0.2% Y.S. Elong. in 4.5 VA

Front End 572 82,400 \* 57,433 \* 21.37 \*Back End 572 81,367 \* 56,067 \* 22.39 \*Hydrostatic Test: Test Pressure 3,600 psi Duration 30 secondsCracks, Deformation or Leaks Yes \_\_\_\_\_ No X

## Corrosion Test:

Test	Duration	Weight Gain Mg./Dm.	Appearance
1	72 Hours	<u>23</u>	<u>OK</u>

Dimensions: Length 209 InchesInternal Diameter: Air Gage Chart Attached Yes X No \_\_\_\_\_Wall Thickness: Vidigage Chart Attached Yes X No \_\_\_\_\_Straightness: Max. Bow 0.044" In 197"Ultrasonic Inspection: Free from Defects Greater than 3% Standard Yes X No \_\_\_\_\_Weight 126.98 lbs.Date June 16, 1971


James L. Baker  
Gen. Mgr. Zirconium Division

Comments: \* Average of 3 tests. First test showed low yield strength.  
Additional tests from material adjacent to final tube length are in process.

ATR

Zr-2.5%Nb

压力管

# Chase Brothers & Copper Co.

SUBSIDIARY OF BENNECOTT COPPER CORPORATION

Waterbury, Connecticut 06720



TELEPHONE 750-0444

April 13, 1973

Mr. J. A. Buonocore  
Assistant General Manager  
Nuclear Fuel  
Mitsui & Co. (U.S.A.), Inc.  
200 Park Avenue  
New York, New York 10017

Ref: Contract No. 130436  
Chase W.O. 80-2909

Dear Sir:

In connection with item 1 on the above order which was shipped on March 20, 1973 I am enclosing two copies each of the following:

1. Ingot analysis
2. Tube inspection certificates containing data and results of measurements
3. Chemical analysis results

The following material has already been supplied:

1. "Vidigage" charts of wall thickness before cutting for expanding (1 copy)
2. Air gage charts of inside diameter before cutting for expanding (1 copy)
3. Ultrasonic test chart records before cutting for expanding (1 copy)

Corrosion test coupons will be forwarded as soon as received.

The fabrication history was as follows:

1. Extrude at 1550°F
2. Draw to intermediate size for heat treatment
3. Solution heat treat by water quenching from 1630°F
4. Cold draw
5. Age 24 hours at 932°F in vacuum
6. Expand to final inside diameter and straighten

Very truly yours,

James L. Baker  
General Manager  
Chase Nuclear Division

James L. Baker/ar  
Enclosures

ATR

Zr-2.5%Nb  
压力管

TO : Chase Brass & Copper Co., Inc.  
 ADDRESS : Waterbury  
 Connecticut 06720

TELEDYNE DEC : 1972  
 WAH CHANG ALBANY

P. O. BOX 460  
 ALBANY, OREGON 97321  
 (503) 936-4211 TWX (510) 805-0973

ATTENTION OF: J. L. Baker

IN REGARD TO YOUR PURCHASE ORDER NO W-29516

ITEM NO	1	DATE	November 28, 1972
DESCRIPTION	Zirconium-2.5 Cb Machined Billets	DATE SHIPPED	Ref. P.L.# 3
DIMENSIONS	8.380" O.D.x4.920" I.D.x21.34" L	QUANTITY SHIPPED	12 pcs. 2227.5 lbs.
SPECIFICATIONS	AECL MET-52, Issue 4 & P. O.	PRODUCTION ORDER NO	1865

THE TEST REPORT FOLLOWS:

HEAT NO 387852Q Zr 2.5% Cb

**INGOT ANALYSIS  
COMPOSITION IN PERCENT**

Element	Spec.	Top	Middle	Bottom
Cb	2.40-2.80	2.6	2.6	2.6
Zr	BALANCE			
IMPURITIES IN PPM				
Al	75	53	55	57
B	0.5	0.2	0.2	0.2
Cd	0.5	<0.2	<0.2	<0.2
C	270	180	170	180
Cr	200	50	51	58
Co	20	<10	<10	<10
Cu	50	<25	<25	<25
Hf	200	31	34	32
H	25	9	<5	10
Fe	1500	468	543	571
Pb	130	<50	<50	<50
Mg	20	<10	<10	<10
Mn	50	<25	<25	<25
Mo	50	<25	<25	<25
Ni	70	<35	<35	<35
O	900-1300	1180	1220	1300
N	65	43	40	53
Si	120	45	56	61
Ta	200	<200	<200	<200
Sn	100	25	10	25
Ti	50	<40	<40	<40
W	100	<25	<25	<25
U	3.5	2.1	0.8	1.5
V	50	<25	<25	<25

INGOT HARDNESS, BHN		
Range	183 - 192	
Average	189	

ANALYSIS  
 CERTIFIED BY *J. R. Sutherlin*  
 KLB *J. R. Sutherlin*  
 QC/QA Quality Assurance Mgr.

LAYOUT SHEET FOR ZIRCALOY WROUGHT PRODUCT

S.O. # 1355-1 &amp; 2

Ht. # 387862

Zr 2.5Cb

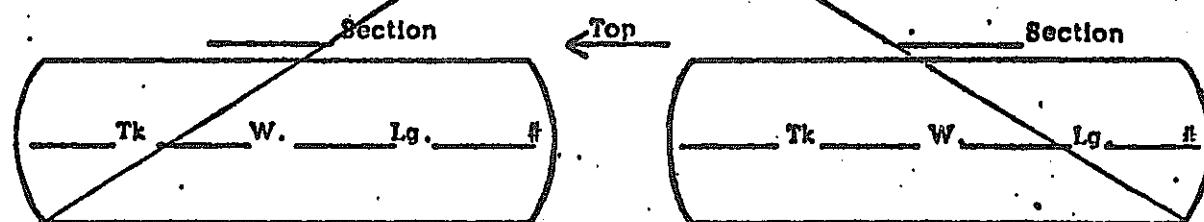
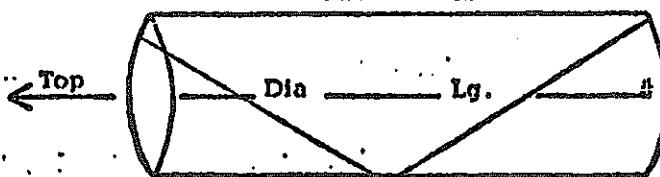
Date

11/21/72

Certified By

*P. J. Pagan*Denotes  
Sample Area

A5 Shipment 12 pcs. Item 1  
A5 Shipment 6 pcs. Item 2



8.8" Tk. X dia w.											
Top A Section											
A1A	A1B	A1C	A1D	A2A	A2B	A2C	A2D	A3A	A3B	A3C	A3D
AS 001	AS 002	AS 003	(AS) 004	(AS) 005	(AS) 006	AS 007	AS 008	AS 009	AS 010	AS 011	AS 012
41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52

7.2" Tk. X dia w.											
Top B2 Section											
B2A	B2B	B2C	B2D	B2E	B2F						
AS 013	AS 014	AS 015	AS 016	AS 017	AS 018						

MATERIAL INSPECTION CERTIFICATE

**Chase Brass & Copper Co.**  
INCORPORATED

SUBSIDIARY OF HENNECOTT COPPER CORPORATION

Waterbury, Connecticut 06708

Telephone 744-8000

W.O. 80-2909-1

Zr-2.5% Nb Heat Treated Pressure Tube

Customer: Mitsui &amp; Co. (U.S.A.), Inc. Contract No. 130436 Item 1

Specification No. ATR-M-300 April 10, 1971

Ingot Identification 3878520 Lot No. A Tube No. 45

Solution Heat Treatment:

	Front End	Back End
Hardness-VPN	<u>255</u>	<u>252</u>
Percent Alpha	<u>11.66%</u>	<u>10.66%</u>

Amount of Cold Work - After Soln. H.T. 13.66 % After Aging H.T. Exp. 0.80 %Chemical Analysis of Tube Completed Yes        No X.  
(H, N & O) Attached Yes        No X.Tensile Test: Temp. °F U.T.S. 0.2% Y.S. Elong. in 4.5  $\sqrt{A}$   
Front End 572 89,600 psi 66,300 psi 21.6 %  
Back Ends " 72,300 psi 67,700 psi 18.0 %Hydrostatic Test: Test Pressure 3,600 psi Duration 30 secondsCracks, Deformation or Leaks Yes        No X

Corrosion Test:

Duration 72 hours Weight Gain Mg./Dm.<sup>2</sup> 25 Appearance O.K.Dimensions: Length 209 InchesInternal Diameter: Air Gage Chart Attached Yes        No X.  
Wall Thickness: Vidigage Chart Attached Yes        No XStraightness: Max. Bow .015" In 197"Ultrasonic Inspection: Free from Defects Greater than 3% Standard Yes X No       Weight 128.18 lbs.Date APR 13 1973
  
 James L. Baker  
 Gen. Mgr., Chase Nuclear Division

Comments:

TO Chase Brass & Copper Co., Inc.  
 ADDRESS Waterbury  
 CT 06720

ATTENTION OF: J. L. Baker

IN REGARD TO YOUR PURCHASE ORDER NO W 30551

ITEM NO 1  
 DESCRIPTION Chemical Analysis on customer  
 DIMENSIONS supplied Zr2.5% Cb  
 SPECIFICATIONS ---

THE TEST REPORT FOLLOWS:

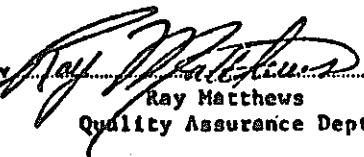
APR 5 1973  
**TELEDYNE WAH CHANG ALBANY**

P. O. BOX 460  
 ALBANY, OREGON 97321  
 (503) 898-4211 TWX (510) 898-0073

DATE March 30, 1973  
 DATE SHIPPED ---  
 QUANTITY SHIPPED ---  
 PRODUCTION ORDER NO C 8386  
 HEAT NO ---

ANALYSIS IN PPM		
	41F	52F
O	1180	1210
N	38	40
H	18	15

ANALYSIS  
 CERTIFIED BY  
 kb  
 lp  
 JA

  
 Ray Matthews  
 Quality Assurance Dept.

付録2. 供試材(冷間加工材)のミルシート



WAH CHANG ALBANY CORPORATION

A TELEDYNE COMPANY

P.O. BOX 880 • ALBANY, NEW YORK 12201 • TELEPHONE 503-920-6011

To Chase Brass & Copper Co., Inc.  
ADDRESS Waterbury,  
Connecticut 06720

DATE December 18, 1969  
DATE SHIPPED December 12, 1969  
QUANTITY SHIPPED As Listed  
PRODUCTION ORDER NO 2426-7  
HEAT NO 378677 Zr-2.5 Cb

ATTENTION OF: J. L. Baker

ITEM	DIMENSIONS	QUANTITY SHIPPED
1	8.390"OD x 4.920"ID x 21.34"	4 pcs. - 733.0 lbs.
2	8.380"OD x 4.920"ID x 18.75"	4 pcs. - 646.0 lbs.

IN REGARD TO YOUR PURCHASE ORDER: No W-15484  
ITEMS:  
DESCRIPTION Zirconium-2.5% Nickel Machined Billets  
DIMENSIONS As Listed  
SPECIFICATIONS ASCL MET 52, and Purchase Order

THE TEST REPORT FOLLOWS:

INGOT ANALYSIS

Element	COMPOSITION IN PERCENT		
	Top	Center	Bottom
Cb	2.6	2.7	2.6
Zr		B A L A N C E	
	IMPURITY CONTENT, PPM		
Al	50	51	48
B	0.3	0.2	0.2
C	220	230	220
Cd	<0.3	<0.3	<0.3
Co	<5	<5	<5
Cr	110	100	110
Cu	<25	<25	<25
Fe	980	940	1020
H	2.0	4.5	1.8
Hf	135	83	73
Ng	<10	<10	<10
Mn	<10	<10	<10
Mo	<10	<10	<10
N	47	61	37
Na	<10	<10	<10
Ni	18	16	16
O	1280	1170	1290
Pb	10	10	10
Si	79	94	95
Sn	40	40	40
Ta	<200	<200	<200
Ti	<50	<50	<50
U	0.8	0.6	0.9
V	<5	<5	<5
W	35	35	35

HARDNESS IN BRINELL  
Range: 197-207 Average: 201

SUBSCRIBED AND SWEORN TO BEFORE ME  
ON

NOTARY PUBLIC FOR OREGON  
My Commission Expires

ANALYSIS  
CERTIFIED BYC. L. Frederic  
Quality Assurance Mgr.

C. L. Frederic



WAN CHAIW ALBANY CORPORATION

A TELEDYNE COMPANY

P.O. BOX 460 - ALBANY, OREGON 97321 - TELEPHONE 503-826-4211

TO Chase Brass & Copper Co., Inc.  
ADDRESS Waterbury  
Connecticut 06720

DATE February 2, 1970  
DATE SHIPPED       
QUANTITY SHIPPED       
PRODUCTION ORDER NO C 8497  
HEAT NO     

ATTENTION SPT J. L. Baker

IN REGARD TO YOUR PURCHASE ORDER NO W 17418

ITEM NO	1
DESCRIPTION	Perform chemical analysis on customer supplied
DIMENSIONS	Zirconium-2.5% Nichium tubing
SPECIFICATIONS	Per Purchase Order

THE TEST REPORT FOLLOWS:

ANALYSIS IN PPM

	708-F	712-F
O	1280	1130
N	46	33
H	3.6	3.2

SUPERVISED AND SWORN TO BEFORE ME  
ON

NOTARY PUBLIC FOR OREGON  
My COMMISSION EXPIRES

ANALYSIS CERTIFIED BY Harold J. Reed  
Harold J. Reed  
Quality Assurance Dept.



WAH CHANG ALDAN CORPORATION

A TELEDYNE COMPANY

P.O. BOX 400, ALBANY, OREGON 97321. TELEPHONE 863-6220-6211

TO Chaco Brass & Copper Co., Inc.  
ADDRESS Waterbury  
Connecticut 06720

DATE March 2, 1970  
DATE SHIPPED ---  
QUANTITY SHIPPED ---  
Procurement Order No C 8496  
HEAT No ---

ATTENTION OF: J. L. Baker

IN REGARD TO YOUR PURCHASE ORDER NO. W 17417

ITEM NO.

1

DESCRIPTION

Perform elevated temperature tensile test of customer supplied samples from cold worked Zirconium-2.5% Niobium

DIMENSIONS

Per Purchase Order

SPECIFICATIONS

THE TEST REPORT FOLLOWS:

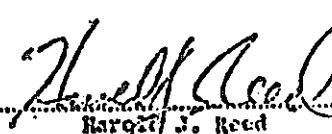
## TENSILE TEST RESULTS @ 572°F. FLAT

Sample	Tensile Strength	Yield Strength (0.2% offset)	Elongation % in 0.85"
B708	82,400	62,300	18.0
F708	74,200	56,400	15.0
B710	80,300	60,600	16.0
F710	77,200	59,200	18.0
F711	74,400	58,000	15.0
B711	81,100	59,800	15.0
B712	80,900	61,300	18.0
F712	76,900	58,500	13.0

SUBSCRIBED AND SIGNED TO BEFORE ME  
EX

ROTARY PUBLIC FOR OREGON  
By commission express

W.L.C.

ANALYSTS  
CERTIFIED BY

  
Harold J. Reed  
Quality Assurance Dept.



WAN CHANG ALBANY CORPORATION

A TELEDYNE COMPANY

P.O. BOX 460 • ALBANY, CALIFORNIA 93321 • TELEPHONE 800-988-0811

TO Chase Brass & Copper Co., Inc.  
Waterbury  
Connecticut 06720

DATE February 23, 1970  
DATE SHIPPED ---  
QUANTITY SHIPPED ---  
PRODUCTION ORDER NO C 8495  
HEAT NO ---

ATTENTION OF: J. L. Baker

IN REGARD TO YOUR PURCHASE ORDER NO. W 17414

ITEM NO 1  
DESCRIPTION Corrosion test samples of Zirconium-2.5% Nickel  
DIMENSIONS tubes per purchase order instructions.  
SPECIFICATIONS Per Purchase Order  
THE TEST REPORT FOLLOWS:

CORROSION TEST RESULTS per PS-CT-1 Rev. 5 Run No. 218-3  
3 Days @ 750°F and 1500 psi

Sample	Wt. Gain mg/dm <sup>2</sup>	Appearance					
703	24	Acceptable, no visible corrosion defects.	"	"	"	"	"
710	22	"	"	"	"	"	"
711	23	"	"	"	"	"	"
712F	23	"	"	"	"	"	"

SUBSCRIBED AND SWEARN TO BEFORE ME

ON

NOTARY PUBLIC FOR OREGON  
IN COMMISSION EXPIRES

ka  
88ANALYSIS  
CERTIFIED BY

Harold J. Radt  
Quality Assurance Dept.

## TUBE INSPECTION CERTIFICATE

Chase Brass &amp; Copper Co.

SUBSIDIARY OF ASHCROFT COPPER CORPORATION

Waterbury, Connecticut 06702



Telephone: TDC-6444

Customer: Mitsui &amp; Co., (U.S.A.), Inc.

Contract No. 130070 Specification No. ATR-M-227 Chase W.O. 80-2789

Ingot Identification 317617Amount of Cold Work 23.97Tube No. 711Chemical Analysis of Tube: Completed Yes \_\_\_\_\_ No  Attached Yes \_\_\_\_\_ No 

Tensile Test: Temperature of Test: 572°F

	Front	Back
Ultimate Tensile Strength	74,400 psi ± 8.0%	81,100 psi ± 6.7%
0.2% Yield Strength	58,000 " ± 6.6%	59,700 " ± 6.86
Elongation in 4.5 √A	15.0 %	15.0 %

Hydrostatic Test: Test Pressure: 3,000 psi Duration: 30 secondsCracks, Deformation or Leaks: Yes \_\_\_\_\_ No 

## Corrosion Test:

Test	Duration	Weight Gain Mg./Dm. <sup>2</sup>	Appearance
1	72 Hours	2.3	OK
2	14 Days	_____	_____
3	14 Days	_____	_____

Dimensions: Length 209 InchesInternal Diameter, Air Gage Chart Attached  
Wall Thickness, Vidigage Chart AttachedYes  No \_\_\_\_\_  
Yes  No \_\_\_\_\_Straightness: 0.072" in 144"Ultrasonic Inspection: Free from defects greater than 3% standard Yes  No \_\_\_\_\_Weight 126.74 lbs.

Comments:

Date March 10, 1970Signed James L. BakerJames L. Baker  
Gen. Mgr. Zirconium Division