

ニッケル基合金溶接部の SCC 進展に関する機構論的研究 (その5) —脱気高温水中における腐食挙動—

Mechanistic Study on SCC Propagation of Welded Nickel Based Alloy, (V) —Corrosion Behavior under Deaerated High-Temperature Water—

寺地 巧 (Takumi Terachi)*¹ 宮本 友樹 (Tomoki Miyamoto)*¹ 山田 卓陽 (Takuyo Yamada)*¹
戸塚 信夫 (Nobuo Totsuka)*¹ 有岡 孝司 (Koji Arioka)*¹ 高倉 賢一 (Kenichi Takakura)*²

要約 PWR1 次系環境下におけるニッケル基合金の SCC 機構研究として, その腐食特性を検討した. 600 合金, 132 合金, 690 合金および冷間加工を加えた 600 合金 (20% CW) の腐食の温度依存性を評価した結果, いずれの材料でも高温ほど皮膜厚さが増加する SCC と類似のアレニウス型の温度依存性が確認された. しかし異なる材料での SCC 感受性と腐食量との間に直接的な相関は認められず, 耐 SCC 性に優れる 690 合金は 600 合金と同等若しくはより厚い皮膜を形成することがわかった. 一方, 690 合金以外の材料には粒界酸化が認められ, 690 合金が耐粒界酸化特性に優れていることが明らかとなった. 600 合金の粒界酸化部には金属/酸化物境界にボイドが存在し, 粒界結合力を直接的に弱化させている徴候が観察された. しかし, 粒界酸化長さでは 600 合金, 132 合金および 600 合金 (20% CW) 間に大差はなく, 冷間加工による加速効果は認められなかった. そのため, SCC 感受性の差異を粒界酸化挙動のみで説明することは困難と考えられる. 種々の検討から, 粒界酸化部ではニッケルの選択的な外方拡散が生じていることが明らかとなり, 母材中に 3 価の陽イオンを構成する鉄・クロム濃度が不足していることが, 粒界酸化形成に関与していると推察された.

キーワード 腐食挙動, PWR1 次系, 温度依存性, 応力腐食割れ, ニッケル基合金, 粒界酸化

Abstract Corrosion phenomenon in PWR primary water conditions has been characterized as a basic study of stress corrosion cracking (SCC) of nickel based alloys. Arrhenius type temperature dependency was found on the oxide film thickness that formed on Alloy 600, Alloy 132, Alloy 690 and Alloy 600 with 20% cold work. No direct correlations were observed between the oxide film thickness and the SCC growth rate among the test materials. Alloy 690, which has superior SCC resistance, formed equal or thicker oxide film than Alloy 600. However, clear grain boundary (GB) oxidation was recognized in nickel based alloys except Alloy 690. Formation of voids confirmed at metal / oxide interface seems to weaken the grain boundary cohesion. On the other hand, length of the GB oxidation does not account for the SCC propagation rate. This result indicates that the other factors such as material hardness have more important effect on SCC. The results of chemical composition of oxide film seem to suggest the occurrence of outward diffusion of nickel-ion in the process of GB oxidation.

Keywords corrosion behavior, PWR primary water, temperature dependence, stress corrosion cracking, Ni-based alloy, grain boundary oxidation

1. 諸言

加圧水型原子炉 (pressurized water reactor, PWR) におけるニッケル基合金の応力腐食割れ (stress corrosion cracking, SCC) は, 高経年化により生じる劣化事象の一つとして知られており, 原子力発電所の安全・安定運転に影響を及ぼす重要な課

題と認識されている^{(1)~(3)}. 主な SCC 発生部位は蒸気発生器細管や原子炉容器上蓋管台, 蒸気発生器入口管台などの高温水に晒される領域である. 対策として耐 SCC 性に優れる 690 合金への材料変更および応力の緩和が進められているが, SCC 感受性の低い低温領域などで 600 合金およびその溶接材の使用が継続されている. 高経年化を迎えるプラントの安全

* 1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

* 2 (独)原子力安全基盤機構 原子力システム安全部

性・信頼性の向上には、材料劣化状態の予測が必要であり、SCC に対する知見拡充が求められている。本研究は SCC 機構の解明を目的として、腐食挙動に関する基礎的検討を行ったものである。

PWR 環境下におけるニッケル基合金の SCC 機構としては、材料の酸化が支配的と考えるすべり溶解(酸化)モデル⁽⁴⁾⁽⁵⁾、クリープ挙動が支配的と考えるクリープモデル^{(6)~(8)}、粒界酸化挙動が支配的と考える内部酸化モデル^{(9)~(11)}、材料に吸収された水素が支配的役割を果たすと考える水素脆化モデル^{(12)~(15)}などが提唱されている。これらのモデルは SCC 挙動の一部を合理的に説明しているが、SCC 挙動全体を単一モデルで説明するには至っておらず、むしろ複数の機構が複合的に作用しているとも考えられる。全てのモデルに共通しているのは、腐食が SCC 機構に関与することである。そのため、機構解明には SCC への影響因子と腐食との間の関係を整理することが重要と考えられる。

腐食が関与する SCC の影響因子は、材料因子と環境因子に大別することができる。材料因子としては、硬度の増加が加速要因として作用し⁽¹⁶⁾、材料中クロム濃度の高い 690 合金が耐 SCC 性に優れることが報告されている⁽¹⁷⁾。また、600 合金系の溶接金属である 132 合金や 82 合金が、600 合金より速い SCC 進展速度を示すことが一部で報告されている⁽¹⁸⁾。溶接金属の進展速度が速いことについては、これまでの検討により硬度の違いが主要因と推察されるが⁽¹⁹⁾、粒界炭化物や腐食挙動の影響についての詳細な検討例は見当たらない。特に粒界炭化物については、600 合金、132 合金、690 合金で、それぞれ主要な粒界炭化物が M_7C_3 、 NbC 、 $M_{23}C_6$ (M は金属を意味する) と異なるため、詳細な検討が必要と思われる。材料因子としては、冷間加工を加えたステンレス鋼についても SCC 進展の感受性が確認されているが、後述する粒界酸化挙動についてニッケル基合金との違いが認められている⁽²⁰⁾。このように材料により SCC 感受性が変化することについては多数報告されているものの、耐 SCC 性と腐食との間の関係については明確な理解が進んでいない。

環境因子については、溶存水素濃度と温度が顕著な影響を及ぼすことが報告されている。PWR では放射線分解により発生する酸素を抑制するために溶存水素が添加されているが、特定の溶存水素濃度域に SCC 進展速度のピークが生じることが知られている⁽²¹⁾⁽²⁴⁾。SCC 進展速度のピークは、320°C の温度条

件で 11cc-STP/kg-H₂O、360°C で 33 cc-STP/kg-H₂O であり、温度により変化することが確認されており⁽²³⁾、同時に溶存水素濃度が皮膜構造に影響を及ぼすことが報告されている⁽²⁵⁾。溶存水素濃度依存性については、Ni/NiO 境界の平衡電位が SCC 感受性のピークの電位と一致することから⁽²¹⁾、皮膜の安定性や水素の材料中への取り込み挙動が SCC 感受性に影響すると考えられている。温度の影響については、アレニウス型の温度依存性を示すことが報告されており、高温環境ほど SCC 進展速度が増加することが確認されている^{(26)~(28)}。温度依存性を示す理由の一つとして、高温大気中でのクリープき裂が類似の活性化エネルギーを示すことから、き裂先端における空孔などの拡散現象が影響していると推論されているが⁽²⁹⁾、腐食の寄与については明確になっていない。一方、強加工ステンレス鋼の SCC 進展の温度依存性については、320~340°C にピークが認められており腐食量との相関が報告されている⁽³⁰⁾。

ニッケル基合金とステンレス鋼で SCC 進展の温度依存性が異なることの一因として、腐食挙動の違いが影響していると推論されるものの、両合金の材料表面に形成される皮膜は同種の構造であることが報告されている⁽²⁰⁾。皮膜は Fe リッチな外層と Cr リッチな内層により構成され、内外層ともにスピネル型構造により構成される。内外層を形成するのは、内層が酸素の内方拡散により成長し、外層が鉄およびニッケルの外方拡散により形成されるためと考えられる。また、その形成過程の違いから、内層は数 nm 程度の緻密な微細粒を構成し、スピネル構造の正八面体位置をクロムが占める安定な酸化物が拡散障壁として機能することにより、腐食が抑制されると考えられる。ここで述べた皮膜構造の特徴は、ニッケル基合金とステンレス鋼に共通しており、ステンレス鋼については高温で腐食量が減少することが明らかになっているが、ニッケル基合金については温度依存性についての明確な知見が得られていなかった。

SCC への影響が懸念される腐食挙動としては、粒界における選択酸化も重要な事項と考えられる。PWR1 次系環境では、ニッケル基合金である 600 合金についてき裂先端部における粒界酸化事象が報告されているが^{(31)~(33)}、類似の環境下でステンレス鋼に粒界酸化は認められていない⁽²⁰⁾。そのため、粒界酸化には材料組成が影響すると考えられるが、同じニッケル基合金である 132 合金や 690 合金での挙動

や、冷間加工が粒界酸化に及ぼす影響などの詳細に関する知見は限定的であり、詳細な機構は明らかになっていない。いずれの材料も粒界をき裂の進展経路とするため、材料毎の粒界酸化特性について把握することが重要と考えられる。

本研究は、以上の背景を踏まえて腐食の基礎的検討を実施したものである。供試材には SCC 感受性の異なる 600 合金、132 合金、690 合金および冷間加工を加えた 600 合金（以下、600 合金 20% CW）の短冊状試験片を用い、応力が付与されていない条件下での基礎的な腐食挙動について検討した。特に、腐食の温度依存性と粒界酸化挙動についての評価を行い、SCC 進展速度との関係について考察した。

2. 実験

2.1 供試材および皮膜処理

本試験に用いた供試材は 600 合金、132 合金、690 合金および 600 合金（20% CW）の 4 鋼種である。供試材の化学組成を表 1 に示す。600 合金の熱処理条件は 1050℃ × 30min、132 合金の溶接方法は SMAW（shielded metal arc welding）、690 合金は溶体化処理 + TT 処理（700℃ × 15h）とした。腐食試験には放電加工機により約 15 × 15 × 2mm に切断した短冊状試験片を使用した。試験片は片面を SiC 紙（#1000）による研磨とすることで表面に加工層を残した状態とし、もう一方を粒径 0.04μm のコロイダルシリカで鏡面まで琢磨し、加工層をナノオーダーの厚さまで除去した。本論文では加工層を SiC 紙により意図的に導入した面を研磨面と呼び、コロイダルシリカで加工層を除去した面を琢磨面と称す。

皮膜生成処理に用いた液循環型腐食試験装置の模式図を図 1 に示す。試験水は PWR1 次系を模擬したほう酸・水酸化リチウム水溶液（500ppm B + 2ppm Li）とし、30cc-STP/kg-H₂O の溶存水素を添加して溶存酸素濃度を 5ppb 以下となるよう水質を管理した。腐食試験の条件を表 2 に示す。皮膜処理条件

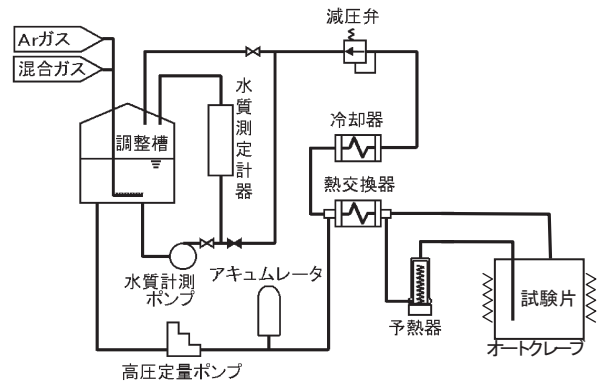


図 1 循環ループ付き腐食装置模式図

表 2 腐食試験条件一覧

検討対象	試験温度 (°C)	試験時間 (h)
温度依存性評価	280	150
	300	
	320	
	340	
	360	
粒界酸化評価	340	1000

試験の共通条件：
500ppmB + 2ppmLi + DH30cc/kg-H₂O

は温度依存性評価用の 5 条件と粒界酸化評価用の 1 条件である。温度依存性の評価には、き裂進展に伴い生じる短期間の腐食を模擬するために、比較的短い 150 時間の皮膜処理を施した。試験温度は一般的な PWR1 次系の温度域を包含する 280℃～360℃の間の 5 条件とした。一方、粒界酸化評価用の試験片は十分な酸化を促すために、340℃の PWR1 次系模擬環境に 1000 時間浸漬した。

2.2 皮膜分析

皮膜の表面観察には電界放射型走査電子顕微鏡（field-emission scanning electron microscope,

表 1 供試材の化学組成 (wt%)

種類	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Fe	Cr	Nb
600 合金	0.060	0.33	0.35	0.006	<0.001	0.03	76.26	6.94	16.02	0.012
132 合金	0.04	0.21	3.0	0.01	0.003	<0.01	71.2	8.7	14.8	1.8
690 合金	0.019	0.30	0.32	0.009	0.0006	0.04	59.25	9.42	30.18	—

※ 132 合金の溶接施工条件：SMAW，棒径 4.0mm，溶接電流 100～125A

FE-SEM, 以下 SEM と略す。)を用いた。断面観察用の試験片は、集束イオンビーム (focused ion beam, FIB) 加工装置により作成し、透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM) による観察とエネルギー分散型 X 線分光分析装置 (energy dispersive X-ray spectroscope, EDS) を用い組成分析を実施した。

皮膜厚さの評価はオージェ電子分光分析装置 (Auger electron spectroscope, AES) による深さ方向分析により行った。AES による深さ方向分析には 2kV の Ar イオンスパッタリングを用い、酸素濃度が表層の半分となるスパッタ時間から皮膜厚さを評価した。測定は加工層を含む研磨面と、加工層を除去した琢磨面それぞれについて実施した。琢磨面では結晶粒毎に違いが認められたので 5 つの異なる結晶粒について分析を行い、結晶粒ごとの腐食量の差異についても評価した。

3. 結果

3.1 腐食に及ぼす材料の影響

340℃ の PWR1 次系模擬環境下に 1000 時間皮膜処理を施した 600 合金, 132 合金, 690 合金および 600 合金 (20% CW) 表面の皮膜観察結果を図 2 に示す。いずれの材料についても、琢磨面では粒界が明瞭に確認できる状況で、下地金属の面方位が腐食に影響を及ぼしていることがわかる。一方、研磨面では表面に加工痕が認められ、表面方向からの観察では粒

界が特定できなかった。研磨面は母材表層に加工層が残存しているために、面方位が腐食に影響を及ぼさなかったと考えられる。

図 3 に皮膜の AES による深さ方向組成分析結果を示す。AES による深さ方向分析は、Ar イオンによるスパッタと組成分析を繰り返すことで皮膜の厚さ方向の組成変化を分析する手法である。図中横軸は SiO₂ のスパッタレートから換算した皮膜の厚さ方向距離を示し、酸素濃度がスパッタにより低下していることがわかる。この手法では酸素濃度の低下は金属元素比率の増加を示すため、酸素濃度のプロファイルから酸化物による皮膜厚さを推定することができる。多くの分析結果でスパッタ開始直後から酸素濃度が低下し始めていることから、表層の一部はごく薄い皮膜により構成されていると考えられる。ニッケル、鉄、クロムの金属材料比率については、概ね酸化物表層で鉄の比率が上昇し、ニッケル、クロムが低下する傾向が得られた。これは、SEM で観察された粒状の腐食生成物が NiFe₂O₄ を主体とした鉄濃度の高い酸化物により構成されていることが影響したと考えられる。

600 合金, 132 合金, 600 合金 (20% CW) の 3 鋼種については、類似の分析結果が得られており、研磨面・琢磨面ともに、数 100nm 程度のスパッタによって酸素濃度が半分以下に減少することが確認された。酸素濃度が漸減している理由は、表面に析出物形態の腐食生成物が多数付着していることが原因で、評価結果はそれらの腐食生成物を含む平均的な膜厚

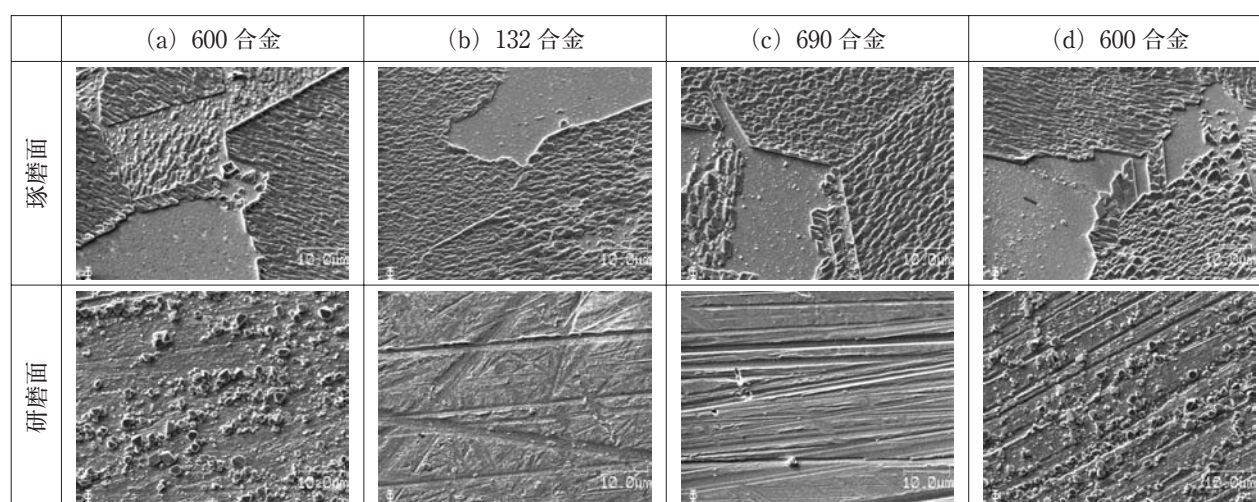


図 2 皮膜表面の SEM 観察結果
(500ppmB + 2ppmLi + DH : 30cc STP/kg H₂O, 340℃, 1000h)

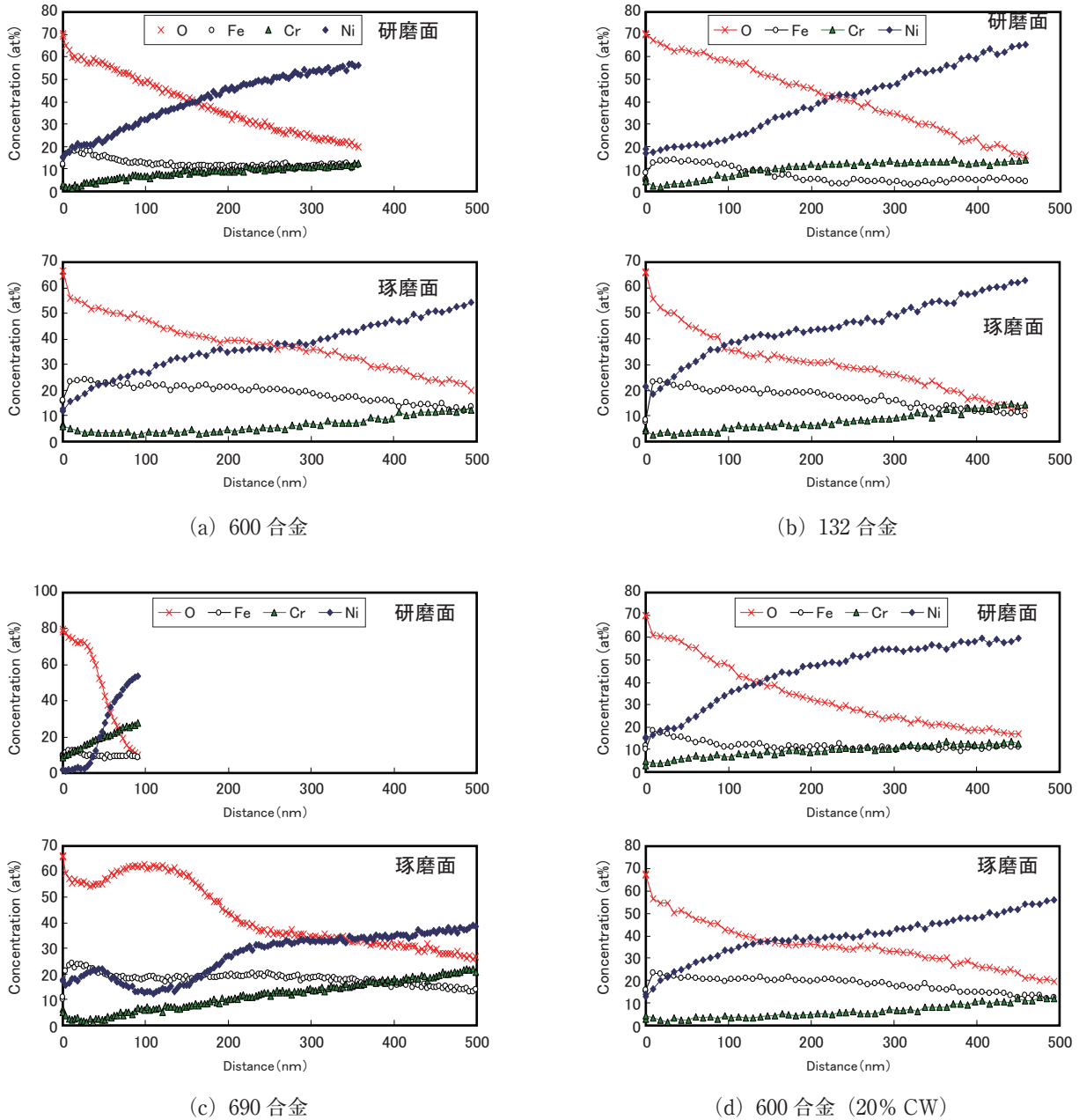


図3 AESによる皮膜の深さ方向分析結果
 (500ppmB + 2ppmLi + DH : 30cc STP/kg H₂O, 340°C , 1000h)
 距離はSiO₂のスパッタレートを用いて換算した値。

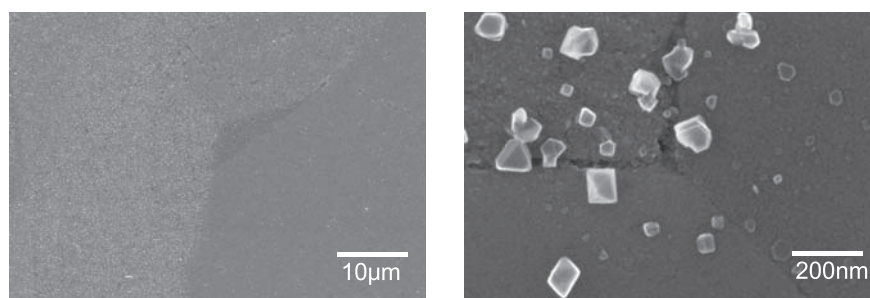
となっている。690合金では琢磨面に比べて研磨面の皮膜が薄く、100nm以下のスパッタで酸素濃度が10%程度に減少していた。

3.2 温度依存性の検討結果

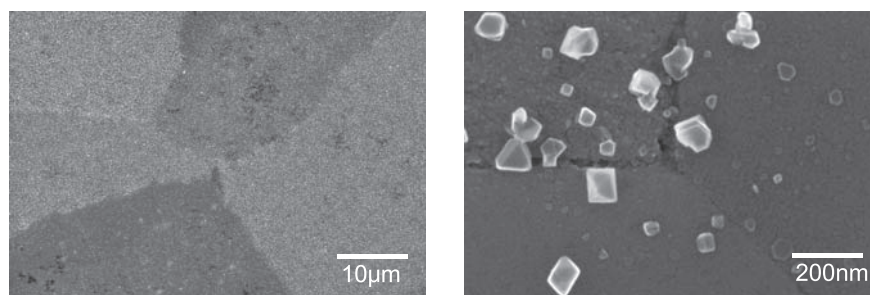
280°Cから360°Cの温度域で150時間の皮膜処理を施した600合金(琢磨面)の表面観察結果を図4に示す。き裂開口により生じる短期間の腐食との相関

を得るために、皮膜生成時間を150時間に抑制した結果、図2に示した1000時間の皮膜と比べて全体的に析出物が小さく、 μm オーダーの析出物が認められたのは340°Cでの条件のみであった。高倍率での観察ではいずれの温度域でも微細な腐食生成物の析出が認められ、高温条件ほど高密度となる傾向が観察された。

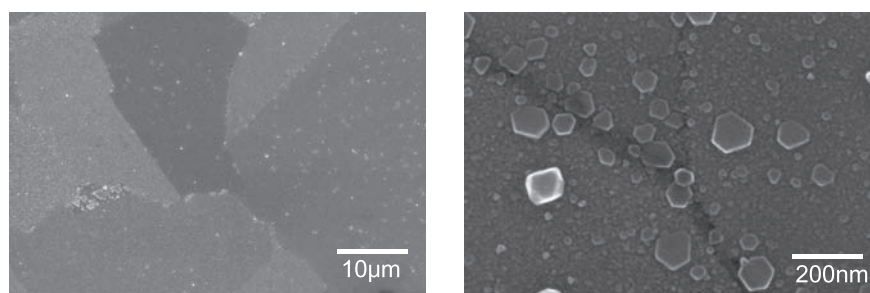
次に280°Cから360°Cの温度条件で生成した600合



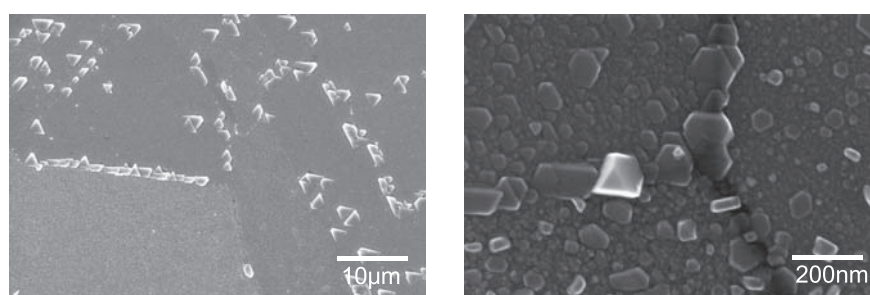
(a) 280°C



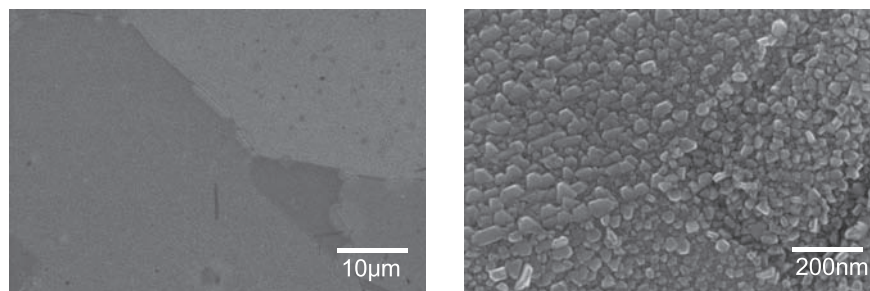
(b) 300°C



(c) 320°C



(d) 340°C



(e) 360°C

図4 600合金の表面SEM像 皮膜処理温度の影響
(280~360°C, 500ppmB + 2ppmLi, DH30cc, 150hr)

金（研磨面）の AES による深さ方向組成分析結果を 図 5 に示す。 酸化物の厚さは SEM 観察で認められた腐食生成物の密度と同じ傾向を示し、 僅かではあるが高温ほど厚く成長する傾向が確認された。 一

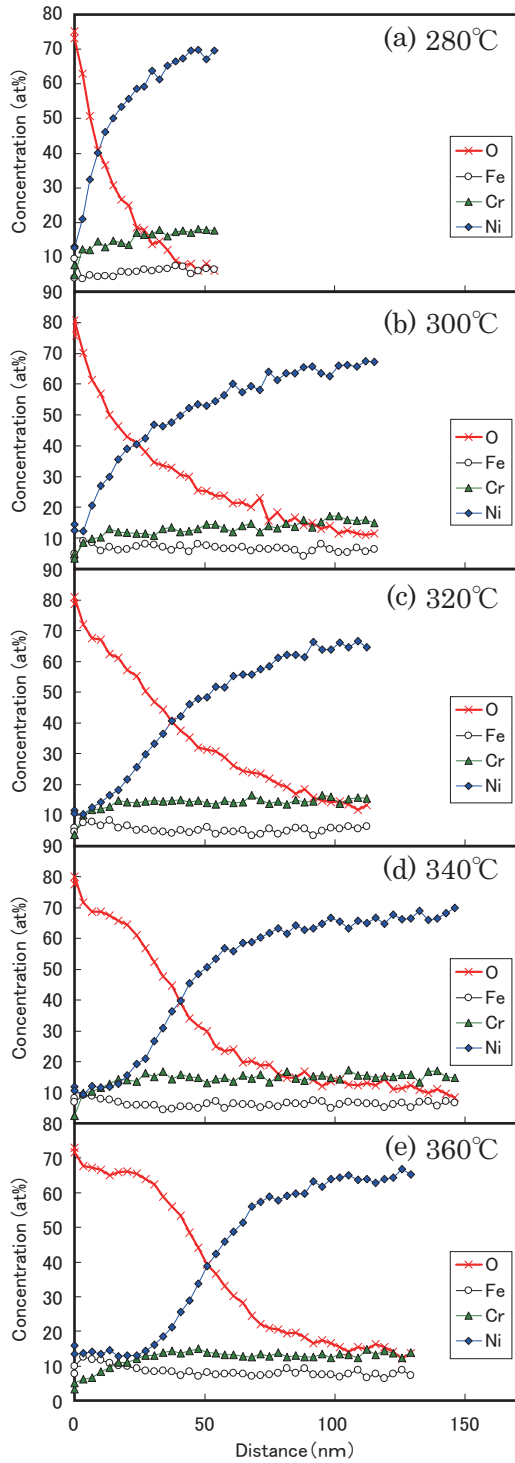


図 5 600 合金の AES による深さ方向組成分析結果
 (皮膜処理温度の影響)
 (皮膜処理条件 280~360°C, 500ppmB + 2ppmLi + DH30cc, 150hr)

方で 図 6, 図 7 にそれぞれ示した 132 合金及び 690 合金の分析結果では、 ばらつきが大きく明瞭な傾向は得られなかった。 ただし、 最も低温である 280°C で、 最も薄い皮膜が形成される傾向は共通して確認

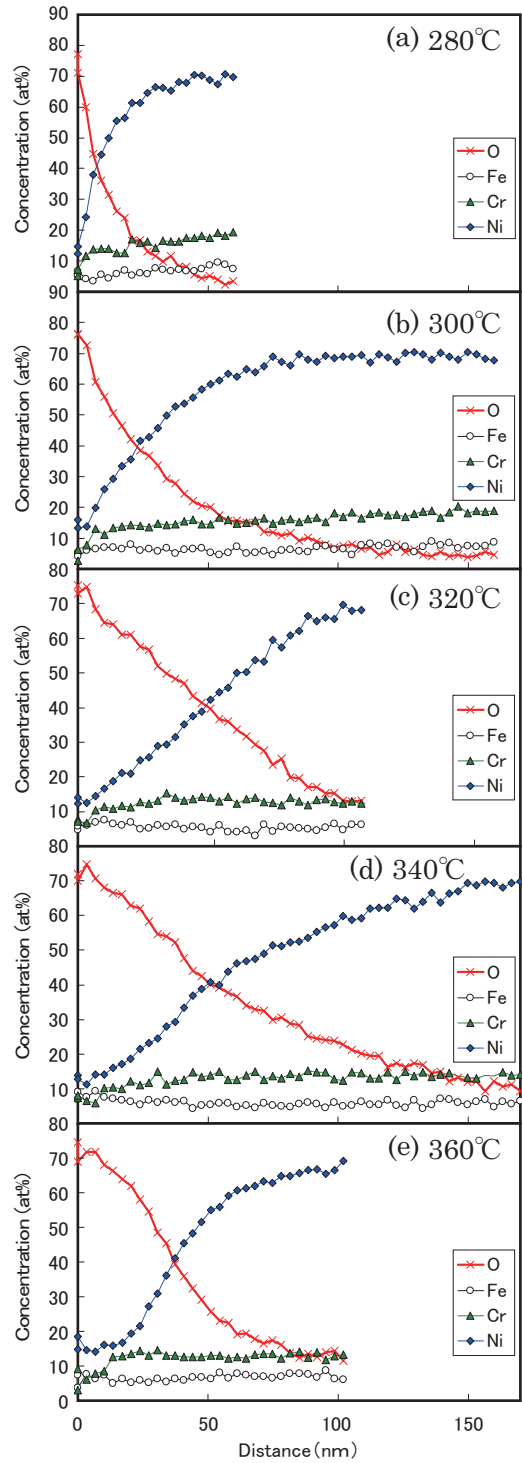


図 6 132 合金の AES による深さ方向組成分析結果
 (皮膜処理温度の影響)
 (皮膜処理条件 280~360°C, 500ppmB + 2ppmLi + DH30cc, 150hr)

された。図8に示した600合金(20% CW)については、図5の600合金と類似のプロファイルが得られ、冷間加工による差異は認められなかった。

詳細な評価を行うために、酸素濃度が半分に減少(表面の半分が酸化物に覆われている状態)するまでのスパッタ時間を平均的な皮膜厚さと定義し、温度の影響を比較した結果を図9に示す。図は研磨面と

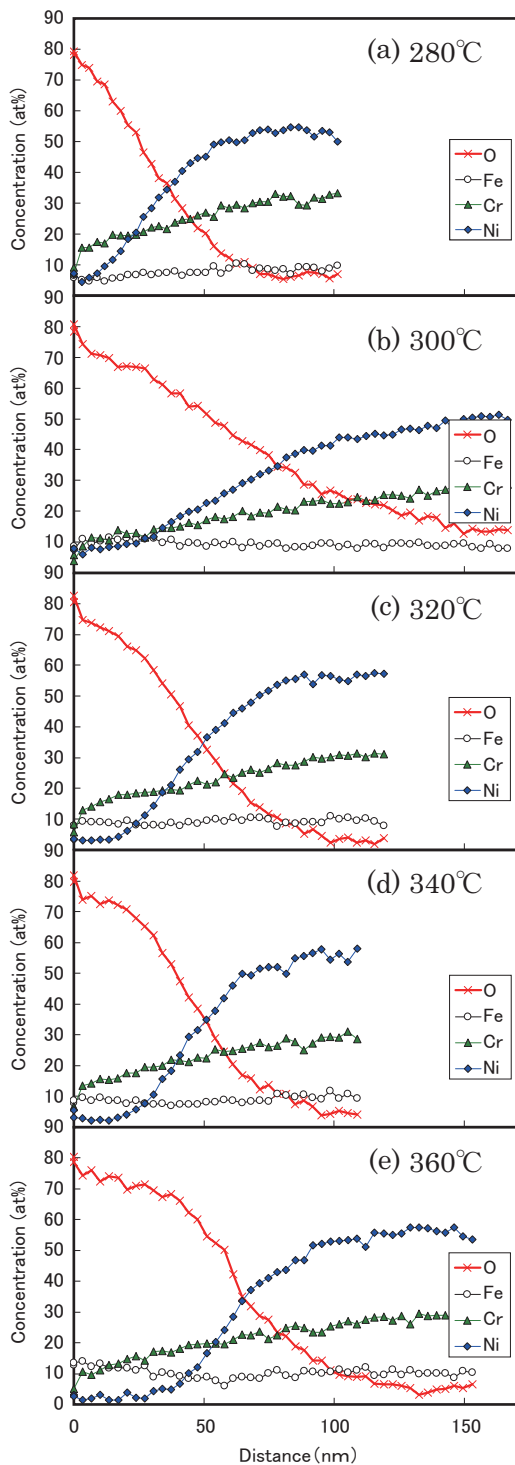


図7 690合金のAESによる深さ方向組成分析結果
(皮膜処理温度の影響)
(皮膜処理条件 280~360°C, 500ppmB + 2ppmLi + DH30cc, 150hr)

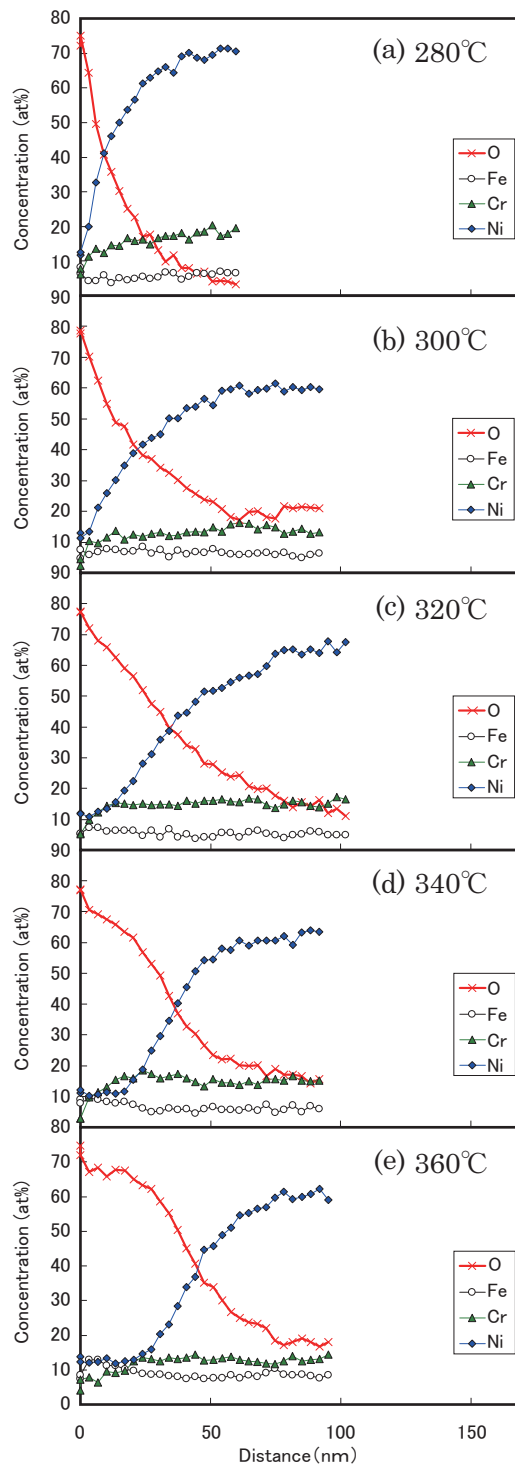


図8 600合金(20% CW)のAESによる深さ方向組成分析結果
(皮膜処理温度の影響)
(皮膜処理条件 280~360°C, 500ppmB + 2ppmLi + DH30cc, 150hr)

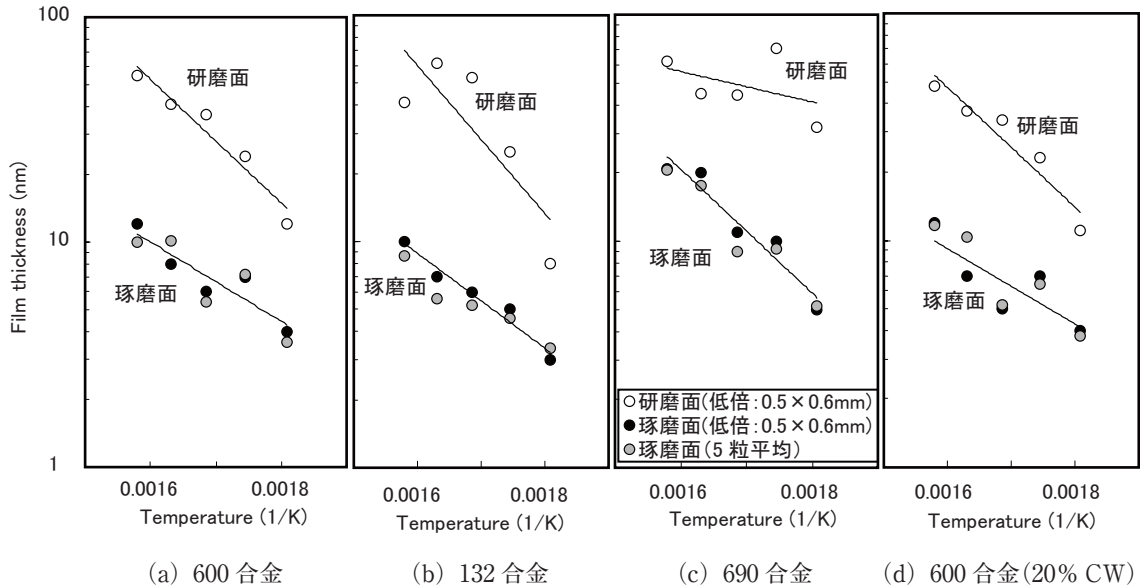


図9 ニッケル基合金の皮膜厚さに及ぼす温度の影響
(皮膜処理条件 280~360℃, 500ppmB + 2ppmLi + DH30cc, 150hr)

琢磨面両側の分析結果を示し、琢磨面については結晶粒毎に皮膜厚さが変化していたため、結晶粒5点の平均値と複数の粒を含む平均的な領域の分析結果を示した。研磨面では132合金と690合金でばらつきが認められていたが、琢磨面では全ての材料について高温側で皮膜厚さが増加する傾向が確認された。また、皮膜厚さの差異については、690合金が他の合金と比べて僅かに皮膜が厚く、600合金と132合金には明確な差は存在しないことがわかった。

図9の結果は150時間の皮膜処理により得られた結果であるが、これにより1000時間の皮膜処理結果を評価した図3と異なる傾向が認められた。150時間の皮膜処理では琢磨面の方が薄い皮膜を形成しているが、1000時間の皮膜処理では690合金を除き顕著な皮膜厚さの差は確認されていない。そのため、琢磨面の耐食性改善効果は比較的短期間で失われると考えられ、研磨面に一定以上の膜厚が形成された後は、腐食速度に大きな差が生じないと推察される。

3.3 粒界の断面観察結果

粒界酸化を確認するためにFIBにより600合金の粒界部を切り出し、SEMにより断面を直接観察した結果を図10に示す。試験片の酸化処理条件は340℃のPWR1次系模擬試験水中への1000時間浸漬である。SEM像では二次電子放出量の差により、酸化物と金属材料にコントラストが生じるため酸化物領域を特定することができる。図10から、表面の腐食生

成物と同じコントラストの粒界酸化領域が粒界に沿って3.7 μm の深さまで及んでいることがわかる。酸化帯の幅は一律ではなく、炭化物を挟み片側250nm程度の酸化領域が観察された。更に、酸化物/金属界面に数十nm程度のポイドが多数認められた。同様の粒界酸化傾向は、観察を行った他の4粒界でも確認され、その粒界酸化深さは1.4 μm ~2.9 μm と評価された。

次に132合金の粒界酸化状況を図11に示す。132合金についても600合金と同様に粒界酸化が観察されたが、酸化物/金属界面における明瞭なポイドは認められなかった。粒界酸化は観察した3粒界全てに認められたが、600合金のように粒界炭化物を取り囲み酸化が進行する状況は確認されていない。

一方、690合金については観察を行った3サンプルいずれの粒界にも、粒界酸化は認められなかった。図12に示したとおり、粒界の酸化長さは皮膜内層厚さのばらつき程度しかなく、選択的な酸化は生じていないと考えられる。

図13に示した600合金(20% CW)の観察結果では、明確な粒界酸化と酸化物/金属界面のポイドの成長が認められた。これらの特徴は図10に示した600合金にも認められたもので、冷間加工の有無による定性的な違いは認められなかった。

図14に測定した粒界酸化長さと材料の関係を示す。600合金、132合金、600合金(20% CW)は数 μm の粒界酸化深さを呈し、材料間の違いは確認さ

れなかった。600 合金と 600 合金 (20% CW) の間でほとんど差が生じていないため、この粒界酸化挙動は母材への冷間加工の影響を受けていないと考えられる。一方、クロム濃度の高い 690 合金では明確に傾向の違いが認められ、粒界酸化の兆候は観察さ

れなかった。690 合金の粒界部の酸化長さは 100nm 程度であり、図 3 に示した AES による皮膜厚さ (琢磨面で数百 nm 程度) と比べても十分に薄いことがわかる。

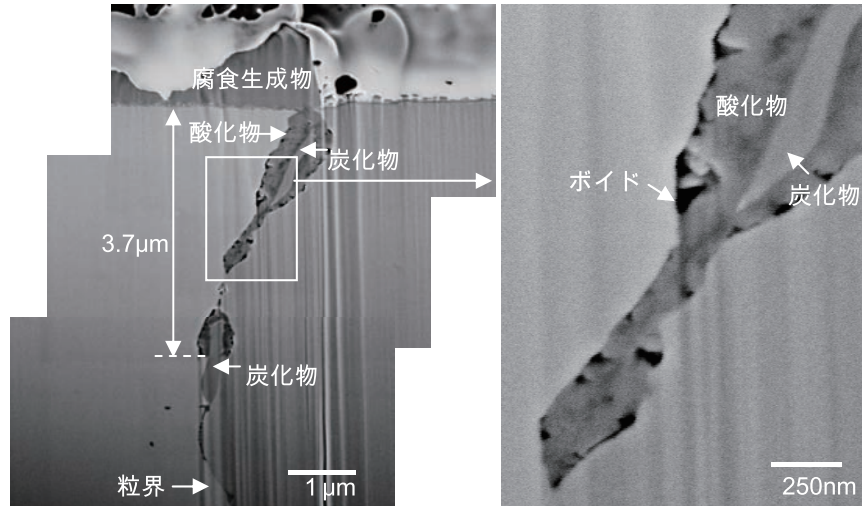


図 10 600 合金の粒界 SEM 観察結果

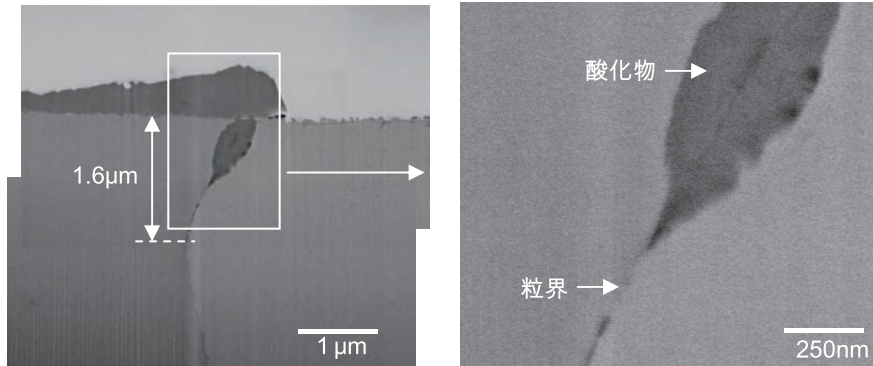


図 11 132 合金の粒界 SEM 観察結果

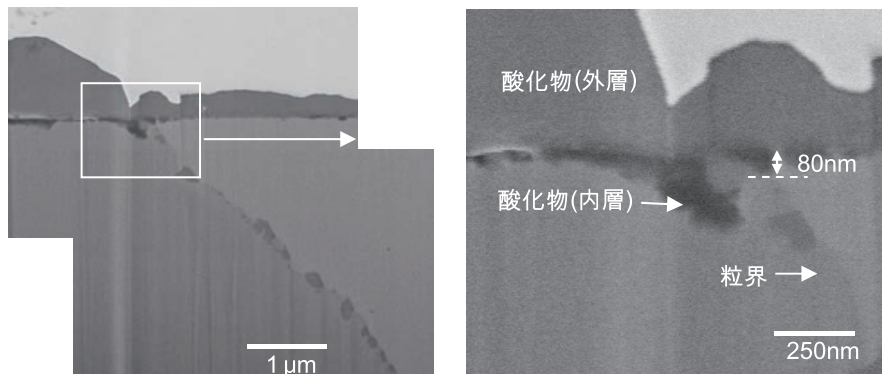


図 12 690 合金の粒界 SEM 観察結果

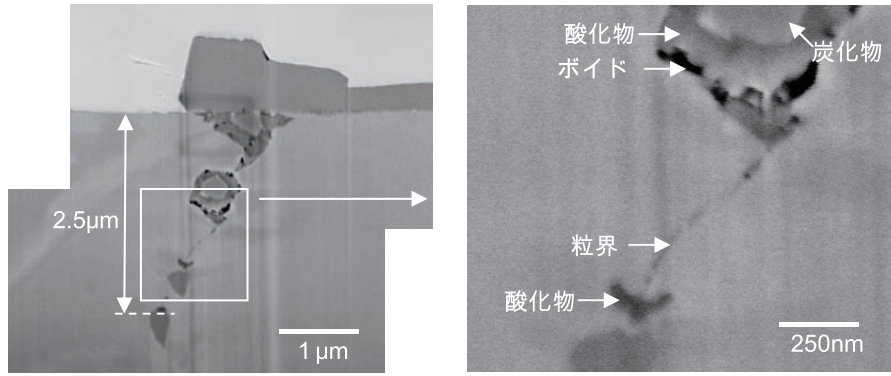


図13 600 (20% CW) 合金の粒界 SEM 観察結果

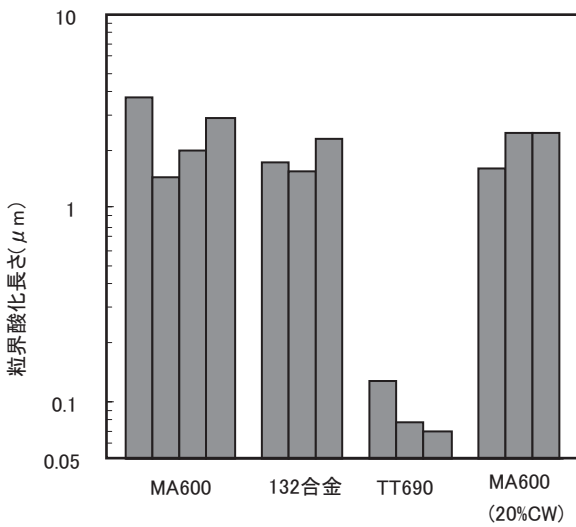
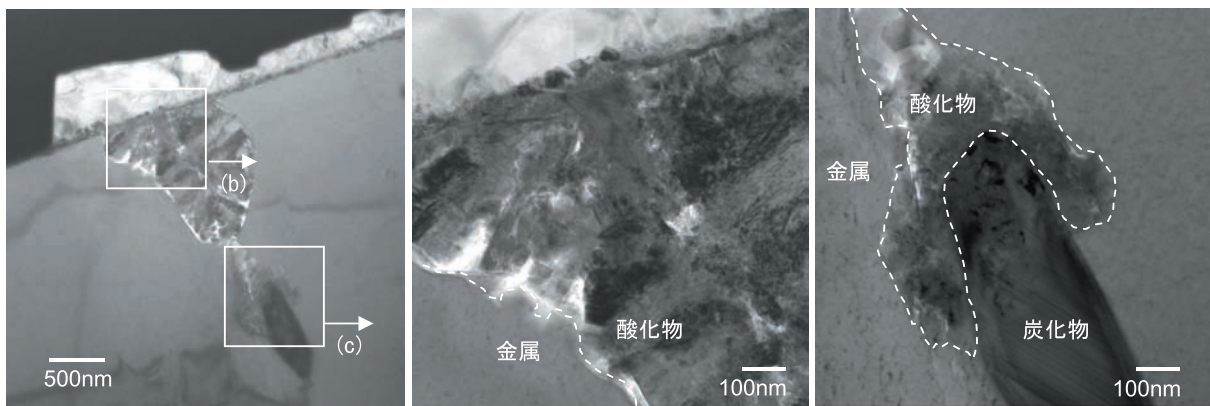


図14 粒界酸化長さの測定結果
(皮膜処理条件：500ppmB + 2ppmLi + DH30cc, 340°C, 1000h)

3.4 粒界酸化断面の詳細分析

600合金のTEMによる断面観察結果を図15に示す。観察視野では粒界酸化領域の幅は800nm以上まで及んでおり、狭い粒界近傍に留まらず幅方向にも成長しているように見える。高倍率での観察結果の図15(b)では、酸化物と金属の境界に沿ってコントラストの明るい領域が確認された。この領域は原子密度が低い領域であり、SEMで確認されたボイド形成部と一致する。図15(c)の観察結果では、炭化物を取り囲むように酸化が進行し、選択的な酸化が炭化物ではなく母材金属側へ生じていることがわかる。

600合金のTEM/EDSによる組成分析結果を図16に示す。分析結果aは析出物形態の外層皮膜で、鉄とニッケルの酸化物により構成されていることが確認された。一方、粒界酸化領域であるb~fはクロムを主体とし、鉄、ニッケルも混在した酸化物形態であることがわかる。これらの観察結果は従来から報



(a) 表面近傍 (b) 表面近傍 (c) 炭化物との接触部

図15 600合金のTEMによる粒界断面観察結果

告されている，外層，内層により構成される2層構造皮膜と一致している⁽³⁸⁾．酸化物に粒界深さ方向の組成変化は認められず，Fe：Cr：Ni ≒ 1：2：1に近い組成比が得られた．図16の分析位置iではCr：C ≒ 7：3と評価され，M₇C₃タイプの炭化物であることが確認された．

図17に690合金粒界部のTEMによる断面観察結果を示す．粒界近傍の酸化状況は600合金と大きく異なり，選択的な粒界への酸化やポイドの形成は認められなかった．これらは，SEMによる断面観察結果と整合しており，より高倍率のTEM観察でも粒

界が選択酸化していないことが明らかになった．EDSによる組成分析結果では600合金と類似の鉄，ニッケルを主体とした粒状の外層析出物とクロムリッチな内層により構成されていることが確認された．

4. 考察

4.1 腐食に及ぼす材料組成の影響

これまでの知見から，本環境下で生じる皮膜は内層と外層の境界部が元の材料表面に位置すると考えられるため⁽²⁰⁾，皮膜厚さを求めることにより大まか

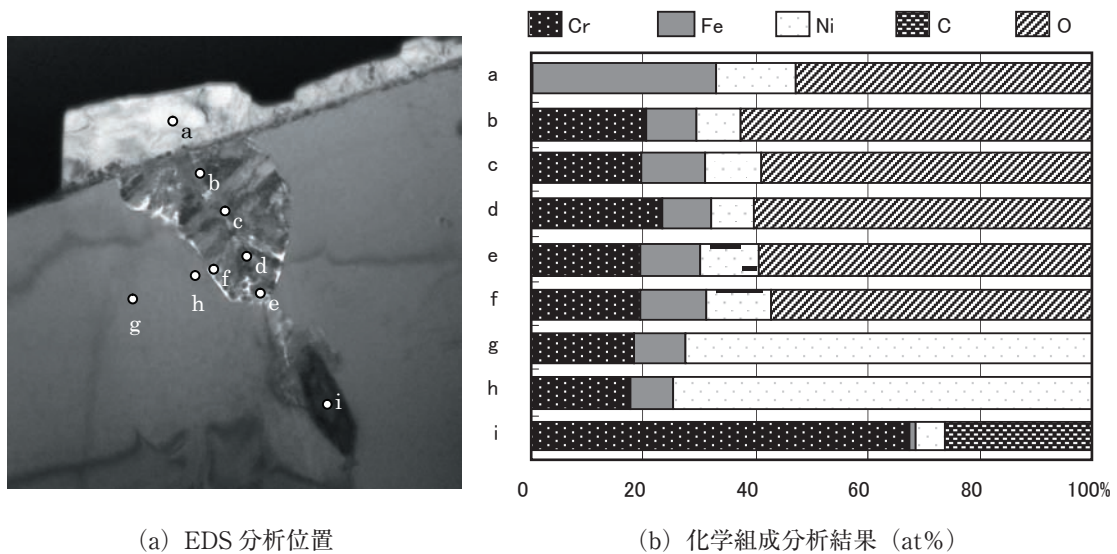


図16 600合金のTEM/EDSによる組成分析結果

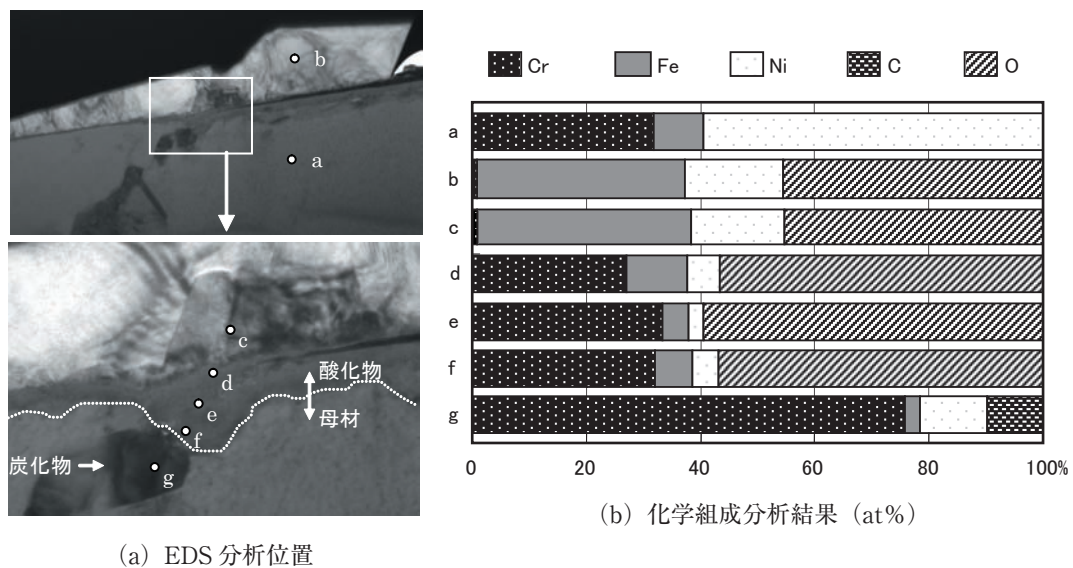


図17 690合金のTEM/EDSによる組成分析結果

な腐食量を把握することができる。本研究で求めた 600 合金, 132 合金, および 600 合金 (20% CW) の皮膜厚さには明瞭な差は認められなかった。690 合金については, 皮膜処理時間により研磨面と琢磨面の間で違いが生じていたが, 他の合金と比べて優れた耐食性を有するわけではなく, 特に 150 時間の短時間の皮膜処理ではむしろ厚い皮膜を形成した。これらのデータは 690 合金の皮膜が短期間に厚く成長することを示唆している。詳細は後述するが, 600 合金の耐食性には金属材料中の拡散抑制が寄与していると推察されるため, ニッケル濃度が高いことが腐食抑制に影響したと考えられる。

材料間の違いは顕著ではなかったが, 研磨面と琢磨面では明瞭な違いが得られており, 図 9 に示したとおり, 短時間の皮膜処理ではいずれの材料においても研磨面のほうが厚い皮膜を形成することが確認された。研磨面は #1000 の SiC 紙により表面処理仕上げを行った面で, 表面には μm オーダーの加工層が存在している。一方, 琢磨面は粒径 $0.04\mu\text{m}$ のコロイダルシリカによって表面の加工層を nm オーダーまで除去した表面である。加工層が存在する研磨面で皮膜が厚く成長していることから, 母材中に導入された欠陥が腐食を促進したと推察される。しかしながら, 600 合金と 600 合金 (20% CW) の皮膜厚さに差異は認められず, 20% CW による腐食加速効果は確認されなかった。この事実は, 研磨により激しく導入された表面加工組織は腐食を促進するが, 母材全体へ平均的に導入される 20% CW 程度の欠陥は, 少なくとも材料表面の腐食を促進しないことを示唆している。内層皮膜は微細粒により構成されるため⁽²⁰⁾, 金属中に欠陥が導入されていても形成する酸化物に違いが生じるとは考え難い。著者らはニッケル基合金とステンレス鋼の PWR 環境下での腐食挙動の違いについて評価し, ニッケル基合金の腐食には皮膜直下に形成されるニッケル濃化層中での拡散が影響することを指摘している⁽²⁰⁾。これらのことを考慮すると, 具体的に想定される表面加工層の効果には, 加工により微細粒化した組織や母材中での拡散の助長が大きな役割を果たしていると推察される。これは, 一般に置換型原子の拡散は材料中に導入された欠陥により加速されることと整合性がある。

4.2 腐食の温度依存性

図 9 に示したとおり, 皮膜は高温条件ほど厚く成

長することが確認された。そのため, 皮膜成長の律速過程はアレニウス型の温度依存性を示すと考えられる。これまでの検討結果から, 皮膜は内層と外層のスピネル構造による 2 層構造を呈し, 酸素の内方拡散と金属イオンの外方拡散により腐食が進行すると考えられている。また, PWR 模擬環境下ではニッケル濃化層が皮膜直下に形成されることが明らかになっており, このニッケル濃化層も拡散障壁として寄与することが指摘されている⁽²⁰⁾。皮膜中および合金中の拡散は, 濃度勾配や化学ポテンシャル勾配を駆動力としていると考えられ, その濃度勾配を駆動力とした場合の皮膜の成長速度は (1) 式で示される。

$$J = -D\partial c/\partial x \quad (1)$$

ここで J は拡散流束, D は拡散定数, c と x は拡散する物質の濃度と拡散距離をそれぞれ示す。実際に考慮すべき拡散事象は金属材料中での拡散と酸化物中での拡散に分けて考える必要があり, また化学ポテンシャル勾配の影響を加味する必要があるが, ここでは定量的な評価は行わず温度依存性が生じた理由について述べる。なお, 金属イオンの外方拡散と同時に生じている酸素の内方拡散も酸素分圧を駆動力とする拡散により支配されているため, (1) 式の濃度勾配を酸素分圧勾配に置き換えた式で表される。すなわち, 表面で生じる電気化学反応以外の物質移動はいずれも拡散現象により表現できる可能性がある。拡散速度への温度の影響は, エネルギー障壁を超えるために必要な熱エネルギーとして, (2) 式のアレニウスの関係により表される。

$$D = D_0 \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

ここで, R は気体定数, T は絶対温度, E_a は活性化エネルギーであり, 拡散速度が温度の逆数の指数関数で表されることがわかる。図 9 に示した皮膜厚さへの温度の影響は, 形成された皮膜がアレニウス型の温度依存性を示すことを表していた。そのため, 温度依存性のデータから皮膜成長は種々の拡散により支配されていると考えられ, 温度依存性ピークを示す⁽³⁰⁾ ステンレス鋼の腐食とは異なる傾向を有することが確認された。

4.3 粒界部における腐食挙動

本研究で取り扱っている SCC は、粒界をき裂の進展経路とするものである。そのため、母材表面の腐食よりも粒界における局所的な腐食のほうが重要な役割を果たしていると考えられる。腐食試験後の粒界について観察した結果では、600 合金、132 合金および 600 合金 (20% CW) において深さ 1~3μm 程度の明確な粒界酸化が観察された。更に、600 合金およびその冷間加工材については、その酸化物と母材の境界にボイドの成長が確認された。酸化帯の幅は数百 nm にまで達し、クロム欠乏が報告されているナノオーダーの領域より明らかに広い領域で酸化が確認された⁽¹⁹⁾。これらの観察結果は、粒界酸化が生じる主たる理由がクロム欠乏層の存在ではないことを示している。一方で、母材中のクロム濃度が高い 690 合金は粒界酸化を生じないことが明らかになった。690 合金が耐粒界酸化性に優れる理由については、より安定な酸化物が形成されるためと推論できるが、TEM/EDS により分析を行った結果では、両合金の粒界近傍に形成された酸化物組成に明確な違いは認められていない。そのため、粒界酸化事象をさらによく理解するにはその酸化プロセスについて考察する必要があると考えられる。

図 18 に観察された酸化物を模式的に示す。粒界酸化領域は接液していないため、酸化物は酸素の内方拡散により成長したと考えられる。仮に酸素の内方

拡散のみ酸化物が形成され、いかなる外方拡散も生じない場合は、体積膨張を生じるはずであるが、TEM による詳細観察でも体積膨張の形跡は確認されていない。格子定数から求まるスピネル構造酸化物の pilling bedworth ratio (元の金属体積に対する酸化物の体積比) は約 2.1 であるため、元の形状を維持したまま酸化物を形成するためには金属原子の半数以上が溶出する必要がある。観察結果では体積膨張による変形が生じていないため、酸素の内方拡散と同時に金属イオンの外方拡散も生じていると考えられる。これらの考察から、粒界酸化速度は酸化物中での金属イオンの固体拡散と相関があると推察される。

酸化物中の拡散速度を決定する因子としては、(1) 式に示された濃度勾配や、化学ポテンシャル勾配などの駆動力の他、媒体となる酸化物の欠陥密度も影響することが知られている⁽³⁴⁾。そのため、粒界酸化挙動を解明するには酸化物の状態について検討する必要がある。これまでの検討結果から、本環境下における主要な酸化物は熱力学的に安定なスピネル構造を形成することが明らかになっている⁽²⁵⁾。スピネル構造の最小単位は 3 価の陽イオン 2 個と 2 価の陽イオン 1 個、4 個の酸素イオンで構成される。それに対して母材の主要構成元素であるクロムは 3 価、鉄は 3 価または 2 価、ニッケルは 2 価の陽イオン形態をとることが知られている。ニッケルは 3 価を形成せず 2 価のみで構成されるため、スピネル構造中

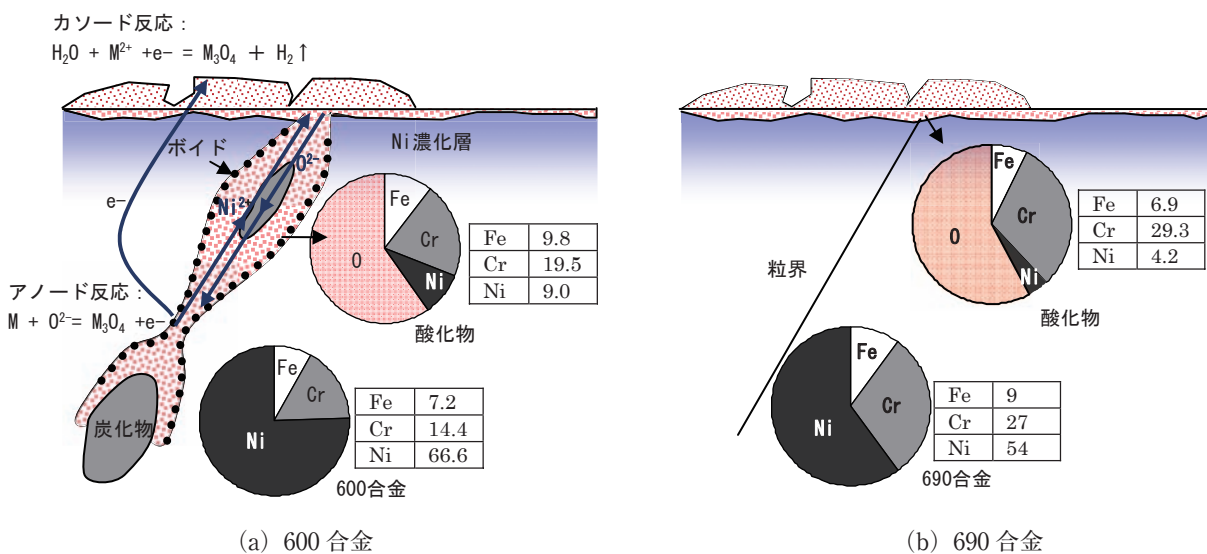


図 18 粒界酸化状況の模式図と元素比率
 元素比率の表は欠陥を含まないと仮定した場合の 1nm³ に占める原子の数を EDS による分析値と格子定数から求めた概算値。酸化物の計算には FeCr₂O₄ の格子定数を使用した。

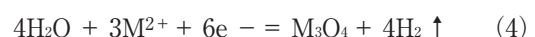
では金属組成比で 1/3 以下に減少する必要がある。言い換えると、母材中に過剰に存在するニッケルは、外方拡散により溶出するか、金属状態を維持するかのどちらかを選択するはずである。TEM/EDS による化学組成分析の結果では、600 合金の母材組成比率と酸化物中の金属元素比率に大きな差が認められ、酸化物中でのニッケル濃度が減少していることが確認された。この観察結果から、ニッケルが選択的な外方拡散により溶出していることは明らかである。

ここまでの考察により、ニッケルの選択的な外方拡散の原因の一つは、ニッケルが過剰に存在することで、安定な酸化物を形成しないことと推察される。しかし、粒界酸化が生じない 690 合金も主要元素はニッケルであるため、ニッケルの選択的な外方拡散は同様に生じていたといえる。そのため、酸化が 600 合金でのみ加速された理由について考察する必要がある。先に示したとおりスピネル構造の酸化物は 3 価の陽イオンが金属元素の 2/3 を占める必要がある。600 合金中で 3 価の陽イオンを構成することができる金属はクロムと鉄であり、それらの 600 合金母材中における比率は約 23% にしか満たない。そのため、安定な酸化物を形成するために必要な 3 価の陽イオンが不足する可能性がある。図 18 に示した円グラフは、これらを踏まえた単位体積 1nm^3 に占める元素比率を EDS による酸化物の分析値とスピネル構造の格子定数から算出したものである。図 18 (a) は 600 合金が酸化物を構成する際に単位体積あたりの鉄・クロムの原子数が不足することを示している。具体的には、理想的な酸化物を形成するためには 1nm^3 あたりに鉄 9.8 個、クロム 19.5 個が必要となるが、600 合金には 1nm^3 あたり鉄 7.2 個、クロム 14.4 個しか存在しない。これらの原子数の計算は、組成の近い材料および酸化物における常温での格子定数と密度の文献値から算出したもので、厳密な数字ではないが、必要な 3 価の陽イオンが最大 26% 程度も不足することを示している。腐食量が少ない場合は拡散により周囲から不足した原子が供給される可能性もあるが、酸化速度が 3 価の陽イオンの供給速度を上回った場合には酸化物が十分な体積を形成できない。また、3 価の陽イオンが不足した場合、電気化学的中性条件を維持するために単位体積あたりの酸素イオンの数も減少すると考えられる。以上の考察から、600 合金の粒界酸化部は安定な酸化物を形成することができず、空孔や空孔の集積により形成されたボイドが体積減少を補う役割をする

と推察される。これらの考察は、多数のボイドが酸化物/金属界面で観察されたことを説明でき、体積変化によって生じた空孔が集積することでボイドが形成したものと考えられる。この酸化物中におけるボイド形成はマグネタイトの高温酸化皮膜についても報告されており酸化物中の化学ポテンシャル分布により説明されている⁽³⁵⁾。それらの場合は外方拡散が加速される部位にボイドが形成することが報告されており、やはり酸化物の安定性に関係していると考えられている。

690 合金で粒界酸化が起きなかったことについては、3 価の陽イオンを構成するクロムの比率が関係したと推論される。図 18 (b) に示したとおり、欠陥を含まない理想的な酸化物形成に必要な鉄とクロムの総数は、 1nm^3 あたり 36.2 個程度である。これに対し 690 合金中の鉄・クロムの合計は 1nm^3 あたり約 36 個とほぼ充分な 3 価の陽イオンが材料中に存在することがわかる。そのため、690 合金では過剰な空孔を含まない安定な酸化物が形成され、粒界酸化にはいたらなかったと考えられる。

以上の議論は、600 合金が 690 合金より酸化されやすいことを示唆しているが、600 合金の皮膜は 690 合金と比べても厚くないことが確認されている。つまり、粒界酸化は皮膜の安定性の欠如のほかにも要因が存在するといえる。酸化の局在化が生じる一つの理由として、電気化学的なマクロセルの形成が知られている。これは、アノード反応とカソード反応が生じる位置が分離されることで、アノード領域で特異な腐食が進行する事象として知られている。分かりやすい例としては、ステンレス鋼などの耐食合金の孔食などが挙げられる。600 合金の粒界酸化については、粒界部の酸化物/金属界面で (3) 式に示したアノード反応が生じ、接液面で (4) 式に示したカソード反応が生じていたと考えられる。



※ M は鉄、クロム、ニッケルなどの金属元素を示す。

合金界面と接液面の間における電位差を評価することが困難であるため、加速効果の定量的な評価には至らないが、接液面と酸化の先端では (3) 式と、(4) 式で表される電気化学セルを形成していたと考

えられる。

粒界酸化事象についてはき裂先端での報告例などが存在していたが、応力の影響など明確にできないパラメータが混在することから、詳細は解明されていなかった。また、PWR 環境は低酸素分圧条件であるため、酸化速度は非常に遅いと考えられており、ニッケルの高温で求められた酸化速度と整合しないことが指摘されていた⁽³⁶⁾。ただし、従来の酸化速度の評価は酸素分圧を駆動力とした酸素の内方拡散を基礎としたもので、酸化物中の欠陥やマクロセル形成による加速については考慮されていなかった。低酸素分圧条件ほど酸化が加速される事象としては、高温でのクロム酸化物の形成⁽³⁷⁾やステンレス鋼の高温水中での腐食⁽³⁸⁾など他にも例がある。拡散速度の基礎データおよび表面での化学反応に関する定量的知見が充分ではないため、定量的な妥当性を評価することはできないが、酸化物中の欠陥やマクロセル形成は粒界酸化の加速効果を持つと考えられる。加速効果の妥当性を評価するには、粒界酸化に及ぼす電位や材料組成の影響についてデータを拡充させる必要がある。

4.4 SCC と腐食の関係

SCC 進展速度に関するこれまでの検討結果から、

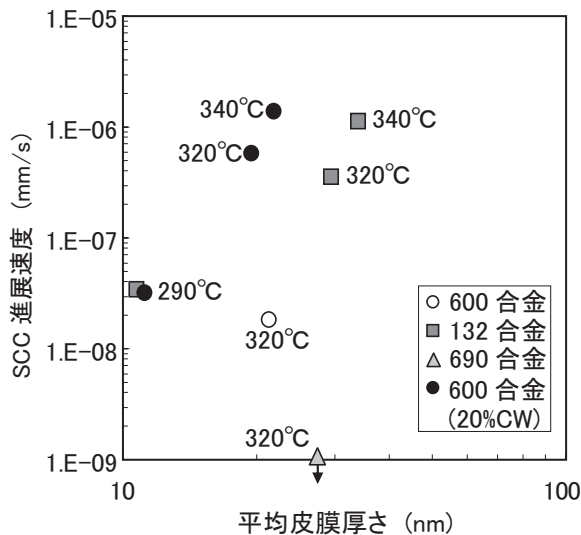


図 19 SCC 進展速度と平均皮膜厚さの関係

SCC 進展速度は CT 試験片により求めた $K = 30\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$, 1000h, 290~340°C の値⁽³³⁾⁽³⁷⁾。皮膜厚さはき裂進展試験と同一条件で得られた琢磨面と研磨面の平均値としたが、皮膜処理時間は 150h で 290°C の値は 280°C と 300°C の皮膜厚さの平均値とした。

冷間加工は加速因子として働き、132 合金と 600 合金では 132 合金の進展速度が速く、690 合金が耐 SCC 性に優れていることが確認されている⁽³³⁾。本研究では、これらの感受性の違いに対する腐食の役割について検討を行った。

取得した皮膜厚さと、過去に報告済みの SCC 進展速度⁽³³⁾⁽³⁹⁾の関係を図 19 に示す。同一条件で取得したき裂進展速度のデータが少ないため、相関を検討することは困難だが、複数の進展データがある 600 合金 (20% CW) と 132 合金については、皮膜厚さと SCC 進展速度に一定の相関が認められる。同一材料間での SCC 進展速度の違いは、試験温度の差により生じているため、皮膜厚さが SCC 進展速度に直接的に寄与しているか否かの判断はできないが、同一材料の場合は腐食量増加が進展速度増加に関与する可能性が示唆された。一方、材料間の違いに着目した場合、SCC 進展速度と皮膜厚さの間には相関は認められない。これらのデータから、冷間加工による加速効果や、132 合金、690 合金それぞれの耐 SCC 性の差異は単純な腐食量の違いでは説明できないことが明らかとなった。

次に図 20 に粒界酸化長さと SCC 進展速度の関係を示す。粒界酸化長さの顕著な差は、690 合金と他のニッケル基合金の間で確認されたが、600 合金、132 合金および 600 合金 (20% CW) では明確な違

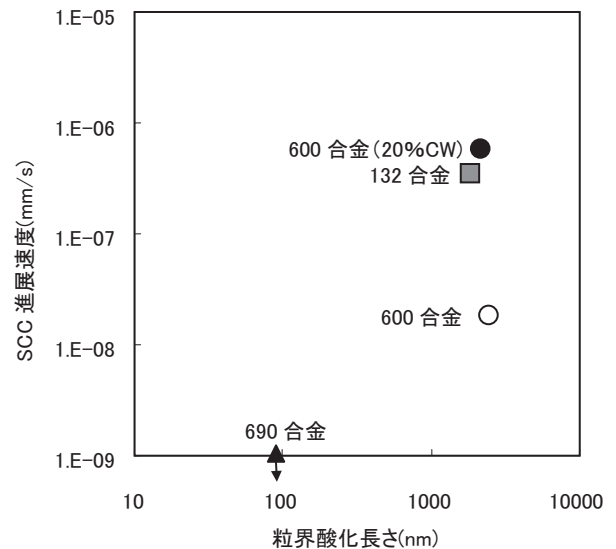


図 20 SCC 進展速度と粒界酸化長さの関係

SCC 進展速度はいずれも CT 試験片で取得した 320°C の値⁽³⁷⁾。粒界酸化長さは本研究で得た 340°C の値で、3 または 4 粒界の平均値。

いは認められず、SCC 進展速度との直接的な相関は得られなかった。690 合金の耐粒界酸化特性が優れることは、ブランドノッチ試験片を用いた藤井らのデータ⁽⁴⁰⁾とも整合性がある。これらの結果から、690 合金の耐 SCC 性が優れる理由には、耐粒界酸化性が寄与していると考えられる。その一方で、冷間加工によりき裂進展速度が加速されることおよび 132 合金が 600 合金より耐 SCC 性が劣ることは、粒界酸化を含む腐食挙動以外の因子が支配的に働いた結果と推論される。なお、腐食以外の影響因子としては、硬度または耐力の増加が SCC 進展速度の加速因子として寄与することが報告されている⁽²⁹⁾。これは、き裂先端部の応力勾配やひずみ勾配の影響によるもので応力因子に分類される。

5. まとめ

- ・ 600 合金, 132 合金, 690 合金および 600 合金 (20% CW) の 4 鋼種について、PWR1 次系模擬環境下 (500ppmB + 2ppmLi + DH : 30cc STP/kg H₂O) における腐食の温度依存性を評価した。皮膜厚さ測定の結果、280~360℃ の間でアレニウス型の温度依存性を示し、高温条件ほど皮膜が厚く成長することが確認された。
- ・ 150 時間の皮膜処理を施したサンプルでは、材料表面に加工層を残した研磨面の方が加工層をナノオーダーまで除去した琢磨面よりも厚く皮膜が成長した。これにより、腐食の初期段階では表面加工層が耐食性を低下させることが確認された。
- ・ 600 合金, 132 合金および 600 合金 (20% CW) の皮膜厚さには有意な差が認められず、690 合金の皮膜は 600 合金と同等かむしろ厚い皮膜を生成することが確認された。これらの腐食傾向には SCC 進展速度と相関がないため、材料表面における腐食量では材料間の SCC 感受性の違いを説明できないことがわかった。
- ・ 340℃ の PWR1 次系模擬環境下に 1000 時間浸漬した短冊試験片を分析した結果、600 合金, 132 合金および 600 合金 (20% CW) について顕著な粒界酸化が認められた。一方、耐 SCC 性に優れる 690 合金には粒界酸化の兆候は認められなかった。
- ・ 600 合金と 132 合金では粒界酸化長さに差は認められないことから、132 合金の SCC 進展速度が速い理由を粒界酸化事象で説明することはできないと考えられる。また、材料の冷間加工も粒界酸化

を加速させないことが明らかになった。

- ・ 粒界酸化部には母材との境界にボイドの形成が認められ、直接的に粒界結合力を弱化させていることが確認された。粒界酸化が生じる原因としては、600 合金中に 3 価の陽イオンを構成する金属 (鉄とクロム) が不足することで、安定な酸化物が形成されないことが影響したと考えられる。また、電気化学的なマクロセルの形成も粒界酸化に必要な条件であると推論された。

謝辞

本報告は独立行政法人原子力安全基盤機構からの委託研究「平成 20 年度 及び 平成 21 年度 ニッケル基合金溶接部の SCC き裂進展に関する機構論的研究」で実施したものである。関係された方々ならびに、研究の遂行に協力いただいた (株) 原子力安全システム研究所 材料グループの村上公治氏、平尾充司氏、高瀬亮人氏に感謝し、この場を借りて謝意を表します。

文献

- (1) W. Bamford and J. Hall, "A Review of Alloy 600 Cracking in Operating Nuclear Plants Including Alloy 82 and 182 Weld Behavior", *Proc. of ICONE12, 12th Int. Conf. on Nuclear Engineering*, April 25-29, Arlington, Virginia USA, (2004).
- (2) S. Thomas, "PWSCC of Bottom Mounted Instrument Nozzles at South Texas Project", *Proc. of ICONE12, 12th Int. Conf. on Nuclear Engineering*, April 25-29, Arlington, Virginia USA, (2004).
- (3) O. K. Chopra, "Crack Growth Rates of Alloy 600 from the Davis-Besse Reactor CRDM Nozzle #3 in PWR Environment", *Proc. of PVP2005*, July 17-21, Denver, Colorado USA, (2005).
- (4) P. L. Andresen and F. P. Ford, "Fundamental Quantification of Crack Advance for Life Prediction in Energy system", *Proc. of Corrosion Research Topical Symposium*, pp. 51-99, (1996).
- (5) S. A. Attanasio, J. S. Fish, W. W. Wilken-

- ing, et al., "Measurement of the Fundamental Parameters for the Film-Rupture/Oxidation Mechanism - The Effect of Chromium", *Proc. of 9th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, pp. 49-58, (1999).
- (6) G. S. Was, T. M. Angeliu and J. K. Sung, "Deformation and Intergranular Cracking Behavior of Ni-Cr-Fe Alloys at High Temperature", *Alloy 600 Expert Meeting*, Airlie Conference Center, Virginia, (1993).
- (7) M. M. Hall, Jr., "Thermally Activated Low Temperature Creep and Primary Water Stress Corrosion Cracking of Ni Cr Fe Alloys", *Alloy 600 Expert Meeting*, Airlie Conference Center, Virginia, (1993).
- (8) M. M. Hall, Jr., and D. M. Symons, "Hydrogen Assisted Creep Fracture Model for Low Potential Stress Corrosion Cracking of Ni-Cr-Fe Alloys", *Proc. of Symp., Chemistry and Electrochemistry of Corrosion and Stress Corrosion Cracking*, New Orleans, (2001).
- (9) P. M. Scott and M. LeCulvar, "Same Possible Mechanisms of Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in PWR Primary Water", *Proc. of 6th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, (1993).
- (10) P. M. Scott, "An Overview of Internal Oxidation as a Possible Explanation of Intergranular Stress Corrosion Cracking", *Proc. of 9th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, TMS, (1999).
- (11) P. M. Scott and C. Benhamou, "An Overview of Recent Observations and Interpretations of IGSCC in Nickel Base Alloys in PWR Primary Water", *Proc. of 10th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, NACE, (2001).
- (12) N. Totsuka, and Z. Szklarska-Smialowska, "Effect of Electrode Potential on the Hydrogen-Induced IGSCC of Alloy 600 in an Aqueous Solution at 350°C", *Corrosion*, **43** [12], pp. 734-738, (1987).
- (13) N. Totsuka, E. Lunarska, G. Cragnolino and Z. Szklarska-Smialowska, "Effect of Hydrogen on the Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High Temperature Aqueous Environments", *Corrosion*, **43** [8], pp. 505-514, (1987).
- (14) T. M. Angeliu, D. J. Paraventi and G. S. Was, "Creep and Intergranular Cracking Behavior of Nickel-Chromium-Iron-Carbon Alloys in 360 C Water", *Corrosion*, **51** [11], pp. 837-848, (1995).
- (15) F. Foct, O. De Bouvier and T. Magnin, "Stress Corrosion Cracking Mechanisms of Alloy 600 Polycrystals and Single Crystals in Primary Water-Influence of Hydrogen", *Metallurgical and Materials TransactionsA*, **31** [8], pp. 2025-2036, (2000).
- (16) M. O. Speidel, R. Magdowski, "Stress Corrosion Cracking of Nickel Base Alloys in High Temperature Water", *Proc. of 6th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, pp. 361-371, (1993).
- (17) H. Nagano, K. Yamanaka, T. Minami et al., "Effect of Heat Treatment on Corrosion Resistance of Alloy 690", *Proc. of 2nd Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, Monterey, California, (1985).
- (18) 独立行政法人原子力安全基盤機構, "平成 17 年度 Ni 基合金応力腐食割れ (SCC) 進展評価技術調査 (定荷重試験) に関する報告書", (2006).
- (19) N. Totsuka, T. Terachi, T. Yamada et al., "Effect of Metallurgical Factors on PWSCC Growth Rate of Ni-based Alloys", *Proc. of Corrosion 2008*, Paper No. 08591, (2008).
- (20) T. Terachi, T. Yamada K. Arioka, S. Lozano-Perez, "Role of Corrosion in LPSCC of Fe-and Ni-Based Alloys", *Proc. of Int. Conf. of Research for Aging Management of Light water reactors and its future trend*,

- Fukui, (2007).
- (21) S. A. Attanasio and D. S. Morton, "Measurement of the Nickel/Nickel Oxide Transition in Ni-Cr-Fe Alloys and Updated Data and Correlations to Quantify the Effect of Aqueous Hydrogen on Primary Water SCC" , *Proc. 11th Int. Symp. on Environmental Degradation of Metals in Nuclear Power Systems-Water Reactor*, Stevenson, (2003).
- (22) T. Cassage, B. Fleury, F. Vaillant, O. De Bourier et al., "An update on the influence hydrogen on the PWSCC of nickel base alloys in high temperature water" , *Proc. 8th Int. Symp. on Environmental Degradation of Metals in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, Amelia Island, ANS, Vol. 1, (1997).
- (23) N. Totsuka, Y. Nishikawa, N. Nakajima, "Influence of dissolved hydrogen and temperature on primary water stress corrosion cracking of mill annealed Alloy 600," *Proc. of Corrosion 2002*, Paper No. 2523, (2002).
- (24) P. L. Andresen, J. Hickling, A. Ahluwalia et al., "Effects of Hydrogen on Stress Corrosion Crack Growth Rate of Nickel Alloys in High-Temperature Water", *Corrosion*, **64** [9], pp. 707-720, (2008).
- (25) T. Terachi, N. Totsuka, T. Yamada, T. Nakagawa et al., "Influence of Dissolved Hydrogen on Structure of Oxide Film on Alloy 600 Formed in Primary Water of Pressurized Water Reactors" , *J. Nucl. Sci. Technol.*, **40** [7], pp. 509-516, (2003).
- (26) Y. Shen and P. G. Shewmon, "IGSCC Crack Growth of Alloy 600 and X-750 in Steam" , *Corrosion*, **47** [9], pp. 712-718 (1991).
- (27) R. B. Rebak, Z. Xia and Z. Szklarska-Smialowska, "Effect of Temperature and Cold Work on the Crack Growth Rate of Alloy 600 in Primary Water", *Corrosion*, **51** [9], pp. 689-697 (1995).
- (28) T. Cassagne and A. Gelpi, "Crack Growth Rate Measurements on Alloy 600 Steam Generator Tubing in Primary and Hydrogenated AVT Water" , *Proc. of 6th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, The Minerals, Metals and Materials Society, (1993).
- (29) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, and G. Chiba, "Cold Work and Temperature Dependence of Stress Corrosion Crack Growth of Austenitic Stainless Steels in Hydrogenated and Oxygenated High-Temperature Water" , *Corrosion*, **62** [12], (2007).
- (30) 寺地巧, 宮本友樹, 山田卓陽, 有岡孝司, "ステンレス鋼の高温水中応力腐食割れに関する基礎研究—腐食の温度依存性—", *INSS JOURNAL*, Vol. 16, p. 146, (2009).
- (31) S. M. Bruemmer and L. E. Thomas, "Mechanistic Insights on IGSCC in LWR Environments from Crack-Tip Characterizations: Comparison of Fe-Base and Ni-Base Alloys" , *Proc. of Int. Conf. of Research for Aging Management of Light water reactors and its future trend*, Fukui, (2007).
- (32) 藤井克彦, 中島宣雄, 福谷耕司, 他, "600合金の応力腐食割れき裂先端部の分析", *INSS JOURNAL*, Vol. 8, p. 143, (2002).
- (33) T. Terachi, N. Totsuka, T. Yamada, T. Miyamoto, M. Ozawa, K. Nakata, "Comparison of LPSCC Crack Tips of Alloy 132 and Alloy 600 - Influence of Dissolved Hydrogen -," *Proc. of Corrosion 2009*, Paper No. 09413, NACE, (2009).
- (34) R. Dieckmann, "Point Defects and Transport in Non-Stoichiometric Oxides: Solved and Unsolved Problems" , *J. Phys. Chem Solids*, **59** [4], pp. 507-525, (1998).
- (35) M. Ueda, K. Kawamura and T. Maruyama, "Void Formation in Magnetite Scale Formed on Iron at 823K - Elucidation by Chemical Potential Distribution-" , *Materials Science Forum*, Vols. 522-553, pp. 37-44, (2006).
- (36) R. W. Staehle and Z. Fang, "Comments on a Proposed Mechanism of Internal Oxidation for Alloy 600 as Applied to Low Potential SCC" , *Proc. of 9th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, pp. 69-77, (1999).
- (37) M. Michalik, M. Hansel, J. Zurek et al.,

- “Effect of Water Vapor on Growth and Adherence of Chromia Scales Formed on Cr in high and Low pO_2 -Environments at 1000 and 1050°C”, *Materials at High Temperatures*, **22** [3/4], pp. 213-221, (2005).
- (38) T. Terachi, T. Yamada, T. Miyamoto, K. Arioka, K. Fukuya, “Corrosion Behavior of Stainless Steels in Simulated PWR Primary Water, Effect of Chromium Content in Alloys and Dissolved Hydrogen”, *J. Nucl. Sci, Technol.*, **45** [10], pp. 975-984, (2008).
- (39) 独立行政法人 原子力安全基盤機構, “平成 20 年度 Ni 基合金応力腐食割れ進展評価技術実証に関する事業報告書”, (2009).
- (40) 藤井克彦, 宮本友樹, 戸塚信夫, “ニッケル基合金の PWSCC に及ぼす粒界酸化の役割”, *INSS JOURNAL*, Vol. 15, p. 141, (2008).