889. ジルカロイ-4合金の応力腐食割れ破断寿命の 負荷応力依存性に関する統計学的研究

平尾 桂一*, 山根 寿己*,
南 埜 宜 俊*, 田 中 昭 衛**

(1988年 3月19日 受 理)

(1988年 6月2日 再受理)

Statistical Study on Applied Stress Dependence of Failure Time in Stress Corrosion Cracking of Zircaloy-4 Alloy

By Keiichi HIRAO, Toshimi YAMANE,
Yoritoshi MINAMINO and Akiei TANAKA

Effects of applied stress on failure time in stress corrosion cracking of Zircaloy-4 alloy were investigated by Weibull distribution method. Test pieces in the evacuated silica tubes were annealed at 1,073 K for 7.2×10^3 s, and then quenched into ice-water. These species under constant applied stresses of 40~90% of yield stress were immersed in CH_3OH -1% I_2 solution at room temperature.

The probability distribution of failure times under applied stress of 40% of yield stress was described as single Weibull distribution, which had one shape parameter. The probability distributions of failure times under applied stress above 60% of yield stress were described as composite and mixed Weibull distributions, which had the two shape parameters of Weibull distributions for the regions of the shorter time and longer one of failure. The values of these shape parameters in this study were larger than the value of 1 which corresponded to that of wear out failure. The observation of fracture surfaces and the stress dependence of the shape parameters indicated that the shape parameters both for the times of failure under 40% of yield stress and for the longer ones above 60% of yield stress corresponded to intergranular cracking, and that for shorter times of failure corresponded to transgranular cracking and dimple fracture.

KEYWORDS: stress corrosion cracking, iodine, Zircaloy-4, stress dependency, failure time, statistical method, Weibull distribution

1. 緒 言

ジルカロイは軽水炉の燃料被覆管として利用されているが、この環境下でジルカロイ被覆管は核分裂生成物であるヨウ素などのハロゲンによって応力腐食割れ(SCC)を起こすことが良く知られている⁽¹⁾⁽²⁾。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、統計学的手法を用いて解析する必要がある。しかし、ステンレス鋼、黄銅、Al-Mg-Zn合金などのSCCに関する統計的

研究は、たかだか数件程度⁽³⁾⁻⁽⁵⁾の報告があるのみである。

これらの材料のSCCの機構は、アノード溶解などの化学的因子が主で、応力因子は従である活性経路腐食機構(Active Paths Corrosion Mechanism)⁽¹⁾⁽²⁾であり、著者らのグループでは黄銅⁽⁴⁾とAl-Mg-Zn⁽⁵⁾⁽⁶⁾のSCCの統計的研究で、破断時間 t_f を化学的因子に依存する誘

* 大阪大学工学部材料物性工学科(Dept. of Mater. Sci. and Eng., Fac. of Eng., Osaka Univ.)

** 東洋アルミニウム㈱(Toyo Aluminium K.K.)

導時間 t_i と応力因子に依存する割れ伝播時間 t_c とに分け、詳細に SCC についての知見を得ている。一方、SCC 機構が応力因子が主で、化学因子が従であるような環境下における材料に関する SCC の統計的研究は、全く報告されていない。

本研究は、応力因子が主で、化学因子が従である SCC 機構に属する⁽¹¹⁾メタノール-ヨウ素溶液中におけるジルコイ-4合金の SCC の負荷応力依存性を統計的手法を用いて解析する。

II. 実験方法

1. Weibull 分布⁽¹²⁾

時間経過に対するある製品の故障発生頻度は、従来最も多くデータ解析に用いられてきた正規分布にあてはまらない場合が非常に多く、どうしても別な分布を考える必要が生じた。故障発生頻度は製品の種類によって様々な形をしているので、おのおのに対し一括して表現できるような分布が便利である。Weibull 分布は一部の最弱個所の破壊が全体的機能の破壊となる場合を確率的に表現したものであり、その式中のパラメータの値を変えることにより正規分布、対数正規分布、 γ 分布など様々な分布形状が得られる利点がある。

Weibull 分布において、累積分布関数(Cumulative Distribution Function) $F(t)$ は、ある時間 t までに全体の何%が故障するかを示し、 t を確率変数として

$$F(t) = 1 - \exp(-t^m/t_0) \quad (1)$$

ここで、 m : 分布の形状を決定するパラメータ

t_0 : 尺度のパラメータ

で表わされる。これらのパラメータは、分布の平均値や中央値なども含めて、Weibull 確率紙⁽¹²⁾を用いて決定することができる。Weibull 確率紙は、(1)式を

$$1 - F(t) = \exp(-t^m/t_0) \quad (2)$$

に変形し、両辺を

$$\ln \ln 1/(1 - F(t)) = m \ln t - \ln t_0 \quad (3)$$

と2回対数をとったもので、縦軸に $\ln \ln 1/(1 - F(t))$ 目盛、横軸に $\ln t$ 目盛の等間隔目盛をとっている。したがって、(2)式は Weibull 確率紙上で直線で表わすことができる。しかし、実用的にはこれらの目盛は扱いにくいことから、縦軸は2回対数をとった $F(t)$ 目盛、横軸は1回対数の t 目盛にしている。

Weibull プロットは、同一条件における試験から得られた総数 N の観測値を小さい順に

$$t_1, t_2, t_3, \dots, t_i, \dots, t_N$$

と並べ、個々の観測値、例えば i 番目の観測値 t_i での累積分布関数 $F(t_i)$ は、

$$F(t_i) = i/(N+1) \quad (4)$$

として求め、 N の観測値を Weibull 確率紙上にプロットすることにより、形状パラメータ m 、平均値、中央値などを作図法により求める。これらの値の中で m が基本的かつ重要な値であり、その例を Fig. 1, 2 に示す。

Fig. 1 は、確率密度関数(Probability Density Function) $f(t)$ は、累積分布関数 $F(t)$ を微分することによって得られ、

$$f(t) = (mt^{m-1}/t_0) \exp(-t^m/t_0) \quad (5)$$

Fig. 1 Relationship between probability density function $f(t)$ and shape parameter m

Fig. 2 Relationship between hazard rate $\lambda(t)$ and shape parameter m

である。Fig. 1 中の各曲線は(5)式の t_0 を 1 として規格化し、種々の m 値の $f(t)$ について計算した例である。 $m=1$ の場合指数分布となり、 m がさらに大きくなるとつれて正規分布に近い分布になることがわかる。 $f(t)$ の値がある時間 t で最大値をとることは、観測値が故障に対する知見を与える量であれば、 t に故障が集中して発生していることを示している。

瞬間故障率(Hazard Rate) $\lambda(t)$ は、ある時刻 t に残っているものが引き続く単位時間にどれほど故障してしまうかを示す。Fig. 2 は、瞬間故障率 $\lambda(t)$

$$\lambda(t) = f(t) / 1 - F(t) = mt^{m-1} / t_0 \quad (6)$$

の形状パラメータ m 依存性を示す。Fig. 2 中の各曲線は、(6)式の t_0 を 1 として各 m 値についての $\lambda(t)$ を求めたものである。 $m=1$ の場合、時間 t とともに $\lambda(t)$ は時間 t に対して一定、 $m>1$ の場合、 t とともに $\lambda(t)$ は増大する。増大の程度は、 m の値が大きいくほど顕著である。 $m<1$ の場合、 t とともに $\lambda(t)$ は減少する。 $m>1, m=1, m<1$ の場合、それぞれ摩耗故障型、偶発故障型、初期故障型と称している。

摩耗故障型の故障形態は、疲労破壊などに代表されるように、時間とともに故障の発生(瞬間故障率)が増大するごく一般に観測されるものである。

偶発故障型の故障形態は、 $\lambda(t)$ が t に対して一定であることから、故障発生の予測のつきにくいことが特徴である。柴田ら⁽³⁾の沸騰 $MgCl_2$ 溶液中でのステンレス鋼の SCC の統計的研究で孔食発生過程がそれに相当すると報告されている。

初期故障型の故障形態は、著者ら⁽⁴⁾の黄銅の SCC の

研究で、割れに有効なピットの形成に対応すると報告されている。

上述の $f(t)$ と $\lambda(t)$ の m 依存性は、すべて t_0 を 1 として規格化したものであるが、 t_0 は単に横軸の目盛に関するだけのパラメータであって、 m のように Weibull 分布形に本質的な意味を有するものではない。尺度パラメータは、正規分布における全体の尺度に関するパラメータと同じである。

2. 実験方法

ジルカロイ-4 合金圧延板の化学組成を Table 1 に示す。この圧延板の圧延方向を試験片の引張方向と平行になるようにして幅 3 mm、厚さ 2 mm、長さ 56 mm の角状試験片を切り出した。試験片は、1,073 K で 7.2×10^3 s 真空焼鈍後水焼き入れし、供試材とした。供試材の降伏応力(0.2% off set)は 33.7 kg/mm^2 であった。

Table 1 Chemical composition of Zircaloy-4 alloy (%)

Sn	Fe	Cr	Fe+Cr	O
1.57	0.20	0.11	0.31	0.15

SCC 試験は楕杆式定荷重引張試験機を使用した。その模式図を Fig. 3 に示す。試験片のチャック間距離は 35 mm とし、楕杆の比は 40 倍であり、錘の 40 倍の重さで負荷できる。その錘の精度は 1 g である。試験片の負荷は、降伏応力 $\sigma_{0.2}$ の 95, 80, 60, 40% である。負荷後、直ちに $\text{CH}_3\text{OH}-1\% \text{ I}_2$ の腐食液にて試験片の中央部(20 mm)を浸漬した。破断寿命は浸漬開始より試料の破断までの時間とし、その破断寿命は破断時に電源

Fig. 3 Experimental apparatus for measuring failure time of stress corrosion cracking

が切れるデジタルタイマにより測定した。試験片の数は同一条件(同一荷重)について19個とし、試験終了後試験片の破面を走査型電子顕微鏡にて観察した。

Ⅲ. 実験結果と考察

1. Weibull 分布と形状パラメータ m の負荷応力依存性

Fig. 4 に、各一定負荷応力条件における破断寿命値の Weibull プロットを示す。負荷応力が降伏応力の 95, 80, 60% の場合、Weibull プロットはそれぞれ 2 本の直線で示すことができる。明らかに単一の故障形態ではなく、混合または複合 Weibull 分布である。混合 Weibull 分布は、まったく異なる Weibull 分布がある割合で混合されて全体を形成しており、複合 Weibull 分布はその分布が 2 つあるいはそれ以上に折れる場合に、折れる点を境界にして異なる分布に移行すること

Fig. 4 Weibull plots of failure time under tensile stresses of 95, 80, 60 and 40% of yield stress $\sigma_{0.2}$

が特徴である。したがって、複合 Weibull 分布のおおの直線部分は、それぞれ単一 Weibull 分布であり、それらが連らなって全体を形成している。

負荷応力が降伏応力の 40% の場合、Weibull 分布の折れ曲がりがあり明瞭ではないので、その分布を 1 本および 2 本の直線で示す場合の両者について検討した。Weibull プロットが 1 本の直線で表現できる場合、その分布の故障形態は単一であることを示している。

Fig. 5 は、Fig. 4 で示した各負荷応力条件の Weibull プロットより求めた m と負荷応力との関係を示す。混合または複合 Weibull 分布の場合、短寿命側と長寿命側の形状パラメータをそれぞれ m_1 と m_2 とする。混合または複合 Weibull 分布および単一 Weibull 分布の形状パラメータは、いずれも 1 より大きく、これらの故障形態が摩耗型であることを示している。

m_1 : Shape parameter in shorter failure time region
 m_2 : Shape parameter in longer failure time region

Fig. 5 Shape parameter m as function of applied stress

各負荷応力条件における破断寿命値の Weibull 分布を混合または複合型であると考えた場合、短寿命側の形状パラメータ m_1 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% 以上ではほぼ一定となる。逆に、長寿命側の形状パラメータ m_2 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% 以上ではほぼ一定となる。負荷応力が降伏応力の 40% の場合の m_1 と m_2 は、負荷応力の 60% 以上の条件の m_1 と m_2 の大小関係と逆になる。

したがって、 m_1 で示される短寿命側の分布は、負荷応力が降伏応力の 60% 以上の条件ではこの故障形態が支配的であるが、降伏応力の 40% の負荷応力条件では支配的な因子ではなくなる。逆に、 m_2 で示される長寿

命側の分布は降伏応力の60%以上の負荷応力条件では、その故障形態は支配的でないが、降伏応力の40%の負荷応力条件では支配的な因子となる。各負荷応力条件の分布を混合または複合 Weibull 分布と考えた場合、これらの分布の故障形態は2種類考えられ、負荷応力条件によっていずれかの因子が支配的になるものと考えられる。

負荷応力が降伏応力の40%の条件における破断寿命分布を単一型で、降伏応力の60%以上の負荷応力条件の分布を混合または複合型であると考えた場合、負荷応力が降伏応力の40%では故障形態が1種類であるのが、負荷応力の増加に伴い故障形態が2種類になり、そのいずれかが支配的な因子となることが考えられる。

CH₃OH-1%I₂ 溶液中におけるジルコイ-4の SCC の負荷応力依存性は、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持つものに分けられる。

2. 破断寿命の中央値と平均値

Fig. 6 は、Fig. 4 から求めた各負荷応力条件における破断寿命の中央値(Median Failure Time), 平均値(Mean Failure Time)および短・長寿命側それぞれの平均値と負荷応力、各負荷応力における故障頻度-時間曲線の関係を示す。

負荷応力が降伏応力の95と80%の場合、各分布の平均値と中央値を示す破断時間は、中央値を示す破断時

間の方が長い。このことは故障頻度-時間曲線は短寿命側に偏っており、その最大頻度を示す時間近傍に短寿命側の平均値がある。これらの負荷条件の場合、その統計的傾向を支配する因子は短寿命側の m_1 であると考えられる。逆に、負荷応力が降伏応力の40%の場合、平均値を示す破断寿命は中央値のそれより大きい。このことは、故障頻度-時間曲線は長寿命側に偏った分布になっており、その最大頻度を示す時間近傍に長寿命側の平均値がある。この分布を混合または複合型と考えた場合、この分布の支配的な因子は長寿命側の m_2 である。

負荷応力が降伏応力の60%の場合、破断寿命の平均値は中央値を示すそれより少し大きい程度であることから、この分布は正規分布のような偏りの少ない分布であることがわかる。故障頻度-時間曲線は対称性が高く、その最大頻度を示す時間近傍にこの分布全体の破断寿命の平均値および中央値があり、長・短寿命側のおおのの平均値の中間に位置している。この分布の統計的傾向は、他の負荷応力条件の分布で見られる明瞭な支配的因子がなくなりつつある。

3. フラクトグラフィーと形状パラメータ m

Photo. 1 (a)~(d)は、負荷応力が降伏応力の95%で、累積確率分布関数 $F(t) = 55\%$ (粒界割れ領域: 43.8%) の試料の走査型電子顕微鏡組織を示す。Photo. 1 (a)は典型的な粒界割れを示し、Photo. 1 (b)は Wanhill⁽¹³⁾ によって示された粒内型の割れで、Photo. 1 (d)は典型的

Fig. 6 Median and mean failure times as function of applied stresses, and frequency of failure vs time curves

Cumulative probability is 55%: (a) Intergranular cracking, (b) Transgranular cracking, (c) Between transgranular cracking and beginning of the dimple fracture and (d) Dimple fracture.

Photo. 1 Fracture surface of Zircaloy-4 alloy stress corroded under tensile stress of 95% of yield stress

なディンプル模様で粒内型である。Photo. 1 (c)は粒内割れとディンプル組織の混在した組織で、両組織の識別は難しい。これらの組織を基準にして、各負荷応力下での試験後の破面における粒界割れ領域の割合と破断寿命との関係を Fig. 7 に示す。

図中の記号は、各負荷応力条件における分布を混合あるいは複合型とした場合、●は短寿命側、○は長寿命側の分布に属していることを示す。長・短両寿命側の粒界割れ領域は負荷応力の低下とともに増加しており、その分布の広がりは小さくなっている。また負荷

応力が降伏応力の60%以上の条件では、短寿命側の粒界割れ領域の分布の広がりは負荷応力の低下とともに増加し、逆に、長寿命側のそれは減少している。負荷応力が降伏応力の40%の条件では、長・短両寿命側の粒界割れ分布の広がりは、ほとんど同じくらい小さくなっている。

Fig. 1 と 2 で示した m の特性より、 m が大きいほどある時間に集中して故障が発生することから、その集団の分布の広がりは小さくなる。逆に、 m が小さければ、その集団の分布の広がりは大きくなる。長・短両

The solid circles belong to the shorter failure time region, and the open circles belong to longer one.

Fig. 7 Relationship between area fraction of intergranular cracking and failure time

寿命側の粒界割れ領域の割合と分布の広がり傾向より、長寿命側の粒界割れの面積割合は、Fig. 5 に示した長寿命側の m_2 の負荷応力依存性によく対応しており、逆に、短寿命側の m_1 の粒界割れ面積を全破断面積より引いた残りの面積割合が、 m_1 の負荷応力依存性によく対応している。

負荷応力が降伏応力の95, 80, 60%の場合の破断寿命分布は混合あるいは複合型であり、その短寿命側の分布は粒内割れおよびディンプル組織、長寿命側のそれは粒界割れに支配されていると考えられる。しかし、降伏応力の40%の負荷応力条件では、その粒界割れの面積割合は長・短両寿命側ともに高く、分布の広がりも小さい。この条件における長・短両寿命側の破壊形態は同じであり、統計的な支配因子は1つであると考えられる。この条件における破断寿命分布は単一型であり、統計的に支配している破壊形態は粒界割れであると考えられる。

Ⅳ. まとめ

ジルカロイ-4 合金を $1,073\text{ K}$ で $7.2 \times 10^5\text{ s}$ 真空焼鈍後、氷水中に焼き入れした試験片を $\text{CH}_3\text{OH}-1\% \text{ I}_2$ 溶液中に浸漬して降伏応力の40~95%の定荷重引張試験

法により SCC 試験を行い、その破断寿命を Weibull 確率分布により統計的に解析して、ジルカロイ-4 合金の SCC 寿命に対する負荷応力依存性を調べた結果、以下のことが判明した。

- (1) 破断寿命の分布は、降伏応力の40%の低負荷応力の場合単一 Weibull 分布で、降伏応力の60%以上の負荷応力の場合複合または混合 Weibull 分布として表わすことができる。単一 Weibull 分布の場合は1つ、複合および混合 Weibull 分布の場合は長・短寿命側でそれぞれ1つずつの形状パラメータが得られた。
- (2) 形状パラメータはすべて1より大きく、統計的に摩耗型の故障形態を示している。
- (3) 形状パラメータの負荷応力依存性は、降伏応力の40%の負荷応力で1つの形状パラメータが、負荷応力の増加とともに長寿命側の形状パラメータは減少し、短寿命側のそれは増加する。長・短寿命側の形状パラメータは、ともに降伏応力の70%以上の負荷応力ではほぼ一定となる。SCC を統計学的手法で解析することによって得られた形状パラメータの負荷応力依存性から、SCC の故障形態が負荷応力に依存して変化することを明らかにできた。
- (4) 試験後の破面観察と形状パラメータの負荷応力依存性より、降伏応力の40%の負荷応力の場合と降伏応力の60%以上の負荷応力の場合の長寿命側は、粒界割れ、降伏応力の60%以上の負荷応力の場合の短寿命側は粒内割れおよびディンプル破壊に対応している。

—参考文献—

- (1) WOOD, J.C.: *J. Nucl. Mater.*, **45**, 105 (1972/73).
- (2) GANGLOFF, R.P., GRAHAM, D.E., FUNKENBUSCH, A.W.: *Corrosion*, **35**, 316 (1979).
- (3) 柴田俊夫, 竹山太郎: 鉄と鋼, **66**, 693 (1980).
- (4) YAMANE, T., HIRAO, K., YOSHIMOTO, K., OKA, T., TAKEDA, Y.: *Z. Metallk.*, **74**, 603 (1983).
- (5) 岡 俊博, 武 和彦, 南壁直俊, 平尾桂一, 山根寿己: 軽金属, **36**, 15 (1986).
- (6) 同上: 同上, **35**, 34 (1985).
- (7) 柴田俊夫, 竹山太郎: 金属誌, **43**, 270 (1979).
- (8) De BOND, M.: *Corrosion*, **30**, 267 (1974).
- (9) LOCKS, M.O.: *ibid.*, **27**, 386 (1971).
- (10) BOOTH, F.F., TUCKER, G.E.G., GODARD, H.P.: *ibid.*, **19**, 390 (1963).
- (11) PARKINS, R.N.: *Br. Corros. J.*, **7**, 15 (1972).
- (12) 大津 亘: “信頼性データの解析, 日科技連ワイブル確率紙の使い方”, (1981), 日本科学技術連盟.
- (13) WANHILL, R.J.H.: *Corrosion*, **29**, 435 (1973).