

Title	原子炉燃料被覆管材料の応力腐食割れとその信頼性寿命評価
Author(s)	平尾, 桂一
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3075245">https://doi.org/10.11501/3075245</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

原子炉燃料被覆管材料の  
応力腐食割れとその信頼性寿命評価

平 尾 桂 一

原子炉燃料被覆管材料の  
応力腐食割れとその信頼性寿命評価

平 尾 桂 一

# 目 次

## 第1章 序 論 ..... 1

- 1-1 まえがき
- 1-2 原子炉環境
  - 1-2-1 核反応と原子炉の原理
  - 1-2-2 燃料被覆管とそのSCC因子
- 1-3 SCC試験法と腐食機構
- 1-4 確率論的及び統計論的解析
  - 1-4-1 確率論と統計論の歴史
  - 1-4-2 確率論と統計論の応用の歴史
  - 1-4-3 ワイブル分布
- 1-5 本研究の目的及び本論文の構成
- 1-6 参考文献

## 第2章 定荷重SCC破断寿命の統計的研究 ..... 23

- 2-1 緒 言
- 2-2 実験及び解析方法
  - 2-2-1 実験方法
  - 2-2-2 解析方法
- 2-3 結果と考察
  - 2-3-1 ワイブル分布
  - 2-3-2 形状パラメータ $m$ の負荷応力依存性
  - 2-3-3 破断面観察と形状パラメータ $m$ の関係
- 2-4 まとめ
- 2-5 参 考 文 献



### 第3章 内部摩擦法による定荷重SCC初期過程の研究 ..... 34

- 3-1 緒 言
- 3-2 実験及び解析方法
  - 3-2-1 実験方法
  - 3-2-2 振幅依存内部摩擦法
- 3-3 結果と考察
  - 3-3-1 歪振幅依存性と応力腐食時間
  - 3-3-2 振幅に依存しない内部摩擦  $\Delta I$
  - 3-3-3 歪振幅依存内部摩擦  $\Delta H$
- 3-4 まとめ
- 3-5 参考文献

### 第4章 定歪みSCC感受性の解析 ..... 46

- 4-1 緒 言
- 4-2 実験及び解析方法
  - 4-2-1 実験方法
  - 4-2-2 力学的解析法
- 4-3 結果及び考察
  - 4-3-1 曲げ歪下の電気化学的試験
  - 4-3-2 浸漬試験
  - 4-3-3 SCC速度  $da/dt$  と応力拡大係数  $K$
  - 4-3-4 破断寿命  $t_r$  の評価
- 4-4 まとめ
- 4-5 参考文献

### 第5章 定荷重SCC感受性の確率過程モデル ..... 61

- 5-1 緒 言

- 5-2 実験及び解析方法
  - 5-2-1 実験方法
  - 5-2-2 ワイブル分布の確率論的解釈と解析方法
- 5-3 実験結果及び考察
  - 5-3-1 分極曲線
  - 5-3-2 伸び-時間曲線
  - 5-3-3 ワイブル分布
  - 5-3-4 尺度パラメータの電位と応力依存性
  - 5-3-5 形状パラメータの電位と応力依存性
  - 5-3-6 三状態二段遷移過程モデルと定荷重SCC試験の加速条件
  - 5-3-7 破断面観察
- 5-4 まとめ
- 5-5 参考文献

## 第6章 SSRT法によるSCC感受性の確率過程モデル

85

- 6-1 緒言
- 6-2 実験及び解析方法
  - 6-2-1 実験方法
  - 6-2-2 確率変数
- 6-3 実験結果及び考察
  - 6-3-1 ジルカロイ-2合金の集合組織
  - 6-3-2 SSRT法によるSCC試験
  - 6-3-3 ワイブル分布
  - 6-3-4  $n$  値の歪速度と集合組織依存性
  - 6-3-5  $m$  値の歪速度と集合組織依存性
  - 6-3-6 SSRT法によるSCC試験の確率過程モデル
  - 6-3-7 破断面観察
- 6-4 まとめ
- 6-5 参考文献

第7章	SCC感受性の複合環境因子	107
7-1	緒言	
7-2	実験方法	
7-3	結果及び考察	
7-3-1	316型ステンレス鋼の中性子照射脆化	
7-3-2	照射誘起SCC	
7-3-3	水素誘起SCCと照射誘起SCC	
7-4	まとめ	
7-5	参考文献	
第8章	総括	128
	本論文に関連する発表論文及び解説	131
謝	辞	133

# 第1章 序 論

## 1-1 まえがき

応力腐食割れ(Stress Corrosion Cracking:以下, SCC)は、応力, 環境及び材料の3つの因子に影響され、互いに関連しあって複雑な様相を呈すると共に、応力と環境が同時に作用することにより、それぞれが単独に作用する場合の算術和よりも大きく、かつ質的に異なる機械的性質の劣化を生じる現象と定義<sup>(1)</sup>されている。更に、SCC, 孔食, 隙間腐食などの局部腐食は一定の環境下で起こるかもしれないし起こらないかもしれない曖昧な現象であり、従来の速度論的方法では定量的な寿命予測は不可能で、統計論的あるいは確率論的手法で解析することによって初めて定量的な評価が可能になることが知られている<sup>(2)</sup>。

原子炉燃料被覆管は原子炉燃料の核分裂生成物I, Csの腐食環境と燃料のふくれ等による応力発生でSCC<sup>(3)</sup>が生じるが、原子炉燃料被覆管は被覆管の外側には冷却材、内側には中性子照射の発生源となる核燃料があり、核分裂生成物と応力によるSCCにこれらの影響が重畳され、照射誘起SCC(Irradiation Induced SCC:以下, IISCC)<sup>(4)</sup>などの複雑かつ苛酷な環境下での劣化現象も報告されている。従って、環境因子が複雑であるために曖昧さが増し、統計論的あるいは確率論的手法による定量的な解析がますます重要になってくる。しかし、高い信頼性を要求されている材料にもかかわらず燃料被覆管のSCCは複合環境下での劣化現象の立場から系統的に研究することも統計論的あるいは確率論的手法による定量的な解析も殆どなされていない。

本論文は、複合環境下での要因を有する原子炉燃料被覆管のSCCとその統計論的あるいは確率論的手法による信頼性寿命評価に関する研究を行うことを目的とする。

## 1-2 原子炉環境<sup>(5)</sup>

### 1-2-1 核反応と原子炉の原理

ウランウム等の非常に重い原子核は中性子の衝撃を受けて、2つの新しい核に分裂し、同時に約2.5個の中性子と共に、1回の反応で約200MeVの膨大なエネルギーを放出する。生成中性子がさらに次々と核分裂を生むような核分裂連鎖反応の自己維持ができれば、

膨大なエネルギーが人工的に解放できる。これを実現させたのが原子炉である。ウラニウムには2つの代表的な核種 $^{238}\text{U}$ と $^{235}\text{U}$ があり、それぞれの天然存在比は $^{238}\text{U}$ が99.27%で $^{235}\text{U}$ が0.72%である。 $^{238}\text{U}$ は1MeV以上のエネルギーを持つ中性子でないとな核分裂が生じないうえに、 $1\sim 10^3\text{eV}$ の広い中性子エネルギー領域で共鳴吸収が生じるので核分裂連鎖の自己維持には適していない。しかし、 $^{235}\text{U}$ は中性子のエネルギーに関係なく核分裂が生じ、この傾向は中性子エネルギーが下がれば核分裂断面積が大きくなり、より好都合になる。核分裂連鎖の自己維持は、 $^{235}\text{U}$ の核分裂



を利用したものである。ここで、 $X_1$ と $X_2$ は核分裂生成核種である。(1-1)式の反応で発生する中性子のほとんどは即発中性子と呼ばれており、核分裂の瞬間( $10^{-14}\text{s}$ 以内)に放出される。しかし、0.65%は遅発中性子として、核分裂後約12s程度の遅れをもって数組に別れて放出される。この遅発中性子が原子炉の制御に重要な役割をしている。ただし、核分裂から直接生じる中性子エネルギーのほとんどが1MeV以上なので、中性子の散乱を利用した減速効果を効果的に取り入れる必要がある。

減速を繰り返して、これ以上減速できない値まで中性子エネルギーが低下したものを熱中性子、0.1MeV以上のエネルギーを持つ中性子を高速中性子と称している。利用する中性子のエネルギーによって、それぞれ熱中性子炉と高速(中性子)炉に区別される。熱中性子炉では高速中性子を熱中性子に転換するのに必ず減速材が必要であり、減速材に $\text{H}_2\text{O}$ を用いたものが軽水炉(Light Water Reactor:以下,LWR)である。熱中性子炉における減速材は、冷却材の役割もしており、LWRには冷却水を沸騰させずに高温高压水の状態で熱交換器へ導いてエネルギーを取り出す加圧水型炉(Pressurized Water Reactor:以下,PWR)と冷却水を沸騰させて水蒸気として炉外へエネルギーを取り出す沸騰水型炉(B oiling Water Reactor:以下,BWR)とがある。

核燃料は、通常、熱力学的に安定である酸化物として用いられており、PWRでは $^{238}\text{UO}_2$ 中に3% $^{235}\text{UO}_2$ 、BWRでは $^{238}\text{UO}_2$ 中に2.2% $^{235}\text{UO}_2$ で、 $^{235}\text{U}$ の天然存在比0.72%に比べて数倍高い値に濃縮して用いられている。高速炉では $^{238}\text{UO}_2$ 中に20% $^{235}\text{UO}_2$ あるいは $^{239}\text{Pu}$ を添加したものを扱い、核分裂のときに生じる約2.5個の中性子の内少なくとも1個を核分裂の維持に用い、残りの中性子を $^{238}\text{U}$ を $^{239}\text{Pu}$ あるいは $^{232}\text{Th}$ を $^{233}\text{U}$ に変換するのに用いると、エネルギーを発生させたうえに核燃料は増加している。このような高速炉が高速増殖炉(Fast Breeder Reactor:以下,FBR)である。

本論文における原子炉とは、実用化されているPWRとBWR、次世代に実用化されるであろうFBRとを対象にする。

### 1-2-2 燃料被覆管<sup>(6)</sup>とそのSCC因子

燃料被覆管材料は核燃料物質を包んで、燃料物質の腐食を防いだり、核分裂生成物生成物の冷却材への放出を防ぐことを目的としているが、BWR、PWR及びFBRではそれぞれ用いられる燃料が異なっていることと共に、燃料被覆管材料もBWRがジルカロイ-2、PWRがジルカロイ-4、FBRが316型ステンレス鋼を用いている。それらの代表的な組成を表1-1に示す。

	C	Cr	Ni	Mo	Sn	Fe	Zr
ジルカロイ-2	---	0.1	0.05	---	1.0	0.12	bal.
ジルカロイ-4	---	0.1	---	---	1.5	0.15	bal.
316型ステンレス鋼	0.05	18.0	10.0	2.5	---	bal.	---

表1-1 燃料被覆管材料の代表的な化学組成

原子炉内で最も苛酷な環境条件下で用いられている燃料被覆管材料に望まれる諸条件は、

- (1)熱中性子吸収断面積は小さいほうがよい。
- (2)融点は高いほうがよい。
- (3)熱伝導率は高いほうがよい。
- (4)高温の機械的特性が良い。
- (5)冷却材との反応が小さく安定である。
- (6)核燃料物質との適合性がよく、高温における核燃料及び核分裂生成物との反応性が小さい。
- (7)溶接性が良い。
- (8)中性子照射脆化が少ない。
- (9)成形性、加工性が良い。

等である。ところがこれらすべてを満足する材料はなく、ジルカロイ合金では(1)(5)、316型ステンレス鋼では(4)(5)(7)の項目が優れているか及第点である。

図1-1は、原子炉環境下における燃料被覆管材料に望まれる諸条件を含めて、SCCの材料、応力及び環境の3因子<sup>(7)</sup>とそれらの相関関係を示す。

材料因子として、例えば、組成は同じジルコニウム合金でもジルカロイ-2にはBWR運転中に水の放射線分解で生じる水蒸気中の酸素による酸化を抑制するためにNiが添加されているが、PWRでは放射線分解で生じる水蒸気中の酸素は一次冷却水に水素を注入することにより酸素量を低下させていることから、ジルカロイ-4にはNiは添加されていない<sup>(6)</sup>。燃料被覆管材料の熱処理やそれとも関連する炉心材温度(BWRが573~623K、PWRが573~623K、FBRが823~1023K)によっても組織は変わるが、燃料被覆管は核燃料を必ず溶接によって封入することから、溶接部を含めた組織変化はもっと大きい<sup>(6)</sup>。316型ステンレス鋼の溶接性はジルカロイ合金と比べれば優れているが、その316型ステンレス鋼でさえ溶接による熱影響で鋭敏化処理に相当する熱履歴を受け、それがSCCを発生

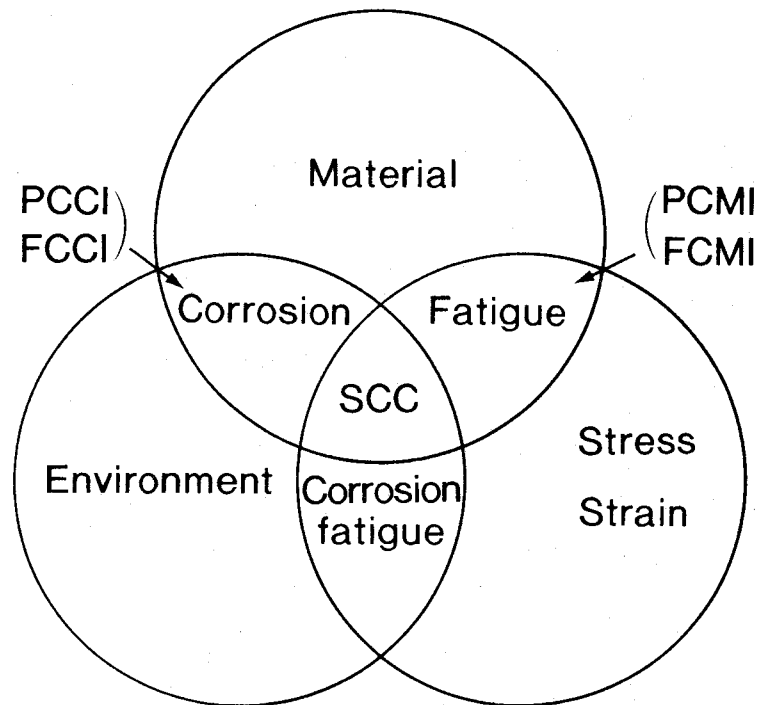


図1-1 原子炉環境下における燃料被覆管材料のSCCの材料、応力及び環境因子の相関関係

させる原因となっていることが知られている<sup>(8)</sup>。その他に、集合組織<sup>(9)</sup>、表面状態等の影響も考えられる。

応力あるいは歪因子は、溶接等による残留応力、燃料のふくれや原子炉運転時の急激な出力変化によって生じる<sup>(10)</sup>。

環境因子は、核燃料からの核分裂生成物(Fission Products:以下, FP)の生成、中性子照射や冷却材との反応などが考えられる。FP<sup>(11)</sup>はI, Cs, Teで、中性子照射量<sup>(6)</sup>はLWRでは $10^{24} \sim 10^{25} \text{ n/m}^2$ 、FBRでは $10^{20} \sim 10^{27} \text{ n/m}^2$ である。最高冷却材温度<sup>(6)</sup>はBWRが558K、PWRが593K、FBRが853Kに達し、LWRでは腐食に伴って水素が最大150wtppm吸蔵<sup>(5)</sup>され、FBRではナトリウム(以下, Na)による浸炭, 脱炭, 質量移行等<sup>(12)</sup>が生じる。核燃料からの中性子照射と関連して、水素や水が放射化<sup>(13)</sup>する。

以上の材料、応力及び環境それぞれの因子が関与することによって燃料被覆管のSCCは生じるが、燃料被覆管のSCCの場合、応力及び環境因子の源となる燃料と材料因子である燃料被覆管との相互作用に着目し、LWR燃料被覆管と燃料ペレットとの相互作用をPCI(Pelet-Clad Interaction)、FBR燃料被覆管と燃料との相互作用をFCI(Fuel-Clad Interaction)と称している。PCIによる燃料被覆管の破損では、SCCの3因子で環境因子に着目したPCCI(Pelet-Clad-Chemical Interaction)<sup>(13) - (16)</sup>と力学的因子に着目したPCMI(Pelet-Clad-Mechanical Interaction)<sup>(17) - (19)</sup>とに大きく分けられている。それぞれ、図1-1における腐食と疲労を意味しているのではなく、力学的因子に着目したPCMIでも化学因子が、同様に、化学因子に着目したPCCIは力学因子も作用し、SCCが生じる。FBR燃料被覆管と燃料との相互作用FCI(Fuel-Clad Interaction)による燃料被覆管の破損もLWR燃料被覆管と燃料ペレットとの相互作用と同様に、化学因子に着目したFCCI(Fuel-Clad-Chemical Interaction)<sup>(20) - (24)</sup>と燃料のふくれによる応力発生などの力学的因子に着目したFCMI(Fuel-Clad-Mechanical Interaction)とがあり、燃料被覆管の破損によって燃料と冷却材が反応するFCI(Fuel-Coolant Interaction)<sup>(25)</sup>なども報告されている。

これらのSCC現象は環境が複雑であることに起因して更に曖昧さが増し、応力や環境等の種々の条件を同じにしても、発生したりしなかったりすることがFCCIで報告されている<sup>(23) (24)</sup>。これは単一の要因にだけ依存して発生・進行しているのではなく、複合環境下における多くの要因に起因した劣化現象であると考えられ、照射試験結果を種々の炉外試験結果を基に、統計的あるいは確率論的な解析をする必要があることを示唆している。同様に、PCCI, PCMI及びFCMI等も他の環境因子との相互作用に着目したSCCを



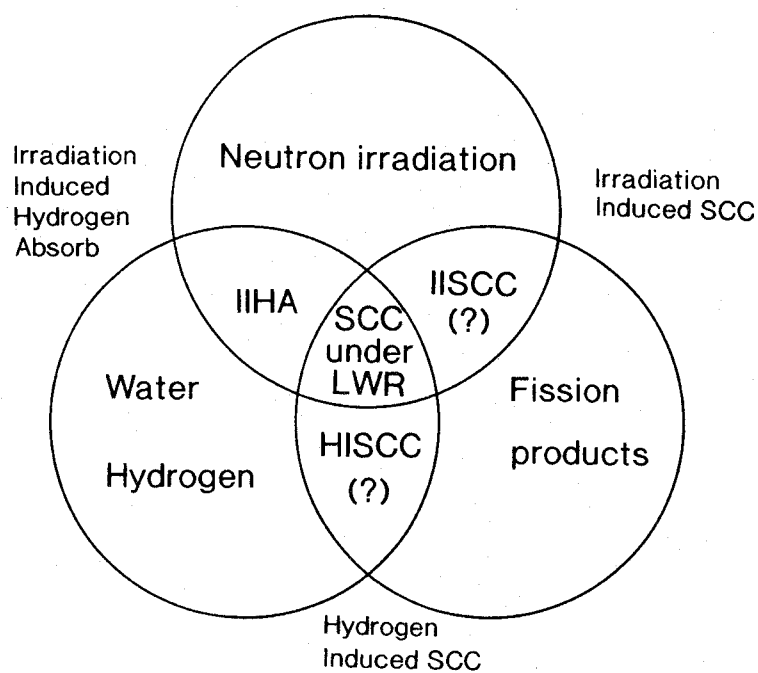


図1-2 LWRにおける燃料被覆管のSCCの照射，冷却材及びFPの3つの環境因子

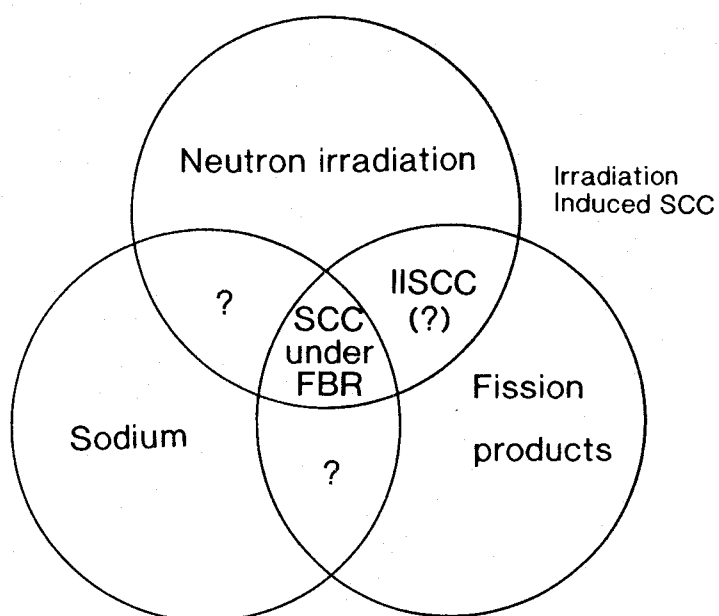


図1-3 FBRにおける燃料被覆管のSCCの照射，冷却材及びFPの3つの環境因子

検討する必要があることを示している。燃料被覆管特有の環境因子として前述の照射、冷却材及びFPの3つに着目し、図1-1に示したSCCの3因子の相関関係と同様な記述法をLWRとFBR環境における燃料被覆管材料の3つの環境因子に適用したものが図1-2と1-3である。

LWR燃料被覆管の3つの環境因子の相互作用(図1-2)は、 $10^{20}$ n/cm<sup>2</sup>照射によってジルカロイ合金中の水素吸蔵量が低温で3倍、高温で1.5倍になる照射誘起水素吸収(Irradiation Induced Hydrogen Absorb:以下, IIHA)が報告<sup>(26)</sup>されているが、照射とFP及び冷却材とFPとの相互作用による現象は報告されていない。しかし、LWRの1次冷却水管として用いられている316型ステンレス鋼で、照射とFPとの相互作用によるIISCC<sup>(4)</sup>と冷却材とFPとの相互作用による水素誘起SCC(Hydrogen Induced SCC:以下, HISCC)<sup>(27)</sup>が報告されており、LWRに用いられるジルカロイ合金でも、IIHAの他にIISCCとHISCCが生じることが考えられる。

FBR燃料被覆管の3つの環境因子の相互作用(図1-3)は、LWRの1次冷却水管として用いられている316型ステンレス鋼で報告されている照射とFPとの相互作用によるIISCC<sup>(4)</sup>が生じる可能性がある。しかし、LWRの1次冷却水管のHISCCは高速炉では水素に代わってNaによる浸炭、脱炭、質量移行等と照射との複合劣化であり、LWRでのIIHAも水素に代わってNaと照射との複合劣化であるが報告はない。

LWR(図1-2)及びFBR(図1-3)燃料被覆管の3つの環境因子の相互作用で、照射、冷却材及びFPの3つの複合環境因子による劣化については全く検討されておらず、系統だった研究はなされていないのが現状であり、環境因子の相互作用に着目した検討が必要である。

### 1-3 SCC試験法<sup>(28)</sup><sup>(29)</sup>と腐食機構

SCCの因子は互いに関連しあって複雑な様相を呈しているのと同様に、SCC試験法の種類も多くあり、単一で優れた方法を選択することは難しい。本研究では、種々のSCC試験法の中でよく用いられている平滑試験片を用いた引っ張り試験法である定荷重と低歪速度試験(Slow Strain Rate Test:以下, SSRT)法、曲げ試験法として定歪み法について検討する。

定荷重法は荷重を正確に負荷することができるが、治具ごと腐食環境下におかれるこ

とが多いので、接触腐食に対する注意が必要である。

SSRT法は、静的な負荷条件下にあってもSCC過程中には常に動的な歪みが発生しており、これがSCCの発生と伝播に重要な役割を果たしているとの考えに基づき、この亀裂先端に生じる動的歪みを外部より連続的に与えることで試験しようとするものである。実際のSCC過程に生じる亀裂先端での動的歪みとその効果をある程度制御でき、短時間でSCC破壊を生じさせ、SCC感受性評価の迅速試験法として適し、燃料被覆管のような中性子照射された材料のSCC感受性評価には人体への放射能被曝の観点からも迅速試験法が望まれる。欠点として、連続的な歪みが負荷されるために他の試験方法よりも苛酷な試験方法となり、試験片はSCCあるいは他の機構によって必ず破壊することから、SCC試験中にSCCが生じたかどうかを調べる必要があり、SSRT法での結果の評価法が難しい。更に、水素脆性にも歪速度依存性があり<sup>(30)</sup>、SCCとともに水素脆性(Hydrogen Embrittlement:以下, HE)も起こすような場合はより複雑になる。

曲げ試験法は、通常定歪み法で行われることが多く、治具が簡単であることから大量の試験に適しているとともに電気化学的測定装置とも組み合わせやすい。しかし、試験片にかかる応力が均質でないことと定荷重法と同様に接触腐食に対する注意が必要である。

Parkins<sup>(31)</sup>のSCC機構図(Stress Corrosion Spectrum)によると、316型ステンレス鋼は歪みによって誘起されたすべり、あるいはそれによって破壊された薄い表面皮膜の欠陥部で溶解が生じる歪誘起活性径路(Strain-Generated Active Path Corrosion:以下, S GAPC)機構<sup>(32)</sup>によってSCC、アルコール中のチタニウムは腐食中に生じた水素が割れ先端で水素化物を形成する特異吸着(Specific Adsorption:以下, SA)機構によってHE<sup>(33)</sup>が生じるとされている。しかし、SCC試験法と共にSCCが生じる材料と環境の組み合わせも種々報告されており、ジルコニウム及びジルコニウム合金ではハロゲン化物<sup>(34)</sup>、有機溶媒にハロゲン添加<sup>(35)</sup>、NaCl水溶液<sup>(36)</sup>、熔融塩<sup>(37)</sup>等で、オーステナイト系ステンレス鋼はCl<sup>-</sup><sup>(38)</sup>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>(39)</sup>等である。SCC挙動や機構がジルコニウム及びその合金と極めて類似していることが分かっているTi-0合金のSCC感受性の歪速度依存性より、NaCl水溶液中ではAPC機構、CH<sub>3</sub>OH-HCl溶液中ではHE機構であると報告されており<sup>(40)</sup>、同じ材料、試験法でも環境との組み合わせによってSCC機構が異なることを示しており、SCC試験法、材料、環境の組み合わせによってAPCあるいはHEどちらかの機構が支配的になると考えられている。304型ステンレス鋼とその溶接部のAPC径路でも試験環境によっ

て異なることが明らかにされている<sup>(41)</sup>。

SCC機構を識別する方法として破断面観察が用いられるが、高濃度の塩化物環境(例えば、35%MgCl<sub>2</sub>, 399K)での316型ステンレス鋼は、溶体化材では粒内(Transgranular:以下, TG)割れで鋭敏化材と冷間加工材ではTG割れと粒界(Intergranular:以下, IG)割れの混合割れを示し<sup>(42)</sup><sup>(43)</sup>、割れ形態は材料と環境及び熱履歴等で異なる。更に、照射によって破壊形態がIG割れからTG割れに変化したり<sup>(44)</sup>、粒界のみで生じていたCr欠乏が粒内にも生じていたり<sup>(45)</sup>、Si, P及びNiの照射誘起粒界偏析<sup>(46)</sup>が生じることなどが報告されている。

APC機構を示すと報告されている定荷重とSSRT法によるCH<sub>3</sub>OH-HCl溶液中でのジルカロイ-4の破断面解析から、SCC機構が割れの進展に伴ってAPC機構に起因したIG割れからすべり変形を伴うfluted-TG割れ<sup>(47)</sup>に遷移、HE機構に起因していると考えられているすべり面破壊(Glide plane decohesion)を経由して破断に至ると報告<sup>(48)</sup>されている。このことは、チタニウムやジルコニウム及びそれらの合金では、SCC機構はAPCあるいはHEのいずれか一方という考え方のほかに、本来、APCとHEの両方の機構をもっており、両方の機構が同時に働くか少しの条件のずれで一方の機構が支配的となる。SCC試験中の条件のずれは割れ先端の応力状態などの力学的条件とSCC試験環境と割れ先端の環境が異なるなどの化学的条件とによって生じると考えられている。SCC機構が割れの進展に伴ってAPCからHE機構に変化する例は、ステンレス鋼<sup>(49)</sup>でも報告されている。SCC機構は、SCCの生じる材料と環境の組み合わせのみならず、SCC試験中にも変化することを考慮する必要がある。

本研究における、材料、環境と試験方法の組み合わせは、ジルコニウムとその合金ではCH<sub>3</sub>OH-HCl溶液と同様にSCC機構が割れの進展に伴ってアノード溶解機構からHEに変化する可能性のあるCH<sub>3</sub>OH-0.33及び1wt%I<sub>2</sub>溶液(以下、ヨウ素溶液)とある電位以上で孔食発生する1N-HCl水溶液(以下、塩酸溶液)<sup>(50)</sup>で定荷重、SSRT及び曲げによる定歪み法、316型ステンレス鋼ではSCCが溶接熱影響部で生じやすいことから、溶接継手を高濃度の塩化物環境として最もよく用いられている沸騰MgCl<sub>2</sub>中でSSRT法を用いる。

#### 1-4 確率論的及び統計論的解析

##### 1-4-1 確率論と統計論の歴史<sup>(51)</sup>

確率論と統計論は、共に偶然性に支配されたある結果に適用されるが、確率論はその不確実な現象がある制約のもとにどのような起こりかたをするか予測することを目的とした数学の一分野であるのに対して、統計論は不確実な現象について数量的なデータを集めて整理し、これに解釈を与える方法の開発とその応用を扱う学問であり、数学とは独立な学問である。しかし、その結論や結論から推定を行うために確率論に基づいて算出することから、確率論と統計論は密接な関係がある。主として参考文献(51)に基づいて作成した表1-2は、確率論と統計論の歴史を示す。

確率論の原点はBernoulliによって示され、賽ころの目の確率で有名なBernoulli試行や数々の重要な確率論の法則を考えだした。これらを解析的理論に発展させたのがLaplaceである。統計論は、Grauntの政治算術やConringの国勢学と称されていたものが原点であり、それぞれ独立して発展した。少なくともこの段階ではこれらは確率論と独立していた。しかし、生物の進化論を統計論的に証明しようとしたPearsonがLaplaceの解析的な確率理論を積極的に取り入れ、確率論と統計論は密接な関係となった。

統計論が現在のように種々の現象に応用される基礎をきづいたのがFisherら<sup>(52)</sup>である。Fisherらの極値統計分布は、三種類それぞれ極大と極小の計六種類あり、特に、第一種極大分布がガンベル(Gumbel或いは二重指数)分布で、第三種極小分布がワイブル(Weibull)分布と称されている。これらの分布については後述する。

同時期に確率過程論では、Markovがある系の時間的发展の様相が現在と未来の間のみによって決定され過去には関係しないという、有名なMarkov連鎖(過程)を考えだしたが、このままでは種々の現象に応用しにくかったのをKolmogorovらが導き出したMarkov連鎖(過程)におけるChapmann-Kolmogorovの方程式により応用範囲が拡がり、確率過程論即ちMarkov連鎖(過程)と称せられるまでに発展させた。

#### 1-4-2 確率論と統計論の応用の歴史

表1-3は、腐食及び破壊現象への確率論と統計論の応用の歴史を示す。有名なGriffith<sup>(53)</sup>の破壊理論が1920年に発表されてから13年後、Evansら<sup>(54)</sup>が孔食過程に確率論を導入した。その後、Weibull<sup>(55)</sup>が破壊現象における最弱リンクモデルからFisherの第三種極小分布を導きだし、その応用について詳しく報告した。このことから、Fisherらの第三種極小分布がワイブル分布と称されるようになった。破壊現象への確率論の応用

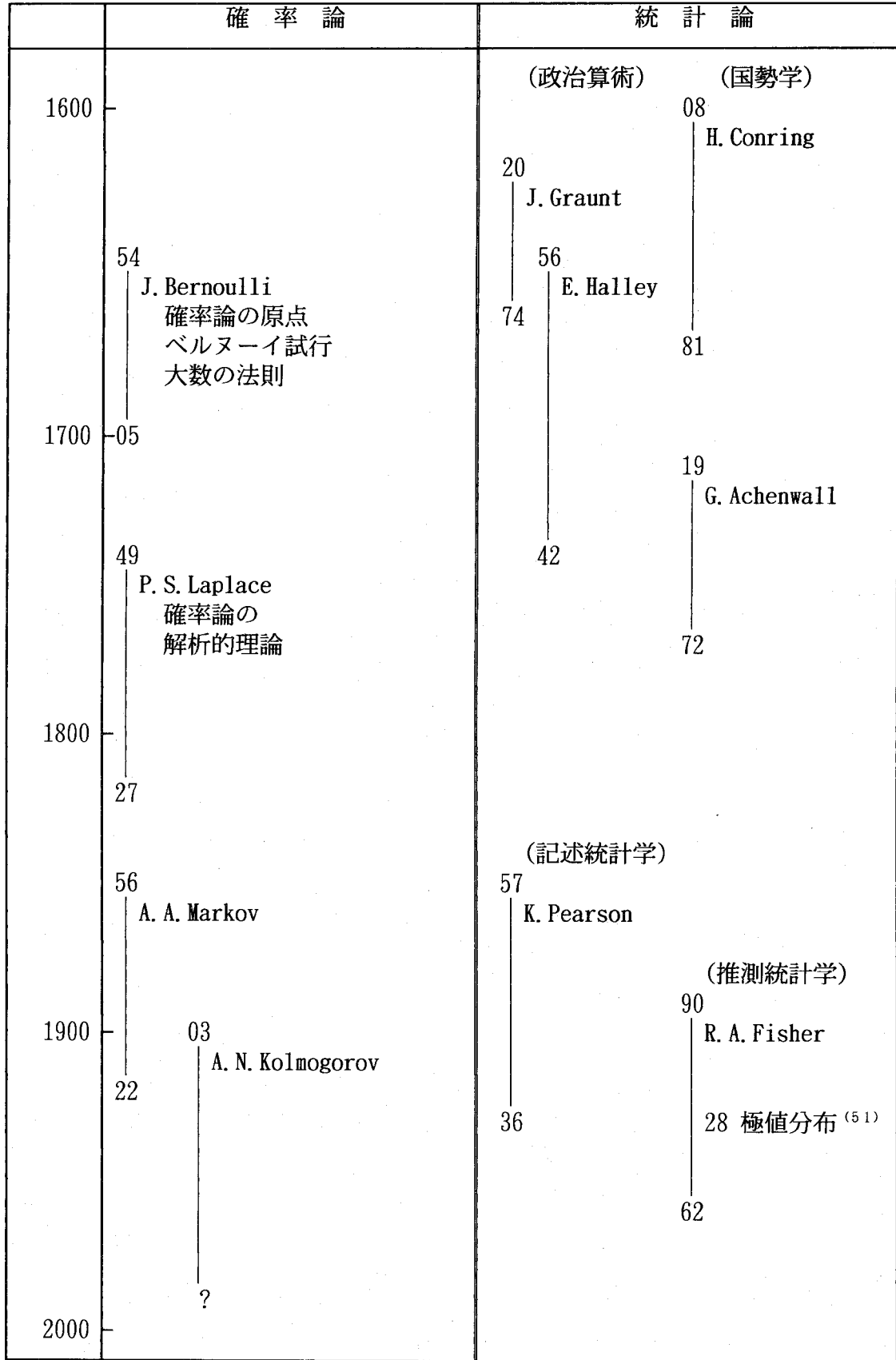


表1-2 確率論と統計論の歴史

は、平田<sup>(56)</sup>によってガラスの割れ目分布に適用され、これ以後材料強度や破壊への確率論と統計論への応用は更に発展した。その3年後に横堀<sup>(57)</sup><sup>(58)</sup>が極値統計論を確率論的に取り扱い、両者の関係が明らかにされた。固体破壊における確率過程論と極値統計論<sup>(59)</sup>では、破壊はいずれのモデルともに最弱箇所が生じるが、確率過程論では最弱箇所が時間とともに変化しうるのに対して、極値統計論では変化しない。従って、確率過程論ではその物理、化学あるいは力学的意味の中に時間的効果を含んでいるので最弱箇所が時間と共に変化してもよいが、極値統計論には含んでいないので最弱箇所が時間と共に変化しないことを前提としている。ある系を極値統計論的手法で取り扱う場合、その系が時間に依存するのであれば、確率過程論的モデルを用いるか極値統計論的モデルを用いるのであれば確率論的に解釈する必要があることを示唆している。このころGumbel<sup>(60)</sup>はFisherらの第一種極大分布の応用について詳説した著書を出版しており、ワイブル分布と同様に、第一種極大分布がガンベル分布と称せられるようになった。

腐食現象への確率過程論の応用は、確率過程論そのもの或いは極値統計分布を含めた統計分布を確率論的に解釈したものがある。前者の例は、Provan<sup>(61)</sup>がアルミニウムの孔食過程に適用したものがある程度であるが、後者の例は比較的多く報告されている。確率過程論的取り扱いには、複雑な行列計算をするか解析的な解のない確率積分方程式をモンテカルロ法で計算する必要がある。これに対して、腐食現象の確率過程がある確率統計分布に従うことが見いだされている場合、確率過程を容易に解析できる利点がある。それらに用いられている確率統計分布は指数確率分布がほとんどで、しかも、いずれも孔食過程に適用されている。しかし、孔食過程も単一の指数確率過程だけで表される場合だけではなく、指数確率過程が直列、並列あるいはもっと複雑に組合わさった現象として表されることが報告<sup>(63)</sup>されており、孔食過程のような割れ発生の原因となる過程のほかに割れが伝播する過程があるSCC現象では、更に複雑な確率過程を示すものと考えられる。したがって、一つの確率統計分布でSCC試験の開始から破断に至るまでを記述するには、複数個の確率統計分布を組み合わせ用いるか一つの確率統計分布そのものが種々の分布を記述できることが必要である。SCC現象を割れ発生の原因となる過程と割れが伝播する過程に分け、SCC試験の開始から破断に至るまでをワイブル分布のみで解析した報告がある<sup>(66) - (68)</sup>。

SCC現象に限定せずに各種材料の種々の条件下における強度の分布特性を体系的に編集したものが報告されている<sup>(69)</sup>。

1920	20	A. A. Griffith <sup>(53)</sup>	Griffithの破壊理論
1930			
	33	U. R. Evans 他 <sup>(54)</sup>	不均一腐食に確率論導入(ポアソン分布)
1940	39	W. Weibull <sup>(55)</sup>	脆性破壊の極値統計論(ワイブル分布) (最弱リンクモデルによる極小値理論)
	48	平田森三 <sup>(56)</sup>	脆性破壊の確率論 (ガラスの割れ目分布に確率論適用)
1950	51	横堀武夫 <sup>(57)</sup>	極値統計論に単一確率過程論導入
	56	P. M. Aziz <sup>(62)</sup>	孔食へ極値統計論導入(ガンベル分布)
	58	横堀武夫 <sup>(58)</sup>	極値統計論に二段の継続確率過程論導入
	58	E. J. Gumbell <sup>(60)</sup>	二重指数分布の応用(ガンベル分布)
1960			
	63	F. F. Booth 他 <sup>(64)</sup>	SCC寿命の統計的解析(対数正規分布)
1970			
	71	M. O. Locks <sup>(65)</sup>	SCC寿命の統計的解析(ワイブル分布)
1980			
	85	岡俊博 他 <sup>(66) - (68)</sup>	SCC寿命へ二段の継続確率過程論を 導入した極値統計論的解析(ワイブル分布)
	89	J. W. Provan 他 <sup>(61)</sup>	孔食過程をMarkov過程論で解析
1990	90	柴田俊夫 他 <sup>(63)</sup>	孔食過程を指数確率過程が組合わさった 確率モデルで解析(指数分布)

表1-3 確率論と統計論の応用の歴史



1-4-3 ワイブル分布<sup>(52)</sup>

Fisherの極値統計分布では第一分布が基本形であり、第二と第三種分布は第一種分布の特殊な形である。従って、変数変換で第三種分布は第一種分布に書き換えられる。例えば、第三種最小値分布であるワイブル分布

$$F(x) = 1 - \exp\left[-\left\{\frac{(x-\gamma)}{\eta}\right\}^m\right] \quad (1-2)$$

$\gamma$  = 位置パラメータ  
 $\eta$  = 尺度パラメータ  
 $m$  = 形状パラメータ

は、

$$\ln\left\{\frac{(x-\gamma)}{\eta}\right\} = x - \lambda,$$

$$m = \frac{1}{\alpha} \quad (1-3)$$

の変数変換によってガンベル分布

$$F(x) = \exp\left[-\exp\left\{-\frac{(x-\zeta)}{\beta}\right\}\right] \quad (1-4)$$

$\zeta$  = 位置パラメータ、  
 $\beta$  = 尺度パラメータ

になる。ガンベル分布と式(1-2)の三母数ワイブル分布の  $\gamma=0$  とした二母数ワイブル分布

$$F(x) = 1 - \exp\left[-\left\{\frac{x}{\eta}\right\}^m\right] \quad (1-5)$$

のそれぞれの両辺の二回対数をとると

$$-\ln \{-\ln F(x)\} = \frac{(x-\zeta)}{\beta} \quad (1-6)$$

$$\ln \{-\ln (1-F(x))\} = m(\ln x - \ln \eta) \quad (1-7)$$

となる。それぞれの確率紙は、縦軸は共に  $\ln \{-\ln F(x)\}$  で、横軸はガンベル分布では  $x$  でワイブル分布では  $\ln x$  目盛りである。ガンベル確率紙上で傾きと切片から  $1/\beta$  と  $-\zeta/\beta$ 、ワイブル確率紙上では  $m$  と  $\eta$  が求められる。

ワイブル分布は、時間  $t$  を確率変数とすると式(1-2)より

$$F(t) = 1 - \exp\left[-\left\{\frac{(t-\gamma)}{\eta}\right\}^m\right] \quad (1-8)$$

で、 $\gamma=0$  とした

$$F(t) = 1 - \exp\left[-\left\{\frac{t}{\eta}\right\}^m\right] \quad (1-9)$$

の形で記述できる。この累積分布関数  $F(t)$  から、確率密度関数  $f(t)$  は

$$\begin{aligned} f(t) &= \frac{dF(t)}{dt} \\ &= \left(\frac{m}{\eta}\right) \left(\frac{t}{\eta}\right)^{m-1} \exp\left[-\left\{\frac{t}{\eta}\right\}^m\right] \end{aligned} \quad (1-10)$$

で示され、その確率密度関数の形状パラメータ依存性を図1-4<sup>(15)</sup>に示す。

ワイブル分布は、 $m$  値によって

$m=1$  指数分布

$m=1.4$  二重指数分布(最大値)

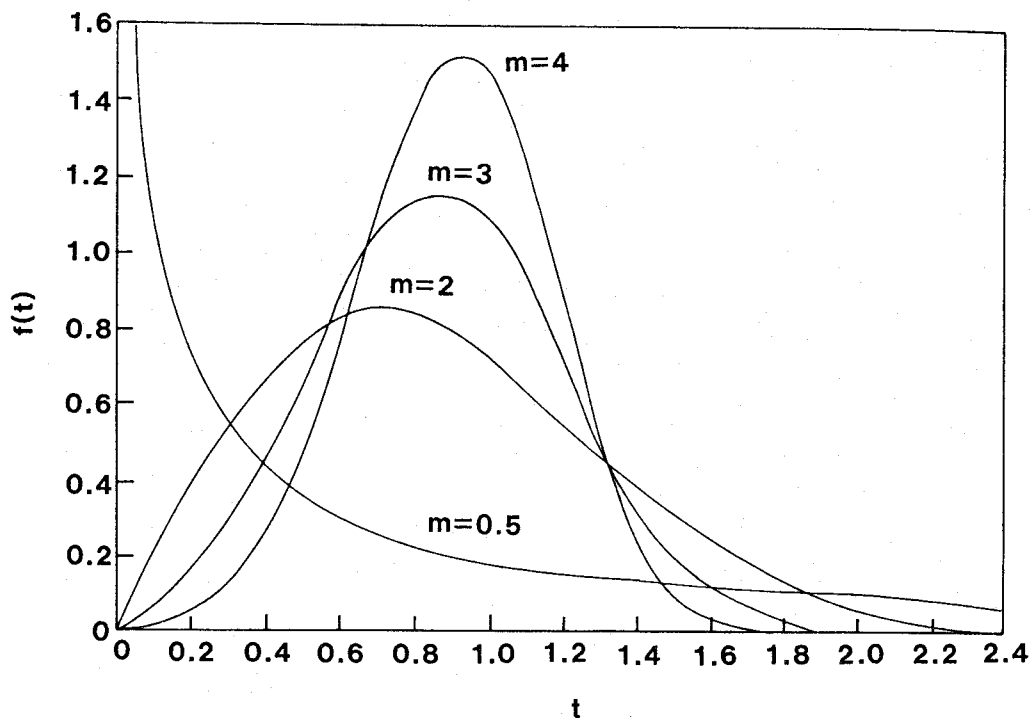


図1-4 確率密度関数の形状パラメータ依存性<sup>(15)</sup>

$m=3.7$  正規分布

$m=25$  二重指数分布(最小値)

のように、一つの確率統計分布そのものが種々の分布を記述できるので、SCC現象が複雑な確率過程を示しても、一つの確率統計分布でSCC試験開始から終了までを記述できるものと考えられる。

故障率  $\mu(t)$

$$\mu(t) = \frac{f(t)}{\{1-F(t)\}}$$

$$= \left(\frac{1}{\eta}\right)^m m \left(\frac{t}{\eta}\right)^{m-1}$$

$$= \left(\frac{m}{\eta^m}\right) t^{m-1} \quad (1-11)$$

は、図1-5<sup>(15)</sup>に示す故障率の形状パラメータ依存性から、

- $m < 1$  初期故障型
- $m = 1$  偶発故障型
- $m > 1$  摩耗故障型

のように形状パラメータ $m$ の値によって故障の時間経過の傾向が分かる。

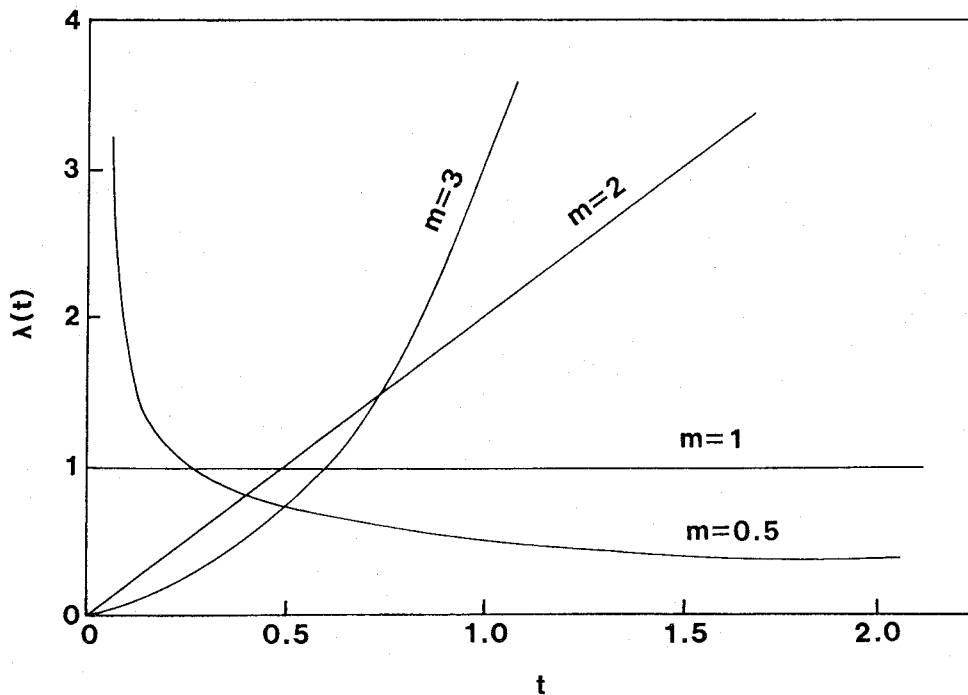


図1-5 故障率の形状パラメータ依存性<sup>(15)</sup>

ワイブル分布の $\gamma$ ,  $\eta$  及び $m$ のパラメータのうち、 $m$ 値が最も基本的かつ重要なパラメータであることを示しており、 $m$ 値の傾向を調べることによって統計的な評価を行うことができる。

## 1-5 本研究の目的及び本論文の構成

本論文は、SCCが統計的及び確率過程論的現象であるとの観点に基づき、燃料被覆管のSCC現象を統計的及び確率過程論的に解析し、その信頼性寿命評価に関する研究を行うと共に、原子炉燃料被覆管の複合環境下における劣化要因を検討することを目的とし、表1-4に本論文の構成を示す。

序論(第1章)では、本研究の背景及び目的についてのべた。

第2章は、一つの確率統計分布そのもので種々の分布を記述できるワイブル分布を用いてジルカロイ-4の定荷重SCC寿命を整理し、得られたパラメータの負荷応力依存性よりSCC寿命を統計的に評価するとともに破断面率との関係について調べる。

第3章は、材料の内部変化を検出感度が良く、解析方法の確立されている内部摩擦法でジルコニウムとジルカロイ-4のSCC初期過程である割れ発生迄を調べる。

第4章は、定歪法によってヨウ素溶液中のジルコニウムのSCCにおける割れ伝播から破断に至る迄を調べ、SCC感受性における $H_2O$ 添加の効果とSCC寿命を破壊力学的手法で検討する。

第5章は、ワイブル分布を用いた統計的解析法を確率過程論的モデルとして取り扱えるように極値統計論と確率過程論との関係を明らかにし、定荷重法によるジルカロイ-2のSCC試験に確率過程論的モデルを適用し、負荷応力と電位依存性を評価する。

第6章は、SSRT法によるジルカロイ-2のSCC試験に確率過程論的モデルを適用し、歪速度及び集合組織依存性を評価する。

第7章は、原子炉燃料被覆管材料のSCCを照射、冷却材及び核分裂生成物の3つの環境因子による複合環境下における劣化現象と考え、SSRT法による316型ステンレス鋼溶接継手、ジルコニウム、ジルカロイ-2及びジルカロイ-4のSCC要因について検討する。

最後に総括(第8章)では、各章で得られた主なる研究成果をまとめ、評価する。

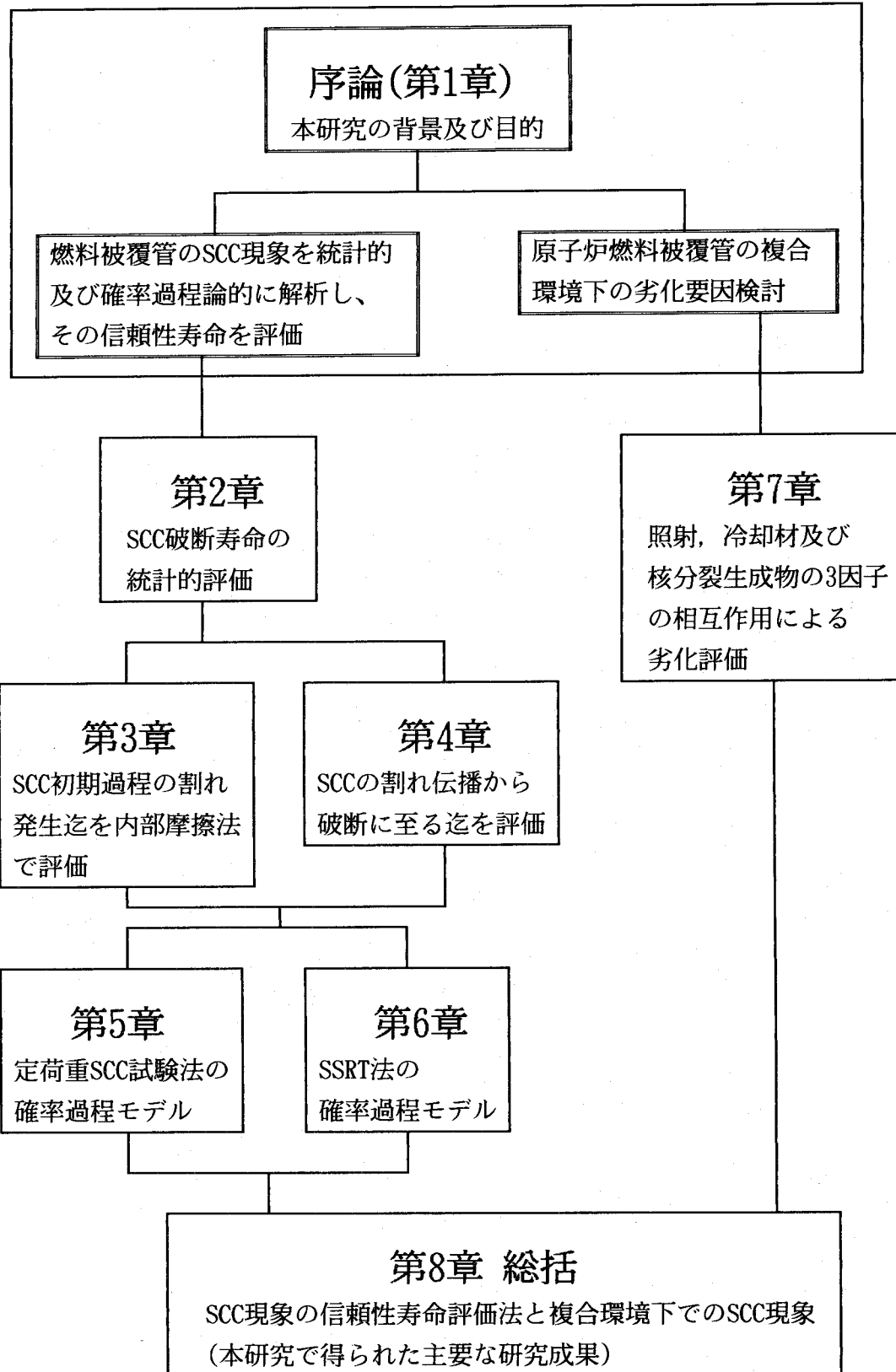


表1-4 本研究の流れ図

1-6 参 考 文 献

- (1) H. P. Godard and J. J. Harwood: *Corrosion*, 11 (1955), 93t.
- (2) 例えば、平尾桂一, 山根壽己, 南埜宜俊, 岡俊博: *軽金属*, 41 (1991), 197.
- (3) 例えば、J. C. Wood: *J. Nucl. Mater.*, 45 (1972/73), 105.
- (4) 例えば、A. J. Jacobs, G. P. Wazadlo, K. Nakata, T. Yoshida and I. Masaoka: *Proc. 3rd Inter. Symp. Envi. Degradation Mater. Nucl. Power Systems*, Ed. G. J. Theus and J. R. Weeks, (1988), 673.
- (5) 石野稔: 「照射損傷」, 東京大学出版会, (1979).
- (6) 諸住正太郎編: 「原子力材料」, 日本金属学会, (1989).
- (7) H. Hänninen: *Inst. J. Press. Ves. and Piping*, 30 (1987), 253.
- (8) 明石正恒: 「高温純水中におけるステンレス鋼の応力腐食割れ」, 東京大学学位論文, 1985年3月.
- (9) B. L. Adams, D. L. Baty and K. L. Murty: *Scri. Meta.*, 12 (1978), 1151.
- (10) : *Nucl. Technol.*, 45 (1977), 166.
- (11) W. Hüttig, H. Zänker and M. Forberg: *J. Nucl. Mater.*, 175 (1990), 147.
- (12) 柚原俊一: *日本原子力学会誌*, 23 (1981), 324.
- (13) E. Ibe, M. Nagase, M. Sakagami and S. Uchida: *J. Nucl. Sci. Tech.*, 24 (1987), 220.
- (14) F. Sontheimer: *J. Nucl. Mater.*, 88 (1980), 131.
- (15) D. Cubicciotti and J. H. Davies: *Nucl. Sci. Eng.*, 60 (1976), 314.
- (16) D. Cubicciotti, K. H. Lau and R. L. Jones: *J. Nucl. Mater.*, 78 (1978), 2.
- (17) K. Videm, L. Lunde, T. Hollowell, K. Vilpponen and C. Vitanza: *J. Nucl. Mater.*, 87 (1979), 259.
- (18) E. Smith and A. K. Miller: *J. Nucl. Mater.*, 80 (1979), 291.
- (19) R. L. Jones, F. L. Yaggee, R. A. Stoehr and D. Cubicciotti: *J. Nucl. Mater.*, 82 (1979), 26.
- (20) S. Casadio and A. Saltelli: *J. Nucl. Mater.*, 87 (1979), 203.
- (21) I. W. Cavell and M. G. Nicholas: *J. Nucl. Mater.*, 95 (1980), 129.
- (22) I. Johnson, C. E. Johnson, C. E. Crouthamel and C. A. Seils: *J. Nucl. Mater.*, 48 (1973), 21.

- (23) D. C. Fee and C. E. Johnson: *J. Nucl. Mater.*, 96 (1981), 80.
- (24) M. H. Bradbury, S. Pichering and W. H. Whitlow: *J. Nucl. Mater.*, 78 (1978), 272.
- (25) H. Feuerstein, A. J. Hooper and F. A. Johnson: *At. Energy Rev.*, 17 (1979), 697.
- (26) В. В. Герасимов 著, 遠藤敬一 訳: 「原子炉材料の腐食」, 日・ソ通信社, (1982).
- (27) N. Totsuka and Z. S. Smialoeska: *Proc. 3rd Inter. Symp. Envi. Degradation Mater. Nucl. Power Systems*, Ed. G. J. Theus and J. R. Weeks, (1988), 691.
- (28) 小島陽, 高橋恒夫: *軽金属*, 26 (1976), 473.
- (29) 大西忠一: *軽金属*, 34 (1984), 132.
- (30) W. Evans and G. W. Parry: *Electrochem. Tech.*, 4 (1966), 225.
- (31) R. N. Parkins: *Br. Corros. J.*, 7 (1972), 15.
- (32) 例えば, G. M. Scamans and P. R. Swann: *Corros. Sci.*, 18 (1978), 983.
- (33) J. C. Scully and T. A. Adepoju: *Corros. Sci.*, 17 (1977), 789.
- (34) B. Cox and R. Haddad: "Zirconium in the Nuclear Industry", 7th conf., *ASTM STP-939*, (1987), 717.
- (35) B. Cox: *Corrosion*, 33 (1977), 79.
- (36) B. Cox: *Corrosion*, 29 (1973), 157.
- (37) B. Cox: *Corrosion*, 28 (1972), 207.
- (38) T. P. Hoar and J. G. Hines: *J. Iron Steel Inst.*, 184 (1956), 124.
- (39) 明石正恒, 服部和治: *防食技術*, 30 (1981), 559.
- (40) M. H. Hong, S. I. Pyun, S. U. Chung and J. S. Kim: *J. Nucl. Mater.*, 173 (1990), 7.
- (41) 村田雅人: 「SUS304ステンレス鋼ならびにその溶接継手部の応力腐食割れ伝播挙動に関する基礎的研究」, 大阪大学学位論文, 昭和54年12月.
- (42) H. S. Khatak, P. Muraleedharan, J. B. Gnanamoorthy, P. Rodriguez and K. A. Padmanabhan: *J. Nucl. Mater.*, 168 (1989), 157.
- (43) P. Muraleedharan, H. S. Khatak, J. B. Gnanamoorthy and P. Rodriguez: *Meta. Trans.*, 16A (1985), 285.
- (44) F. Schreiber and H. J. Engel: *Werk. u. Korr.*, 23 (1972), 255.
- (45) T. Inazumi, G. E. C. Bell, E. A. Kenik and K. Kiuchi: *Corrosion*, 46 (1990), 786.
- (46) S. Nakahigashi, M. Kodama, K. Fukuya, S. Nishimura, S. Yamamoto K. Saito and T. Saito: *J. Nucl. Mater.*, 179-181 (1991), 1061.



- (47) I. Aitchison and B. Cox: *Corrosion*, 28 (1972), 83.
- (48) X. G. Zhang and J. Vereecken: *Corrosion*, 46 (1990), 136.
- (49) H. Okada, K. Yukawa and H. Tamura: *Corrosion*, 30 (1974), 253.
- (50) G. C. Palit and H. S. Gadiyar: *Corrosion*, 43 (1987), .
- (51) 例えば、河田龍夫、国沢清典:「現代統計学」, 改訂版, 広川書店, (1965).
- (52) R. A. Fisher and L. H. C. Tippett: *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 24 (1928), 180.
- (53) A. A. Griffith: *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A221 (1920), 163.
- (54) U. R. Evans, P. B. Mears and P. E. Queneau: *Engineering*, 136 (1933) 689.
- (55) W. Weibull: *Ing. Vet. Ak. Handl.*, No. 151, *Roy. Inst. Tech.*, Stockholm, (1939).
- (56) 平田森三: 物理学会講演(1948), *機械の研究*, 1 (1949), 231.
- (57) T. Yokobori: *J. Phys. Soc. Japan*, 6 (1951), 78.
- (58) T. Yokobori and H. Ohara: *J. Phys. Soc. Japan*, 13 (1958), 305.
- (59) 横堀武夫: *機械の研究*, 38 (1986), 809.
- (60) E. J. Gumbell: "Statistics of Extreme", Columbia Univ. Press, New York, (1958).  
(河田竜夫、岩井重久、加瀬滋男監訳, 「極値統計学」, 生産技術センター新社, 1978)
- (61) J. W. Provan and E. S. Rodriguez III: *Corrosion*, 45 (1989), 178&193.
- (62) P. M. Aziz: *Corrosion*, 12 (1956), 495t.
- (63) T. Shibata: *Corros. Sci.*, 31 (1990), 413.
- (64) F. F. Booth, G. E. G. Tucker and H. P. Godard: *Corrosion*, 19 (1963), 390t.
- (65) M. O. Locks: *Corrosion*, 27 (1971), 386.
- (66) 岡俊博、武和彦、南埜宜俊、平尾桂一、山根寿己: *軽金属*, 35 (1985), 34.
- (67) 岡俊博、武和彦、南埜宜俊、平尾桂一、山根寿己: *軽金属*, 36 (1986), 15.
- (68) 岡俊博、平尾桂一、南埜宜俊、山根寿己: *軽金属*, 39 (1989), 865.
- (69) 材料強度確率モデル研究会編: 「材料強度の統計的性質」, 養賢堂, (1992).

## 第2章 定荷重SCC破断寿命の統計的研究

### 2-1 緒 言

SCCのような環境下の破壊も含めて、一般に長時間使用による材料の破壊は確率的性質を有しており<sup>(1)</sup>、統計的な手法を用いて解析する必要がある。沸騰MgCl<sub>2</sub>溶液中における316型ステンレス鋼のSCC破断寿命をワイブル分布で解析したものは報告<sup>(2)</sup>されているが、ジルコニウムやその合金に関しては報告されていない。

本章は、SCCが材料そのものが本来有している最弱箇所から生じて破壊に至ると仮定し、定荷重法でジルカロイ-4のSCC破断寿命(以下,  $t_f$ )を調べ、ワイブル分布で整理することによってヨウ素SCC感受性の負荷応力依存性を統計的に評価する。

### 2-2 実験及び解析方法

#### 2-2-1 実験方法

供試材は住友金属工業製のジルカロイ-4合金圧延板(板厚2.0mm)を用いた。この化学組成を表2-1に示す。この圧延板より、試験片(=引っ張り方向)の長手方向と圧延板の圧延方向が平行(RD || TA)になるように試験片を切り出した。試験片寸法は、幅3mm, 厚さ2mm, 長さ56mmである。試験片はアセトン脱脂後酸洗(10%HF, 45%HNO<sub>3</sub>, 45%H<sub>2</sub>O)し、1023Kで3.6ks真空焼鈍後水焼き入れしたものを供試材とした。供試材の結晶粒径は15 $\mu$ mで、降伏応力(0.2%耐力)は330.3MPaであった。

	Sn	Fe	Cr	Fe+Cr	O	Zr
ジルカロイ-4	1.57	0.20	0.11	0.31	0.15	bal.

表2-1 ジルカロイ-4合金圧延板の化学組成

SCC試験は、槓杆式定荷重引っ張り試験機を使用した。その模式図を図2-1に示す。試験片のチャック間距離は35mmとし、槓杆の比は40倍であり、錘の40倍の重さで応力を負荷できる。その錘の精度は、1gである。試験片の負荷は、降伏応力の95, 80, 60, 40%

定荷重下で、負荷後直ちに $\text{CH}_3\text{OH}-1\text{wt}\%\text{I}_2$ 溶液(ヨウ素溶液)中にて各条件共に19本ずつ引っ張った。引張試験片の浸漬長さは20mmで、室温にて負荷応力依存性を調べる。 $t_f$ は浸漬開始より試料の破断までの時間とし、その $t_f$ は破断時に電源が切れるデジタルタイマーにより測定した。試験終了後、試験片の破面を走査型電子顕微鏡で観察を行った。

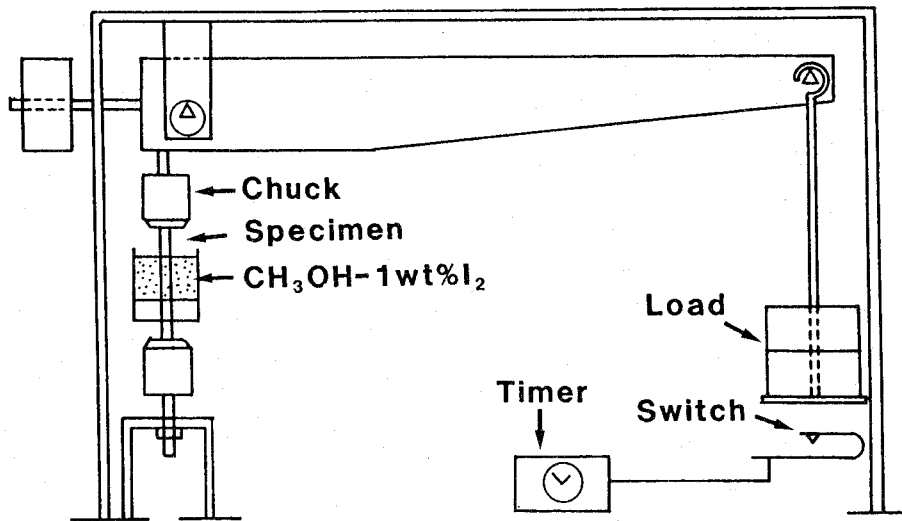


図2-1 楯杆式定荷重引っ張り試験器の模式図

## 2-2-2 解析方法

ワイブル分布<sup>(3)(4)</sup>は確率変数を時間 $t$ に関するものとすれば、ある時間 $t$ までに全体の何%が故障するかを示し、式(1-8)より、その累積確率分布関数 $F(t)$ は

$$F(t) = 1 - \exp\left[-\left\{\frac{(t-\gamma)}{\eta}\right\}^m\right] \quad (2-1)$$

によって表される。SCC試験したそれぞれ19個の試験片の確率変数(= $t_f$ )を小さな値から大きな値に並べかえ、順序統計量とした。 $n$ 番目の累積確率 $F(t)$ は測定個数 $N$ とすると $F(t) = n/(1+N)$ によって与えられる。ここで、本実験では $N=19$ である。 $F(t)$ は、5から95%迄5%おきの値となる。 $t$ は実験的に決定されるが、 $F(t)$ と $t$ から分布関数そのものを決定するには(2-1)式の三つの母数( $\gamma$ 、 $m$ 、 $\eta$ )を知る必要がある。しかし、三母数を同時に決

定するのは非常に複雑になるので、通常は式(1-9)で示したように式(2-1)の $\gamma=0$ と仮定し

$$F(t)=1-\exp\left[-\left\{\frac{t}{\eta}\right\}^m\right] \quad (2-2)$$

となる二母数ワイブル分布関数を用いる。それぞれの両辺を二回対数とると

$$\ln\{-\ln(1-F(t))\}=m(\ln t-\ln \eta) \quad (2-3)$$

となる。確率紙の縦軸は $\ln\{-\ln F(t)\}$ で、横軸は $\ln t$ 目盛りである。ワイブル確率紙上で、 $m$ と $\eta$ が求められる。

ワイブル確率紙上にプロットを行ない、式(2-2)は確率紙上で直線となると、(二母数)単一ワイブル分布と称されている。しかし、分布が確率紙上で一本の直線にならずに折れ線状あるいは曲線状となることがある。これらは、複数の累積確率分布関数 $F(t)$ で構成されている分布である。その他に、本来式三母数ワイブル分布に従う分布を二母数ワイブル分布関数として確率紙上にプロットした為に生じることがある。この場合、確率紙の横軸を $\ln(t-\gamma)$ としてプロットすると直線化することができ、これも(三母数)単一ワイブル分布と称されている。本章では、式(2-1)と(2-2)の三と二母数ワイブル分布関数の両方で $t_r$ 値の整理を試みる。

## 2-3 結果と考察

### 2-3-1 ワイブル分布

図2-2は、各一定負荷応力条件における $t_r$ 値の二母数ワイブル分布を示す。負荷応力が降伏応力の95, 80, 60%の場合、ワイブル分布は屈曲点を境にしてそれぞれ2本の直線で、負荷応力が降伏応力の40%の場合、屈曲点があまり明瞭ではないので1本あるいは2本の直線で当てはめる場合の両方について検討した。1本の直線に当てはめる場合はその分布の故障形態は1つ、2本の直線に当てはめる場合はそれは2つあることを意味している。

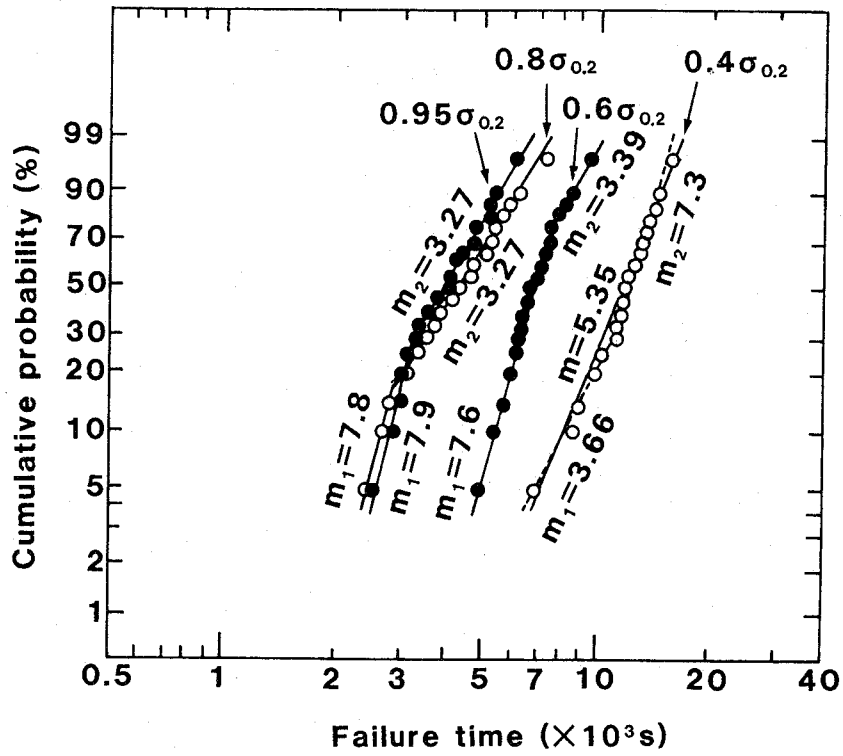


図2-2 一定負荷応力条件における破断寿命値の二母数ワイブル分布

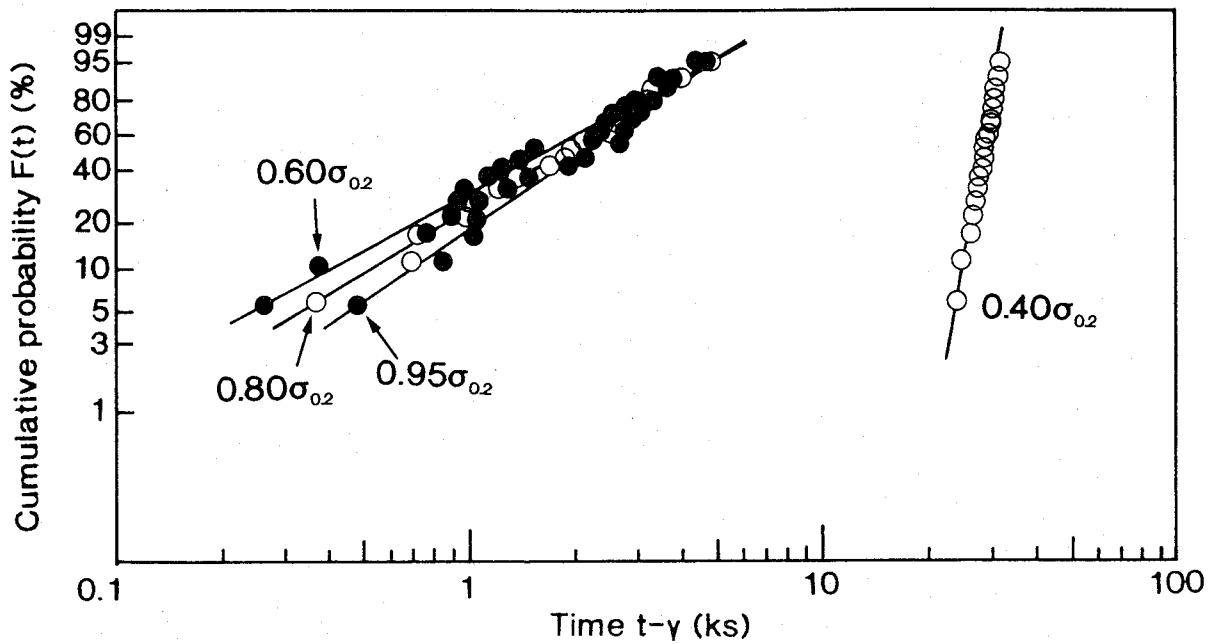


図2-3 各一定負荷応力条件における破断寿命値の三母数ワイブル分布

図2-3は、各一定負荷応力条件における $t_r$ 値の三母数ワイブル分布を示す。負荷応力が降伏応力の95, 80, 60, 40%の場合ともに1本の直線に当てはめることができる。

各一定負荷応力条件におけるジルカロイ-4のSCCの $t_r$ 値が図2-2と図2-3に示したワイブル分布のどれと対応するかは、故障形態およびワイブル分布から得られた形状パラメータ $m$ などの負荷応力との関係から総合的に検討する必要がある。

### 2-3-2 形状パラメータ $m$ の負荷応力依存性

図2-4は、図2-2と2-3で示した各負荷応力条件のワイブル分布より求めた $m$ 値と負荷応力との関係を示す。柴田ら<sup>(2)</sup>は沸騰35%MgCl<sub>2</sub>溶液中(399K)における1323Kで1.8ks真空焼鈍した316型ステンレス鋼のSCCの $t_r$ 値をワイブル分布で解析し、二母数複合ワイブル分布に従うとして解析しており、この結果も含めて複合ワイブル分布の場合、短寿命側と長寿命側の $m$ をそれぞれ $m_1$ と $m_2$ とする。いずれも $m$ 値は1より大きく、摩耗型の故障形態を示している。

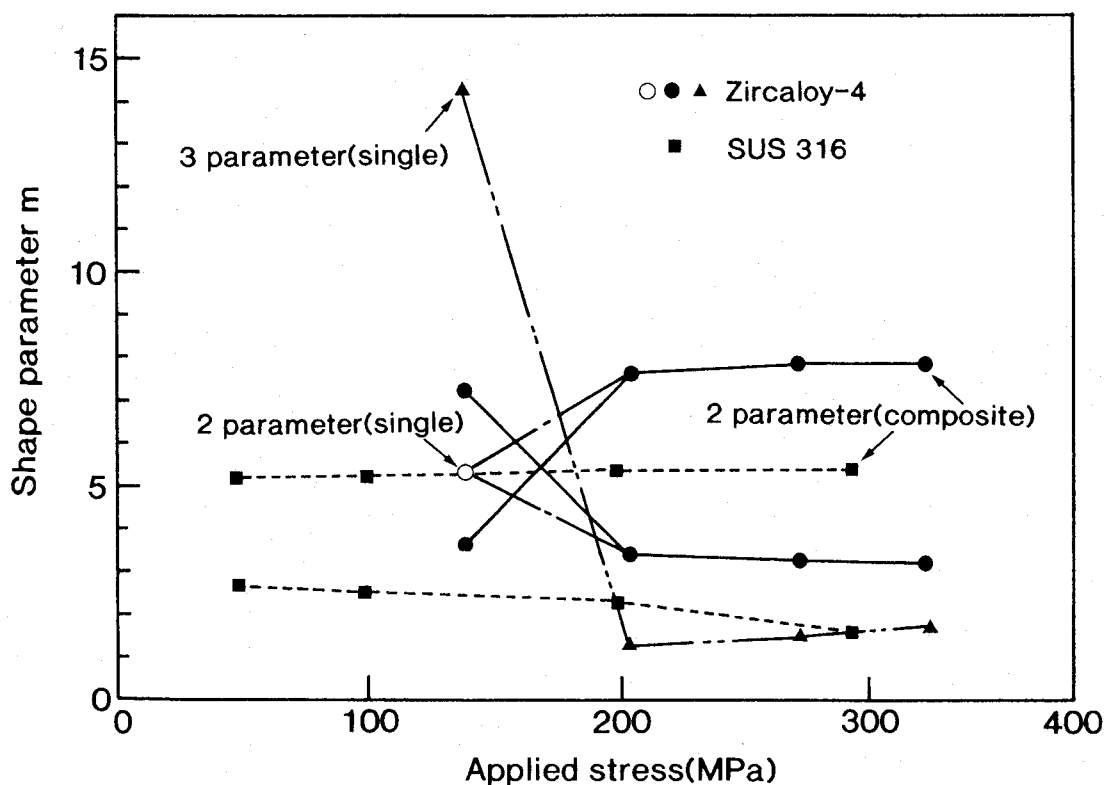


図2-4 ワイブル分布より求めた $m$ の値と負荷応力との関係

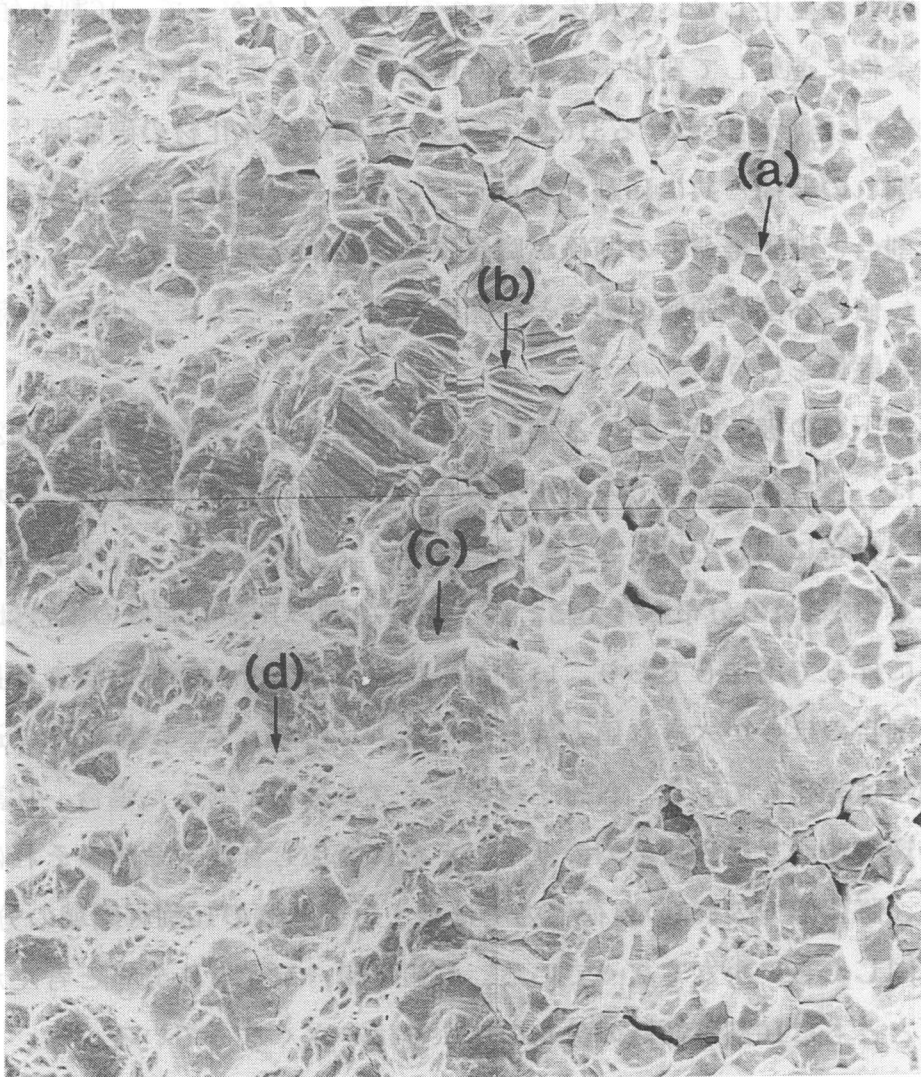
$t_r$ 値が二母数の複合ワイブル分布に従うと考えた場合、短寿命側の $m_1$ 値は負荷応力の増加とともに大きくなり、負荷応力が降伏応力の70%以上ではほぼ一定になる。逆に、長寿命側の $m_2$ 値は負荷応力の増加とともに小さくなり、負荷応力が降伏応力の70%以上ではほぼ一定になる。負荷応力が降伏応力の40%の場合の $m_1$ と $m_2$ 値は、降伏応力の60%以上の応力条件の $m_1$ と $m_2$ の大小関係と逆になる。ジルカロイ-4のヨウ素SCC感受性を複合ワイブル分布に従うものとして整理すると、それに対応する故障原因は $m_1$ と $m_2$ 値に相当する2種類あり、しかも2種類の故障原因は降伏応力の40%以下と60%以上で統計的に全く逆の負荷応力依存性を示すことを示唆している。316型ステンレス鋼のSCC寿命における $m$ 値の負荷応力依存性<sup>(2)</sup>は、短寿命側の $m_1$ 値が負荷応力の増加とともに大きく、長寿命側の $m_2$ 値が負荷応力の増加とともに小さくなり、応力低下にともなって長短両寿命の $m$ 値は漸近する傾向を示している。しかし、ジルカロイ-4の $m$ 値の負荷応力依存性のようには逆転していない。

$t_r$ 値は負荷応力が降伏応力の40%で二母数の単一ワイブル分布で、降伏応力の60%以上の応力で二母数の複合ワイブル分布に従うとすると、 $t_r$ 値を二母数の複合ワイブル分布と考えた場合と同様に、負荷応力が降伏応力の40%の低負荷応力型と60%以上の高負荷応力型の統計的に異なった分布をもつものに分けられる。しかし、降伏応力の40%の応力での故障原因は1つで、降伏応力の60%以上の応力でのそれは2つ存在することになる。

$t_r$ 値を三母数の単一ワイブル分布と考えた場合、負荷応力が降伏応力の40%では $m$ 値は大きな値で、60%では1に近い値になる。負荷応力の増加と共に $m$ 値は少し増加する傾向にある。この場合の故障原因も、負荷応力が降伏応力の40%の低負荷応力型と60%以上の高負荷応力型の統計的に異なった分布をもつものに分けられるが、いずれの負荷応力においても故障原因は1つであることを示している。

### 2-3-3 破断面観察と形状パラメータ $m$ の関係

写真2-1(a)～(d)は、負荷応力が降伏応力の95%で、累積確率分布 $F(t)=55%$ (IG割れ領域:43.8%)の試料の走査型電子顕微鏡組織を示す。写真2-1(a)は典型的なIG割れで脆性破壊、写真2-1(b)はAitchisonとCox<sup>(5)</sup>によってジルコニウム合金で観察され、Wanhill<sup>(6)</sup>によって形成機構が検討されたfluted-TG割れを示している。写真2-1(c)は擬へき開割れ<sup>(7)</sup>、写真2-1(d)は典型的なディンプル模様である。写真2-1(b)から(d)は延性破壊



25μm

写真2-1 負荷応力が降伏応力の95%での累積確率分布 $F(t)=55\%$ (IG割れ領域:43.8%)の試料の走査型電子顕微鏡組織

(a)IG割れ、

(b)fluted-TG割れ、

(c)擬へき開割れ、

(d)ディンプル



である。SCCはIG割れ、fluted-TG割れ、擬へき開割れそしてディンプルへと形態を変えて伝播するが、腐食試験条件に連動して変化しているのはIG割れ領域の割合であり、TG割れ領域の割合は変化しないと報告<sup>(7)</sup>されている。したがって、IG割れ領域の割合と同様に試験条件に連動して変化する破断寿命との関係を調べればよいと考えられる。同様に、沸騰MgCl<sub>2</sub>溶液中における316型ステンレス鋼の溶体化材の破断面<sup>(8)</sup>はTG割れが生じた後に割れの伝播と共にIG割れからディンプルへと遷移して破断することから、TG割れ領域の割合と破断寿命との関係が腐食試験条件に連動して変化するものと思われる。本研究では $t_f$ 値とIG割れ領域の割合との関係を調べるとともに、 $m$ 値の負荷応力依存性より統計的な評価を行う。

各負荷応力下での破断面におけるIG割れ領域の割合と $t_f$ 値との関係を図2-5に示す。図中の記号は、各負荷応力下での分布を複合ワイブル分布とした場合、●が短寿命、○が長寿命側の分布に属していることを示す。単一ワイブル分布と考える場合は、●と○を合わせたものが1つの分布と考える。長・短寿命側のIG割れ領域の割合はともに負荷応力の低下に伴って増加しており、いずれの負荷応力下でも短寿命側より長寿命側のIG割れ領域の割合のほうが大きな値となっている。したがって、試験条件に連動してIG割れ領域の割合は変化している。 $t_f$ 値を複合ワイブル分布と考えた場合、IG割れ領域割合の広がり短寿命側では負荷応力の低下とともに増加し、長寿命側のそれは減少している。しかし、降伏応力の40%の負荷応力では長・短寿命側のIG割れ領域の分布の広がりほとんど同じくらい小さくなっている。 $t_f$ 値を単一ワイブル分布と考えた場合、負荷応力の低下とともにIG割れ領域の分布の広がり小さくなっている。

図1-4で示した $m$ 値の特性より、 $m$ 値が大きいほどある時間に集中して故障が発生し、 $m$ 値が小さいほど故障が発生する時間は広がるということが分かっている。この関係から、SCC試験条件に対応して変化するIG割れ領域の割合は $m$ 値が大きいほどその広がり小さく、逆に、 $m$ 値が小さければその広がり大きくなると考えられる。このことを利用して、図2-4に示した $m$ 値の負荷応力依存性と図2-5に示したIG割れ領域の割合及びその分布の傾向を比較する。

$t_f$ 値が三母数単一ワイブル分布に従うと考えた場合、負荷応力の低下とともにIG割れ領域の分布の広がり小さくなっているのに対して $m$ 値の負荷応力依存性は負荷応力が降伏応力の60%以上の $m$ 値は小さく（IG割れ領域の分布の広がり大きい）、負荷応力が降伏応力の40%での $m$ 値は非常に大きく（IG割れ領域の分布の広がり非常に小さく）なっ

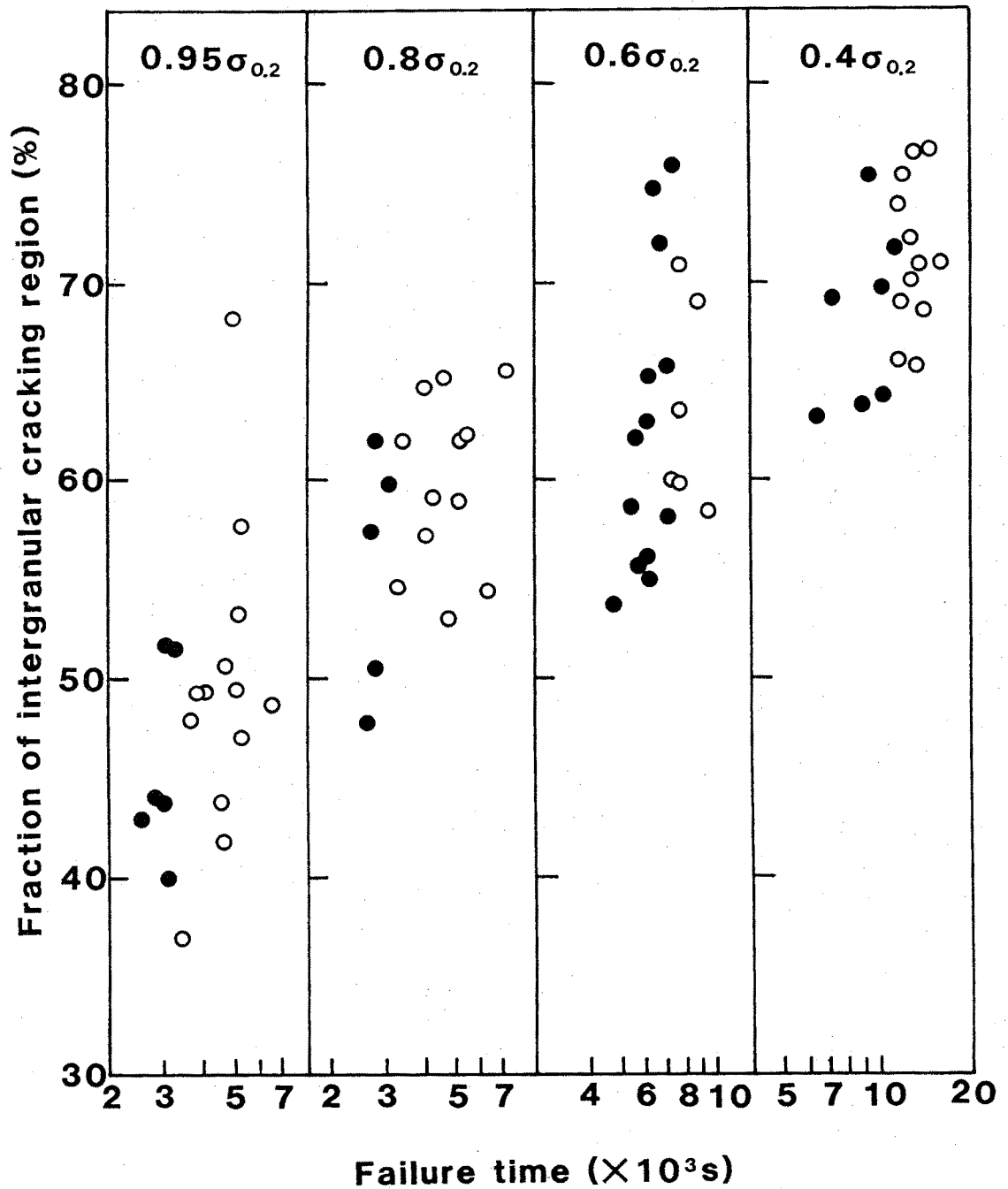


図2-5 各負荷応力下での破断面における粒界割れ領域の割合と破断寿命の関係

いる。したがって、IG割れ領域の分布の広がりには降伏応力の40と60%の間における $m$ 値の急変と対応していない。各負荷応力下での分布を複合ワイブル分布とした場合、降伏応力の60%以上の負荷応力における長寿命側のIG割れ領域の割合の分布の広がりには大きく、短寿命側のそれは小さくなっている。降伏応力の60%以上の負荷応力における長・短寿命側のIG割れ領域の割合の分布の広がりには $m$ 値の負荷応力依存性とよく対応している。しかし、降伏応力の40%の負荷応力での長・短寿命側のIG割れ領域の割合の分布の広がりには降伏応力の60%以上の負荷応力におけるそれと逆の傾向を示していないことから、降伏応力の40%の負荷応力における長・短寿命側のIG割れ領域の割合の分布の広がりには複合ワイブル分布と対応していない。降伏応力の40%の負荷応力の場合を単一ワイブル分布と考えると、そのIG割れの面積割合の分布の広がりには降伏応力の60%以上の負荷応力での短寿命と長寿命側のIG割れ領域の割合の分布の広がりの中間の値となっており、 $m$ 値の負荷応力依存性と一致する。したがって、破断面観察と $m$ 値の負荷応力依存性から、降伏応力の60%以上の負荷応力では二母数の複合ワイブル分布、降伏応力の40%の負荷応力では二母数の単一ワイブル分布と考えると良く対応している。

SCCはIG割れ、fluted-TG割れ、擬へき開割れそしてディンプルへと伝播し、IG割れの面積割合が高いほど $t_f$ 値は長くなることからIG割れの伝播速度は遅く、fluted-TG割れ、擬へき開割れ及びディンプルの伝播速度は早いものと考えられる。降伏応力の60%以上の負荷応力における長寿命側の分布はIG割れ領域の割合の分布の広がりによく対応していることから、この分布の故障形態はIG割れであると考えられる。降伏応力の60%以上の負荷応力における短寿命側の分布は全破断面積からIG割れ面積を引いた残りのfluted-TG割れ、擬へき開割れ及びディンプル組織の割合が長寿命側の分布より多いことから、fluted-TG割れ以後の伝播の影響をより多く受けるので、その故障形態はfluted-TG割れ、擬へき開割れ及びディンプルであると考えられる。降伏応力の40%の負荷応力の場合、IG割れの面積割合が高いことから、fluted-TG割れ、擬へき開割れ及びディンプルの影響が少ないので、この故障形態はIG割れであると考えられる。

## 2-4 まとめ

ヨウ素溶液中におけるジルカロイのSCC感受性を定荷重法で調べ、応力依存性を統計的手法で解析した結果、

(1)各負荷応力における $t_r$ 値はワイブル分布で整理することができ、 $t_r$ 値が確率的性質を有していることが分かった。

(2)破断面観察と $m$ 値の負荷応力依存性から、降伏応力の60%以上の負荷応力では二母数の複合ワイブル分布、降伏応力の40%の負荷応力では二母数の単一ワイブル分布で整理したものと良く対応することが分かった。

(3)故障形態は降伏応力の60%以上の負荷応力では短寿命側の分布はfluted-TG割れ、擬へき開割れ及びディンプル、長寿命側のそれはIG割れ、降伏応力の40%の負荷応力ではIG割れであることが分かった。

## 2-5 参 考 文 献

- (1)平田森三:機械の研究, 1 (1949), 231.
- (2)柴田俊夫、竹山太郎:防食技術, 30 (1981), 47.
- (3)真壁 肇:ワイブル確率紙の使い方「信頼性のための統計的解析」、日本規格協会、増補版、(1980).
- (4)W. Weibull:Ing. Vet. Ak. Handl., No. 151, Roy. Inst. Tech., Stockholm, (1939).
- (5)I. Aitchison and B. Cox:Corrosion, 28 (1972), 83.
- (6)R. J. H. Wanhill:Corrosion, 29 (1973), 435.
- (7)M. H. Hong, S. I. Pyun, S. V. Cheng and J. S. Kim:J. Nucl. Mater., 173 (1990), 7.
- (8)T. Magnin, R. Chieragatti, R. Oltra:Acta Meta., 38 (1990), 1313.

## 第3章 内部摩擦法による 定荷重SCC初期過程の研究

### 3-1 緒言

前章で、定荷重法によるヨウ素溶液中におけるジルカロイ-4のSCCの $t_r$ が確率的性質を有していることとその形状パラメータ $m$ と破断面との間に相関があることが分かった。沸騰 $MgCl_2$ 中における316型ステンレス鋼のSCCの $t_r$ も確率的性質を有していることが報告されている。

一般に、定荷重法によるSCC寿命 $t_r$ は割れが発生するまでの時間 $t_i$ と割れが伝播している期間 $t_c$ の和<sup>(1)</sup>で成り立っていることが知られており、SCC初期過程を精度良く調べることが試みられている。SCC初期過程を直接的あるいは間接的に測定する方法として、超高圧電子顕微鏡(以下、電顕)法、Acoustic Emission(以下、AE)法、内部摩擦法がある。高野ら<sup>(2)(3)</sup>は、電顕法によって304型ステンレス鋼の沸騰42% $MgCl_2$ や20% $NaCl$ 中におけるSCC及び $H_2SO_4$ 中における水素脆化の直接観察をし、B. Cox<sup>(4)</sup>はAE法によってメタノールにヨウ素あるいは塩酸などを添加した溶液中のジルコニウム合金のSCCを、そして、山根ら<sup>(5)-(8)</sup>は、内部摩擦法によってステンレス鋼、銅-亜鉛合金及びアルミニウム合金のSCCについて報告している。電顕法は、SCC先端の転位などの微細構造を直接観察できる反面、試料作製が難しく、局所的な情報しか得られない。AE法は、試験開始から連続して情報が得られるが、AEのパルスを個々の現象と対応させる解析力に欠ける。内部摩擦法は転位などの欠陥を極めて敏感に検出できるだけでなく、解析方法も確立されており、測定そのものも簡便である。

本章は、内部摩擦法を用いて定荷重法によるヨウ素溶液中のジルコニウムとジルカロイ-4のSCC初期過程を調べることを目的としている。

### 3-2 実験及び解析方法

#### 3-2-1 実験方法

受け入れのままのジルコニウムとジルカロイ-4の化学組成を表3-1に示す。受け入れ材の圧延方向と平行に図3-1に示した形状の試験片を切り出した。その後、1073Kで7.2x

10<sup>3</sup>s保持後炉冷した試験片をSCC試験に供した。

SCC試験は、CH<sub>3</sub>OH-1wt%I<sub>2</sub>溶液中で室温(300K)とその溶液の沸点(342K)で、ジルコニウムとジルカロイ-4の0.2%耐力 $\sigma_{0.2}$ (ジルコニウム:233.2MPa, ジルカロイ-4:330.3MPa)以下の種々の一定応力下で行った。所定の定荷重腐食試験後、内部摩擦測定を行った。

	Sn	Fe	Ni	Fe+Cr	Cr	Zr
ジルコニウム	---	0.04	---	---	---	bal.
ジルカロイ-4	1.50	0.19	0.0039	0.29	0.10	bal.

表3-1 ジルコニウムとジルカロイ-4の化学組成

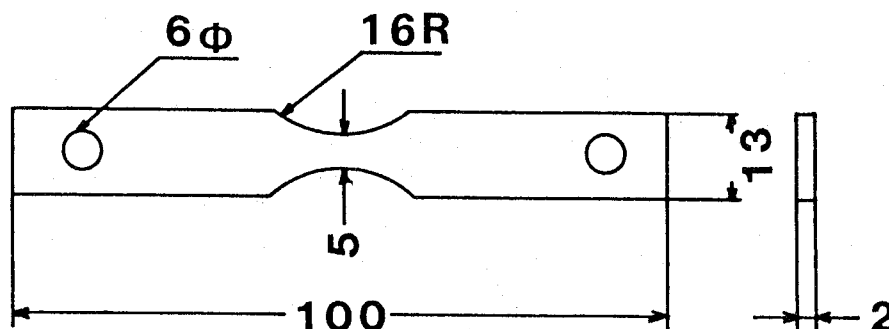


図3-1 試験片の形状(mm)

### 3-2-2 振幅依存内部摩擦法<sup>(9)(10)</sup>

一般に、内部摩擦 $Q^{-1}$ は振動の振幅 $\varepsilon$ に依存し

$$Q^{-1} = \Delta I + \Delta H \quad (3-1)$$

$\Delta I$ : 振幅に依存しない内部摩擦

$\Delta H$ : 振幅に依存する内部摩擦

から成り立っている。この機構は、転位が不純物原子と転位網の節点に固定されていると考え、不純物原子間の平均転位ループ長さを $L_c$ 、転位網節点間の転位長さを $L_N$ とする。

応力振幅が小さい間は、 $L_c$ の長さで振動し、これが $\Delta I$ である。しかし、応力振幅が大きくなると転位は不純物原子から離脱して $L_N$ の長さで振動する。不純物原子からの転位の離脱は転位節間の長い部分ほど容易に生じるので、まず最初にその部分で離脱すると、それに隣接した転位の離脱も容易であり、転位の離脱はある応力振幅を越えると急激に進行する。

$\Delta I$ は、長さ $l$ の転位ループを密度 $\Lambda$ 含む結晶における振動によるエネルギー損失を示しており、

$$\Delta I = \frac{\Omega \Lambda l^4 B \omega t_1}{\pi^3 C} \quad (3-2)$$

$\Omega$  : 方向係数

$\Lambda$  : 転位密度

$l$  : 転位ループの長さ

$B$  : 転位の摩擦力

$t_1$  : 転位ループの長さの分布に関係した定数

$\pi$  : 定数

$C$  : 転位の線張力

となる。 $\Delta H$ は

$$\Delta H = \frac{\Omega \Lambda L_N^3}{\pi^2 L_c} \frac{K \eta a}{L_c \varepsilon} \exp\left(-\frac{K \eta a}{L_c \varepsilon}\right) \quad (3-3)$$

$K$  : 転位の離脱応力に関する係数(方向係数を含む)

$\eta$  : 原子のくいちがい係数

$a$  : 原子間距離

$\varepsilon$  : 歪振幅

で与えられる。 $\Delta H$ と $\varepsilon$ の間には

$$\ln(\Delta H \times \varepsilon) = C_1 + C_2 \left( \frac{1}{\varepsilon} \right) \quad (3-4)$$

$C_1, C_2$ : 定数

の関係があり、 $\ln(\Delta H \times \varepsilon)$ と $(1/\varepsilon)$ との間に直線関係(Granato-Lüke plot:以下, G-L plot)が成り立つかどうかによってGranatoとLükeのモデルに従っているかどうかを判定する。G-L plotの傾きは $L_c$ の逆数に、 $(1/\varepsilon)=0$ の縦軸の $\ln(\Delta H \times \varepsilon)$ の値は $\Lambda$ に比例している。

横振動法の自然減衰により、 $Q^{-1}$ は歪振幅 $\varepsilon$ が半分になる時間 $t$ (s)を測定することによって

$$Q^{-1} = \frac{\ln 2}{\pi f t} \quad (3-5)$$

$f$ : 共鳴振幅周波数(Hz)

より得られる。歪振幅依存性は、初期の歪振幅 $\varepsilon_1$ における $Q^{-1}_1$ を測定後、歪振幅を $2\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ として $Q^{-1}_2$ を測定する。同様に歪振幅を $2\varepsilon_2 = \varepsilon_3$ ,  $2\varepsilon_3 = \varepsilon_4$ ,  $\dots$ と順次増加させて $Q^{-1}_3$ ,  $Q^{-1}_4$ ,  $\dots$ を求める。

### 3-3 結果と考察

#### 3-3-1 歪振幅依存性と応力腐食時間

図3-2は、沸騰ヨウ素溶液中で、ジルコニウムに $0.49\sigma_{0.2}$ の引張応力を作用させながらSCC試験を行った場合の各腐食時間における歪振幅依存性を示す。腐食試験前(図3-2中の0s)及び各腐食時間後共に、歪振幅の増大と共に $\Delta H$ が増加している。腐食時間の増大と共に $\Delta I$ と $\Delta H$ は増大し、 $\Delta H$ は小さい歪振幅で増加し始める。 $Q^{-1}$ が式(3-1)で示した $\Delta I$ と $\Delta H$ の和で成り立っていることを示している。



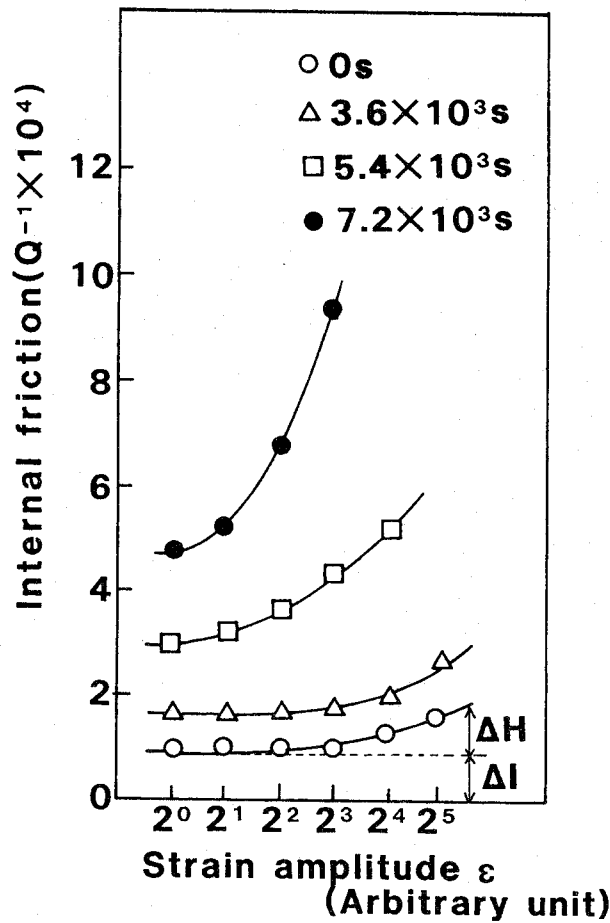
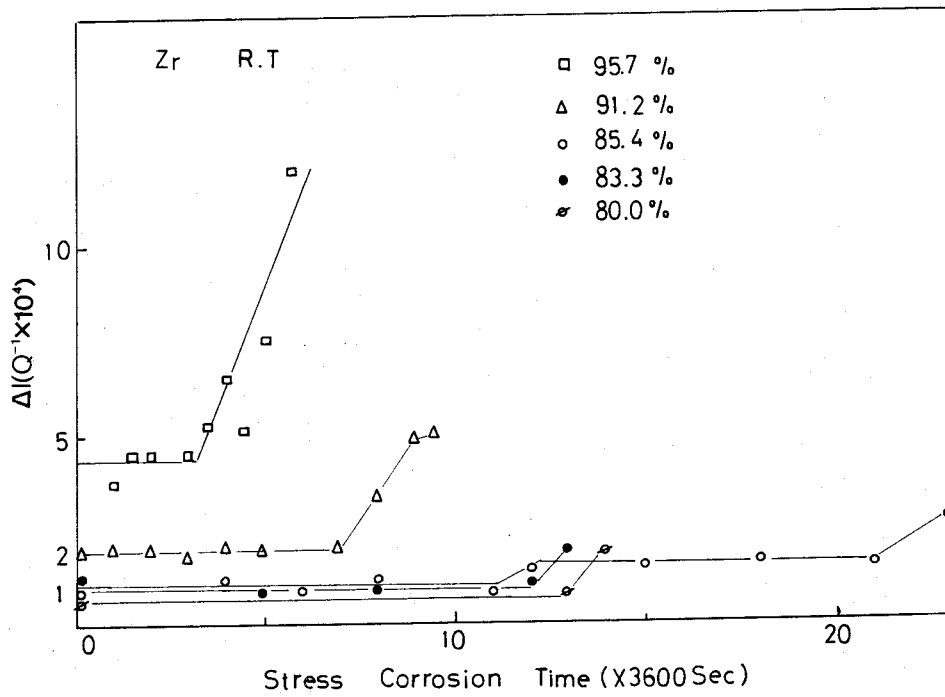


図3-2  $0.49\sigma_{0.2}$ の負荷応力下での沸騰ヨウ素溶液中のジルコニウムのSCC試験を行った場合の歪振幅依存性

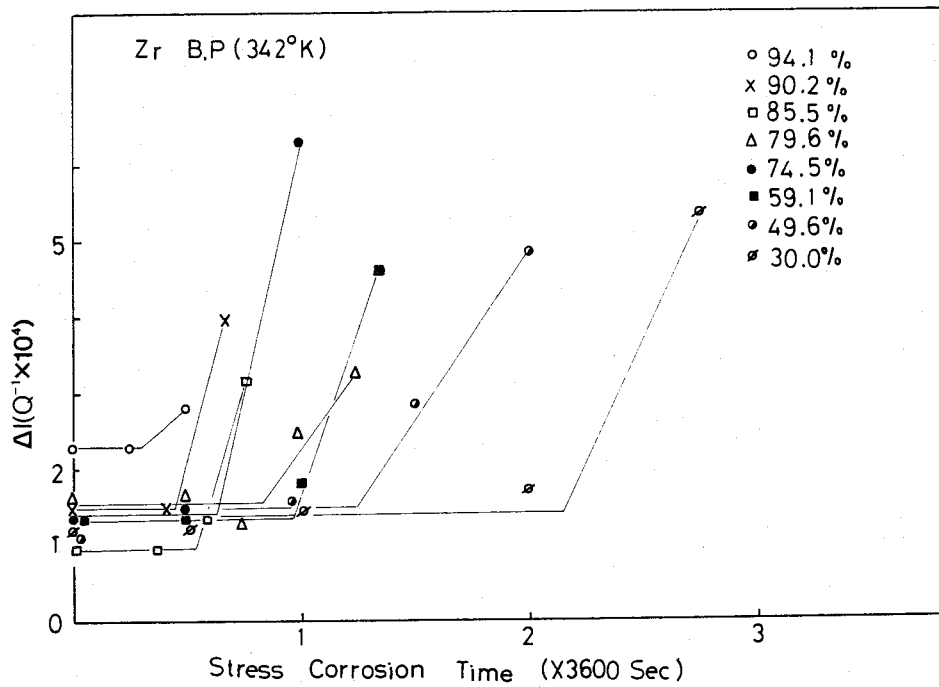
### 3-3-2 振幅に依存しない内部摩擦 $\Delta I$

図3-3と4は、ジルコニウム(図3-3(a)と(b))とジルカロイ-4(図3-4(a)と(b))のそれぞれ室温(図3-3(a)と4(a))及び沸騰(図3-3(b)と4(b))ヨウ素溶液中における $\Delta I$ と応力腐食時間の関係を示す。

$\Delta I$ は試験開始後応力腐食時間を増加させても一定で、ある応力腐食時間後に時間と共に増加する。 $\Delta I$ の上昇はSCC試験によって誘起されたもので、試験片内部構造が変化したことに対応しており、後に示すように $\Delta I$ が上昇した腐食時間をSCC開始時間すなわち $t_i$ とする。



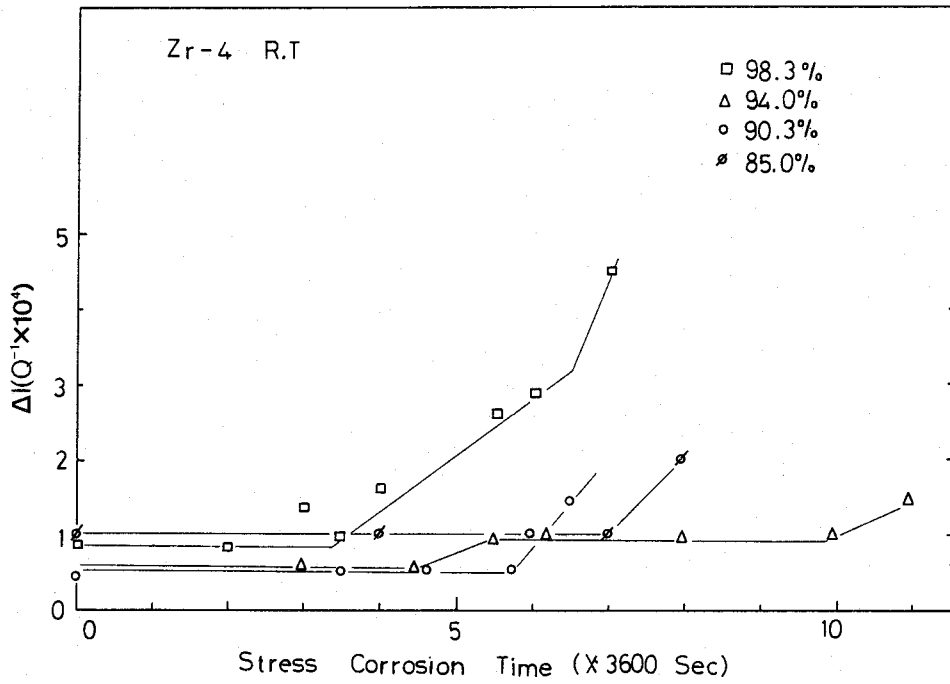
(a)



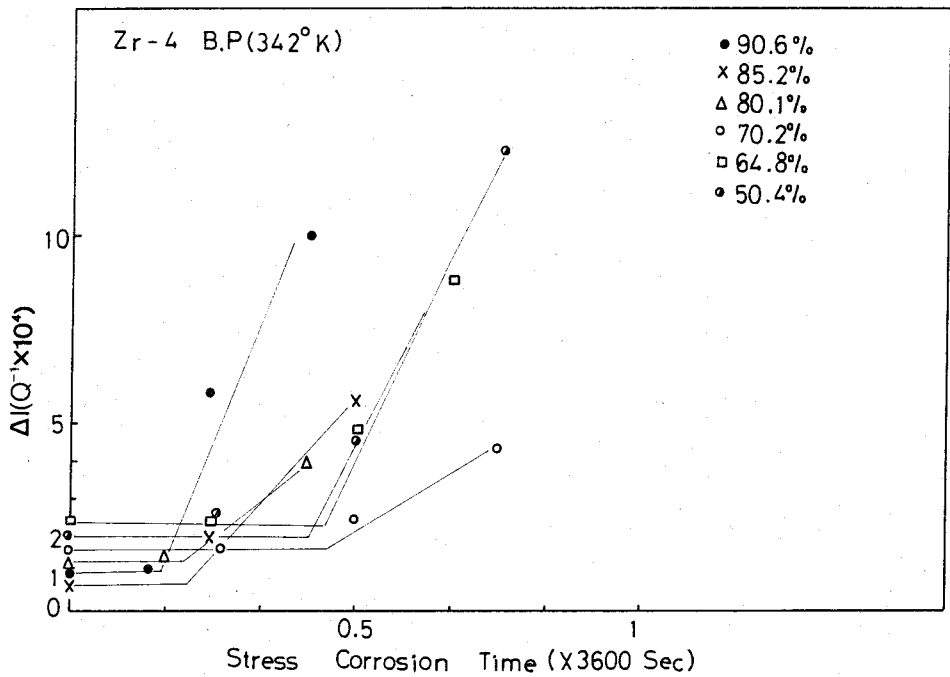
(b)

図3-3 ジルコニウムの  $\Delta I$  と応力腐食時間の関係

(a)室温及び(b)沸騰ヨウ素溶液中



(a)



(b)

図3-4 ジルカロイ-4の $\Delta I$ と応力腐食時間の関係  
(a)室温及び(b)沸騰ヨウ素溶液中

図3-5は、ジルコニウムとジルカロイ-4の室温と沸騰ヨウ素溶液中における負荷応力とSCC開始時間の関係を示す。室温と沸騰ヨウ素溶液中ともに、SCC開始時間は負荷応力の低下と共に増大している。ジルカロイ-4のSCC開始時間は、室温ではジルコニウムよりやや短い時間であり、沸騰ヨウ素溶液中では顕著に短くなっている。

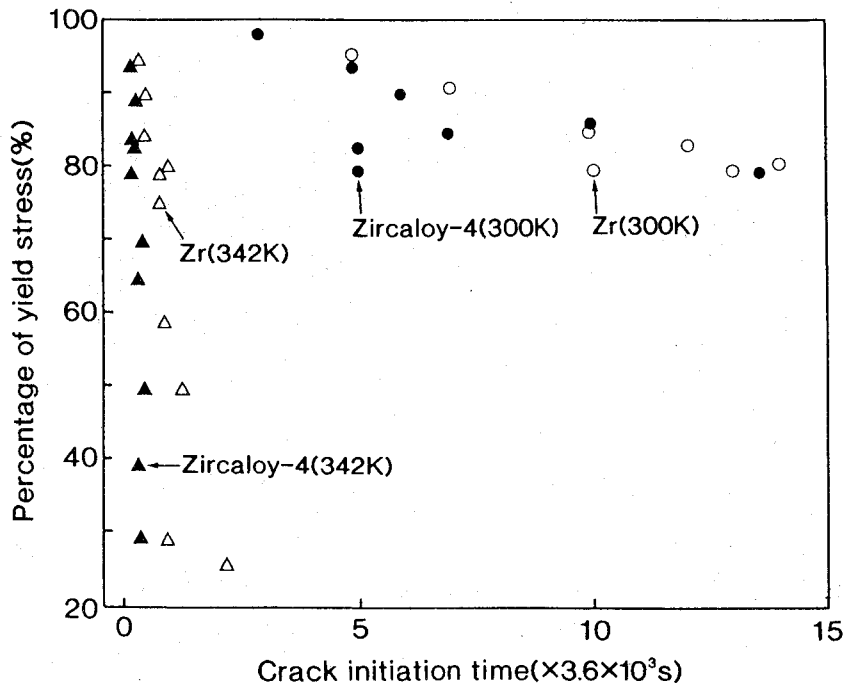
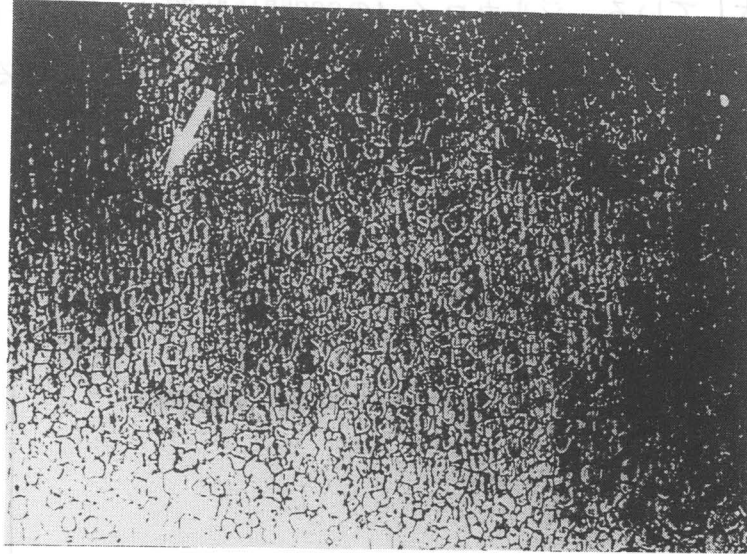


図3-5 室温と沸騰ヨウ素溶液中における負荷応力とSCC開始時間の関係

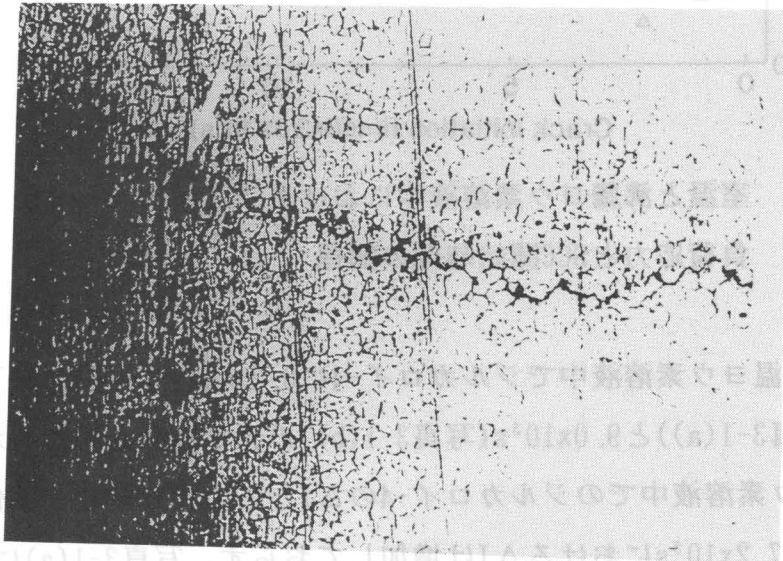
写真3-1は、室温ヨウ素溶液中でジルカロイ-4に $0.3\sigma_{0.2}$ の引張応力下でSCC試験を行った場合の $7.2 \times 10^3$ s(写真3-1(a))と $9.0 \times 10^3$ s(写真3-1(b))の光学顕微鏡組織を示す。図3-4(a)に示した室温ヨウ素溶液中でのジルカロイ-4の $\Delta I$ と応力腐食時間の関係より、 $0.3\sigma_{0.2}$ の引張応力下で $7.2 \times 10^3$ sにおける $\Delta I$ は増加しておらず、写真3-1(a)に示すように孔食は観察されるが割れは生じていない。 $9.0 \times 10^3$ sにおける $\Delta I$ は増加しており、写真3-1(b)に示すように孔食箇所から割れが発生している。

$\Delta I$ が上昇した腐食時間では、試験片表面に割れは観察されないが、高野ら<sup>(2)(3)</sup>は、超高圧電子顕微鏡によってステンレス鋼のSCCの直接観察でSCC近傍の転位の堆積や塑性変形領域を観察していることから、SCC試験による $\Delta I$ の上昇は、これらの微小欠陥形成に対応しているものと考えられる。

(a)



(b)



0.2mm

写真3-1 室温ヨウ素溶液中で $0.3\sigma_{0.2}$ の引張応力下でSCC試験をした

ジルカロイ-4の光学顕微鏡写真

(a) $7.2 \times 10^3$ sと(b) $9.0 \times 10^3$ s

### 3-3-3 歪振幅依存内部摩擦 $\Delta H$

図3-6は沸騰ヨウ素溶液中でSCC試験をさせたジルコニウムの歪振幅依存性(図3-2)より式(3-4)の関係を用いて  $\ln(\Delta H \times \epsilon)$  と  $(1/\epsilon)$  で整理した。腐食時間が増加してもそれぞれの  $\ln(\Delta H \times \epsilon)$  と  $(1/\epsilon)$  の関係は直線で示すことができる。直線の傾きは、腐食時間の増加と共に減少していることから、 $L_c$  は腐食時間の増加と共に大きくなっていることを示している。 $(1/\epsilon)=0$  の縦軸の  $\ln(\Delta H \times \epsilon)$  の値は腐食時間の増加と共に大きくなっており、 $\Lambda$  は腐食時間の増加と共に増大している。 $\Delta I$  が上昇した腐食時間では試験片表面に割れは観察されないが、 $\Lambda$  はその腐食時間での増加と共に増大しているため、 $\Delta I$  の上昇は  $\Lambda$  の増大に対応していると考えられる。

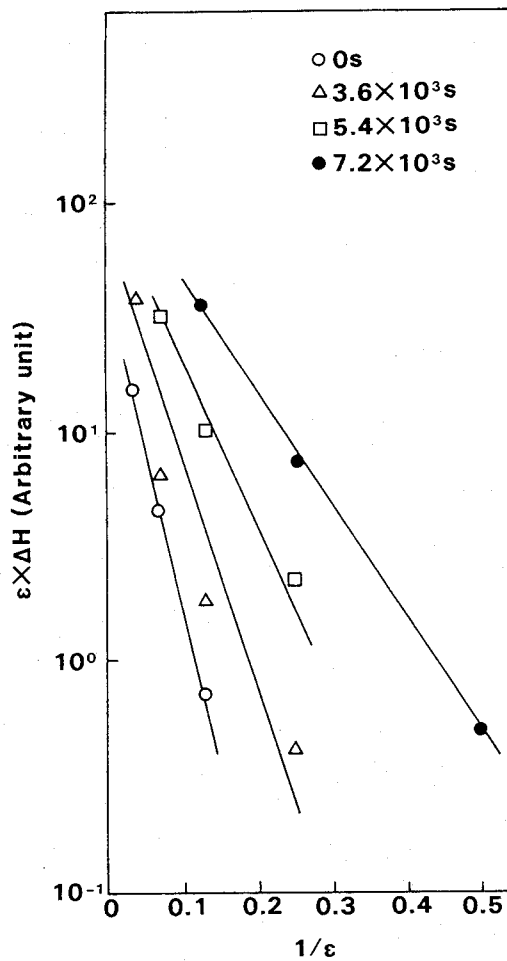


図3-6 図3-2に示した  $0.49\sigma_{0.2}$  の負荷応力下での沸騰ヨウ素溶液中のジルコニウムの歪振幅依存性G-L plot

図3-7はジルコニウムとジルカロイ-4の室温と沸騰ヨウ素溶液中における  $\ln(\Delta H \times \epsilon)$  と  $(1/\epsilon)$  の関係から得られた直線の傾きと切片  $\Delta H \times \epsilon$  に比例するそれぞれ不純物原子間の平均転位ループ長さ  $L_c$  の逆数と転位密度  $\Lambda$  の腐食時間との関係を示す。図中  $\downarrow$  印は、割れが生じるまでの期間  $t_i$  と割れが伝播している期間  $t_c$  との境界を示す。腐食時間の増加と共に傾きは減少し、切片  $\Delta H \times \epsilon$  は増加する。したがって、不純物原子間の平均転位ループ長さ  $L_c$  と転位密度  $\Lambda$  は腐食時間の増加と共に大きくなっており、割れが生じるまでの期間  $t_i$  においても転位は増殖している。

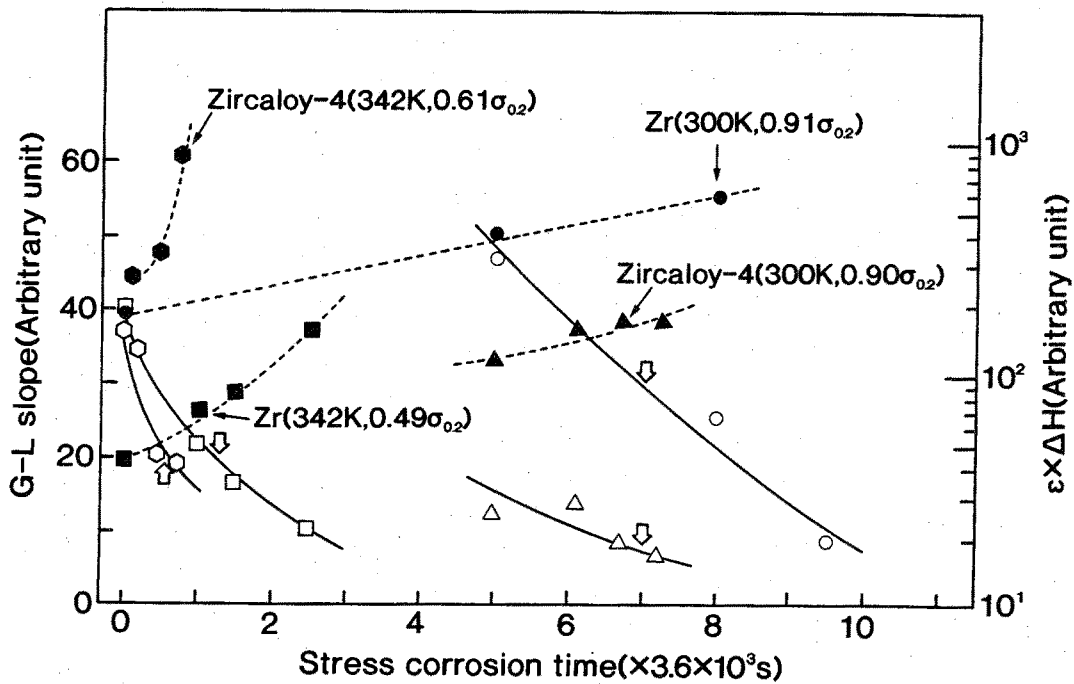


図3-7  $\ln(\Delta H \times \epsilon)$  と  $(1/\epsilon)$  の関係から得られた直線の傾きおよび切片と腐食時間との関係  
図中の実線は傾き、破線は切片の値

### 3-4 まとめ

ヨウ素溶液中のジルコニウムとジルカロイ-4の定荷重SCC試験の初期過程を内部摩擦法で調べた結果、以下のことが分かった。

(1)割れが生じるまでの期間 $t_i$ がある。 $t_i$ 値そのものにばらつきがあり、 $t_r$ と同様に $t_i$ も確率的性質を有していることを示唆している。

(2)SCCは、弾性限内の応力で生じ、割れが生じるまでの期間 $t_i$ においても転位は増殖している。

(3)ヨウ素溶液中で孔食を形成し、その部分から割れが発生する。したがって、SCCにおける最弱箇所は試験開始当初と異なっており、時間と共に変化していることから、確率論的な取り扱いが必要であることを示している。

### 3-5 参考文献

- (1)例えば、大谷南海男, 林安徳:日本金属学会誌, 38 (1974), 1103.
- (2)T. Nakayama and M. Takano:Corrosion, 38 (1982), 1.
- (3)T. Nakayama and M. Takano:Corrosion, 37 (1981), 226.
- (4)B. Cox:Corrosion, 30 (1980), 191.
- (5)T. Yamane and M. Nishimura:Tech. Rep. Osaka Univ., 23 (1973), 83.
- (6)G. Mima and T. Yamane:Trans. JIM, 12 (1971), 35.
- (7)G. Mima, T. Yamane and K. Hanaki:Trans. JIM, 10 (1969), 314.
- (8)G. Mima and S. Hori:Trans. JIM, 8 (1967), 202.
- (9)A. Granato and K. Lüke:J. Appl. Phys., 27 (1956), 583.
- (10)A. Granato and K. Lüke:J. Appl. Phys., 27 (1956), 789.



## 第4章 定歪みSCC感受性の解析

### 4-1 緒言

第3章で定荷重SCC試験法によるヨウ素溶液中のジルコニウムやジルカロイ合金の $t_i$ 値には、割れが生じるまでの期間 $t_i$ があり、 $t_i$ 値そのものに $t_i$ 同様ばらつきがあることが分かった。第3章と同様のアルコール-ヨウ素溶液環境中でジルコニウムとその合金やジルコニウムと同じ結晶構造を持つチタニウムのSCCの $t_i$ 値は、その環境中に水(以下 $H_2O$ )が含まれると減少することが報告<sup>(1) - (3)</sup>されている。このことは、 $H_2O$ の分解によって発生した水素が $t_i$ 値の減少に大きく関与していると考えられている。環境中の $H_2O$ 添加効果は電気化学的挙動を調べればよいが、電気化学的測定装置と合わせやすいSCC試験の応力負荷方法を選択すれば、SCC感受性における $H_2O$ 添加の効果とその電気化学的性質を同時に調べることができる。

SCCの定性的な感受性評価法として用いられている定歪SCC試験<sup>(4) - (6)</sup>は、正確な応力(=歪)値を求めることができないこととその応力は割れの発生・成長で緩和されるが、最も簡便な応力負荷法である。定歪SCC試験中に生じた割れによって与えた歪が緩和される欠点を軽減する為に、SCC初期に破壊力学手法を用いて検討する。

本章は、アルコール-ヨウ素溶液中のジルコニウムの腐食挙動における $H_2O$ 添加の効果と歪を調べるとともに三点曲げによる定歪SCC感受性を調べることを目的とする。

### 4-2 実験及び解析方法

#### 4-2-1 実験方法

供試材は不純物としてFeを0.04wt%含むジルコニウム板を用い、試験片はその長手方向と供試材の圧延方向が平行になるように切り出した。図4-1に試験片形状及びその寸法を示す。熱処理は真空中で1073Kで $7.2 \times 10^3$ s間保持後水焼き入れを行った。

試験片は、中央部の10x10mmを残してテフロンで被覆して、三点曲げにより、それぞれ $\varepsilon = 0, 1.2 \times 10^{-3}, 2.4 \times 10^{-3}$ の曲げ歪を与えた。三点曲げによる応力 $\sigma$ と歪 $\varepsilon$ <sup>(7)</sup>は、

$$\sigma = \frac{6Ety}{l^2} \quad (4-1)$$

$$\varepsilon = \frac{6ty}{l^2} \quad (4-2)$$

E:ヤング率(=1.37x10<sup>5</sup>MPa)

t:試験片厚さ(=1.3x10<sup>-3</sup>m)

y:曲げ量

l:支点間距離(=4x10<sup>-2</sup>m)

で示される。試験片保持は金属間の接触腐食を避けるために、ベークライト板、ガラス棒及びプラスチック製ボルト、ネジを用いた。溶液は、メタノールに0.33wt%のヨウ素を含む溶液に種々の量の水を加えたものを用いた。

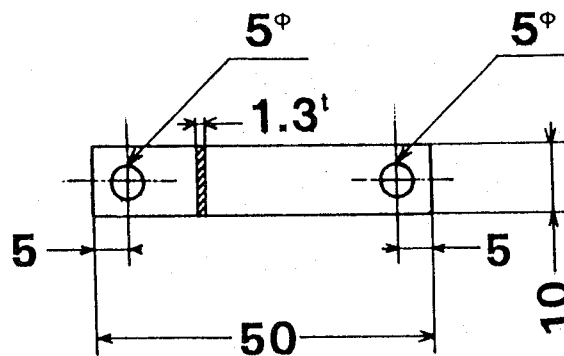


図4-1 試験片形状及びその寸法(mm)

電気化学的試験は、標準電極に飽和カロメル電極、対極に白金を用いて自然電極電位及び分極曲線を測定した。白金対極は、試験片面積に比べて約5倍の大きさを、1x10<sup>-2</sup>mの間隔で平行に保持した。電位走査速度は、2V/hである。

浸漬試験は、自然電極電位のH<sub>2</sub>O濃度依存性で顕著な変化を示した種々のH<sub>2</sub>O濃度の溶液中に三点曲げ法によりε=1.6x10<sup>-3</sup>の歪を与えたジルコニウム試験片を浸漬した。所定の時間浸漬後、試料表面に形成されたSCC割れの長さを同じ試料を時間を追って光学

顕微鏡で測定した。

#### 4-2-2 力学的解析法

SCC進展速度 $da/dt$ と応力拡大係数 $K$ の関係は、P. H. Kreymsら<sup>(8)</sup>の方法で、応力拡大係数 $K$ が、

$$K = \sigma Y \sqrt{a} \quad (4-3)$$

$\sigma$ : 応力

$a$ : 割れ長さ

$Y$ : 応力拡大係数 $K$ の補正係数

で与えられ、孔食の大きさや形状及び試験片形状が応力拡大係数 $K$ に及ぼす影響を $K$ の補正係数 $Y$ <sup>(9)</sup><sup>(10)</sup>で補正していることが特徴であり、本研究のように孔食が発生し割れが発生できる大きさに成長する迄のある潜伏期間後、そこから割れが発生・成長するような応力腐食割れ過程で有効である。 $K$ の補正係数 $Y$ <sup>(9)</sup><sup>(10)</sup>は割れ長さ $a$ と板厚 $w$ の比 $a/w$ で整理されており、孔食の形状や負荷応力にも依存する。孔食の形状が半球状の場合、 $Y$ は $a/w$ 比に関係なくほぼ一定で、負荷応力が増加すると $Y$ は少し増加するが $a/w$ 比に関係なくほぼ一定である。本研究では孔食の形状を半球状と仮定しており、負荷応力は初期設定値であるジルコニウムの降伏応力とすると、 $Y$ と $a/w$ の関係から $Y$ は1.2となる。したがって、(4-3)式中の応力拡大係数 $K$ の補正係数 $Y$ と応力 $\sigma$ は、それぞれ一定になる。

割れ成長速度 $da/dt$ と応力拡大係数 $K$ の間には、

$$\frac{da}{dt} = CK^n \quad (4-4)$$

$C$ : 定数

$n$ : 定数

の関係があり、両対数プロットすることにより切片と傾きからSCCの成長に関するパラメータCとnが求められる。

SCCの破断寿命 $t_f$ <sup>(11)</sup>は、割れ誘導時間 $t_i$ と割れ伝播時間 $t_c$ からなり、

$$t_f = t_i + t_c \quad (4-5)$$

で示される。割れ誘導時間 $t_i$ は、割れが発生するのに十分な大きさの孔食を形成するまでの時間であり、主に化学的因子に依存する。割れ伝播時間 $t_c$ は、孔食から発生した割れが成長し、その材料の破断に至るまでの時間であり、主に力学的因子に依存する。

破断寿命 $t_f$ は、試験開始即ち孔食も割れも生じていない状態から破断するのに十分な割れ長さ( $a_c$ )に成長するまでの時間であり、

$$t_f = \int_0^{a_c} dt \quad (4-6)$$

として表される。更に、(4-5)式に示したように破断寿命 $t_f$ は割れ誘導時間 $t_i$ と割れ伝播時間 $t_c$ からなり、試験開始から割れが発生するのに十分な大きさに成長した孔食 $a_0$ を形成するまでと、それから割れが発生し破断するのに十分な長さの割れ( $=a_c$ )に成長するまでの時間に分けることができ、

$$t_f = \int_0^{a_0} dt + \int_{a_0}^{a_c} dt \quad (4-7)$$

となる。(4-7)式の右辺第一項は、孔食が成長して割れが発生する迄の時間 $t_i$ であり、

$$t_f = t_i + \int_{a_0}^{a_c} dt \quad (4-8)$$

となる。P. H. Kreynsら<sup>(8)</sup>の計算は、破断寿命 $t_f$ を(4-8)式の右辺第二項と等しいとしているが、割れ伝播時間 $t_c$ のみを評価したものであり、割れ誘導時間 $t_i$ の評価が欠如して

いる。(4-8)式の右辺第二項に(4-3)と(4-4)式を代入すると

$$\begin{aligned}
 t_f &= t_i + \int \frac{a_c}{a_0} \frac{da}{(CK^n)} \\
 &= t_i + \int \frac{a_c}{a_0} \frac{da}{C(\sigma Y \sqrt{a})^n} \\
 &= t_i + \left\{ \frac{2}{(2-n)C\sigma^n Y^n} \right\} \left\{ \frac{a^{(2-n)}}{2} \right\} \frac{a_c}{a_0} \\
 &= t_i + \frac{2[a_c \{(2-n)/2\} - a_0 \{(2-n)/2\}]}{\{(2-n)C\sigma^n Y^n\}} \quad (n \neq 2) \quad (4-9)
 \end{aligned}$$

$$= t_i + \frac{1}{C\sigma^2 Y^2} \ln \left( \frac{a_c}{a_0} \right) \quad (n=2) \quad (4-10)$$

となる。

### 4-3 結果及び考察

#### 4-3-1 メタノール-ヨウ素溶液へのH<sub>2</sub>O添加効果

図4-2は、種々のH<sub>2</sub>O濃度のCH<sub>3</sub>OH-0.33wt%I<sub>2</sub>溶液における自然電極電位を示す。歪値ε=0の自然電極電位は、H<sub>2</sub>O添加と共に2~3x10<sup>-2</sup>vol%H<sub>2</sub>Oを含む溶液で極大となり、5x10<sup>-1</sup>vol%H<sub>2</sub>Oを含む溶液で極小を示し、更にH<sub>2</sub>Oを添加するとH<sub>2</sub>O濃度の増加と共に上昇している。歪(ε=1.2x10<sup>-3</sup>, 2.4x10<sup>-3</sup>)を与えても同様なH<sub>2</sub>O濃度依存性の傾向を示しているが、自然電極電位が極大値付近では、ε=1.2x10<sup>-3</sup>の歪を与えた場合の自然電極電位は単に、ε=2.4x10<sup>-3</sup>の歪を与えた場合のそれは貴になっている。しかし、更にH<sub>2</sub>Oを添加すると、いずれの場合もε=0の自然電極電位より貴になっている。

自然電極電位が極大値付近(7.6x10<sup>-3</sup>vol%H<sub>2</sub>Oと6.5x10<sup>-2</sup>vol%H<sub>2</sub>O)、極小値付近(5.0x1

0<sup>-1</sup> vol% H<sub>2</sub>O)、そして測定範囲内で最大(5.0 vol% H<sub>2</sub>O)となるH<sub>2</sub>O濃度付近の溶液を選び、基準となるH<sub>2</sub>O添加をしていない溶液も含めてこれらの溶液中で分極測定や浸漬試験を行った。

図4-3(a)及び(b)は、それぞれH<sub>2</sub>O濃度が0, 7.6×10<sup>-3</sup>, 6.5×10<sup>-2</sup>と5.0×10<sup>-1</sup>, 5.0 vol%の溶液での分極曲線を示す。全くH<sub>2</sub>Oを添加していない溶液においても、H<sub>2</sub>Oを添加している他の溶液と同様に分極が生じている。全くH<sub>2</sub>Oを添加していない溶液における電流密度と比較して、自然電極電位が極大値近傍のH<sub>2</sub>O濃度の溶液における電流密度はH<sub>2</sub>O濃度の増加と共に増えている。更にH<sub>2</sub>O濃度が増加し、自然電極電位が極小値近傍のH<sub>2</sub>O濃度の溶液における電流密度は、自然電極電位が極大値近傍のH<sub>2</sub>O濃度の溶液における電流密度とほぼ同じ大きさである。しかし、自然電極電位が最大となるH<sub>2</sub>O濃度の溶液における電流密度は、全くH<sub>2</sub>Oを添加していない溶液における電流密度よりも小さくなる。

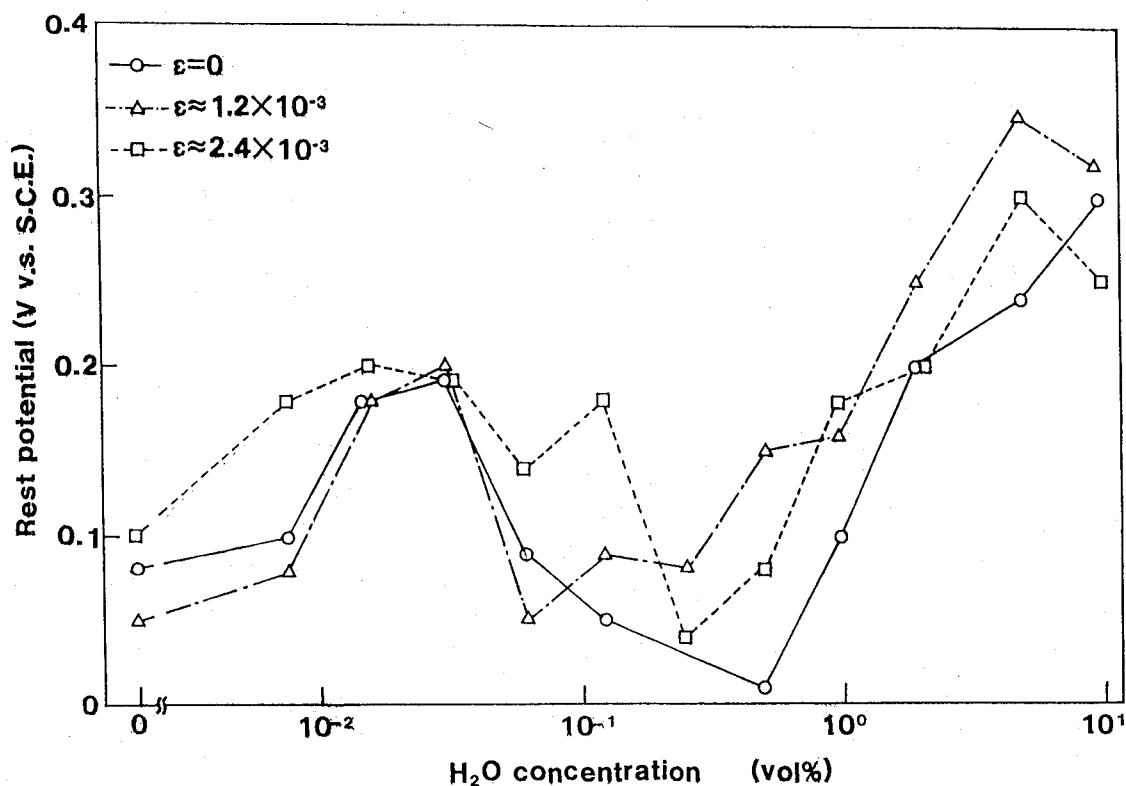
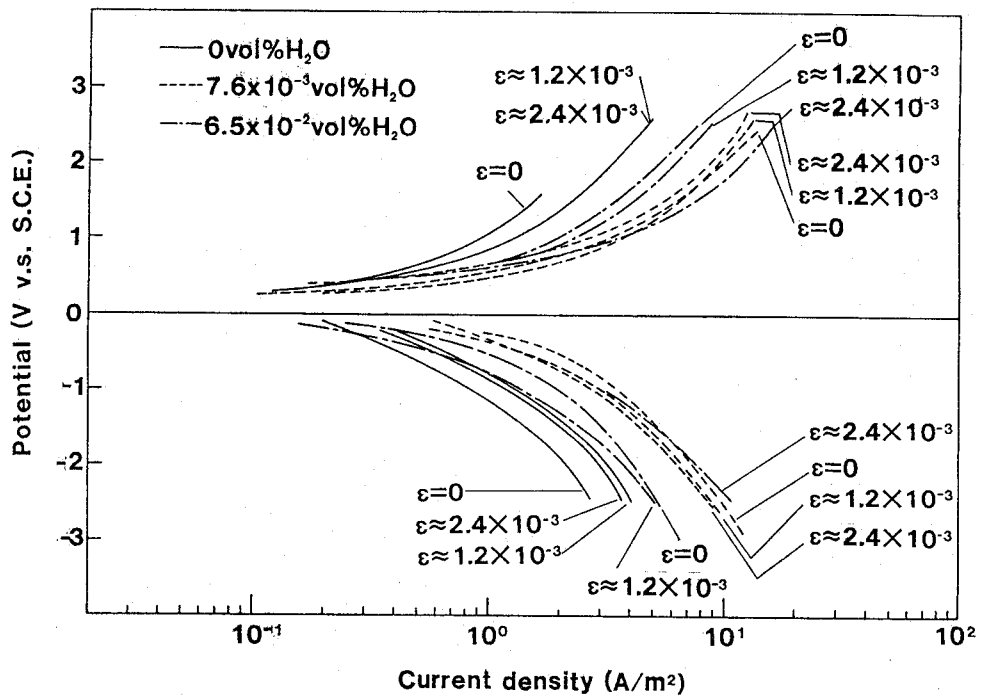
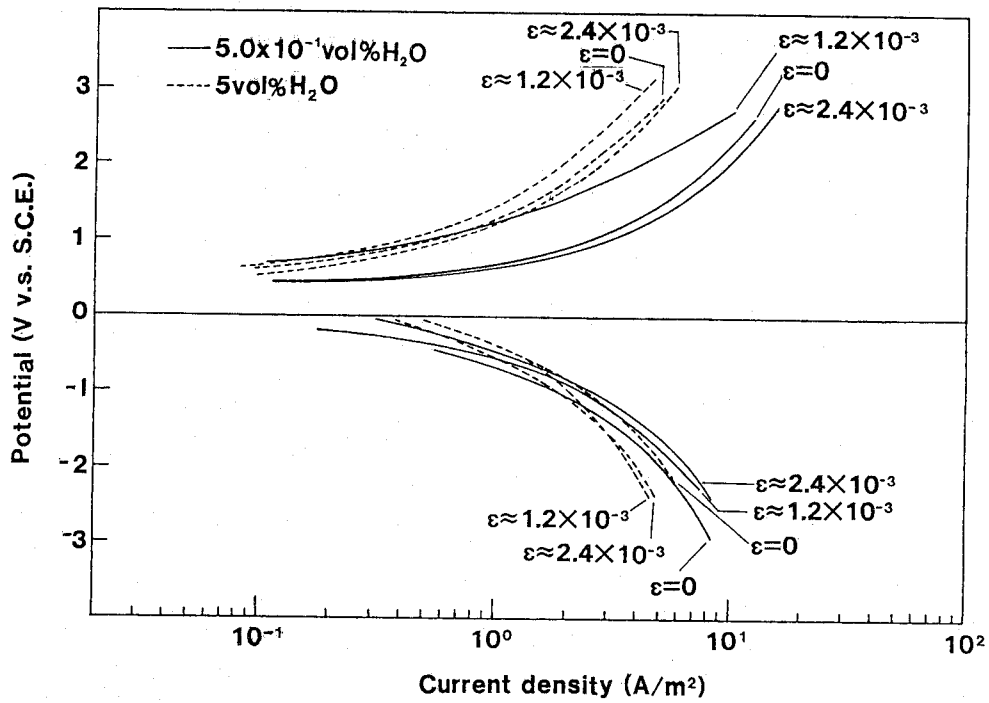


図4-2 種々のH<sub>2</sub>O濃度のCH<sub>3</sub>OH-0.33wt%I<sub>2</sub>溶液における自然電極電位



(a)



(b)

図4-3 種々のH<sub>2</sub>O濃度の溶液中での分極曲線

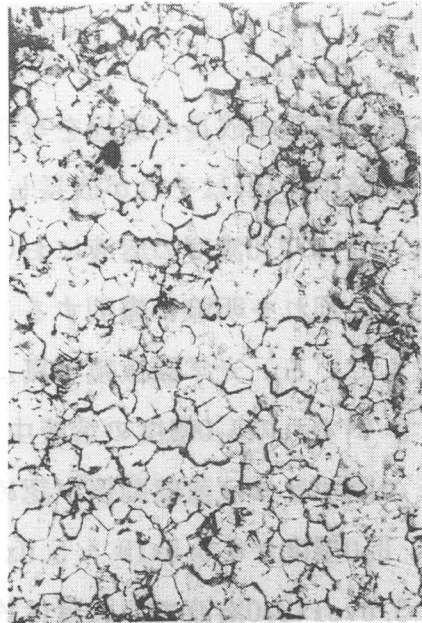
(a) 0, 7.6 × 10<sup>-3</sup>, 6.5 × 10<sup>-2</sup> H<sub>2</sub>O (b) 5.0 × 10<sup>-1</sup>, 5.0 vol% H<sub>2</sub>O

#### 4-3-2 浸漬試験

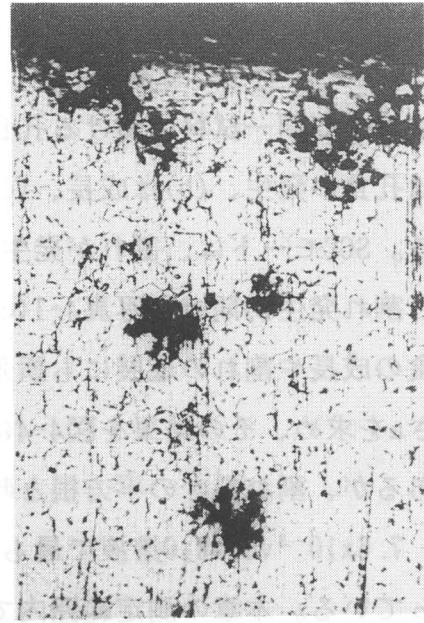
0vol% $H_2O$ 溶液中の同一試料における孔食及び割れの発生成長の過程を写真4-1に示す。写真4-1(a)は孔食の発生、(b)は成長、(c)は割れ発生、(d)はそれが成長している様子を示している。SCCモードは、割れが発生したいずれの $H_2O$ 濃度の溶液においても粒界割れであった。割れ発生初期では写真4-1(c)のように割れを明瞭に識別することができないため、孔食の成長や割れの進展にも誤差を含んでいる。光学顕微鏡写真より孔食も含めた割れ長さ $a$ を求め、その結果を図4-4に示す。いずれの $H_2O$ 濃度の溶液中でも多少のバラツキはあるが、割れ長さの平方根と時間との間にはほぼ直線関係が認められる。割れの進展は、 $7.6 \times 10^{-3}$  vol% $H_2O$ 溶液で最も速く、 $H_2O$ 濃度が $0.65 \times 10^{-2}$ ,  $5.0 \times 10^{-1}$  vol%の順に遅くなっている。本章の測定範囲内では、5.0 vol% $H_2O$ 溶液での孔食は約 $7 \times 10^{-5}$  mの大きさで一定しており、それから割れは発生しない。このことは腐食中に形成された孔食の力学的な状態が異なるためではなく、 $H_2O$ 添加による腐食の抑制とか表面皮膜の形成の様な化学的な状態が異なっているためであると考えられる。割れが発生する孔食の大きさを写真4-1と図4-4より、約 $7 \times 10^{-5}$  mと推定した。これは、ある大きさ一定で、それ以上成長しない5.0 vol% $H_2O$ 溶液での孔食の大きさに相当している。割れが発生する孔食の大きさがあり、その大きさまで孔食が成長するのに必要な時間 $t_i$ が認められる。

ある特定の割合で $H_2O$ とハロゲンイオンが存在する場合にSCC速度が速くなる現象は、A. J. Sedriksら<sup>(12)</sup>によってTi及びTi-Al合金で、更にB. Cox<sup>(13)</sup>によってジルカロイ-2で、いずれもメタノール-ヨウ素溶液に少量の $H_2O$ を添加した場合に認められることが報告されている。B. Cox<sup>(13)</sup>によると、ヨウ素がイオン化してジルコニウムと反応する速度は、 $H_2O$ 中のヨウ素よりメタノール中のヨウ素の方が速く、ジルコニウムを不動態化させる酸化反応は、メタノール中より $H_2O$ 中の方が速く、両反応とも $H_2O$ 中のヨウ素のイオン化反応より速い。 $H_2O$ のイオン化反応は、メタノール中では非常に速く、逆に $H_2O$ 中では非常に遅い。 $H_2O$ を添加していない溶液では、メタノールからイオン化したアルコール( $CH_3O^-$ )とジルコニウムが反応してジルコニウムの表面にジルコニウムアルコール( $Zr(CH_3O^-)_4$ )<sup>(13)</sup>が形成され、そして、水素(イオン化していない)が生成される。メタノール-ヨウ素溶液に少量の $H_2O$ を添加すると、 $H_2O$ よりイオン化したOとHがジルコニウムと反応するが、 $H_2O$ よりイオン化したOとジルコニウムの反応速度は遅いためジルコニウムの表面に酸化皮膜(不動態化反応)は形成されず、 $H_2O$ よりイオン化したHはジル

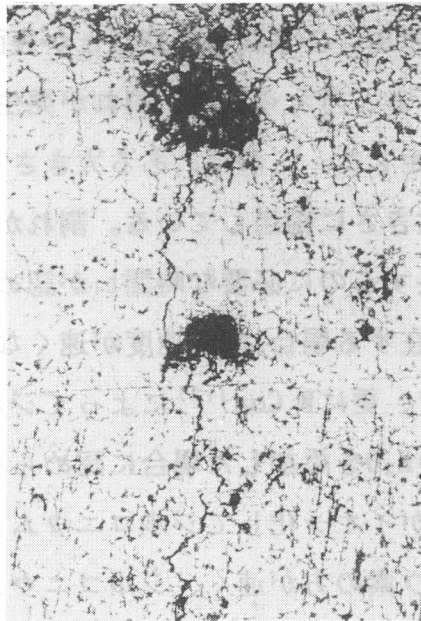




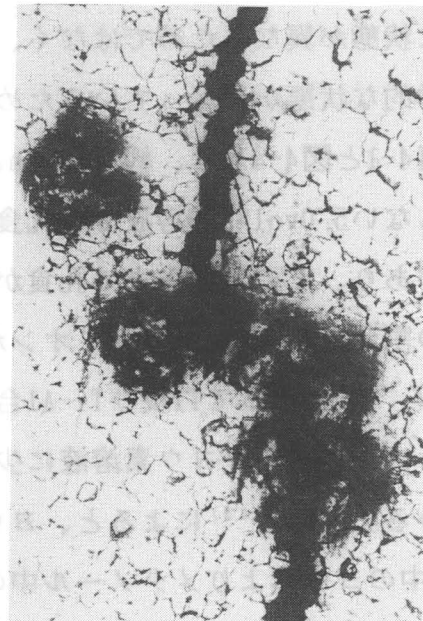
(a)



(b)



(c)



(d)

200μm

写真4-1 0vol% $H_2O$ 溶液中の同一試料における孔食及び割れの  
発生成長の過程

(a)孔食の発生、

(b)成長、

(c)割れ発生、

(d)はそれが成長

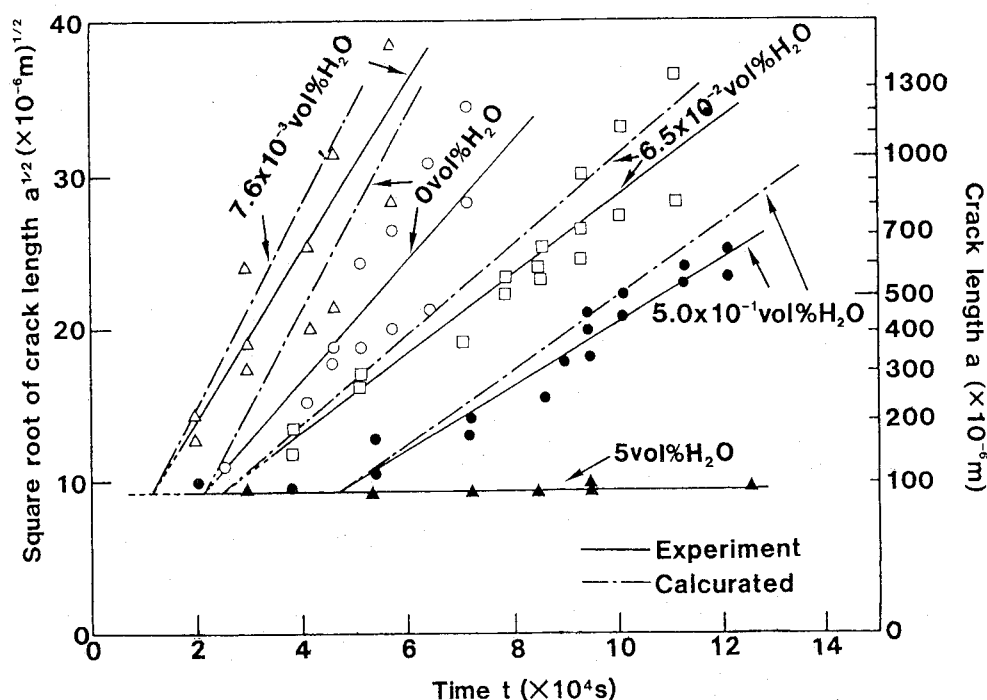


図4-4 種々のH<sub>2</sub>O濃度の溶液中での割れ長さの平方根と時間の関係

コニウムの価電子と反応してジルコニウムの金属結合を弱める作用（腐食反応）の他にアルコールと反応してメタノールになるためジルコニウムアルコールの形成も減少させる。従って、ジルコニウムの表面に皮膜形成が少ないのでヨウ素による腐食反応が起こりやすく、更にイオン化したHによるジルコニウムとの腐食反応も生じると考えられる。H<sub>2</sub>O添加量の増加と共にジルコニウムアルコールの形成は少なくなり、逆に、ジルコニウム酸化皮膜の形成は多くなる。多量のH<sub>2</sub>Oを添加した溶液中では、H<sub>2</sub>Oよりイオン化したOとジルコニウムとの反応により、酸化皮膜が形成されやすくなり、ヨウ素による腐食反応は生じにくくなる。更に、イオン化したHとジルコニウムとの腐食反応も起こりにくくなる。0 vol% H<sub>2</sub>O濃度の溶液における割れの進展は、5.0 x 10<sup>-1</sup> vol% H<sub>2</sub>O濃度の溶液でのそれと比較してかなり速くなっていることから、ジルコニウムアルコールとジルコニウム酸化皮膜の機械的性質や機械的破壊後の補修速度などの違いによる影響があるものと思われる。

本章においても2~3 x 10<sup>-2</sup> vol% H<sub>2</sub>Oを含む溶液でSCCは促進されることが確認され、同時に自然電極電位が極大を示すことが初めて観察された。

### 4-3-3 SCC速度da/dtと応力拡大係数K

図4-4より、aと時間tから計算により傾きda/dtを、aと(4-3)式よりKを求め、それらの関係を図4-5に示す。

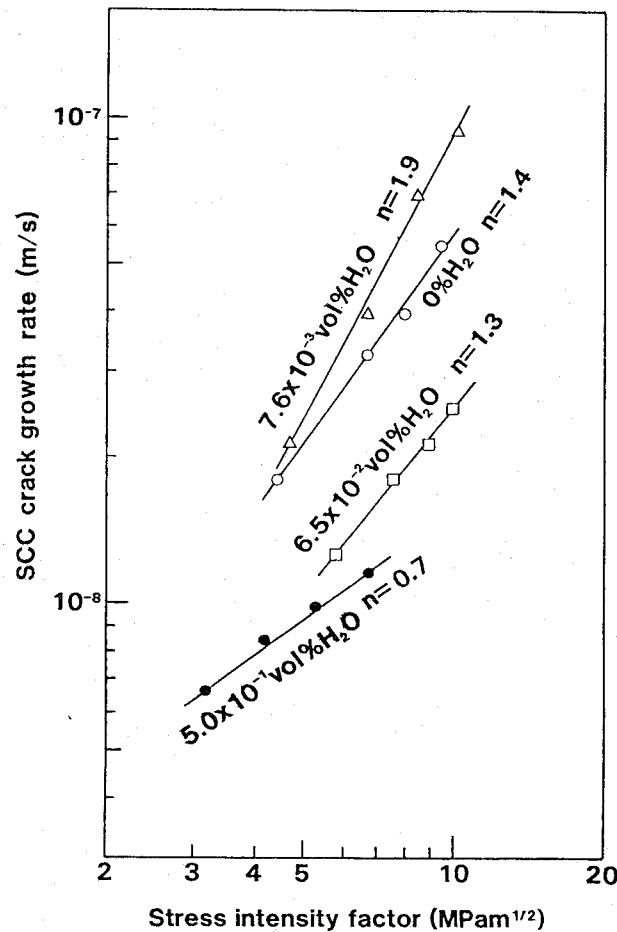


図4-5 割れ成長速度da/dtと応力拡大係数Kの関係

三点曲げ法によるSCC試験法では、割れがかなり進行した状態では三点曲げによって与えた歪が割れの発生・成長で緩和され、(4-3)・(4-4)式の関係が成り立たなくなるので、割れ開始直後の実測値から最大でも試験片の板厚の約半分程度(=6×10<sup>-4</sup>m)のa迄の実験値を計算に用いた。H<sub>2</sub>O濃度が0, 7.6×10<sup>-3</sup>, 6.5×10<sup>-2</sup>, 5.0×10<sup>-1</sup> vol%H<sub>2</sub>Oの溶液におけるda/dtとKの間に両対数グラフ上で直線関係が成り立っている。それらのCとnの値を表4-1に示す。

	$n(\frac{m^{1/2}}{MPa \cdot s})$	$C(m/s)$	$t_i(s)$	$t_c(s)$
0vol% $H_2O$	1.4	$2.8 \times 10^{-5}$	$2.1 \times 10^4$	$4.1 \times 10^4$
$7.6 \times 10^{-3}$ vol% $H_2O$	1.9	$7.0 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^4$	$4.0 \times 10^4$
$6.5 \times 10^{-2}$ vol% $H_2O$	1.3	$1.7 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^4$	$9.1 \times 10^4$
$5.0 \times 10^{-1}$ vol% $H_2O$	0.7	$8.0 \times 10^{-5}$	$4.7 \times 10^4$	$1.1 \times 10^5$

表4-1 Cとnの値

ここで、もし三点曲げによって与えた歪が割れの発生・成長で緩和されているとすると、 $\sigma$ を一定として計算していることから、 $K$ は(4-3)式より $a$ の2分の1乗、 $da/dt$ は(4-3)と(4-4)式より $a$ の2分の $n$ 乗に比例し、 $K$ より $da/dt$ のほうが大きく見積られる。したがって、直線は $da/dt$ の値が大きくなる方向へ曲がる。本章の各 $H_2O$ 濃度の溶液における $da/dt$ と $K$ も割れ長さが試験片の板厚の約半分程度(= $6 \times 10^{-4}m$ )を越すと直線関係が成り立たなくなる。同様に、 $5.0 \times 10^{-1}$ vol% $H_2O$ の溶液におけるこの関係は、割れ長さが約 $3 \times 10^{-4}m$ を越すと直線関係が成り立たなくなる。割れ初期の実測値より計算した $da/dt$ と $K$ の関係が両対数グラフ上で直線で示すことができれば、力学的に(4-3)・(4-4)式を満足しており、与えた歪が割れの発生・成長で緩和される程度は小さいと考えられる。

#### 4-3-4 破断寿命 $t_f$ の評価

$da/dt$ と $K$ の関係を求めた範囲内での $a$ の大きさの程度では、割れ発生成長にともなう歪の緩和は無視できることから、 $da/dt$ と $K$ の関係を破断まで拡張して計算に用いる。この計算によって、(4-5)式の第二項の $t_c$ の誤差は小さくなり、三点曲げ試験法の欠点である歪が割れ発生・成長で緩和されることによって正確に求めることができなかつた $t_f$ を割れ発生・進展初期の実測値から評価することができる。(4-5)式の $t_i$ は図4-4の $a^{1/2}-t$ より、割れが発生する孔食の大きさである約 $7 \times 10^{-5}m$ の大きさになる時間までを $t_i$ とし、 $H_2O$ 濃度が0,  $7.6 \times 10^{-3}$ ,  $6.5 \times 10^{-2}$ ,  $5.0 \times 10^{-1}$ vol%の溶液における割れ長さを約 $7 \times 10^{-5}m$ まで外挿して求め、それぞれの $t_i$ を表4-1に示す。

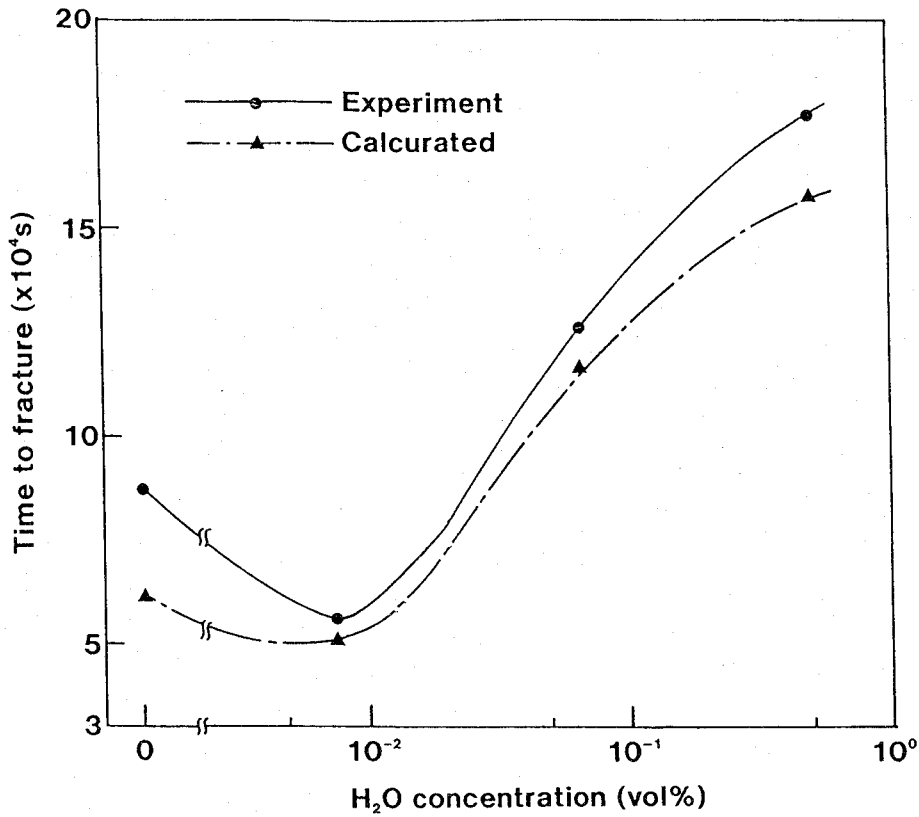


図4-6 実験と計算によって求めた破断寿命 $t_f$ の $H_2O$ 濃度依存性

図4-6は、実験と計算によって求めた $t_f$ の $H_2O$ 濃度依存性を示す。計算によって求めた $t_f$ は、(4-9)式より破断するのに十分な長さの割れ長さ(= $a_c$ )を板厚 $t(=1.3 \times 10^{-3} \text{ m})$ として $t_c$ である(4-9)式右辺の第二項を計算し、表4-1に示した各 $H_2O$ 濃度の溶液の $t_i$ に加算しており、図4-6に一点鎖線にて示す。 $t_f$ は $a$ が $1.3 \times 10^{-3} \text{ m}$ になる時間としているが、図4-4に示した実験値で、 $a$ が $1.3 \times 10^{-3} \text{ m}$ ( $a^{1/2}$ が約36)まで成長していないものは外挿によって求めた。いずれの計算値も実験値より割れの伝播が速くなっているが、速くなる程度は $H_2O$ 濃度によって異なっている。 $H_2O$ 濃度が0と $5.0 \times 10^{-1} \text{ vol\%}$ の溶液での実験と計算によって求めた $t_f$ の差が大きく、 $7.6 \times 10^{-3}$ と $6.5 \times 10^{-2} \text{ vol\%}$ の溶液でのそれは小さい。割れ初期の実測値を用いて計算することによって、歪が割れ発生・成長で緩和されることを低減することができる。0と $5.0 \times 10^{-1} \text{ vol\%}$   $H_2O$ の溶液では、割れの発生・成長の初期にはジルコニウムの表面に形成された皮膜を破壊してSCCを起こすことができても、割れの発生・成長で歪が緩和されるとともに破壊できなくなってSCCの進展が阻止されるものと考えられる。従って、割れの発生・成長の初期の力学状態を基に計算した値と実験値

は大きく異なると考えられる。

#### 4-4 まとめ

アルコール-ヨウ素溶液中のジルコニウムに三点曲げ歪を与えて、SCC感受性における $H_2O$ 添加の効果を調べると同時に、破壊力学手法を用いてアルコール-ヨウ素溶液中のジルコニウムのSCC寿命の評価を行った結果、

(1)ジルコニウムの自然電極電位は $CH_3OH-0.33wt\%I_2$ 溶液に $2\sim 3\times 10^{-2}vol\%H_2O$ を含むとき極大となり、 $5\times 10^{-1}vol\%$ 以上の $H_2O$ 濃度では濃度の増加と共に上昇している。この傾向は、三点曲げにより与えた各歪値( $\epsilon = 1.2\times 10^{-3}, 2.4\times 10^{-3}$ )ともに同様な $H_2O$ 濃度依存性を示している。

(2)孔食は試験開始直後から形成し、定荷重法と同様に定歪み法でも孔食から割れが発生するまでの期間 $t_i$ が確認された。

(3)自然電極電位が極大を示す $H_2O$ 濃度の溶液で、SCC速度が最も速くなる。

(4)SCC速度 $da/dt$ と応力拡大係数 $K$ の関係は両対数グラフ上で直線で示すことができ、 $da/dt$ と $K$ の間には累乗則が成り立つ。

(5)この割れ成長速度 $da/dt$ と応力拡大係数 $K$ の関係が破断まで成り立つと仮定して、SCCの成長に関するパラメータ $C$ と $n$ を用いて計算することによって、歪の緩和が無視できる程度の割れ長さ迄の実測値から、破断寿命 $t_f$ を計算によって評価できた。

#### 4-5 参考文献

- (1)R. R. Boyer, W. F. Spurr:Meta. Trans., 9A (1978), 1443.
- (2)C. A. Mauney, E. A. Starke, Jr. and R. F. Hochman:Corrosion, 29 (1973), 241.
- (3)A. J. Sedriks, J. A. S. Green:J. Met., 23 (1971), 48.
- (4)R. E. Curtis, R. R. Boyer, L. C. Williams:Trans, ASM., 62 (1969), 457.
- (5)D. Hardie:J. Nucl. Mater., 42 (1972), 317.
- (6)G. Haaijer, A. W. Loginow:Corrosion, 21 (1965), 105.
- (7)大西忠一:軽金属, 34 (1984), 132.
- (8)P. H. Kreyns, G. L. Spahr, J. E. McCauley:J. Nucl. Mater., 61 (1976), 203.

- (9)F. Erdogan:Nucl. Engr. & Des., 27 (1974), 14.
- (10)ASME Boiler Code, Sec. 11, Appendix A, Evaluation of Flaw Indication, (1974).
- (11)大谷南海男, 林安德:日本金属学会誌, 38 (1974), 1103.
- (12)A. J. Sedriks, J. A. S. Green, P. W. Slattery:Corrosion, 24 (1968), 172.
- (13)B. Cox:Corrosion, 33 (1977), 79.

## 第5章 定荷重SCC感受性の確率過程モデル

### 5-1 緒 言

第3と4章で、ヨウ素溶液中のジルコニウムとジルカロイ-4のSCCは孔食発生箇所を起点として割れが発生・成長し、割れが発生する大きさに孔食が成長するのに要する時間  $t_i$  があることが分かった。このSCC現象のように最弱箇所が時間と共に変化する場合、確率に時間効果を含んだ確率過程であることを意味している。したがって、SCC現象の経過を調べるには確率過程論あるいは確率過程論的に解釈した統計論的モデルのいずれかで解析する必要がある。

腐食現象の確率過程論的取り扱いには、複雑な行列計算をするか解析的な解のない確率積分方程式をモンテカルロ法で計算するのが一般的<sup>(1)</sup>である。これに対して、統計論を確率過程論的に解釈した取り扱いには、腐食現象の確率過程がある確率統計分布に従うことが見いだされている場合はその確率統計分布を確率論的に解釈して用いることができる<sup>(2)</sup>。特定の分布に従うとしてもSCCの孔食過程や割れ伝播過程などの複数個の過程がある場合はそれぞれに対応した複数個の分布をつなぎあわせるのは困難である。これらのことを解消するには一つの確率統計分布で種々の分布を記述できることが必要不可欠である。ワイブル分布は種々の分布を記述できるので、この特徴を利用してSCC現象への適用を検討する。

本章は、極値統計論的モデルを確率過程論的に解釈するために確率過程と極値統計論との関係を明らかにし、塩酸水溶液中でのジルカロイ-2の定荷重SCCへの適用を検討する。

### 5-2 実験及び解析方法

#### 5-2-1 実験方法

供試材はジルカロイ-2合金圧延板(板厚1.5mm)を用い、その化学組成を表5-1に示す。ジルカロイ-2合金圧延板は冷間圧延(圧下率67%)後973Kで3.6ks真空焼鈍を行い、再び冷間圧延(圧下率50%)によって板厚0.5mmの圧延板を得た。この圧延板より、試験片(=引っ



張り方向)の長手方向と圧延板の圧延方向が平行になるように試験片を打ち抜いた。図5-1に試験片形状及びその寸法を示す。試験片はアセトン脱脂後酸洗(10%HF, 45% $\text{HNO}_3$ , 45% $\text{H}_2\text{O}$ )し、1023Kで3.6ks間真空焼鈍後水焼き入れを行った。ジルカロイ-2合金の結晶粒径は $15\mu\text{m}$ であった。

	Sn	Fe	Cr	Ni	O	Zr
ジルカロイ-2	1.45	0.14	0.10	0.06	0.12	bal.

表5-1 ジルカロイ-2合金圧延板の化学組成

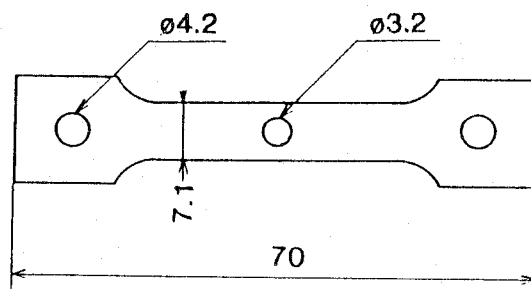


図5-1 試験片形状及びその寸法(mm)

SCC試験は、図2-1に示した槓杆式定荷重引っ張り試験機に直流差動変圧器を付加したもので、その模式図を図5-2(a)に示す。試験片のチャック間距離は35mmとし、槓杆の比は40倍であり、錘の40倍の重さで応力を負荷できる。その錘の精度は、1gである。試験片の負荷は、降伏応力の80, 60, 40, 20%の一定荷重で、負荷後直ちに図5-2(b)に示した治具を用いて1N-HCl水溶液(塩酸水溶液)中で各条件共に19本ずつ引っ張った。引張試験片の浸漬長さは20mmで、室温にて負荷応力依存性を調べる。破断寿命 $t_i$ は、浸漬開始より試料の破断までの時間とし、その $t_i$ は破断時に電源が切れるデジタルタイマーにより測定した。 $t_i$ と $t_c$ の測定は、直流差動変圧器を用いて行った。試験終了後、試験片の破面を走査型電子顕微鏡で観察を行った。

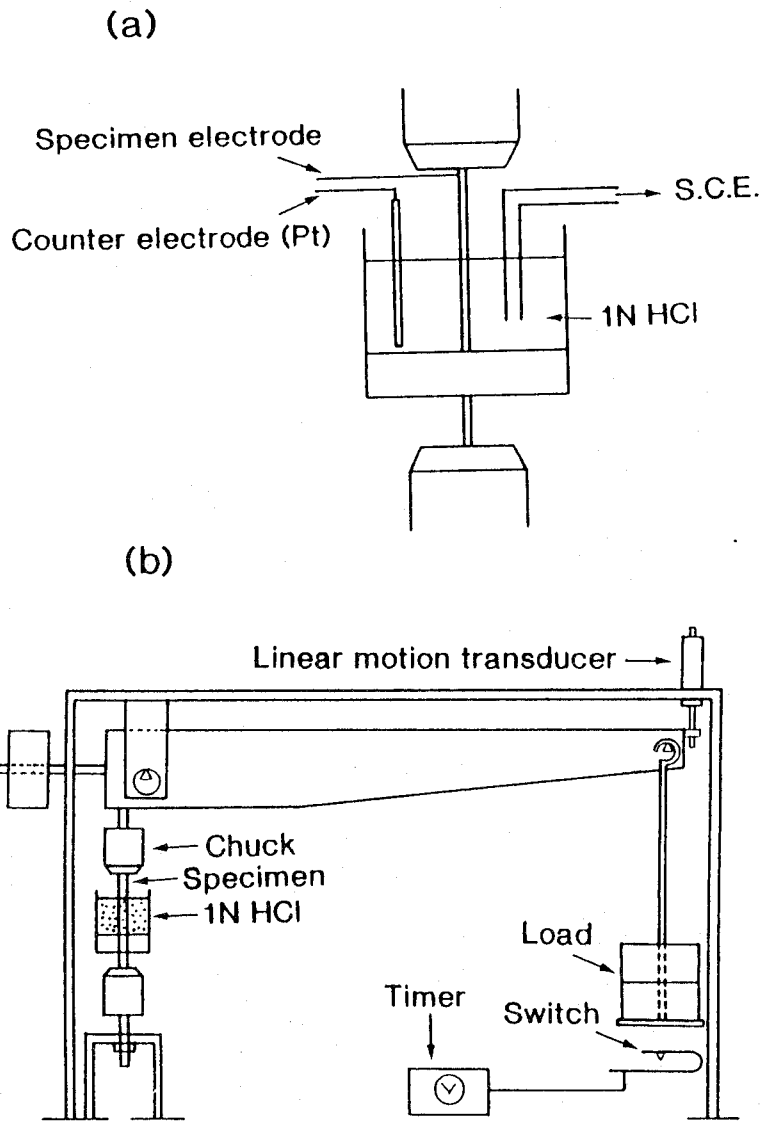


図5-2 楯杆式定荷重SCC試験器の電気化学セル(a)と試験器(b)の模式図

### 5-2-2 ワイブル分布の確率論的解釈と解析方法

確率論<sup>(3)</sup>では、ある試行、実験及び調査の結果を事象と呼び、いま $n$ 個の事象があり、各々の事象の確率のみが分かっているような事象を確率事象という。試行回数 $N$ 、時刻 $t$ でこの確率事象を表すのに用いる確率変数 $X_N$ と $X_t$ の集合 $\{X_N\} = \{X_1, X_2, \dots, X_N\}$ と $\{X_t\}$ を確率過程(stochastic processあるいはrandom process)と言っており、曖昧な現象が時間に依存することを意味している。いま同じ試行を繰り返し行うとすると、初めの状態から $n$ 回目の試行の状態を $X_0, X_1, X_2, \dots, X_n$ と $m$ 個あるとする。 $n$ 回目の試行で、 $m$ 個の状

態のなかでjという状態になることを $X_j(n)$ のように表す。ここで $j=1, 2, \dots, m$ で $X_j(n)$ のとり値を $x_j(n)$ のように表し、n回の試行によりa, b, ..., iの状態を経てn回目にjという状態になる確率 $P(x_a(0), x_b(1), \dots, x_i(n-1), x_j(n))$ は

$$\begin{aligned} P(x_a(0), x_b(1), \dots, x_i(n-1), x_j(n)) \\ = P(x_a(0))P(x_b(1)|x_a(0))P(x_c(2)|x_a(0), x_b(1)) \\ \dots P(x_j(n)|x_a(0), x_b(1), \dots, x_i(n-1)) \end{aligned} \quad (5-1)$$

のように表される。ここで、 $m \geq j$ 、 $a, b, c, \dots, i \geq 1$ 、 $n=0, 1, 2, \dots, n$ である。もしこれらの試行が独立であるなら、式(5-1)の確率は各状態の確率 $P_k(k=0, 1, 2, \dots, n)$ の積になる。しかし、試行が独立でない場合はn回目に起こった事象の確率 $X_n=x_j(n)$ がn回目よりも以前に起こった事象の影響を受ける。実際の現象ではある程度以前の履歴は現在の事象に影響を与えない場合が多く、これをMarkovの鎖という。特に、状態 $X_j$ の起こる確率がその一つ前の試行の結果の状態 $X_i$ にだけ依存する場合を単純Markovの鎖という。この場合には、式(5-1)は

$$\begin{aligned} P(x_j(n)|x_a(0), x_b(1), \dots, x_i(n-1)) \\ = P(x_j(n)|x_i(n-1)) \end{aligned} \quad (5-2)$$

と記述される。ここで

$$P(x_j(n)|x_i(n-1))=P_{ij} \quad (5-3)$$

なる確率を遷移確率 $P_{ij}$ とよぶ。

一般に、n個の状態で(n-1)段の遷移の確率過程は

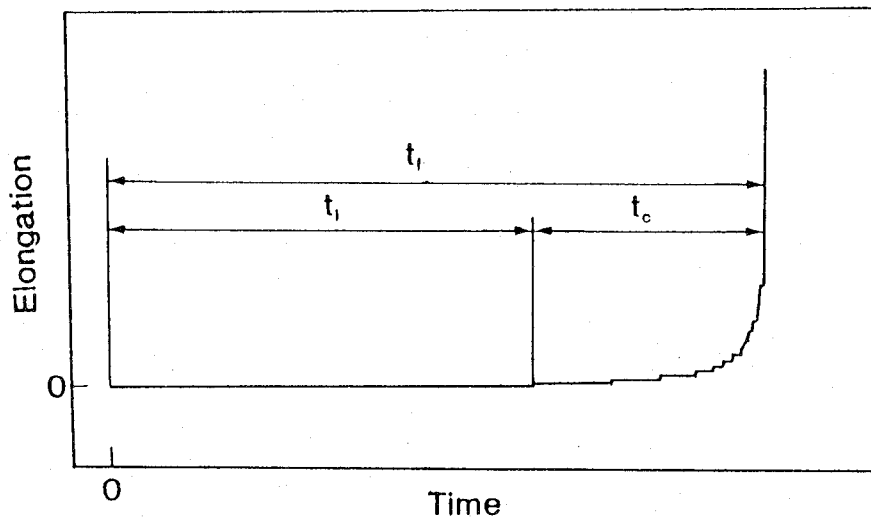
$$\begin{aligned} \frac{dP_{n-1}}{dt} = & \mu_{n-2, n-1}P_{n-2}(t) \\ & - (\mu_{n-1, n} + \mu_{n-1, n-2})P_{n-1}(t) \\ & + \mu_{n, n-1}P_n(t) \end{aligned} \quad (5-4)$$

$$\sum P_i(t)=1$$

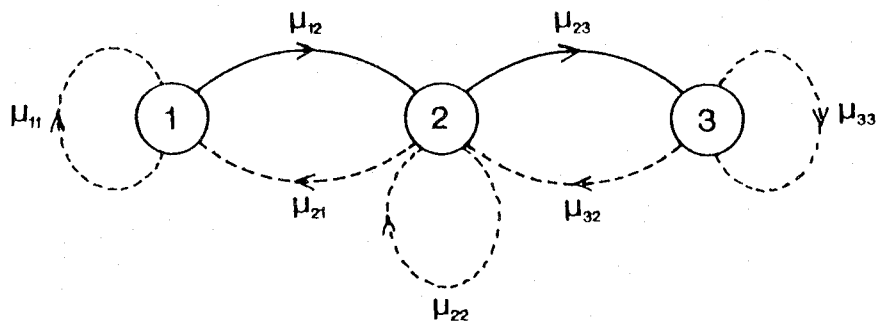
(5-5)

なる連立微分方程式を解けばよい。ここで、 $\mu_{n-2, n-1}$ 、 $\mu_{n-1, n}$ は $n$ が増加する方向、 $\mu_{n-1, n-2}$ 、 $\mu_{n, n-1}$ は $n$ が減少する方向への遷移確率を示す。

図5-3(a)は、定荷重法における伸び-時間曲線の模式図を示しており、破断寿命 $t_r$ は、試験開始より伸びがなく時間軸に平行な直線部の時間である $t_i$ と、割れが発生して伝播し破断に至るまでの時間である $t_c$ から成り、式(4-5)と同じように



(a)



(b)

図5-3 定荷重法における伸び-時間曲線の模式図(a)と三状態二段遷移過程モデル(b)

$$t_i = t_i + dt \quad (5-6)$$

である。

これに確率過程論を適用すると、“破壊していない状態”(状態1)、“亀裂が発生する状態”(状態2)、“破壊した状態(状態3)の三つの確率状態で、それぞれの状態を順次遷移する図5-3(b)に示した三状態二段遷移過程モデルを仮定する。ここで、割れは再結合しないで破断方向へのみ進行すると仮定すれば、定荷重SCCを記述する三状態二段遷移過程モデルの確率方程式は式(5-4)と(5-5)でnのとりうる値が1, 2, 3であるので、 $\mu_{11} = \mu_{22} = \mu_{33} = 0$ ,  $\mu_{21} = \mu_{32} = 0$ で

$$\frac{dP_1}{dt} = -\mu_{12}P_1(t) \quad (5-7)$$

$$\frac{dP_2}{dt} = \mu_{12}P_1(t) - \mu_{23}P_2(t) \quad (5-8)$$

$$\frac{dP_3}{dt} = \mu_{23}P_2(t) \quad (5-9)$$

$$\sum P_i = 1 \quad (5-10)$$

となる。

確率過程論と極値統計論との関係は、簡単に話を進めるために破壊過程を二状態一段遷移過程と考え、一つの亀裂が発生すれば最終の破壊に導き、負荷の瞬間を時間の原点とする。時刻tまで破壊が起こらず、次の微小時間dt内、すなわちtとt+dtの間に亀裂が発生する確率(=遷移確率)を $\mu(t)dt$ とすると、確率方程式は式(5-4)と(5-5)より

$$\frac{dP_1}{dt} = -\mu_{12}P_1(t) \quad (5-11)$$

で、式(5-7)と全く同じものになる。時刻tまで破壊が起こらない確率を $P_s$ 、時刻tとt+d tの間で破壊が生じる確率あるいは頻度を $f(t)$ とすると

$$f(t) = - \frac{dP_s}{dt} \quad (5-12)$$

で、式(5-11)と同様に遷移確率を用いて記述すると

$$\begin{aligned} - \frac{dP_s}{dt} &= - \mu P_s(t) \\ &= f(t) \end{aligned} \quad (5-13)$$

となる。遷移確率 $\mu(t)$ は式(5-13)より

$$\mu(t) = \frac{f(t)}{P_s(t)} \quad (5-14)$$

となる。 $P_s(t)$ は時刻tまで破壊が起こらない確率であるから、信頼度 $R(t)$ そのものを示しており、式(5-14)は

$$\begin{aligned} \frac{f(t)}{R(t)} &= \frac{f(t)}{\{1-F(t)\}} \\ &= \lambda(t) \end{aligned} \quad (5-15)$$

となり、式(1-11)に示した故障率を示している。式(5-7)～(5-10)の遷移確率 $\mu_{12}$ と $\mu_{23}$ は、それぞれ $t_i$ と $t_c$ における故障率 $\lambda(t_i)$ と $\lambda(t_c)$ になる。従って、遷移確率は式(5-7)～(5-10)の連立確率微分方程式を解析的に解くことなく、確率変数 $t_i$ と $t_c$ をワイブル分布で整理することによって得られたパラメータを用いて式(1-11)より計算できる。

$\eta$  及び  $m$  値の応力や電位依存性から、定荷重 SCC 試験結果を定性的に評価することができるが、定量的には  $t_f$ 、 $t_i$ 、 $t_c$  それぞれの確率密度関数  $f(t_f)$ 、 $f(t_i)$ 、 $f(t_c)$  を  $\eta$  及び  $m$  値を用いて計算<sup>(4)</sup>していた。特に、 $f(t_f)$  はその関数が示す事象、すなわち破断とよく対応した分布になることが報告<sup>(4)</sup>されており、定量的にも感覚的にも最も分かりやすい関数である。同様に、 $f(t_i)$  と  $f(t_c)$  もそれぞれの関数が示す事象が分かっているならば、その事象の生じやすさを定量的に示している。本章のように孔食発生と割れ伝播過程の両方があり、孔食発生数や割れ伝播速度などを直接観察していない場合、 $f(t_i)$  から  $f(t_c)$  への状態遷移に関しては全く分からない。遷移確率から確率状態の推移、すなわち SCC の進行の様子が分かり、SCC の破断とよく対応している  $f(t_f)$  と比較することによって、SCC 現象を確率論的に評価できる。状態 1 から  $\mu_{12}$  と  $\mu_{23}$  への遷移を経て破断が生じる三状態二段遷移過程の場合、時間に独立な遷移確率を二つ持っている確率過程であり、 $\lambda(t_i)$ 、 $\lambda(t_c)$  と  $f(t_f)$  との関係<sup>(5)</sup>は

$$\begin{aligned}
 f(t_f) &= \left( \frac{\mu_{12} \mu_{23}}{\mu_{23} - \mu_{12}} \right) \{ \exp(-\mu_{12} t) - \exp(-\mu_{23} t) \} \\
 &= \left( \frac{\lambda(t_i) \lambda(t_c)}{\lambda(t_c) - \lambda(t_i)} \right) \{ \exp(-\lambda(t_i) t) - \exp(-\lambda(t_c) t) \}
 \end{aligned}
 \tag{5-16}$$

で示される。

### 5-3 実験結果及び考察

#### 5-3-1 分極曲線

図5-4は、60%  $\sigma_{0.2}$  の負荷応力下での塩酸水溶液中での分極曲線を示す。約140mVの電位から電流が急激に増加している。これは、塩酸水溶液中でのジルコニウムでも報告<sup>(8)</sup>されているように、孔食発生に起因していると考えられる。本研究では、SCC試験中に孔食が発生し、その孔食部分より割れが生じるSCC過程に確率過程論モデルを適用するので、負荷電圧は孔食発生電位より貴な電位で、電流密度が 0.1, 10, 100A/m<sup>2</sup>となる

電位を選んだ。設定電位は、図5-4中に矢印で示し、それぞれ170, 200, 250mVである。同様に、他の負荷応力条件下で分極測定した結果、応力による分極挙動の変化は小さく、設定電位は60%  $\sigma_{0.2}$  の負荷応力の場合と同じとする。

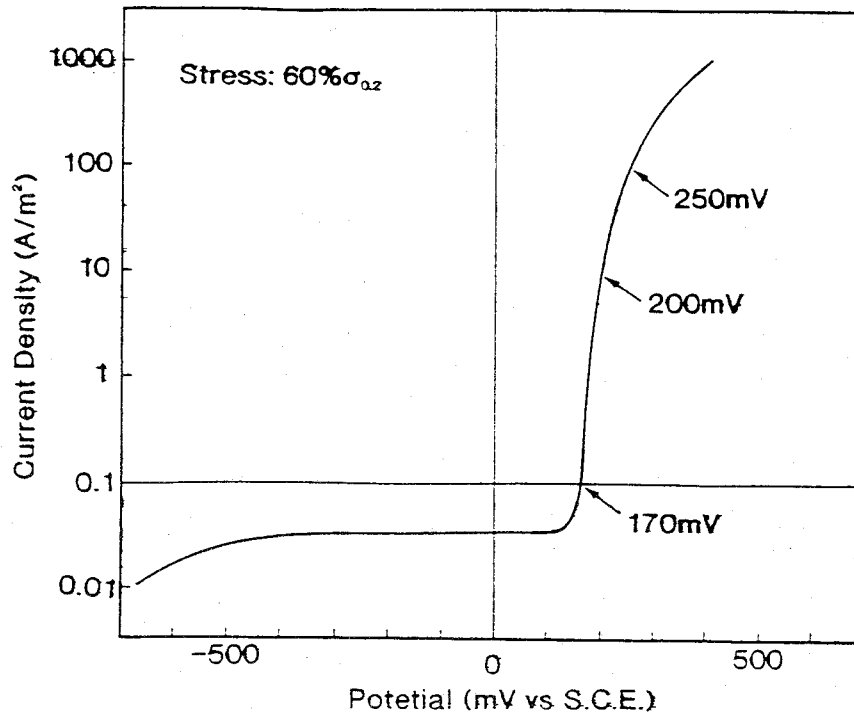


図5-4 60%  $\sigma_{0.2}$  の負荷応力下での塩酸水溶液中での分極曲線



### 5-3-2 伸び-時間曲線

図5-5(a)-(c)は、特性寿命値近傍の試料の伸び-時間曲線の応力と電位依存性を示す。定荷重法における伸び-時間曲線の模式図を示しており、破断寿命 $t_f$ は、試験開始より伸びがなく時間軸に平行な直線的な領域である $t_i$ と、割れが発生して伝播し破断に至るまでの伸びが増加する領域である $t_c$ から成り立っている。316型ステンレス鋼では $t_i$ は伸びがある<sup>(6)</sup>。図5-5(a)は一定電位(200mV)での各応力における特性寿命値近傍の試料の伸び-時間曲線を示す。 $t_i$ 、 $t_c$ と $t_f$ は電位の増加と共に減少する傾向にある。

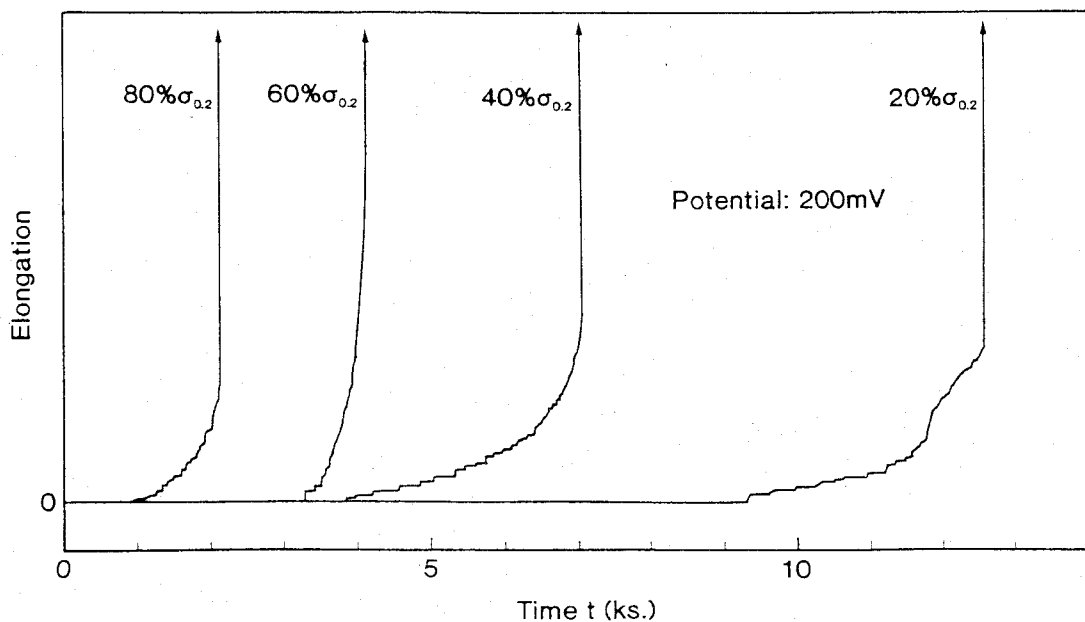
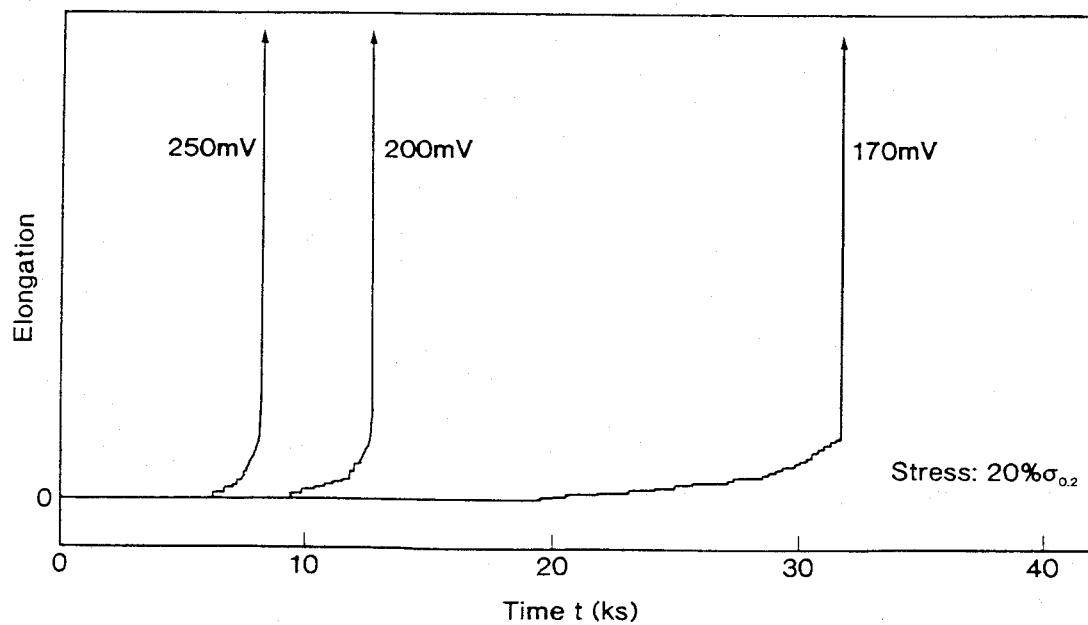
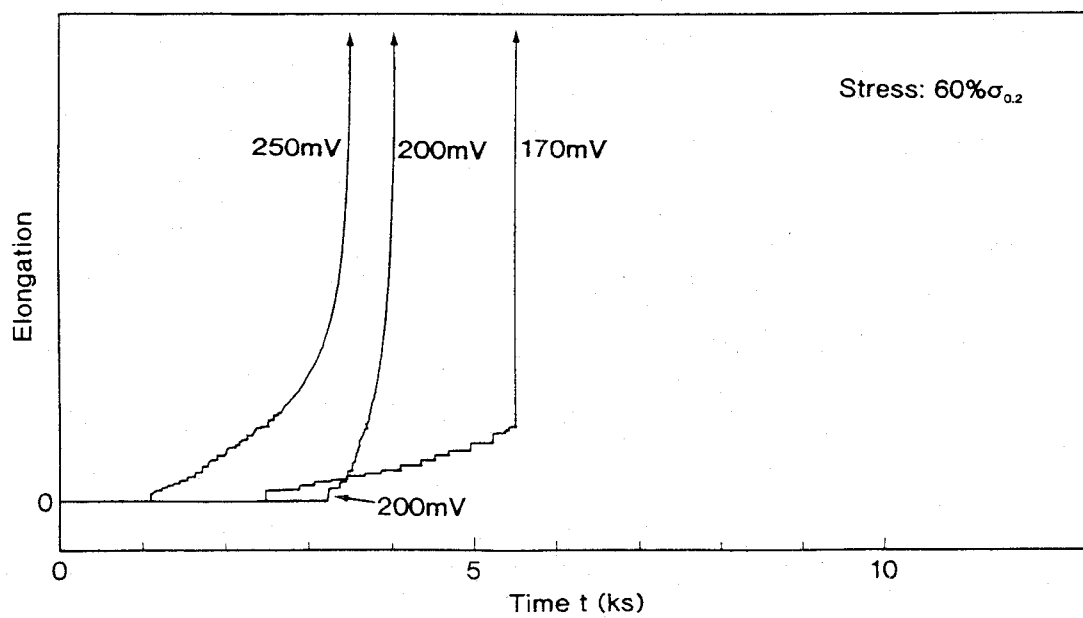


図5-5(a) 特性寿命値近傍の試料の伸び-時間曲線の応力依存性

図5-5(b)と(c)は、低応力( $20\% \sigma_{0.2}$ )と高応力( $60\% \sigma_{0.2}$ )での各電位における特性寿命値近傍の試料の伸び-時間曲線を示す。低応力側では、電位が増加するにつれて $t_i$ 、 $t_c$ ともに減少し $t_f > t_i > t_c$ の関係が保たれているが、高応力側では $t_f$ は電位の増加と共に減少するが、 $t_i > t_c$ の関係がみられない。いずれの条件においても伸び-時間曲線の $t_f$ は $t_i$ と $t_c$ に明瞭に区別でき、式(5-6)の関係を満足している。



(b)



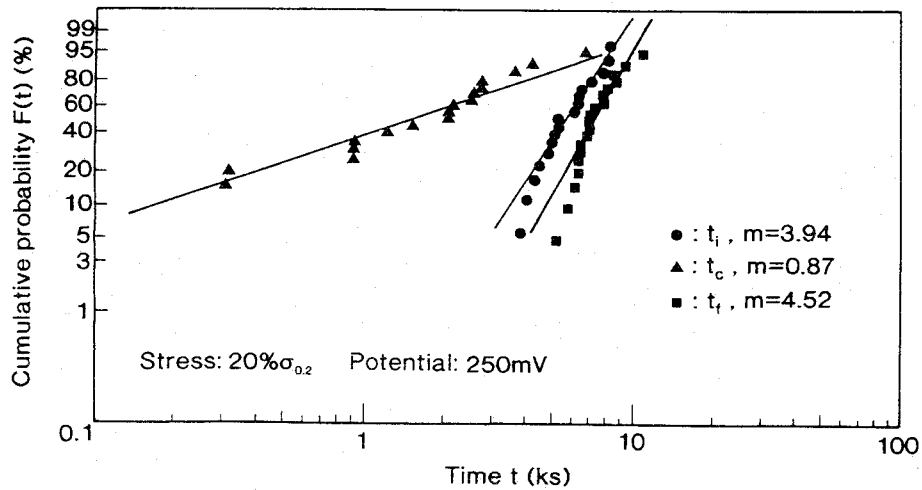
(c)

図5-5(b) 低負荷応力( $20\% \sigma_{0.2}$ )下での伸び-時間曲線の電位依存性

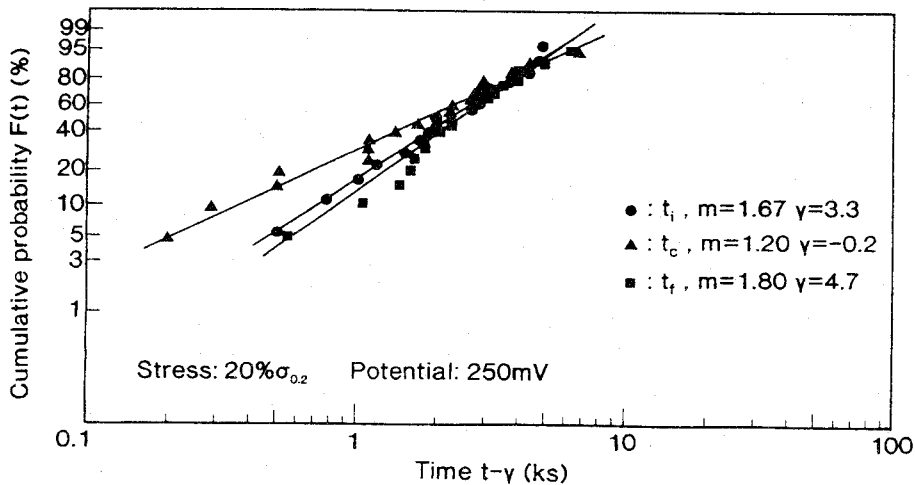
(c) 高負荷応力( $60\% \sigma_{0.2}$ )下での伸び-時間曲線の電位依存性

5-3-3 ワイブル分布

図5-6(a)と(b)は、電位250mV、応力20% $\sigma_{0.2}$ でSCC試験した場合の19個の試験片のそれぞれの $t_i$ 、 $t_c$ 、 $t_f$ 値を二母数( $\gamma=0$ )と三母数( $\gamma \neq 0$ )ワイブル分布で整理した例を示す。



(a)



(b)

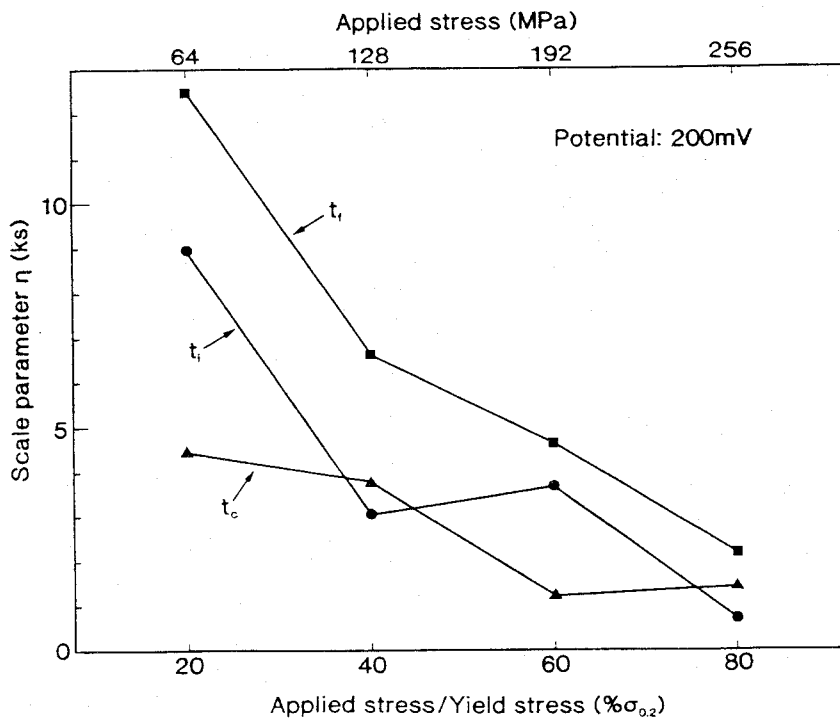
図5-6 電位250mV、応力20% $\sigma_{0.2}$ でSCC試験した場合の $t_i$ 、 $t_c$ 、 $t_f$ 値のワイブル分布

(a)二母数ワイブル分布( $\gamma=0$ とした), (b)三母数ワイブル分布

二母数ワイブル分布で整理した場合(図5-6(a))、 $t_i$ 、 $t_c$ 、 $t_f$ 共にワイブル確率紙上で直線に近似することができない。本章で考えている三状態二段遷移過程モデルにおける状態遷移は状態間で一つと仮定しているため、遷移確率も状態間で一つになる。したがって、 $t_i$ 、 $t_c$ 、 $t_f$ は単一ワイブル分布で近似される必要がある。式(1-2)の三母数ワイブル分布を用いて図5-6(a)に示した分布を直線化した結果が図5-6(b)である。同様にして各応力、各電位で行ったSCC試験をワイブルプロットで直線化し、各分布について $m$ 、 $\eta$ と $\gamma$ 値を決定した。

#### 5-3-4 尺度パラメータの電位と応力依存性

図5-7の(a)から(c)は、 $\eta$ 値の応力と電位依存性を示す。図5-7(a)は、電位200mV一定での $\eta$ 値の応力依存性を示す。20% $\sigma_{0.2}$ の応力での $t_f$ 、 $t_i$ と $t_c$ の $\eta$ 値は $t_f > t_i > t_c$ の関係を示しているが、40% $\sigma_{0.2}$ の応力での $t_i$ と $t_c$ の $\eta$ 値は $t_i > t_c$ となり、20% $\sigma_{0.2}$ の応力での $t_f$ 、 $t_i$ と $t_c$ の $\eta$ 値の関係と異なっている。60% $\sigma_{0.2}$ の応力では20% $\sigma_{0.2}$ の応力での $\eta$ 値の傾向と同じになるが、80% $\sigma_{0.2}$ の応力では異なっている。一般に、 $t_i$ と $t_c$ からな



(a)

図5-7 電位200mV一定での応力依存性

る $t_r$ の大部分は $t_i$ であり、 $t_i > t_c$ となっている。 $t_i < t_c$ となるのは、応力によって $t_i$ に相当する現象が加速されたことに起因していると考えられる。したがって、定荷重SCC試験条件における応力条件の値が高いことに起因しており、少なくとも電位200mV一定での電位依存性では、40% $\sigma_{0.2}$ 以上の負荷応力は苛酷な試験条件になっているものと考えられる。

5-7(b)(c)は、低応力(20% $\sigma_{0.2}$ )と高応力(60% $\sigma_{0.2}$ )での $\eta$ の電位依存性を示す。低応力では、いずれの電位においても、 $t_r > t_i > t_c$ の関係が保たれているが、高応力では200mVの電位でこの関係が見られない。本研究での高応力条件の場合、200mV以上の電位での試験条件は苛酷であると思われる。

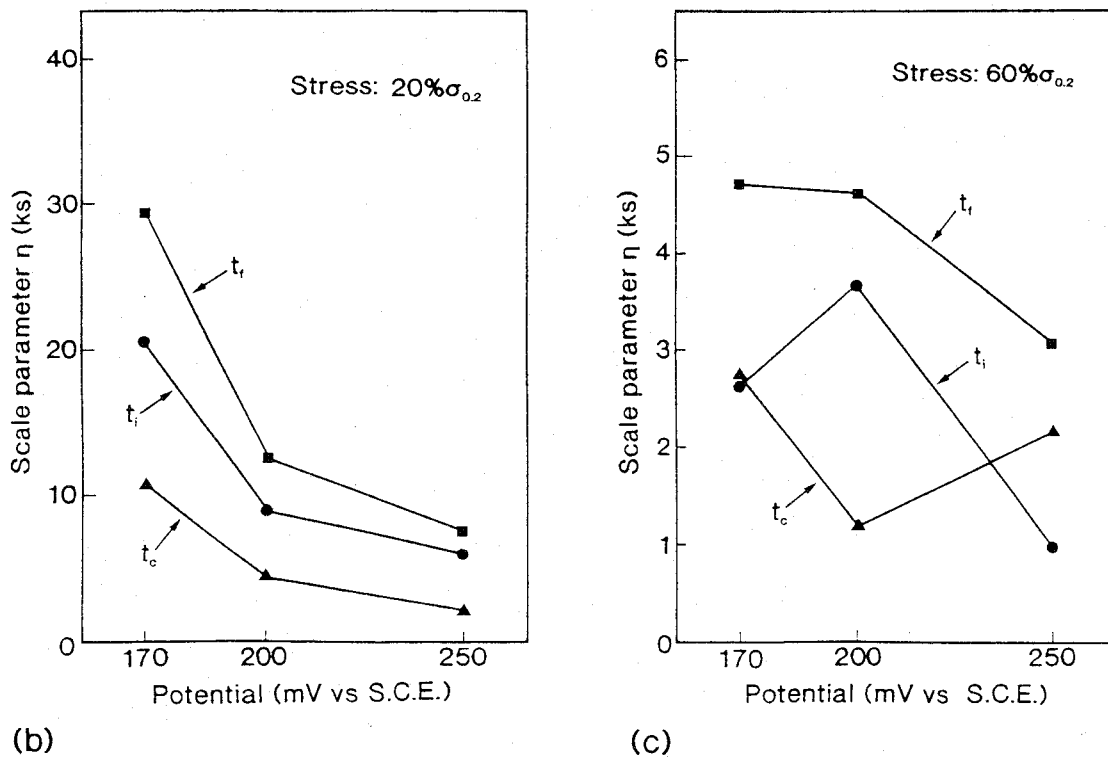


図5-7  $\eta$  値の応力と電位依存性

(b) 応力20% $\sigma_{0.2}$ 一定, (c) 応力60% $\sigma_{0.2}$ 一定

西村ら<sup>(6)</sup>は種々の酸性溶液中におけるオーステナイトおよびフェライト系ステンレス鋼のSCCを定荷重法により調べた結果、 $t_i$ と $t_r$ の比は材料、 $Cl^-$ 濃度及びpHに関係なく $0.57 \pm 0.02$ 一定の値になると報告している。 $t_i$ と $t_r$ の比が一定となる場合は、応力と腐

食が協同作用しているSCC領域であることを示している。高および低応力ではそれぞれ機械的破断と全面腐食を示し、 $t_i$ と $t_r$ の比はともに1に近づく。図5-8は、ジルカロイ-2の $t_i$ と $t_r$ の $\eta$ 値の比の応力依存性を示す。電位が170mVの場合、 $t_i$ と $t_r$ の比は西村らのSCC領域における値とよく一致しており、この電位と応力条件ではSCCが生じていると考えられる。他の電位で低応力条件の場合、 $t_i$ と $t_r$ の比は $0.57 \pm 0.02$ より大きくなり、機械的破断が支配的になっているものと思われる。しかし、応力が高くなると共にSCC領域における値より高くなったり低くなったりしている。これは、本章での試験条件では孔食が発生するように設定していることから、全面腐食にならないことに起因しているものと思われる。

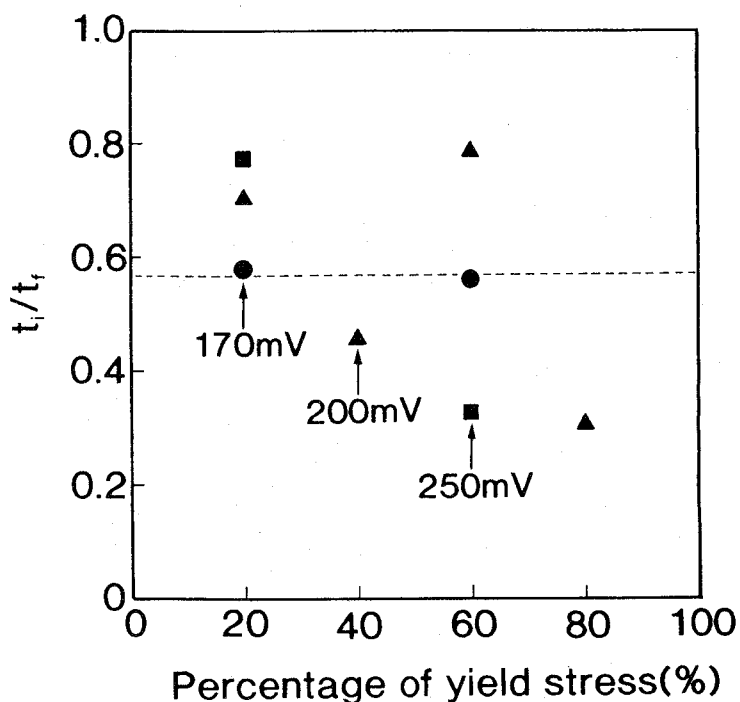
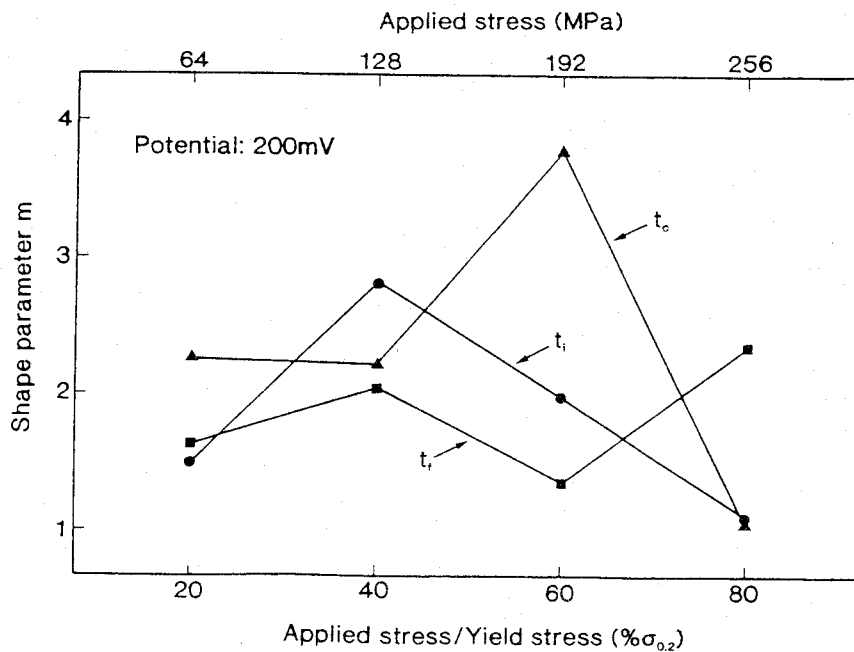


図5-8  $t_i$ と $t_r$ 値の $\eta$ 値の比の応力依存性

### 5-3-5 形状パラメータの電位と応力依存性

図5-9(a)から(c)は、 $m$ 値の応力と電位依存性を示す。式(1-10)(1-11)で示したように、 $m$ 値から分布の形状や故障の時間変化などが分かる。本研究で取り扱っている孔食を起点としたSCCでは、孔食発生数はポアソン分布<sup>(7)</sup>、孔食発生時間は指数分布<sup>(8)</sup>に従うと報告されており、離散と連続分布の違いこそあれ、いずれの分布もその事象がランダムに生じることを示唆している。指数分布はワイブル分布で $m=1$ に対応しているので、定荷重SCC試験での応力や電位が苛酷な条件でなければ $t_i$ の $m$ 値は1に近づき、逆に、応力の寄与が大きくなるとその事象はある時間に集中し、 $t_i$ の $m$ 値は大きな値になることが考えられる。

図5-9(a)は電位200mVでの $m$ 値の応力依存性を示す。 $t_i$ の $m$ 値の応力依存性は応力の増加と共に増加し、 $40\% \sigma_{0.2}$ を越えると減少している。 $t_c$ の $m$ 値の応力依存性も応力の増加と共に増加し、 $60\% \sigma_{0.2}$ を越えると減少している。従って、 $\eta$ 値の応力依存性と同様に200mV一定電位下では、 $t_i$ の $m$ 値は $40\% \sigma_{0.2}$ 、 $t_c$ のそれは $60\% \sigma_{0.2}$ を越えると応力条件は苛酷であったものと考えられる。



(a)

図5-9(a) 電位200mVでの $m$ 値の応力依存性

図5-9(b)(c)は、20%と60% $\sigma_{0.2}$ での $m$ 値の電位依存性を示す。電位が貴になるほどSCC過程は孔食発生の影響を受けるので、 $t_i$ の $m$ 値は1に近づくことが予想される。従って $t_i$ の $m$ 値の電位依存性は電位の増加と共に減少し、1に近づく傾向を示すものと考えられる。20% $\sigma_{0.2}$ での $m$ 値の電位依存性は電位の増加と共に減少しているが、60% $\sigma_{0.2}$ でのそれはほぼ一定である。このことから、60% $\sigma_{0.2}$ での $m$ 値の電位依存性から見て、応力条件が苛酷であったものと考えられる。

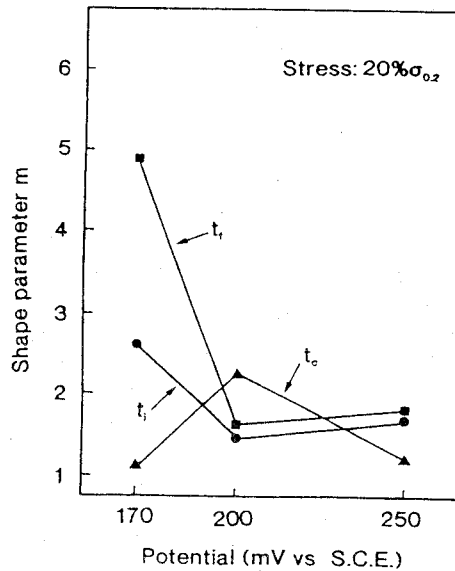


図5-9(b) 20%での $m$ 値の電位依存性

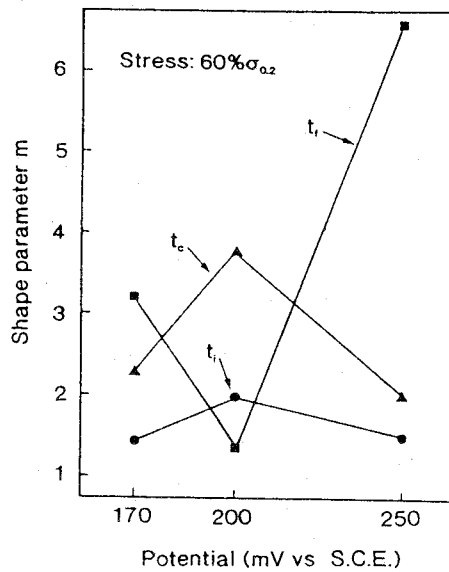


図5-9(c) 60% $\sigma_{0.2}$ での $m$ 値の電位依存性



5-3-6 三状態二段遷移過程モデルと定荷重SCC試験の加速条件

二つの状態遷移の後に破断が生じる三状態二段遷移過程モデルを仮定しているので、遷移確率  $\lambda(t_i)$ ,  $\lambda(t_c)$  と SCC 試験における故障頻度と対応している  $f(t_f)$  との関係から種々の条件における SCC 過程を確率過程論的に検討する。図5-10(a)から(c)は、 $\lambda(t_i)$ ,  $\lambda(t_c)$ ,  $f(t_f)$  と時間  $t$  との関係を示す。図5-10(a)は、電位200mV一定での定荷重SCC試験条件における種々の応力における  $\lambda(t_i)$ ,  $\lambda(t_c)$  と  $f(t_f)$  と時間  $t$  との関係を示す。20%  $\sigma_{0.2}$  の応力では、第一から第二状態への遷移では  $\lambda(t_i) > \lambda(t_c)$  となり、第二から第三状態への遷移では  $\lambda(t_i) < \lambda(t_c)$  となり、故障の分布を示す  $f(t_f)$  は  $\lambda(t_i) < \lambda(t_c)$  となる時間  $t$  以後に増加し始めている。しかし、40%  $\sigma_{0.2}$  の応力では試験開始から終

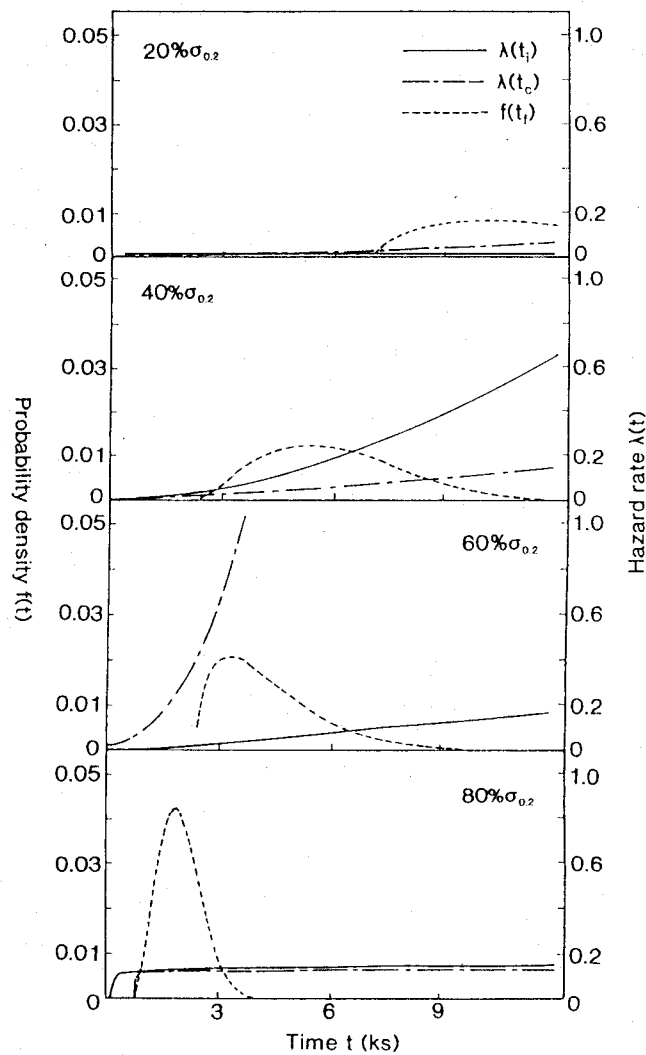


図5-10(a) 電位200mVでの  $\lambda(t_i)$ ,  $\lambda(t_c)$  と  $f(t_f)$  と時間  $t$  との関係

了までの全試験時間内で  $\lambda(t_i) > \lambda(t_c)$  となり、 $\lambda(t_i) < \lambda(t_c)$  となる時間  $t$  は存在しない。 $f(t_f)$  は  $\lambda(t_c)$  が約 0.05 になる時間  $t$  に増加し始めている。したがって、化学的作用因子のほうが機械的因子よりも強いことを示している。60%  $\sigma_{0.2}$  の応力では試験開始直後から  $\lambda(t_i) < \lambda(t_c)$  となっており、 $\lambda(t_i)$  が約 0.05 になる時間  $t$  に  $f(t_f)$  は増加し始めている。したがって、機械的作用因子のほうが化学的因子よりも強いことを示している。80%  $\sigma_{0.2}$  の応力では、 $\lambda(t_i) > \lambda(t_c)$  となる時間は存在しないが、 $\lambda(t_c)$  が増加する時間に  $f(t_f)$  も増加し始めている。応力の上昇によって、化学的因子も向上したことに起因していると思われる。

図5-10(b)は、20%  $\sigma_{0.2}$  の負荷応力における  $\lambda(t_i)$ ,  $\lambda(t_c)$ ,  $f(t_f)$  と時間  $t$  との関係を示す。170mVでは  $\lambda(t_i) < \lambda(t_c)$  となり、 $f(t_f)$  が  $\lambda(t_i) < \lambda(t_c)$  となる時間  $t$  以後に増加し始めていることから、三状態二段遷移モデルに従って状態遷移が生じて破断に至っていると思われる。しかし、200と250mVでは三状態二段遷移モデルに従っていないことを示している。

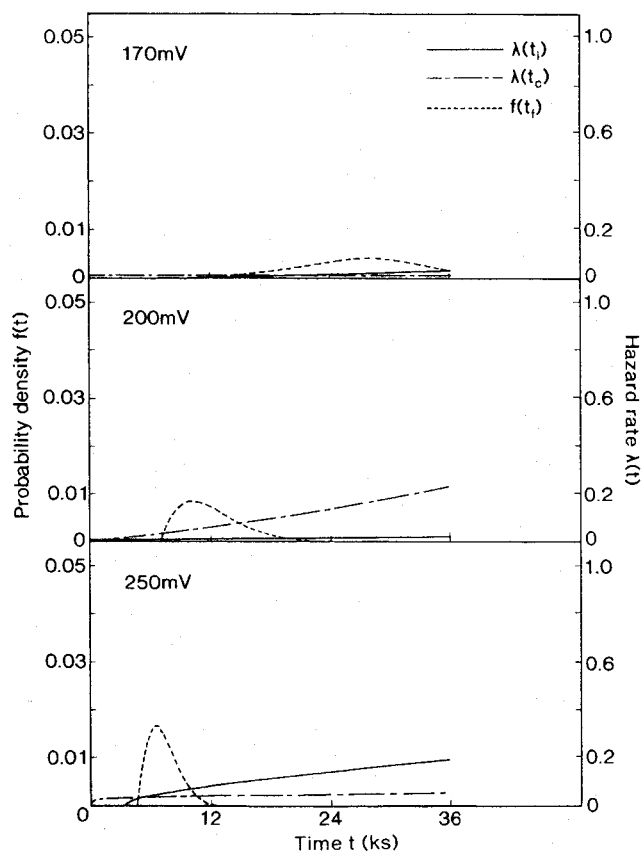


図5-10(b) 20%  $\sigma_{0.2}$  での  $\lambda(t_i)$ ,  $\lambda(t_c)$  と  $f(t_f)$  と時間  $t$  との関係

図5-10(c)は60% $\sigma_{0.2}$ の負荷応力における $\lambda(t_i)$ ,  $\lambda(t_c)$ ,  $f(t_i)$ と時間 $t$ との関係を示す。負荷応力によって加速されたSCCが生じ、三状態二段遷移モデルに従っていないことを示している。

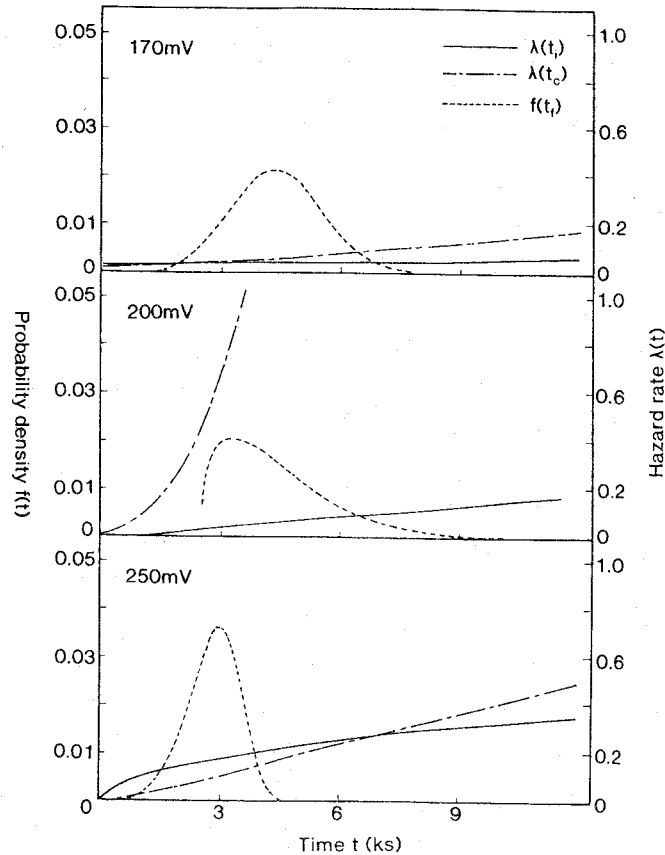
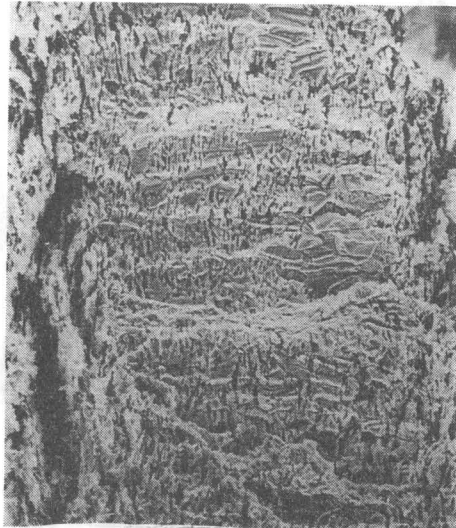


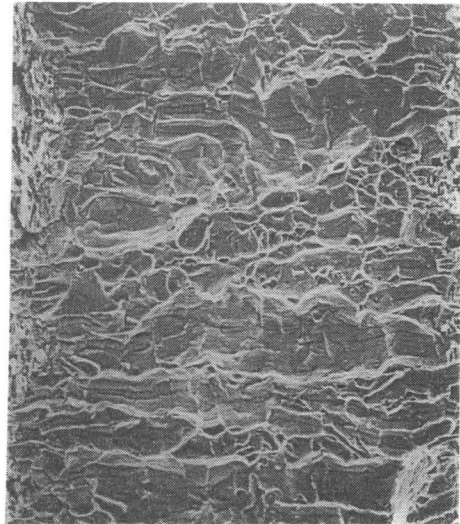
図5-10(c) 60% $\sigma_{0.2}$ での $\lambda(t_i)$ ,  $\lambda(t_c)$ と $f(t_i)$ と時間 $t$ との関係

### 5-3-7 破断面観察

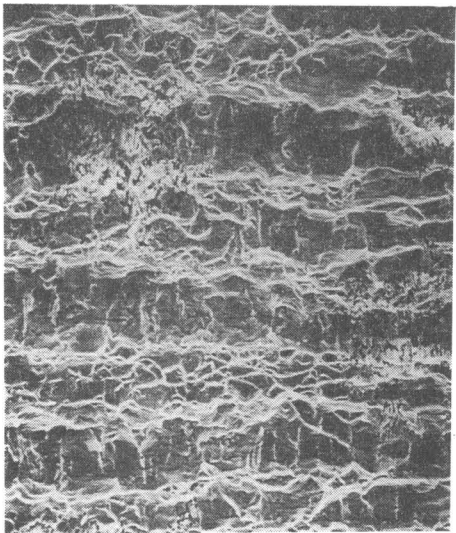
写真5-1(a)から(c)は、電位200mV(写真5-1(a)), 応力20% $\sigma_{0.2}$ (写真5-1(b)), 60% $\sigma_{0.2}$ (写真5-1(c))での破断面のそれぞれ応力および電位依存性を示す。低応力下での破断面は微細なIG割れとfluted-TG割れが観察され、応力が高くなると、IG割れとfluted-TG割れは減少し、ディンプルが増加している。SCCを示す170mVにおける破断面は、微細なIG割れとfluted-TG割れが観察される。電位が貴になると、IG割れとfluted-TG割れは粗大になり、応力が高くなると、その傾向が顕著になる。



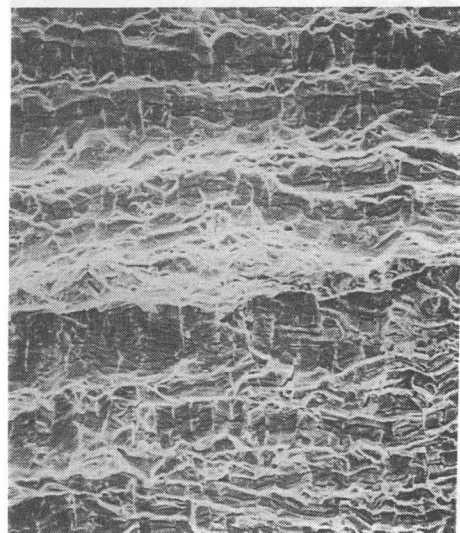
(a)  $20\% \sigma_{0.2}$



(b)  $40\% \sigma_{0.2}$



(c)  $60\% \sigma_{0.2}$



(d)  $80\% \sigma_{0.2}$

60 $\mu$ m

写真5-1(a) 電位200mVでの破断面の応力依存性

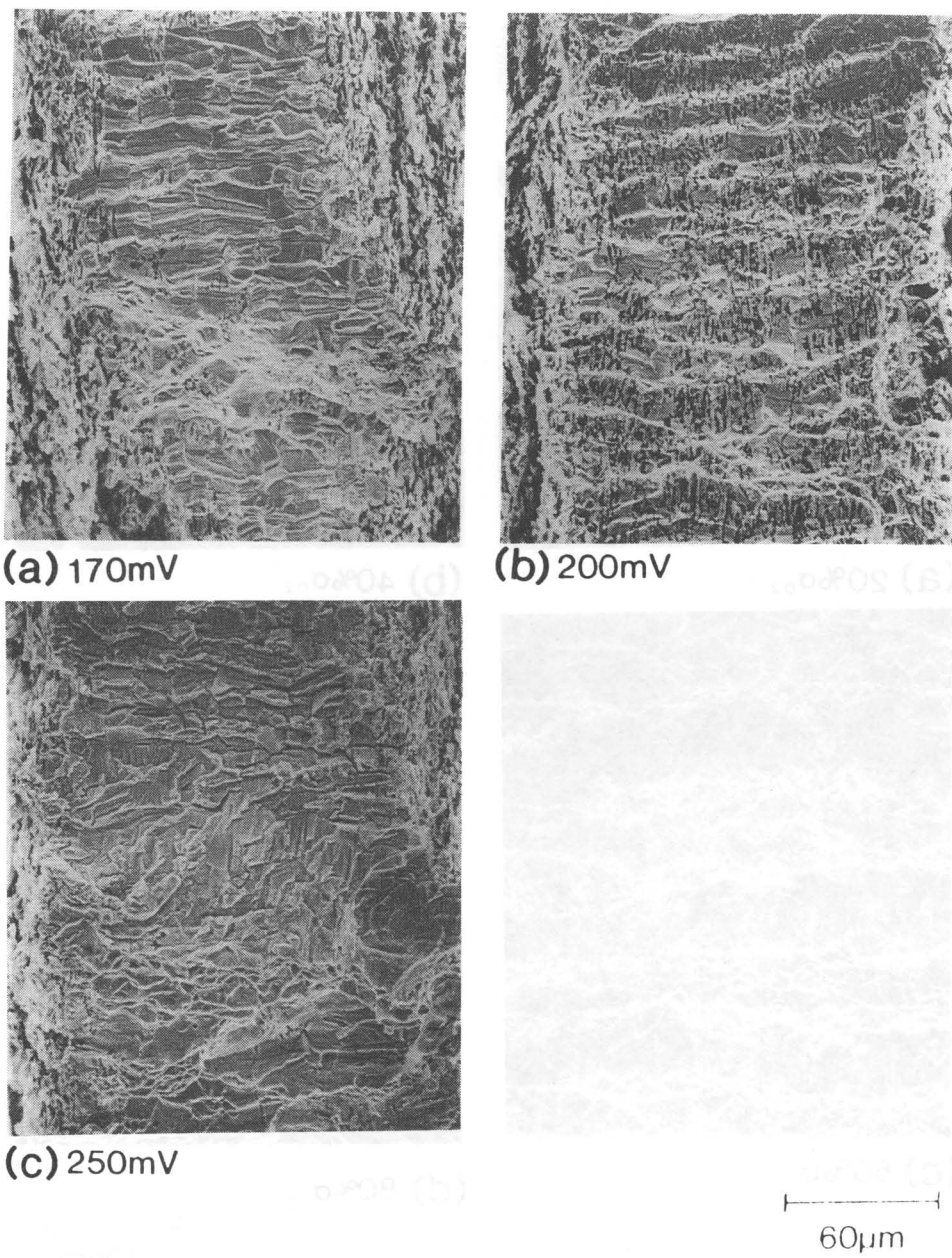
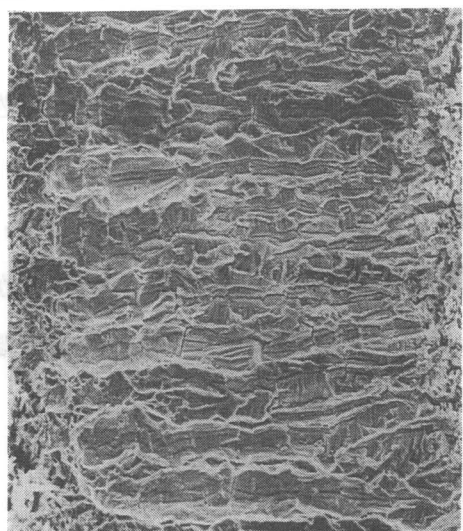
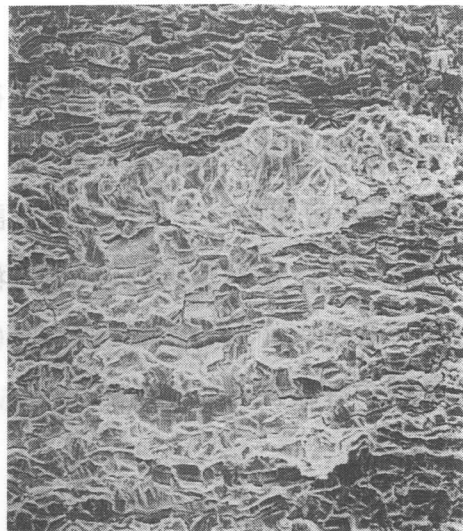


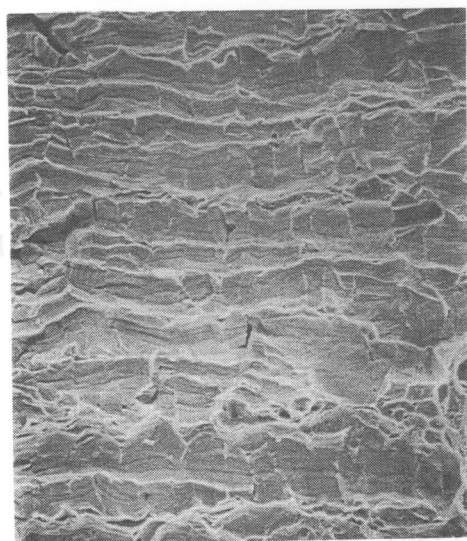
写真5-1(b)  $20\% \sigma_{0.2}$ での破断面の電位依存性



(a) 170mV



(b) 200mV



(c) 250mV

60μm

写真5-1(c)  $60\% \sigma_{0.2}$ での破断面の電位依存性

#### 5-4 結 言

定電位下で1N-HCl水溶液中におけるジルカロイ-2の定荷重SCC過程を三状態二段遷移モデルと仮定し、確率論的評価に必要な遷移確率は確率変数 $t_i$ 、 $t_c$ 、 $t_r$ をワイブル分布で整理することによって求め、分布のパラメータの電位依存性及び荷重依存性から統計的および確率的な評価を行った結果、

(1) $t_i$ 、 $t_c$ 、 $t_r$ は、三母数ワイブル分布に従い、そのパラメータの電位依存性及び荷重依存性から統計的な評価ができる。

(2)三母数ワイブル分布のパラメータより計算できる $\lambda(t_i)$ 、 $\lambda(t_c)$ と $f(t_r)$ の関係を調べることによって、定荷重SCC試験が三状態二段遷移モデルに従っているかを確率過程論的に評価できる。 $\lambda(t_i)$ 、 $\lambda(t_c)$ と $f(t_r)$ は、状態遷移モデルに従う定荷重SCC過程の加速試験条件の評価法としても有効である。

#### 5-5 参 考 文 献

- (1)例えば, J. W. Provan and E. S. Rodriguez III: Corrosion, 45 (1989), 178&193.
- (2)例えば, T. Shibata: Corros. Sci., 30 (1990), ..
- (3)例えば, S. カーリン著, 佐藤健一, 佐藤由美子訳: 「確率過程講義」, 産業図書, (1975).
- (4)例えば, T. Yamane, K. Hirao, K. Yoshimoto, T. Oka and Y. Takeda: Z. Metallkde, 74 (1983), 603.
- (5)横堀武夫、横堀寿光、淡路英夫: 日本材料強度学会誌、 18 , (1984)43.
- (6)西村六郎, 工藤清勝: 防食技術, 36 (1987), 228.
- (7)R. B. Mears and R. H. Brown: Ind. Eng. Chem., 29 (1937), 1087.
- (8)T. Shibata and M. Sudo: Denki Kagaku, 58 (1990), 227.

## 第6章 SSRT法によるSCC感受性の 確率過程モデル

### 6-1 緒 言

軽水炉燃料被覆管に使用されているジルカロイ合金のSCC感受性も含めたSCC寿命の極限統計論的手法<sup>(1)</sup>による定量的解析の殆どは、定荷重SCC試験法によるものである<sup>(2) - (6)</sup>。原子炉環境下にさらされる材料の評価は短時間で行えることが望ましく、SSRT法のような加速試験法でSCC感受性を調べ、それを統計的に評価できることが期待される。しかし、SSRT法でSCC感受性評価をしたものを統計的手法で評価した報告はない。このことは、定荷重SCC試験法では確率変数として「時間」を考えているので確率過程と対応しやすいのに対して、SSRT法では伸びを含めた機械的性質の歪速度依存性からSCC感受性評価をするのが一般的であることから「機械的諸量」を確率変数とすると、「時間」を確率変数とした確率過程と直接結び付けにくかったことに起因していると考えられる。「機械的諸量」はそれぞれに意味があるとともに、これらの値は歪速度の関数として記述されることから定荷重法と同様に「時間」を確率変数とした確率過程と同様の取り扱いができるものと考えられる。

ジルコニウムとジルカロイ合金は、圧延加工により六方晶特有の集合組織<sup>(7) (8)</sup>が生じ、組織に方向性を有することからSCC感受性も集合組織に依存することが報告されている<sup>(9) - (10)</sup>。しかし、これも統計的に解析した報告はない。種々の確率変数の分布から得られるパラメータの歪速度依存性と同様に、集合組織依存性も統計的に評価できるものと考えられる。

本章は、SSRT法でジルカロイ-2のヨウ素SCC感受性を調べ、それから得られるパラメータの歪速度・集合組織依存性によりSCC挙動を統計的に評価するものである。

### 6-2 実験及び解析方法

#### 6-2-1 実験方法

供試材はジルカロイ-2合金圧延板(板厚1.5mm)を用いた。この化学組成を表6-1に示す。ジルカロイ-2合金圧延板は冷間圧延(圧下率67%)後973Kで3.6ks真空焼鈍を行い、再び冷



間圧延(圧下率50%)によって板厚0.5mmの圧延板を得た。この圧延板より、試験片の長手方向(=引っ張り方向)と圧延板の圧延方向が平行になるように試験片を打ち抜いた。図6-1に試験片形状及びその寸法を示す。

	Sn	Fe	Cr	Ni	O	Zr
ジルカロイ-2	1.46	0.12	0.10	0.04	0.14	bal.

表6-1 ジルカロイ-2合金圧延板(板厚1.5mm)の化学組成

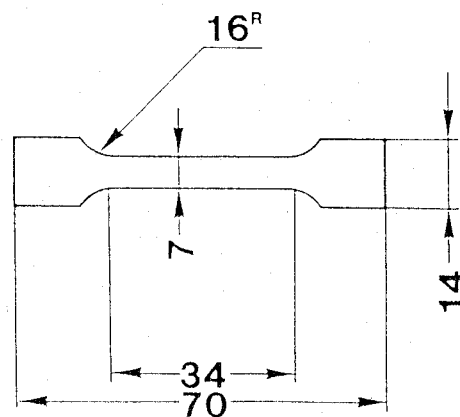


図6-1 試験片形状及びその寸法(mm)

試験片はアセトン脱脂後酸洗(10%HF, 45% $\text{HNO}_3$ , 45% $\text{H}_2\text{O}$ )し、1023Kで3.6ks間真空焼鈍後水焼き入れを行った。これより、試験片(=引っ張り方向)の長手方向と圧延板の圧延方向が平行( $\text{RD} \parallel \text{TA}$ )、 $45^\circ$  ( $\text{RD} \angle \text{TA}$ )、垂直( $\text{RD} \perp \text{TA}$ )になるように試験片を打ち抜いた。ジルカロイ-2合金の結晶粒径は $15 \mu\text{m}$ であった。ジルカロイ-2合金の集合組織は、反射X線法で $\{0002\}$ と $\{10\bar{1}2\}$ 極点図をCu-K $\alpha$ 線(40kV, 30mA)で傾斜角 $20^\circ$ から $90^\circ$ まで測定した。

応力腐食割れ試験は、SSRT法で室温にて $4.9 \times 10^{-6}$ から $4.9 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ の範囲で大気中と図6-2のように $\text{CH}_3\text{OH}$ -1wt% $\text{I}_2$ 溶液(ヨウ素溶液)中で引っ張った。

一般に、SSRT法によるSCC感受性評価<sup>(1)</sup>は、大気中と腐食環境下での伸びの比の歪み速度依存性で評価されている。本研究では、応力-歪曲線から種々の機械的量を確率変数として統計的な解析を行っているので、それぞれの確率変数の統計的な代表値である $\eta$ 値を用いて評価する。

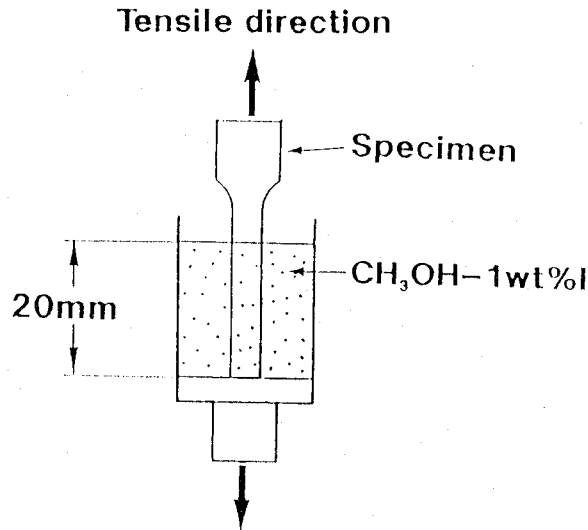


図6-2 ヨウ素溶液中SCC試験治具

### 6-2-2 確率変数

確率論的及び統計的手法共に、その現象を端的に表す値を確率変数として用いている。例えば、第4と5章の定荷重法<sup>(2)-(6)</sup>では、SCC試験における伸び-時間曲線の $t_i$ は試験開始より伸びがなく時間軸に平行な直線部の時間である $t_i$ と割れが発生して伝播し破断に至るまでの時間である $t_c$ との和で示される。これに確率過程論を適用すると $t_i$ と $t_c$ は共に確率過程で、 $t_i$ は $t_i$ と $t_c$ が連続して生じて破断に至る確率過程であると考えた。遷移確率はワイブル分布における $t_i$ と $t_c$ それぞれの故障率になり、定荷重法によるSCCは各状態の確率と遷移確率によって連立微分方程式で記述できた。

SSRT法は動的歪を与えることにより微小な割れの発生を促して、割れが伝播可能か、またどの程度伝播するかを評価するものであるから割れ発生までの過程を反映しない。したがって、それに変わる確率過程として、腐食試験開始から終了(破断)迄の現象を把握できる応力-歪曲線に着目する。大気中の変形では弾性から塑性変形の状態を経て破断する。腐食環境下では、歪速度が速いと大気中での弾性変形と同様に見かけ上直線的に応力が増加する領域と塑性変形のような非直線的に応力が増加する領域を経て破壊する。つまり、SCCの寄与が無い或少ない歪速度領域である。歪速度が遅くなると、SCCの寄与によって大気中での弾性変形と同様に見かけ上直線的に応力が増加する領域のみで破断する場合がある。これは弾性変形ではなく、SCCによる割れの発生を意味してる。S

SRT法では、応力-歪曲線を直線及び非直線的領域に分けて歪速度依存性を調べれば、それぞれの領域に相当する確率変数は歪速度の影響を受け、それから得られる統計因子は歪速度の影響を受けた分布の特徴を適確に示すものと考えられる。それぞれの領域に相当する適当な値を確率変数として用いてワイブル分布で整理し、種々の確率変数の分布から得られるパラメータの歪速度依存性を調べることは、SSRT法によるSCC感受性の歪速度依存性を統計的に評価していることに対応していると考えられる。

図6-3は、応力-歪曲線より用いられた確率変数を示す模式図である。応力は $\sigma_{0.2}$ 、 $\sigma_{MAX}$ 、 $\sigma_F$ 、伸びは大気中における弾性伸びを $\epsilon_L$ 、塑性伸びを $\epsilon_N$ 、それらの合計の伸びを破断伸び $\epsilon_F$ と定義する。ヨウ素溶液中では、大気中において弾性伸びと同様に応力が見掛け上直線的に増加している領域迄の伸びを $\epsilon_L$ 、応力の直線的増加領域からずれて破断に至る迄の伸びを $\epsilon_N$ 、それらの合計の伸びを破断伸び $\epsilon_F$ と定義した。従って、ヨウ素溶液中では応力が直線的に増加している領域迄の伸び $\epsilon_L$ のみの場合( $\epsilon_L = \epsilon_F$ )も有り得る。

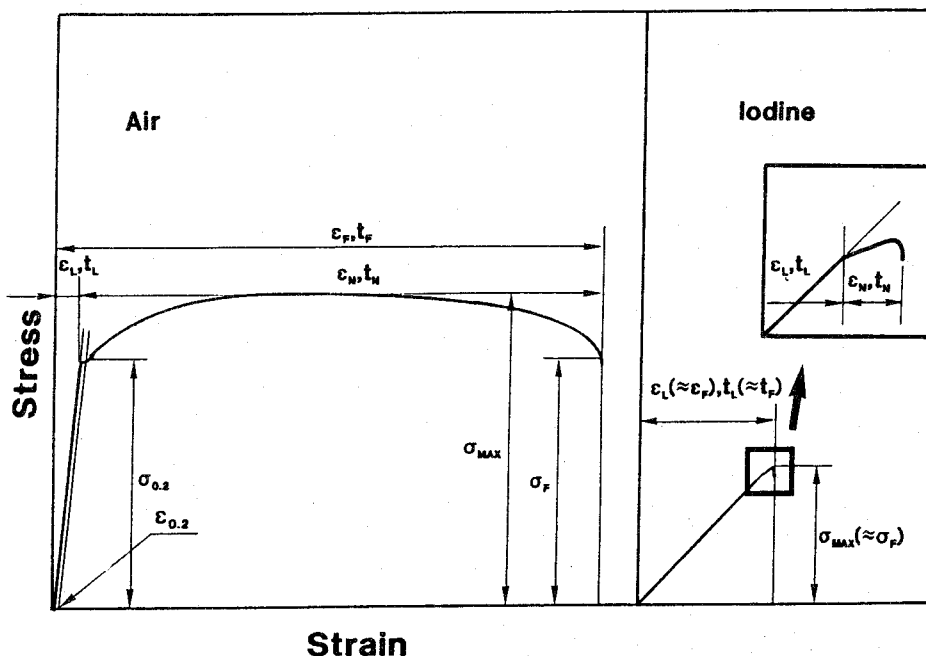


図6-3 応力-歪曲線より用いられた確率変数を示す模式図

時間に独立な遷移確率を二つ持っている確率過程で、状態1から $\mu_{12}$ と $\mu_{23}$ への遷移を経て破断が生じる場合、確率変数を伸びの値とすると、 $\lambda(\epsilon_L)$ と $\lambda(\epsilon_N)$ とSCCの $\epsilon_F$ の確率密度関数 $f(\epsilon_F)$ との関係は式(5-16)より

$$f(\varepsilon_F) = \left( \frac{\mu_{12} \mu_{23}}{\mu_{23} - \mu_{12}} \right) \{ \exp(-\mu_{12}t) - \exp(-\mu_{23}t) \}$$

$$= \left( \frac{\lambda(\varepsilon_L) \lambda(\varepsilon_N)}{\lambda(\varepsilon_N) - \lambda(\varepsilon_L)} \right) \{ \exp(-\lambda(\varepsilon_L)t) - \exp(-\lambda(\varepsilon_N)t) \}$$

(6-1)

で示される。

### 6-3 実験結果及び考察

#### 6-3-1 ジルカロイ-2合金の集合組織

図6-4は、ジルカロイ-2合金の{0002}と{10 $\bar{1}$ 2}極点図を示す。ジルカロイ-2の主方位は(0001)が圧延面に対して±25°傾いており、{10 $\bar{1}$ 2}極点図に反射強度のピークが観察されなかったことから、c軸を中心とした回転は指向性がなく均一であることが分かった。ジルカロイ-2合金の集合組織はJ. H. Keelerら<sup>(7)</sup>、E. Tenckhoffら<sup>(8)</sup>により報告されているが、いずれも(0001)が圧延面に対して最大±40°傾き、圧延方向に[11 $\bar{2}$ 0]が並

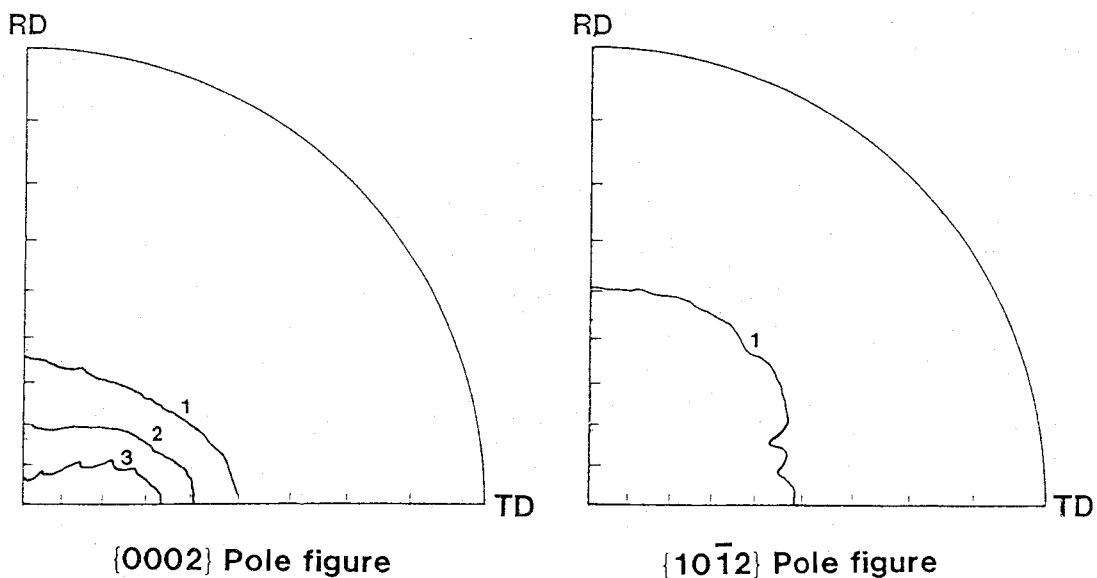


図6-4 ジルカロイ-2合金の{0002}と{10 $\bar{1}$ 2}極点図

んでいるが、本研究に用いたジルカロイ-2合金は中間焼鈍の行程が加わったためc軸を中心とした回転に指向性がなくなったものと考えられる。

図6-5は、本研究に用いたジルカロイ-2合金の結晶の底面と引っ張り軸との関係を示す模式図である。結晶の底面{0001}と引っ張り軸とのなす角度 $\alpha$ は、RD $\parallel$ TAでは、引っ張り軸は{0001}上にあることから $0^\circ$ である。RD $\perp$ TAでは集合組織の測定結果より、{0001}面の傾斜角度が $\alpha$ になり、 $25^\circ$ となる。RD $\angle$ TAの $\alpha$ は投影法による図式解法で求め、 $18^\circ$ となる。圧延方向と引っ張り方向との関係は $\alpha$ の値で示す。

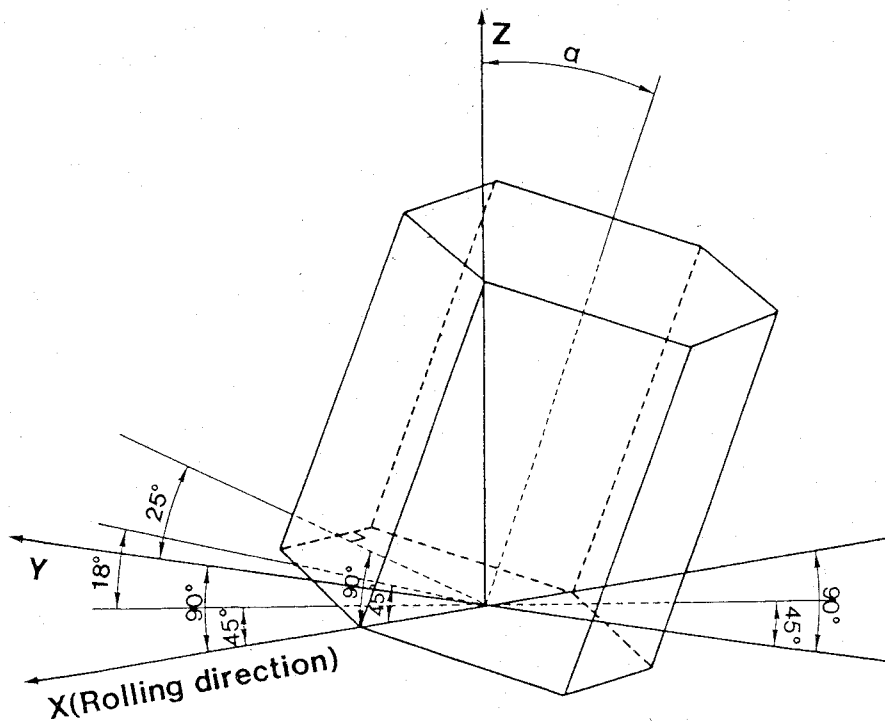


図6-5 ジルカロイ-2合金の結晶の底面と引っ張り軸との関係を示す模式図

### 6-3-2 SSRT法によるSCC試験

図6-6は、種々の歪速度で大気中とヨウ素溶液中で引っ張ったジルカロイ-2合金の応力-歪曲線を示す。ヨウ素溶液中で引っ張ると、 $4.9 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ の歪速度では、大気中で引っ張ったジルカロイ-2合金の弾性歪領域で破断し、 $4.9 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ の歪速度では大気中で引っ張ったものの塑性歪領域で破断している。歪速度が遅いと、SCCの寄与によって

大気中での弾性変形と同様に見かけ上直線的に応力が増加する領域のみになっている。歪み速度が速くなると大気中での弾性変形と同様に見かけ上直線的に応力が増加する領域と塑性変形のような非直線的に応力が増加する領域を有しており、歪速度と共にSCCの寄与が減少していることを示している。これは、J. C. Scully (12) が報告している割れ伝播速度と割れ先端部の溶解速度との関係で説明できる。試験開始から破断まで割れ伝播速度が割れ先端部の溶解速度よりも遅い歪速度では、応力と環境の効果が同時に作用することによってSCCが生じる。この場合、大気中変形における応力-歪曲線で観察される塑性変形のような非線形の変形は観察されない。割れ伝播速度は試験開始から破断まで一定ではなく、割れ初期は遅く、伝播と共に早くなる。したがって、試験開始当初は割れ伝播速度が割れ先端部の溶解速度よりも遅い歪み速度で、試験途中で割れ伝播速度が割れ先端部の溶解速度よりも早くなる歪み速度では、試料表面近傍ではSCCで、徐々に応力の寄与が大きくなる破壊形態に移行する。

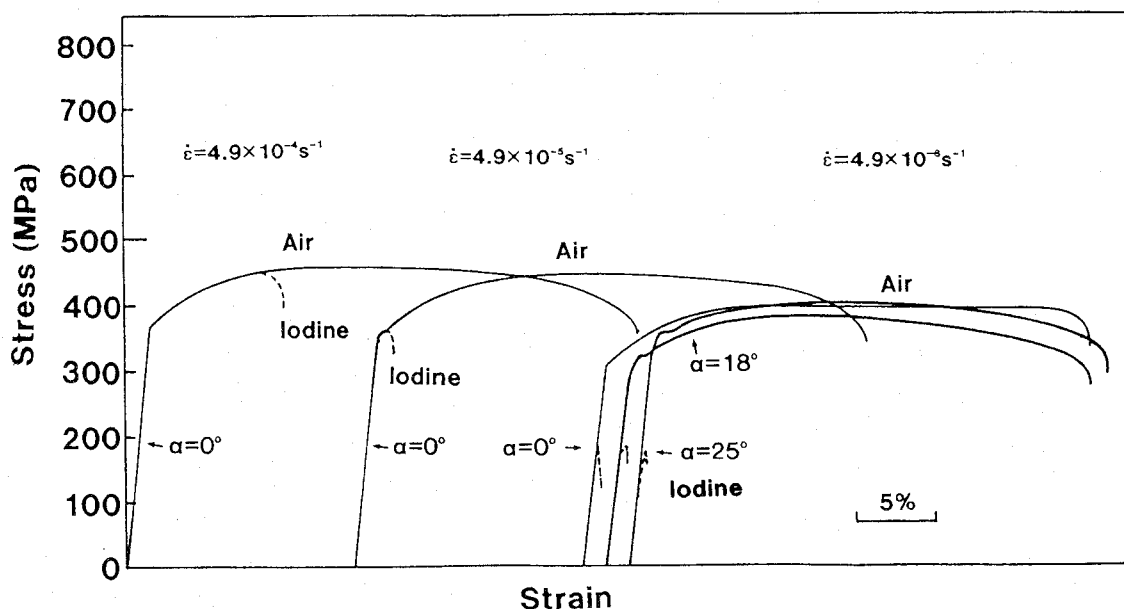


図6-6 種々の歪速度で大気中とヨウ素溶液中で引っ張ったジルカロイ-2合金の応力-歪曲線

割れ伝播速度が割れ先端部の溶解速度となる歪速度では、試料表面のみ環境の効果を受けるが、割れ伝播には環境効果の寄与はなくなる。割れ伝播速度が割れ先端部の溶解速度とどの程度異なるかにより非線形の変形量は異なるが、応力-歪曲線中に非線形領域が観察される。

集合組織依存性はSCCの寄与が十分に現れる $4.9 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ の歪速度で大気中とヨウ素溶液中で引っ張ることとする。ヨウ素溶液中では、いずれの $\alpha$ 値のものも大気中で引っ張ったジルカロイ-2合金の弾性歪領域で破断している。

### 6-3-3 ワイブル分布

大気中とヨウ素溶液中におけるSCC試験より得られた、種々の確率変数を用いてワイブル分布関数にて統計処理した例を図6-7(a)~(e)に示す。

図6-7(a)は、 $\sigma_{\text{MAX}}$ 値を確率変数として大気中では所定の歪み速度で試験した結果を示す。 $\sigma_{\text{MAX}}$ 値は、単一ワイブル分布で整理できる。図6-7(b)は、ヨウ素溶液中で試験した結果を示す。 $\sigma_{\text{MAX}}$ 値は、 $2.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ より速い歪速度で単一ワイブル分布で整理できる。しかし、 $4.9 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ の歪速度でヨウ素溶液中で引っ張った場合、二母数ワイブル分布では直線化できない。

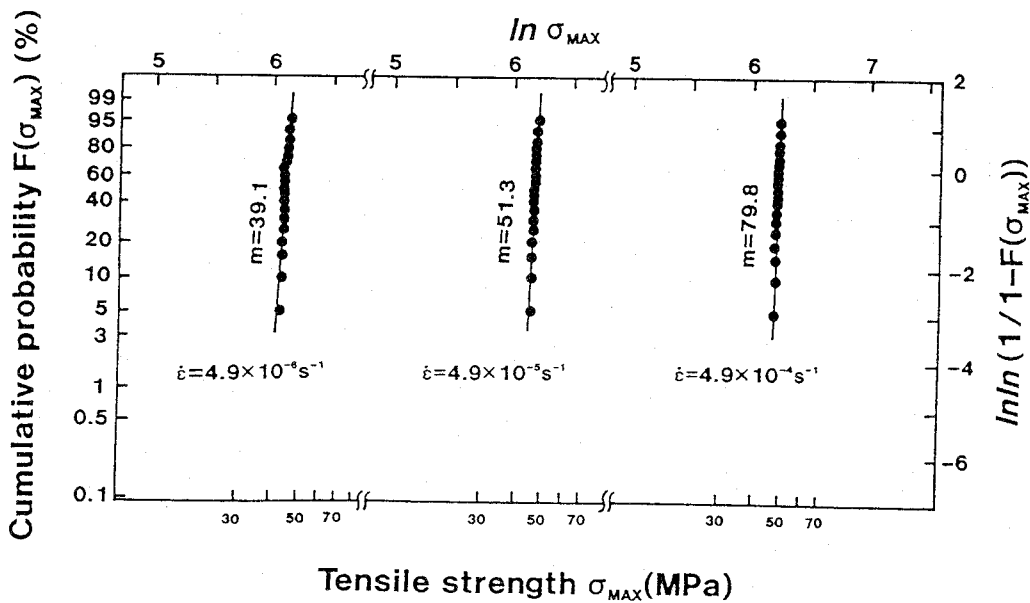


図6-7(a)  $\sigma_{\text{MAX}}$ 値を確率変数としたワイブル分布(大気中)

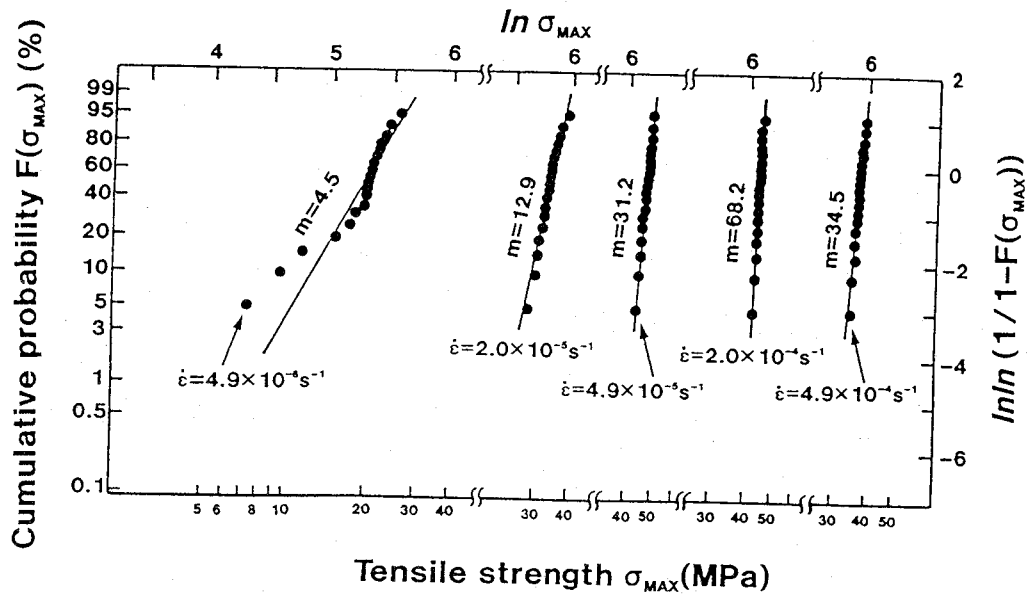


図6-7(b)  $\sigma_{MAX}$  値を確率変数としたワイブル分布(ヨウ素溶液中)

図6-7(c)は、所定の歪速度のSCC試験で得られた  $\epsilon_F$  値を確率変数として、ワイブル分布関数にて統計処理した結果を示す。 $\sigma_{MAX}$  値を確率変数とした場合と同様に直線化できない歪速度条件のものが認められる。

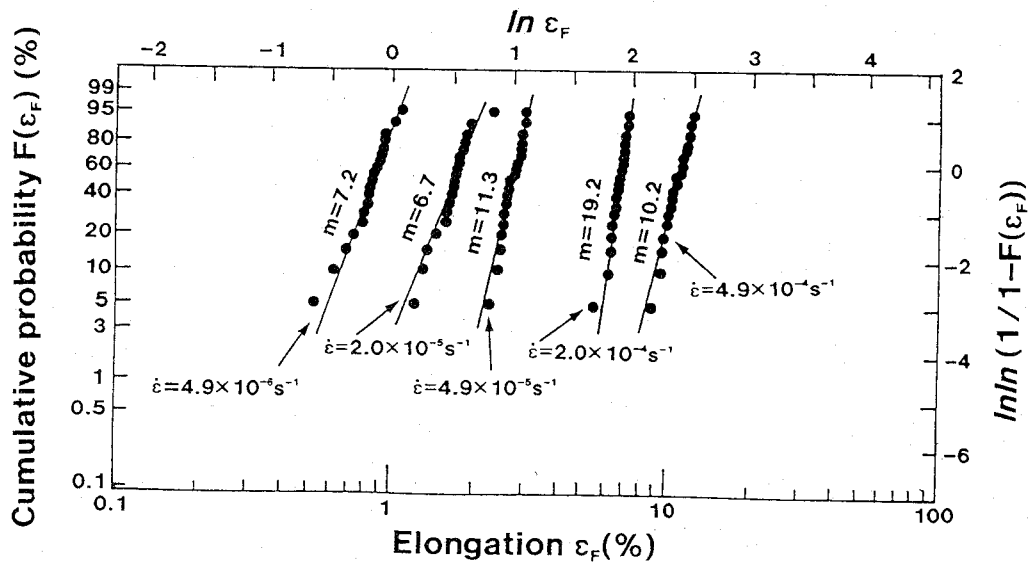


図6-7(c)  $\epsilon_F$  値を確率変数とした二母数ワイブル分布(ヨウ素溶液中)



図6-7(d)は図6-7(c)に示したヨウ素溶液中の $\epsilon_F$ 値を確率変数として二母数ワイブル分布で整理したもので直線化できなかった歪速度での結果を三母数ワイブル分布で整理したものである。

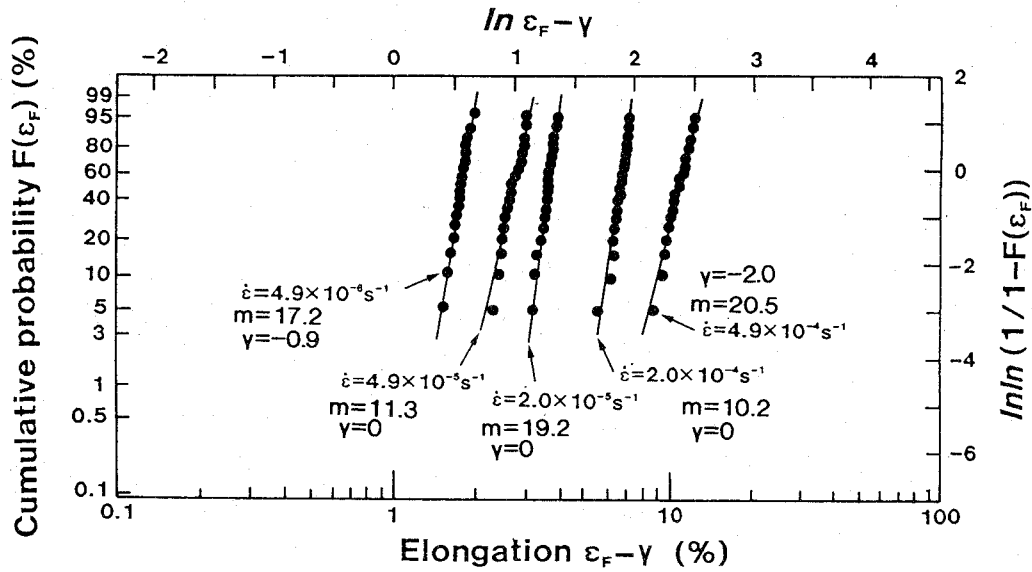


図6-7(d)  $\epsilon_F$ 値を確率変数とした三母数ワイブル分布(ヨウ素溶液中)

図6-7(e)は、 $4.9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ の歪速度で引っ張った場合の $\epsilon_F$ 値を確率変数としてワイブ

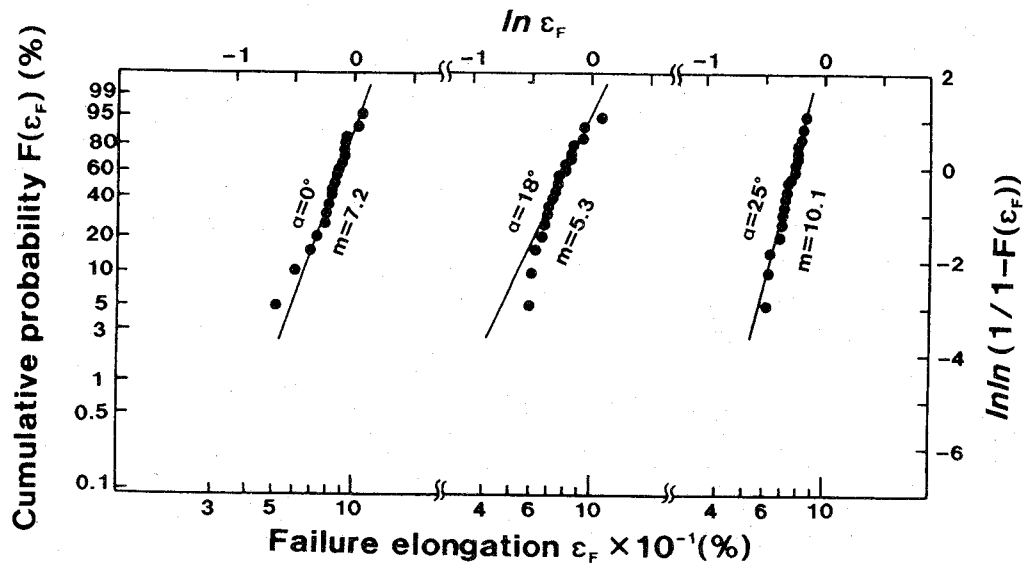


図6-7(e)  $4.9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ の歪速度で引っ張った場合の $\epsilon_F$ 値を確率変数とした二母数ワイブル分布関数の $\alpha$ 値依存性

ル分布関数にて統計処理した結果の  $\alpha$  値依存性を示す。いずれの  $\alpha$  値のものも二母数ワイブル分布では直線化できない。図6-7(f)は、 $4.9 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ の歪速度で引っ張った場合の確率変数  $\varepsilon_F$  値を三母数ワイブル分布で再解析を行ったものである。いずれの  $\alpha$  値のものも三母数ワイブル分布では直線化できた。

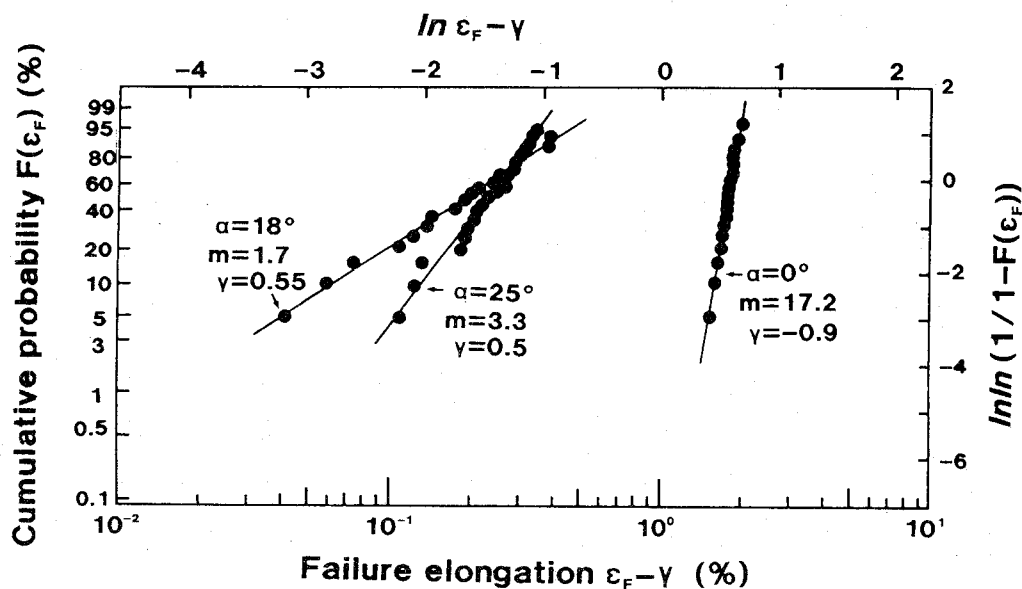


図6-7(f)  $4.9 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ の歪速度で引っ張った場合の  $\varepsilon_F$  値を確率変数とした三母数ワイブル分布関数の  $\alpha$  値依存性

#### 6-3-4 $\eta$ 値の歪速度と集合組織依存性

図6-8(a)は、 $\sigma_{0.2}$ ,  $\sigma_{MAX}$ ,  $\sigma_F$  値を確率変数とした場合のそれぞれの  $\eta$  値の歪速度依存性を示す。大気中の  $\sigma_{0.2}$ ,  $\sigma_{MAX}$ ,  $\sigma_F$  値とヨウ素溶液中の  $\sigma_{0.2}$  値のそれぞれの  $\eta$  値は、歪速度の増加とともに若干増加しているが、ヨウ素溶液中における  $\sigma_{MAX}$  と  $\sigma_F$  値の  $\eta$  値は歪速度の増加とともに大きく増加している。

図6-8(b)は、 $\varepsilon_L$ ,  $\varepsilon_N$ ,  $\varepsilon_F$  値を確率変数とした場合のそれぞれの  $\eta$  値の歪速度依存性を示す。大気中の  $\varepsilon_L$  の  $\eta$  値は、歪速度の増加とともに若干増加しているが、 $\varepsilon_N$  と  $\varepsilon_F$  のそれらは若干減少している。ヨウ素溶液中で、 $\varepsilon_L$  の  $\eta$  値は歪速度の増加とともに若干増加しているが、 $\varepsilon_N$  と  $\varepsilon_F$  のそれらは歪速度の増加とともに大きく増加している。ヨウ素溶液中における  $\varepsilon_L$  と  $\varepsilon_N$  の  $\eta$  値は、約  $3 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$  より低歪速度側では  $\varepsilon_L$  のほうが大

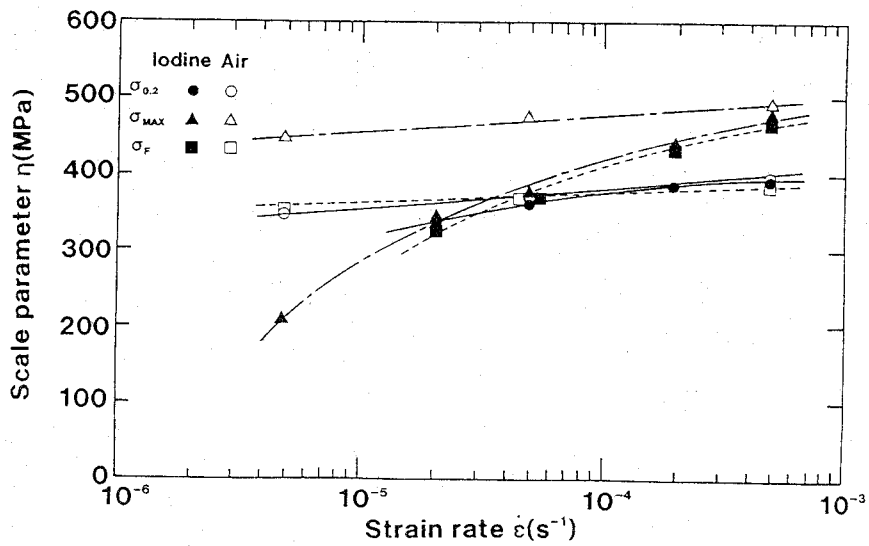


図6-8(a)  $\sigma_{0.2}$ ,  $\sigma_{MAX}$ ,  $\sigma_F$  値を確率変数とした場合のそれぞれの  $\eta$  値の歪速度依存性

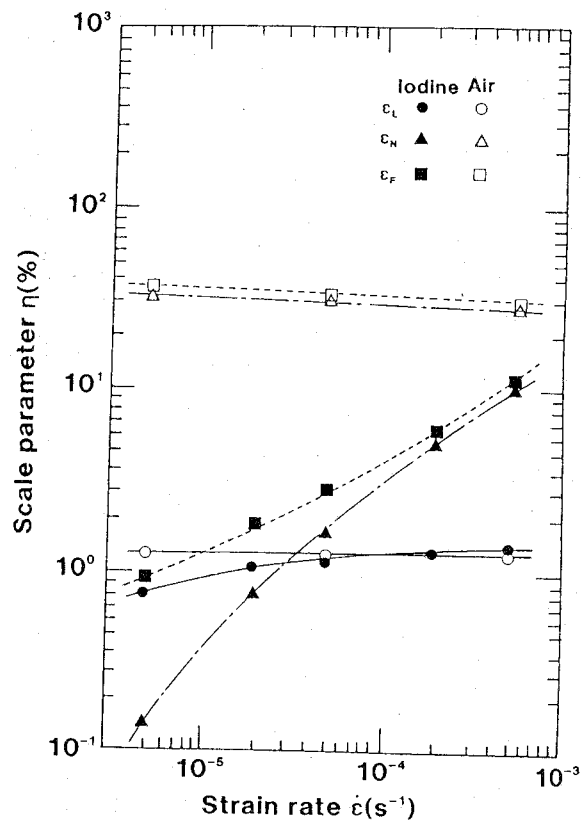


図6-8(b)  $\varepsilon_L$ ,  $\varepsilon_N$ ,  $\varepsilon_F$  値を確率変数とした場合のそれぞれの  $\eta$  値の歪速度依存性

きく、高歪速度側では  $\epsilon_N$  のほうが大きくなる。

大気中とヨウ素溶液中における応力と伸びの  $\eta$  値は、いずれも歪速度の増加に対して単調増加または減少している。

図6-8(c)は、 $\epsilon_L$ ,  $\epsilon_N$ ,  $\epsilon_F$  値を確率変数とした場合のそれぞれの  $\eta$  値の  $\alpha$  値依存性である。大気中とヨウ素溶液中における  $\epsilon_L$ ,  $\epsilon_N$ ,  $\epsilon_F$  値を確率変数とした場合の  $\eta$  値は、 $\alpha$  値の増加と共に単調に減少し、ヨウ素溶液中における種々の値を確率変数とした場合の  $\eta$  値の方が大気中のそれらより小さい値を示している。このことは、 $\alpha$  値が大きくなるとともに SCC 感受性が低下することを意味しており、従来の報告<sup>(19)</sup>と一致している。

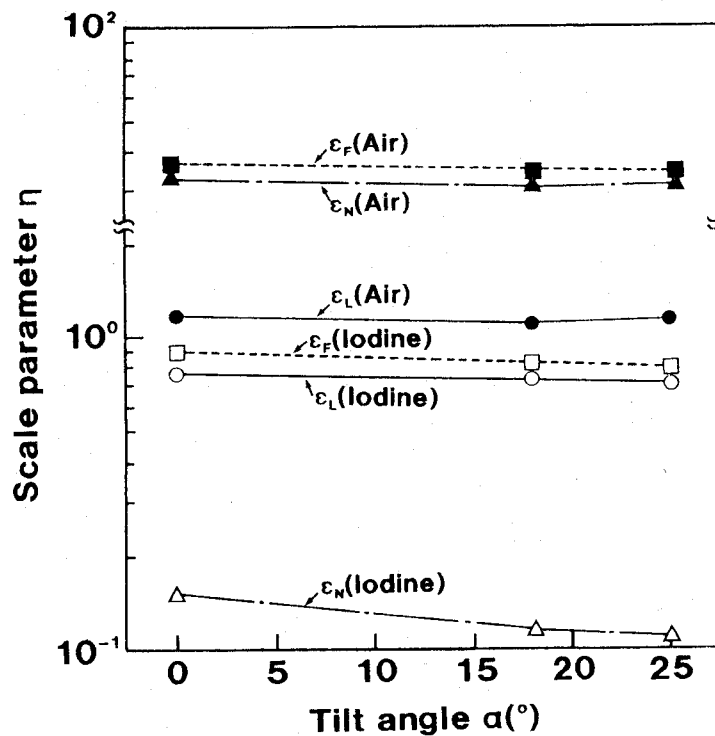


図6-8(c)  $\epsilon_L$ ,  $\epsilon_N$ ,  $\epsilon_F$  値を確率変数とした場合のそれぞれの  $\eta$  値の  $\alpha$  値依存性

6-3-5 m値の歪速度と集合組織依存性

図6-9(a)は、 $\sigma_{0.2}$ ,  $\sigma_{MAX}$ ,  $\sigma_F$ を確率変数としたワイブル分布のm値の歪速度依存性を示す。大気中では、 $\sigma_{0.2}$ ,  $\sigma_{MAX}$ のm値は歪速度の増加と共に単調に増加しているが、 $\sigma_F$ のm値はほぼ一定である。ヨウ素溶液中では、 $\sigma_{0.2}$ ,  $\sigma_{MAX}$ ,  $\sigma_F$ のm値は歪速度の増加と共に大きくなり、 $2.0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ の歪速度より速くなると小さくなる。 $\sigma_{0.2}$ ,  $\sigma_{MAX}$ ,  $\sigma_F$ を確率変数としたワイブル分布で得られたm値はすべて1より大きく、信頼性工学で言うところの摩耗型の故障を示すものである。摩耗型の故障とは、故障率が時間と共に増加する傾向を示し、大気中とヨウ素溶液中での引っ張りによる変形により生じたものである。m値が1より大きい摩耗型の故障でも、m値が大きくなるほど確率変数に相当する事象が集中して生じ、逆にm値が小さいほどその事象がばらついて生じる。従って、大気中では歪速度の増加と共に $\sigma_{0.2}$ と $\sigma_{MAX}$ 値のバラツキが小さくなり、 $\sigma_F$ のバラツキは歪速度に依存せずほぼ一定である。ヨウ素溶液中では、 $\sigma_{0.2}$ ,  $\sigma_{MAX}$ ,  $\sigma_F$ 値のバラツキは歪速度の増加と共に小さくなり、 $2.0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ の歪速度では大気中におけるその歪速度で得られたばらつきとほぼ同じくらい小さくなり、 $2.0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ の歪速度より速くなると大きくなる。応力の $\eta$ 値はいずれも歪速度の増加に対して単調増加しているが、分布のばらつきすなわち分布の形状がある歪速度で大きく変化するには、材料そのものあるい

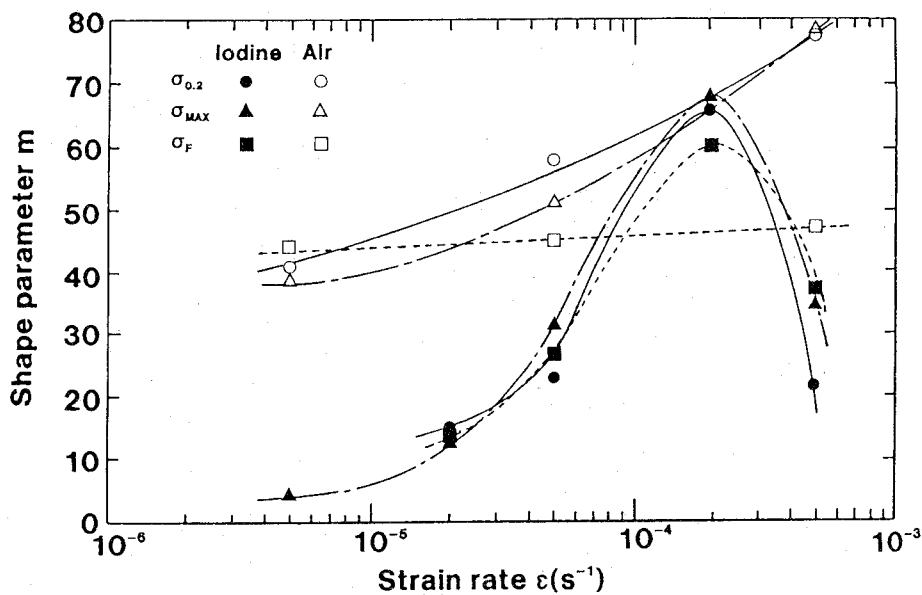


図6-9(a)  $\sigma_{0.2}$ ,  $\sigma_{MAX}$ ,  $\sigma_F$ を確率変数としたワイブル分布のm値の歪速度依存性

は環境下における材料の変形が歪速度に依存して変化していることが考えられる。しかし、大気中での  $\eta$  と  $m$  値は歪速度の増加と共に単調に変化しており、歪速度による変形機構の大きな変化は無いと考えられる。従って、 $2.0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  の歪速度を境にして  $m$  値が大きく変化しているのはヨウ素溶液中での変形によって生じたもので、SCC機構が歪速度によって変化したものと考えられる。

図6-9(b)は、 $\epsilon_L$ 、 $\epsilon_N$ と $\epsilon_F$ を確率変数としたワイブル分布の  $m$  値の歪速度依存性を示す。 $\sigma_{0.2}$ 、 $\sigma_{MAX}$ 、 $\sigma_F$ を確率変数とした場合と同様に、それらの  $m$  値は1より大きい。大気中で、 $\epsilon_L$ の  $m$  値は歪速度の増加とともに減少後少し増加し、 $\epsilon_N$ と $\epsilon_F$ の  $m$  値は逆に増加後減少する。中間の歪速度で、 $\epsilon_N$ と $\epsilon_F$ の  $m$  値と $\epsilon_L$ のそれとの差は大きくなるが、極端に大きな歪速度依存性は示していない。ヨウ素溶液中で、 $\epsilon_L$ の  $m$  値は $2.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ の歪速度で極大を示し、歪速度の増加と共に小さくなる。 $\epsilon_N$ と $\epsilon_F$ の  $m$  値は、 $2.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ の歪速度より遅い場合ほぼ一定で、歪速度の増加と共に大きくなり、 $2.0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ の歪速度で極大を示す。

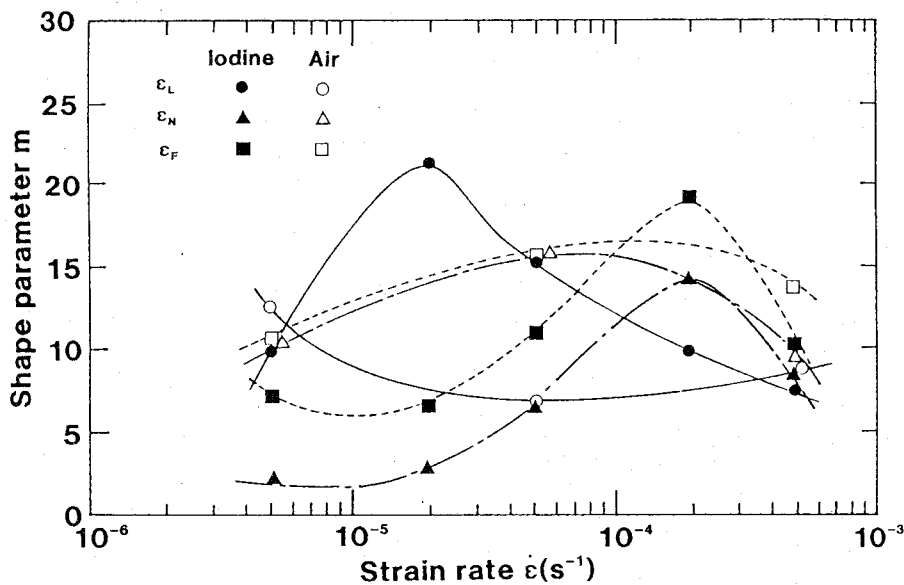


図6-10(b)  $\epsilon_L$ 、 $\epsilon_N$ と $\epsilon_F$ を確率変数としたワイブル分布の  $m$  値の歪速度依存性

$\epsilon_N$ と $\epsilon_F$ は $\sigma_{0.2}$ 、 $\sigma_{MAX}$ 、 $\sigma_F$ 値と同様に伸びや応力が非線形に変化する領域での確率変数であり、 $\epsilon_N$ と $\epsilon_F$ の  $m$  値の $2.0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ の歪速度での極大は応力値を確率変数とした場合に示唆された $2.0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ の歪速度でのSCC機構変化に対応していると考えられる。

ヨウ素溶液中における $\epsilon_N$ の $m$ 値より、 $\epsilon_L$ のそれが大きくなる約 $3 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ の歪速度より遅い領域では $\epsilon_N$ と $\epsilon_F$ の $m$ 値は小さいが、この歪速度での $\epsilon_L$ の $m$ 値は極大値を示し、歪み速度の低下と共に小さくなる傾向を示している。歪速度が遅くなると $\epsilon_N$ にばらつきが生じ、さらに遅くなると応力-歪曲線の大部分をしめる $\epsilon_L$ にばらつきが生じることを意味している。

$2.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ の歪速度で $\epsilon_L$ の $m$ 値が極大値を示す原因も $2.0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ の歪速度での $\epsilon_N$ 、 $\epsilon_F$ 、 $\sigma_{0.2}$ 、 $\sigma_{\text{MAX}}$ 、 $\sigma_F$ の $m$ 値が極大値を示す原因と同様に、ヨウ素溶液中での変形によって生じたものであると考えられ、 $\sigma_{0.2}$ 、 $\sigma_{\text{MAX}}$ 、 $\sigma_F$ 値を確率変数とした場合に示唆された $2.0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ の歪速度でのSCC機構変化のほかに、 $2.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ でSCC機構の変化があると考えられる。

これらのことより、ヨウ素溶液中におけるジルカロイ-2のSCCは単純に時間に依存しているのではなく、時間によってSCC機構が異なっていることを示唆しており、 $m$ 値の歪速度依存性がSSRT法によるジルカロイ-2で観察されたSCC機構の変化を調べる方法として有効であることが分かった。

図6-9(c)は、 $\epsilon_L$ 、 $\epsilon_N$ 、 $\epsilon_F$ 値を確率変数とした場合のワイブル分布の $m$ 値の集合組織依存性を示す。いずれの値を確率変数とした場合でも、 $m$ 値は1より大きい。 $m$ 値が1より大きければ大きいほど、確率変数に相当する事象のばらつきが小さいことを示しており、逆に、 $m$ 値が1に近づくとその事象がばらつくことを示している。

大気中試験の伸び値を確率変数とした場合、いずれの $\alpha$ 値でも $\epsilon_L$ の $m$ 値が $\epsilon_N$ のそれより大きく、弾性伸び領域より塑性伸び領域のばらつきが大きいことを示している。 $\epsilon_L$ と $\epsilon_N$ の $m$ 値共に $\alpha = 18^\circ$ で極小値を示し、 $\epsilon_L$ と $\epsilon_N$ の $m$ 値は約1.5まで低下することから、弾性伸び領域でのばらつきが大幅に増加すると共に塑性伸び領域でのばらつきも増加することを示している。 $\alpha$ が $25^\circ$ では、 $\epsilon_L$ と $\epsilon_N$ の $m$ 値共に更に減少する。 $\alpha$ が $18^\circ$ と比較して、弾性伸びと塑性伸び領域でのばらつきが更に大きくなったことを示している。 $\epsilon_L$ と $\epsilon_N$ の $m$ 値の $\alpha$ 値依存性は、大気中での変形が $\alpha$ と共に変化していることを示唆していると考えられる。

ヨウ素溶液中での $m$ 値の大きさは、 $\alpha$ が $0^\circ$ での $\epsilon_L$ の $m$ 値は大気中のそれより大きくなり、 $\epsilon_N$ の $m$ 値は小さくなり、1に近付いている。従って、塑性伸びに相当する領域でのばらつきが顕著であることを示している。 $\alpha = 18^\circ$ では、 $\epsilon_L$ と $\epsilon_N$ の $m$ 値の差は殆ど無く、 $m$ 値の大きさそのものも1に近い値である。大気中とヨウ素溶液中の $\epsilon_L$ の $m$ 値が大きく変

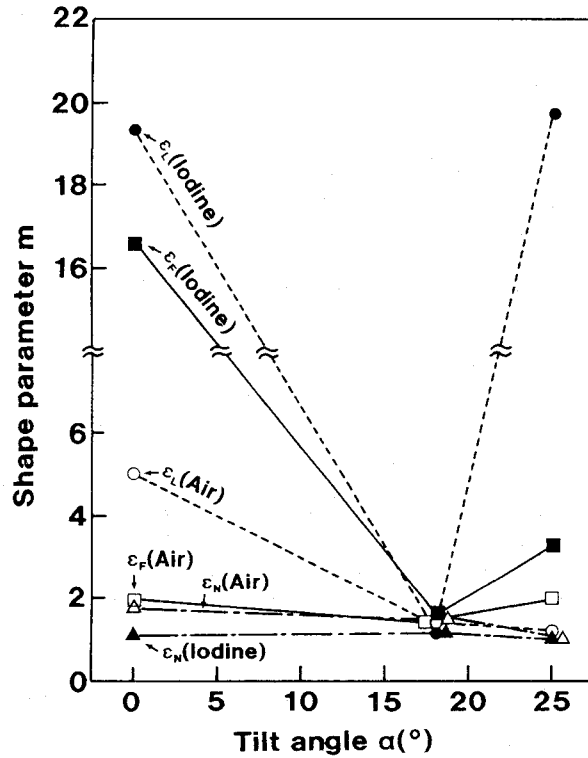


図6-9(c)  $\epsilon_L$ ,  $\epsilon_N$ ,  $\epsilon_F$  値を確率変数とした場合のワイブル分布の  $m$  値の集合組織依存性

化しており、弾性及び塑性伸びに相当する領域でのばらつきが顕著であることを示している。 $\alpha$ が $25^\circ$ では、 $\epsilon_L$ の $m$ 値が $\epsilon_N$ のそれより大きいことから、塑性伸び領域でのばらつきが大きいことを示している。ヨウ素溶液も含めて腐食溶液中での変形では、アノード溶解によってすべりステップを形成して、そのすべり面での変形が助長されることが知られている。 $\alpha$ が $0$ と $25^\circ$ でヨウ素溶液中での $\epsilon_L$ の $m$ 値が大気中のそれより大きくなるのは、ヨウ素溶液中での変形がアノード溶解によって助長され、大気中の弾性変形領域よりばらつきが小さくなったものと考えられる。 $\eta$ と $m$ 値の $\alpha$ 値依存性から、SCC感受性が $\alpha$ 値の増加に伴って単調に減少しているが、その原因は $\alpha$ 値によって大きく異なっていることを示している。



6-3-6 SSRT法によるSCC試験の確率過程モデル

式(6-1)に示した二つの状態遷移の後に破断が生じる三状態二段遷移過程モデルを仮定しているので、伸びの値を確率変数とすれば、 $\lambda(\epsilon_L)$ と $\lambda(\epsilon_N)$ の状態遷移の確率を比較すると共にそれらと $f(\epsilon_F)$ との関係から状態遷移と故障の関係を調べる。

図6-10(a)、大気中引張試験における種々の $\alpha$ 値の $\lambda(\epsilon_L)$ ,  $\lambda(\epsilon_N)$ と $f(\epsilon_F)$ と伸び $\epsilon$ との関係を示す。 $\alpha$ が $0^\circ$ では、変形初期に $\lambda(\epsilon_L)$ は $\delta$ 関数のように増加後減少し、非常に小さい値になる。 $\lambda(\epsilon_N)$ が増加し始める伸び $\epsilon$ 値で状態遷移が起こり、 $f(\epsilon_F)$ は増加し、破壊に至ることを示している。 $\alpha=18^\circ$ でも $\lambda(\epsilon_L)$ は $\delta$ 関数のように増加後減少し非常に小さくなり、 $\lambda(\epsilon_N)$ の増加と共に状態遷移が起こり、 $f(\epsilon_F)$ は増加し始める。 $\alpha$ が $0^\circ$ と $18^\circ$ での違いは $\lambda(\epsilon_N)$ の初期の増加の程度にあり、 $\alpha=18^\circ$ での $\lambda(\epsilon_N)$ の増加程度の方が大きい。したがって、 $\alpha=18^\circ$ での状態遷移の方が速やかに生じるので、破壊は集中して生じやすいことを意味している。 $\alpha$ が $25^\circ$ では、変形初期に $\lambda(\epsilon_N)$ は $\delta$

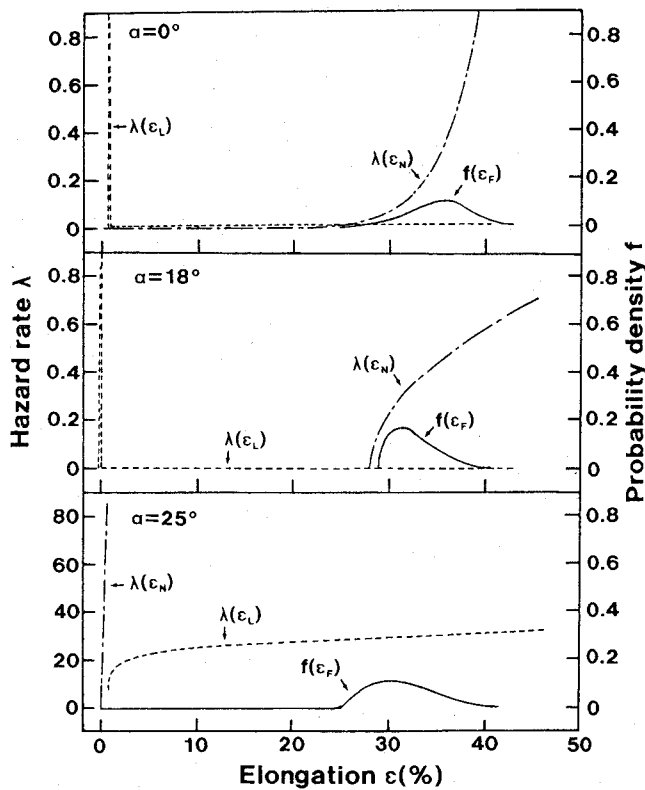


図6-10(a) 大気中引張試験における種々の $\alpha$ 値の $\lambda(\epsilon_L)$ ,  $\lambda(\epsilon_N)$ と $f(\epsilon_F)$ と伸び $\epsilon$ との関係

関数のように増加・減少後非常に小さい値になり、 $\lambda(\varepsilon_L)$ が増加し始める。状態遷移は変形初期で起こるが、 $f(\varepsilon_F)$ は $\lambda(\varepsilon_L)$ が増加後、ある伸び $\varepsilon$ で増加し始めている。したがって、 $\lambda(\varepsilon_N)$ に相当する変形が引張試験開始直後から生じる確率が高いことを示している。

図6-10(b)は、ヨウ素溶液中の試験における種々の $\alpha$ 値の $\lambda(\varepsilon_L)$ 、 $\lambda(\varepsilon_N)$ と $f(\varepsilon_F)$ と伸び $\varepsilon$ との関係を示す。 $\alpha$ が $0^\circ$ では、 $\lambda(\varepsilon_L)$ は $\delta$ 関数のように増加・減少後非常に小さい値になり、 $\lambda(\varepsilon_N)$ が増加し始める伸び $\varepsilon$ 値で状態遷移が起こり、 $f(\varepsilon_F)$ は増加し始めて破壊に至る。 $\alpha=18^\circ$ と $25^\circ$ とでは、変形初期から $\lambda(\varepsilon_N)$ は大きく、 $\lambda(\varepsilon_L)$ がある伸び $\varepsilon$ で増加し始めてから $f(\varepsilon_F)$ は増加し始める。 $\lambda(\varepsilon_L)$ が増加すると、 $\lambda(\varepsilon_N)$ は大きな値であるから、直ちに状態遷移が起こっている。

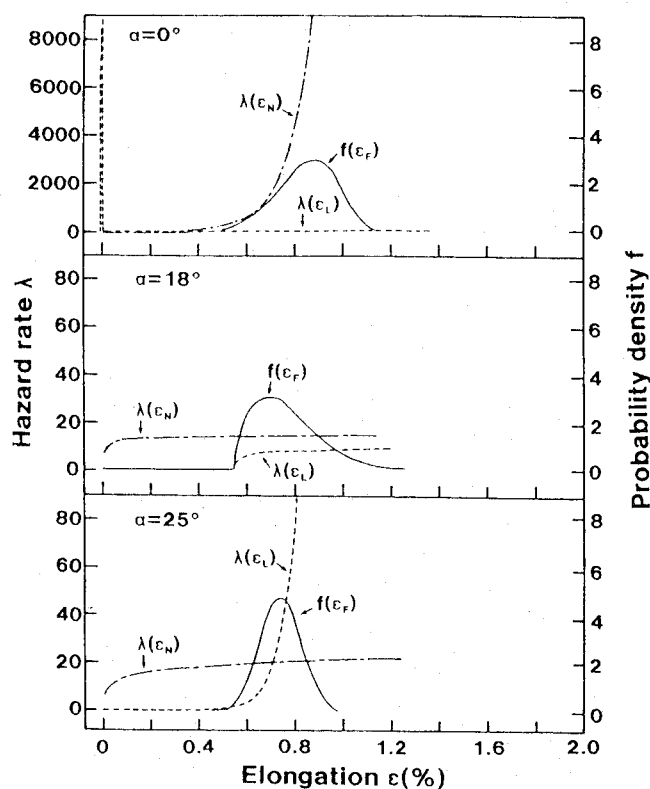


図6-10(b) ヨウ素溶液中の試験における種々の $\alpha$ 値の $\lambda(\varepsilon_L)$ 、 $\lambda(\varepsilon_N)$ と $f(\varepsilon_F)$ と伸び $\varepsilon$ との関係

### 6-3-7 破断面観察

写真6-1(a)と(b)はヨウ素溶液中での $4.9 \times 10^{-4}$ と $10^{-6} \text{s}^{-1}$ の歪速度で試験したジルカロイ-2の破断面を示す。いずれも $\alpha$ は $0^\circ$ である。 $4.9 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ の歪速度(写真6-1(a))で試験したジルカロイ-2の破断面のfluted-TG割れ領域は $4.9 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ の歪速度(写真6-1(b))で試験したそれより少ないことが分かる。

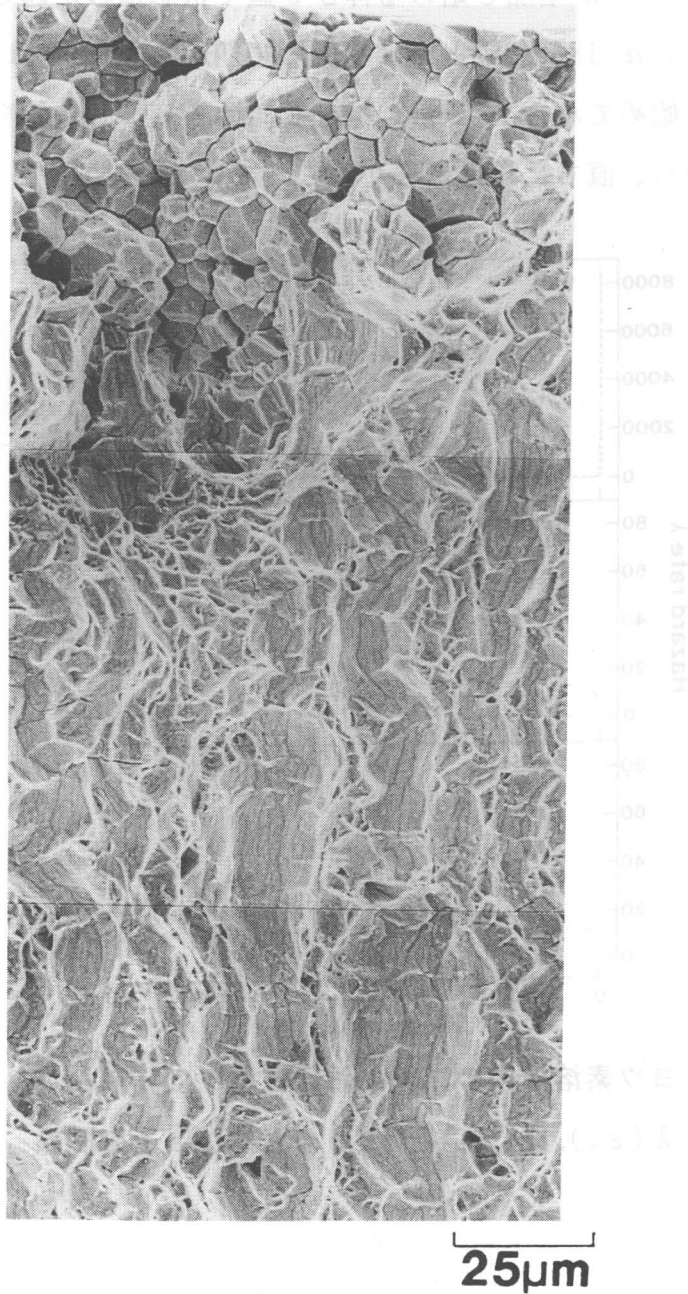
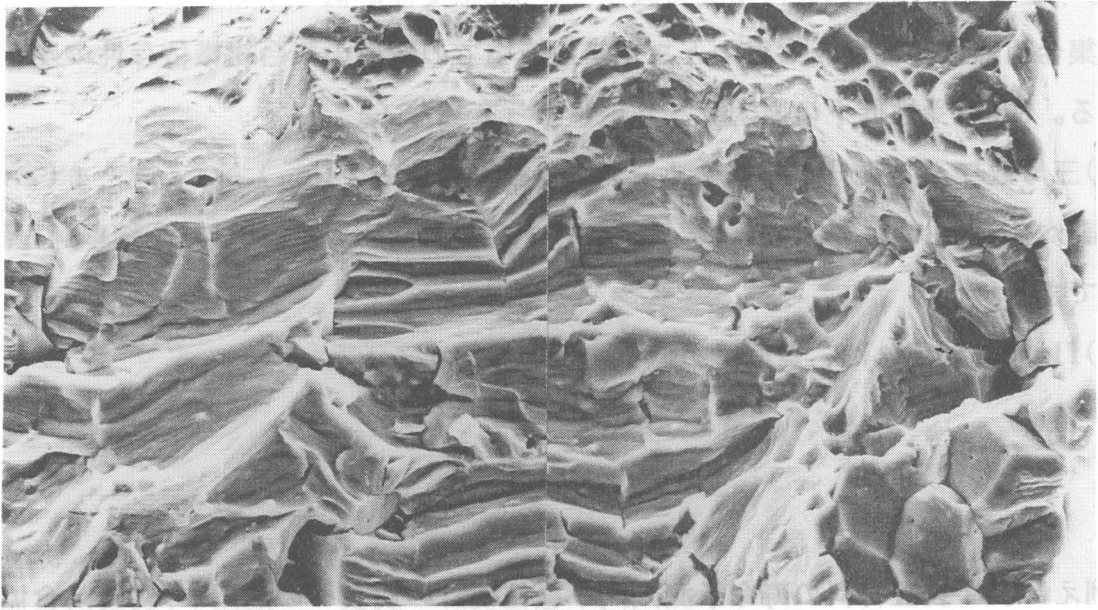


写真6-1(a) ヨウ素溶液中での $4.9 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ の歪速度で試験した  
ジルカロイ-2の破断面



**Iodine**  
 $\dot{\epsilon} = 4.90 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$   
**RD//TA**  
**Thin**


  
**10 $\mu\text{m}$**

写真6-1(b) ヨウ素溶液中での  $4.9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  の歪速度で試験した

ジルカロイ-2の破断面

#### 6-4 結 言

SSRT法でヨウ素溶液中におけるジルカロイ-2のヨウ素SCC感受性を調べ、歪速度依存性を確率過程論を基礎としたワイブル分布で解析し、それから得られるパラメータの歪速度と集合組織依存性より統計的に評価し、以下の結果を得た。

(1) SCCにおける種々の確率変数は、二あるいは三母数ワイブル分布で記述できる。それぞれの形状パラメータ  $m$  値は1より大きく、摩耗型の故障形態を示していた。SSRT法によるSCC現象は、確率過程論的解釈をしたワイブル分布で記述できる。

(2)  $m$  値の歪速度依存性がSSRT法によるジルカロイ-2で観察されたSCC機構の変化を調

べる方法として有効であることが分かった。

(3)  $\eta$  値は  $\alpha$  の増加と共に単調に減少し、SCC感受性が低下することを示している。 $\eta$  値の集合組織依存性は、大気中とヨウ素溶液中での変形の集合組織依存性の変化を示している。SCC感受性低下の原因は、 $\alpha$  値によって異なる。

(4) 三母数ワイブル分布のパラメータより計算できる  $\lambda(\epsilon_L)$ ,  $\lambda(\epsilon_N)$  と  $f(\epsilon_F)$  の関係を調べることによって、三状態二段遷移モデルに基づいたSCC試験を確率過程論的に評価できる。

(5) fluted-TG割れは、歪速度が低下すると増加する。

#### 6-5 参 考 文 献

- (1) 例えば、「装置材料の寿命予測入門—極値統計の腐食への適用」, 腐食防食協会編, 丸善, (1984).
- (2) 平尾桂一、山根寿己、南埜宜俊、田中昭衛: 原子力誌, 30 (1988), 1038.
- (3) T. Yamane, K. Hirao, K. Yoshimoto, T. Oka and Y. Takeda: Z. Metallkunde, 74 (1983), 603.
- (4) 岡俊博、武和彦、南埜宜俊、平尾桂一、山根寿己: 軽金属, 35 (1985), 34.
- (5) 岡俊博、武和彦、南埜宜俊、平尾桂一、山根寿己: 軽金属, 36 (1986), 15.
- (6) 岡俊博、平尾桂一、南埜宜俊、山根寿己: 軽金属, 39 (1989), 865.
- (7) J. H. Keeler, W. R. Hibbard Jr., B. F. Decker: J. Metals, 5, (1953) 932.
- (8) E. Tenckhoff, P. L. Rittenhouse: J. Nucl. Mater., 35, (1970) 14.
- (9) B. L. Adams, D. L. Baty, K. L. Murty: Scripta Meta., 12 (1978), 1151.
- (10) B. C. Syrett, D. Cubicciotti, R. L. Jones: Nucl. Tech., 55 (1981), 628.
- (11) "Stress Corrosion Cracking-The Slow strain-rate Technique", ASTM STP-665, (1979).
- (12) J. C. Scully: Corr. Sci., 20 (1980), 997.

## 第7章 SCC感受性の複合環境因子

### 7-1 緒言

燃料被覆管のSCCは、原子炉特有の環境の相互作用による劣化現象が報告<sup>(1) - (4)</sup>されている。原子炉環境特有のSCCの環境因子として中性子照射、冷却材及び核分裂生成物に着目し、3つの環境因子のうちの2つの組み合わせによる照射誘起SCC, 水素誘起SCC現象や3因子の重畳による原子炉環境下でのSCC現象について検討する。

### 7-2 実験方法

受け入れ材は、表7-1に示す化学組成の316型ステンレス鋼と第3章で用いたものと同じジルコニウムとジルカロイ-4を用いる。

Chemical compositions

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
0.052	0.67	1.49	0.033	0.005	10.71	16.43	2.12	bal

表7-1 316型ステンレス鋼の化学組成

316型ステンレス鋼は数%スキンパス圧延加工されており、1323Kで $7.2 \times 10^3$ s間真空焼鈍したものも用意した。ジルコニウムとジルカロイ-4は1073Kで $7.2 \times 10^3$ s間真空焼鈍した。ジルコニウム-水素合金は、ジルコニウムにオートクレーブ中で423Kで277wtppm吸蔵させた。316型ステンレス鋼溶接継手は、スキンパス圧延加工と真空焼鈍材に電子ビーム溶接法により、表7-2に示した溶接条件で溶接部を形成させた。写真7-1は、316型ステンレス鋼溶接継手のX線写真の例を示し、その溶接部に欠陥のない良好な溶接が行われていることを示している。真空焼鈍した316型ステンレス鋼溶接継手の母材と溶接部の光学顕微鏡組織を写真7-2に示し、これらから図7-1に示す形状の試験片を切り出した。

Accelerated voltage (kV)	Beam current (mA)	Welding speed (mm/s)	Atmosphere (Pa)
100	10	20	$1.3 \times 10^{-2}$

表7-2 316型ステンレス鋼の溶接条件

Chemical compositions

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
0.052	0.67	1.49	0.033	0.005	10.71	16.43	2.12	bal

表7-1 316型ステンレス鋼の化学組成

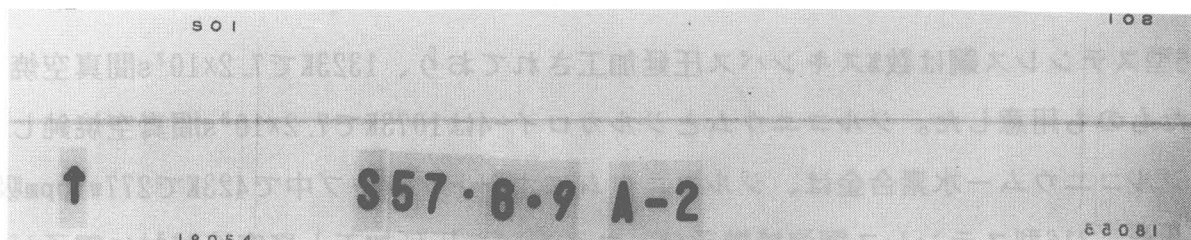
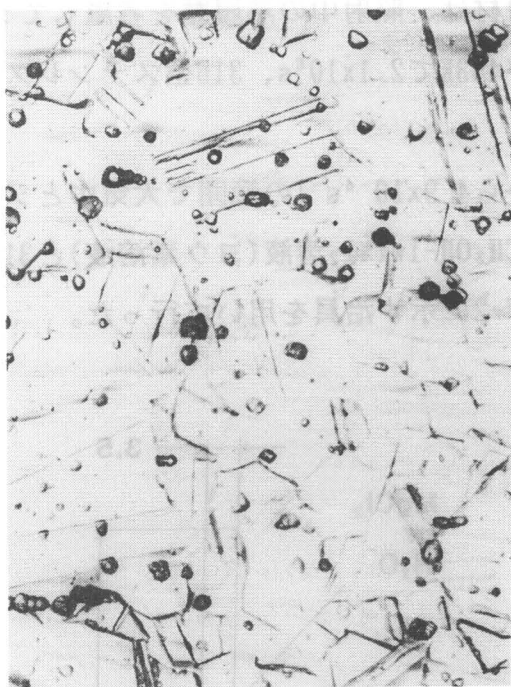


写真7-1 316型ステンレス鋼溶接継手のX線写真



100μm

写真7-2 焼鈍した316型ステンレス鋼溶接継手の母材と溶接部の  
光学顕微鏡組織

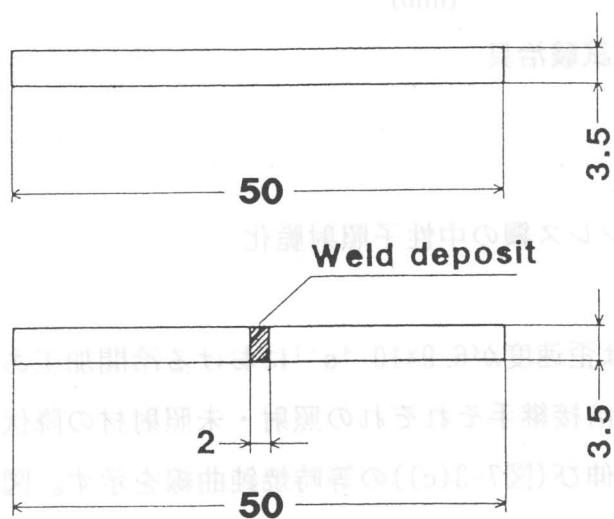


図7-1 試験片の形状と寸法



中性子照射はジルカロイ-4, ジルコニウムとジルコニウム-水素が $1.2 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ 、316型ステンレス鋼が $7 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$ である。未照射材は、照射中の熱履歴を考慮してジルカロイ-4, ジルコニウムとジルコニウム-水素が453Kで $2.1 \times 10^6 \text{ s}$ 、316型ステンレス鋼が473Kで $1.7 \times 10^6 \text{ s}$ 焼鈍した。

SCC試験はSSRT法で、室温(300K)で $4.9 \times 10^{-6}$ から $4.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の範囲で大気中とジルカロイ-4, ジルコニウムとジルコニウム-水素が $\text{CH}_3\text{OH}-1\text{wt}\% \text{I}_2$ 溶液(ヨウ素溶液)と316型ステンレス鋼が沸騰35% $\text{MgCl}_2$ 溶液中(399K)で図7-2に示す治具を用いて行った。

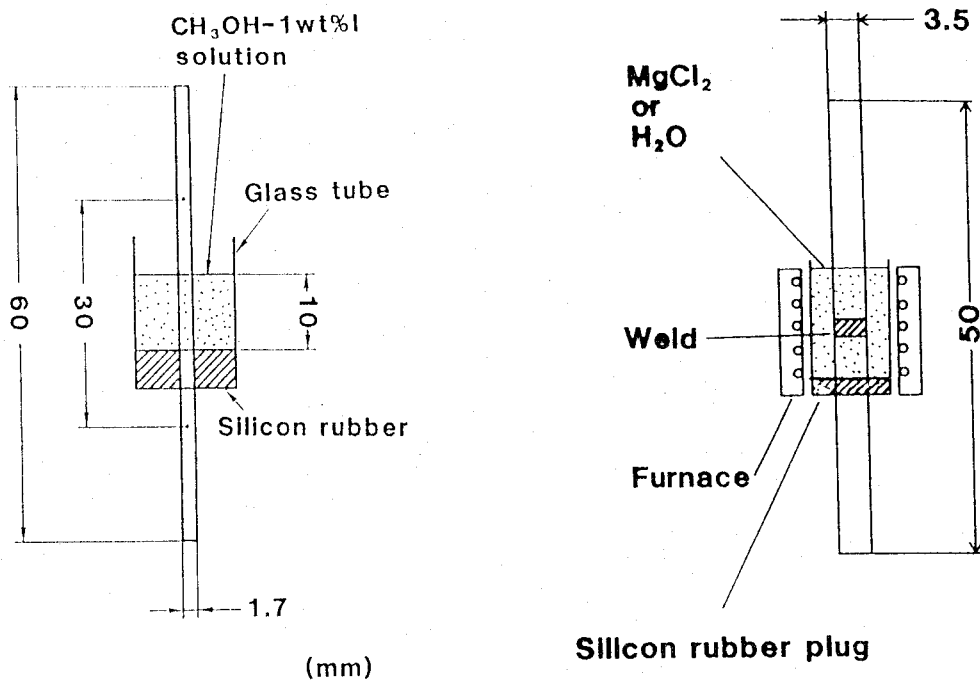


図7-2 SCC試験治具

### 7-3 結果及び考察

#### 7-3-1 316型ステンレス鋼の中性子照射脆化

図7-3(a)から(c)は歪速度が $6.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ における冷間加工あるいは焼鈍した316型ステンレス鋼の母材と溶接継手それぞれの照射・未照射材の降伏応力(図7-3(a)), 引張強度(図7-3(b))および伸び(図7-3(c))の等時焼鈍曲線を示す。図中のspecimen Aは焼鈍した溶接継手、specimen Bは焼鈍した母材、specimen Cは冷間加工した溶接継手、specimen Dは冷間加工した母材を示す。

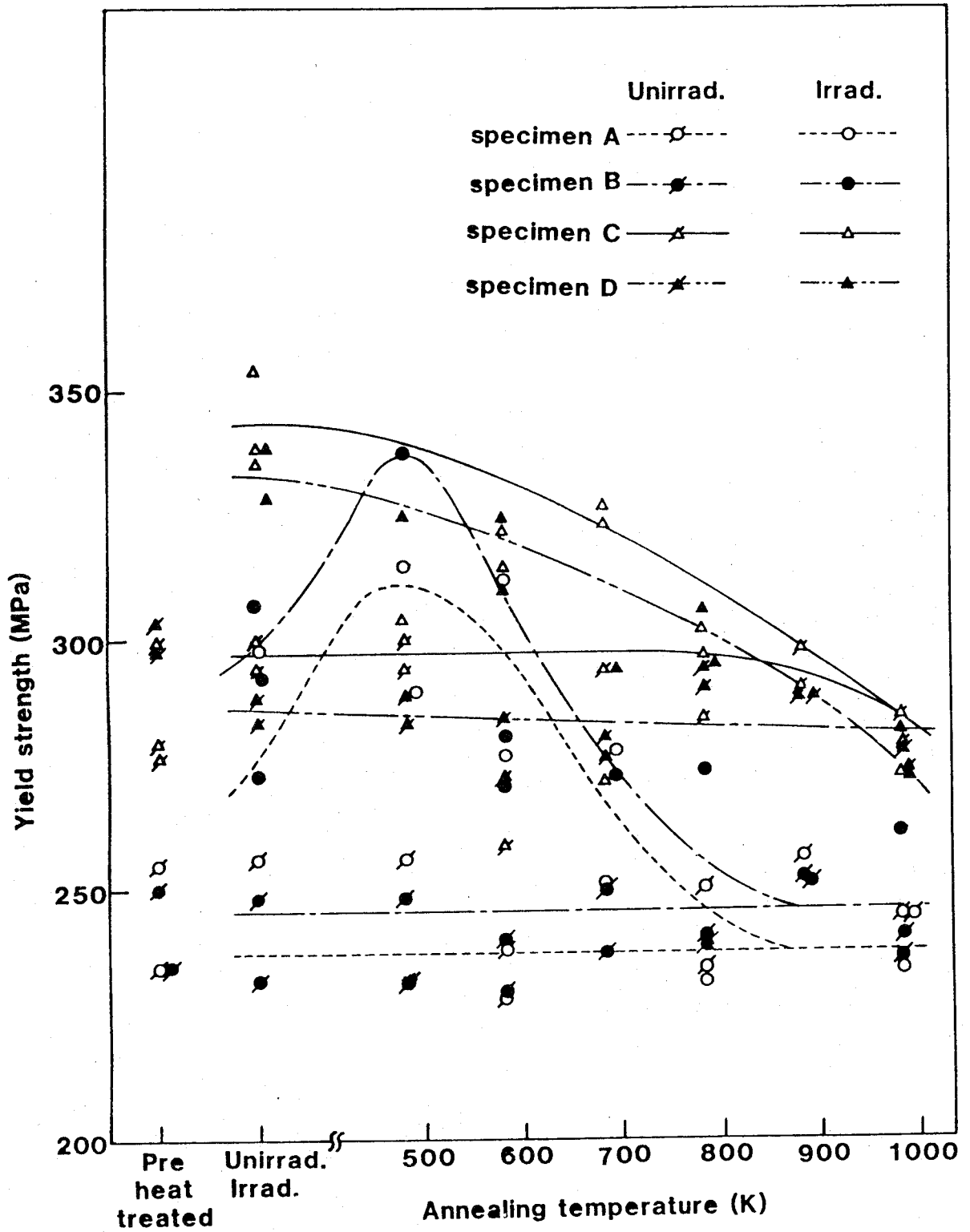


図7-3(a) 316型ステンレス鋼の降伏応力の等時焼鈍曲線

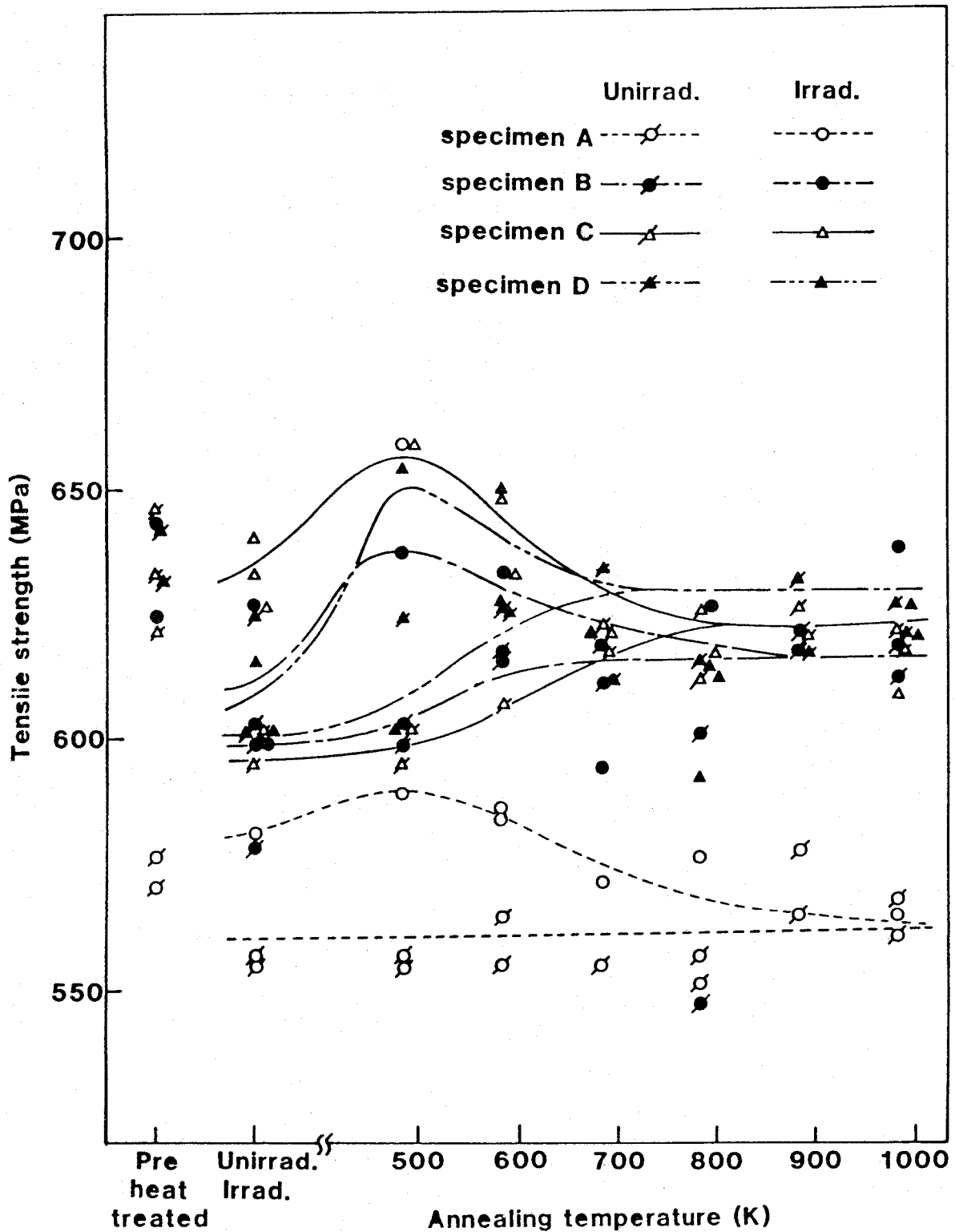


図7-3(b) 316型ステンレス鋼の引張強度の等時焼鈍曲線

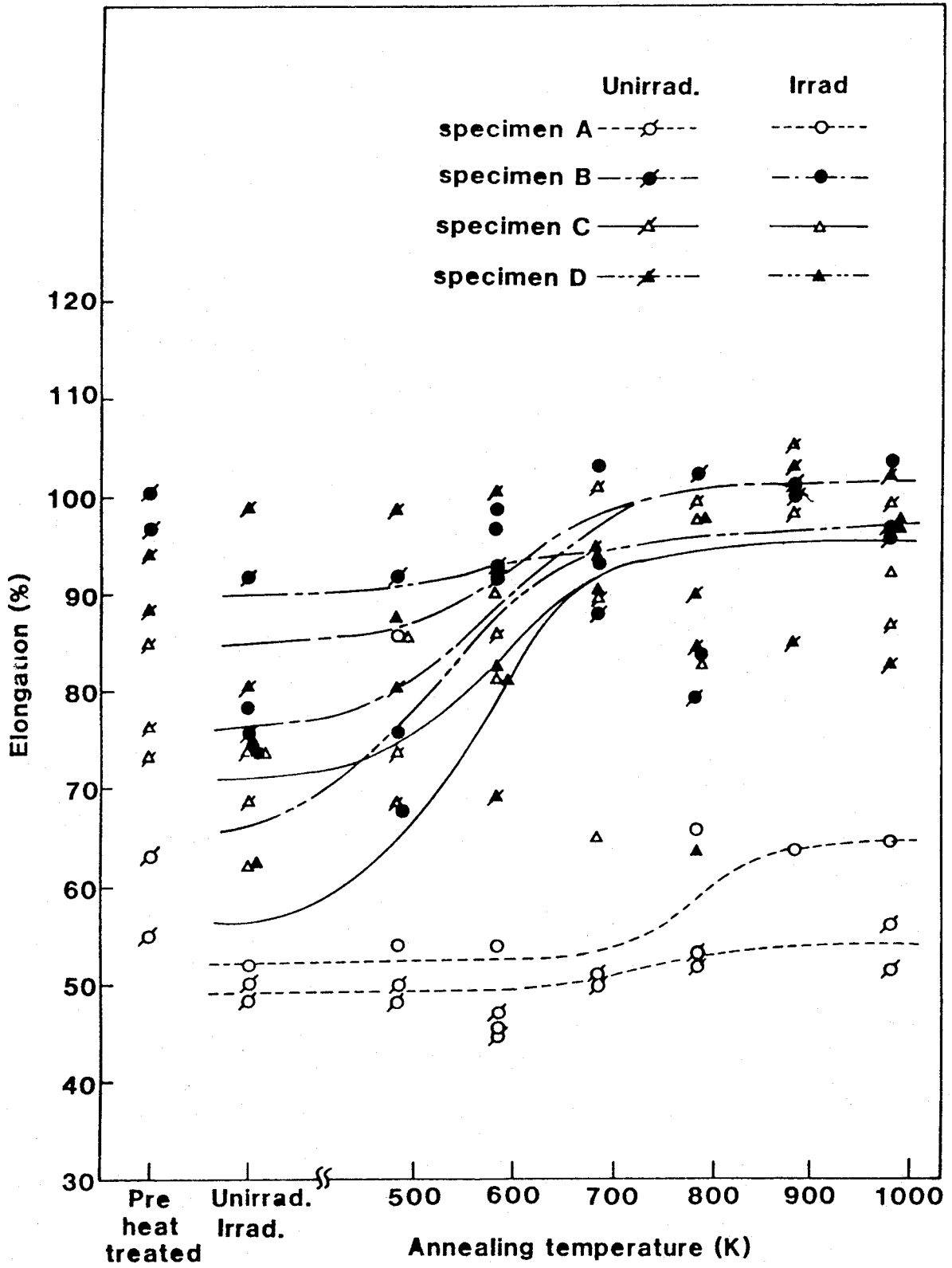


図7-3(c) 316型ステンレス鋼の伸びの等時焼鈍曲線

未照射材の降伏応力は、母材と溶接継手、冷間加工と焼鈍材にかかわらず温度依存性を示していない。 $7 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$ の照射によって降伏応力は約50MPa増加している。照射後焼鈍によって照射した冷間加工材の母材と溶接継手の降伏応力は単調減少しているが、照射した焼鈍材のそれは約500Kの照射後焼鈍で硬化しており、この照射後焼鈍硬化(Radiation Anneal Hardening, 以下RAH)<sup>(5)</sup>によってさらに約50MPaの強度増加が認められる。RAHを示す照射後焼鈍温度よりさらに高い温度で焼鈍すると照射材の降伏応力は低下し、約800Kで未照射材の降伏応力と同じ値になる。

RAHは照射した焼鈍材の降伏応力で認められたが、照射した冷間加工の母材と溶接継手の引張強度でも観察され、約50MPaの強度増加が認められる。RAHを示す温度は降伏応力と同様に約500Kである。未照射材の焼鈍した溶接継手の引張強度は焼鈍温度が上昇してもほぼ一定であるが、その他の未照射材の引張強度は焼鈍温度の上昇と共に増加し、約800Kでほぼ一定になる。

すべての試験片の伸びは焼鈍温度の上昇と共に増加し、約800Kの焼鈍によってほぼ一定になる。

316型ステンレス鋼は溶接あるいは $7 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$ の照射によって劣化していないと考えられ、特に、冷間加工材の機械的性質は優れている。

### 7-3-2 照射誘起SCC

図7-3(a)から(c)に示した316型ステンレス鋼の機械的性質をもとにして、照射および照射中と同様の熱履歴を与えた未照射の冷間加工材をSCC試験に供する。図7-4(a)と(b)は沸騰 $\text{MgCl}_2$ 溶液中(399K)と沸騰水中(373K)における照射および未照射の316型ステンレス鋼の母材と溶接継手を $2.5 \times 10^{-3}$ (図7-4(a))と $5 \times 10^{-5}$ (図7-4(b)) $\text{ s}^{-1}$ の歪速度において引張試験した応力-歪み曲線を示す。図中の番号1は沸騰水中(373K)における316型ステンレス鋼の溶接継手の未照射材、2は沸騰水中(373K)における母材の未照射材、3は沸騰 $\text{MgCl}_2$ 溶液中における溶接継手未照射材、4は沸騰 $\text{MgCl}_2$ 溶液中における母材の未照射材、5は沸騰 $\text{MgCl}_2$ 溶液中における溶接継手の照射材、6は沸騰 $\text{MgCl}_2$ 溶液中における母材の照射材である。

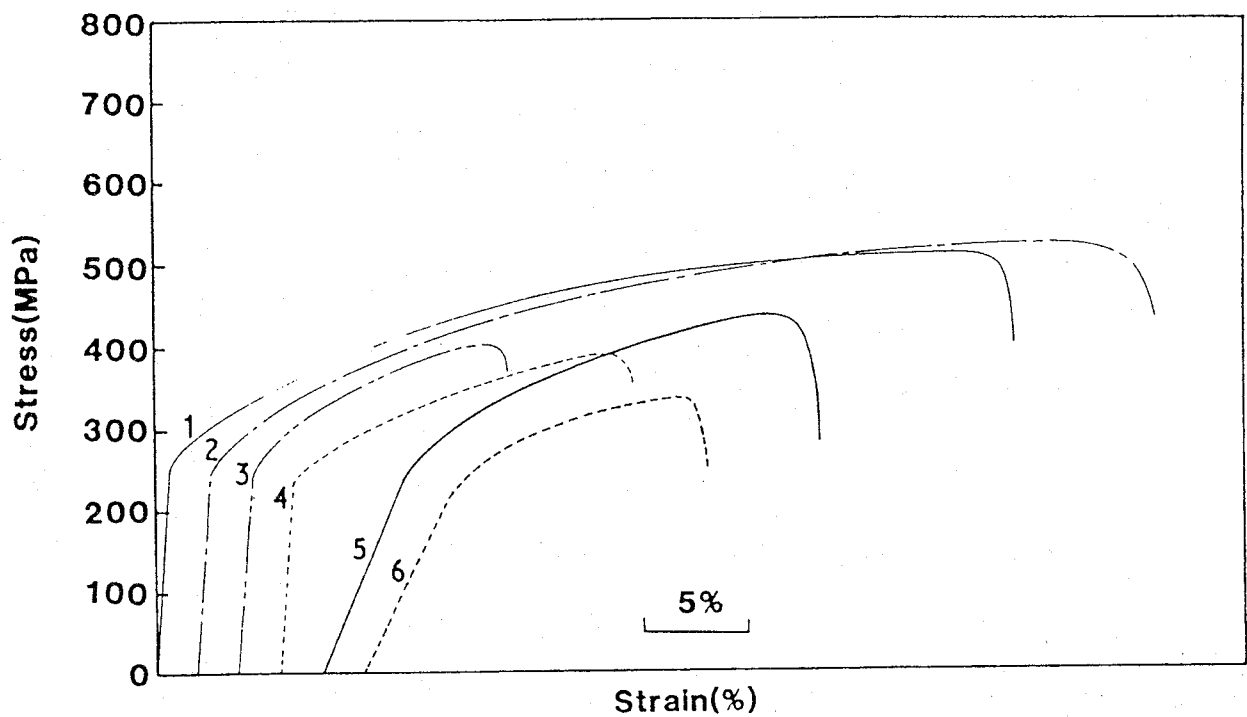


図7-4(a) 歪速度が $2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ における316型ステンレス鋼の  
応力-歪み曲線

- 図中番号1 沸騰水中(373K)における溶接継手の未照射材  
 2 沸騰水中(373K)における母材の未照射材  
 3 沸騰 $\text{MgCl}_2$ 溶液中における溶接継手の未照射材  
 4 沸騰 $\text{MgCl}_2$ 溶液中における母材の未照射材  
 5 沸騰 $\text{MgCl}_2$ 溶液中における溶接継手の照射材  
 6 沸騰 $\text{MgCl}_2$ 溶液中における母材の照射

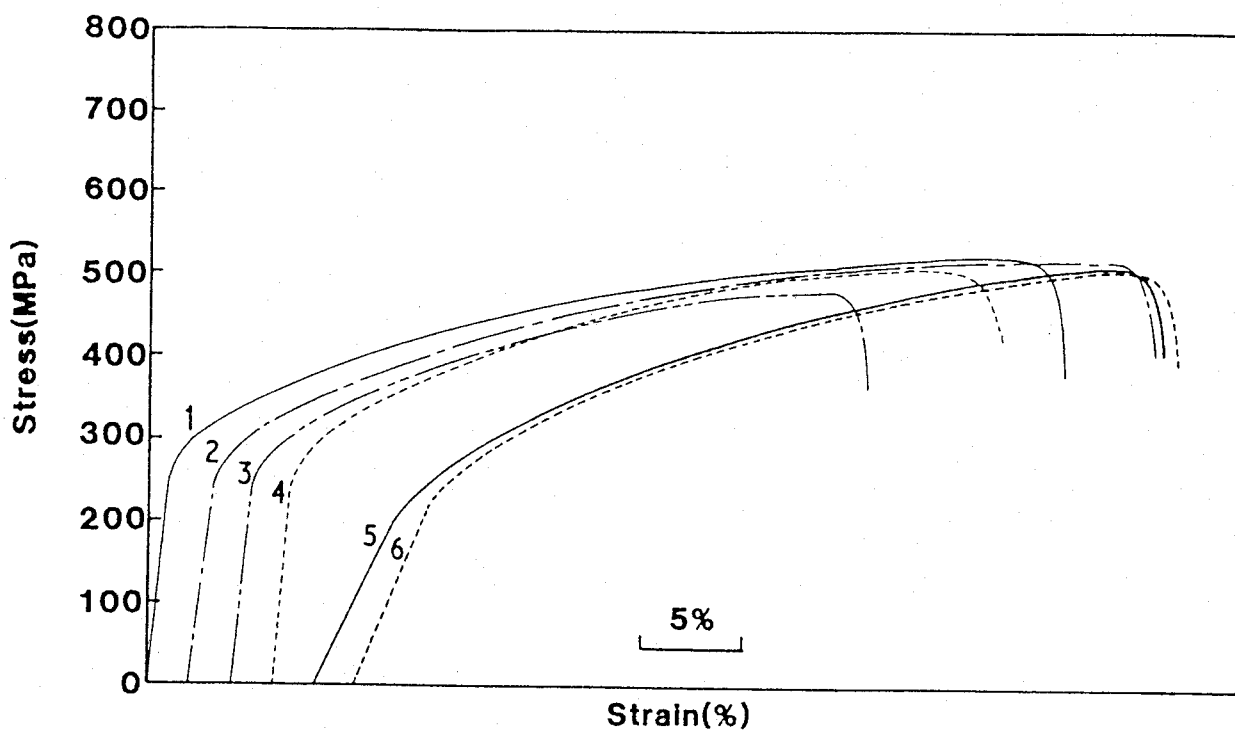


図7-4(b) 歪速度が $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ における316型ステンレス鋼の  
応力-歪み曲線

- 図中番号1 沸騰水中(373K)における溶接継手の未照射材
- 2 沸騰水中(373K)における母材の未照射材
- 3 沸騰 $\text{MgCl}_2$ 溶液中における溶接継手の未照射材
- 4 沸騰 $\text{MgCl}_2$ 溶液中における母材の未照射材
- 5 沸騰 $\text{MgCl}_2$ 溶液中における溶接継手の照射材
- 6 沸騰 $\text{MgCl}_2$ 溶液中における母材の照射材

図7-5(a)から(c)は沸騰MgCl<sub>2</sub>溶液中(399K)における母材と溶接継手ともに冷間加工の照射・未照射材と沸騰水中(373K)における冷間加工の母材と溶接継手の未照射材の降伏応力(図7-5(a)), 引張強度(図7-5(b))および伸び(図7-5(c))の歪速度依存性を示す。降伏応力はいずれの試料もほぼ一定である。引張強度と伸びは沸騰MgCl<sub>2</sub>溶液中(399K)における母材と溶接継手ともに冷間加工の照射・未照射材のそれは歪速度の増加と共に増えるが、沸騰水中(373K)における冷間加工の母材と溶接継手の未照射材のそれは一定である。この照射量では、溶接部を含む316型ステンレス鋼のIISCCは認められない。

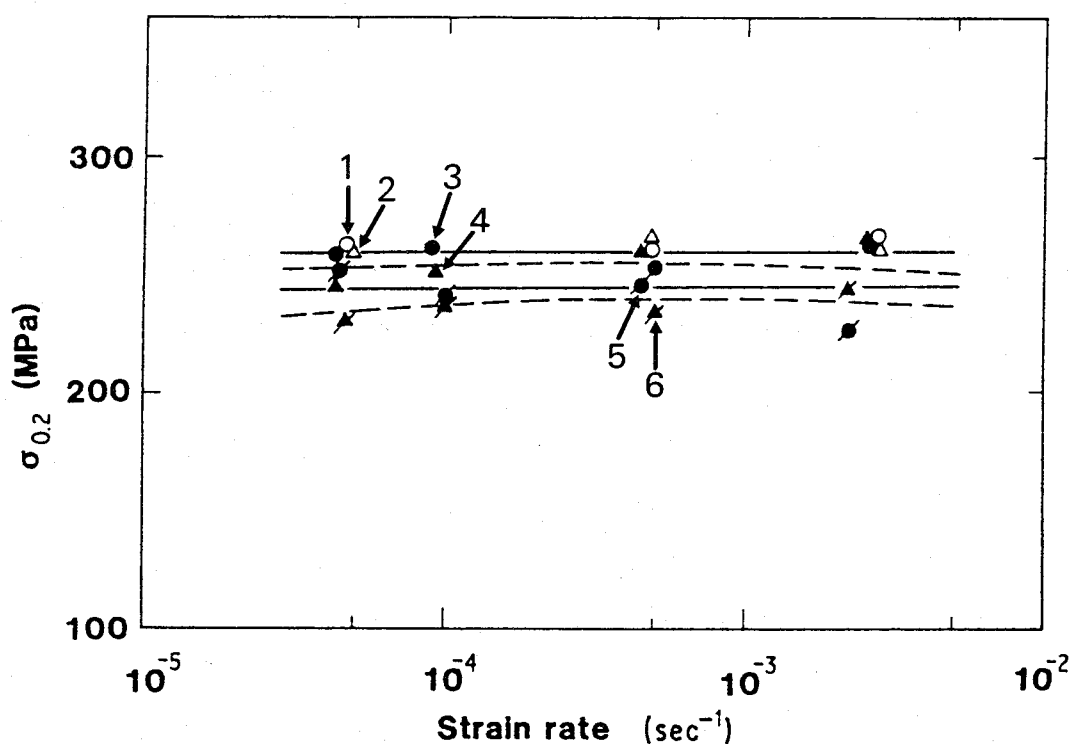


図7-5(a) 316型ステンレス鋼の降伏応力の歪速度依存性

- 図中番号1 沸騰水中(373K)における溶接継手の未照射材  
 2 沸騰水中(373K)における母材の未照射材  
 3 沸騰MgCl<sub>2</sub>溶液中における溶接継手の未照射材  
 4 沸騰MgCl<sub>2</sub>溶液中における母材の未照射材  
 5 沸騰MgCl<sub>2</sub>溶液中における溶接継手の照射材  
 6 沸騰MgCl<sub>2</sub>溶液中における母材の照射材



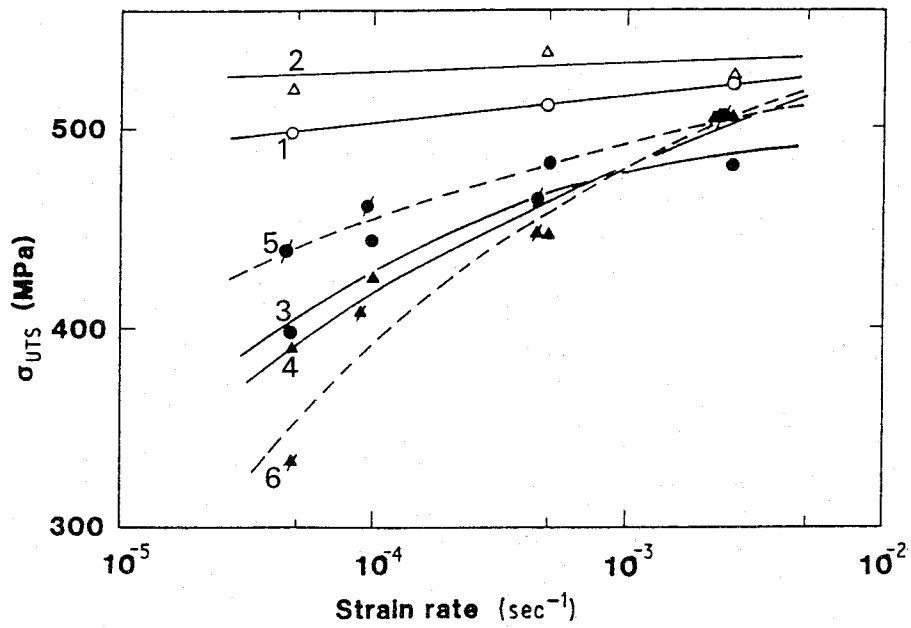


図7-5(b) 316型ステンレス鋼の引張強度の歪速度依存性  
 図中番号は図7-5(a)と同じ

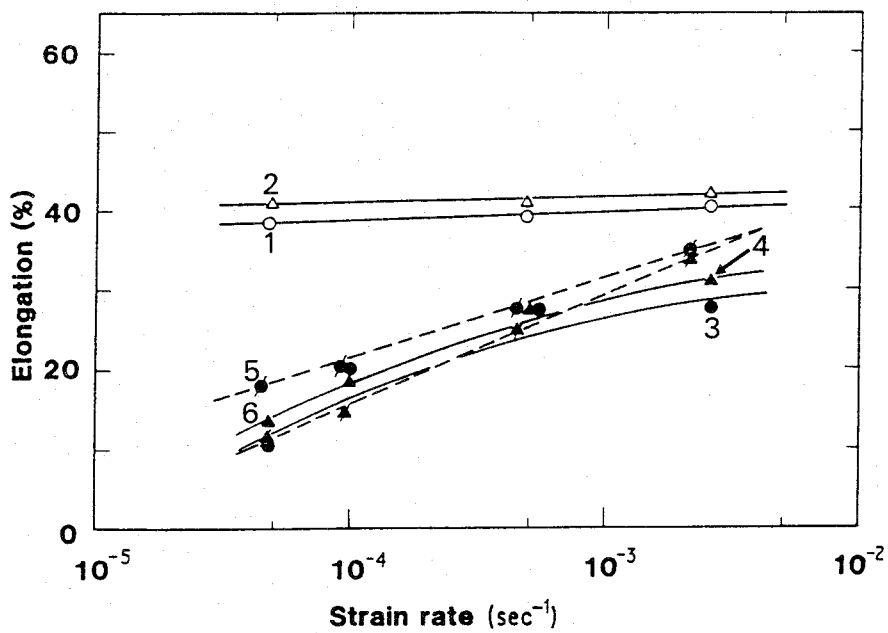


図7-5(c) 316型ステンレス鋼の伸びの歪速度依存性  
 図中番号は図7-5(a)と同じ

図7-6は大気中とヨウ素溶液中のジルカロイ-4の照射のままおよび未照射材の歪速度が $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ で室温における応力-歪み曲線を示す。図7-7(a)から(c)はジルカロイ-4の降伏応力(図7-7(a)), 引張強度(図7-7(b))および伸び(図7-7(c))の焼鈍温度依存性を示す。照射材は316型ステンレス鋼と同様に、500K焼鈍でRAHによる強度増加が認められ、700から800Kにおける照射後焼鈍によって回復している。

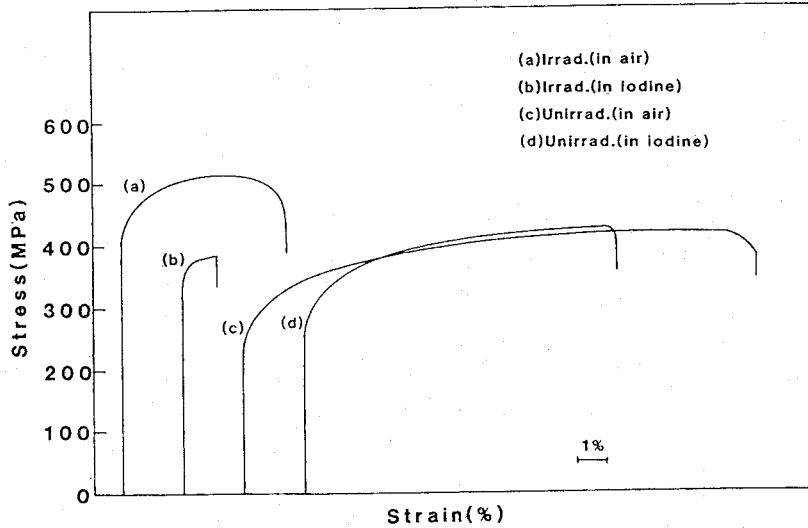


図7-6 歪速度が $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ におけるジルカロイ-4の応力-歪み曲線

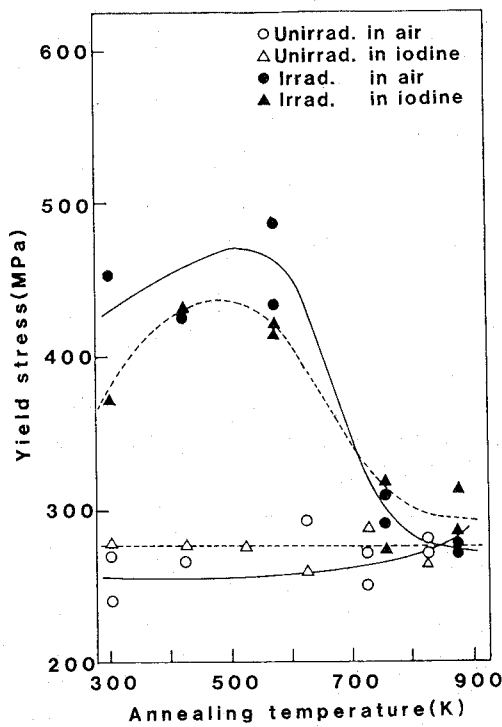


図7-7(a) ジルカロイ-4の降伏応力の焼鈍温度依存性

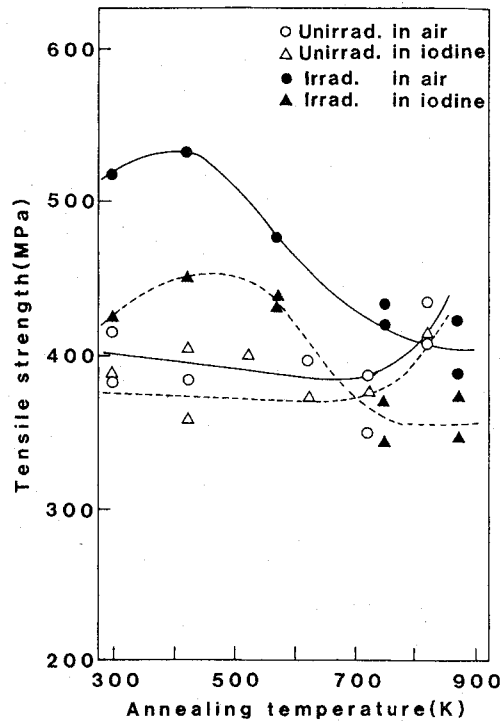


図7-7(b) ジルカロイ-4の引張強度の焼鈍温度依存性

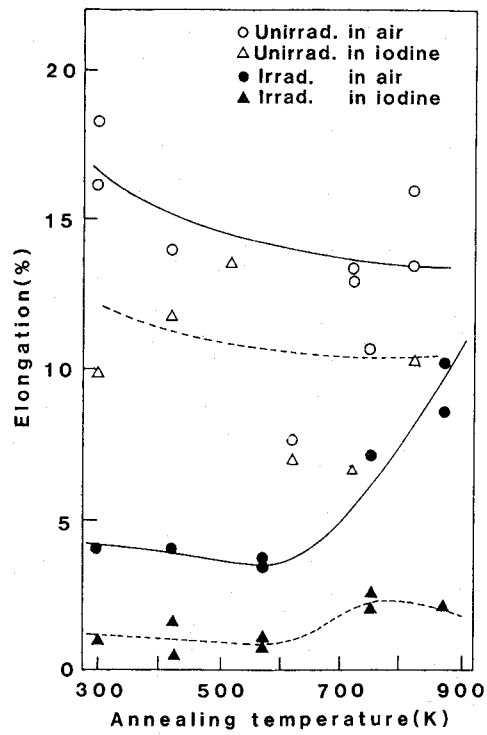


図7-7(c) ジルカロイ-4の伸びの焼鈍温度依存性

図7-8(a)から(c)は大気中とヨウ素溶液中のジルカロイ-4の照射のままおよび未照射材の降伏応力(図7-8(a)), 引張強度(図7-8(b))および伸び(図7-8(c))の歪速度依存性を示す。大気中とヨウ素溶液中のジルカロイ-4の未照射材の降伏応力と引張強度は、歪速度が上昇すると共に増加している。しかし、大気中のジルカロイ-4の未照射材の伸びは増加するが、ヨウ素溶液中のそれは低下している。大気中のジルカロイ-4の照射のままの降伏応力、引張強度および伸びは、歪速度が上昇すると共に低下する。これは照射による不均一変形に起因している<sup>(6)</sup>。逆に、ヨウ素溶液中のジルカロイ-4の照射のままの降伏応力、引張強度および伸びは、歪速度が上昇すると共に増加している。

$10^{20}$  n/cm<sup>2</sup>程度の照射したジルカロイ-4は歪速度が約 $10^{-4}$  s<sup>-1</sup>以下でIISCCが生じることが分かる。

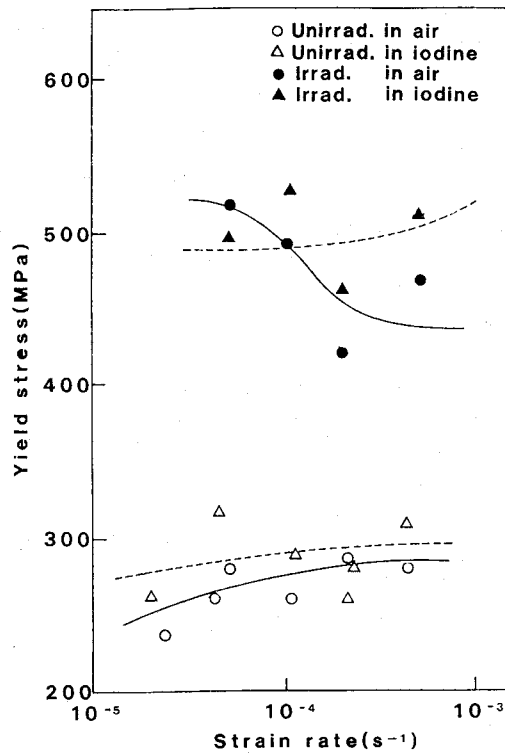


図7-8(a) ジルカロイ-4の降伏応力の歪速度依存性

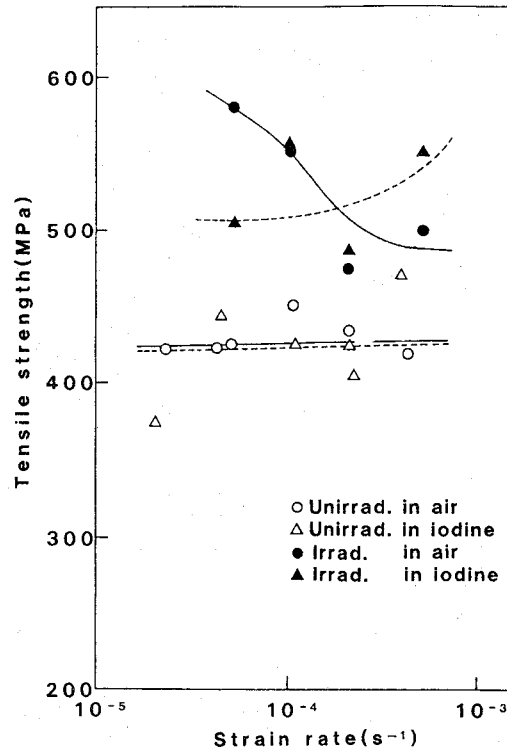


図7-8(b) ジルカロイ-4の引張強度の歪速度依存性

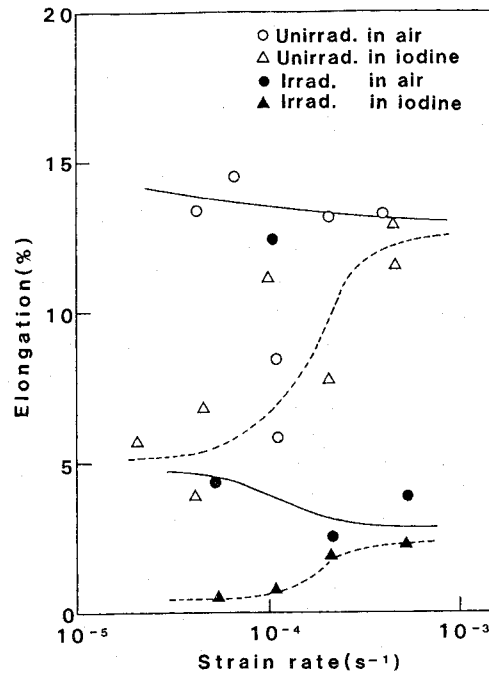


図7-8(c) ジルカロイ-4の伸びの歪速度依存性

### 7-3-3 水素誘起SCCと照射誘起SCC

図7-9(a)と(b)は、ヨウ素溶液中のジルコニウム(図7-9(a))とジルコニウム-水素(図7-9(b))の照射・未照射材の歪速度が $3 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ における応力-歪曲線を示す。図7-9(a)中の(a)は大気中の未照射材、(b)はヨウ素溶液中の未照射材、(c)は大気中の照射材、(d)はヨウ素溶液中の照射材を示す。図7-9(b)中の(a)は大気中の照射材、(b)はヨウ素溶液中の照射材、(c)は大気中の未照射材、(d)はヨウ素溶液中の未照射材を示す。未照射のジルコニウムはヨウ素溶液中で引っ張っても伸びはあまり減少しないが、照射材のそれでは顕著に減少している。未照射のジルコニウムに水素を吸蔵させると、伸びは著しく減少し、ヨウ素溶液中で引っ張るとさらにその伸びは減少している。このジルコニウム-水素を照射すると、伸びの低下はさらに顕著になっている。

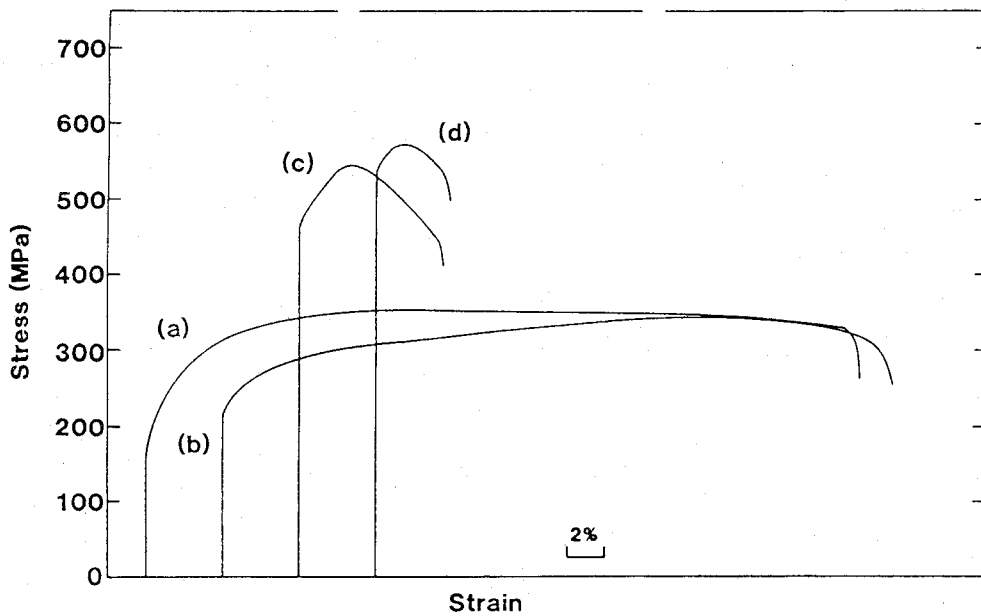


図7-9(a) 歪速度が $3 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ におけるジルコニウムの応力-歪曲線

- (a) 大気中の未照射材
- (b) ヨウ素溶液中の未照射材、
- (c) 大気中の照射材
- (d) ヨウ素溶液中の照射材

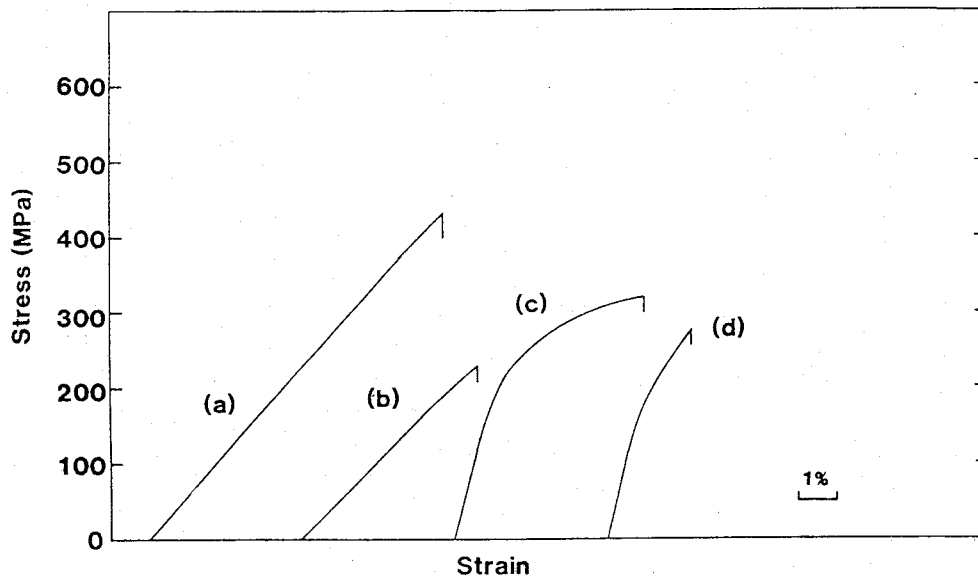


図7-9(b) 歪速度が $3 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ におけるジルコニウム-水素の応力-歪曲線

- (a) 大気中の照射材
- (b) ヨウ素溶液中の照射材、
- (c) 大気中の未照射材
- (d) ヨウ素溶液中の未照射材

図7-10(a)と(b)は、図7-9(a)と(b)から得られたジルコニウム(図7-10(a))とジルコニウム-水素(図7-10(b))の伸びの歪速度依存性を示す。大気中のジルコニウムの照射のままの伸びは、歪速度が約 $10^{-4} \text{s}^{-1}$ 近傍で低下しており、これは大気中のジルカロイ-4の照射材でも観察された照射による不均一変形に起因している<sup>(7)</sup>。このジルコニウムをヨウ素溶液中で引っ張ると、伸びが低下する歪速度領域が広がっている。しかし、IISCCが生じている歪速度領域はこの図からは分かりにくい。大気中の未照射のジルコニウム-水素の伸びは歪速度が約 $10^{-4} \text{s}^{-1}$ 近傍で低下せず、歪速度の上昇と共に単調減少している。これをヨウ素溶液中で引っ張ると、歪速度の上昇と共に単調増加している。ジルコニウムの水素誘起SCCは277wtppmHの水素量で生じていることが分かる。これらの照射材の伸びはほとんど認められないことから、中性子照射、水素脆化とヨウ素の各因子が同時に作用した場合、SCC現象は各因子単独の寄与を加算した値より大きな値となり、3因子の重畳によるSCC現象ではさらに大きな値になっている。

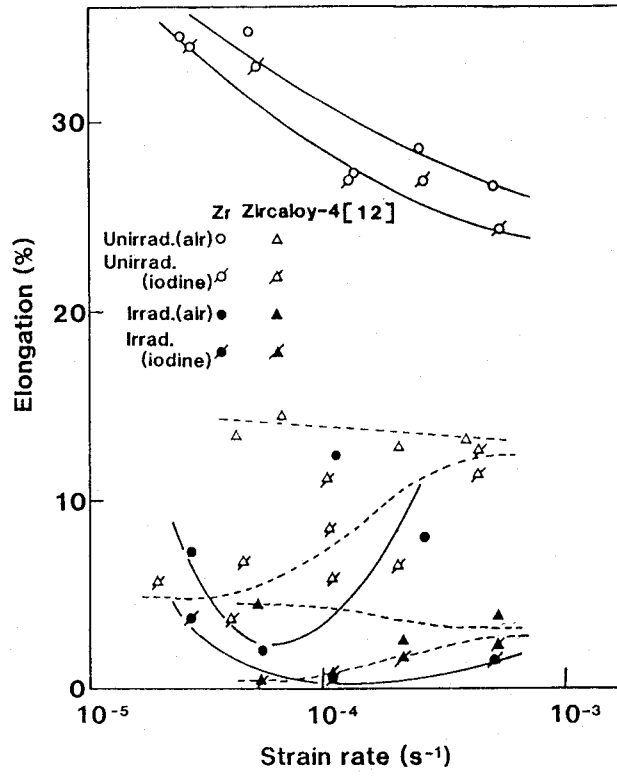


図7-10(a) ジルコニウムの伸びの歪速度依存性

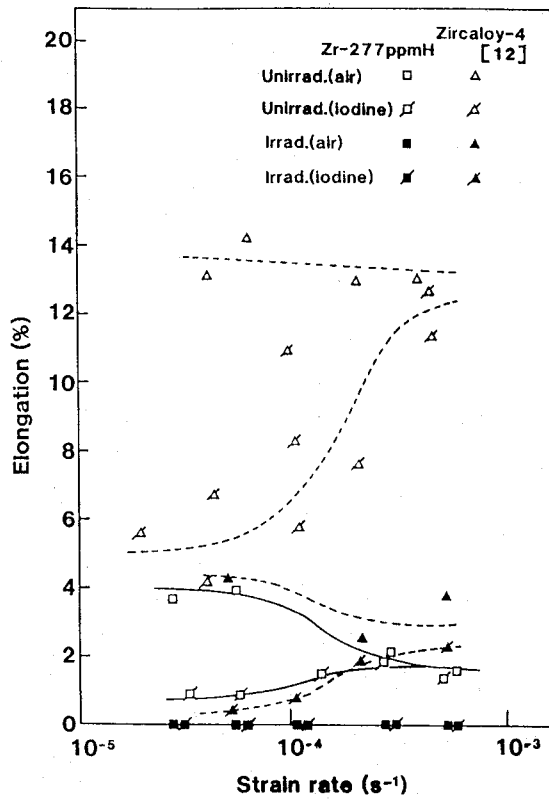


図7-10(b) ジルコニウム-水素の伸びの歪速度依存性



図7-11はヨウ素の寄与をヨウ素中と大気中の伸びの比を縦軸にとり、ヨウ素感受性として、それらの歪速度依存性をまとめたものである。ジルコニウムの未照射材の感受性は歪速度が変化してもほとんど変わらないが、ジルコニウムの照射材の感受性の値は照射したジルコニウムが不均一変形を示す歪速度で極小になる。未照射材のジルコニウムに水素を吸蔵させると、その感受性の値は歪速度の低下と共に低下しており、水素がヨウ素感受性を増加させていることが分かる。ジルカロイ-4は照射と未照射材ともにそれらの感受性の値は歪速度の低下と共に低下している。ジルコニウム-水素およびジルカロイ-4ともに、それらのヨウ素感受性の歪速度依存性は水素脆化型を示している。ジルコニウムとジルコニウム-水素のヨウ素感受性の歪速度依存性を比較することによって、HISCCの有無が分かる。未照射材のジルコニウム-水素においても明瞭にHISCCが認められる。ジルコニウムとジルカロイ-4の照射と未照射材のヨウ素感受性を比較すると、ヨウ素感受性への照射効果、すなわちIISCCの有無が分かる。ジルコニウムとジルカロイ-4ともに照射材のヨウ素感受性は増大していることからIISCCが生じていると考えられ、ジルコニウムの照射による脆化が大きいことから、IISCCが顕著に生じているものと考えられる。

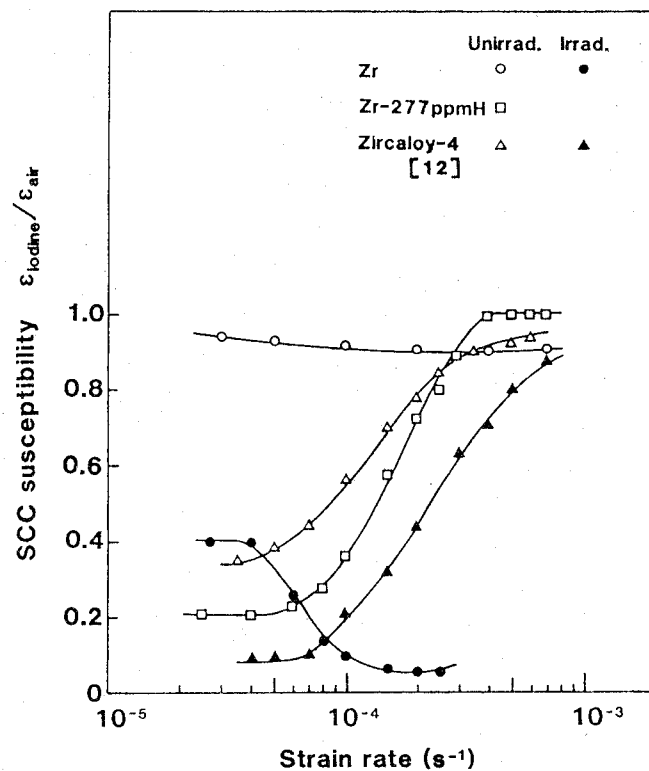


図7-11 ヨウ素感受性の歪速度依存性

#### 7-4 まとめ

燃料被覆管材料のSCCの環境因子特有の照射，冷却材及び核分裂生成物の3つの因子に着目し、環境3因子のうちの2つの因子の組み合わせによる照射誘起SCC，水素誘起SCC現象や3因子の重畳による原子炉環境下でのSCC現象について検討した結果、

(1)ジルコニウムとジルカロイ合金の照射誘起SCCは $10^{20}$ n/cm<sup>2</sup>程度の照射量で生じるが、316型ステンレス鋼溶接継手では認められない

(2)ジルコニウムの水素誘起SCCは277wtppmHの水素量で生じた

(3)これらのSCC現象は各因子単独の寄与を加算した値より大きな値となり、3因子の重畳によるSCC現象ではさらに大きな値になったことが分かった。

#### 7-5 参考文献

- (1)IAEA Technical Document-176, Coordinated Research Programme on Irradiation Embrittlement of Pressure Vessel Steels, (1975).
- (2)H. Nakajima, T. Shoji, H. Takahashi and T. Kondo:IAEA Int. Symp. on Safety Aspects of the Ageing and Maintenance of Nuclear Power Plants, Vienna, (1988).
- (3)"Proc. 3rd Inter. Symp. Envi. Degradation of Mater. in Nucl. Power Systems", Ed. G. J. Theus and J. R. Weeks, (1988).
- (4)В. В. Герасимов著, 遠藤敬一訳:「原子炉材料の腐食」, 日・ソ通信社, (1982).
- (5)例えば, K. U. Snowden, K. Veevers:Radiation Effects, 20 (1973), 169.
- (6)例えば, T. Onchi, H. Kayano, Y. Higashiguchi:J. Nucl. Sci. Tech., 14 (1977), 359.
- (7)例えば, T. Onchi, H. Kayano, M. Narui:J. Nucl. Sci. Tech., 19 (1982), 740.

## 第8章 総 括

本研究は、SCCが統計論及び確率論的(曖昧な現象が時間に依存しない)あるいは確率過程論的(曖昧な現象が時間に依存する)現象であるとの観点に基づき、燃料被覆管のSCC現象を解析し、その信頼性寿命を評価するとともに原子炉環境下における燃料被覆管の複合劣化要因を検討することを目的として以下の結果が得られた。

第1章は序論として本研究の背景(軽水炉環境, 応力腐食割れ試験法, 確率的及び統計的解析の歴史など)及び目的について述べた。

第2章は一つの極値統計分布そのもので種々の分布を記述できるワイブル分布を用いて定荷重法によるSCCの $t_r$ を整理し、

(1)  $t_r$ 値は確率的性質を有していることが分かり、その分布は負荷応力が降伏応力の95, 80, 60%の場合は二母数複合ワイブル分布、負荷応力が降伏応力の40%の場合は二母数単一ワイブル分布で表すことができる

(2) 得られたパラメータより破断面と $t_r$ との関係は、降伏応力の60%以上の負荷応力では、短寿命側の分布はfluted-TG割れ、擬へき開割れ及びディンプル、長寿命側のそれはIG割れ、降伏応力の40%の負荷応力では、IG割れに対応している

ことが明らかになった。

第3章は検出感度が高く、解析方法の確立されている内部摩擦法で定荷重法によるSCC初期過程における材料の内部変化を測定した結果、

(1) 割れが生じるまでの期間 $t_i$ がある。 $t_r$ と同様に $t_i$ も確率的性質を有していることを示唆している

(2) SCCは弾性限内の応力で生じ、割れが生じるまでの期間 $t_i$ においても転位は増殖している

(3) ヨウ素溶液中で孔食を形成し、その部分から割れが発生する。したがって、SCCにおける最弱箇所は試験開始当初と異なっており、時間と共に変化している。極値統計論的モデルは最弱箇所が変化しない(時間的効果を含んでいない)と仮定しているので、SCC現象の経時変化を調べる場合、従来の極値確率統計分布はそのまま適

用できないことを示唆し、確率過程論的な取り扱いが必要であることを示した。

第4章はヨウ素溶液中におけるジルコニウムの定歪SCC感受性における $H_2O$ 添加の効果とその電気化学的性質を調べた結果、

- (1)ジルコニウムの自然電極電位は $CH_3OH-0.33wt\%I_2$ 溶液で $2\sim 3\times 10^{-2}vol\%H_2O$ を含むとき極大となり、 $5\times 10^{-1}vol\%$ 以上の $H_2O$ 濃度では濃度の増加と共に上昇している。この傾向は、三点曲げにより与えた各歪値( $\epsilon = 1.2\times 10^{-3}, 2.4\times 10^{-3}$ )ともに同様な $H_2O$ 濃度依存性を示している
- (2)孔食は試験開始直後から形成し、ある一定の大きさに成長すると孔食から割れが発生する。定荷重法と同様に定歪み法でも孔食から割れが発生するまでの期間 $t_r$ が確認された
- (3)自然電極電位が極大を示す $H_2O$ 濃度より低濃度の溶液中で、SCC速度が最も加速される
- (4)曲げ歪の緩和が比較的少ない割れ発生初期でSCC速度 $da/dt$ と応力拡大係数 $K$ の関係は両対数グラフ上で直線で示すことができ、 $da/dt$ と $K$ との間に累乗則が成り立つ事が分かり、この関係が破断まで成り立つと仮定した計算によって $t_r$ の $H_2O$ 濃度依存性を評価することができた。

第5と6章はSCC現象の経時変化を調べるには確率過程論的あるいは確率過程論的に解釈した極値確率統計モデルで解析する必要があり、ワイブル分布を用いた極値確率統計的解析法を確率過程論的モデルとして取り扱えるように統計論と確率過程論との関係を明らかにし、SCC試験中に最弱箇所が変化するような時間的効果を含んでいる現象に適用できる確率過程論的モデルを提案した。このモデルを定荷重とSSRT法に適用した結果、

- (1)定荷重法では伸び-時間曲線、SSRT法では応力-歪曲線より現象を適確に示す物理あるいは機械的量を確率変数として用いると、三母数ワイブル分布に従った
- (2)形状パラメータ $m$ 値は1より大きく、摩耗型の故障形態を示していた
- (3)定荷重法ではパラメータの電位及び荷重依存性、SSRT法では歪速度と集合組織依存性より従来の統計的な評価ができた
- (4)定荷重法では $\lambda(t_r)$ ,  $\lambda(t_c)$ と $f(t_r)$ 、SSRT法では $\lambda(\epsilon_L)$ ,  $\lambda(\epsilon_N)$ と $f(\epsilon_F)$

の関係を調べることによって、三状態二段遷移モデルに基づいたSCC試験を確率過程論的に評価できた

第7章は燃料被覆管材料のSCCの環境因子で、原子炉環境特有の照射、冷却材及び核分裂生成物の3つの因子に着目し、環境3因子のうちの2つの因子の組み合わせによる照射誘起SCC、水素誘起SCC現象や3因子の重畳による原子炉環境下でのSCC現象について検討した結果、

(1)ジルコニウムとジルカロイ合金の照射誘起SCCは $10^{20}$ n/cm<sup>2</sup>程度の照射量で生じるが、316型ステンレス鋼溶接継手では認められない

(2)ジルコニウムの水素誘起SCCは277wtppmHの水素量で生じた

(3)これらのSCC現象は各因子単独の寄与を加算した値より大きな値となり、3因子の重畳によるSCC現象ではさらに大きな値になった

ことが分かった。

## 本論文に関連する発表論文及び解説

### 本論文に関連する発表論文

- (1) Neutron irradiation effects on tensile properties of welded type 316 stainless steel.  
J. Mater. Sci. Lett., 5(1986), 257.
- (2) Stress corrosion cracking of neutron-irradiated type 316 stainless steel weld.  
J. Mater. Sci. Lett., 5(1986), 943.
- (3) A method for detecting stress corrosion cracking in zirconium and zircaloy-4.  
J. Mater. Sci. Lett., 6(1987), 1218.
- (4) Stress corrosion cracking of neutron irradiated zircaloy-4 in iodine alcohol solution.  
J. Mater. Sci. Lett., 7(1988), 623.
- (5) ジルカロイ-4合金の応力腐食割れの負荷応力依存性に関する統計学的研究  
日本原子力学会誌, 30(1988), 1038.
- (6) Effect of hydrogen on iodine stress corrosion cracking of neutron-irradiated zirconium.  
J. Mater. Sci. Lett., 8(1989), 584.
- (7) アルコール-よう素溶液中のジルコニウムの歪電極特性と応力腐食割れ感受性における水添加の効果  
日本原子力学会誌, 32(1990), 925.
- (8) 1N-HCl水溶液中におけるジルカロイ-2合金の確率過程モデル  
高温学会誌, 17(1991), 199.
- (9) SSRT法によるジルカロイ-2のよう素SCC感受性の集合組織依存性の確率過程モデル  
高温学会誌, 17(1991), 244.
- (10) SSRT法によるジルカロイ-2のよう素SCC感受性の統計的評価  
日本原子力学会誌, 34(1992), 75.

本論文に関連する解説及び資料

(1)日本学術振興会第122委員会資料

平成元年度第2委員会, 1989. 7. 7.

(2)軽水炉燃料被覆管材料の応力腐食割れの統計解析

高温学会誌, 17(1991), 219.

## 謝 辞

終わりにあたり、本研究の方向づけ、実施ならびに論文作成においてご指導とあたたかい励ましをいただいた大阪大学工学部教授山根壽己博士に深甚なる感謝の意を表します。

また、本論文のとりまとめの過程で有益な御助言、御討論を賜りました大阪大学工学部教授柴田俊夫博士、大阪大学工学部教授永井宏博士、大阪大学工学部教授向井喜彦博士に深謝致します。さらに研究遂行にあたり惜しみないご指導・ご協力を頂いた大阪大学工学部講師南埜宜俊博士には厚く御礼申し上げます。

最後に、本研究遂行にあたり、ご援助頂いた山根研究室の皆様には感謝申し上げます。



