

本資料は 毎 月 日付で登録区分、
2001. 6. 6
変更する。

[技術情報室]

オーバーパック候補材としてのセラミックスの寿命評価法の検討

1992年9月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

この
製、
して

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

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

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

本

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



オーバーパック候補材としてのセラミックスの寿命評価法の検討

報告者

小畑政道 本田明 石川博久

要 旨

これまで、オーバーパック候補材としてセラミックス材料の寿命評価に関する検討を、アルミナ、部分安定化ジルコニア、チタニア、炭化ケイ素を対象として行ってきた。本書はその成果を、寿命評価手法に重点をおいてまとめたものである。

まずオーバーパックの破壊形態と考えられる即時破壊と遅れ破壊の評価法を整理した。次に2つのうちより厳しい評価となる遅れ破壊について、評価に必要な値を大気下で取得して検討を行った。その結果、アルミナ、部分安定化ジルコニア、チタニアについては、部材内に生じる引張り応力をそれぞれ79.4, 241.3, 8.0 MPa以下にするように設計すれば大気下と同じ環境での1000年後の破壊確率を1/40000以下にできることがわかった。なお、炭化ケイ素については評価に必要なパラメータが得られず、評価が行えなかった。今後試験方法に検討を要する。

次に水環境下における評価を行う際の問題点を検討した。また高温純水中での腐食試験を実施して、腐食が評価に与える影響を検討した。寿命評価の結果はセラミックスの機械的強度に大きく依存し、その値は環境により異なることから、信頼できる寿命評価を行うには、評価に必要なパラメータを使用する環境中で精度良く測定する必要があることがわかった。特に破壊靱性値では測定法の確立が必要である。また腐食試験の結果、セラミックス材料の中には局部腐食が生じるものがあり、これとSCG[Slow Crack Growth (低速亀裂成長現象)]との複合効果を検討する必要があると考えられる。

目次

1. 緒言	1
2. セラミック部材の寿命評価法	2
1) セラミック材料の破壊の特徴と評価法	2
2) 即時破壊の評価法	2
3) 遅れ破壊の評価法	5
3. 各パラメータ値の取得試験	13
1) 機械的強度	13
2) SCGパラメータ (n値)	14
3) 破壊靱性値 (K1c値)	15
4. 寿命評価例	16
4.1 n値による方法	16
1) SPT線図の作成	16
2) SPT線図を用いた寿命評価	16
ア) アルミナ	16
イ) 部分安定化ジルコニア、チタニア	17
4.2 n、B値による方法	17
5. 環境が寿命評価に与える影響	19
6. 腐食が寿命評価に与える影響	20
6.1 腐食試験	20
1) 試験条件	20
2) 外観観察及びSEM観察	20
3) 表面粗さ	20
4) 重量変化	21
5) 4点曲げ強さ	21
6.2 腐食の影響	22
7. 課題	23
1) 体積効果の評価	23
2) SCGパラメータと破壊靱性値の信頼性	23
3) 局部腐食の扱い方	23

8.まとめ	24
記号の説明	25
参考文献	27
図表	29~52
写真	53~60

1. 緒言

これまでオーバーパック候補材として、アルミナ、部分安定化ジルコニア、チタニア、炭化ケイ素について検討してきた。

セラミックス材料をオーバーパックとして使用する場合、その破壊挙動として問題になるのは、破壊応力以上の応力が加わった場合に生じる即時破壊と、破壊応力以下の応力下でのSCG [Slow Crack Growth (低速亀裂成長現象)] で生じる遅れ破壊である。そこで今回は、この2つの破壊機構に関して寿命評価法を整理した。次に即時破壊より厳しい結果が得られる遅れ破壊に対する寿命評価を行うため、大気下で必要なデータの取得試験を行い評価を行った。これを基に水環境下での評価上の問題点の抽出を行った。

また各材料の腐食試験を行い、腐食形態の確認と腐食が寿命評価に与える影響を検討した。

2. セラミック部材の寿命評価法

1)セラミック材料の破壊の特徴と評価法

セラミック材料は脆性材料であり、ほとんど塑性変形をせずに破壊する。そのため金属材料などの延性材料と違い、応力集中を生じる部材表面および内部の微小な欠陥が、機械的強度に大きく影響する。

そこでセラミック材料の機械的強度は最弱リンク説に基づき、極値統計法の一つであり最小値分布を表すワイブル統計法を基本として評価される^{1),2)}。そのためセラミック材料の強度や寿命は、すべて確率的に評価されるという特徴がある。

処分環境下でのセラミック材料の破壊には、即時破壊と遅れ破壊とが考えられる^{1),2),5)}。即時破壊とは、部材の機械的強度を上回る応力が働いたときに一瞬の内に破壊する破壊形態である。遅れ破壊とは、部材の機械的強度を下回る応力下でクラックが成長し、破壊に到る破壊形態である。以下にそれぞれの破壊形態についての破壊確率の評価法を述べる。

2)即時破壊の評価法²⁾

最弱リンク説に基づき、応力 σ を受ける n 個のリンクからなる鎖の生存率 S_n を考える。1個のリンクの生存確率を S_1 とすると、

$$S_n = S_1^n$$

となる。 S_1 は次のように表される。

$$S_1 = \exp(-R_1)$$

そこで、

$$\ln(S_n) = n \ln(S_1) = -n R_1 = -R_n$$

n が大なら、

$$d R_n = R_1 d n$$

個数を体積と置き換えると、

$$d R_n = R_1 d V$$

$$R = \int_V R_1 dV$$

ワイブルによれば、

$$R_1 = \left\{ \frac{(\sigma - \sigma_t)}{\sigma_0} \right\}^m$$

ここで、 σ : 負荷応力、 σ_t : 破壊の生じるしきい応力、 σ_0 : 特性強さ、 m : ワイブル係数

通常セラミックの場合は安全性を重視して、破壊の生じるしきい値を0とする。すなわち $\sigma_t = 0$ とおく。するとセラミック材に対して

$$R = \int_V \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m dV$$

が成り立つ。

ある応力状態にある体積 V の部材では生存率 S は、

$$\begin{aligned} S &= \exp \left[- \int_V \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m dV \right] \\ &= \exp \left[- \left(\frac{1}{\sigma_0} \right)^m \int_V \sigma^m dV \right] \end{aligned}$$

となり、

部材内の最大応力を σ_r とすると

$$S = \exp \left[- \left(\frac{\sigma_r}{\sigma_0} \right)^m \int_V \left(\frac{\sigma}{\sigma_r} \right)^m dV \right]$$

と表わされる。

ここで、部材の有効体積 V_e を定義する。有効体積とは、その部材に加わる応力を、均一な最大応力としてならしたときに、それを担保する部材体積である。次の式で表される。

$$V_e = \int_v \left(\frac{\sigma}{\sigma_r} \right)^m dV$$

これを用いると、

$$S = \exp \left[- \left(\frac{\sigma_r}{\sigma_0} \right)^m V_e \right] \quad (1)$$

ここで、強度データの実測値は強度データ分布の期待値であるから、実測強度の平均値を μ とすると、

$$\begin{aligned} \mu &= \int_0^w \left(\frac{dF}{d\sigma} \right) \sigma d\sigma & [F = 1 - S] \\ &= \sigma_0 V_e^{-\frac{1}{m}} \Gamma \left(1 + \frac{1}{m} \right) \end{aligned}$$

が成り立つ。ここで w は、測定される最大値である。したがって有効体積 $V_{e(tp)}$ を持つ試験片の強度データに対して、

$$\sigma_0 = \frac{\mu V_{e(tp)}^{\frac{1}{m}}}{\Gamma \left(1 + \frac{1}{m} \right)} \quad (2)$$

となる。これにより、

$$S = \exp \left[- \left\{ \frac{\sigma_r}{\mu V_{e(tp)}^{\frac{1}{m}}} \Gamma \left(1 + \frac{1}{m} \right) \right\}^m V_{e(comp)} \right]$$

となる。

ここで、 $V_{e(comp)}$ は部材の有効体積である。即時破壊の生存率評価の基本式は上式の両辺の対数をとることで次のように導かれる。

$$\ln \ln \left(\frac{1}{S} \right) = m \ln \left\{ \frac{\sigma_r}{\mu} \Gamma \left(1 + \frac{1}{m} \right) \right\} + \ln \left\{ \frac{V_{e(comp)}}{V_{e(tp)}} \right\} \quad (3)$$

このようにある応力 σ_r 下での部材の即時破壊（生存）確率は、ワイブル係数 m 、負荷応力 σ_r 、材料の平均強さ μ 及び有効体積で決まる。

3)遅れ破壊の評価法

遅れ破壊は、材料強度以下の応力下でのクラック進展により生じる。クラックの進展速度は応力拡大係数の関数として示される。応力拡大係数は一般に次の式で表される^{1), 2), 3), 6)}。

$$K_I = Y \sigma \sqrt{a} \quad (Y \equiv \sqrt{\pi}) \quad (4)$$

ここで K_I : 応力拡大係数、 Y : クラックの形状係数、 σ : 負荷応力、 a : クラック長さ である。 Y : は通常 $\sqrt{\pi}$ で近似される。

応力拡大係数とクラック成長速度と関係を図1、2に示す^{2), 4)}。図1に示すように、クラック成長速度が破壊の直前に急激に上昇する。また、破壊直前までのクラック進展長さは破壊時に比べ小さい。図2は縦軸と横軸を対数軸にしたものである。図に示すようにクラックの進展挙動は4つの領域に分かれる。領域0はクラックがほとんど成長しない領域である。 $K_I < 0.1 K_{Ic}$ を満たす領域であり、この条件を満たしていれば、遅れ破壊は生じないと言われる。

領域1はクラックが安定して成長する領域であり、この領域ではクラック成長速度と応力拡大係数との間に次のような関係が成り立つ^{1), 2), 3)}。

$$V = A K_I^n \quad (V: \text{クラック成長速度} \left(= \frac{da}{dt} \right), A, n: \text{SCGパラメータ}) \quad (5)$$

領域2は、クラック先端で成長時に生じている化学反応に必要な、化学物質の供給速度の限界によりクラック成長速度が制限されている領域であると考えられている。また、領域3は破壊直前の急激な成長領域である²⁾。

図より、領域1のクラック成長速度を用いて材料の寿命を予測すれば、その破壊直前までの寿命が評価できることがわかる。以下に遅れ破壊に対する寿命、およびある応力下でのある時間における破壊（生存）確率を示す。

まず一定応力下での部材の寿命 t_f を導く。式(4)に示すように、

$$K_I = Y \sigma_s \sqrt{a} \quad (\sigma_s: \text{負荷応力})$$

両辺を時間で微分して、

$$\frac{dK_I}{dt} = Y \sigma_s \frac{1}{\sqrt{a}} \frac{da}{dt}$$

$$= \frac{\sigma_s^2 Y^2}{K_1} \frac{d a}{d t}$$

したがって、

$$d K_1 = \frac{\sigma_s^2 Y^2}{K_1} \frac{d a}{d t} d t$$

$$d t = \frac{K_1}{\sigma_s^2 Y^2} \frac{1}{d a} d K_1$$

破壊までの時間で積分すると、

$$\int_0^{t_f} d t = \frac{2}{\sigma_s^2 Y^2} \int_{K_{1i}}^{K_{1c}} \frac{K_1}{\frac{d a}{d t}} d K_1$$

(K_{1i} : 初期 K_1 , K_{1c} : 破壊靱性値)

よって、

$$t_f = \frac{2}{\sigma_s^2 Y^2} \int_{K_{1i}}^{K_{1c}} \frac{K_1}{\frac{d a}{d t}} d K_1$$

ここで、 $\frac{d a}{d t} = V = A K_1^n$ であるので、

$$\begin{aligned} t_f &= \frac{2}{\sigma_s^2 Y^2} \int_{K_{1i}}^{K_{1c}} \frac{K_1}{A K_1^n} d K_1 \\ &= \frac{2}{\sigma_s^2 Y^2 A} \left[\frac{K_1^{2-n}}{2-n} \right]_{K_{1i}}^{K_{1c}} \\ &= \frac{2}{A Y^2 (n-2) \sigma_s^2} (K_{1i}^{2-n} - K_{1c}^{2-n}) \end{aligned}$$

通常は $n > 10$, $K_{li} < 0.9 K_{lc}$ であるので、 $K_{lc}^{2-n} \ll K_{li}^{2-n}$ したがって、 K_{lc}^{2-n} を無視して¹⁾、

$$t_f = \frac{2}{A Y^2 (n-2) \sigma_s^2} K_{li}^{2-n}$$

ところで、 $K_I = Y \sigma \sqrt{a}$ であるから、

$$K_{li} = Y \sigma_i \sqrt{a}, \quad K_{ls} = Y \sigma_s \sqrt{a}$$

したがって

$$K_{li} = \frac{\sigma_s}{\sigma_i} K_{ls}$$

が成り立つ。

以上より、遅れ破壊に対する寿命 t_f は^{1), 9), 13)}、

$$\begin{aligned} t_f &= \frac{2}{A Y^2 (n-2) \sigma_s^2} \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_i}\right)^{2-n} K_{ls}^{2-n} \\ &= \frac{2}{A Y^2 (n-2) K_{ls}^{n-2}} \sigma_i^{n-2} \sigma_s^{-n} \\ &= B \sigma_i^{n-2} \sigma_s^{-n} \end{aligned} \quad (6)$$

と表わされる。

$$\text{ここで、} \quad B = \frac{2}{A Y^2 (n-2) K_{ls}^{n-2}} \quad (7)$$

である。

次にある応力と時間における生存確率 S を求める^{1), 3)}。式 (1)、(6) すなわち、

$$t_f = B \sigma_i^{n-2} \sigma_s^{-n}, \quad S = \exp \left[- \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_0} \right)^m V_e \right] \quad \text{より}$$

$$\sigma_i = \left\{ \frac{t_f}{B \sigma_s^{-n}} \right\}^{\frac{1}{n-2}}$$

$$-\ln S = \left(\frac{\sigma_r}{\sigma_0}\right)^m V_e$$

破壊時には $\sigma_i = \sigma_r$ であるから

$$\begin{aligned} \ln \ln \left(\frac{1}{S}\right) &= m \ln \sigma_r - m \ln \sigma_0 + \ln V_e \\ &= \frac{m}{n-2} \{ \ln t_f - \ln B + n \ln \sigma_s \} - m \ln \sigma_0 + \ln V_e \end{aligned}$$

式 (2) $\sigma_0 = \frac{\sigma_i V_{e(tp)}^{\frac{1}{m}}}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{m}\right)}$ より

$$\ln \sigma_0 = \ln \sigma_i + \frac{1}{m} V_{e(tp)} - \ln \Gamma\left(1 + \frac{1}{m}\right)$$

よって

$$\begin{aligned} \ln \ln \left(\frac{1}{S}\right) &= \frac{m}{n-2} \{ \ln t_f - \ln B + n \ln \sigma_s \} + m \ln \Gamma\left(1 + \frac{1}{m}\right) - m \ln \sigma_i \\ &\quad + \ln V_{e(comp)} - \ln V_{e(tp)} \end{aligned}$$

整理して、ある応力下でのある時間での生存確率 S は、

$$\ln \ln \left(\frac{1}{S}\right) = \frac{m}{n-2} \{ \ln t_f - \ln B + n \ln \sigma_s \} + m \ln \left\{ \frac{\Gamma\left(1 + \frac{1}{m}\right)}{\sigma_i} \right\} + \ln \left\{ \frac{V_{e(comp)}}{V_{e(tp)}} \right\} \quad (8)$$

(σ_i : テストピースの強さ)

である。

ところで、経時的に変化する応力を受ける部材の t 秒後の強度 σ_t は、以下のとおり求まる。

破壊時の応力を σ_c とすると式 (4) より、

$$\sigma_c = \frac{K_{Ic}}{Y \sqrt{a}}$$

と書ける。このとき

$$\frac{d\sigma_c}{dt} = \frac{1 - K_{1c}}{2 Y a_2^3} \frac{da}{dt} = \frac{-Y^2}{2 K_{1c}^2} \sigma_c^3 \frac{da}{dt}$$

ここで式 (5) より $\frac{da}{dt} = A K_1^n$ だから

$$\frac{d\sigma_c}{dt} = \frac{-Y^2}{2 K_{1c}^2} \sigma_c^3 A K_1^n$$

式 (4) より $K_1 = Y \sqrt{a} \sigma(t)$ なので

$$\frac{d\sigma_c}{dt} = \frac{-Y^2}{2 K_{1c}^2} \sigma_c^3 A Y^n \sqrt{a}^n \sigma(t)^n$$

式 (4) より $\sqrt{a} = \frac{K_{1c}}{Y \sigma_c}$ であるから、

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_c}{dt} &= \frac{-Y^2 \sigma_c^3}{2 K_{1c}^2} A Y^n \frac{K_{1c}^n}{Y^n \sigma_c^n} \sigma(t)^n \\ &= \frac{-A Y^2 \sigma_c^{3-n}}{2 K_{1c}^{2-n}} \sigma(t)^n \end{aligned}$$

$$2 \sigma_c^{n-3} d\sigma_c = -A Y^2 K_{1c}^{2-n} \sigma(t)^n dt$$

$$2 \int_{\sigma_i}^{\sigma_t} \sigma_c^{n-3} d\sigma_c = -A Y^2 K_{1c}^{2-n} \int_0^t \sigma(t)^n dt$$

よって経時的に変化する応力を受ける部材の時刻 t における生存率 S は、

$$\sigma_t^{n-2} = \sigma_i^{n-2} - \frac{1}{B} \int_0^t \sigma(t)^n dt \quad (9)$$

$$B = \frac{2}{Y^2 (n-2) A K_{1c}^{n-2}}$$

となる。

(9) 式を用いて、遅れ破壊についての部材の寿命評価を行うことができる。

以上の評価を行うにはパラメータとして、平均強さ、破壊靱性(K1c)、SCG パラメータ(B,n)の値が必要である。ところで、B値なしでの評価も可能である。簡便な方法で評価ができることは有意義であり、以下にその方法を説明する²⁾。

定負荷速度試験での破壊時の応力(強さ)を σ_f 、1秒破壊強度を σ_1 とする。ここで1秒破壊強度とは、試験片が1秒後に破壊する一定の負荷応力である。一定応力下での部材の寿命は式(8)で表される。したがって、破壊時の応力(強さ) σ_f を当初より一定にして与えていた場合の寿命 t_f と σ_f 、 σ_1 との関係は次のように導かれる。

破壊時の応力(強さ)を σ_t 、1秒破壊強度を σ_1 とすると式(6)より、

$$t_f = B \sigma_i^{n-2} \sigma_f^{-n}, \quad 1 = B \sigma_i^{n-2} \sigma_1^{-n}$$

が成り立つ。したがって

$$\frac{t_f}{\sigma_f^{-n}} = \frac{1}{\sigma_1^{-n}}$$

$$\sigma_1^n = t_f \sigma_f^n$$

ここで定負荷速度試験での破壊時間 t_e と t_f との関係は、次のように導かれる。

時刻 t における強さ σ_t は式(9)より、

$$\sigma_t^{n-2} = \sigma_i^{n-2} - \frac{1}{B} \int_0^t \sigma(t)^n dt$$

定負荷速度試験では、 $\sigma(t) = \dot{\sigma} t = \frac{\sigma_f}{t_e} t$
したがって

$$\begin{aligned} \sigma_t^{n-2} &= \sigma_i^{n-2} - \frac{1}{B} \int_0^{t_e} \dot{\sigma}^n t^n dt \\ &= \sigma_i^{n-2} - \frac{1}{B} \frac{1}{n+1} \sigma_f^n t_e \frac{1}{\sigma_i^{n-2}} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\sigma_t}{\sigma_i}\right)^{n-2} = 1 - \frac{1}{B(n+1)} \sigma_f^n t_\varepsilon \frac{1}{\sigma_i^{n-2}}$$

通常は $\sigma_t < 0.9 \sigma_i, n > 10$ なので $\left(\frac{\sigma_t}{\sigma_i}\right)^{n-2} = 0$

したがって、

$$t_f = \frac{t_\varepsilon}{n+1} \quad (11)$$

の関係が成り立つ。

そこで定負荷速度試験 σ で得られた強度 σ_f と 1 秒強度 σ_1 との関係は式 (10) と (11) より、

$$\sigma_1^n = \frac{t_\varepsilon \sigma_f^n}{n+1}$$

したがって

$$\sigma_1^n = \frac{\sigma_f^{n+1} t_\varepsilon}{n+1 \sigma_f}$$

$$\therefore \sigma_1^n = \frac{\sigma_f^{n+1}}{(n+1) \sigma} \quad (12)$$

これにより 1 秒後の破壊確率について、図3 に示すような SPT 線図が得られる。また、式 (6) より異なる応力下での寿命は次の関係が成り立つ。

$$B \sigma_i^{n-2} = t_{\text{test}} \sigma_{\text{test}}^n$$

$$B \sigma_i^{n-2} = t_{\text{use}} \sigma_{\text{use}}^n$$

したがって

$$t_{\text{test}} \sigma_{\text{test}}^n = t_{\text{use}} \sigma_{\text{use}}^n$$

$$t_{\text{use}} = t_{\text{test}} \left(\frac{\sigma_{\text{test}}}{\sigma_{\text{use}}}\right)^n$$

$t_{\text{test}} = 1$ 秒、 $t_{\text{use}} = 10^3$ 秒とすると

$$t_{\text{use}} = 10^x = 1 \times \left(\frac{\sigma_{\text{test}}}{\sigma_{\text{use}}} \right)^n$$

したがって

$$\ln \sigma_{\text{use}} = \ln \sigma_{\text{test}} - \frac{x}{n} \ln 10 \quad (13)$$

となる。

そこで 10^x 秒後のSPT線図は図4に示すように、1秒強度のSPT線図を平行移動することで得られる。これにより、B値なしで部材の寿命評価が行える。

3. 各パラメータ値の取得試験

従来より試験を行ってきた材料であるアルミナ、部分安定化ジルコニア、炭化ケイ素、チタニアについて、寿命評価に必要な各パラメータを試験により取得した。使用した材料の組成と焼結法を表1に示す。以下に行った試験の試験法と試験結果を述べる。

1) 機械的強度

セラミック材料は圧縮応力に比べて引張り応力に弱く、引張り応力が生じる部材は引張り応力に対応できるように設計すればよい。そこで、破壊についての評価も引張り強さに対して行う必要がある。

しかしセラミック材料の引張り強さは測定が難しく、測定法も数種類存在する。JISに定められた方法も大まかな条件を定めたのみであり、標準とできる測定法はない。そこで今回はよく測定されている曲げ強さから引張り強さを算出することとし、4点曲げ強さを測定した。曲げ強さとしての3点曲げ強さと4点曲げ強さとの妥当性の比較は現在も行われているが、4点曲げ強さは3点曲げ強さに比べて有効体積が大きくなることが特徴である。測定はJIS R1601にしたがって行った。

先に述べたように、セラミック材料の機械的強度は、一般にワイブル統計法により測定値の整理を行う。今回は全試験について、極値統計法によるデータ解析ツール「EVAN」を用いて、データのワイブル統計解析を行った²⁸⁾。

4点曲げ強さから引張り強さへの換算は、同じ生存確率をもつ有効体積に働く応力を求めることで行える。以下にその方法を説明する。

4点曲げ強さにおける有効体積は[図5 参照]

$$V_{e(4pb)} = \frac{bh}{m+1} \left(\frac{2L_1}{m+1} + L_2 \right)$$

引張りの有効体積は全体積なので、

$$V_{e(ten)} = 2hb(2L_1 + L_2)$$

生存確率を同じとして、式(1)より

$$\ln V_{e(4pb)} + m \ln \sigma_{4pb} = \ln V_{e(ten)} + m \ln \sigma_{ten}$$

よって

$$\frac{\sigma_{4pb}}{\sigma_{ten}} = \left(\frac{V_{e(ten)}}{V_{e(4pb)}} \right)^m = \left(\frac{2hb(2L_1 + L_2)}{\frac{bh}{m+1} \left(\frac{2L_1}{m+1} + L_2 \right)} \right)^m$$

したがって4点曲げ強さと引張り強さとの間には次の関係が成り立つ。

$$\frac{\sigma_{4pb}}{\sigma_{ten}} = \left\{ \frac{2(L_1 + L_2)(m+1)^2}{2L_1 + L_2(m+1)} \right\}^{\frac{1}{m}} \quad (14)$$

(14)式にしたがって、4点曲げ強さを引張り強さに換算できる。

4点曲げ試験の試験結果を表2，図6に示す。

2)SCGパラメータ (n値)

n値は、クラックの進展速度を直接に測定して求める方法と、強度測定試験から間接的に求める方法とがある¹⁾。直接測定には専用の装置や試料が必要であるので、4点曲げ強さの測定装置と試料が流用できる間接的方法で測定した。

間接的測定は定負荷速度試験で行う⁴⁾。定負荷速度 $\dot{\sigma}$ で得られる強度と、即時破壊強度 σ_i との関係は次のように導かれる。

先に述べたとおり、経時的に変化する応力下での時刻 t での強さ σ_f は(9)式で表される。

定負荷速度では、 $\sigma(t) = \dot{\sigma}t$ であるので、

$$\begin{aligned} \sigma_f^{n-2} &= \sigma_i^{n-2} - \frac{1}{B} \int_0^{t_e} \dot{\sigma}^n t^n dt \\ &= \sigma_i^{n-2} - \frac{1}{B} \frac{\dot{\sigma}^n t_e^{n+1}}{n+1} \end{aligned}$$

$\sigma_f = \dot{\sigma}t$ なので

$$\sigma_f^{n-2} = \sigma_i^{n-2} - \frac{1}{B} \frac{\sigma_f^{n+1}}{n+1} \frac{1}{\dot{\sigma}}$$

式(4)より $K_1 = Y \sigma \sqrt{a}$ だから、

$$\sigma_f^{n-2} = \left(\frac{K_{1f}}{Y \sqrt{a_f}} \right)^{n-2}, \quad \sigma_i^{n-2} = \left(\frac{K_{1i}}{Y \sqrt{a_i}} \right)^{n-2}$$

$K_{1f} \cong K_{1i}$ であり、 $n > 10$, $a_f > a_i$ より $a_f^{\frac{2-n}{2}} \ll a_i^{\frac{2-n}{2}}$ であるので

$$\sigma_f^{n-2} \ll \sigma_i^{n-2}$$

したがって
$$\sigma_i^{n-2} \cong \frac{1}{B} \frac{\sigma_f^{n+1}}{n+1} \frac{1}{\sigma}$$

よって
$$\sigma_f^{n+1} = \sigma_i^{n-2} B(n+1) \sigma \quad (15)$$

(15)式により、定負荷速度試験による強度の測定値を用いて n 値を算出することができる。今回は4点曲げ試験法に準拠して試験を行った。試験結果を図7,表3に示す。

3)破壊靱性値 (K1c 値)

K1c 値にはIF法,IS 法, インデンテーション法等の様々な測定法があるが、4点曲げ強さ測定用の試料が流用できる、JIS R1607 に規定されたSEPB法で測定した。なお、K1c 値の測定法もまだ確立されたとはいえ、今回は測定できない材料があった。測定値の信頼性もあまり高くなかった。

測定ではまず試験片にプレクラックを導入する。次にその試験片の3点曲げ強さを測定し、導入したプレクラックの長さから3点曲げ強さからK1c 値を算出する。今回はカッターで溝を切る方法でプレクラックを導入した。

今回の試験で測定値が得られたのは、アルミナと炭化珪素のみであった。測定値を表4に示す。

4. 寿命評価例

4.1 n値による方法

1)SPT 線図の作成

求めた4点曲げ強さを式(12)により1秒破壊強さに換算し、ワイブルプロットを得た。次に、1秒破壊強さのワイブルプロットを式(13)にしたがってx軸方向に平行移動して、図9に示すとおりSPT線図を得た。また、得られたワイブルパラメータを表5に示す。なお、炭化珪素では得られたn値が不相当と考えられるので、評価を行わなかった。

2)SPT 線図を用いた寿命評価

2030年までの廃棄ガラス固化体の推定累積発生量は、40000本である²⁷⁾。そこで作成したSPT線図と各パラメータを基にして、1000年後の破壊確率が1/40000となる引張り応力を求めた。

式(3)と(13)より体積効果を見捨て、図9-Aに示すアルミナのワイブルプロットは次の式で表される。

$$\ln \ln \left(\frac{1}{S} \right) = m \left\{ \ln x + \frac{y}{n} \ln 10 - \ln \eta \right\}$$

ここで、S:生存確率, m:ワイブル係数, y:時間の指数(10^y sec.), n:SCGパラメータ, η:尺度母数, x:負荷応力である。

1000年は3.1536×10¹⁰=10^{10.4988}秒であるので、1000年後に破壊確率を1/40000にする応力xは次のように求まる。

ア) アルミナ

表9より、n=27.0, η=482.27(MPa), m=16.45であるので、

$$\ln \ln \left\{ \left(1 - \frac{1}{40000} \right)^{-1} \right\} = 16.45 \times \left\{ \ln x + \frac{10.4988}{27.0} \times \ln 10 - \ln 482.27 \right\}$$

よって $\ln x = 4.65$, $x = 104.51$ (MPa)

引張強さと4点曲げ強さには式(14)に示す関係が成り立つので、アルミナでは、

$$\frac{\sigma_{4pb}}{\sigma_{ten}} = \left\{ \frac{2 \times (20+10) \times 17.45^2}{20 + 10 \times 17.45} \right\}^{\frac{1}{16.45}} = 1.32$$

よって、

$$\sigma_{ten} = 0.76 \sigma_{4pb}$$

である。したがって

$$104.51 \times 0.76 = 79.43 \text{ (MPa)}$$

となり、オーバパック壁に生じる最大引張応力を 79.43(MPa) 以下にすれば1000年後の破壊確率を 1/40000以下にすることができる。

イ) 部分安定化ジルコニア, チタニア

アルミナの場合と同様にして部分安定化ジルコニアとチタニアについても許容できる最大引張り応力を求めた。その結果、部分安定化ジルコニアでは241.3MPa, チタニアでは7.95MPaであった。

アルミナについては、オーバパック側壁に発生する応力を解析した結果¹⁵⁾に基づき、発生する引張応力を許容値以下にする肉厚を求めた。応力解析図¹⁵⁾を図10に示す。図より約130mmの肉厚なら、発生応力を許容応力以下にできることがわかった。

4.2 n,B値による方法

アルミナ、部分安定化ジルコニア、チタニアについて、得られた4点曲げ強さを引張り強さに換算した。これを基に図11を作成した。

(6)式により、

$$\sigma_f^{n+1} = \sigma_i^{n-2} B (n+1) \sigma$$

よって

$$\log \sigma_f = \frac{1}{n+1} \log \left\{ \sigma_i^{n-2} B (n+1) \right\} + \frac{1}{n+1} \log \sigma$$

したがって、 $\log \sigma_f - \log \sigma$ のグラフの傾きからn値、 $\log \sigma = 0$ での $\log \sigma_f$ の値とn値とからB値が求められる。

求めた値を用いて(8)式により破壊確率が1/40000となる応力を100,1000,10000年につ

いて計算した。またSPT線図を作成した。結果を表6,図12に示す。

アルミナと部分安定化ジルコニアでは、 n 値のみを用いて評価した結果と同等の結果が得られた。チタニアでは、 n, B 値を用いた評価で得た応力値は、 n 値のみの評価で得た値の約半分であった。このような差が生じたのは、評価に用いた値の測定精度が悪かったためと考えられる。

5. 環境が寿命評価に与える影響

今回の各機械的特性値の測定は、すべて室温・大気中で行った。実際の処分環境では当初は乾燥した環境であるが、時間の経過とともに湿潤環境に変化していくと考えられる。湿潤環境下では一般に機械的強度が低下するが、これはクラック進展速度が速くなるためである。そこで正確な寿命評価を行うには、使用環境中でのクラック進展速度を把握する必要がある。

ところで、クラックの進展速度は式(5)で表される。式の両辺の対数をとると、

$$\log V = \log A + n \log K_I$$

となり、 K_I - V 特性図の傾きが n 値を表す。図13に種々の環境中での K_I - V 特性図を示す。クラックの進展速度は試験環境の湿度で大きく変化するが、 n 値はあまり変化しないことがわかる。式(7)より、 A 値が大きくなることは破壊靱性値が小さくなることと同値である。破壊靱性値は式(4)で表されるので、 A 値の増大は初期強度の低下に対応する。

よって、今回の手法にしたがって寿命評価を行う限り、使用する環境下での初期強度を把握することが必要である。

6. 腐食が寿命評価に与える影響

6.1 腐食試験

水溶液中での材料の腐食や腐食形態が寿命評価に与える影響を検討するために、表1に示すアルミナ、部分安定化ジルコニア、炭化ケイ素、チタニアについて、蒸留水中での腐食試験を実施し、腐食前後の試験片を用いて、4点曲げ強さ、表面粗さ、重量の測定、および外観観察とSEM観察を行った。

以下に試験条件と試験結果を述べる。

1) 試験条件

試験片は腐食試験後に強度測定を行えるよう、JIS R1604に規定された寸法(3×4×40mm)に加工した。浸漬する溶液には2段蒸留水を用いた。SA/VはMCC1法²⁹⁾に従い、0.1cm²/mlとした。温度は250℃とし、オートクレーブ中で180日間浸漬した。N数は16とした。浸漬終了後に取り出した試料は、蒸留水で軽く洗浄してから各測定を行った。試験条件を表7に示す。

2) 外観観察及びSEM観察

写真1に取り出し後の外観写真、写真2にSEM写真を示す。

チタニアでは試験前後で変化は認められなかった。

炭化ケイ素では腐食後試料の表面に小孔が点在していた。

部分安定化ジルコニアでは組織全体に割れ、そり、曲がりが生じたものが多かった。また、割れの表面に5~10μm径の結晶が散在していた。この結晶を構成する元素をEDXにより定性したところ、アルミニウムと酸素であることがわかった。測定結果を図14に示す。そこでこの結晶はアルミナと考えられる。アルミナは部分安定化ジルコニアの焼結助剤であるので、粒界に沿って割れが生じたことも考えられる。

アルミナでは表面から粒界が溶解し、溶け残りの結晶が付着しているような状態であった。また、貼り付いた試料が1組あった。貼り付いた面の結晶は他の面より粒径が小さかった。

3) 表面粗さ

表面粗さとしてRmaxを測定した。アルミナと部分安定化ジルコニアでは、腐食試験後にRmaxが増大した。チタニアと炭化珪素ではあまり差がなかった。測定結果を表8-Aに示す。

4) 重量変化

部分安定化ジルコニアでは組織全体が崩壊しもとの形状をとどめていないものがあったため、重量の測定は行わなかった。他の材料はどれについてもばらつきが大きかった。またどの材料でも重量が増加した試験片があった。重量の測定結果とこれから求めた平均浸出率を表8-Bに示す。平均浸出率は $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{g/cm}^2/\text{d}$ 程度であった。重量のバラツキが生じた原因の1つには、試料の重なり合いが考えられる。

5) 4点曲げ強さ

腐食試験前の測定と同じくJIS R1604にしたがって4点曲げ強さを測定した。部分安定化ジルコニアについては測定が可能なもののみ評価を行った。測定結果を表8-Cに示す。また各材料についての測定値のワイブルプロットを図7に示す。試験前後の強度は、炭化珪素では差がなく、アルミナとチタニアでは低下した。部分安定化ジルコニアでは大幅に低下した。

以上の結果から各材料の腐食形態を検討した。

まず、どの材料も均一な全面腐食が生じたものとして、腐食による減肉厚を算出した。これを用いて腐食後試料の4点曲げ強さの測定値を補正した結果を表9に示す。この補正によって、強さが初期の値に戻るなら試験片には全面腐食が生じたと考えてよい。なお部分安定化ジルコニアでは、組織の崩壊で強度が低下したことが明らかであり、この評価は行わなかった。この結果、アルミナ・チタニアの腐食後強度は肉厚減少分の補正では初期強さに戻らず、炭化ケイ素ではもともと強度の変化がなかったが、補正後も大きな変化は認められなかった。

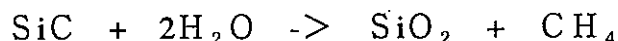
補正後の強度が初期強度より弱かったアルミナとチタニアでは、局所的な腐食が生じたものと考えられる。特にアルミナでは写真観察からも粒界が選択的に腐食・溶解した様子がうかがえた。ただしチタニアについては、写真等からは初期に比べて特に変化は認められず、材質の信頼性を含めて更に検討が必要である。炭化ケイ素は写真では局所的な小孔が認められたが、表面粗さや強度には影響がなく、また断面写真でも大きな局部腐食は見られなかった。ただし、吉尾ら¹²⁾により炭化ケイ素は局部腐食を生じることが確認されている。

ファインセラミックスの水溶液中での腐食に関する研究は、近年増加しており、特に自動車用部品等への使用が行われている窒化ケイ素セラミックスをはじめとする非酸化物系セラミックスや、応力による相変態を利用した高強度/高靱性材料であるジルコニアセラミックスについては、まとまった研究がある。

今回の試験でも用いた部分安定化ジルコニアについては、佐藤^{23) 24)}、吉村²⁵⁾らにより、水共存下では200℃付近で相変態が生じ、今回の試験で見られたのと同様の組織の崩壊が生じることが示されている。その原因には^{23) 24) 25)}、イットリウムの溶出、表面

への水の吸着によるエネルギー準位の逆転、試験片加工時の残留応力²³⁾による応力腐食割れの促進、何らかの応力の蓄積による自発的な相変態等が考えられている。

また非酸化物系セラミックスである炭化ケイ素について、500℃以上では水との接触面でSiCの酸化反応すなわち、



が生じ、生成したSiO₂が表面被膜となることが示されている^{24) 26)}。このように酸化で生じたSiO₂が表面被膜となる現象はSiを含む非酸化物系セラミックスについて大気中でも確認されている²⁶⁾。

6.2 腐食の影響

溶液中では、セラミック材料は一般に結晶粒界のガラス相から溶解・腐食する^{7, 8, 12)}。ガラス相が比較的多く均一に分布している材料では、腐食は均一に進行する。この場合腐食試験後に観測される強度の低下は、肉厚の減少が原因である。このような腐食の仕方をするセラミック材料の1つには磁器材料がある¹⁷⁾。ガラス相が少ない材料では、腐食が局部的に進行する。この場合は局部的に生じた腐食部への応力集中により強度が低下する。今回の研究で用いたアルミナはこの部類である⁵⁾。

全面腐食的な腐食形態を示す材料では、腐食による重量減少速度から求められる肉厚減少速度を基にして、部材に腐食代を与えれば寿命を保証できる。

局部腐食的な腐食形態を示す材料では、引張り応力が加わった環境で局部腐食が発生すれば、その部分には応力集中が生じ、SCGが発生する可能性がある。例えばアルミナでは、今回測定した破壊靱性値を用いると、1000年後の破壊確率を1/40000にする応力の約1/2である40MPaの引張り応力でも50μm程度のクラックでSCGが発生する。したがって局部腐食が発生する材料では、局部腐食の発生とともにSCGが発生すると考えられる。この場合、局部腐食の進展速度はSCGによるクラック成長に内包されるので、局部腐食進展速度を特に測定・評価する必要はなく、使用環境中でのSCGパラメータを測定すれば良い。ただし0.1K_{Ic}に近い条件での成長速度について、SCGと局部腐食との両方の効果により予想よりクラック成長速度が速くなることも考えられる。そこでこのような条件下でのn値を測定する必要がある。しかし、SCGが発生しない条件でもクラックが成長する可能性がある。

強度の低下が肉厚の減少に求められる材料の寿命評価は、既存の方法で対応できると考えられる。しかし、局部腐食が生じる場合は、SCGなしでクラックが成長することが考えられ、既存の方法では対応できない。また、部分安定化ジルコニアのように、環境により組織自体の変化が生じる材料は、使用環境に十分な配慮が必要である。

7. 課題

1) 体積効果の評価

今回の評価では体積効果を評価していない。有限要素法を用いた方法が既に行われており^{15),16)}、オーバーパックの設計に対しても同じ手法が適用可能と思われるので、設計を進める際には評価を行う必要がある。

単純にオーバーパックの体積を用いて評価すると次のようになる。円筒形のオーバーパックを考え、寸法を内径500mm、内高さ1200mm、肉厚140mmとすると体積は $4.72 \times 10^8 \text{ mm}^3$ である。試験片の体積は $4.8 \times 10^2 \text{ mm}^3$ であるから

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{use}} &= \left(\frac{4.8 \times 10^2}{4.72 \times 10^8} \right)^{\frac{1}{16.45}} \sigma_{\text{test}} \\ &= 0.43 \sigma_{\text{test}}\end{aligned}$$

となり、強度は半分以下程度である。実際に引っ張り応力が生じる体積はこれよりはるかに小さいので、これは最も厳しい値と考えられる。

2) SCG パラメータと破壊靱性値の信頼性

破壊靱性値はJIS R1607 にSEPB法が規定されたが、プレクラックの導入や測定時の亀裂成長が十分に制御できず、今回は測定できなかった材質があった。また精度も十分ではなかった。これは測定法自体の問題とも考えられ、寿命評価上重要なパラメータであることから、今後の進歩が望まれる。

SCG パラメータについては、試験の簡便さから間接的な測定法を採用したが、今回は負荷速度の制御が狭い範囲に限られたため精度が十分とは言えない。負荷速度を更に広い範囲に設定した試験を行う必要がある。また使用環境を模擬した環境、あるいは十分安全側の評価結果が得られる環境での試験が必要である。寿命評価結果はSCGパラメータの値に大きく依存するので、その精度が非常に重要である。信頼性の高い評価を行うには、直接的な測定の併用も必要であろう。

3) 局部腐食の扱い方

SCGが局部腐食を起点として発生/成長する可能性があり、低応力下ではSCGと局部腐食の相乗効果でクラックの進展がSCGのみや局部腐食のみの場合より速くなる可能性がある。またピンホール的な腐食による貫通のような、部材の破壊に結び付かないような腐食現象も全く否定はできない。材料の腐食形態と破壊への寄与についてはまだ不明な点があるので、応力を含めて使用環境に近い状態での試験・検討が必要である。

8.まとめ

これまで、セラミックス材料であるアルミナ、部分安定化ジルコニア、炭化ケイ素、チタニアについてオーバーパック候補材としての検討を行ってきた。今回は特に寿命評価法について検討した。

まず、セラミックス構造材の寿命評価手法として現在用いられている方法をまとめた。次に、主な破壊機構と考えられる遅れ破壊について、評価に必要なパラメータを大気下で取得し、各材料についてSPT線図を作成した。セラミック材料は引張り応力に最も弱いことから、これを用いてオーバーパックの1000年後の破壊確率を1/40000以下にする引張り応力を求めた。値は、アルミナ、部分安定化ジルコニア、チタニアについてそれぞれ79.4, 241.3, 8.0 MPaであった。なお炭化ケイ素では必要な値が得られず、評価が行えなかった。

評価した内容を基に、水環境下での評価を行う際の問題点を検討した。寿命評価結果は材料の初期強度、破壊靱性値、SCGパラメータ n 値に大きく依存するが、文献より初期強度と破壊靱性値は環境への依存性が大きいことから、使用する環境化での値を取得する必要がある。 n 値は環境への依存性が小さく、今回のように大気下で求めた値を用いても良いと思われる。また破壊靱性値の測定値は精度が悪く、測定法に検討が必要となった。

水環境下では材料の腐食が予測されることから、腐食が寿命評価に与える影響を評価するため、腐食試験を行った。その結果、アルミナでは局部腐食が生じることが確認された。チタニア、炭化ケイ素では明瞭ではなかった。部分安定化ジルコニアでは組織の崩壊が見られた。これらの結果は文献から得られた知見とほぼ一致した。部分安定化ジルコニアについては今回のような腐食が、使用環境下で生じないことを確認する必要がある。アルミナで発生が確認された局部腐食では、腐食部への応力集中によりSCGが生じやすくなる。低応力下でのSCGと局部腐食との複合効果、また、SCGなしでの局部腐食の成長について検討する必要があると考えられる。

記号の説明

- σ : 負荷応力
 S_1 : 1つのリンクの生存率
 S_n : n 個のリンクからなる鎖の生存確率
 σ_t : 部材に破壊が生じる応力のしきい値
 σ_0 : 材料の特性強さ
 m : ワイブル係数
 R_1 : 1個のリンクの破壊の危険率
 R_n : n 個のリンクからなる鎖の破壊の危険率
 R : 部材の破壊の危険率
 S : 部材の生存率
 σ_r : 部材に生じる最大応力
 V_e : 有効体積
 $V_e(tp)$: 試験片の有効体積
 $V_e(comp)$: 部材の有効体積
 F : 部材の破壊率 [$F = 1 - S$]
 Γ : ガンマ関数
 w : 試験片で測定される最大強さ
 μ : 実測強度の平均値
 K_1 : 応力拡大係数
 K_{1i} : 初期の応力拡大係数
 K_{1c} : 臨界応力拡大係数 (破壊靱性値)
 Y : クラックの形状係数 (脆性材料の場合はおおよそ $\sqrt{\pi}$)
 a : クラック長さ
 V : クラック成長速度
 $A(B), n$: SCGパラメータ
 σ_s : 負荷応力
 σ_i : 即時破壊強さ
 $\sigma(t)$: 経時的に変化する応力
 σ_c : 経時的に変化する応力としての破壊時の応力
 σ_1 : 1秒破壊強度 (部材が1秒後に破壊する応力値)
 t_ϵ : 定負荷速度試験での破壊時間
 σ_f : 定負荷速度試験での破壊時の応力
 t_f : 一定応力下での部材の寿命、 σ_f を当初より一定値として与えた場合の部材の寿命
 $V_e(4pb)$: 4点曲げ強さ試験での有効体積
 b : 4点曲げ試験片の幅

- h : 4点曲げ試験片の厚さの半分
- L1 : 下支点とそれに近接する上支点との距離
- L2 : 上支点間距離
- σ_{4pb} : 4点曲げ強さ
- Ve(ten) : 引張り試験での有効体積
- σ_{ten} : 引張り強さ
- σ : 応力負荷速度
- η : 尺度母数 $[1/\mu * \Gamma(1+1/m) = 1/\eta]$
- t test : 試験での破壊時間
- σ_{test} : 試験での負荷応力
- t use : 使用条件での破壊時間
- σ_{use} : 使用条件での負荷応力

参考文献

- 1.西田俊彦、安田榮一 編著、セラミックスの力学的特性評価、日刊工業新聞社 (1986)
- 2.松尾陽太郎 編訳、JME材料科学「セラミックスの寿命と破壊 -ワイブル統計の利用-」内田老鶴圃 (1989)
- 3.Chin-Kuang Jack Lin, Darral F.Socie, J.Am.Soc.74[7]1511-1581(1991)
- 4.H.C.Chandan, R.C.Bradt, G.E.Rindone, J.Am.Ceram.Soc.,61[5-6]207-210(1978)
- 5.宮原健志、力石哲也、木戸光夫、上野学「材料」vol.40, No.460, 1049-1055(1991)
- 6.北條浩、猿木勝司、山田明「材料」vol.41, No.460, 61-67(1991)
- 7.小野昇一、結城夏美、熊谷幹郎、帆足興次「材料と環境」40,533-539(1991)
- 8.小野昇一、熊谷幹郎、帆足興次「材料と環境」40,315-322(1991)
- 9.J.E.Ritter,JR., J.A.Meisel, J.Am.Ceram.Soc.59,[11-12]478-481(1976)
- 10.Dawn F.Jacobs, J.E.Ritter,JR., J.Am.Ceram.Soc.59,[11-12]481-487(1976)
- 11.S.M.Weiderhorn,E.R.Fuller,JR.,J.Mandel,A.G.Evans,J.Am.Ceram.Soc.,59[9-10]403-411 (1976)
- 12.吉尾哲夫、小田耕作、「材料と環境」、40,96-102(1991)
- 13.B.J.Pletka,S.M.Wiederhorn, J. of Mat.Sci.,17,1247-1268(1982)
- 14.S.M.Weiderhorn,E.R.Fuller,JR.,R.Thomson, Metal Sci., 14,450-458(1980)
- 15.T.Teshima, Y.Karita, K.Katsumoto, H.Ishikawa, N.Sasaki, MRS Proc., Sci.Basis Nucl.Waste Manage.XIII,Vol.176,541-548(1989)
- 16.M.Matui, T.Soma, Y.Ishida, I.Oda, SAE Technical Paper Series, 860443(1986)

- 17.小畑、桜本、岩田、刈田、日本原子力学会「1990年秋の大会」予稿集、M8 (1990)
- 18.S.M.Weiderhorn, H.Johnson, A.M.Diness, A.H.Heuer, J.Am.Ceram.Soc.,57,336-34, (1974)
- 19.S.W.Freiman, J.Am.Ceram.Soc.,57,350-353(1974)
- 20.S.M.Wiederhorn, L.H.Bolz, J.Am.Ceram.Soc.,53,543-548(1970)
- 21.S.M.Wiederhorn, J.Am.Ceram.Soc.,50,407-414(1967)
- 22.岡田明 他、日本セラミックス協会学術論文誌、99,[12],1260-1264(1991)
- 23.佐藤次雄、島田昌彦、セラミックス、25,[8],713- (1990)
- 24.T.Sato, M.Shimada, J.Am.Ceram.Soc.,68[6]356-59(1985)
- 25.D.Johnson-Walls, A.G.Evans, D.B.Marshall, M.H.James, J.Am.Ceram.Soc.,69,44- , (1986)
- 26.吉村昌弘、金属、2月号、52-59(1992)
- 27.地層処分開発の現状（平成元年度）動力炉・核燃料開発事業団、PNC TN1410 91-009(1991)
- 28.（社）腐食防食協会監修、装置材料の寿命予測（II）分科会開発、「パソコンによる極値統計法を用いた装置材料の寿命予測システム EVAN (Extreme Value Analysis for Life Prediction of Plant Materials)」丸善株式会社、住金システム株式会社 (1989)
- 29.MCC/PNL Nuclear Waste Materials Handbook, DOE/TIC-11400

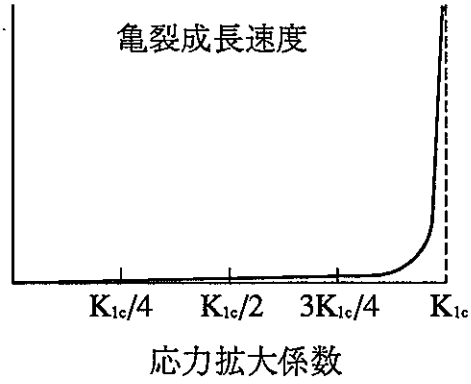


図1. 応力拡大係数と亀裂成長速度との関係²⁾

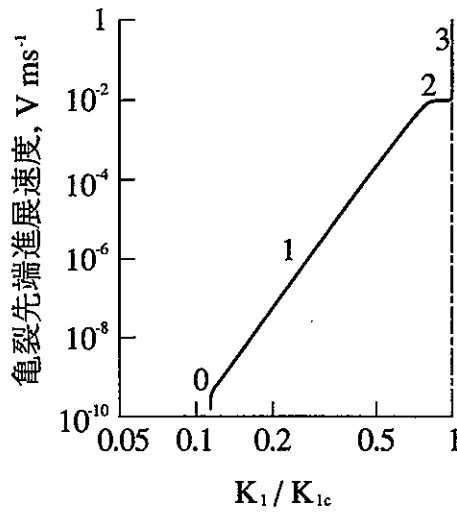


図2. 応力拡大係数と亀裂成長速度との関係²⁾ (対数軸)

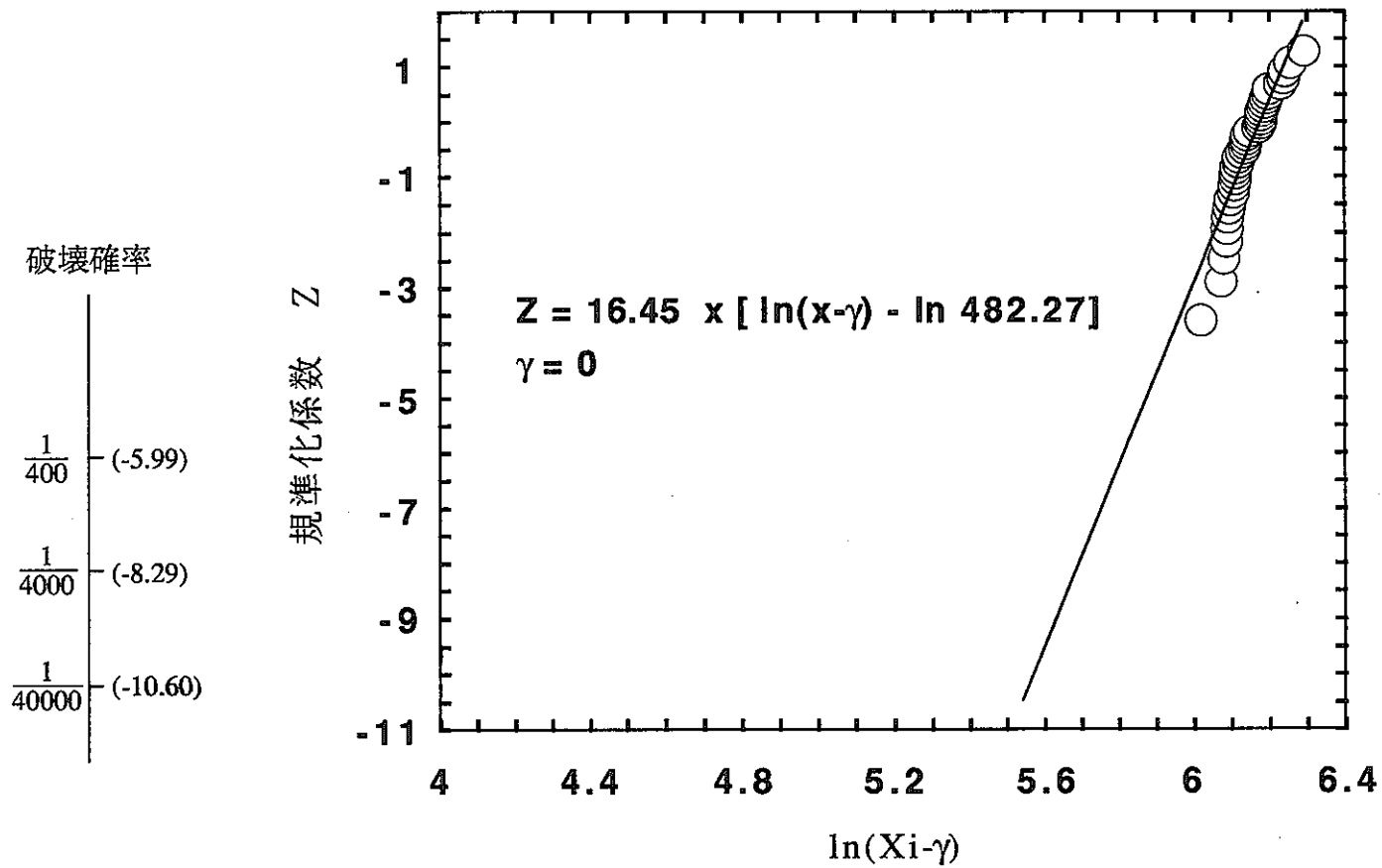


図 3. 1 秒強さのワイブルプロット例 (アルミナ)

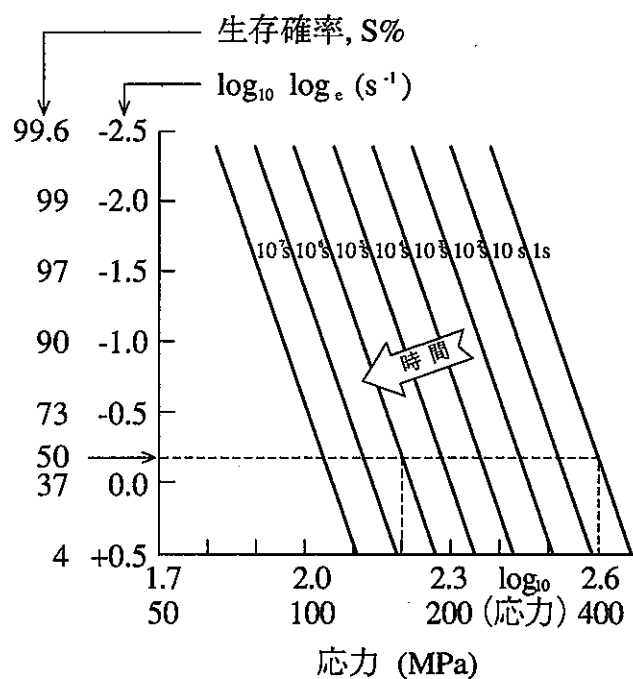


図4. 10^x秒後のワイブルプロット (SPT線図)²⁾

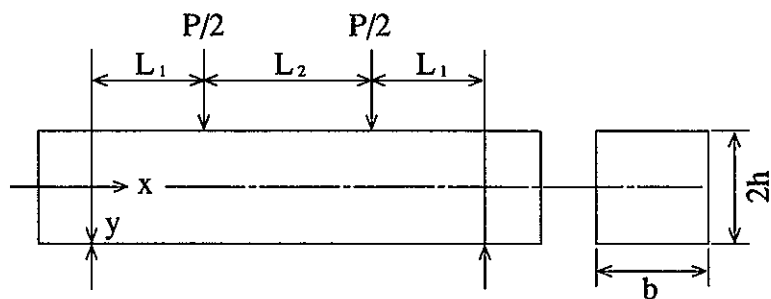


図5. 4点曲げ試験片の寸法¹⁾

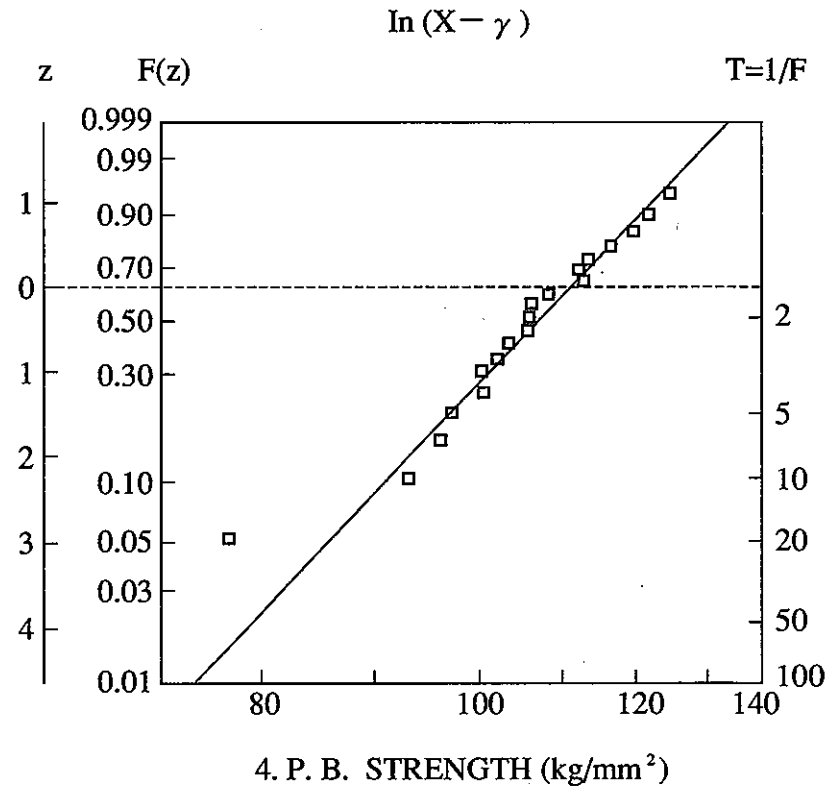
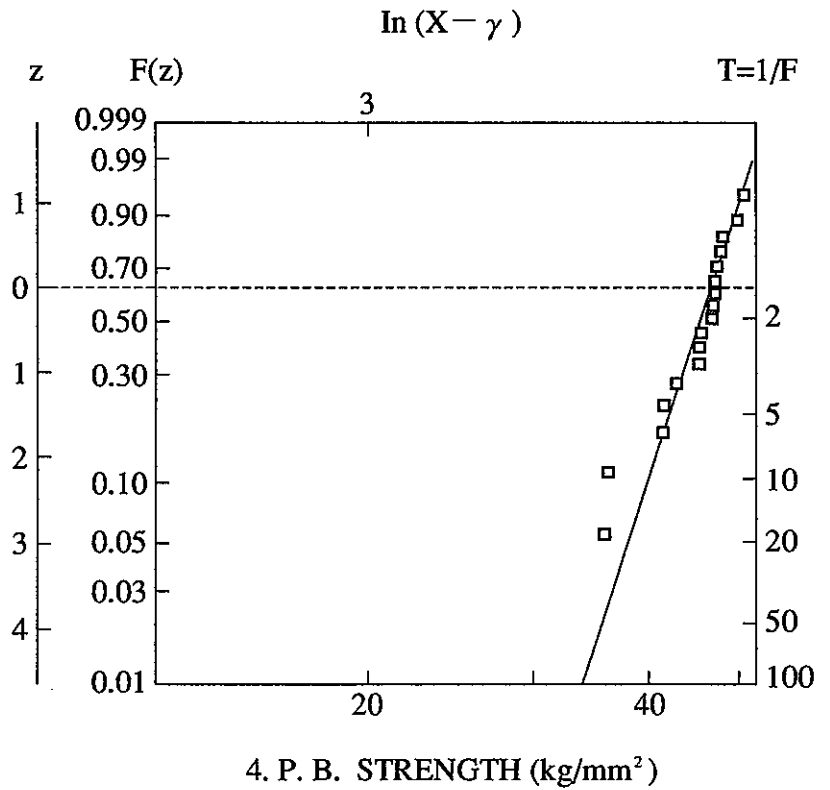
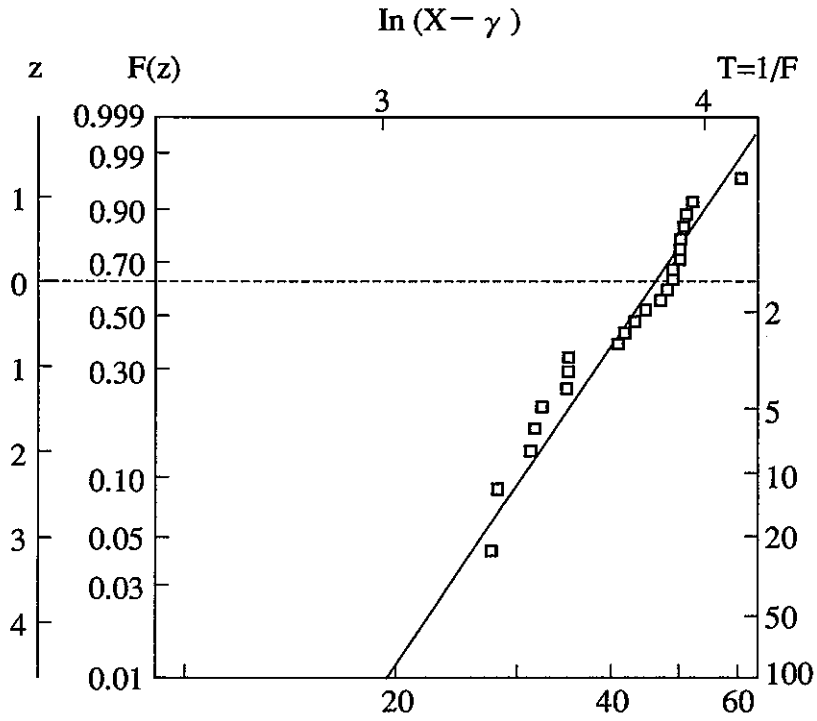
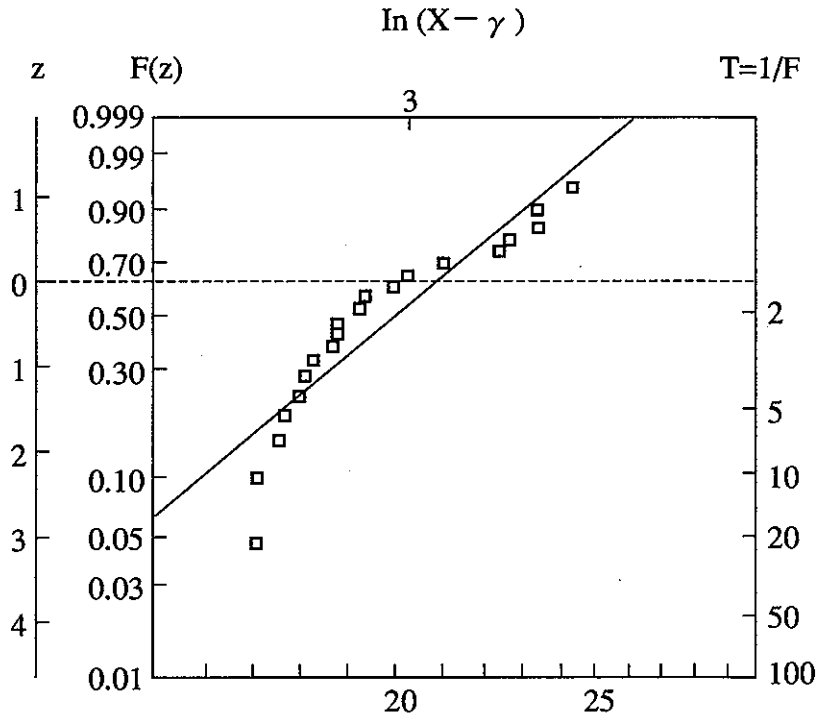


図6. 腐食前の4点曲げ強さのワイブルプロット

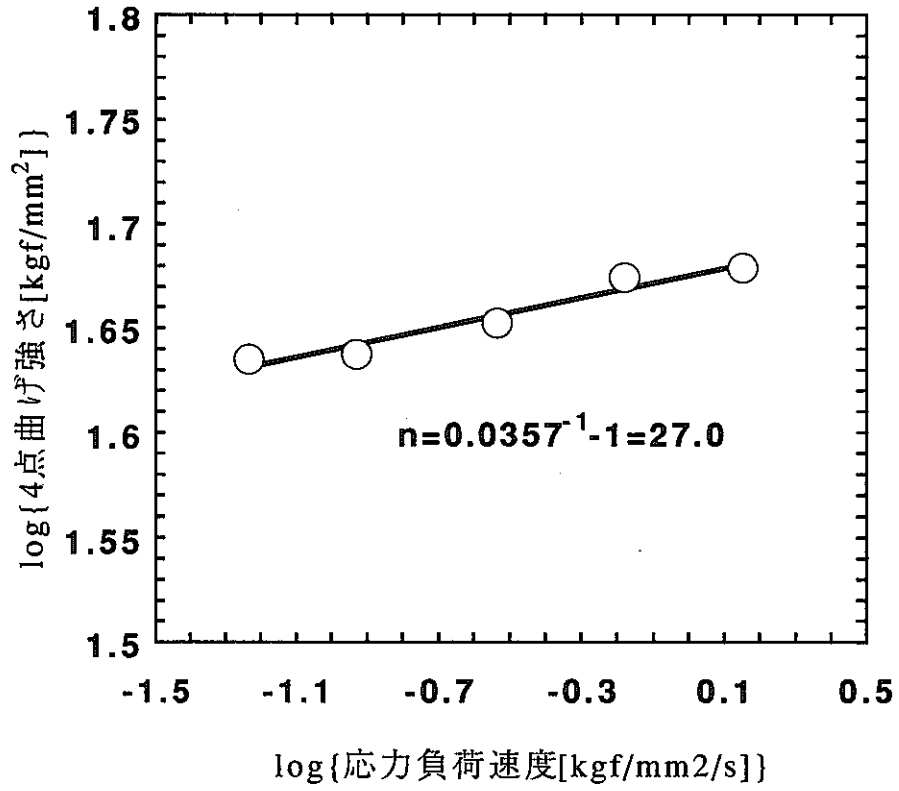


C.炭化ケイ素

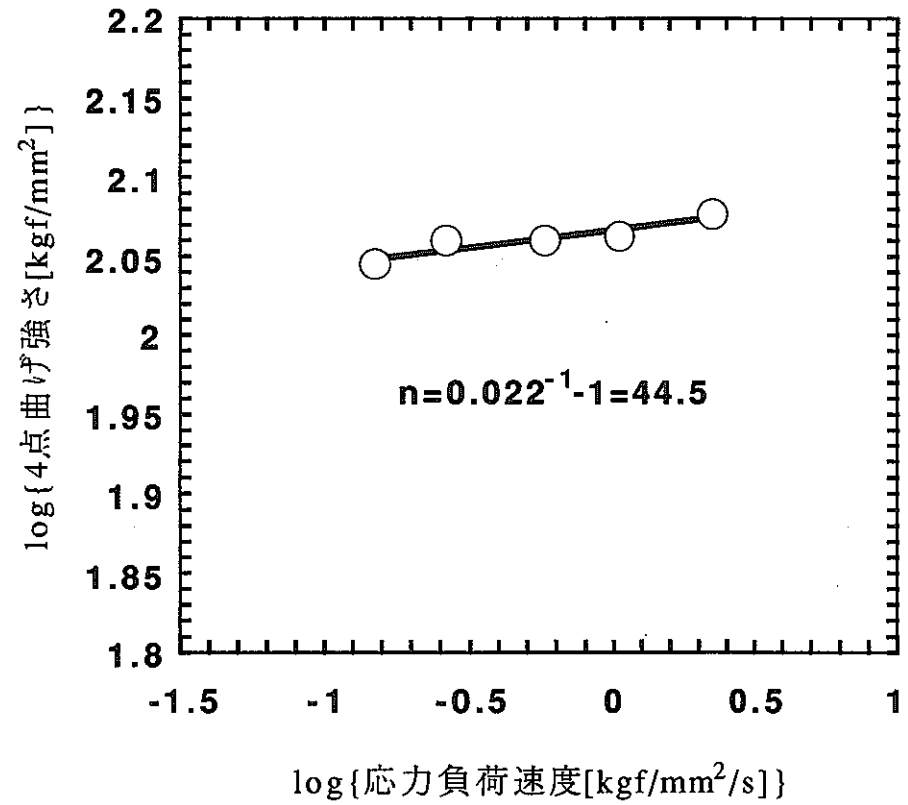


D.チタニア

図6. 腐食前の4点曲げ強さのワイブルプロット (続き)

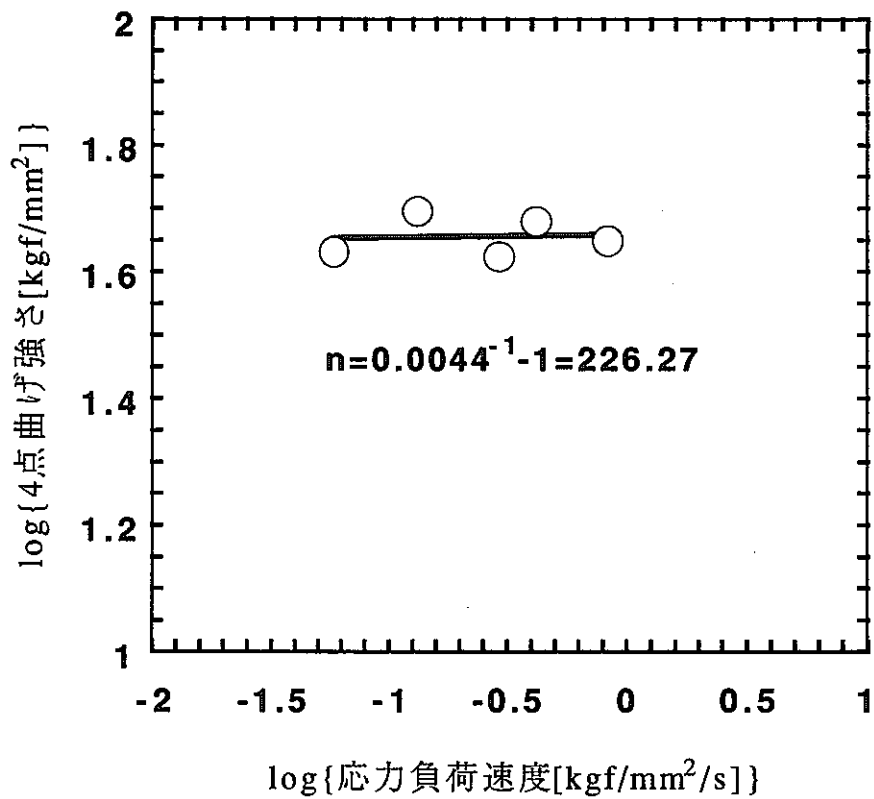


A. アルミナ

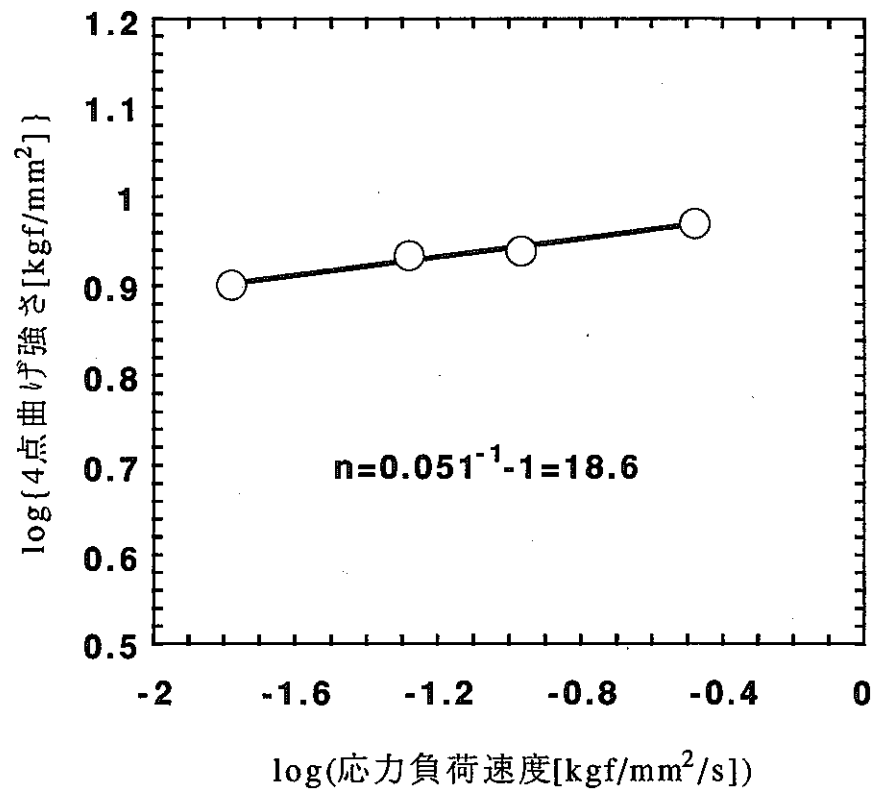


B. 部分安定化ジルコニア

図7. log σ - log σf プロット (定負荷速度試験結果)

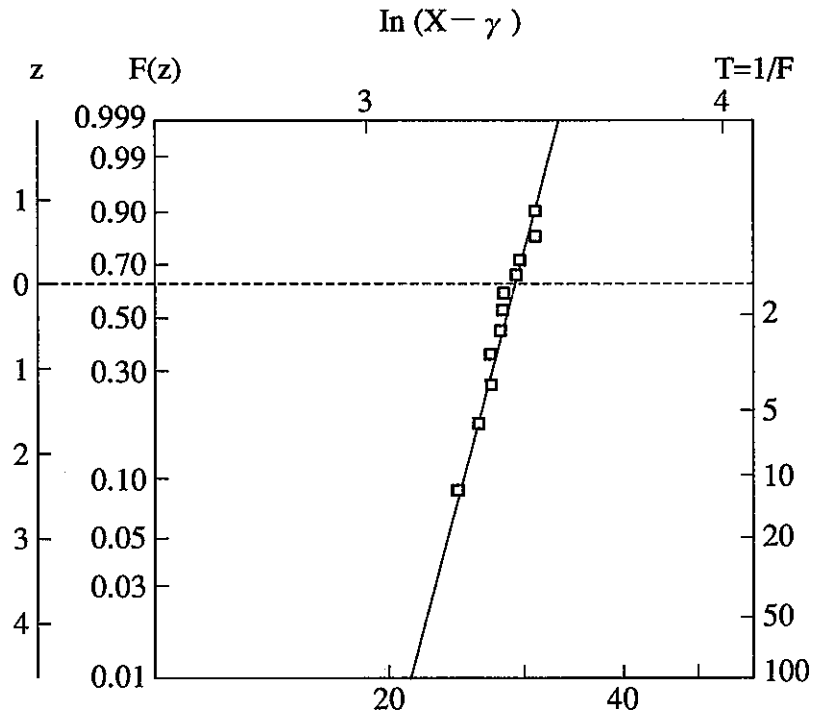


C.炭化ケイ素



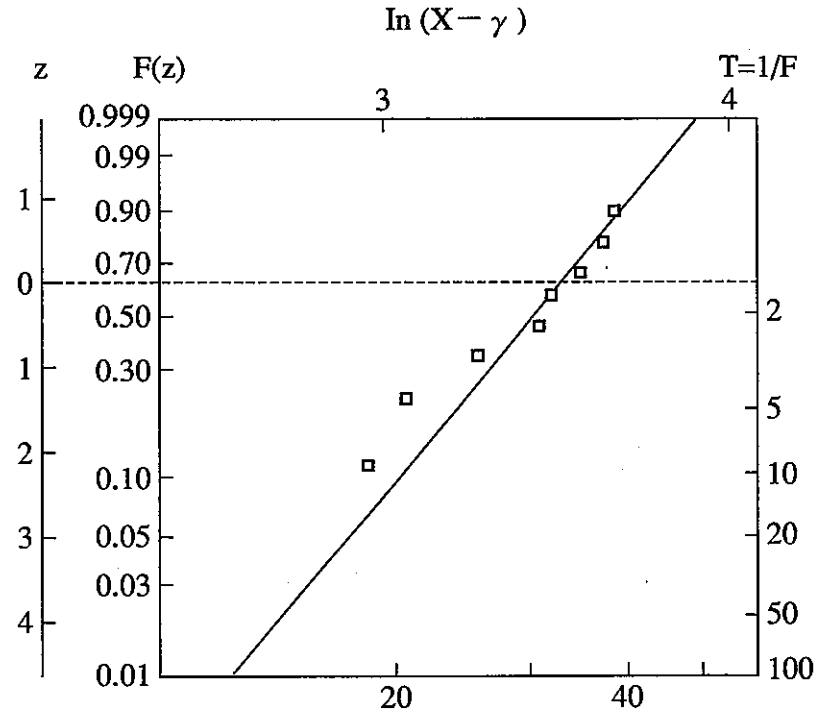
D.チタニア

図7. log σ - log σf プロット (定負荷速度試験結果) (続き)



4. P. B. STRENGTH (kg/mm²)

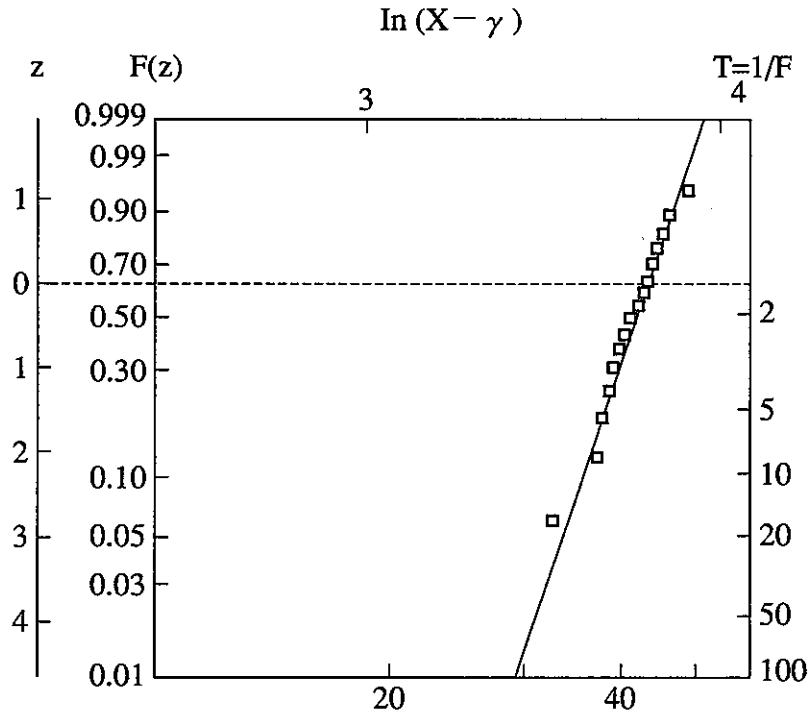
A. アルミナ



4. P. B. STRENGTH (kg/mm²)

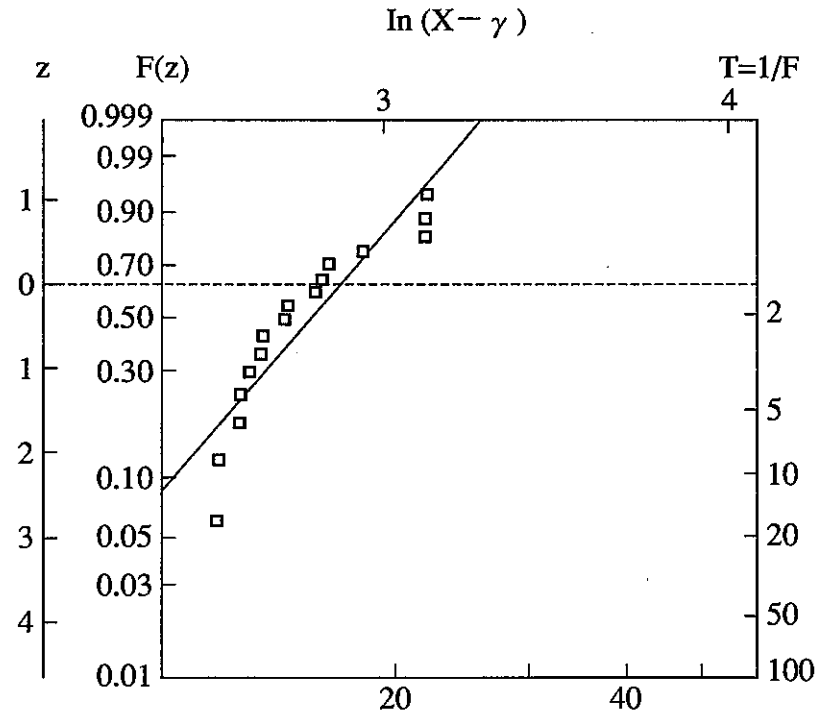
B. 部分安定化ジルコニア

図8. 腐食後試験片の4点曲げ強さのワイブルプロット



4. P. B. STRENGTH (kg/mm²)

C.炭化ケイ素



4. P. B. STRENGTH (kg/mm²)

D.チタニア

図8. 腐食後試験片の4点曲げ強さのワイブルプロット (続き)

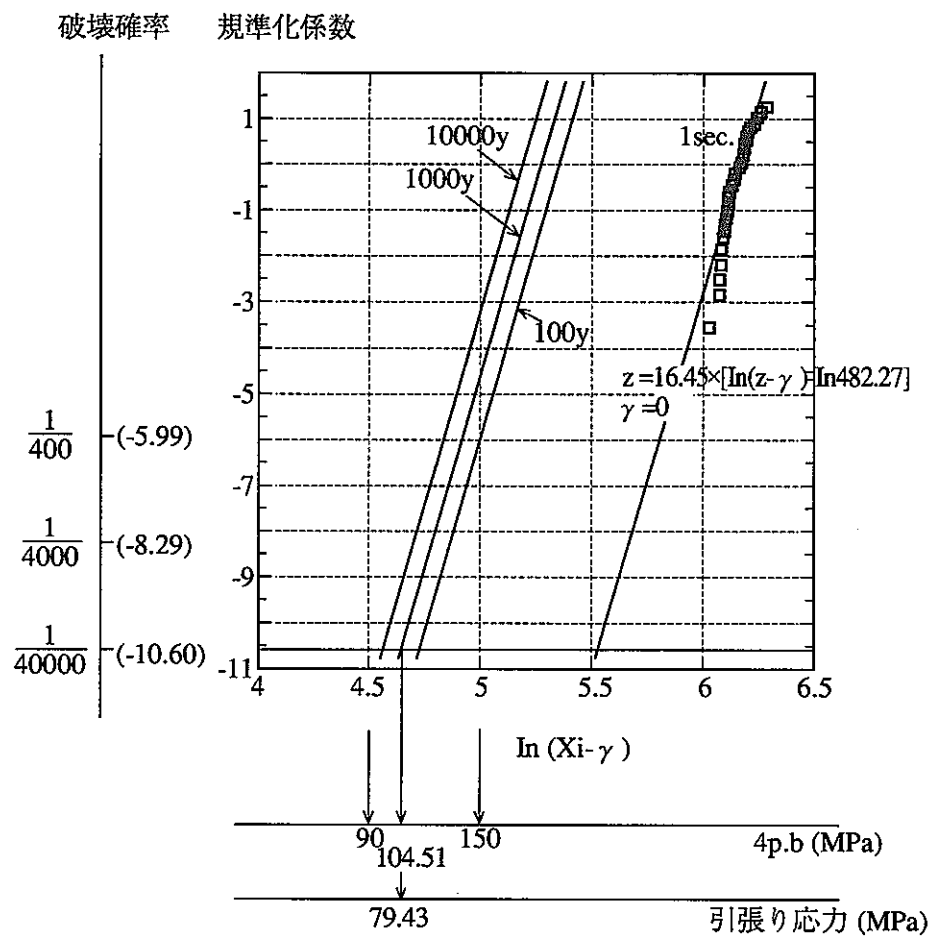


図9-A. アルミナのSPT線図

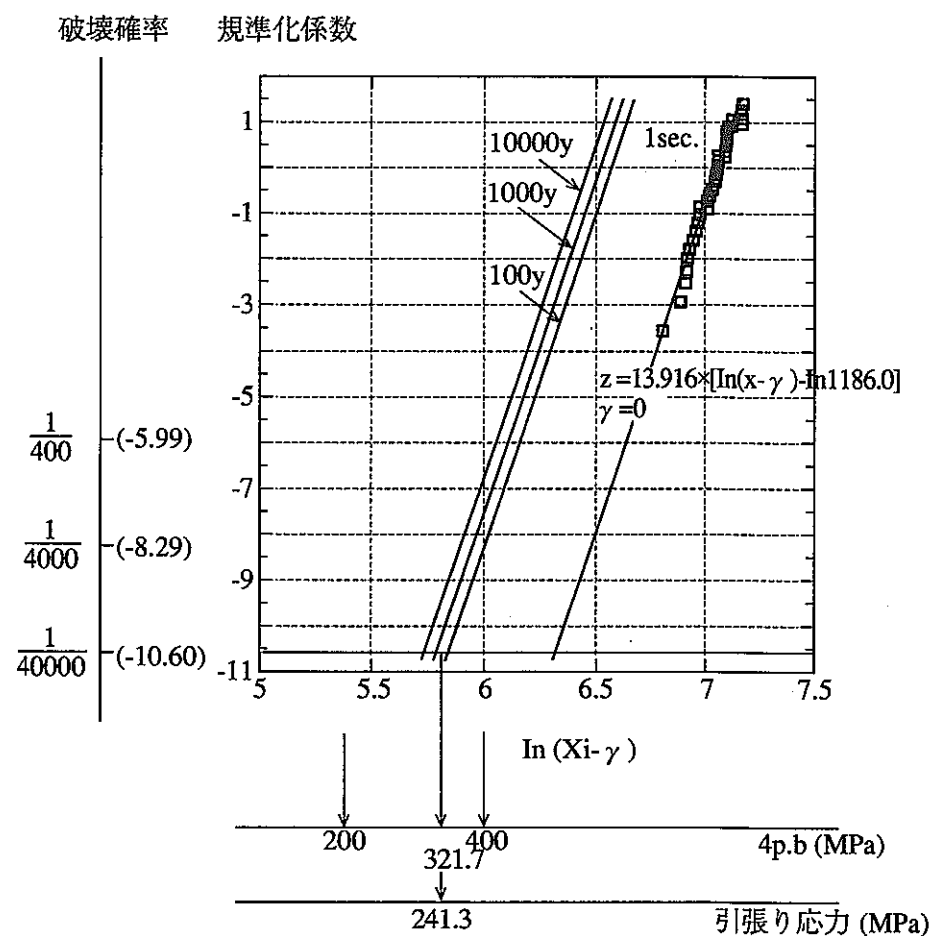


図9-B. 部分安定化ジルコニアのSPT線図

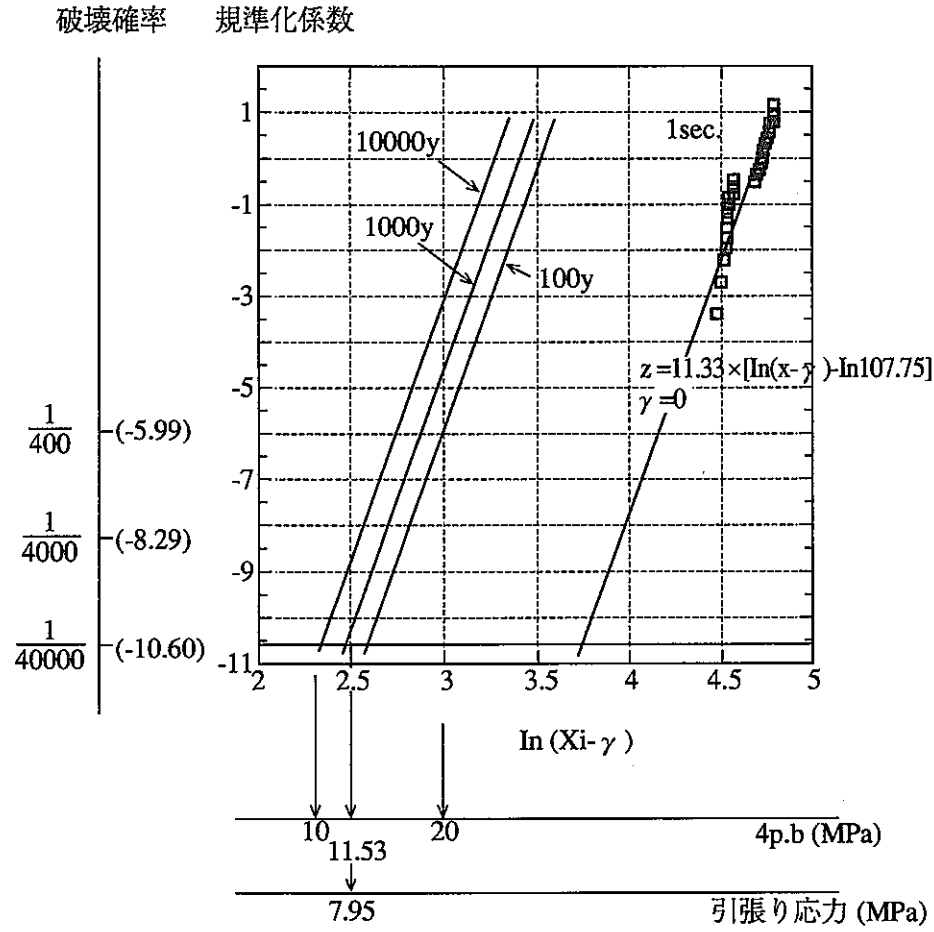


図9-C. チタニアのSPT線図

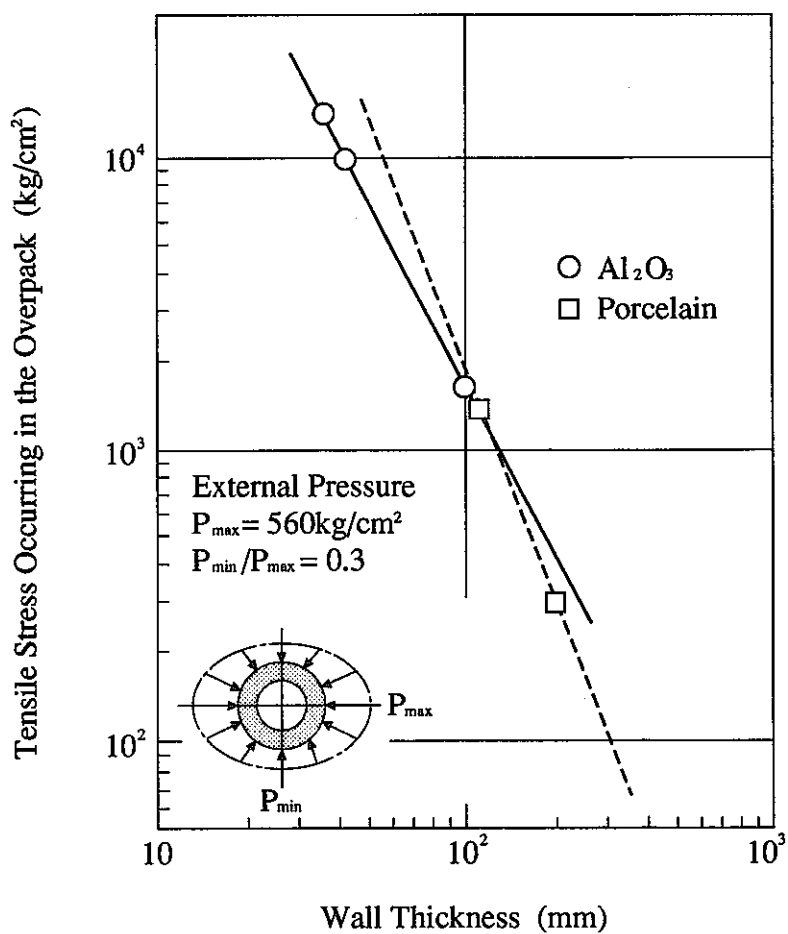
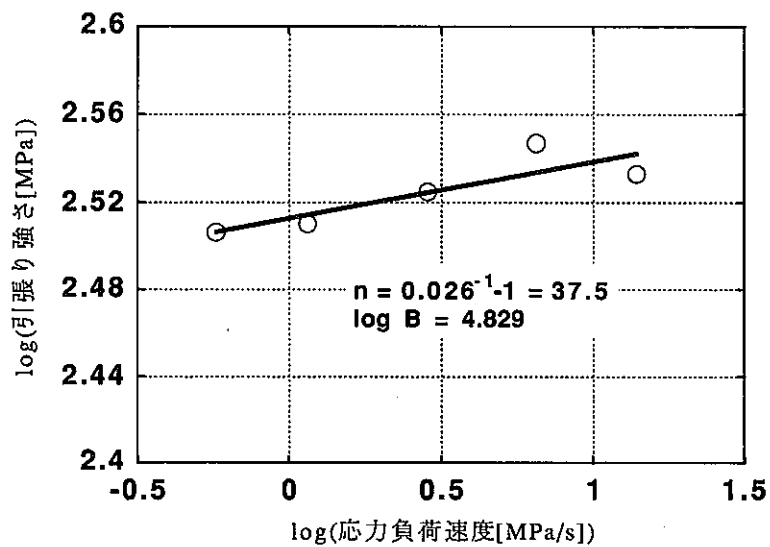
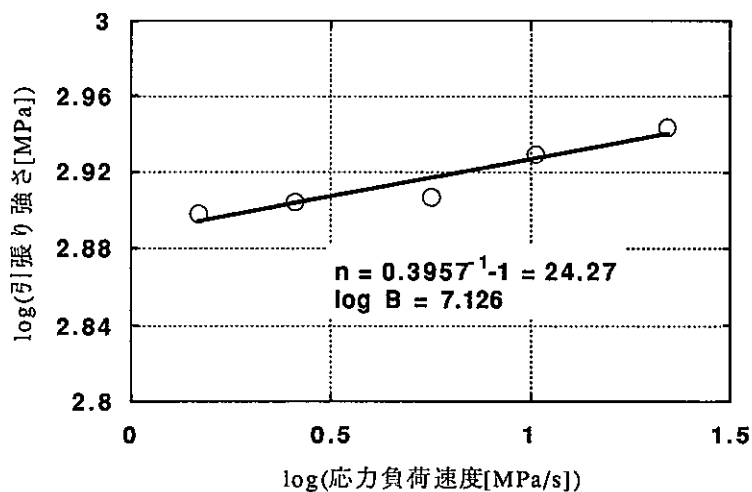


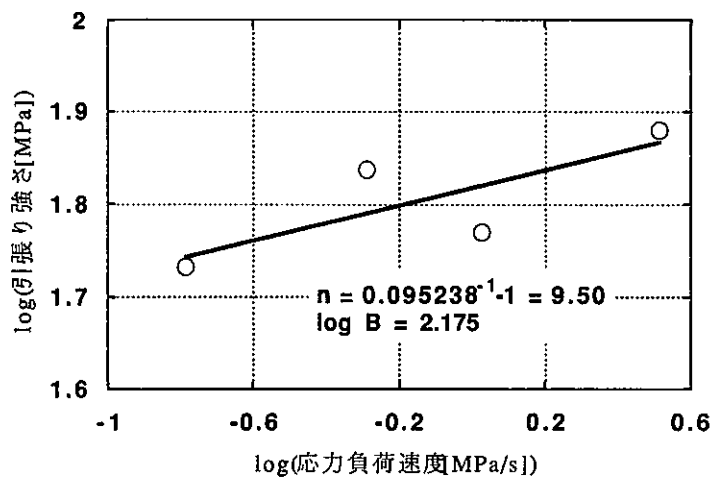
図 10. アルミナ製オーバーパックスの応力解析図¹⁵⁾
 [肉厚と発生する最大引張り応力との関係]



A. アルミナ



B. 部分安定化ジルコニア



C. チタニア

図 1 1. 引張り強さの $\log \sigma - \log \dot{\sigma}$ プロット

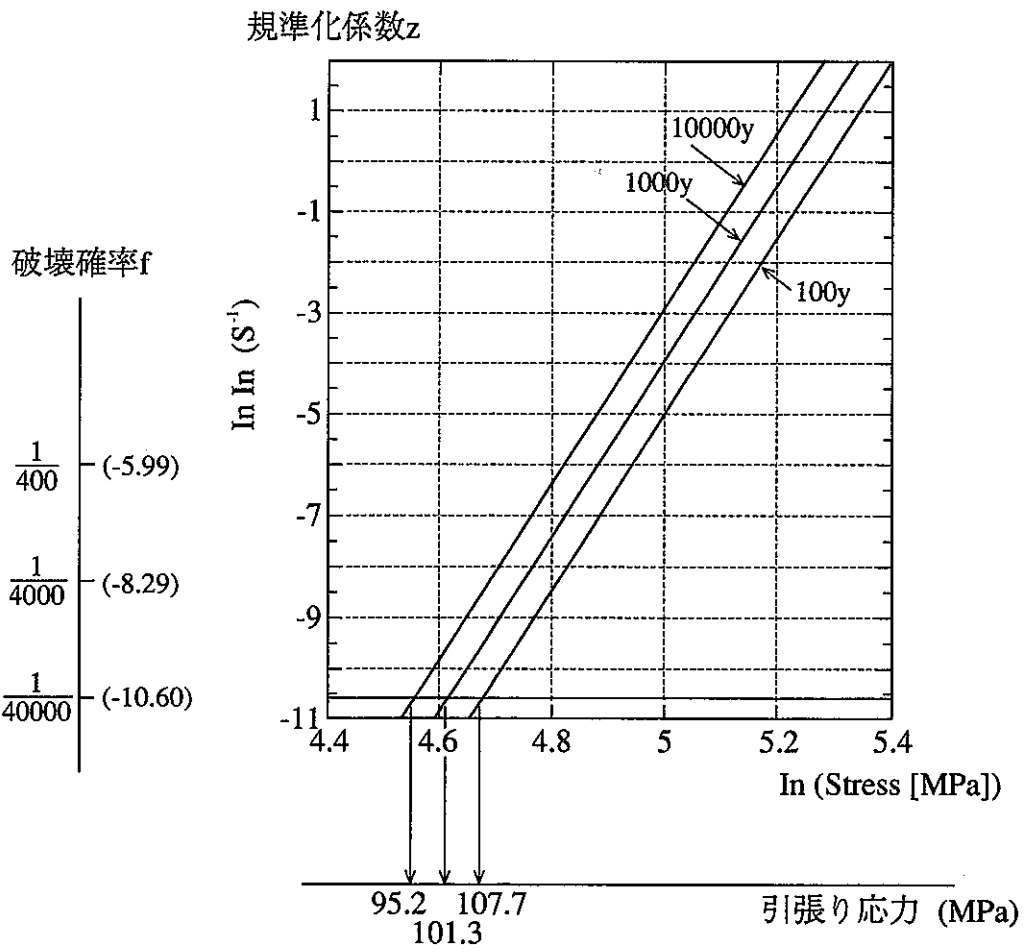


図12-A. 式(8)によるアルミナのSPT線図

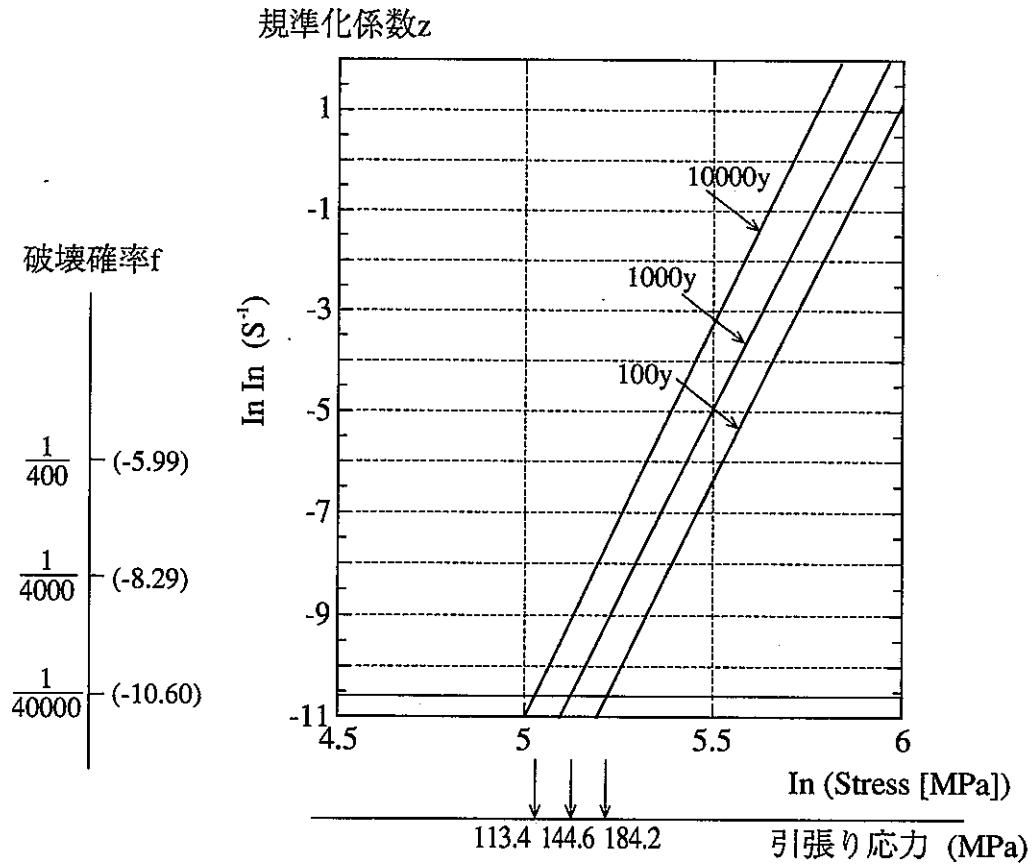


図 1 2 - B. 式 (8) による部分安定化ジルコニアのSPT線図

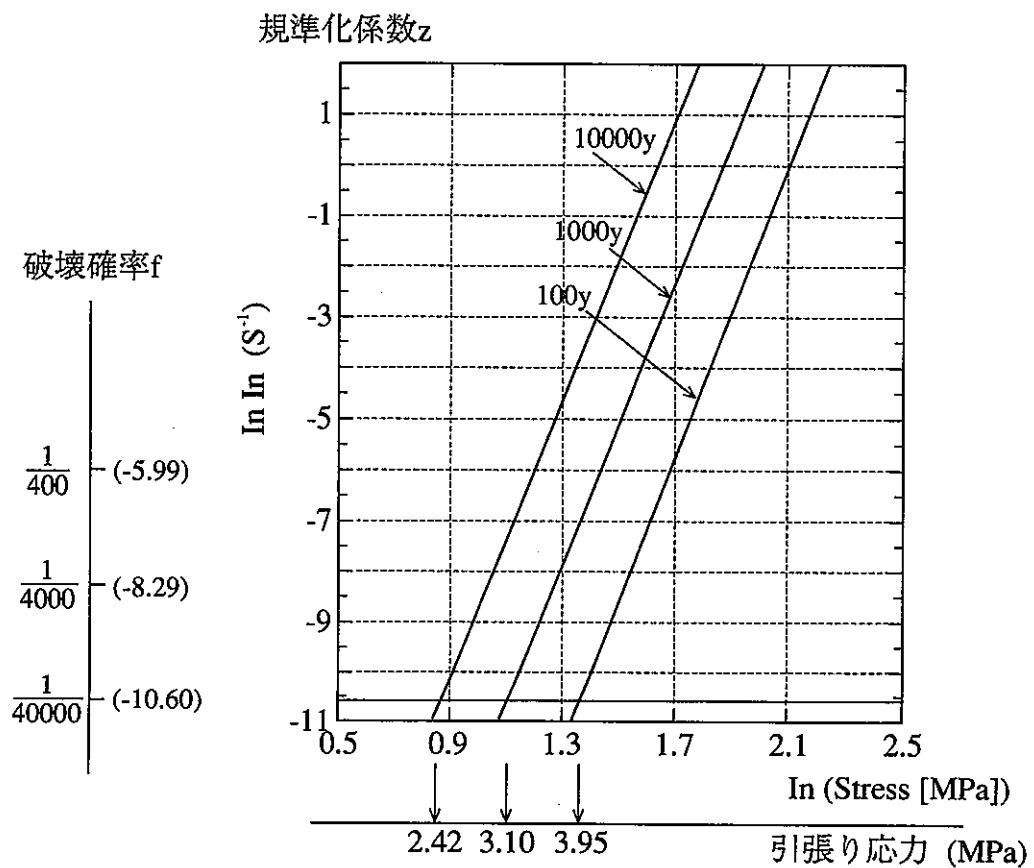
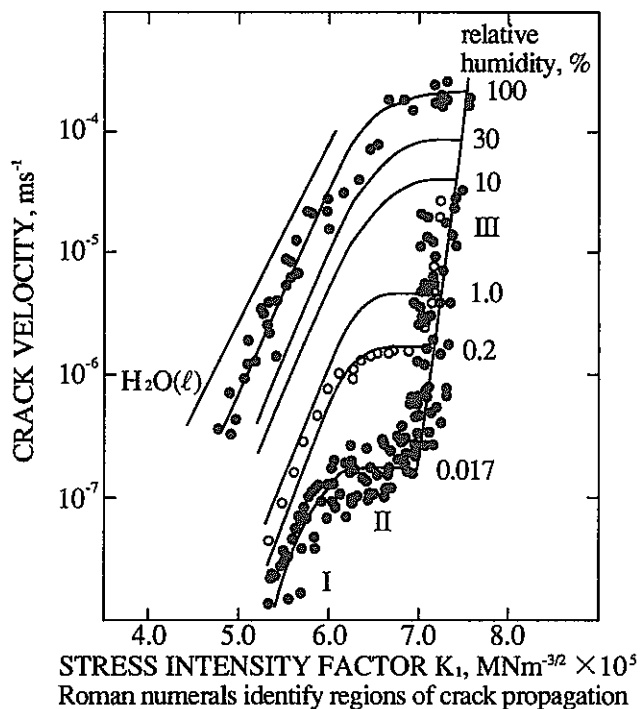
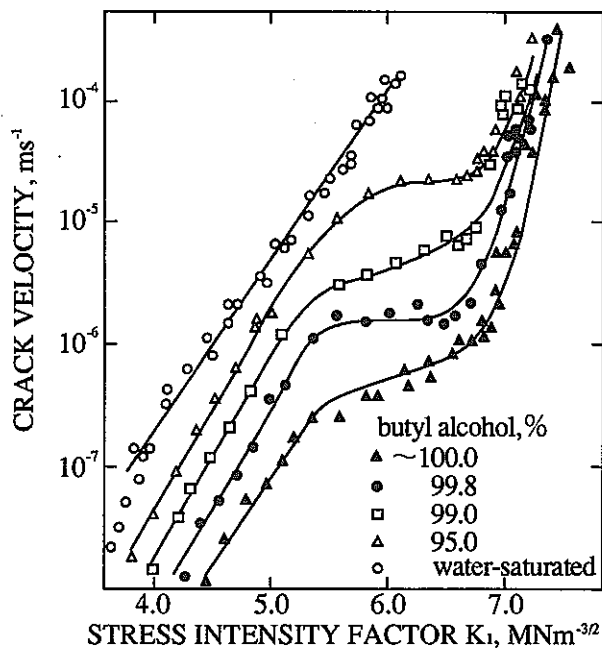


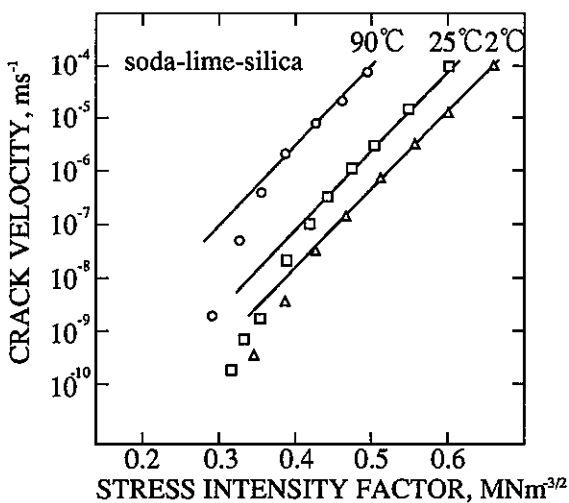
図 1 2 - C. 式 (8) によるチタニアのSPT線図



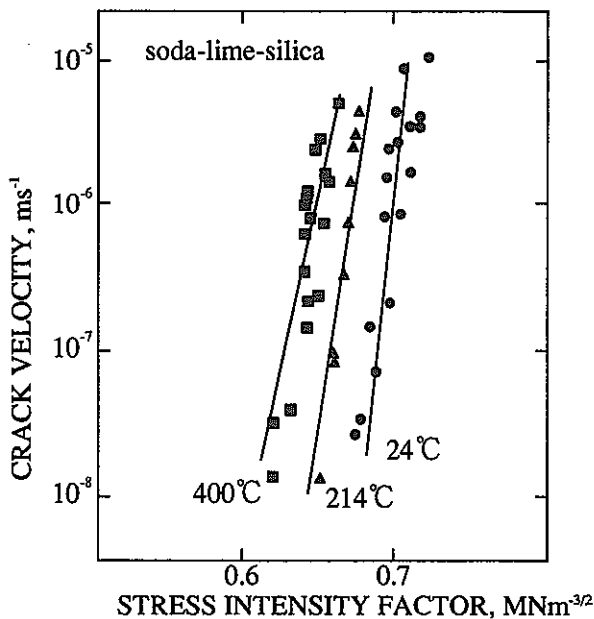
a) ソーダ石灰ガラスの亀裂成長速度の応力拡大係数依存性への湿度の影響 (N₂ガス中)²¹⁾ (N₂ガス中)



b) ソーダ石灰ガラスのブチルアルコール中での亀裂進展特性へのアルコール中水含有量の影響¹⁴⁾

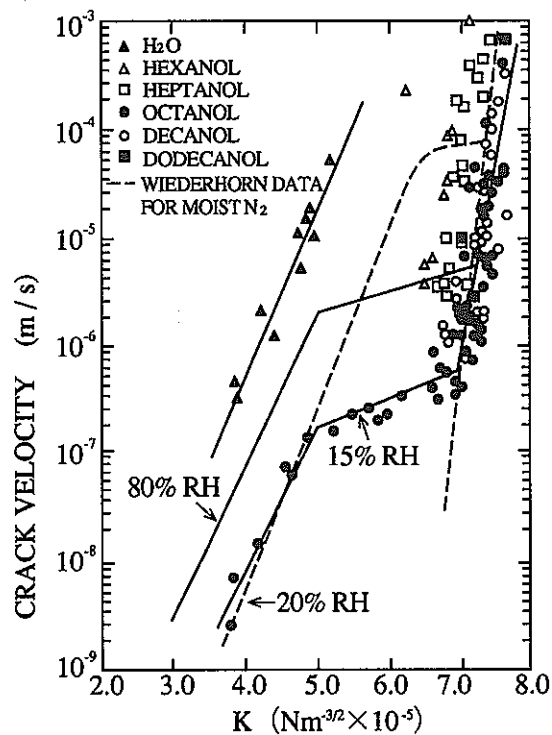


c) 水中での亀裂進展特性への温度の影響 (ソーダ石灰ガラス)²⁰⁾



d) ソーダ石灰ガラスの亀裂進展特性への温度の影響 [10⁻² Pa (10⁻⁴ Torr)]¹⁸⁾

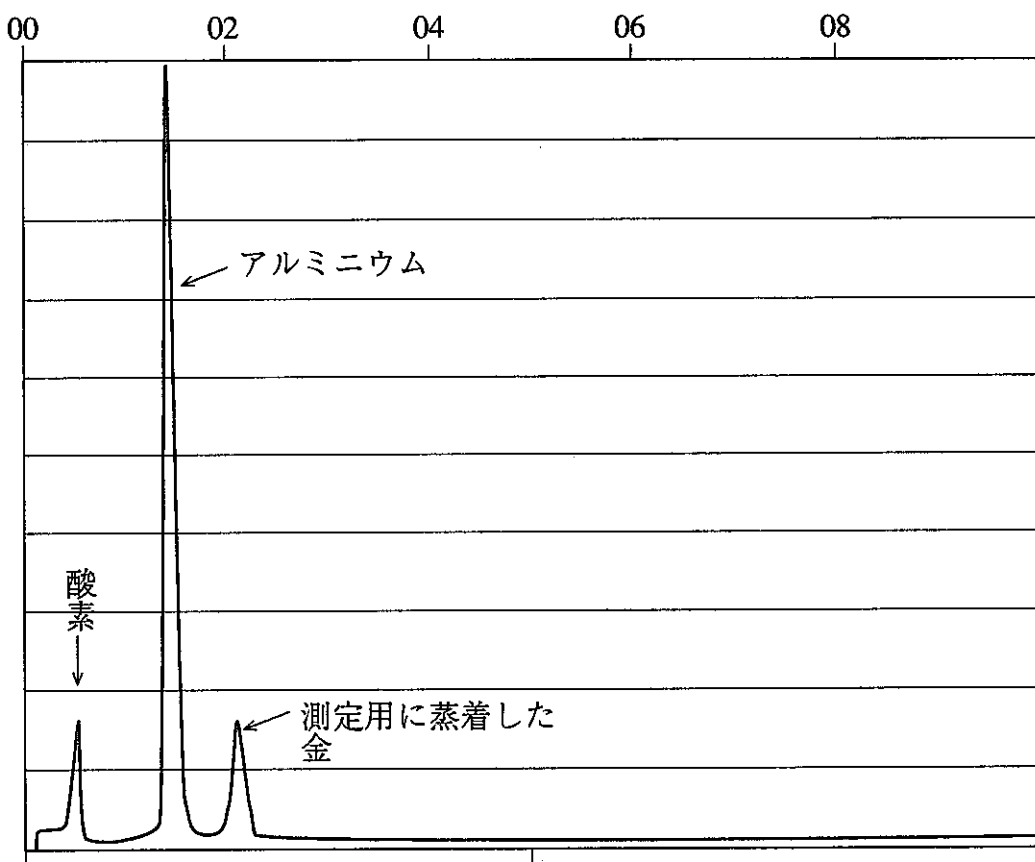
図 1 3. 種々の環境中でのガラスのK₁-V特性



e) ソーダ石灰ガラスの水中及び
アルコール中での亀裂進展特性¹⁹⁾

図13. 種々の環境中でのガラスの $K_1 - V$ 特性 (続き)

30-MAR-92 13:57:10
RATE: CPS TIME 100LSEC
00-20KEV:10EV/CH PRST: 100LSEC
A: B:
FS = 1594 MEM: A FS = 200



O A A
L U
CURSOR <KEV> = 05.000

EDAX

PSZ-1
15KV

図14. 部分安定化ジルコニア割れ表面上の析出物のEDXによる元素分析結果

表1. 試験に使用した材料の組成と焼結法

材料	組成		焼結法
アルミナ	Al ₂ O ₃ 99.5%	他Mg, Si	常圧焼結
部分安定化ジルコニア	ZrO ₂ 92%, Y ₂ O ₃ 5%	他Al, Si, Mg	常圧焼結
炭化珪素	SiC 99%		常圧焼結
チタニア	TiO 99%	他Ca, Mg, Sn	常圧焼結

表2. 各材料の初期4点曲げ強さ測定値

材料	平均強度 (kgf/mm ²)	ワイブル係数	n数
アルミナ	45.13	14.50	17
部分安定化ジルコニア	106.28	10.81	19
炭化珪素	42.01	5.29	23
チタニア	19.40	8.65	20

表3. 定負荷速度試験結果

材料	n値	測定結果			n数
		負荷速度(kgf/mm ² /s)	平均強度 (kgf/mm ²)	ワイブル係数	
アルミナ	27.0	0.0058	43.024	19.475	7
		0.1175	43.419	18.605	8
		0.2917	44.901	31.605	7
		0.6617	47.256	13.125	8
		1.4170	45.771	23.122	8
PSZ	44.5	0.1500	107.42	17.724	8
		0.2630	109.01	11.060	8
		0.5750	109.63	11.567	8
		1.0500	115.55	13.427	7
		2.2400	119.37	15.549	7
炭化珪素	226.3	0.0583	42.451	7.5969	8
		0.1317	49.611	36.082	7
		0.2917	42.042	10.043	8
		0.4175	47.759	9.8422	8
		0.8333	44.521	9.4794	13
チタニア	18.6	0.0167	10.164	42.013	6
		0.0525	7.9696	43.194	10
		0.1083	8.6870	68.474	7
		0.3330	11.198	26.376	4

表4. K_{Ic} 測定結果

材料	K_{Ic} 値(MPa m ^{1/2})
アルミナ	4.68 ± 1.52
部分安定化ジルコニア	23.03 ± 21.56
炭化珪素	2.41 ± 0.24
チタニア	測定不可

表5. 1秒破壊強さのワイブル係数等

材料	ワイブル係数m	尺度母数 η	平均強さ μ (MPa)	n数
アルミナ	16.45	482.27	465.64	36
PSZ	13.916	1186	1137.8	38
炭化珪素				
チタニア	11.33	107.75	102.4	27

表6. 図11で求めたSCG パラメータ(B, n) による許容応力

材料	経過年数	許容引張応力(MPa)
アルミナ	100	107.7
	1000	101.3
	10000	95.2
PSZ	100	184.2
	1000	144.6
	10000	113.4
チタニア	100	3.945
	1000	3.096
	10000	2.423

表7. 浸漬試験条件

材料	アルミナ, 部分安定化ジルコニア, 炭化珪素, チタニア
溶液	二段蒸留水
SA/V	0.1 cm ² /ml
温度	250 °C
浸漬期間	180日
n数	16

表 8. 腐食試験試験結果

A. 表面粗さ (n=1)

材料	表面粗さ (Rmax) (μm)	
	試験前	試験後
アルミナ	1.4	20.8
部分安定化ジルコニア	0.8	8.3
炭化珪素	1.4	1.4
チタニア	8.8	6.8

B. 重量の変化

材料	平均減重量 (mg)	平均浸出率 ($\text{g}/\text{cm}^2/\text{s}$)
アルミナ	5.82 \pm 6.50	5.5×10^{-6}
部分安定化ジルコニア	1.63 \pm 1.81	1.6×10^{-5}
炭化珪素	1.22 \pm 1.60	1.2×10^{-6}
チタニア	2.44 \pm 1.84	2.3×10^{-5}

C. 4点曲げ強さ

材料	4点曲げ強さ	
	ワイブル係数	平均強度 (kgf/mm ²)
アルミナ	14.63	28.53
部分安定化ジルコニア	4.7333	29.63
炭化珪素	11.134	42.25
チタニア	4.6222	14.97

表9. 減肉分を補正した4点曲げ強さ

材料	減肉厚(mm)	補正後強さ (kgf/mm ²)	初期強さ (kgf/mm ²)
アルミナ	2×10^{-3}	28.64	45.13
PSZ		明らかに全面均一腐食ではない。	
炭化珪素	7×10^{-4}	42.31	42.01
チタニア	1×10^{-2}	15.25	19.40

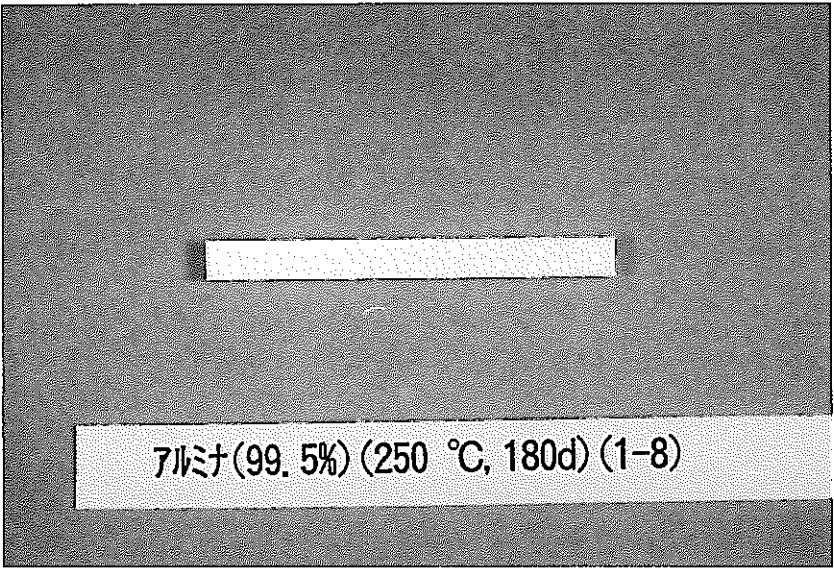
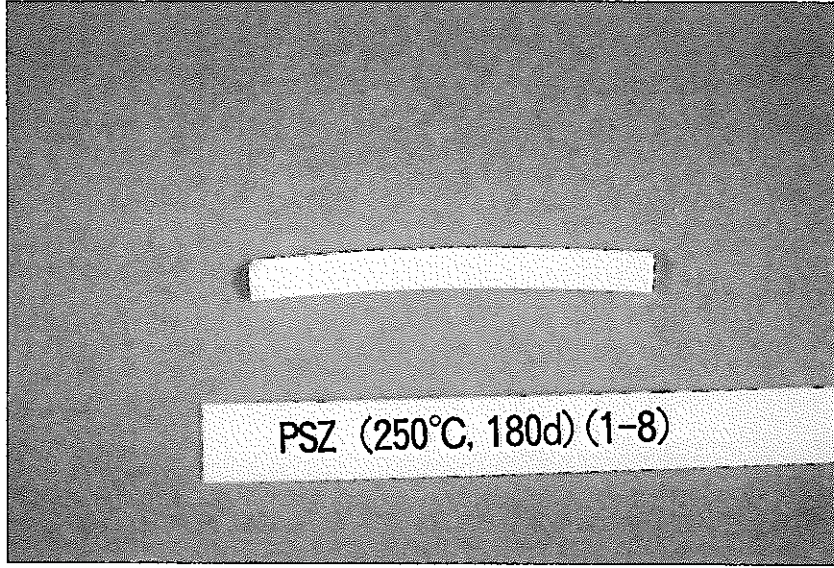
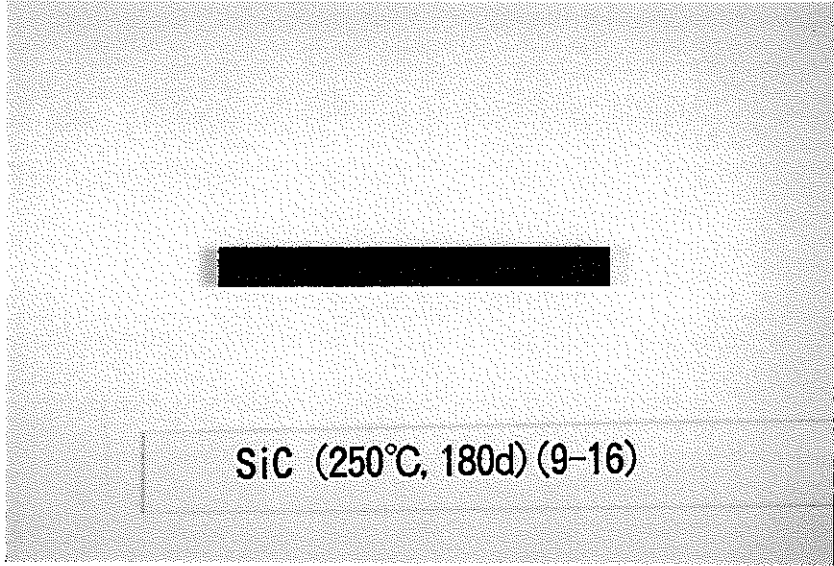
FILMNO.		NEGANO.	
DATE		DATE	
PLACE		PLACE	
<p>A. アルミナ</p> <p>* (1-8) はサンプル番号 1~8の試料の意味。</p>			
			
FILMNO.		NEGANO.	
DATE		DATE	
PLACE		PLACE	
<p>B. 部分安定化 ジルコニア</p>			
			
FILMNO.		NEGANO.	
DATE		DATE	
PLACE		PLACE	
<p>C. 炭化ケイ素</p>			
			

写真1. 腐食後試料の外観

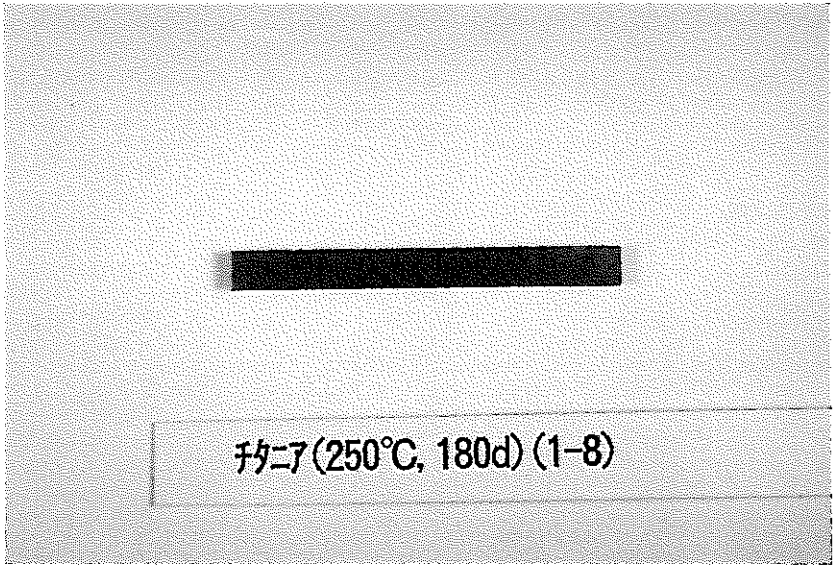
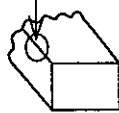
FILM NO.		NEGA NO.	
DATE		DATE	
PLACE		PLACE	
C. チタニア			
			
FILM NO.		NEGA NO.	
DATE		DATE	
PLACE		PLACE	
FILM NO.		NEGA NO.	
DATE		DATE	
PLACE		PLACE	

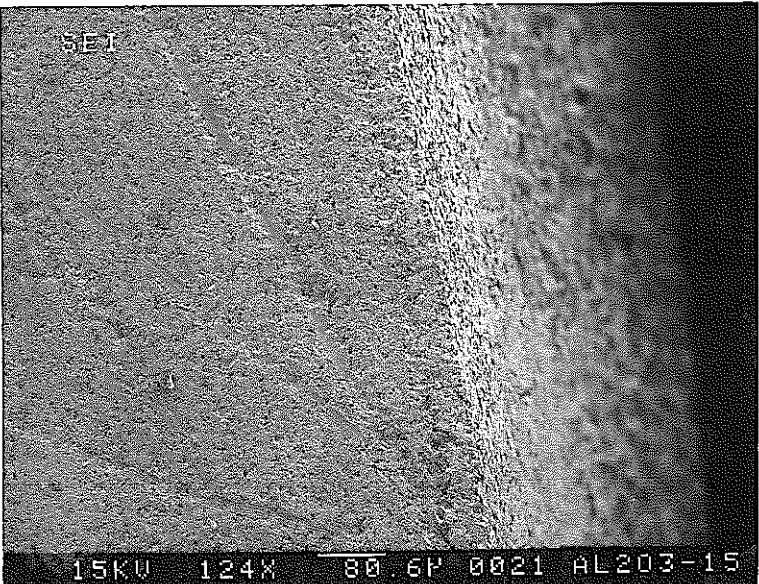
写真1. 腐食後試料の外観 (続き)

FILM NO.		NEGA NO.	
DATE		DATE	
PLACE		PLACE	

A. アルミナ

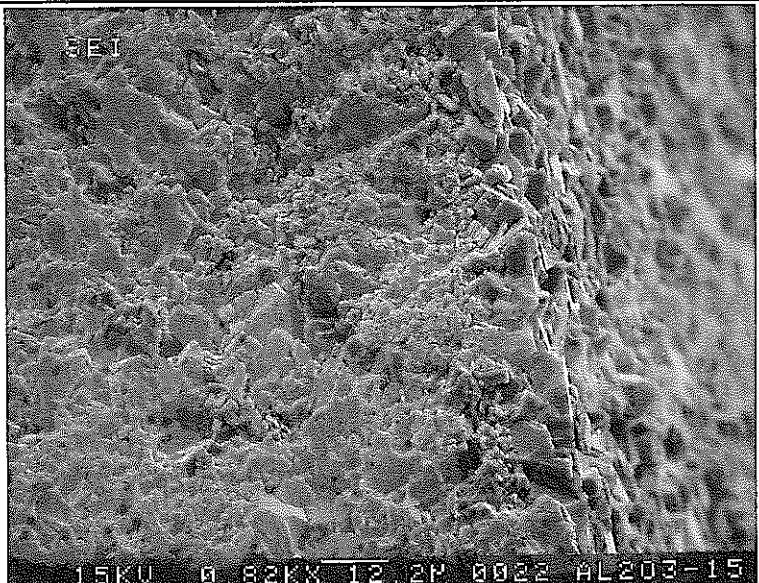
① 試料の角部
(×124)





FILM NO.		NEGA NO.	
DATE		DATE	
PLACE		PLACE	

② 角部の拡大
(×820)



FILM NO.		NEGA NO.	
DATE		DATE	
PLACE		PLACE	

③ 結晶 (角部)
(×2320)

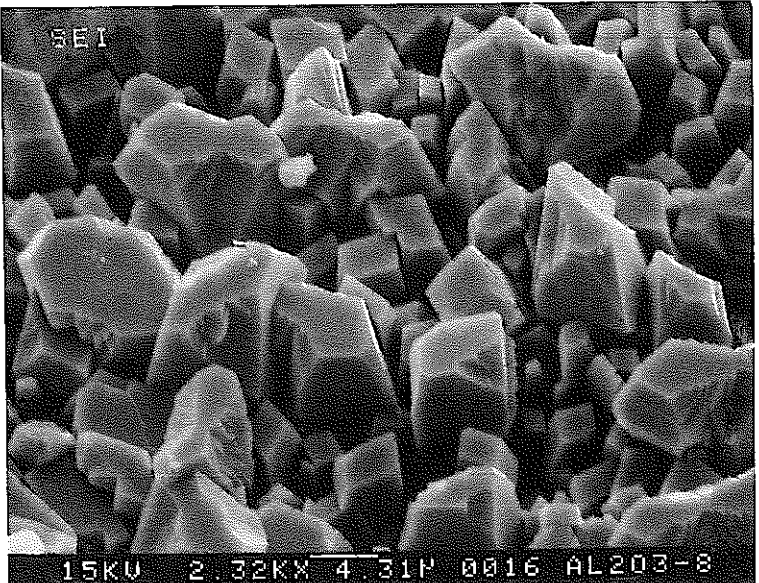
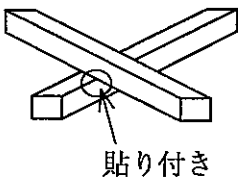


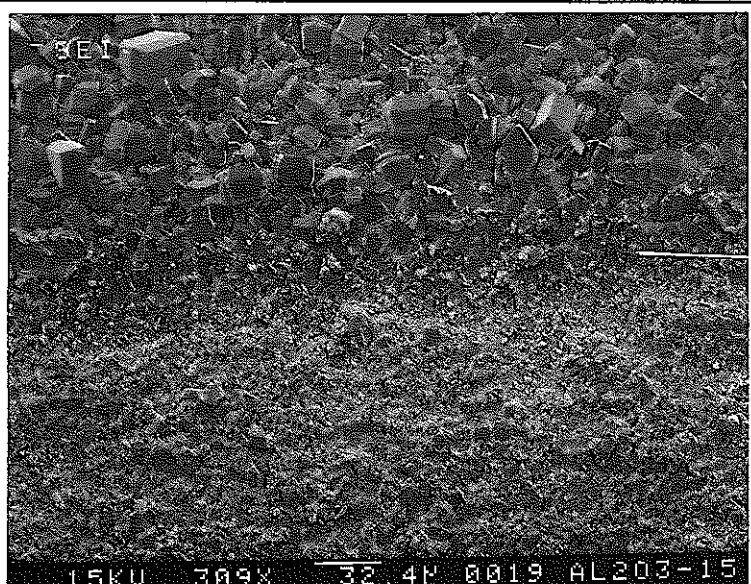
写真2. 腐食後試料のSEM写真

FILM NO.		NEGA NO.	
DATE		DATE	
PLACE		PLACE	

④ 試料同士の貼り付きが生じた部分 (×309)



貼り付き

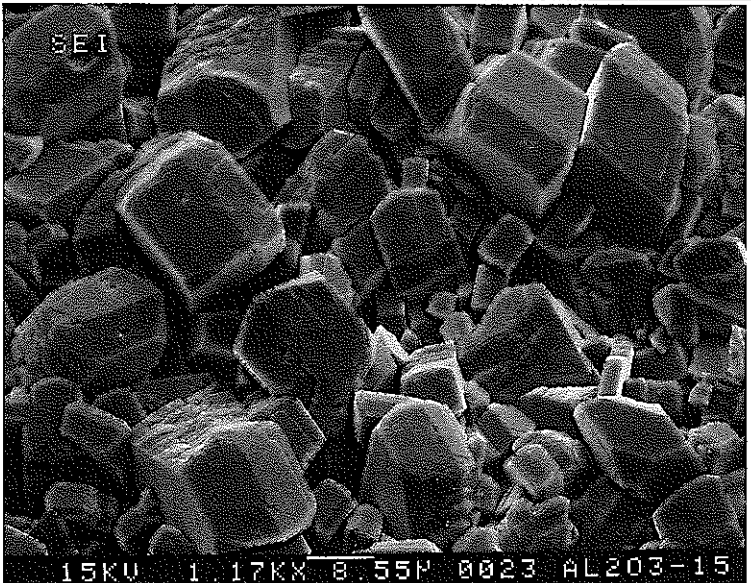


通常表面 ↑
↓ 貼り付き部

15KV 309X 32.4M 0019 AL203-15

FILM NO.		NEGA NO.	
DATE		DATE	
PLACE		PLACE	

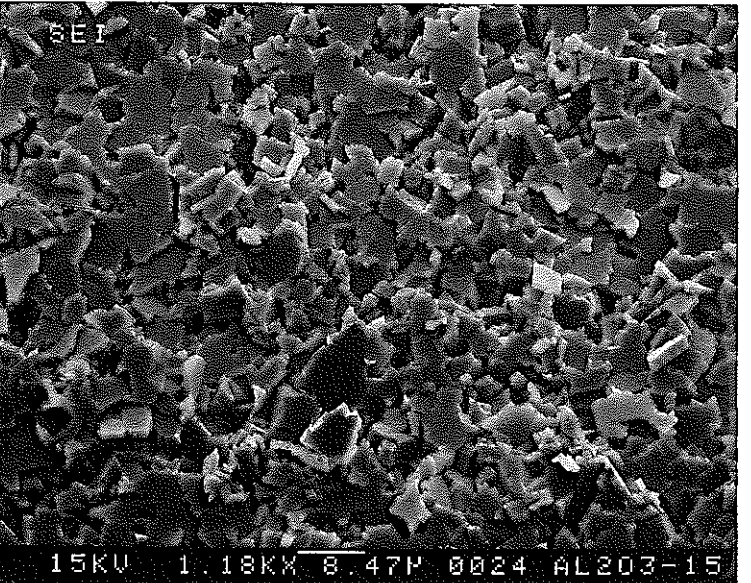
⑤ 通常表面の拡大 (×1170)



15KV 1.17KM 8.55M 0023 AL203-15

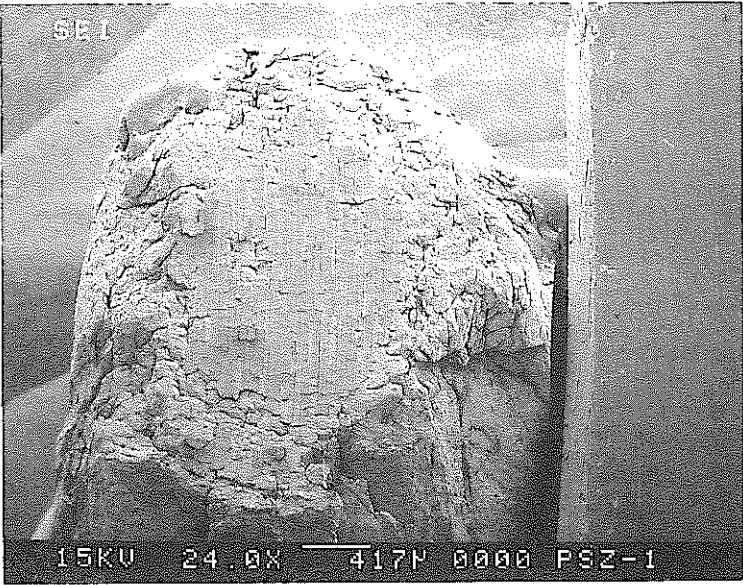

FILM NO.		NEGA NO.	
DATE		DATE	
PLACE		PLACE	

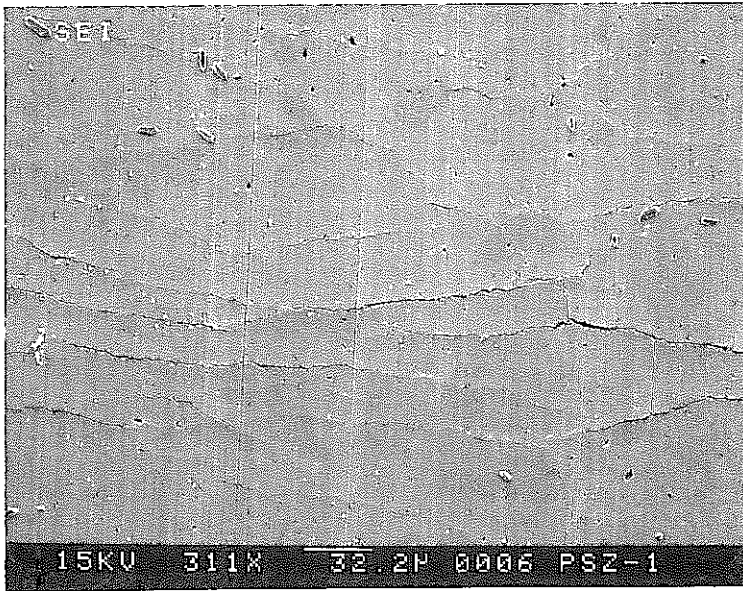
⑥ 貼り付き部の拡大 (×1180)



15KV 1.18KM 8.47M 0024 AL203-15

写真2. 腐食後試料のSEM写真 (続き)

FILM NO.		NEGA NO.		
DATE		DATE		
PLACE		PLACE		
<p>B. 部分安定化 ジルコニア</p> <p>① 試料端面 (×24)</p> <div style="text-align: center;">  </div>				

FILM NO.		NEGA NO.		
DATE		DATE		
PLACE		PLACE		
<p>② 表面 (×311)</p>				

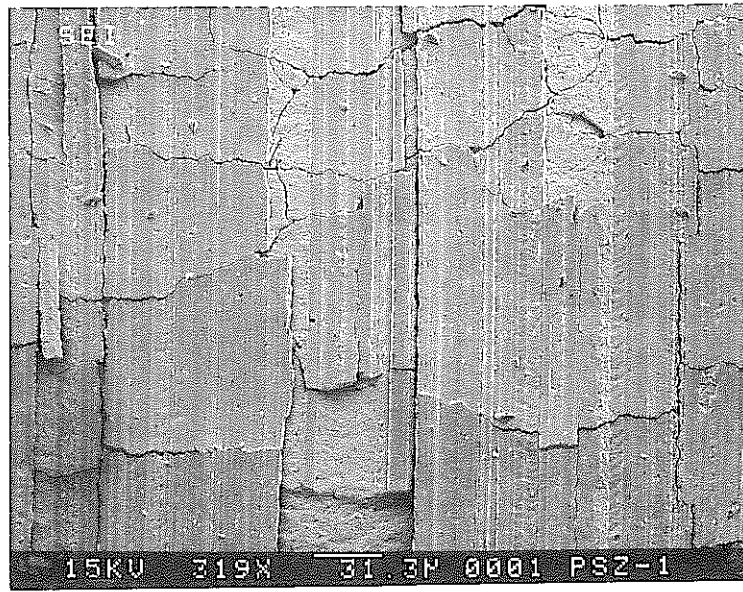
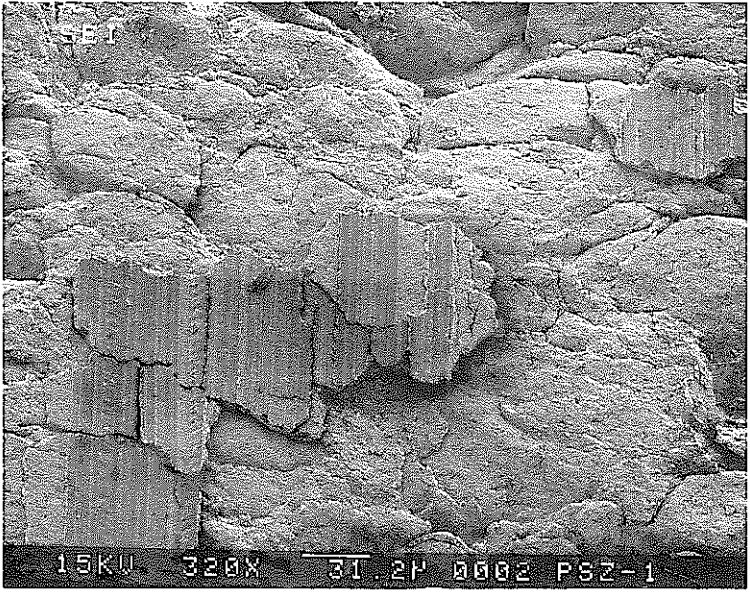
FILM NO.		NEGA NO.		
DATE		DATE		
PLACE		PLACE		
<p>③ 表面 (×319)</p>				

写真2. 腐食後試料のSEM写真 (続き)

FILM NO.		NEGA NO.	
DATE		DATE	
PLACE		PLACE	

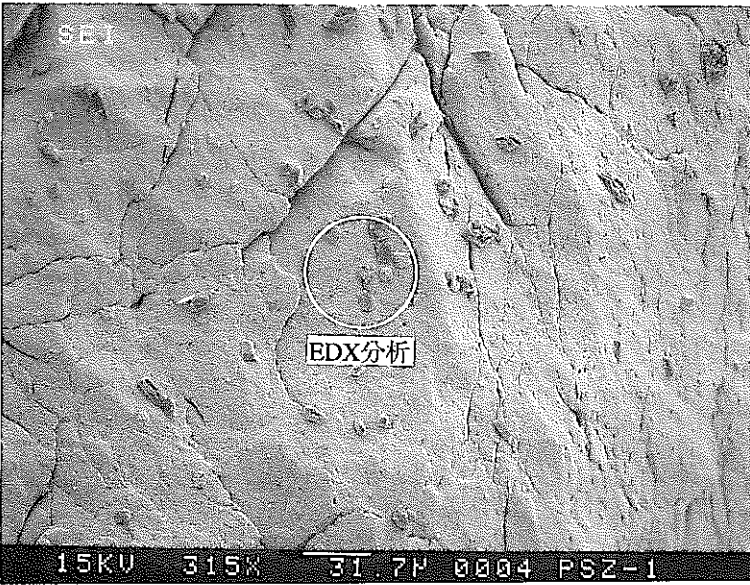
④ 表面
(×320)



FILM NO.		NEGA NO.	
DATE		DATE	
PLACE		PLACE	

⑤ 表面
(×315)

*EDX分析は結晶2~3個に対して行い結果が同じである事を確認した。



FILM NO.		NEGA NO.	
DATE		DATE	
PLACE		PLACE	

⑥ 表面の拡大
(×1180)
(ED Xを行った結晶)

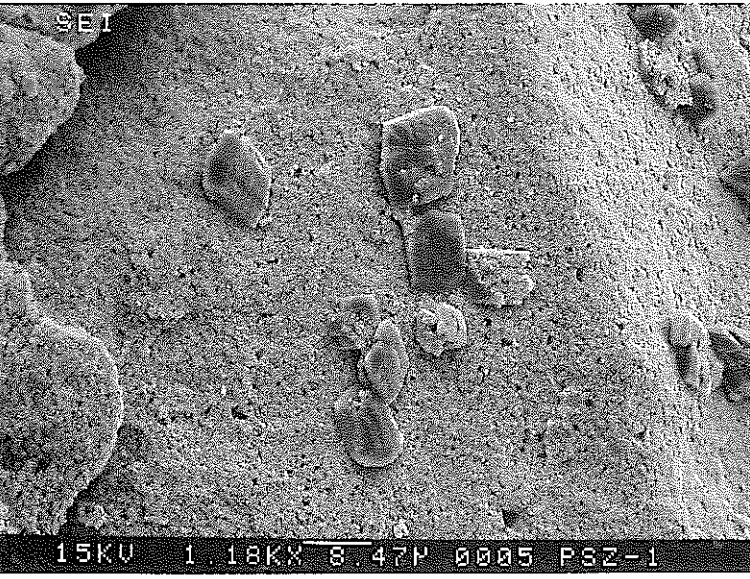
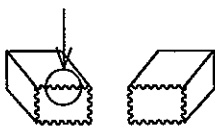


写真2. 腐食後試料のSEM写真 (続き)

FILM NO.		NEGA NO.	
DATE		DATE	
PLACE		PLACE	

C. 炭化ケイ素

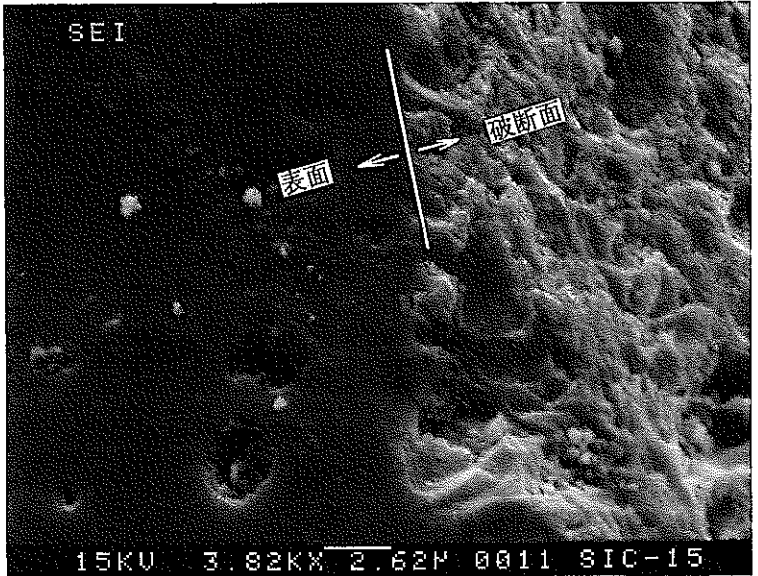
① 試料破断面の拡大
(×1710)





FILM NO.		NEGA NO.	
DATE		DATE	
PLACE		PLACE	

② 破断面の拡大
(×3820)



FILM NO.		NEGA NO.	
DATE		DATE	
PLACE		PLACE	

③ 破断面の拡大
(×4960)
* 視点は真横から拡大

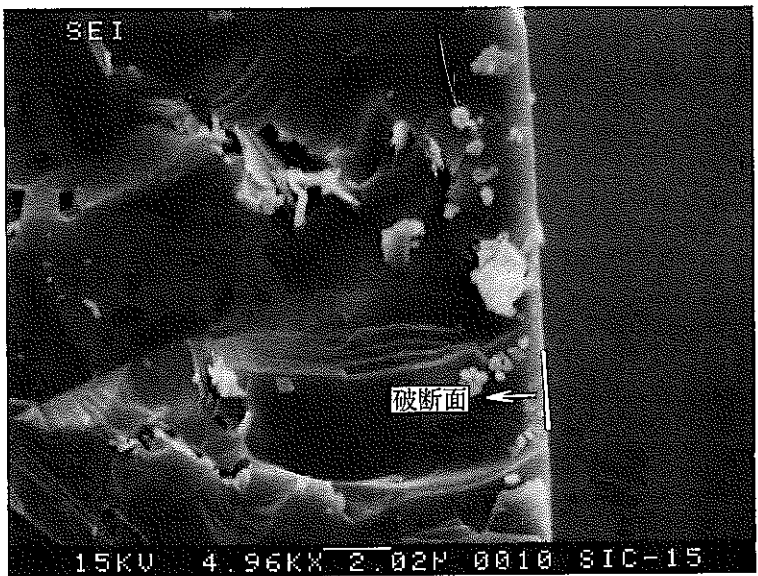


写真2. 腐食後試料のSEM写真 (続き)

FILM NO.		NEGA NO.	
DATE		DATE	
PLACE		PLACE	

D. チタニア

① 破断面
(×2470)

FILM NO.		NEGA NO.	
DATE		DATE	
PLACE		PLACE	

② 破断面
(×2340)

FILM NO.		NEGA NO.	
DATE		DATE	
PLACE		PLACE	

③ 内部の空孔
(破断面表面)
(×1160)

写真2. 腐食後試料のSEM写真 (続き)