

TT690合金のSCCに関する知見と今後の課題

Current Knowledge and Future Challenges on SCC in Alloy 690 TT

寺地 巧 (Takumi Terachi) *¹ 山田 卓陽 (Takuyo Yamada) *¹

岡本 マキエ (Makie Okamoto) *¹ 有岡 孝司 (Koji Arioka) *¹

要約 PWR1次系環境におけるTT690合金のSCCに関するINSSの取組みについて、文献データと共に整理した。TT690合金は耐PWSCC性に優れるが、冷間加工度や温度はSCC進展の加速因子となる。TT690合金はクロム濃度が高いため、600合金に認められる様な粒界に特化した酸化は生じ難く、特異な条件が付与された環境以外では600合金の様に短期間でSCCを生じないと考えられる。明瞭なSCC発生は変動ひずみを付与した条件で再現され、機械的に保護皮膜が破壊され修復が追従しない時に割れが生じ得ると推察される。一方、410℃以上の高温大気中ではキャビティ生成型の亀裂が生じることが確認されているが、PWRの使用温度域において供用期間中に発生するには、酸化や水素などの複合的な作用が必要と考えられる。代表的な腐食影響としては、カソード反応として生じる水素が空孔拡散を加速する効果が想定される。TT690合金のSCC発生機構としては、長期間の空孔拡散の結果として生じるキャビティ生成が有力と考えられ、SCC発生の可能性評価には、冷間加工・温度・応力・炭化物・粒径・腐食など各種影響因子との相互作用を踏まえた更なる取組みが必要である。

キーワード TT690合金, SCC発生機構, 水素ガス, 冷間加工度, キャビティ生成

Abstract Stress corrosion cracking(SCC) of Alloy 690 TT in the primary PWR system has been evaluated by reviewing past INSS experiments along with literature data. Although Alloy 690 TT has excellent PWSCC resistance, the degree of cold work and temperature contribute as accelerating factors for SCC propagation. Since Alloy 690 TT has a high chromium content, SCC caused by grain boundary oxidation which is often observed in Alloy 600 is hard to initiate in a short period. Only the condition with dynamic strain reproduces the SCC, which is assumed to be due to the protective oxide film being mechanically fractured and not repaired in time. On the other hand, a high-temperature atmosphere above 410 °C reproduced the cracking of Alloy 690 TT, which was accompanied by the formation of cavities. However, extra acceleration factors such as oxidation and hydrogen are necessary for cracking caused by cavity formation during the lifetime of power plants in the service temperature range. The typical influences of corrosion are assumed to be the acceleration of vacancy diffusion by involvement of hydrogen generated as a result of the cathodic reaction. Cavity formation caused by vacancy diffusion during long-time usage is considered to be the major contributor to the SCC initiation mechanism of Alloy 690 TT. To clarify the possibility of crack initiation, quantitative evaluations based on interaction with various influencing factors such as cold work, temperature, stress, carbide, grain size and corrosion are necessary.

Keywords Alloy 690 TT, SCC initiation mechanism, hydrogen gas, cold work, cavity formation

1. 諸言

加圧水型軽水炉 (pressurized water reactor, PWR) の蒸気発生器の伝熱管や圧力容器の管台部には高温水中で耐食性に優れるニッケル基合金が用いられている。ニッケル基合金としては、当初600

合金が用いられてきたが、PWSCCが多数報告されたことを受け、その対策材としてクロム濃度を高めた690合金の導入が進められた。耐SCC性を向上させる特殊熱処理 (thermal treatment, TT) を加えたTT690合金の蒸気発生器細管への適用は、1989年にD.C. Cook 2号機, Indian Point 3号機および

*1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

Ringhals 2号機にて始められ、既に多くの使用実績が積み上げられているが、現在までのところ応力腐食割れ (stress corrosion cracking, SCC) は報告されていない。

実機の運用実績は、TT690合金が耐SCC性に優れた材料であることを証明しているが、疲労予亀裂を入れた試験片による模擬環境中の試験では、SCC進展を示すことが明らかとなっている^{(1)~(3)}。また近年になって動的歪みを付与した条件ではSCC発生を示すこと^{(4)~(6)}や、410℃以上の高温大気中ではキャビティ生成を伴った亀裂が生じることが確認されている⁽⁷⁾。更に、360℃の温度加速条件で長時間浸漬により行われた定荷重型のSCC発生試験においても、SCCの核形成を認める報告がある⁽⁸⁾。

TT690合金の長期健全性を評価するには、SCCが発生・進展する可能性について、機構論に基づき評価を行うことが重要と考えられる。本稿の前半では、INSSで実施したSCC進展試験により得られた知見、文献に基づいて現在までに提案されているSCC機構と、各影響因子の寄与について述べた。影響因子としては、冷間加工度や温度など、SCC進展速度に直接影響するパラメータの他、SCC機構に対して重要な役割を持つと考えられている酸化、水素、粒界キャビティ、粒界炭化物について整理した。また、本項の後半ではTT690合金のSCC発生研究について概説すると共に、粒界キャビティ生成型の機構を中心に取り組み結果を述べた。これにより、既往知見から考え得るSCC発生の機構に対して検討した結果をまとめた。

2. SCC進展研究

2.1. これまでの知見

SCCは特定の材料と環境の組み合わせで生じる材料劣化現象であり、さまざまな環境と材料で生じることが知られている。代表事例として広く知られているステンレス鋼の塩化物SCCは、活性溶解型 (active path corrosion, APC) のSCC機構として比較的容易に説明され、亀裂内外で酸素の濃淡電池を形成することにより、亀裂内でアノード溶解が促進されることが原因とされる。高温水中におけるSCCに対しても、沸騰水型軽水炉 (boiling water reactor, BWR) 環境のように酸素が存在する条件では、腐食電位の低減が有効な対策とされて

おりAPCや局所酸化が重要な役割を果たしていると考えられる⁽⁹⁾。一方で、酸素を含まないPWR条件では還元性条件でSCCが生じることから、単純なAPCで説明することが困難であり、さまざまな仮説が提唱されてきた。主なSCC機構として提唱されてきたものには、選択酸化/溶解、粒界酸化、水素誘起、クリープ/粒界キャビティ生成などがある。

選択酸化/溶解はAPCと類似のSCCがPWR1次系環境でも生じるとした考え方で、BWRとPWR両方のSCC機構を酸化の局在化と捉えたものと理解できる⁽¹⁰⁾。また酸化が影響する概念としては、フィルム破壊の寄与も議論されている⁽¹¹⁾。フィルム破壊はTR (tarnish rupture) と呼ばれ、厚く成長した皮膜が動的な歪みによって割れ、金属の新生面が露出することにより局所的な酸化・溶解が生じるとした概念である。クロムや鉄はPWR1次系環境中でも容易に酸化されるため、新生面が生じた領域では局所的に大きな電気化学反応が生じる。また、接液面では酸化物の存在が確認されるため、酸化や溶解は様々な材料へのSCC機構として関与が指摘されてきた。

粒界酸化は、開口前の結晶粒界に予め酸化が生じた後にSCCが伝播する機構である^{(12)~(14)}。600合金などの高ニッケル基合金で μm オーダーの大きな粒界酸化が生じることが明らかにされており、SCCの発生・進展に寄与している可能性が示唆されてきた⁽¹⁵⁾。実機でSCC発生が多く報告されている600合金に顕著で、SCC発生感受性が低いとされるステンレス鋼では顕著ではないことから、600合金特有のSCC発生の要因と考えられる。近年の照射誘起応力腐食割れ (irradiation assisted stress corrosion cracking, IASCC) の検討では、照射された材料の粒界が選択酸化されている状況が確認されており、IASCC発生に影響する可能性のある現象である⁽¹⁶⁾。

水素誘起型のSCCの解釈としては、室温条件でも生じる水素脆化を高温まで適用したもので、応力集中と水素の寄与によりSCCが伝播する機構と考えられている^{(17)~(20)}。PWR1次系環境下で水素が影響する機構についても諸説あり、水素化物による粒界結合力の低下、水素が局所変形を加速する機構として水素誘起局所塑性 (hydrogen enhanced localized plasticity, HELP) およびメタン生成などが想定されている。水素誘起型の機構は、PWR条件での割

れがカソード支配で進展することから有力な機構と類推されるが、水素の役割について明確な根拠を得るには至っていない。

クリープ/粒界キャビティ生成型は、高温クリープとして生じる現象が環境水の影響によって助長され、高経年化事象としてPWR環境中で顕在化することを想定した機構である^{(7),(21)~(23)}。粒界に集積した空孔が合体・成長を繰り返し、粒界キャビティを生じることで粒界結合力を低下させたとした仮説であり、特にSCC感受性が低いTT690合金の発生に対し重要な役割を有する可能性がある。キャビティに関しては、Ariokaら⁽⁷⁾によってCANDU炉(重水減速重水冷却圧力管型炉)における炭素鋼のSCCおよびクリープ亀裂の発生を契機に、TT690合金に対して検討が進められている。

ここでは複数の機構の概要を述べたが、多くの要因が相互に影響を及ぼし割れを助長していると考えられるため、現象の主要因を一つに絞り込むことは困難な可能性もある。そのため、材料と環境条件によって各因子の影響度が変化する可能性も考慮し、包括的な考え方で様々な要因の影響を整理することが重要と考えられる。

2.2. SCC進展速度への冷間加工度の影響

SCC進展速度の評価には、CT試験片が一般的に用いられている。TT690合金についても多くの研究機関でデータが取得され、冷間加工度や応力拡大係数(K値)等の依存性が報告されてきた^{(24)~(32)}。冷間加工は、高温水中のSCCに共通した特徴であり、様々な材料と環境で加速因子として機能することがわかっている。図1にTT690合金のSCC進展速度への冷間加工度の影響を示す。TT690合金についても既に多くのデータが取得されており、材料や環境によりばらつきが認められるものの、指数関数的な影響を及ぼす強い加速因子であることが確認されている。

冷間加工によるSCC進展の加速効果については幾つかの解釈があるものの、機構論に基づいた定量的な評価には至っていないが、多くの材料と環境に共通した因子として作用することが確認されている^{(33)~(36)}。Andresenら⁽³⁷⁾やShojiら⁽³⁸⁾は力学的な効果に着目し、SCC先端の歪み速度への影響が関係すると考察している。冷間加工は材料内に転位などの欠陥を導入することにより、結果として硬さ

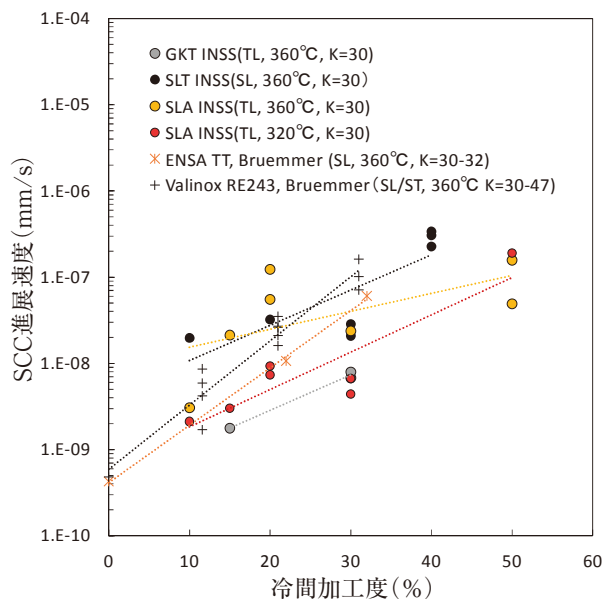


図1 TT690合金のPWR1次系模擬環境下におけるSCC進展速度に及ぼす冷間加工度の影響^{(29),(31),(51)}

と耐力を増加させる。この耐力の増加は、SCC先端における塑性変形領域を減少させるため、同じ荷重で試験した場合には高耐力材ほど局所的な応力が増加する^{(33),(39)}。局所的な応力の増加は、SCC先端における歪み速度の増加を生じさせ、保護皮膜の破壊など他の影響因子との相乗効果も働き、SCC進展速度を変化させるという考え方が可能となる。なお、冷間加工による腐食の増加に対しては、316ステンレス鋼や600合金について測定例があるものの、SCC進展速度への影響で認められる様な指数関数的な増加は認められず、ごくわずかな加速に留まっている^{(40),(41)}。

粒界キャビティ生成によるSCC発生を想定した場合、冷間加工は材料中に空孔を導入するため、空孔の集積により生じる粒界キャビティ生成を加速する因子と成り得る。Ariokaら⁽⁴²⁾は冷間加工を加えたステンレス鋼中のニッケルの体拡散について360°C~500°Cで評価を行い、冷間加工を付与することにより拡散が数桁速くなることを報告している。また、冷間加工による転位密度の増加は、後述する水素の影響を踏まえたHELPにも寄与することが想定される。HELPは、材料中に侵入した水素が転位の移動を促し、応力場において局所的に塑性変形が生じることを想定した現象であり、冷間加工と水素の重畳によりSCC進展が促進される可能性がある。

SCC進展速度に対しては、冷間加工が亀裂先端

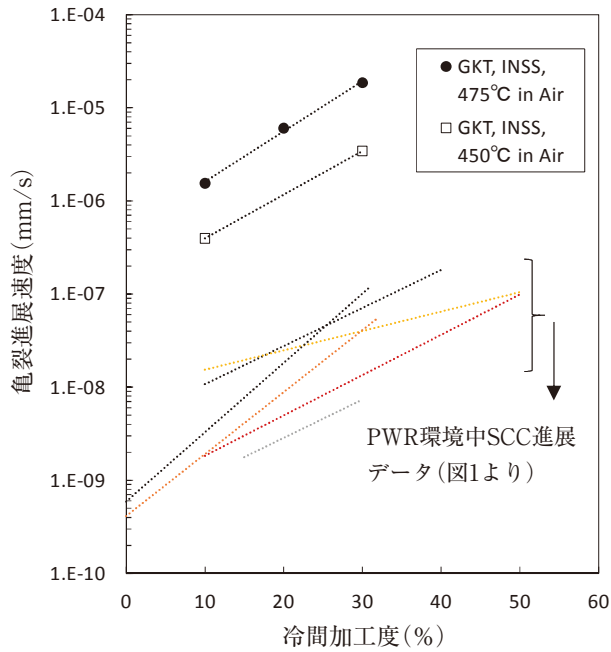


図2 TT690合金の大気中亀裂進展速度に及ぼす冷間加工度の影響

の応力状態を変化させるため、力学的要因が強く作用していると推論されるが、SCC発生への影響を考えた場合、粒界キャビティ生成に対する空孔導入の効果も重要な影響因子となると考えられる。

2.3. SCC進展速度への温度の影響

PWR1次系環境下のSCC進展速度に対しては、様々な合金でアレニウス型の温度依存性が報告されている^{(24)~(28),(32),(43)~(45)}。強加工ステンレス鋼などは高温側で一部SCCの停滞が生じることがわかっているが、ニッケル基合金である600合金については、一般的に高温条件ほど速いSCC進展速度が確認され、活性化エネルギーとしては50~150kJ/mol程度の値が示されている。図3にTT690合金のPWR環境中および高温大気中における亀裂進展速度への温度の影響を示す。PWR環境中の活性化エネルギーの平均値は110kJ/mol程度であり、強加工ステンレス鋼や600合金など他の鉄、クロム、ニッケルを主体とする材料と近い値である。

PWR環境中における腐食の活性化エネルギーについては皮膜厚さによる評価が行われ、ニッケル基合金である600合金やTT690合金について、SCC進展と類似の温度依存性を示すことがわかっている⁽⁴⁶⁾。また、高温条件でSCC進展が停滞する現象が確認されているステンレス鋼については、300℃以上で腐食速度が低下するなど、SCC進展と腐食の間での相関も報告されている⁽⁴⁷⁾。腐食の温度依存性に対しては、皮膜中及び皮膜直下の拡散の他、溶解再析出に関する電気化学反応が影響していると考えられる。ステンレス鋼に関しては、ニッケル基合金と比べて厚い皮膜を形成するため、電気化

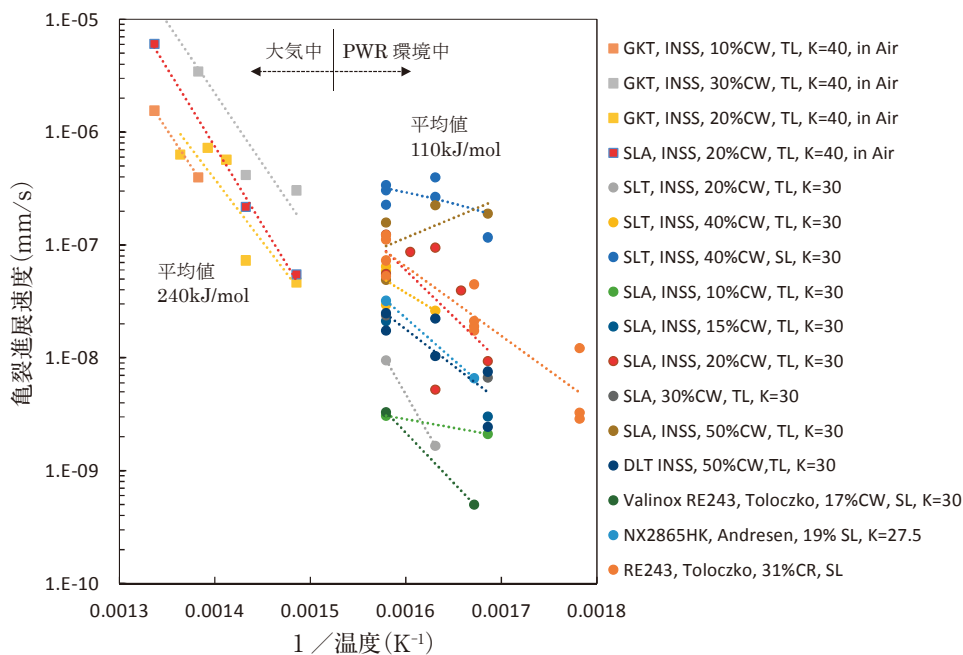


図3 TT690合金のPWR環境中および大気中における亀裂進展速度への温度の影響^{(7),(24)~(26),(31),(51)}

学反応が支配因子となり、水の物性が大きく変化する亜臨界域の温度条件で腐食が抑制されると考えられる。他に、大きな変化ではないが機械特性も温度の影響を受けることが知られている⁽⁴⁸⁾。Lozano-Perezら^{(49),(50)}はステンレス鋼のSCC進展が高温で抑制される理由に対して、機械特性の変化により抑制が生じるという仮説を提案している。SCC先端の観察から、高温側では先端の歪み集中が緩和される傾向が有ることが認められ、転位が集積し難くなることで割れが抑制されるという考えである。

次に、腐食の影響が生じない大気中で得られた亀裂進展の活性化エネルギーについて述べる。図3では、TT690合金の大気中亀裂進展の活性化エネルギーは、平均値が240kJ/mol程度と水中に比べて高い値をとることがわかる。大気中の亀裂進展については、物質拡散が支配因子となると考えられるため、材料の体拡散との相関があると推論される。Ariokaら⁽⁴²⁾はステンレス鋼中のニッケルの体拡散を測定し、溶体化材で251kJ/mol程度、冷間加工材で117kJ/mol程度であることを報告している。先に述べた大気中亀裂の活性化エネルギーは冷間加工材により取得されたものであるため、亀裂進展の活性化エネルギー(240kJ/mol)と体拡散の活性化エネルギー(117kJ/mol)の間には倍近い差があり、その原因は明らかとなっていない。

なお、図中に朱色で示した同じ試験材の進展速度について、大気中とPWR環境水中を跨ぎアレニウ

ス則が成立すると仮定した場合、大気中よりPWR環境中の方が速い進展速度を示すことがわかっている⁽⁵¹⁾。これは、SCC進展が水環境によって何らかの形で加速されたためと推察される。

以上のとおり、温度の影響に関しては物質拡散の他、腐食特性や材料の機械特性など複数の現象が寄与していると理解される。図3では多くのデータがアレニウス型の温度依存性を示しているが、一部は高温側で低下しておりSCC進展速度をアレニウス型で整理することの是非についても検討の余地が残されている。特定の材料・環境条件で温度依存性が変化する可能性を示唆するものであるため、その原因について詳細検討を行うことによって、現象を理解することが重要である。

2.4. SCC亀裂進展への酸化の影響

SCC進展には酸化が関与していると考えられるが、その詳細については明確となっていない。TT690合金(40%CW, T-L)の0.5TCT試験片を用い、PWR1次系模擬環境下で生成させたSCCの断面走査電子顕微鏡(scanning electron microscopy, SEM)観察結果とオージェ電子分光分析装置(Auger electron spectroscopy, AES)により著者らが得た組成像を図4に示す。TT690合金は耐食性に優れた材料だが、接液部には数百nm程度の領域で酸化層が形成されていることがわかる。また、

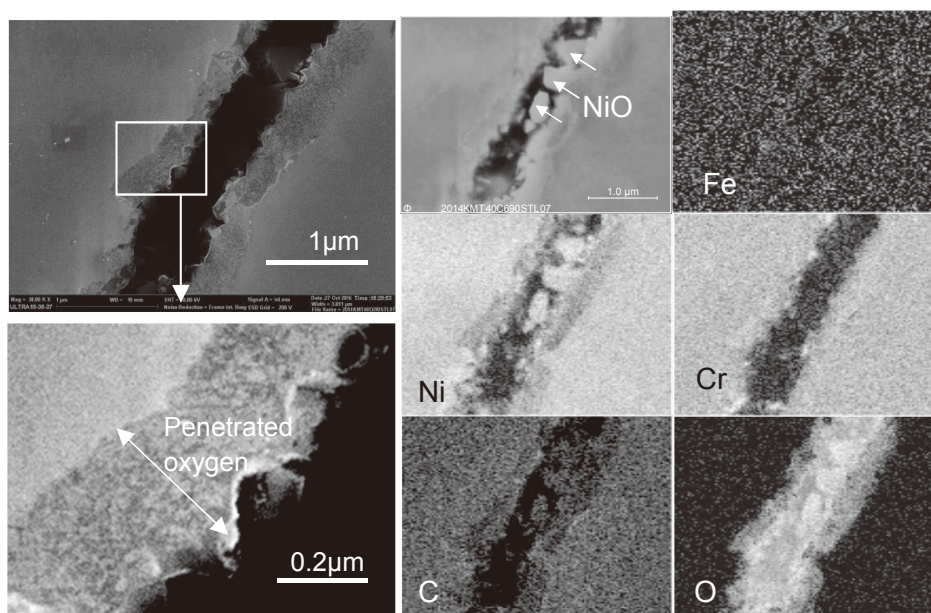


図4 TT690合金(40%CW, T-L) PWR環境下で生成したSCCの断面SEM像およびAESによる組成像(0.5TCT, 360°C, K=30MPa√m)

SCC亀裂内には粒状の腐食生成物が存在し、AESによる組成像からNiOであると考えられる。溶存水素濃度30 cc・STP/kg-H₂Oの環境条件ではニッケルは酸化物ではなく金属ニッケルとして安定であるため⁽⁵²⁾、SCC亀裂内では僅かに高電位側にシフトしている可能性がある。電位勾配がSCC進展の駆動力となる概念はBWR条件の様な酸素が存在する状況下で、SCC亀裂内側が低電位条件となりアノード反応による活性溶解が生じることが広く知られている。しかし、本条件ではSCC亀裂内側で電位が僅かに高い状況で生じるNiOが認められることから、少なくとも亀裂内側の電位は低下していないと考えられる。そのため、TT690合金のSCC先端でアノード型の溶解反応が重要な役割をもつとは考え難い。なお、材料表面における皮膜は、SCC感受性の高い600合金よりもTT690合金の方が厚く形成されることがわかっており、SCC感受性と腐食量の間に直接的な相関は認められていない⁽⁵³⁾。

図4では、SCCの側面の金属中において数百nm程度の領域に酸化の兆候が認められ、当該領域ではニッケル濃度が低下していることがわかる。そのため、SCC亀裂開口により環境水と接した界面では、ニッケルの外方拡散と、金属中の酸化が生じていると考えられる。類似の金属中における酸化は、360℃のPWR模擬水中、Ni/NiO境界電位付近の浸漬試験でも確認されている^{(54),(55)}。

図4と同じ試験片から採取されたSCC先端2視野のAESによる組成像を図5に示す。SCC先端は

観察片により状況が異なり、図5(a)では0.5μm程度の酸化層がSCC先端全域に生じているが、図5(b)の先端では殆ど金属中への酸化らしき様相は観察されなかった。また、何れの亀裂でも600合金のSCC先端に認められる様な顕著な粒界酸化は認められない。

SCC亀裂開口後の側面に認められた酸化深さと開口後の経過時間の関係を図6に示す。開口後の試験時間は、亀裂の始点部を浸漬時間相当とし進展長さを進展速度で除した値の差分から求めた。即ち、図中の左端がSCC先端の酸化深さを示し、右端がSCC始点部の状況を表している。図6(a)は温度の影響を比較した結果で、高温条件ほど短期間に酸化深さが成長していることがわかる。また、酸化深さは時間の経過とともに進行していることから、これらの酸化は開口後に進行したものと判断される。図5(a)の様にSCC先端近傍で認められた深い酸化はSCCの進展が停滞した後に長時間掛けて成長したものであり、酸化がSCC進展の必要条件ではないと解釈される。なお、冷間加工度の腐食への影響を評価した図6(b)では、10-30%の冷間加工材の酸化深さがばらつきの範囲に収まり、冷間加工度による影響は認められなかった。

以上に示したSCC先端や酸化の状況から、SCC進展に先行して生じる粒界酸化や電位差が駆動力となる溶解については、TT690合金のSCC進展の主たる支配因子ではない可能性がある。

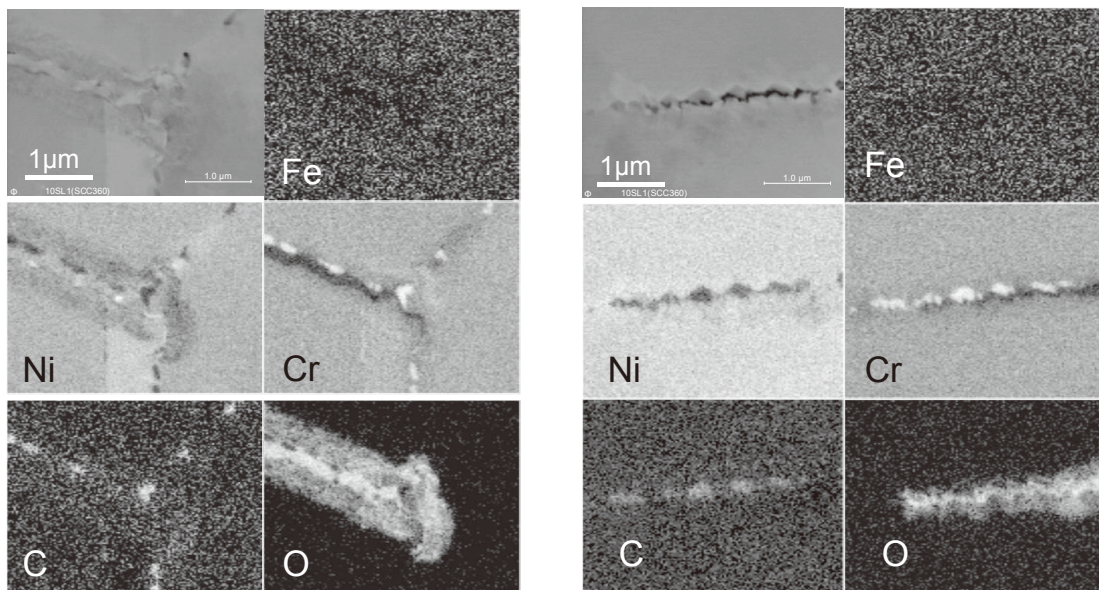


図5 TT690合金(10%CW)材360℃PWR1次系模擬環境下で進展したSCC断面のAESによる組成像(0.5TCT, 360℃, K=30MPa√m)

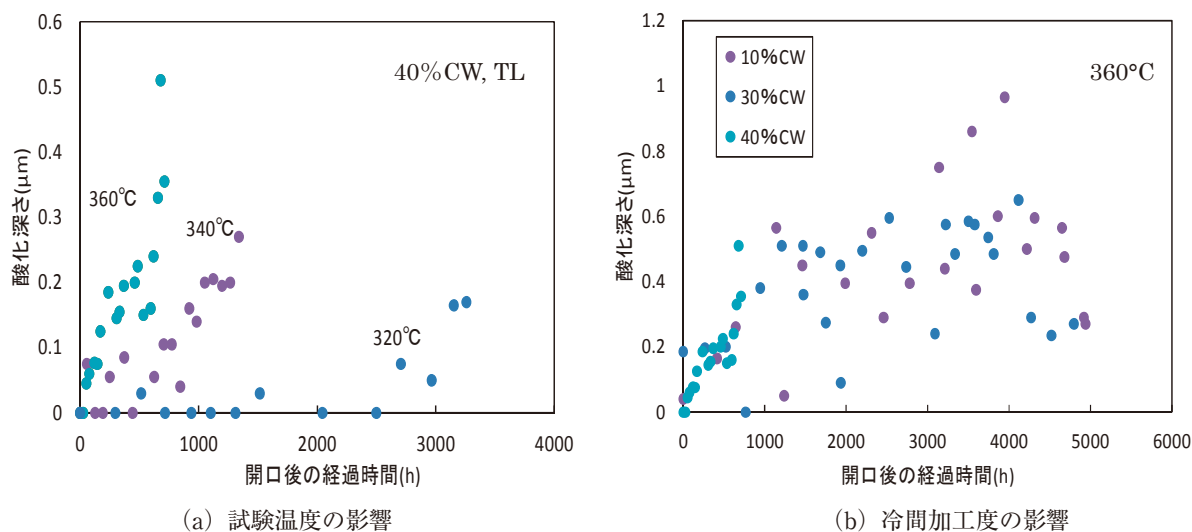


図6 TT690合金のSCC側面の酸化深さと開口後の経過時間の関係
(0.5TCT試験片, 320°C ~ 360°C, 冷間加工度10~30%, $K=30\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$)

2.5. SCC進展への水素の影響

PWR1次系環境下における600合金のSCCは、カソード側の定電位試験で加速されることが確認されている⁽⁵⁶⁾。そのため、水素が重要な役割を持つとする報告もあるが^{(17),(19),(20)}、水素は拡散速度が速く試験後に検出が困難であることから、直接的な水素の関与を明確に示す根拠は確認されていない。PWR1次系環境下での水素の影響機構に関する解釈は、低温条件下で報告されている水素脆化を高温まで適用したものが主体であり、局所酸化が生じなくとも応力集中と水素があればSCCは進展するとした考え方である。但し具体的な機構については諸説あり、水素化合物やメタンの生成により直接的に粒界結合力の低下を引き起こすものや、水素が局所変形を加速するとした水素誘起局所塑性などが知られている^{(17),(19),(20),(23),(57)~(59)}。

水素はPWR1次系に25~35cc・STP/kg-H₂O添加されており、320°Cにおける水素分圧は0.025MPa相当だが、高温高压水中における腐食反応に起因する水素分圧は、平衡理論では最大で10¹⁰MPa程度まで達する⁽⁶⁰⁾。この値は、金属の新生面が生じた瞬間にCr₂O₃が生成する時に想定される電位を、ネルンストの式を用いて水素分圧に換算したものである。極短時間に保護皮膜が形成されるため水素の発生は即座に抑制されるが、SCC先端のような局所場で、高い水素分圧が瞬間的に生じている可能性は否定できない。しかし、腐食によるカソード反応が発生源として寄与するため、腐食影響と切り分けて検討を行うことが困難である。

仮説の一つであるHELPは、材料中に侵入した水素が転位の移動を促し、応力場において局部的に塑性変形が生じることを想定している^{(23),(59),(61)}。Sofronisら⁽⁶²⁾は固溶水素が転位の移動障壁となるエネルギーを低下させ、破面近傍における局所的な変形量を増大させることを理論計算の結果から主張している。破壊過程は完全な脆性破壊ではなく、局所的な延性破壊が想定されている。水素が材料の変形挙動に影響を及ぼすことについては、透過電子顕微鏡(transmission electron microscope, TEM)内で環境セルに水素を添加した時に転位の移動が加速される事象として、直接的な観察例もある⁽⁶³⁾。また、マクロ的な変形に対しては、主に鉄鋼材料の水素脆化研究の成果として、多くの材料が水素の影響により軟化や硬化することが報告されている⁽⁶⁴⁾。

HELPによる転位や空孔の移動促進は、粒界へのキャビティ生成を誘起するため、粒界キャビティ生成を介してSCC開口に寄与することが想定される。PWR条件での議論としては、Paraventiら⁽⁵⁸⁾がNi-16Cr-9Fe合金を用い、アルゴンガス、水素ガスおよびPWR環境中でクリープ試験を行い、定常クリープ速度が水素ガス中とPWR環境中で加速することを報告している。TT690合金に対しては、Ariokaら⁽⁵¹⁾が0.1MPaの高温ガス中試験において、環境をアルゴンガスから水素ガスに切り替えた時に材料が短期間に変形することを確認している。これらの知見は、水素ガスが変形を加速することを示し、その過程で転位や空孔の拡散が助長されていることを示唆している。

図7に著者らによるTT690合金(20%CW)およ

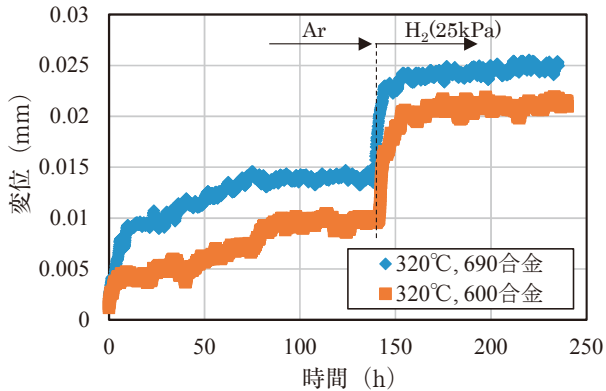


図7 TT690合金(20%CW)および600合金(20%CW)の320°Cガス中試験結果⁽⁶⁵⁾

び600合金(20%CW)の320°Cガス中において開口変位の時間依存性を評価した結果を示す⁽⁶⁵⁾。試験はアルゴンガス雰囲気で行った後、PWR1次系相当の水素分圧に切り替えたものだが、水素ガスへの切り替え直後に大きな変形が生じていることがわかる。SCC先端の高応力付与部がごく短期間に鈍化し、開口を生じさせていることが確認されており、PWR1次系相当の0.025MPa程度の水素分圧でさえ、水素が材料の変形に寄与することがわかる。一方で、水素ガス導入時の変形については、明確なSCC感受性を持つ600合金と耐SCC性に優れたTT690合金の双方で同程度の変形が認められており、変形量とSCC感受性の間には相関が認められない。そのため、観察された水素を起因とした変形挙動が単独でSCC進展の決定因子となるとは考え難い。

水素の影響に対しては水素化物を形成することにより粒界を弱化させることも想定できるが、観察による根拠は示されていない。他には、固溶した炭素と水素原子が反応しメタンを生成させる仮説がShenら⁽⁶⁶⁾により提案されている。メタン生成型の機構は600合金のSCCに対して提唱されたものである。粒界に生じたマイクロポイド内で高圧のメタンが生じ、SCCを伝播させると考えた仮説でありキャビティ生成型とも通じる機構だが、仮説を支持する観察例は見当たらず、TT690合金に対しての寄与についても知見は無い。

以上のように、水素については材料の変形を加速することや粒界の結合力を弱化させるなど幾つかの影響が想定される。転位や空孔の移動を助長する作用は、水素がキャビティ生成を加速する機構に繋がるため、特に長期的なSCC発生に対しては重要な影響因子となる可能性がある。ただし、水素の発生源であるカソード反応の強度や部位については知見

が不足しており、定量的な水素の影響についてのコンセンサスは得られていない。

2.6. SCC進展への粒界キャビティの影響

Ariokaら^{(7),(67)~(69)}は、TT690合金に高温大気中で粒界割れが進展することを報告しており、冷間加工や温度が加速因子として寄与するなど、SCCとの共通点がある。また、粒界割れの進展に先立ち観察される粒界キャビティの生成はBruemmerら^{(3),(70)}からも報告されており、影響因子として注目される。

図8に著者らによるTT690合金(40%CW, S-L)の0.5TCT試験片によるPWR1次系模擬環境下で生じさせたSCC先端近傍に生成した粒界キャビティのSEM観察結果を示す⁽³¹⁾。当該SCCでは、先端から先の領域に直径100nm以上の粒界キャビティが、炭化物に挟まれるように形成していることがわかる。このようなサンプルから、SCC先端から先20μmの粒界キャビティ生成量を求め、SCC進展速度との関係を比較したものを図9に示す。粒界キャビティ生成量は強加工条件および高温試験のデータほど高くなり、SCC進展速度と相関があることが示唆された。ただし、計測された粒界キャビティの粒界長さに占める比率は、15%程度に過ぎず粒界結合力の低下を説明するには小さな値であった。当該分析における空間分解能は11nmであり、これ以下のサイズの粒界キャビティが生じていた可能性は否定できないが、観察結果は粒界キャビティ以外の要

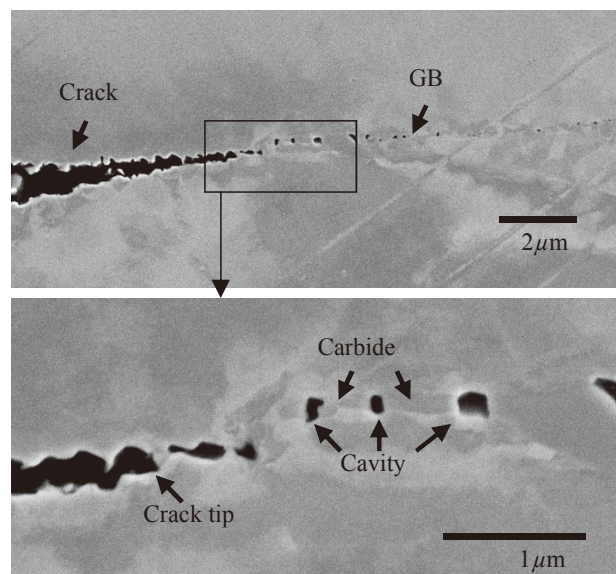


図8 TT690合金(40%CW(S-L)0.5TCT試験片のSCC先端部に生成したキャビティ(340°C)⁽³¹⁾

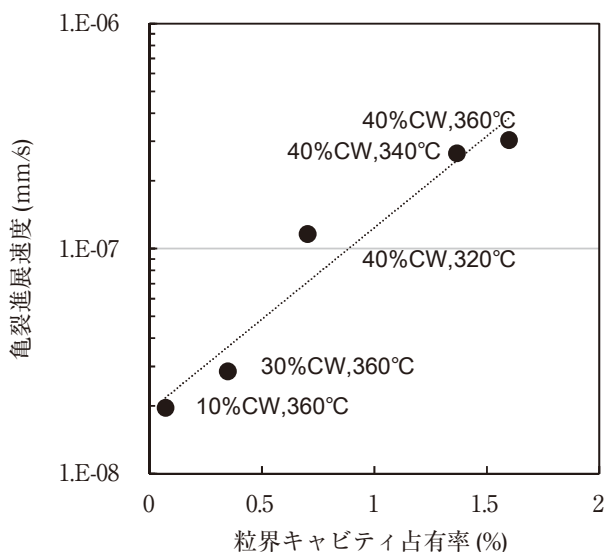


図9 TT690合金（冷間加工材）のPWR1次系模擬環境下でのSCC先端の粒界キャビティ占有率と平均SCC進展速度の関係⁽³¹⁾

図も考慮する必要性を示すものと考えられた。

粒界上のキャビティ生成による粒界部の破壊挙動への影響については、IASCC研究としてヘリウム照射により粒界キャビティが形成したステンレス鋼を用いた超微小引張試験により検討が行われている⁽⁷¹⁾。大量のヘリウムを照射すると、粒界にnmオーダーの微細なヘリウムバブルが高い被覆率で生じる。このような材料では粒界で破壊することがわかっており、粒界キャビティは粒界の破壊挙動に影響する可能性が示されている。一方、軽水炉で照射された時に生じるヘリウム量とキャビティ形成量をヘリウム照射で模擬した場合には粒界割れは生じないことがある。これらの知見は、ヘリウムバブルだけでは粒界強度の低下を説明できないことを示唆している。PWR環境中における粒界キャビティの影響を明確にするためには、実際に高温水中で長時間試験を行うことで粒界キャビティを生成させた試験片を用い、微小引張試験等の手法により粒界結合力についての知見を拡充することが必要と考えられる。

2.7. 粒界炭化物の影響

明瞭なSCC感受性を示す600合金は、粒界に M_7C_3 タイプの炭化物を有する⁽⁷²⁾。一方、TT690合金の粒界は $M_{23}C_6$ タイプの炭化物が粒界の50%以上を占有する⁽⁷³⁾。これらの炭化物はPWR環境中のSCC感受性に影響を及ぼすことが確認されてお

り、ステンレス鋼の場合では炭化物を析出させることによってSCC進展速度が一桁以上低下することが確認されている⁽⁷⁴⁾。TT690合金に対しては、Ariokaら⁽⁷⁵⁾やToloczkoら⁽⁷⁶⁾が評価を行い、炭化物占有率が高い材料の方が速い進展速度を示すことを報告している⁽⁷⁷⁾。

一方、Yonezawaら⁽⁷⁸⁾は、ニッケル基合金であるX-750について、炭化物を整合析出させることによりSCC感受性が低下することを報告している。耐SCC性に優れた熱処理条件のX-750は、炭化物が粒界両側の母相と交合に整合析出した形態を呈し、粒界の両側をつなぎとめる役割が期待される⁽⁷⁹⁾。また、TT690合金に対しては、ラボ溶製材として試験に用いられるものが実機材と異なる加工・熱処理履歴を経ることにより炭化物に割れを生じさせ、そのことがSCC進展速度の測定結果に強く影響を及ぼすことが指摘されている⁽⁸⁰⁾。他に、粒界炭化物は構造的な不均一性を生じさせることから、局所的な応力集中を生じさせると考えられており、力学的要因に対しても影響することが示唆されている⁽⁸¹⁾。

次に粒界キャビティ生成への炭化物の役割を述べる。粒界キャビティは空孔が拡散・集積し、炭化物周辺において生成する⁽⁷⁾。これは、空孔が炭化物周辺をシンクとして集積する特性によるものと考えられる。そのため、炭化物占有率が低い場合に進展速度が速くなる傾向は、キャビティ生成型の機構と整合する。また、炭化物を形成しているCrは熱力学的には Cr_2O_3 として安定な環境であることから、炭化物の分解や溶解についても詳細の知見を拡充することが重要と考えられる。これら炭化物の影響に関しては材料と環境により寄与が変化すると推察されるが、粒界の面積に占める割合が高いことから影響因子となることは明白であり、今後詳細の知見拡充が必要な項目の一つと考えられる。

3. SCC発生研究

TT690合金は耐SCC性に優れる材料であり、代表的なSCC発生手法として知られる定歪型試験でのPWR1次系環境中におけるSCC発生の報告例は見当たらない。SCC発生の感受性が低いことは、実機で20年以上の使用実績があるにもかかわらず割れ報告例が無いことから明らかであり、Maeguchiら⁽⁸²⁾による溶体化材についての定荷重

引張試験では、11万時間でもSCCが生じていない。一方、Andresenら⁽⁵⁾やBruemmerら⁽⁴⁾は、360℃のPWR模擬環境でも変動応力を付与した時にSCCを生じさせることを報告している。更に、Zhaiら⁽⁸⁾の試験では360℃1万時間程度の定荷重試験により微細なSCCの核形成を認めている。

これらのデータは、温度や変動荷重などの加速条件が付された時に、TT690合金であってもSCC感受性を示すことを示しているため、定量的にSCC発生の可能性を評価することが重要といえる。ここでは、SCC発生研究の状況を踏まえ、INSSにおける取組みを中心にSCC発生への影響因子に関する知見を述べる。

3.1. 定荷重条件によるSCC発生試験

前述のとおり、近年になってZhaiら⁽⁸⁾は定荷重条件でも粒界型SCCの核形成が生じることを報告している。試験は31%の冷間加工が加えられたTT690合金で、360℃のPWR1次系模擬条件下で耐力相当の700MPaを付与して行われたものであった。複数の結晶粒に及ぶ進展性のSCCではないものの、微細な核形成は定荷重でも生じることが確認されたといえる。一方で、Maeguchiら⁽⁸²⁾による535MPaまでの定荷重試験では非冷間加工材について11万時間後でもSCC発生が認められていない。

著者らも類似のSCC発生試験としてプラントノッチ試験片を用い長時間のSCC発生試験を実施している。図10にTT690合金の定荷重条件下におけるSCC発生試験のノッチ底の状態を示す。360℃のPWR1次系模擬環境下でK値=30MPa \sqrt{m} 相当

の条件において、4万時間を超える試験を実施した結果、一部に微小なSCCの核形成が確認された。現時点では明瞭に開口した連続したSCCではないため、今後継続して試験を行うことでSCCを生じさせるか確認することが必要だが、数万時間オーダーの長時間に亘り試験を実施した場合には、定荷重条件でも発生の感受性を示す可能性が示唆されている。

3.2. SCC発生への動的歪みの影響

TT690合金のPWR1次系模擬環境下におけるSCC発生試験として、明瞭なSCCの発生・進展は動的歪みが存在する条件でのみ再現されている^{(4)~(7)}。Bruemmerら⁽⁴⁾はTT690合金(31%CW)のプラントノッチ試験片を用い、K値27.5MPa \sqrt{m} 相当から44MPa \sqrt{m} 相当まで200時間かけて増加させ、その後約300時間保持する応力変動を複数回行うことで、360℃のPWR1次系模擬条件下でも2500h程度の短期間に明瞭な粒界SCCが形成されることを報告している。また、Mossら⁽⁶⁾は20%まで予変形を加えた後に320℃~450℃までの超臨界水またはPWR1次系模擬水中において、 $5 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ の歪み速度にて7%まで変形を加えた時に、材料表面に微細なSCCが生じることを報告している。単位面積当たりのSCC発生は高温条件ほど長く成長し、水環境から超臨界水環境に亘り連続した傾向が確認されている。これらの知見は動的歪み条件が亀裂発生を加速させる効果を持つことを示している。

図11に著者らが行った突起付与低歪速度引張試験片(hump-SSRT)により低歪速度引張試験実

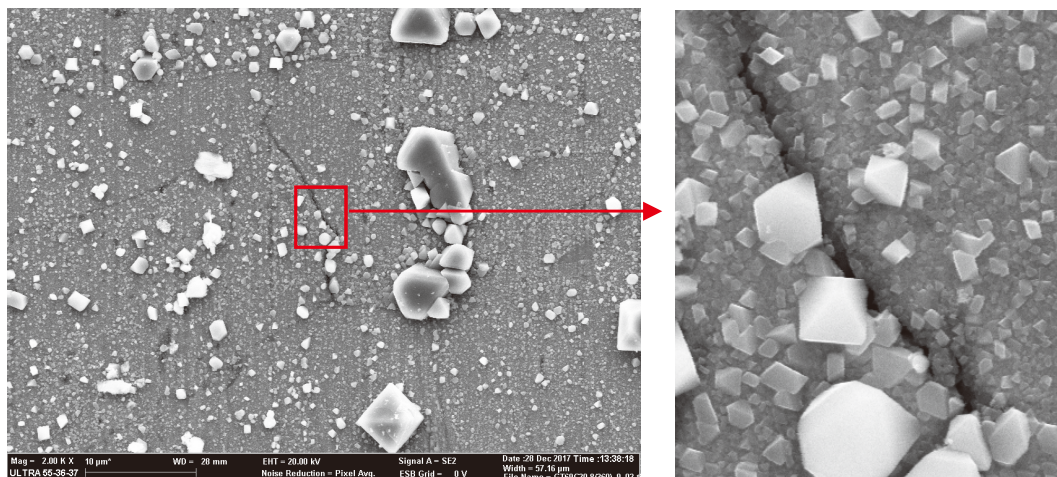


図10 TT690合金20%CW材、40,635h浸漬後のSCCの核形成(360℃PWR模擬環境水中、K=30MPa \sqrt{m} 相当応力)

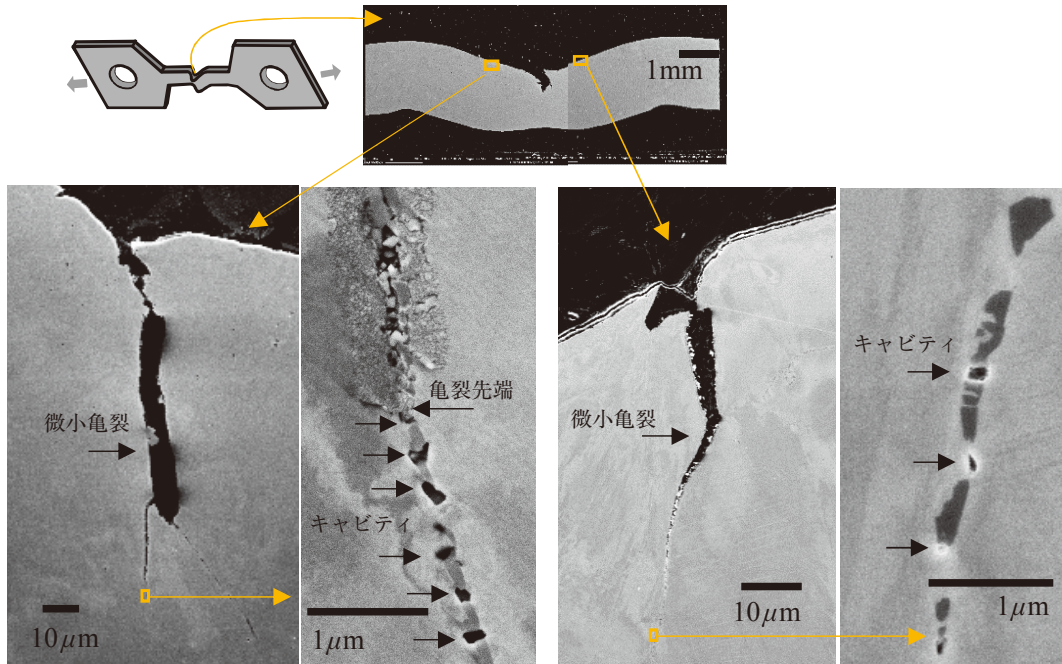


図11 690合金hump-SSRT 試験片の亀裂先端から先の粒界部における断面 SEM 像 (360°C, 500ppm B + 2ppm Li + DH 30cc/kg-H₂O)

施後の試験片断面のSEM像を示す。低歪速度引張試験は、事前に耐力相当の応力条件下で2000h時間浸漬した後、装置が許容する最も遅い歪速度 (1×10^{-5} mm/min) で2300hの荷重付与を行った⁽⁸³⁾。本試験は材料中に大きな変形を強制的に付与したものであり、通常実機では生じ得ない機械的な変形が生じている。しかし、試験片表面の複数の領域で粒界における亀裂状の欠陥形成が確認された。また、欠陥の先端には粒界キャビティの生成が確認できた。

hump - SSRTによる試験では、粒界での欠陥発生以外にも特徴的なデータが得られている。図12に、TT690合金のhump-SSRT試験中の荷重-変位曲線を示す。いずれの試験も同じTT690合金を用いた試験だが、PWR環境中の試験では耐力相当に維持していた荷重1.9kNから、歪速度を 1×10^{-5} mm/minでSSRT試験を開始した時点より、荷重増加傾向の変化が見て取れる。これは、動的歪み時効によって機械特性が変化したものと理解されるが、Ar中では同じ歪み速度でも荷重の増加傾向に変化は認められなかった。材料表面の酸化が機械特性に影響を及ぼすとは考え難いことから、腐食によって生じた水素が動的歪み時効に影響を及ぼした可能性が考えられる。なお、動的歪み時効とは、固溶したCやNが転位の周りに集まることで応力場を緩和することや、CやNが転位に固着した結果として材料が変形

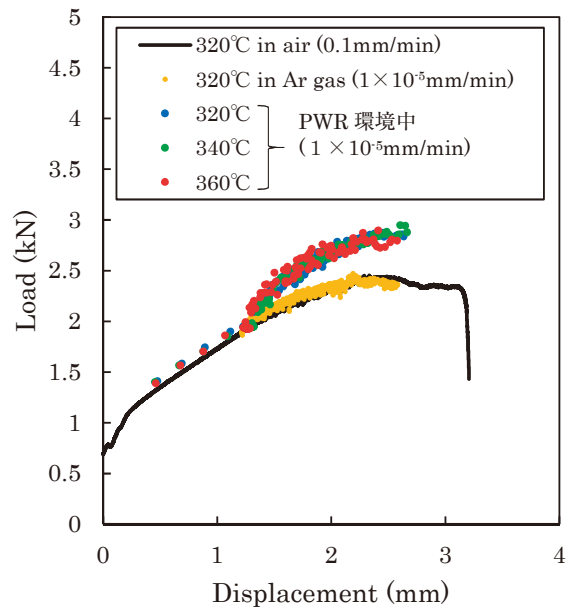


図12 TT690合金のhump - SSRT試験片による荷重-変位曲線 (PWR環境中試験は2000h耐力相当の応力で維持した後、2300h荷重付与)⁽⁸³⁾

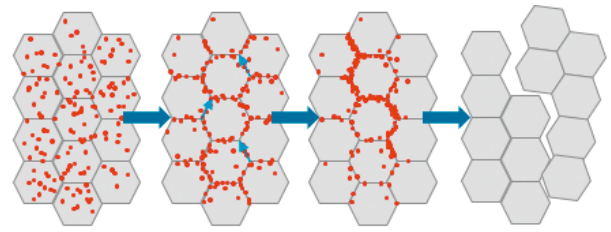
し難くなる現象として知られている⁽⁸⁴⁾。TT690合金についても動的歪み時効を生じさせることは、セレーシヨンの出現という形でHänninenら⁽⁸⁴⁾により報告されてきた。セレーシヨンは、一定の歪み速度で引張試験をしている時に、短期間に試験片の荷重が上下する現象であり、転位の移動と固溶原子が相互作用を起こしていることを指す。比較的短期間の試験にもかかわらず粒界キャビティが認められ

たため、動的歪みは水素との相互作用を生じさせ、粒界キャビティ生成を促進する効果を持つ可能性がある。

一方で、Mossら⁽⁸⁵⁾は動的歪み条件で亀裂が生じ易いことについて、粒界上に形成される安定な Cr_2O_3 皮膜が動的歪みより破壊されることが影響するとの概念を述べている。いわゆるフィルムラプチャー型のSCC発生の考え方は、安定な保護皮膜の形成が追従しない条件でSCCが発生・進展するという考え方であり、この概念に基づくと定歪型の機構ではSCCが生じないという判断に繋がる。しかし、後述するとおり定歪型でもSCCの核形成が報告されていることから、所謂フィルムラプチャー型以外の機構についても検討が必要と考えられる。

3.3. SCC発生への粒界キャビティの影響

前節でも述べたとおり、Ariokaら^{(69),(86)}はTT690合金などのSCC発生に対して粒界キャビティ生成型のSCC機構を提唱している。図13に著者らが実施した450°Cの高温大気中で、TT690合金(20%CW)のプラントノッチ試験片に生じさせた亀裂の断面SEM像を示す。粒界キャビティ生成型の割れは高温条件で生じることが確認されており、575hの比較的短期間の試験だが1.5mm程度に亘り粒界亀裂が生じていることがわかる。粒界には多くのキャビティが生じ、合体・成長することで粒界亀裂の開口が生じているように見える。図14に粒界キャビティ生成型の模式図を示す。これまでの検討から想定される、粒界キャビティ生成型におけるSCC



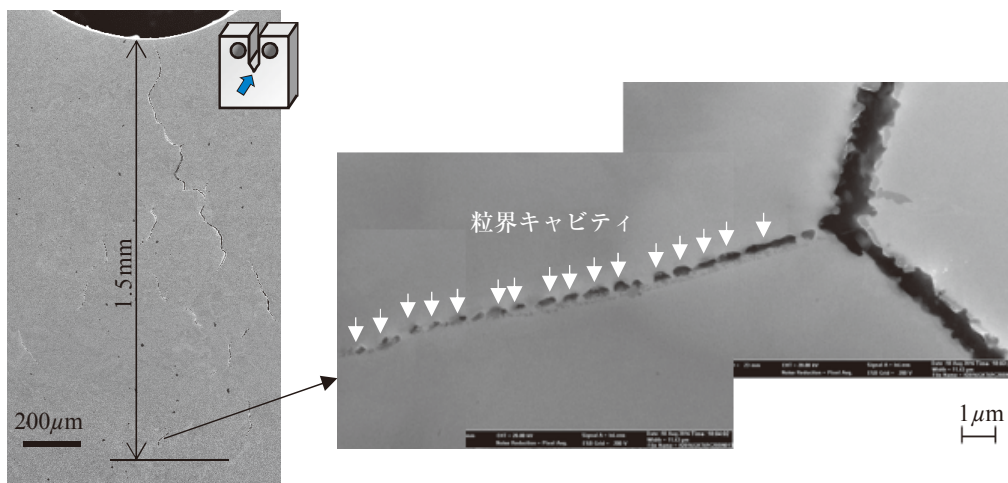
(1)加工による空孔の導入 (2)粒界への拡散 (3)粒界拡散によるキャビティの生成 (4)結合力弱化による開口

図14 粒界キャビティ生成機構によるSCC発生の模式図

発生ステップを以下に記す。

- (1) 冷間加工により転位および空孔が材料に導入される。
- (2) 高温条件下で空孔が拡散し粒界に捕捉・集積される。この時、環境から導入された水素や材料内に存在する転位などの欠陥は拡散を促進する役割を果たす。
- (3) 粒界に集積した空孔が、残留応力等による応力勾配を駆動力として高応力部に移動し粒界キャビティを生じさせる。
- (4) 粒界キャビティが多量に生成することにより粒界結合力が低下し、粒界にかかる破壊応力を下回った時にSCCが発生する。

粒界キャビティによるSCC発生は、410°C以上の高温条件で認められている粒界亀裂の概念を、比較的低温と言える320°C程度のPWR1次系のSCCへの適用を検討したものである。そのため、実機健全性への影響を検討するには、温度依存性を精緻に把握することが必要となる。図15は、TT690合金冷間



(a) 断面SCCの全景

(b) SCC先端近傍における粒界キャビティ生成状況

図13 TT690合金 20% CW材、575h 亀裂発生試験後の断面 SEM 像 (450°C大気中、 $K=40\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 相当応力)

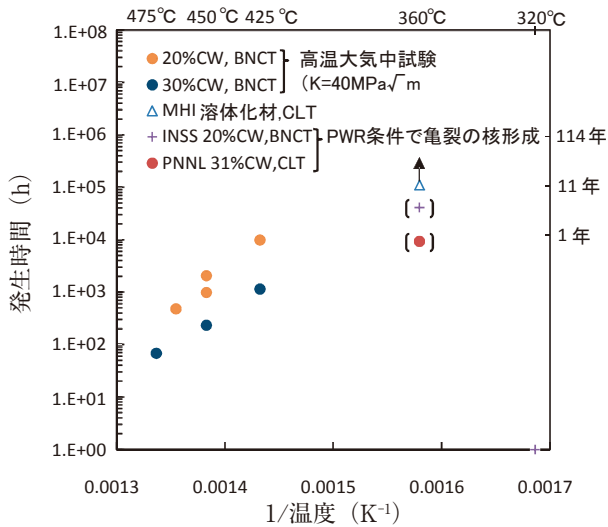


図15 TT690合金プラントノッチ試験片の亀裂発生時間への温度の影響^{(8),(82)}

加工材のプラントノッチ試験片について、加速クリーブが観察された時点をもとに亀裂の発生時間と仮定して、亀裂発生への温度依存性を評価した結果である。425°C~475°Cの温度範囲において、指数関数で表わされた亀裂発生時間と温度の逆数が、正の相関をもつことがわかる。また、冷間加工度が高い材料ほど、発生時間は短くなる傾向が確認されている⁽⁸⁷⁾。試験データは高温で取得されたものだが、低温まで外挿可能と定義した場合、320°Cでは30%の高冷間加工を想定しても100年以上の時間が必要となる。よって、軽水炉温度域で十分な粒界キャビティが成長しSCCが発生するには、大気中に存在しない加速要因が必要と考えられる。

考慮すべき加速因子の一つとしては、水素の影響が考えられる。既に2.4節で述べたとおり、水素は物質拡散を助長する効果を持つため、腐食によって生じた水素が空孔の拡散を助長する可能性がある。また、Ariokaら⁽⁷⁾は拡散パスを考えた場合、材料の粒径が小さいほど粒内から粒界に排出される空孔が多くなることから、小粒径材ほど割れが早く生じる可能性があることを指摘している。800合金のクリーブ亀裂について評価した結果では、小粒径材で割れが早く生じることが報告されている⁽⁸⁸⁾。

3.4. SCC発生への酸化の影響

SCCが発生するには、何らかの要因によって応力集中部が形成される必要がある。その応力集中の要因として、材料の粒界が酸化される現象に着目したものが粒界酸化型のSCC発生機構である。粒界酸化は、600合金に対する内部酸化型のSCC機構として提唱されてきたが⁽¹³⁾、速度論的に合理性が説明できないという否定的な意見も述べられている⁽⁸⁹⁾。図16に著者らが行ったステンレス鋼と600合金の粒界部における酸化状況を示す⁽⁹⁰⁾。明瞭なSCC感受性を示す600合金は、粒界が選択的に酸化することが知られているが、ステンレス鋼については同種の酸化が生じ難いことがわかっている。粒界酸化長さや材料組成の関係について、短冊状試験片にて評価した結果を図17に示す⁽¹⁵⁾。粒界酸化は

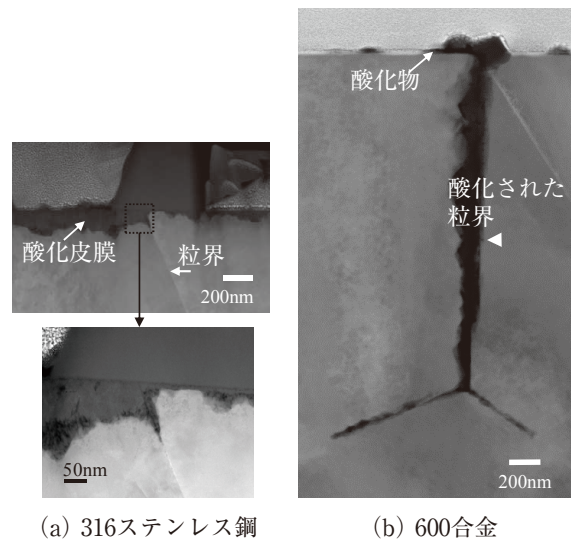


図16 ステンレス鋼と600合金の粒界部における酸化状況 (TEM HAADF像, PWR1次系模擬環境340°C, 1500h浸漬後)⁽⁹⁰⁾

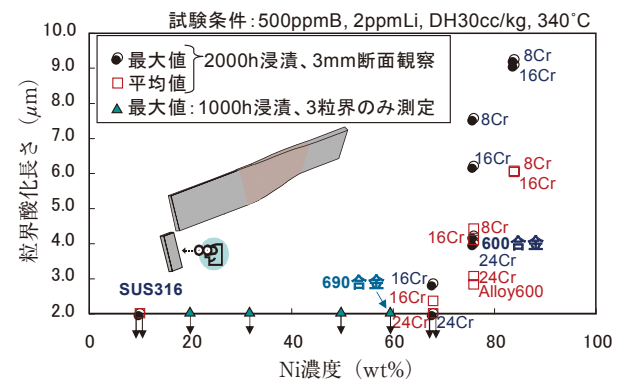


図17 PWR1次系模擬環境に浸漬された短冊試験片の粒界酸化長さに及ぼすニッケル濃度の影響⁽¹⁵⁾

Ni濃度が高い条件で生じ、TT690合金では生じ難いことがわかる。材料組成が影響する理由としては、主要な酸化物として形成されるスピネル構造中（例えば、 NiCr_2O_4 ）に占める3価の金属イオン濃度が、皮膜の安定性に影響を及ぼすことが原因と推察されている⁽¹⁵⁾。600合金は金属組成に占めるニッケル濃度が約8割を占めるが、酸化物中ではすべてが2価の金属イオンとなる。一方、スピネル構造中では2価の金属イオンは金属比率で3.3割までしか存在することができず、ニッケル濃度が過剰となり化学量論的に安定なスピネル構造の酸化物を生成することが困難となる。TT690合金は十分なクロム濃度を有するため、安定なスピネル構造を形成することによって粒界酸化が抑制されると考えられる。

以上のとおり、粒界における酸化を起点としたSCCの発生は、600合金と比べて生じ難いと考えられる。しかし、長時間高温の腐食環境に晒されることによって、局所的に材料組成が変化する現象については十分な知見が整備されていない。600合金およびステンレス鋼の表面皮膜やSCC先端について観察した結果からは、酸化物と金属の境界にニッケルが濃化することが明らかになっている^{(90)~(92)}。ニッケルの濃化は鉄とクロムが酸化物中に選択的に拡散することで生じると考えられ、長時間の腐食が材料組成を変化させたことを示している。そのため、短期間の腐食試験では認められていないTT690合金の粒界酸化についても、10年オーダーで長期間浸漬され、局所的な材料組成変化を伴って発生する可能性を否定することは困難である。これらの課題に対しては、実機で使用された廃炉材の活用研究や、数万時間の長時間浸漬試験を行ったサンプルにより明らかにしていく必要がある。

3.5. SCC発生への水素の影響

SCC進展への水素の影響に関する項目で述べたとおり、水素はPWR環境下におけるSCCに寄与する可能性が示唆されている。材料の変形を加速することや、粒界の結合力を弱化させるなど幾つかの影響が想定されるが、TT690合金のSCC発生に対して直接的に影響を述べた知見は見当たらない。ただし、転位や空孔の移動を助長する作用は、水素がキャビティ生成を加速する機構に繋がるため、特に長期的なSCC発生に対しては重要な影響因子となる可能性がある。

一方で、600合金のSCC発生に対しては、環境中の溶存水素濃度が影響することが報告されている。SCC進展についてはNi/NiO境界電位付近にピークを示すことが確認されているが⁽⁹³⁾、発生に対しては低溶存水素濃度域に相当するNiO安定域でSCC発生時間が遅くなることを示す報告例が有る^{(94),(95)}。低溶存水素条件でSCC発生が抑制される挙動については、粒界酸化が生じ難くなる⁽⁹⁶⁾ことが影響していると考えられ、これらの挙動は水素の直接的な関与より酸化を介した間接的な影響と捉えることができる。

4. SCC発生機構に関する考察

SCC機構には多くの影響因子が相互に関係することから、様々な取り組みを通してもすべての現象を定量的に評価するには至っていない。しかしながら、従来から知られる材料と環境の関係などを踏まえ行われたSCC発生研究によって、影響因子の把握が進んでいる。SCC発生に関する影響因子としては、冷間加工、高温条件、動的歪みおよび腐食により生じる水素が強く影響すると考えられる。ここでは、これまでに得られた知見を踏まえ、各影響因子がSCC発生に対してどのように寄与するかを整理し、実機環境においてSCCが生じる可能性について論じる。図18にTT690合金亀裂発生に影響する可能性のある因子とその因子による影響度をまとめて示す。

SCCは応力と材料と環境の相互作用により生じる現象であり、同じ材料でも環境条件により現象が変化する。図18の下段に示したとおり、600合金など他の合金での経験から粒界酸化についても評価を進めたが、Cr濃度が高いTT690合金についてはSCC伝播方向への粒界酸化が生じ難いことが短期間の試験では確認されている。600合金はSCC進展方向へ酸化が進行するが、TT690合金ではSCC進展と垂直方向の粒内側に酸化が生じ易い。局所溶解についても、表面で局所的に溶出が生じる現象は観察されず、応力集中部を形成させる支配因子となることも考え難い。SCC亀裂内では金属中の酸化が確認されたが、SCC亀裂開口後に酸化が進行したと考えられ、直接的な割れの原因とは思われなかった。これらの知見から、図18の下段に示したとおり、腐食の影響としてはアノード側の反応よりカソード側で想定される水素発生反応の寄与が強いと想定さ

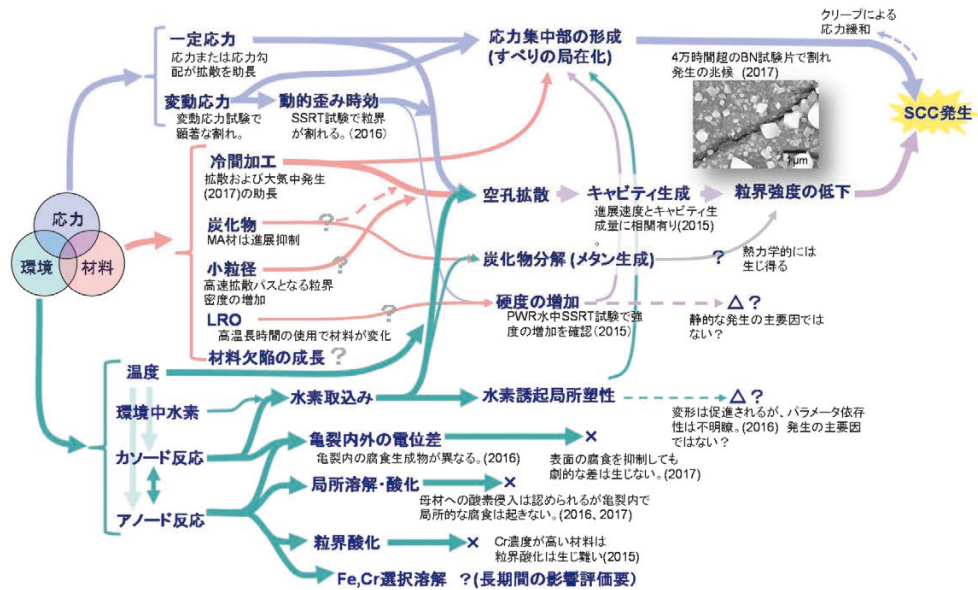


図18 TT690合金SCC発生に影響する可能性がある因子とその因子による影響度

れる。

次に材料中に取り込まれた水素の寄与としては、原子レベルの拡散を加速することがわかっており、空孔拡散の助長や水素誘起局所塑性に対して影響を生じさせていると考えられる。ただし、炭化物の分解やメタン生成⁽⁶⁶⁾など幾つかの仮説については詳細が明らかになっておらず、その影響度については定量的な評価を今後進めることが重要と考えられる。

図18の中段で述べた材料の影響としては、冷間加工が加速因子として寄与することがわかっており、材料中への転位や空孔等の材料欠陥の導入と亀裂先端場の局所応力の増加に対しての影響が想定される。冷間加工は耐力を増加させるため、同じ荷重が付与された時に応力集中部が存在した場合、局所応力が増加する。この局所応力の増加は、空孔拡散の駆動力となる⁽⁷⁾ 応力勾配の上昇を引き起こす。冷間加工が応力勾配の上昇を生じさせることは、キャビティ生成型の機構を想定したパラメータ依存性と矛盾しない。材料因子としては、他に炭化物や粒径および長範囲規則格子 (long range ordering, LRO)^{(97), (98)} についてもSCC発生に影響することが想定され、定量評価を実施するためには更なる知見の拡充が必要である。なお、LROは近年TT690合金に対してもその影響が疑われ始めた現象で、高温環境下で長時間使用することにより硬度が増加するなどの材料特性変化を生じさせる事象である。このような長時間時効の影響については、体系的にどの

様なパラメータが影響因子となるかを今後まとめることが重要と考えられる。

応力に関しては、動的歪みがSCC発生を促進することが確認されている。動的歪みによる皮膜破壊が割れの起点となる概念は理解しやすいが、実機では20年以上の供用後でも割れが報告されていないことから、実験室で用いられている動的歪みは特殊な条件との捉え方もできる。定荷重型の試験でも高温長時間試験によりSCCの核形成が認められているが、実機構造材では残留応力の緩和が働くことも考慮する必要があり、SCC発生に対しては慎重な評価が求められる。

図18において総括したパラメータ依存性に関する知見は、TT690合金のSCC発生機構として種々の加速要因が重畳した結果として、キャビティ生成型の機構が有力であることを示している。しかし、IASCCの研究ではキャビティのみでは割れが生じないことを示唆する知見もあり⁽⁷¹⁾、実際に割れが生じるか否かを評価するには、冷間加工、温度、溶存水素などの加速因子の寄与及びそれらの相互作用について精緻に把握することが必要である。また、表面における腐食や粒界炭化物の影響、残留応力の緩和など、複雑な相互作用についても更なる評価が求められる。

INSSでは、長時間のPWR環境模擬試験により得られたデータだけでなく、材料が長時間暴露された環境条件による時効効果をミクロ観察で解明することで、SCC機構解明に繋げていく活動を行っている

る。この活動は実験室に留まる必要は無く、更に長期間暴露された実機で使用された材料を採取し、ミクロ分析することでSCC発生機構を解明していくことが肝要である。

5. まとめ

〈TT690合金のSCC機構に関する知見と課題〉

- ・ SCC進展速度に対しては冷間加工度や温度が明確な加速因子として寄与し、その傾向はPWR1次系環境下での他の材料で報告されているSCCと概ね共通するものであった。
- ・ SCC亀裂内では材料中の酸化が認められるが、時間経過とともに成長した酸化でありSCCの開口に直接寄与するものでは無いと推察された。
- ・ Ni金属が安定な腐食電位域にあるにもかかわらず、SCC亀裂内では環境から想定される電位より高電位側で安定なNiOが主要な腐食生成物として観察されたことから、SCC亀裂内側で電位が低下するAPC型の局所溶解は生じていないと考えられる。
- ・ 腐食の影響に関しては、酸化や溶解がSCC先端より先に影響を及ぼしていると考え難いため、カソード側の水素発生反応が重要な役割を有すると考えられる。
- ・ 粒界の炭化物についても影響因子であることが確認されているが、その影響機構については今後詳細の検討が必要と考えられる。
- ・ 水素の影響機構としては、物質拡散の助長による粒界キャビティ生成の促進や、HELPによるSCC進展の加速のほか、水素化物の形成、メタン生成など様々な仮説があり引き続き定量的な評価が必要である。

〈TT690合金のSCC発生に関する知見〉

- ・ SCC発生に関しては、600合金で指摘されているような粒界酸化型のSCCは生じ難く、短期間での割れは想定し難い。
- ・ 動的歪みはSCC発生を促す要因であり、皮膜破壊や動的歪み時効への影響が懸念されるが、実機は主に定歪み条件となることから、同様の機構で割れが生じる可能性については検討が必要である。
- ・ 定荷重型の試験片でも1万時間以上の長時間試験ではSCCの核を生じさせることがある。よっ

て、SCC発生を評価するには、長時間試験や実機で長時間浸漬された廃炉活用による知見拡充が重要と考えられる。

- ・ 高温ガス中での試験結果や長時間試験後の粒界キャビティ生成状況から、TT690合金にSCCが発生する場合は、粒界キャビティ生成型が有力な候補となると推察される。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、各種実験準備や腐食試験等の実施にあたっては、(株)原子力安全システム研究所 材料グループ 村上公治氏、黒崎登氏、辻井康雄氏の多大な協力があった。この場を借りて謝意を表します。

参考文献

- (1) P. L. Andresen, M. M. Morra, A. Ahluwalia and J. Wilson, "SCC of Alloy 690 in High Temperature Water," CORROSION 2010, paper No.10241, (2010).
- (2) S. M. Bruemmer, M. J. Olszta, N. R. Overman and M. B. Toloczko "Microstructural Effects on Stress Corrosion Crack Growth in Cold-Worked Alloy 690 Tubing and Plate Materials," Proc. of 16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Asheville, Aug. 11-15, (2013).
- (3) U. S. NRC, "Expanded Materials Degradation Assessment Volume 2: Aging of Core Internals and Piping Systems," NUREG/CR-7153, Vol.2, (2014).
- (4) S. M. Bruemmer, M. J. Olszta, D. K. Schreiber and M. B. Toloczko, "Stress Corrosion Crack Initiation of Cold-Worked Alloy 600 and Alloy 690 in PWR Primary Water," Technical milestone report: M2LW 1OR040423, PNNL-23712, September, (2014).
- (5) P. L. Andresen, M. M. Morra and K. Ahluwalia, "Effect of Deformation Temperature, Orientation and Carbides on SCC of Alloy 690," Proc. of 16th International Symposium

- on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Asheville, North Carolina, USA, Aug. 11-15, (2013).
- (6) T. Moss, G. S. Was, "Factor of Improvement in Resistance of Stress Corrosion Crack Initiation of Alloy 690 over Alloy 600," Proc. of 17th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Ottawa, Canada, August 9-13, (2015).
- (7) K. Arioka, "2014 W. R. Whitney Award Lecture: Change in Bonding Strength at Grain Boundaries Before Long-Term SCC Initiation," Corrosion, 71 (4), NACE, pp.403-419, (2015).
- (8) Z. Zhai, M. Toloczko, K. Kruska and S. Bruemmer, "Precursor Evolution and Stress Corrosion Cracking Initiation of Cold-Worked Alloy 690 in Simulated Pressurized Water Reactor Primary Water," Corrosion 73 (10), pp.1224-1236, (2017).
- (9) 山本正弘, 加藤千明, 佐藤智徳ら, "軽水炉の応力腐食割れ (SCC) 事象とその評価手法 - 炉内構造物・配管の高経年化事象予測に向けたSCC評価手法 技術資料集 -, JAEA-Review, 2012-007, (2012).
- (10) P. L. Andresen and F. P. Ford, "Life Prediction by Mechanistic Modeling and System Monitoring of Environmental Cracking of Iron and Nickel Alloys in Aqueous Systems," Materials Sci. and Eng., Vol. A103, p.167, (1988).
- (11) M. M. Hall Jr, "Film Rupture Model for Aqueous Stress Corrosion Cracking under Constant and Variable Stress Intensity Factor," Corrosion Science, 51 (2), 225-233, (2009).
- (12) 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).
- (13) 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, (1999).
- (14) 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, (2001).
- (15) 寺地巧, 山田卓陽, 宮本友樹, 有岡孝司, "PWSCC 発生への粒界酸化の役割検討 - 材料組成および応力の影響 -, INSS JOURNAL, 18, pp.137-151, (2011).
- (16) 福村卓也, 三浦照光, 藤井克彦, 福谷耕司, 橋内裕寿, "PWR 一次系水模擬環境における中性子照射ステンレス鋼の粒界酸化の照射量依存性," INSS JOURNAL, 24, pp.131-139, (2017).
- (17) 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).
- (18) N. Totsuka, E. Lunarska, G. Cragolino 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).
- (19) 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], p.837, (1995).
- (20) F. Foct, O. D. Bouvier and T. Magnin, "Stress Corrosion Cracking Mechanisms of Alloy 600 Polycrystals and Single Crystals in Primary Water-Influence of Hydrogen," Met. Trans. A, 31 [8], p.2025, (2000).
- (21) 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, April, (1993).
- (22) 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, April, (1993).
- (23) 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).
- (24) M. B. Toloczko, M. J. Olszta and S.M. Bruemmer, “One Dimensional Cold Rolling Effects on Stress Corrosion Crack Growth in Alloy 690 Tubing and Plate Materials,” Proc. of the 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors pp.91-107. Springer, Cham, (2011).
- (25) M. B. Toloczko, S. M. Bruemmer, “Crack Growth Response of Alloy 690 in Simulated PWR Primary Water,” Pacific Northwest National Lab (No. PNNL-SA-72539), Richland, WA (United States). (2009).
- (26) P. L. Andresen, M. M. Morra, and K. Ahluwalia, “SCC of Alloy 690 and Its Weld Metals,” Proc. of the 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, pp.161-178, Springer, Cham. (2011).
- (27) D. R. Tice, S. L. Medway, N. Platts, and J. W. Stairmand, “Crack Growth Testing on Cold Worked Alloy 690 in Primary Water Environment,” Proc. of the 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, pp.71-89, Springer, Cham. (2011).
- (28) T. Moss, D. Morton and Heather Mohr, “Evaluation of the Temperature Dependence of Alloy 690 and Alloy 690 Weld Metal SCC Growth in Hydrogenated Water,” Proc. of the 17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors. Toronto, Canada: Canadian Nuclear Society. (2015).
- (29) S. M. Bruemmer, M. J. Olszta, N. R. Overman, and M.B. Toloczko, “Cold Work Effects on Stress Corrosion Crack Growth in Alloy 690 Tubing and Plate Materials,” Proc. of the 17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors. Toronto, Canada: Canadian Nuclear Society. August, (2015).
- (30) 福村卓也, 戸塚信夫, “実機模擬 690 合金の PWSCC き裂進展速度,” INSS JOURNAL, 21, pp.154-162. (2014).
- (31) 寺地巧, 宮本友樹, 福村卓也, 戸塚信夫, 山田卓陽, 有岡孝司, “690 合金の SCC 進展に及ぼす粒界キャビティの影響,” INSS JOURNAL, 22, pp.129-139, (2015).
- (32) T. Terachi, T. Yamada, T. Miyamoto and K. Arioka, “SCC Growth Behaviors of Austenitic Stainless Steels in Simulated PWR Primary Water,” Journal of Nuclear Materials, 426 (1), pp.59-70, (2012).
- (33) 寺地巧, 山田卓陽, 千葉吾郎, 有岡孝司, “脱気高温水中におけるステンレス鋼の応力腐食割れ – 冷間加工度および加工方位の影響 –,” INSS JOURNAL, 13, 179, (2006).
- (34) P. L. Andresen, “Similarity of Cold Work and Radiation Hardening in Enhancing Yield Strength and SCC Growth of Stainless Steel in Hot Water,” CORROSION 2002. NACE International, (2002).
- (35) R. B. Rebak, Z. Xia, and Z. S. Smialowska, “Effect of Temperature and Cold Work on the Crack Growth Rate of Alloy 600 in Primary Water,” Corrosion, 51 [9], p.689, (1995).
- (36) W. C. Moshier and C. M. Brown, “Effect of Cold Work and Processing Orientation on Stress Corrosion Cracking Behavior of Alloy

- 600," Corrosion, 56 [3], p.307, (2000).
- (37) P. L. Andresen, L. M. young, W. R. Catlin et al., "Stress Corrosion Crack Growth Rate Behavior of Various Grades of Cold Worked Stainless Steel in High Temperature Water," Corrosion 2002, Paper No. 2511, NACE, (2002).
- (38) T. Shoji, T. Yamamoto, K. Watanabe et al., "3 DFEM Simulation of EAC Crack Growth Based on the Deformation/Oxidation Mechanism," Proc. of the 11th Int. Conf. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems, Stevenson, Aug. 10-14 (2003).
- (39) L. M. Young, P. L. Andresen, T. M. Angeliu, "Crack Tip Strain Rate: Estimates Based on Continuum Theory and Experimental Measurement," Corrosion 2001, Paper No.1131, NACE, (2001).
- (40) T. Terachi, T. Yamada, G. Chiba and K. Arioka, "Influence of Cold Work on IGSCC of 316 Stainless Steel in Hydrogenated High-Temperature Water," In CORROSION 2007. NACE International, January, (2007)
- (41) 寺地巧, 宮本友樹, 山田卓陽, 戸塚信夫, 有岡孝司, 高倉賢一, "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 -," INSS JOURNAL, 17, pp.130-149, (2010).
- (42) K. Arioka, Y. Iijima, T. Miyamoto, "Rapid Nickel Diffusion in Cold-Worked Type 316 Austenitic Steel at 360-500°C," International Journal of Materials Research, 108 (10), pp.791-797, (2017).
- (43) D. Morton, S. Attanasio, E. Richey and G. Young, "In Search of the True Temperature and Stress Intensity Factor Dependencies for PWSCC," No. LM-05K044, KAPL, Niskayuna, NY, (2005).
- (44) Z. Lu, Y. Takeda, T. Shoji, "Some Fundamental Aspects of Thermally Activated Processes Involved in Stress Corrosion Cracking in High Temperature Aqueous Environments," Journal of Nuclear Materials, 383 (1-2), pp.92-96. (2008).
- (45) 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, 63 (12), pp.1114-1123, (2007).
- (46) T. Terachi, N. Totsuka, T. Yamada, T. Miyamoto et al., "Temperature Dependence of Ni-based Alloy in Deaerated High-temperature Water," Proc. of CORROSION 2010, San Antonio, Texas, March 14-18, (2010).
- (47) T. Terachi, T. Miyamoto, T. Yamada, and K. Arioka, "Mechanistic Study of LPSCC of Stainless Steels-Temperature Dependence of Corrosion in Hydrogenated Water," Proc. Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, Quebec City, Canada, Oct. 3-7, (2010).
- (48) "ステンレス鋼便覧," ステンレス協会, 日刊工業新聞社, (1995).
- (49) M. Meisnar, A. Vilalta-Clemente, M. Moody, K. Arioka and S. Lozano-Perez, "A Mechanistic Study of the Temperature Dependence of the Stress Corrosion Crack Growth Rate in SUS316 Stainless Steels Exposed to PWR Primary Water,". Acta Materialia, 114, pp.15-24, (2016).
- (50) Z. Shen, S. Lozano-Perez, "A Mechanistic Study of the Effect of Temperature on Crack Propagation in Alloy 600 Under PWR Primary Water Conditions," Proc. of the 18th Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, pp.439-454, Springer, Cham, Portland OL, August, (2017).
- (51) K. Arioka, R.W. Staehle, T. Yamada et al., "Degradation of Alloy 690 after Relatively Short Times," Corrosion, Vol. 72 (10), pp.1252-1268, (2016).
- (52) S.A. Attanasio and D.S. Morton, "Measurement of the Ni/NiO Transition in Ni-Cr-Fe Alloys and Updated Data and Correlations to Quantify the Effect of

- Aqueous Hydrogen and Primary Water SCC,W” Proc. of the 11th Int. Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, WA, Aug. 10-14, (2003).
- (53) 寺地巧, 宮本友樹, 山田卓陽, 戸塚信夫, 有岡孝司, 高倉賢一, “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 –,” INSS JOURNAL, 17, pp.130-149. (2010).
- (54) M. J. Olszta, D. K. Schreiber, M. B. Toloczko, S. M. Bruemmer, “Alloy 690 Surface Nanostructures During Exposure to PWR Primary Water and Potential Influence on Stress Corrosion Crack Initiation,” Proc. 16th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors. Houston, TX: NACE, (2013).
- (55) T. Moss, W. Kuang and G. S. Was, “Stress Corrosion Crack Initiation in Alloy 690 in High Temperature Water. Current Opinion in Solid State and Materials Science. (2018).
- (56) N. Totsuka, Z. Szklaska-Smialowska, “Effect of Electrode Potential on the Hydrogen-Induced IGSCC of alloy 600 in Aqueous Solution at 350°C,” Corrosion, 43, p.734(1978).
- (57) H. K. Birnbaum and P. Sofronis, “Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity-a Mechanism for Hydrogen-Related Fracture,” Materials Science and Eng., A176, pp.191-202, (1994).
- (58) D. J. Paraventi, T. M. Angelis and G. S. Was, “Effect of Hydrogen on Creep in High-Purity Ni-16Cr-9Fe Alloys at 360°C,” Corrosion, 58 (8), pp.675-686, (2002).
- (59) H. K. Birnbaum, P. Sofronis. “Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity – a Mechanism for Hydrogen-Related Fracture,” Materials Science and Engineering: A 176.1-2, pp.191-202. (1994)
- (60) D. M. Symons, G. A. Young and J. R. Scully, “The Effect of Strain on the Trapping of Hydrogen at Grain Boundary Carbides in Ni-Cr-Fe Alloys,” METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A, Vol. 32A, (2001).
- (61) P. Sofronis, Y. Liang and N. Aravas, “Hydrogen Induced Shear Localization of the Plastic Flow in Metals and Alloys,” European Journal of Mechanics-A/Solids, 20 (6) , pp.857-872, (2001).
- (62) P. Sofronis, H. K. Birnbaum, “Mechanics of the Hydrogen Dislocation Impurity Interactions – I. Increasing Shear Modulus,” Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 43 (1), pp.49-90. (1995).
- (63) I. M. Robertson, and H. K. Birnbaum. “An HVEM Study of Hydrogen Effects on the Deformation and Fracture of Nickel,” Acta Metallurgica 34.3, pp.353-366, (1986).
- (64) 南雲道彦, “水素脆性の基礎 水素の振るまいと脆化機構,” 内田老鶴圃, pp.166-183, (2008).
- (65) 寺地巧, 山田卓陽, 岡本マキエ, 有岡孝司, “690 合金冷間加工材の PWSCC に及ぼす水素ガスの影響,” INSS JOURNAL, 24, pp.90-100, (2017).
- (66) C. H. Shen, P. G. Shewmon, “A Mechanism for Hydrogen-Induced Intergranular Stress Corrosion Cracking in Alloy 600,” Metallurgical and Materials Transactions A, 21 (5), pp.1261-1271. (1990).
- (67) K. Arioka, T. Miyamoto, T. Yamada, T. Terachi, “Formation of Cavities Prior to Crack Initiation and Growth on Cold-Worked Carbon Steel in High-Temperature Water,” Corrosion, 66 (1), pp.015008-015008, (2010).
- (68) K. Arioka, T. Miyamoto, T. Yamada, T. Terachi, “Role of Cavity Formation on Crack Growth of Cold-Worked Carbon Steel TT690 and MA 600 in High Temperature Water,” Proc. of 15th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, TMS, NACE, ANS, JIM, JSCE, Colorado Springs, (2011).
- (69) K. Arioka, T. Miyamoto, T. Yamada et al., “Role of Cavity Formation in Crack Initiation of Cold-Worked Carbon Steel in High-Temperature Water,” Corrosion, 69 (5), pp.487-496, (2013).
- (70) S. M. Bruemmer, M. J. Olszta, M. B. Toloczko and L. E. Thomas, “Linking Grain Boundary

- Microstructure to Stress Corrosion Cracking of Cold-Rolled Alloy 690 in Pressurized Water Reactor Primary Water," *Corrosion*, 69 (10), NACE, pp.953-963. (2013).
- (71) T. Miura, K. Fujii, K. Fukuya, "Micro-mechanical investigation for effects of helium on grain boundary fracture of austenitic stainless steel. *Journal of Nuclear Materials*," 457, pp.279-290, (2015).
- (72) 戸塚信夫, 寺地巧, 山田卓陽, "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 (その1)," *INSS JOURNAL*, 13, pp.205-215. (2006).
- (73) 戸塚信夫, 寺地巧, & 山田卓陽, "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 (その2) — 690 系合金の材料特性の検討一," *INSS JOURNAL*, 14, pp.222-238, (2007).
- (74) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi and G. Chiba, "Influence of Carbide Precipitation and Rolling Direction on Intergranular Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels in Hydrogenated High-Temperature Water," *Corrosion*, 62 (7), pp.568-575, (2006).
- (75) K. Arioka, T. Yamada, T. Miyamoto and T. Terachi, "Dependence of Stress Corrosion Cracking of Alloy 690 on Temperature, Cold Work, and Carbide Precipitation – Role of Diffusion of Vacancies at Crack Tips," *Corrosion*, 67 (3), 035006-1, (2011).
- (76) M. B. Toloczko, S. M. Bruemmer, "Crack Growth Response of Alloy 690 in Simulated PWR Primary Water," *Proc. 14th International Conference Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, LaGrange Park, IL: American Nuclear Society, August, (2009).
- (77) S. M. Bruemmer, M. J. Olszta, N. R. Overman, M. B. Toloczko, "Cold-Work Effects on Stress Corrosion Crack Growth in Alloy 690 Tubing and Plate Materials," *Proc. of the 16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, Houston, TX: NACE, (2013).
- (78) T. Yonezawa, K. Onimura, I. Saito and H. Takamatsu, "Effect of Cold Working on the Stress Corrosion Cracking Resistance of Nickel-Chromium-Iron Alloys," In *Materials for nuclear reactor core applications*. 2 v, (1987).
- (79) T. Yonezawa, Y. Yamaguchi, Y. Iijima, "Electron Micro Autoradiographic Observation of Tritium Distribution on Alloy X750," *Proc. of the 6th international symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems-water reactors*, (1993).
- (80) T. Yonezawa, M. Watanabe, A. Hashimoto, "The Effects of Metallurgical Factors on PWSCC Crack Growth Rates in TT Alloy 690 in Simulated PWR Primary Water," *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46 (6), pp.2768-2780. (2015).
- (81) J. Cadek, "Creep in metallic materials," Elsevier, *Materials science monographs*, 48, (1988).
- (82) T. Maeguchi, K. Sakima, K. Sato, K. Fujimoto, Y. Nagoshi, K. Tsutsumi, "PWSCC Susceptibility of Alloy 690, 52 and 152," *Proc. on the 18th Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, Springer, Cham. Portland OL, August, pp.485-500, (2017).
- (83) 寺地巧, 山田卓陽, 宮本友樹, 戸塚信夫, 有岡孝司, "SSRT 試験による 690 合金冷間加工材の PWSCC 発生条件に関する検討," *INSS JOURNAL*, 23, pp.60-69. (2016).
- (84) H. Hänninen, M. Ivanchenko, Y. Yagodzinskyy, V. Nevdacha, U. Ehrnstén and P. Aaltonen, "Dynamic Strain Aging of Ni-base alloys Inconel 600 and 690," *Proc. of the 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor*, Salt Lake City, Utah, pp.1423-1430. (2005).
- (85) T. Moss, W. Kuang and G. S. Was, "Stress Corrosion Crack Initiation in Alloy 690 in High Temperature Water," *Current Opinion*

- in Solid State and Materials Science, (2018).
- (86) K. Arioka, T. Miyamoto, T. Yamada and T. Terachi, "Formation of Cavities Prior to Crack Initiation and Growth on Cold-Worked Carbon Steel in High-Temperature Water," *Corrosion*, 66 (1), pp.015008-015008, (2010).
- (87) 寺地巧, 山田卓陽, 岡本マキエ, 有岡孝司, "690合金の高温大気中クリープ亀裂発生への冷間加工度および温度の影響," *材料と環境* 2018, 東京, 5月23-25日, (2018).
- (88) K. Arioka, R.W. Staehle, R.L. Tapping, T. Yamada, T. Miyamoto, "Stress Corrosion Cracking Growth of Alloy 800NG in Pressurized Water Reactor Primary Water," *Corrosion*, 74 (1), 24-36, (2017).
- (89) 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 the 9th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, John Wiley & Sons, Inc. pp.69-78, (1999).
- (90) T. Terachi, T. Yamada, S. Lozano-Perez and K. Arioka, "Differences of Corrosion in Fe- and Ni-based Alloys under Simulated PWR Primary Water," *Int. conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, Berlin, Sep. 15-18, (2008).
- (91) T. Terachi, K. Fujii and K. Arioka, "Microstructural Characterization of SCC Crack Tip and Oxide Film for SUS 316 Stainless Steel in Simulated PWR Primary Water at 320°C," *Journal of nuclear science and technology*, 42 (2), pp.225-232, (2005).
- (92) S. Lozano-Perez, T. Yamada, T. Terachi, M. Schröder, C. A. English, G. D. W. Smith, B. L. Eyre, "Multi-scale characterization of stress corrosion cracking of cold-worked stainless steels and the influence of Cr content," *Acta Materialia*, 57 (18), 5361-5381, (2009).
- (93) P. L. Andresen, J. Hickling, A. Ahluwalia and J. Wilson, "Effects of hydrogen on stress corrosion crack growth rate of nickel alloys in high-temperature water," *Corrosion*, 64 (9), pp.707-720, (2008).
- (94) E. Richey, D. S. Morton, and R. A. Etien, "SCC Initiation Testing of Nickel-based Alloys in High Temperature Water," *Proc. of the 13th Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, Whistler, British Columbia, August 19-23, (2007).
- (95) D. Akutagawa, N. Nagata, K. Dozaki, H. Takiguchi, K. Norring, A. Jenssen and A. Molander, "Environmental Mitigation of PWSCC Initiation -Low DH Chemistry for PWR Primary System," *Proc. of the 14th Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, Virginia Beach, (2009).
- (96) K. Dozaki, D. Akutagawa, N. Nagata, H. Takiguchi and K. Norring, "Effects of Dissolved Hydrogen Content in PWR Primary Water on PWSCC Initiation Property," *E-Journal of Advanced Maintenance*, 2 (2), pp.65-76, (2010).
- (97) B. Stephan, D. Jacob, F. Delabrouille and L. Legras, "A Kinetic Study of Order-Disorder Transition in Ni-Cr Based Alloys," *Proc. of the 18th Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, Springer, Portland OL, August, pp.233-249, (2017).
- (98) T. Moss, C.M. Brown, G.A. Young, "The Effect of Hardening via Long Range Order on the SCC and LTCP Susceptibility of a Nickel-30Chromium Binary Alloy," *Proc. of the 18th Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, Springer, Portland OL, August, pp.261-279, (2017).