

# PWR1次系模擬水中におけるTT690合金冷間加工材のSCC発生評価（第2報） -変形を許容した高応力条件下での亀裂発生挙動-

SCC initiation in cold worked Alloy TT690  
under simulated PWR primary water (2nd report)  
- Crack initiation under high stress condition allowing plastic deformation -

寺地 巧 (Takumi Terachi) \*1 岡本 マキエ (Makie Okamoto) \*2  
山田 卓陽 (Takuyo Yamada) \*3 有岡 孝司 (Koji Arioka) \*3

**要約** TT690合金(20%CWおよび30%CW)を用い, 360°CのPWR1次系模擬水環境中で定荷重型の亀裂発生試験を実施し, 亀裂発生状況を応力解析結果と比較した. 促進試験として材料の変形を許容する高い応力を付与したプラントノッチ型CT試験片を用い, 約1万時間の試験を実施した結果, 複数の粒界に微小な亀裂が生じた. 亀裂は20%CW材で塑性ひずみが9%以上, 30%CW材で4%以上の領域で確認された. また, 亀裂開口方向にかかる応力成分が750 MPa以上と高い応力が付与された領域でのみ亀裂は発生し, 高応力および高塑性ひずみ条件部ほど亀裂が多くなる傾向が認められた. 発生期の亀裂伝播速度を評価した結果, 20%CW材で高応力および高温度条件で促進した条件においても, 0.1 mmの亀裂形成に約10年を要する遅い速度であった. 亀裂の走査型透過電子顕微鏡(STEM)を用いた観察の結果から, 亀裂発生の前駆挙動として粒界にキャビティの形成が進み, その後, キャビティと酸化の重畳により粒界結合力が低下することで開口が生じたと推察された.

**キーワード** TT690合金, 冷間加工, SCC発生, プラントノッチCT, キャビティ生成, 高応力条件

**Abstract** Constant load crack initiation tests of Alloy 690TT(20%CW and 30%CW) were carried out under simulated PWR primary water at 360°C, and the cracks were compared with stress analysis results. Blunt notch compact tension specimens with excessive high stress, which allowed the deformation of the materials, for approximately 10,000 h produced microscopic cracks. The cracks were confirmed to be in the region where plastic strains were over 9% in 20%CW and over 4% in 30%CW. The number of cracks increased with increasing higher stress and strain conditions and the calculated stress components applied in the crack opening direction were over 750 MPa. The estimated crack propagation rate of the initiation stage for 20%CW specimens was over 10 years to form a crack depth of 0.1mm, although it was accelerated under excessive stress and temperature conditions. Detailed observations of the cracks using STEM suggested that the formation of grain boundary cavities worked as a precursor of crack initiation, and then the grain boundary bonding strength decreased due to the superposition of cavities formation and oxidation.

**Keywords** Alloy 690TT, cold work, SCC initiation, blunt notch CT, cavity formation, high stress conditions

## 1. 緒言

TT690合金は加圧水型軽水炉(pressurized water reactor, PWR)の1次系環境下で生じる応

力腐食割れ(stress corrosion cracking, SCC)の対策材として, 圧力バウンダリーなどの重要部材に用いられている. 1989年より蒸気発生器(SG)細管への導入が進められたが, 実機におけるSCC発生

\*1 元(株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所 現 関西電力(株)

\*2 元(株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所 現(株)神戸工業試験場

\*3 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

は報告されていない。実験室においても、リバースUベント試験片などを用いた定ひずみ型の試験が多く行われたが、いずれもSCCを生じさせず優れた耐SCC性が確認されている<sup>(1)~(4)</sup>。

しかし、その後行われたSCC進展試験では、TT690合金でも冷間加工を付与した時にSCCが進展することが確認された<sup>(5)~(16)</sup>。SCC進展速度は感受性の高い600合金と比べて概ね一桁程度遅いが、応力、冷間加工、温度が促進因子として働くなど、600合金のSCCと類似の傾向も認められている。SCC発生に対しても、促進因子を加味した検討が進められ、360°CのPWR条件下で強冷間加工材の粒界にキャビティが生じることが多数報告されている<sup>(17)~(22)</sup>。更にZhaiら<sup>(23)</sup>は、強冷間加工材を用い360°C 1万時間程度の定荷重試験を実施した時に、微細なSCCの核が生じることを報告している。著者らもプラントノッチ型CT (blunt notch compact tension, BNCT) 試験片により4万時間以上のSCC発生試験を行い、粒界に開口が生じることを前報で述べた<sup>(24)(25)</sup>。これらの報告では、高冷間加工材を長時間高温、高応力条件下に晒した場合に、粒界炭化物の周辺でキャビティが形成することが共通している。粒界キャビティの生成機構および生成への影響因子については、Arioka<sup>(18)</sup>により詳報され、冷間加工により導入された空孔が、応力勾配などの化学ポテンシャル勾配を駆動力とした拡散により粒界に集積し、粒界拡散を経てキャビティが形成すると考えられている。しかし、キャビティ生成型の割れは、材料内部でも生じることから腐食の関与については明確になっていない。

一方、Mossら<sup>(26)</sup>やKuangら<sup>(27)(28)</sup>は、キャビティ生成では無く、酸化の効果が主体となるSCC発生に対する仮説を提唱している。粒界炭化物を持たずキャビティが生じ難い690合金溶体化材を用い、定歪速度引張 (constant extension rate tensile, CERT) 試験により微小な欠陥を生じさせ発生段階の亀裂評価を試みた結果から、粒界上に形成された保護皮膜の破壊が、SCC発生に寄与することを指摘した。粒界には拡散誘起粒界移動 (diffusion induced grain boundary migration, DIGM) が形成され、接液部にはCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の保護皮膜が認められたことから、腐食初期には粒界を経由したクロムの外方拡散が生じるとした。その後クロムの表面への供給速度が低下することで、動的歪により破壊された保護皮膜の修復が追い付かない状況となり、粒界

へ酸化が進行するとした仮説である。この仮説では、SCC発生には動的ひずみの付与が必要とされ、特定条件で690合金に割れが生じることを説明している。

キャビティ生成型と酸化型の割れは、いずれも粒界拡散により物質移動が生じ、粒界結合力が低下する点が共通しているが、キャビティ生成と酸化の重畠を詳細に評価した研究は見当たらない。また、酸化（腐食）により発生する水素は、転位の移動を促進する効果が報告されているため、キャビティ生成にも影響することが想定される<sup>(29)</sup>。

以上の知見から、SCC発生の機構解明および定量評価を進めるには、キャビティ生成と酸化が相互に影響を及ぼす可能性を評価することが重要と考えられる。著者らは、前報で述べたとおりBNCT試験片を用いた高い応力条件下の試験や、予め粒界にキャビティを生じさせた試験など、特定の促進条件を考慮することでTT690合金でも割れが生じる場合があることを明らかにしてきた。特に塑性変形を伴う高応力を付与した試験では、複雑な応力条件とひずみが付与されることにより、TT690合金の割れが促進されることが明確となったが、応力および塑性ひずみによる定量的な促進効果については評価できていなかった。そこで、特に顕著な亀裂発生が観察された高応力条件下的試験に対して、亀裂の成長状況および微細亀裂の評価を行い、TT690合金のSCC発生期における亀裂成長過程を明らかにすることを試みた。

なお、本報告はSCC発生を対象とした検討だが、TT690合金は容易にSCCを生じさせないため、種々の促進条件を付与し検討を進めている。そのため、明確な促進試験の結果に対しては「亀裂」という表現を用い、SCC発生とは異なる定義で取り扱った。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材および試験片

供試材には表1, 2に示した化学組成および機械特性のTT690合金20%CW (cold work) および30%CWを用いた。供試材は溶体化処理後、700°Cで15時間の特殊熱処理 (TT処理) を施した材料で粒界に炭化物を有する。図1に試験片形状を示す。試験片はSCC進展試験に広く用いられている0.5T CT (compact tension) 試験片と同様の形状である

表1 供試材の化学組成

単位: wt%								
C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Fe
0.019	0.30	0.32	0.009	0.0006	0.04	59.25	30.18	9.42

表2 供試材の機械特性

冷間加工度 (%)	試験温度 (°C)	0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)
20	RT	716	790
	360	546	613
30	RT	781	849
	360	701	733

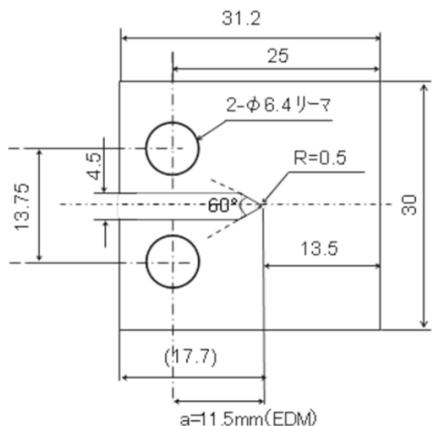


図1 BNCT試験片の形状

が、ノッチ先端を  $R = 0.5$  mm とし予亀裂は導入していない。また、高い応力を付与するため、試験荷重の制限から板厚は 0.5 T CT に用いられる 12.5 mm ではなく、その約半分にあたる 5.6~6.5 mm とした。冷間加工に対応する試験片の採取方位は、速い進展速度が報告されている T-L 方位とした<sup>(15)(30)</sup>。亀裂が発生するノッチ底部はダイアモンドペースト 1  $\mu\text{m}$  仕上げとし表面加工層の影響を除去した。

試験の応力条件には、応力拡大係数 (K 値) の概念を用いた。本来、亀裂が導入されていない試験片に K 値は適用できないが、亀裂進展試験との対比や CT 試験片の応力状態として理解しやすいため、亀裂進展試験片と同様の亀裂をノッチ先端に仮定し「見かけの K 値」という指標とした。試験片の一覧

を表3に示す。一般的な SCC 発生試験では、耐力相当の引張荷重が採用され、著者らも見かけの  $K = 30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  や  $40 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  で長時間試験を継続してきた<sup>(25)</sup>。しかし本研究では、亀裂発生を促進するために、見かけの  $K = 70$  および  $80 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  の応力条件を採用した。

## 2.2 SCC 発生試験片の応力解析

本研究は材料の変形を許容する過大な応力を付与したため、試験片に付与された応力を有限要素法による弾塑性解析により評価した。計算には 360°C の真応力-真ひずみ曲線を用い、材料は等方性材料として汎用有限要素プログラム ABAQUS により 3 次元での解析を行った。

## 2.3 亀裂発生試験

亀裂発生試験には液循環型の腐食試験装置を用いた。環境は標準的な PWR1 次系模擬水として、ほう酸、水酸化リチウム水 (500 ppm B + 2 ppm Li + 30 cc-STP/kg · H<sub>2</sub>O) を採用したが、温度は促進条件とするために 360°C とした。試験片には表3に示した一定荷重を付与し、微細な亀裂の発生状況を確認するため、約 5,000 時間毎に中断し走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope, SEM) でノッチ底部を観察した。

## 2.4 発生した亀裂の分析

亀裂発生後の状況を詳細に観察するため試験片を切断加工した。切断の概要を図2に示す。試験片は板厚方向の中央部を切断し、断面観察とノッチ底の

表3 TT690合金の高応力試験片の一覧

試験片 ID	冷間加工度 (%)	見かけの K 値 (MPa $\sqrt{\text{m}}$ )	試験片板厚 (mm)	負荷荷重 (kN)	試験時間 (h)
69C20-52-1	20	80	5.85	8.6	12,417
69C30-53-1		80	5.69	8.4	9,802
69C30-53-2		70	6.50		5,276

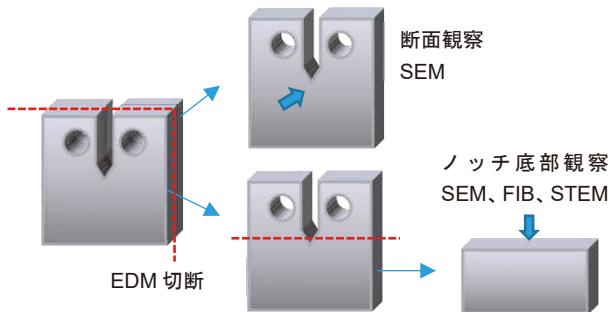


図2 BNCT 試験片の観察・分析用切断の概要

表面観察に供した。ノッチ底の表面観察にはSEMを用いた。その後一部の亀裂については、集束イオンビーム加工装置 (focused ion beam, FIB) によりトレンチ加工を施し断面観察するとともに、薄膜化加工を施し走査透過型電子顕微鏡 (scanning transmission electron microscope, STEM) およびエネルギー分散型X線分析 (energy dispersive spectroscopy, EDS) による断面観察および組成分析を実施した。

### 3. 結果

#### 3.1 SCC 発生試験片の応力解析

ノッチ底部から亀裂進展方向への距離に対する応力の評価結果を図3に示す。見かけの  $K = 80 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  を付与した試験片のミーゼスの相当応力の最大値は、20% CW材と30% CW材でそれぞれ670 MPaおよび730 MPaであった。最大応力値が30% CW材で高い値を示した理由は、局所領域での応力が高くなることが原因と考えられる。これらの値は0.2%耐力を超えており、塑性変形を伴った試験であることがわかる。計算された塑性ひずみは、20% CW材で約0.12 (12%) に、30% CW材でも見かけの  $K = 80 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  と  $70 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  でそれぞれ、0.06 (6%) と 0.04 (4%) と計算された。いずれも、塑性ひずみの最大部はノッチ底部に位置し、亀裂進展方向への距離が増加するほど低下した。一方、亀裂の開口方向となる荷重軸方向の応力成分については、亀裂進展方向への深さ 0.5 ~ 0.6 mm 内部に入った領域に最大値を示した。ノッチ底部の表面における荷重軸方向の応力の最大値は、20% CW材と30% CW材でそれぞれ、830 MPa, 880 MPa 程度であった。

SCCが発生するノッチ底部について板厚方向へ

の応力および塑性ひずみを計算した結果を図4に示す。試験片板厚方向の応力は一定ではなく、特に20% CW材では、試験片端部側での応力低下が顕著であった。ノッチ底部の表面では、いずれの領域でも応力値は30% CW材が高く、塑性ひずみは20% CW材で高い傾向が確認された。30% CW材については、比較のために従来から亀裂発生試験に適用してきた見かけの  $K = 30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  も計算した。30% CW材の計算結果は、特に荷重軸方向の応力成分に関して、過度に高い応力を適用しても表面の応力は大きく変化しないことを示した。一方で、塑性ひずみについては高い見かけの  $K$  を適用した材料ほど、大きく変形した。なお、図中では見かけの  $K = 30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  が広い領域で高い応力分布を示しているのは、実際の試験と同様に板厚が異なる条件で評価を実施したためである。

#### 3.2 BNCT ノッチ底部の観察

##### 3.2.1 69C30-53-1 (30% CW, 見かけの $K = 80 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ , 360°C, 9,802 h)

69C30-53-1の9,802時間経過時点におけるBNCTノッチ底部のSEM観察結果を図5に示す。図中赤で示した領域は、250倍での観察により亀裂と判断された領域である。広域に82個の亀裂が発生しており、粒界で割れが生じていることが確認された。亀裂発生領域を10分割してそれぞれの領域について亀裂発生数を数えた結果、ノッチ底部の端部で亀裂発生数が少ない傾向が認められた。

ノッチ底部の板厚方向に対する亀裂の発生数と荷重軸方向への応力を図6に示す。荷重軸方向の応力はノッチ底部における10分割した領域の計算値で、ノッチ底部両端で減少していることがわかる。そのため、ノッチ底部の端部で亀裂数が少ないと、応力の低下に対応していると推察される。

亀裂開口状況の時間変化を図7に示す。5,276時間で試験を中断し観察した領域について、その後9,802時間まで継続した結果、粒界部と思われる領域で開口が成長していることが確認できた。ただし、図7下段の亀裂のように、一部の亀裂では過大な応力による変形が認められた。

発生期の亀裂を定量的に評価するため、比較的明瞭な5カ所で亀裂開口量の時間変化を試験時間で除し亀裂開口速度を評価した結果、それぞれ、4.7 ×

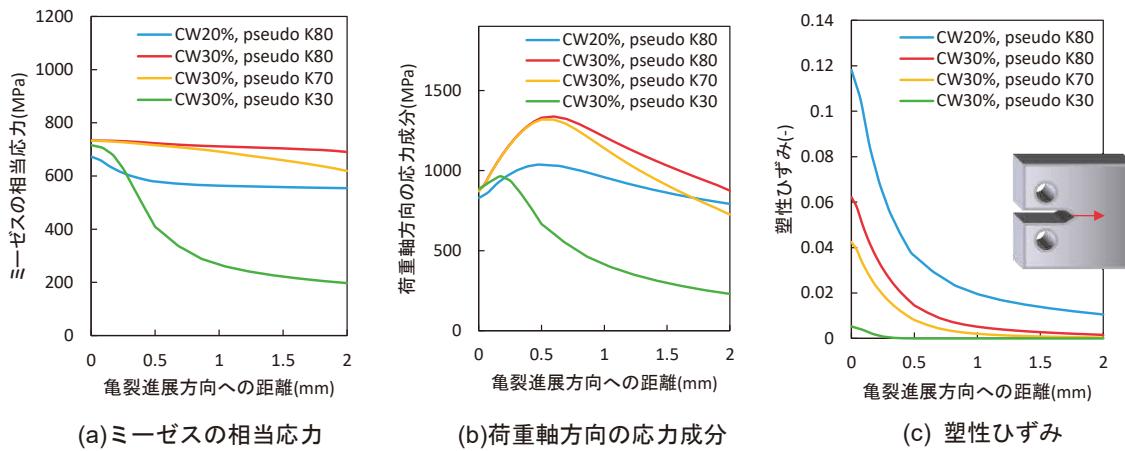


図3 BNCT ノッチ底部から亀裂進展方向への距離と応力, 塑性ひずみの関係

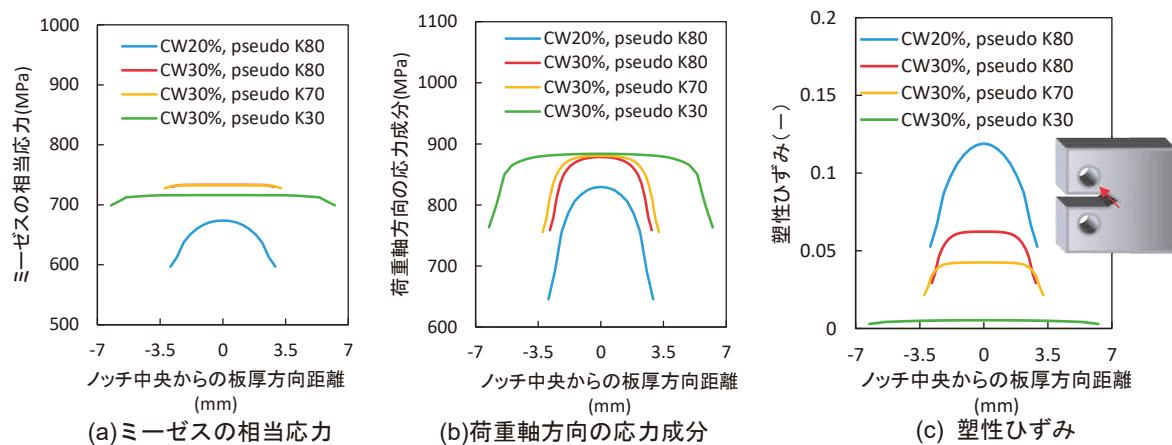
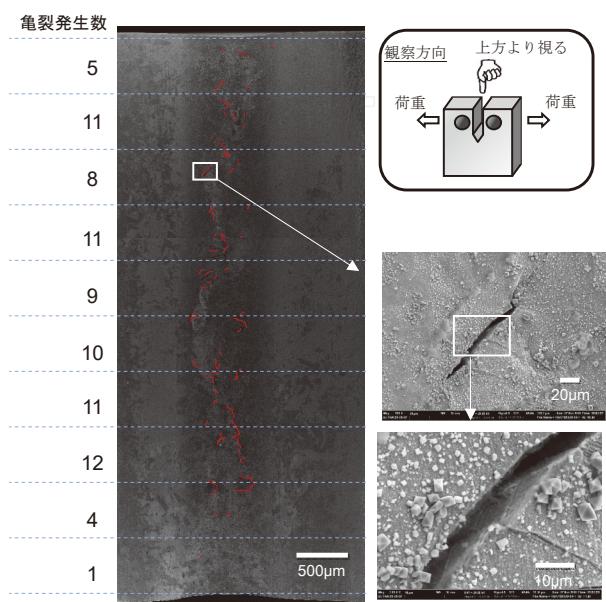
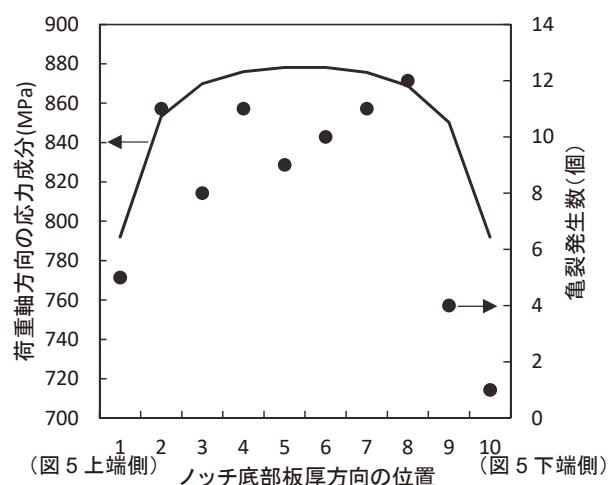


図4 BNCT ノッチ表面における板厚方向への距離と応力, 塑性ひずみの関係

図5 69C30-53-1 ノッチ底部全面のSEM 観察結果  
(30% CW材, 360°C × 9,802 h, PWR 1次系模擬条件, 見かけのK = 80 MPa√m)図6 69C30-53-1 ノッチ底部の亀裂発生数と荷重軸方向の応力分布  
(30% CW材, 360°C × 9,802 h, PWR 1次系模擬条件, 見かけのK = 80 MPa√m)

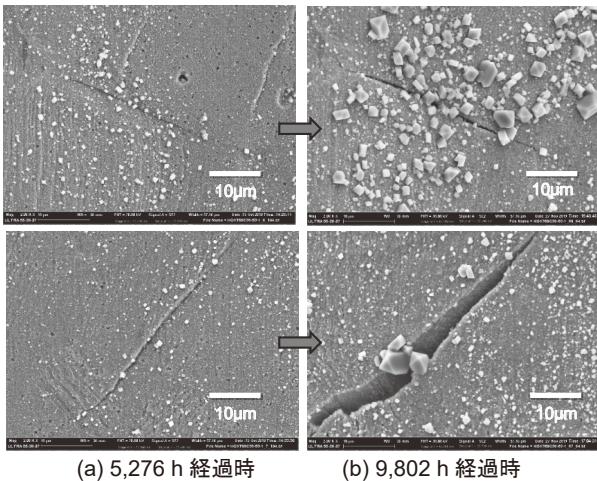


図7 69C30-53-1 ノッチ底部の亀裂の時間変化  
(30% CW材, 360°C × 9,802 h, PWR 1次系模擬条件, 見かけのK = 80 MPa $\sqrt{m}$ )

$10^{-10}$ ,  $2.5 \times 10^{-11}$ ,  $2.8 \times 10^{-10}$ ,  $8.6 \times 10^{-11}$  および  $2.5 \times 10^{-10}$  mm/s と評価された。

### 3.2.2 69C20-52-1 (20%CW, 見かけのK = 80 MPa $\sqrt{m}$ , 360°C, 12,417 h)

69C20-52-1の亀裂発生状況を観察した結果を図8に示す。亀裂発生数は6個であり、最も開口が進んだ亀裂でも開口量は0.7 μmだった。図5, 7に示した30%CW材と比べて、亀裂数、開口幅共に明瞭に抑制されていることが確認された。開口状況の時間変化を観察した図8 (b)からは、腐食生成物の成長とともに開口が進んでいることがわかる。粒界の開口幅の時間変化から評価した当該亀裂の開口速度は $1.9 \times 10^{-11}$  mm/s であった。他の3カ所の亀裂についても評価したところ、それぞれ $8.5 \times 10^{-12}$ ,  $7.2 \times 10^{-12}$  および  $2.9 \times 10^{-12}$  mm/s の開口速度が得

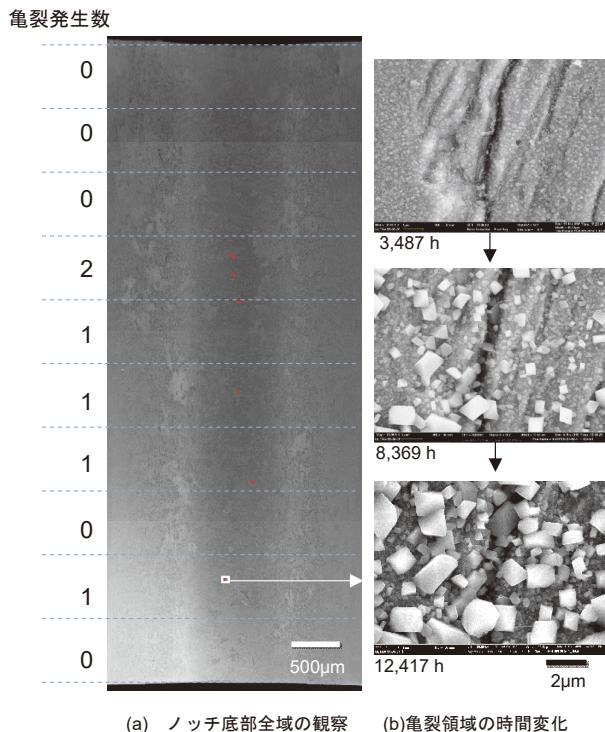


図8 69C20-52-1のノッチ底部SEM詳細観察結果  
(20% CW材, 360°C × 12,417 h, PWR 1次系模擬条件, 見かけのK = 80 MPa $\sqrt{m}$ )

られ、何れも30%CW材と比べて一桁以上低い値であった。

### 3.2.3 69C30-53-2 (30% CW, 見かけのK = 70 MPa $\sqrt{m}$ , 360°C, 5,276 h)

69C30-53-2は5,276時間で観察に供したため、他のサンプルより試験時間が短く、開口が確認された明瞭な亀裂は1個しか確認されなかった。亀裂状の段差が認められていたが、開口が確認されていな

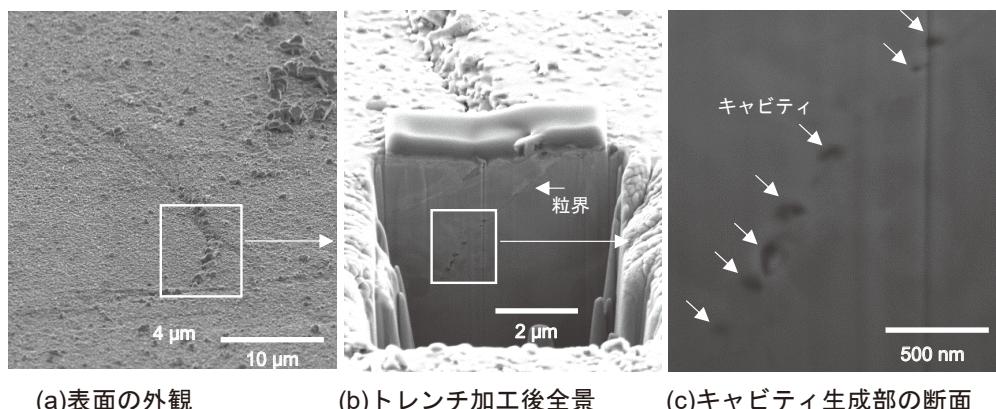


図9 69C30-53-2のノッチ底部で段差が形成されていた領域のSEM観察結果  
(30% CW, 360°C × 5,276 h, 見かけのK = 70 MPa $\sqrt{m}$ )

かった領域の観察結果を図9に示す。当該部では、断面の観察でも亀裂は認められないが、表面から深さ約2 μmの粒界部において100 nm程度の微小なキャビティ形成が認められた。亀裂発生前の領域に微小なキャビティが生じている状況は、亀裂発生の前駆挙動にキャビティ発生が寄与していることを示唆する結果といえる。

亀裂が認められた領域の観察結果を示す図10では、亀裂は端部から1.3 mmの距離にあり、荷重軸方向の応力成分は870 MPa程度と評価された。図中に示したA, B, Cは後述する断面サンプルの採取位置である。亀裂の開口幅は0.5 μm程度で、長さは20 μm程度であった。

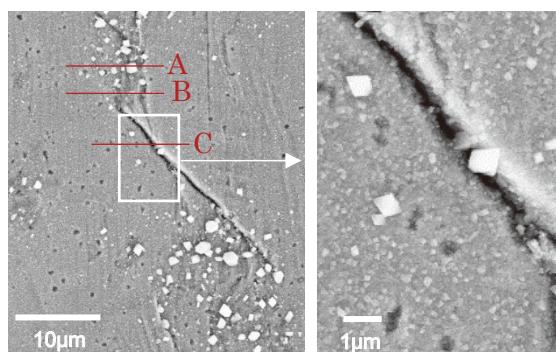


図10 69C30-53-2のノッチ底部および断面サンプル採取位置  
(30% CW, 360°C × 5,276h, 見かけのK=70MPa $\sqrt{m}$ )

### 3.3 微小亀裂の分析

69C30-53-2について、図10のA,B,C領域を断面サンプルとして観察した結果を図11～13に示す。図

11は亀裂端部で開口していない領域（図10 A断面）のSEM像を示し、明瞭な粒界キャビティが認められる。当該領域のキャビティのサイズは100 nm程度と、著者ら<sup>(31)</sup>が亀裂進展試験片の破面や断面で観察してきた200 nm程度と比べて小さく、成長段階にあるものと考えられる。酸化物は接液部のみで認められ、キャビティが生じている粒界部では観察されなかった。よって、伝播前の潜伏期にある粒界では、酸化が生じる前にキャビティの形成が進んでいることが示唆される。

図12に亀裂開口部に近い領域（図10 B断面）の断面観察結果を示す。STEMによるZコントラスト（ZC）像およびEDSによる組成マッピング像から、ノッチ底部に位置する表層では幅0.5 μm程度の幅で酸化が生じ、深さ2.5 μmまで進行していること

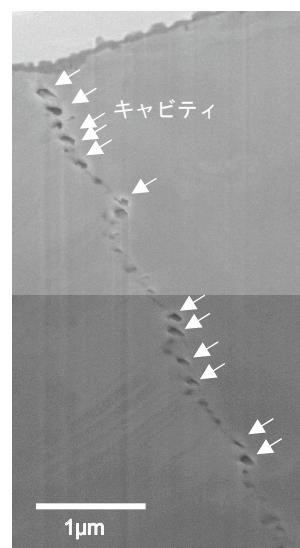


図11 亀裂発生部近傍の断面SEM像（図10 A断面）

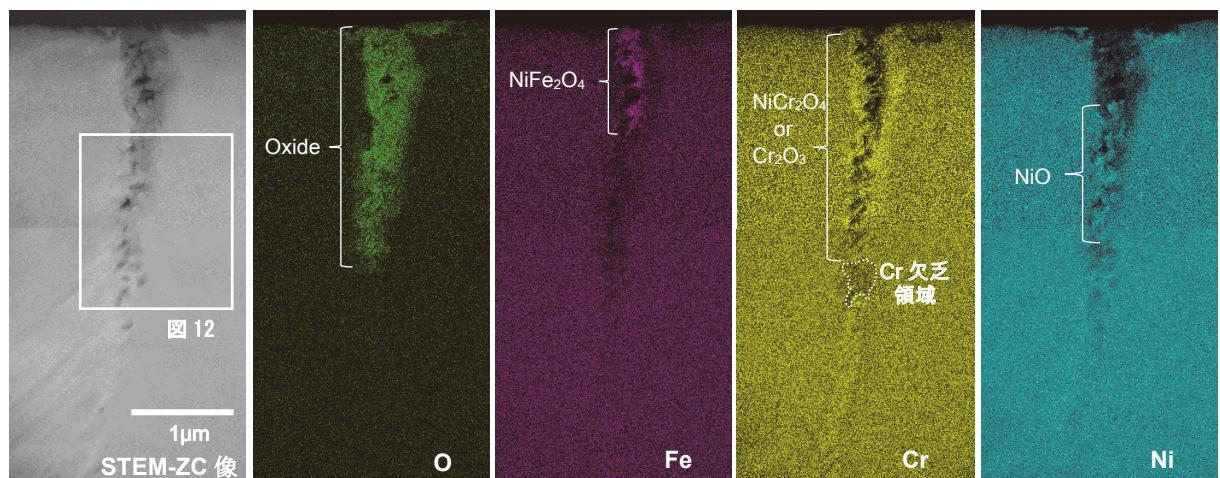


図12 亀裂発生部の断面STEM ZC像およびEDSによる組成マップ（図10 B断面）

がわかる。表面近傍から、深さ1 μmの領域にはFeを主成分とする酸化物が認められ、その先の領域ではNi濃度が高い酸化物が確認された。同種の酸化物は表面皮膜でも外層酸化物として確認されており、Feを主成分とするものがNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Ni濃度が高い酸化物がNiOであることが分かっている<sup>(32)</sup>。これらの酸化物は析出物形態として確認されることから、溶解再析出で生じると考えられ、当該領域も明瞭な開口は認められないが、接液した状態で腐食が進行したと推察される。

690合金の表面皮膜は外層および内層の2層構造を成し、Ni<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>(2+x)</sub>O<sub>4</sub>およびNiOは外層として形成される<sup>(26)(32)~(34)</sup>。一方、保護皮膜として機能する内層には一般にクロム濃度が高いNiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を主体としたスピネル構造の酸化物を形成することが知られている。また、内部酸化が生じた領域や酸化物と金属の境界でCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成されることが確認されている<sup>(26)(28)(35)~(37)</sup>。観察結果でも、酸化が進行した領域はクロム濃度が高い領域が認められることから、これらは表面皮膜に認められる内層と同様のNiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>やCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>により構成されているものと考えられる。

更に、酸化の先端領域では僅かにクロム濃度が低下している様相が確認された。同様のクロム濃度低下は、DIGMが生じた領域で形成されることが報告されている<sup>(26)</sup>。DIGMの形成は、粒界を経由したクロムの外方拡散により接液面に安定なCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を生じさせることが要因と考えられている。観察した亀裂では明瞭なDIGMは認められず、クロムの濃度低下が生じた領域も0.5 μm程度と限定的であったが、観察数が限られるためクロム濃度の変化については知見拡充が必要と思われた。なお、僅かなクロム濃度の低下は粒界炭化物の形成によっても生じるが、本観察では明瞭な炭化物が確認されなかった。

酸化の先端領域を拡大観察した図13では、酸化領域の先端にコントラストが低下した領域が存在することがわかる。当該部は酸化物が形成された領域から外れているため、キャビティが形成されたことによりコントラストが低下したと考えられる。これらの観察結果は、形成したキャビティに環境水が侵入することで、粒界の接液領域が拡大され酸化が進行したことを示唆している。

明確な開口が生じていた領域（図10C断面）のSTEMによるZC像を図14に示す。粒界で生じた亀裂は16.3 μmの深さに至り、亀裂内には腐食生成物

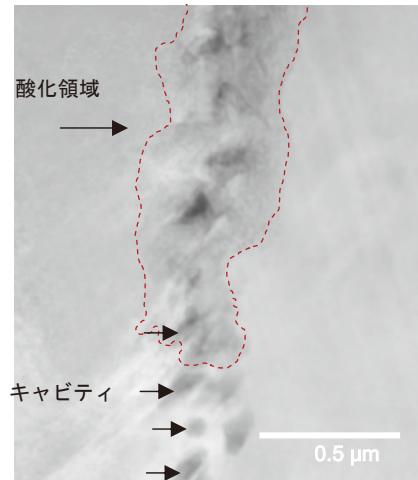


図13 亀裂発生部の断面STEM ZC像（図12領域の拡大）

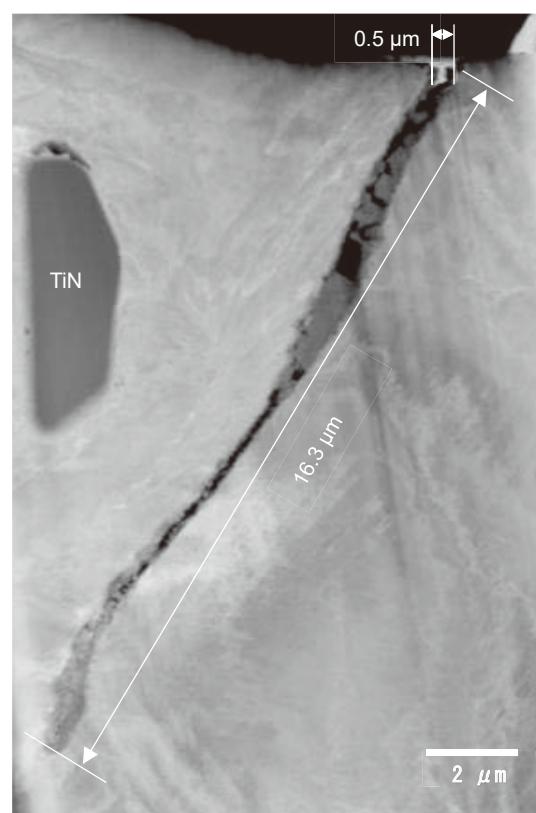


図14 亀裂断面STEM ZC像（図10C断面）

が形成されていることが分かった。観察結果は、亀裂状の開口が試験片内部で生じ表面まで到達したものではなく、試験片表面から生じたことを示している。図中の左側の結晶粒には6 μm程度の析出物が存在し、EDSによる分析からTiNであることが確認された。弾塑性解析の結果では、荷重負荷により最大4%程度の塑性ひずみが生じる領域にあたるため、TiNによる局所的な変形の拘束は、周囲の変形および応力状態に影響を及ぼした可能性がある。

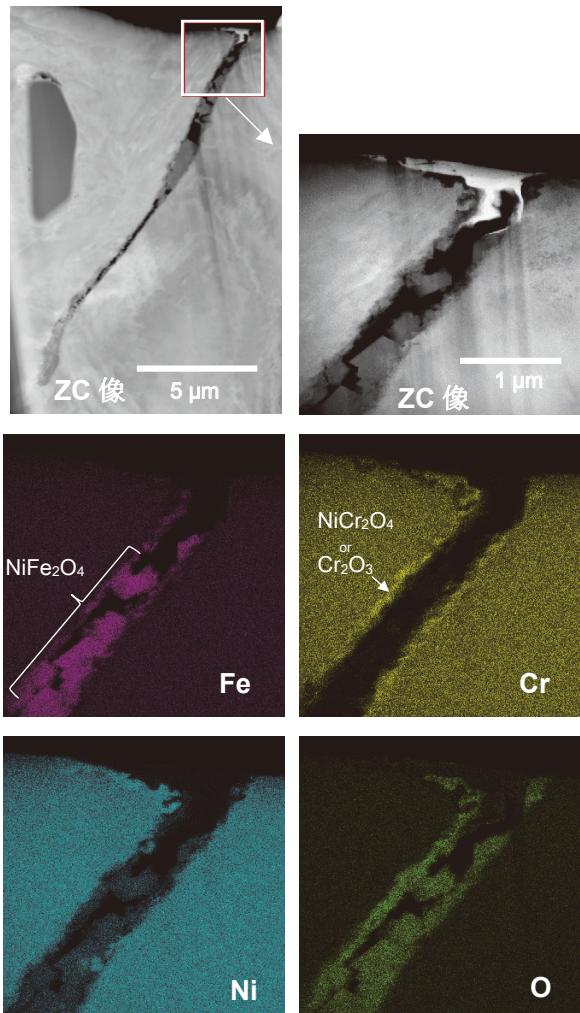


図15 69C30-53-2微小亀裂開口部のSTEMおよびEDSによる組成像、亀裂開口部（図10C断面）

断面観察及びEDSによる組成分析結果を図15, 16に示す。開口の入口近傍に生じた粒状の腐食生成物は、鉄を主体としたニッケルを含む酸化物 ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) であった。また、亀裂先端近傍は  $\text{NiO}$  を主体とした酸化物であることがわかる。いずれの部位でも粒状の腐食生成物の下層はクロム濃度の高い酸化物 ( $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  または  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) が形成されており、これらは図10に示した開口が明確ではない領域と共に通していた。酸化物先端から先の組成変化は明瞭ではないが、クロム欠乏が生じている領域が認められた。

### 3.4 試験片断面の観察結果

破壊試験に供した69C30-53-2の試験片中央部を切断し、断面をSEMにより観察した結果を図17に示す。ノッチ底部から0.3～1.0 mmの領域でキャビ

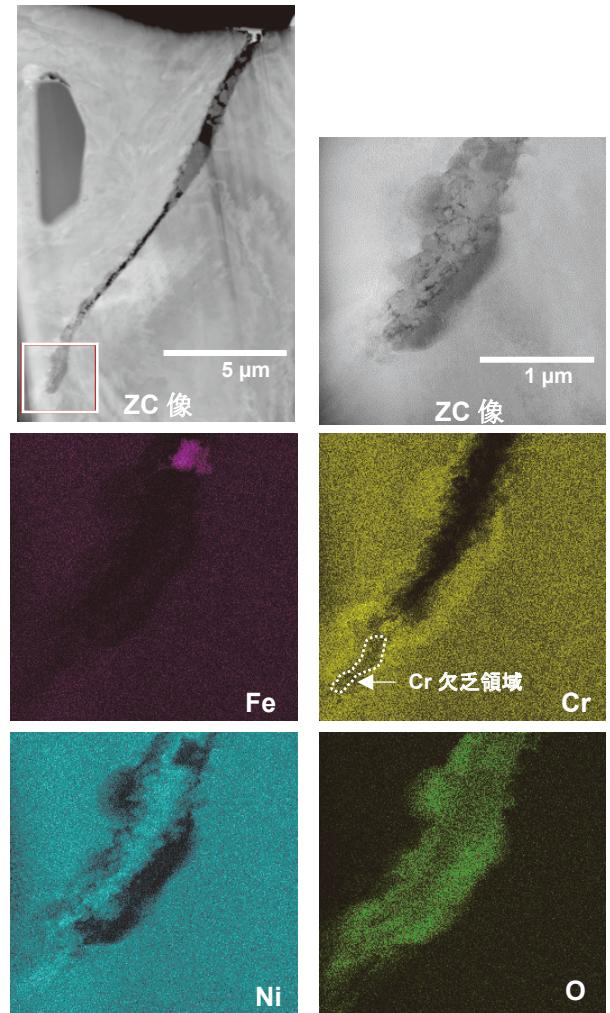


図16 69C30-53-2微小亀裂先端部のSTEMおよびEDSによる組成像（図10C断面）

ティ生成の影響を受けたと思われる亀裂が観察された。これらの亀裂形成部位は応力評価の結果で荷重軸方向の応力成分が高い領域と整合する（図2参照）。類似の材料内部における亀裂は、BNCT試験片を用いたAriokaら<sup>(38)</sup>による大気中の亀裂発生試験片でも確認されている。

断面で観察された亀裂は材料表面には到達しておらず、材料内部に留まっていた。そのため、表面に認められた微細な亀裂はキャビティ生成のみではなく、材料表面における腐食の影響も受けたものと推察される。

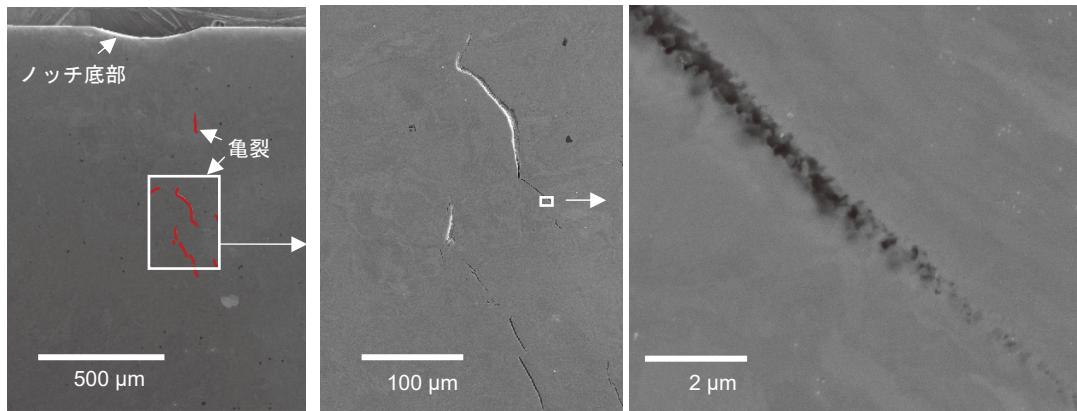


図17 69C30-53-2の断面SEM観察結果（広域および亀裂発生領域）(30% CW, 360°C × 5,276h, 見かけの  $K=70 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ )

#### 4. 考察

##### 4.1 冷間加工度の影響

本試験は材料の変形を許容したものであるため、加工度の影響を考える時には塑性ひずみについても合わせて評価しておく必要がある。図18に、69C20-52-1 (20%CW材, 12,417時間) と69C30-53-1 (30%CW材, 9,802時間) の亀裂発生領域の塑性ひずみと亀裂発生数の関係を示す。両試験とも見かけの  $K = 80 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  の条件で実施されたが、材料の耐力が高い30%CW材は変形が生じ難く、塑性ひずみは20%CW材で大きいことが分かる。両材料とも塑性ひずみが大きい領域で亀裂が多く発生しているが、塑性ひずみが大きい20%CW材より30%CW材の方が多くの亀裂が認められた。そのため、試験時に導入された塑性ひずみのみで亀裂発生量を整理す

ることは困難で、冷間加工度、塑性ひずみ、応力が相互に影響していると考えられる。なお、20%CW材では試験中の塑性ひずみが9%以上、30%CW材では4%以上の条件で亀裂が生じており、割れが発生した試験片は大きな歪みが付与された条件に限られていたことが分かる。

冷間加工度については、亀裂進展速度への影響が多く報告されており、20% CWから30% CWへの加工度増加により、概ね1.6倍から4倍程度増加が確認されている<sup>(24)</sup>。一方、確認された亀裂の数は20%CW材で6個、30%CW材で82個であり約14倍の差があり、SCC進展と比べても加工度の影響が大きいことが示唆される。主たる冷間加工の影響としては、材料の硬度を変化させることによる亀裂先端場の応力状態への影響と、材料中への転位、空孔などの欠陥導入が想定される。この内、応力状態の変化については局所応力の増加が想定され、材料中への欠陥導入については、粒界キャビティ生成に影響を及ぼすことで亀裂発生を促進すると考えられるが、定量的な評価を行うには更なる知見拡充が必要である。

##### 4.2 応力の影響

亀裂発生領域の荷重軸方向の応力成分と亀裂発生数の関係を図19に示す。69C20-52-1と69C30-53-1は、いずれも見かけの  $K = 80 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  の条件で実施されたが、冷間加工度が異なるため局所領域における応力値に差がある。また、ノッチ底部には板厚方向の応力分布が存在し、応力が下がる側面に近い領域は亀裂発生数が少なかった。亀裂は概ね荷重軸方向の応力成分が750 MPa以上の条件で発生していることが分かる。亀裂発生数は高応力条件で多く、

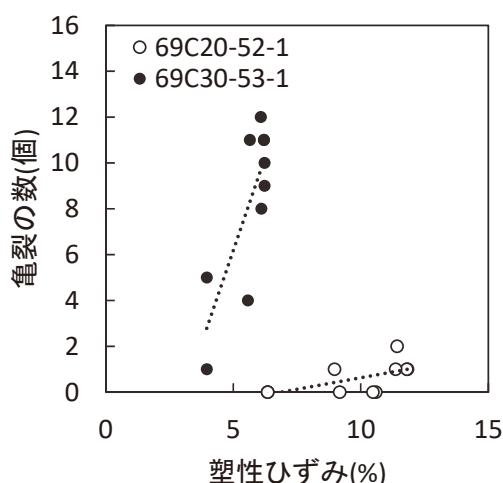


図18 亀裂発生数と塑性ひずみの関係  
(360°C PWR1次系模擬水, 69C20-52-1: 20% CW, 12,417h, 69C30-53-1: 30% CW, 9,802h)

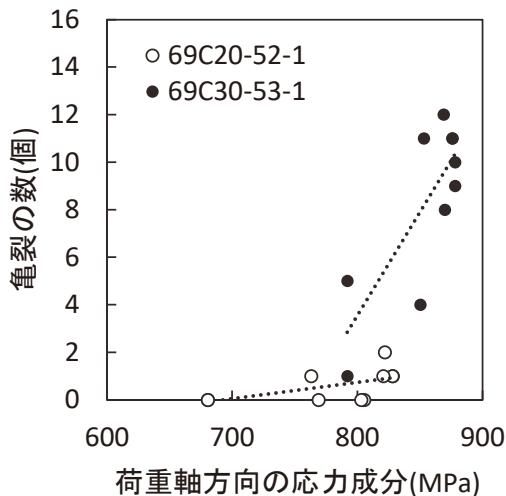


図19 亀裂発生数と荷重軸方向の応力成分の関係  
(360°C PWR1次系模擬水, 69C20-52-1: 20 % CW, 12,417h, 69C30-53-1: 30 % CW, 9,802h)

790 MPaから880 MPa程度への増加で約5倍となった。ただし、冷間加工度の項目で議論した通り、変形を許容する条件で試験を行っているため、この増加には応力の影響の他、塑性ひずみの影響が寄与したと考えられる。

なお、TT690合金(30%CW)で見かけの $K = 30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ について360°C, 13,832 hの試験を実施した結果では亀裂の発生は確認されていない<sup>(25)</sup>。図2, 3に示したように見かけの $K = 80 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ と30  $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ の条件では、材料内部の応力と塑性ひずみ量に大きな差が生じているが、表面の荷重軸方向の応力成分には大きな差はない。そのため、本試験での割れには広域に過大な応力が付与されることによる変形も寄与していると考えられる。

一般にSCC発生試験は材料の耐力程度の条件で実施されるが、これは実機の使用条件で大きな塑性変形が生じていないことが前提となっている。本試験片の360°Cにおける耐力は20%CW材で546 MPa、30%CW材で701 MPaであった。よって、360°Cで1万時間程度の試験では、強冷間加工材を用いても、耐力を大きく超える条件でなければ亀裂は発生し難いことを示す結果と言える。

### 4.3 亀裂発生速度の評価

亀裂開口幅の時間変化を図20に示す。本検討では亀裂発生の途中段階で開口状況を観察することで、発生段階の亀裂について時間変化を評価した。多数の亀裂が確認された69C30-53-1は約5,000時間

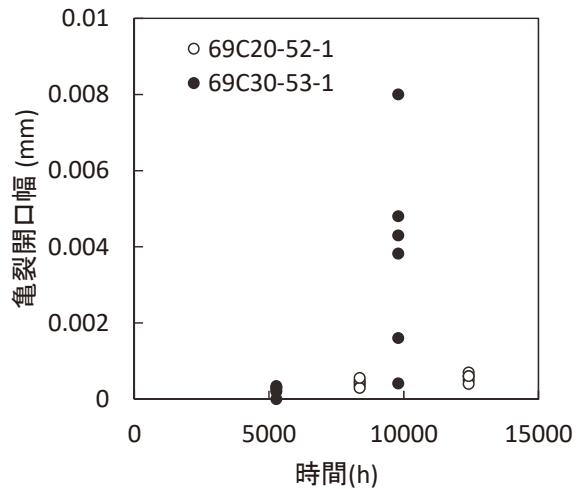


図20 亀裂開口幅の時間変化  
(360°C PWR1次系模擬水, 69C20-52-1: 20 % CW, 12,417h, 69C30-53-1: 30 % CW, 9,802h)

から10,000時間に亀裂の開口が大きく進み亀裂毎に差が認められた。2点間の傾きで評価した5つの亀裂に対する開口速度の平均値は、 $2.2 \times 10^{-10} \text{ mm/s}$ と導出されたが、図5, 7で示したように、これらの亀裂には開口に伴い塑性変形が生じた亀裂や、複数の結晶粒に至った亀裂も存在していた。そのため、SCCの一般的な特徴である脆性的な破壊として、亀裂発生期の開口速度を定量的に評価することは困難と思われた。

一方、僅かに低い応力、冷間加工条件で試験された69C20-52-1では、1  $\mu\text{m}$ を超える亀裂の開口は生じておらず、図20に示すとおり亀裂毎のばらつきも小さかった。そこで、69C20-52-1の開口状況から亀裂発生期の進展速度の評価を試みた。亀裂開口幅の変化は結晶粒1個分程度の亀裂が生じた4か所で求め、時間当たりの開口幅の変化から得た亀裂開口速度の平均値は $9.3 \times 10^{-12} \text{ mm/s}$ であった。開口幅の進展長さへの換算には、図13に示した69C30-53-2の断面観察結果より、開口幅0.5  $\mu\text{m}$ と進展深さが16.3  $\mu\text{m}$ の関係を用いた。サンプル数が少なくデータの精度に課題があるが、評価された亀裂発生期の深さ方向の進展速度は $3 \times 10^{-10} \text{ mm/s}$ であった。この速度は、0.1 mmの亀裂が形成されるのに10年以上要する値で、同材料に対して過去に取得した $K = 30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ における亀裂進展速度、 $1.2 \times 10^{-8} \text{ mm/s}$ と比べても2桁遅い速度であった。即ち、応力的に過酷な条件を適用し、温度加速を加えた条件であっても、亀裂発生期の速度は非常に遅いことがわかった。

実際にSCCの発生および進展を評価するには、影響因子に対する効果を明確にする必要がある。本研究は温度と応力、材料という観点で促進効果を付与した試験である。温度については、キャビティ生成型の割れと考えると、アレニウス型の温度依存性が想定される。現時点での亀裂発生の温度促進条件は明確となっていないが、機構として想定されるキャビティ生成は物質拡散により支配されるため、高温条件で促進される現象として扱われる。現行の知見から経験的に想定される活性化エネルギーは、亀裂進展の値として報告されている  $110\text{ kJ/mol}$  程度の値から、構成元素の体拡散やクリープ試験での発生挙動で得られている  $240\text{ kJ/mol}$  程度の値が見込まれる。これらの活性化エネルギーを仮定した場合、 $325^\circ\text{C}$  から  $360^\circ\text{C}$  への温度の増加は、現象を 3.4 倍から 14.4 倍に促進すると見積もられる。

応力や加工度に対する促進効果についても、図 17, 18において示したとおり、大きな影響が想定される。20%CW材では耐力と比べて  $280\text{ MPa}$  程度高い荷重軸方向の応力成分が加えられているが、多くの亀裂発生が評価できた30%CWでは約  $100\text{ MPa}$  の応力増加で亀裂発生数が 5 倍に増加した。加工度が異なる場合、この関係を用いることは困難と思われるが応力因子による加速効果も数倍は生じているものと推察される。

これらの評価結果は、TT690合金の亀裂発生期間が、原子力プラントの寿命と比べても十分に長いことを示唆している。しかし、小粒径となることによる促進など、考慮すべき点が残されている。Arioka ら<sup>(39)</sup> は 800 合金に対する高温ガス中クリープ試験を行い、小粒径材が通常粒界材より 5 倍ほどクリープ亀裂の進展が早いことを示している。これ

は、粒径が小さくなることで空孔の高速拡散パスとなる体積当たりの粒界の量が多くなることが原因と理解され、TT690合金に対しても同様の現象が生じる可能性がある。具体的には SG 伝熱管では製造工程の影響により小粒径となるため、粒径の大きい厚肉材と比べて早く割れが生じる可能性が考えられる。

#### 4.4 SCC 発生挙動

図 21 に観察された亀裂断面から想定される亀裂発生過程の模式図を示す。亀裂発生前の前駆挙動の状態としては、図 10 に示した粒界にキャビティが形成された状況が想定される。キャビティ生成の過程は、Arioka ら<sup>(40)(41)</sup> が報告してきたとおり、加工により導入された空孔が粒界に集積し、更に応力勾配を駆動力として高応力部へ集まることで形成すると考えられる。これらの機構は、高温、高応力条件下で高冷間加工材に亀裂が生じた本検討結果と整合する。

ただし、仮にキャビティ生成のみで亀裂が発生成長するのであれば、図 17 に示した断面観察が示すように亀裂は内部から生じ、材料表面に到達すると想定される。しかし、観察された微小な亀裂は、材料表面（ノッチ底部）から発生したものであった。そのため、材料表面側に現象の促進因子が存在し、酸化が粒界における亀裂発生に寄与したと推察される。酸化の影響機構としては、水素の発生源としての影響と、粒界酸化による粒界結合力の低下が想定される。Moss ら<sup>(26)</sup> は亀裂発生の初期に粒界部でクロムの外方拡散が生じ、DIGM の領域ができるとを溶体化 690 合金の CERT 試験で確認している。

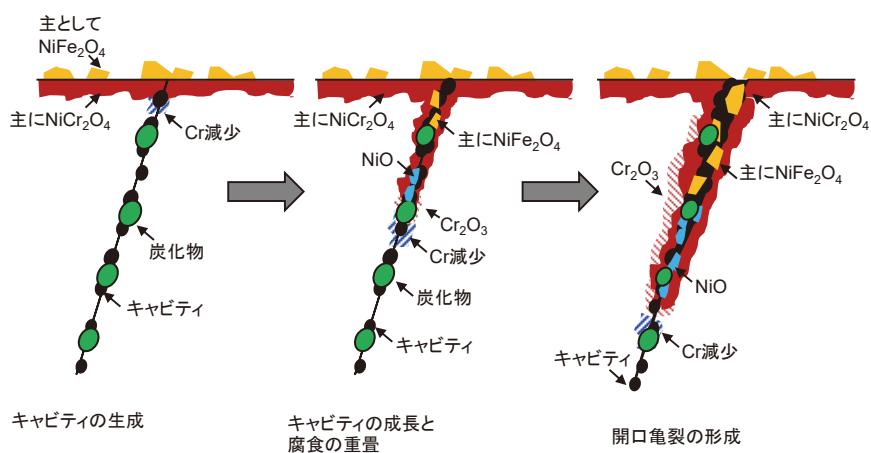


図 21 粒界キャビティ生成機構による SCC 発生の模式図

クロムの外方拡散は、接液部で熱力学的に安定な $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が形成されることにより化学ポテンシャル勾配が形成するために生じると考えられる。本研究では、亀裂発生部で明瞭なDIGMは認められなかつたが、酸化の先端では僅かにクロム欠乏が生じた領域が確認された（図12, 16）。クロムの外方拡散は、同時に外方からの空孔導入を示唆し、粒界キャビティ生成を酸化が促進した可能性も考えられる。また、クロムは耐食性向上に寄与することから、局所領域でクロムが低下することは、局所酸化を促進する要因と成り得る。なお、クロムが継続して外方拡散するには安定な保護皮膜の破壊が生じる必要があり、定ひずみ型の試験片で割れが生じ難いこととも整合する。

一定量のキャビティが成長した次の段階としては、キャビティと酸化の重畠による粒界結合力のさらなる低下が想定される。図12に示した微小亀裂の断面では、粒界の深さ数μmまで、キャビティ生成と酸化が重畠する領域が確認された。析出物形態の腐食生成物として生じる $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ や $\text{NiO}$ が亀裂内で確認されるため、環境水がキャビティ生成領域に侵入して酸化が進行したと推察される。また、酸化の先端領域ではCr濃度が低下した領域が認められ、物質移動により酸化が促進されていると考えられる。

PWR条件では、亀裂内における酸素の消費が存在せず電位勾配による局所アノードの形成が生じない。そのため、微小な亀裂形成後の挙動についても、基本的には粒界キャビティと酸化の重畠による粒界結合力の低下が亀裂伝播の主たる影響因子であると推察される。よって、応力集中部と見做せる亀裂長さに到達するまでは、比較的遅い発生期の伝播速度でゆっくりとした亀裂の開口が継続すると考えられる。

観察結果のとおり、TT690合金であっても冷間加工、高応力、高温条件といった促進条件を加えることで粒界亀裂を生じさせることは可能である。しかし、促進条件であってもSCC発生域の伝播速度は遅く、容易に亀裂を生じさせる材料ではないことは明らかである。そのため、長時間使用後に実機で亀裂が顕在化する可能性を見極めるには、より詳細な定量評価が必要である。

## 5. まとめ

TT690合金（20 % CW および30 % CW）のSCC発生評価を目的とし、360°CのPWR1次系模擬水中で材料の変形を許容する条件下で亀裂発生試験を実施した。得られた知見は以下のとおりである。

- ・360°C、約10,000時間の試験で粒界に亀裂が発生した領域は、20%CW材で9%以上、30%CW材で4%以上の塑性ひずみが付与された領域で、亀裂開口方向にかかる応力成分が750 MPa以上の条件下であった。
- ・強加工、高応力、高温の促進条件下では、TT690合金であっても粒界で亀裂を生じるが、20%CW材の発生期の亀裂伝播速度は0.1 mm/10年以下と評価され、実際のSCC発生には相当な時間を要すると推察された。
- ・断面観察では、荷重軸方向の応力成分が最大値をとる亀裂の深さ方向0.3～1.0 mmの領域でキャビティ生成型の内部亀裂が観察されたが、表面の亀裂はこれらの内部亀裂が成長したものではなく、接液面側から伝播したものであった。そのため、SCC発生にはキャビティ生成のみではなく、酸化（腐食）が重要な役割を担うと考えられる。
- ・STEMを用いた詳細観察では、亀裂発生の前駆挙動としてキャビティが生じている状態が観察された。また、明瞭な開口が認められない領域の断面観察では、キャビティ生成領域に環境水が浸入し酸化が促進された状況が認められた。更に、酸化の先端領域では僅かにクロム濃度の低下が生じていた。これらの観察結果は、粒界亀裂がキャビティ生成と酸化の重畠によって発生していることを示唆すると考えられる。

## 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、篠岡孝裕氏、國谷耕平氏、宮下明子氏および、計画グループ 港昭三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。

## 文献

- (1) K. Smith, A. Klein, P. Saint-Paul, J. Blanchet, "Inconel 690: a Material with Improved Corrosion Resistance for PWR Steam Generator Tubes," Proc. of the Second International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Monterey, California. (1985).
- (2) T. Yonezawa, K. Onimura, N. Sasaguri, T. Kusakabe, H. Nagano, K. Yamanaka, T. Minami, M. Inoue, "Effect of Heat Treatment on Corrosion Resistance of Alloy 690," Proc. of the Second International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Monterey, California. (1985).
- (3) K. Norring, J. Engstrom, H. Tornblom, "Intergranular Stress Corrosion Cracking in Steam Generator Tubing. 25,000 Hours Testing of Alloy 600 and Alloy 690," Proc. 4th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Hekyll island, Georgia. (1989).
- (4) N. Ogawa, T. Nakashiba, R. Umehara, S. Okamoto, T. Tsuruta, "PWSCC Susceptibility Tests for Improving Primary Water Chemistry Control," Proc. of 8th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Amelia Island, FL, USA. (1997).
- (5) B. Alexandreanu, Y. Yang, Y. Chen and W.J. Shack, "The Stress Corrosion Cracking Behavior of Alloys 690 and 152 Weld in a PWR Environment," Proc. of 14th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Virginia Beach, VA, August 23-27. (2009).
- (6) S.M. Bruemmer, M.J. Olszta and M.B. Toloczko, "Cold Rolling Effects on Grain Boundary Damage and Stress Corrosion Crack Growth in Alloy 690," Proc. Fontevraud 7, 236. (2010).
- (7) 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) . (2011).
- (8) D.R. Tice, S.L. Medway, N. Platts and J.W. Stairmand, "Crack Growth Testing on Cold Worked Alloy 690 in Primary Water Environment," In Proc. of the 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, pp. 71-89, Springer. (2011).
- (9) 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).
- (10) 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).
- (11) 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).
- (12) 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).
- (13) 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, August. (2015).
- (14) 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).
- (15) 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, Vol. 21, pp.154-162. (2014).
- (16) 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, Vol. 22, pp.129-139. (2015).
- (17) K. Arioka, R.W. Staehle, T. Yamada, T. Miyamoto and T. Terachi, “Degradation of Alloy 690 After Relatively Short Times,” Corrosion, 72 (10), pp. 1252-1268. (2016).
- (18) K. Arioka, “Role of Cavity Formation on Long-Term Stress Corrosion Cracking Initiation: A Review,” Corrosion, 76 (2), pp. 142-175. (2020).
- (19) S.M. Bruemmer, M.J. Olszta, D.K. Schreiber, M.B. Toloczko, “Stress Corrosion Crack Initiation of Cold Worked Alloy 600 and Alloy 690 in PWR Primary Water,” U.S. Dept. of Energy Technical Milestone Report no. M2LW-14OR0404023 PNNL-23712, (2014).
- (20) M. Olszta, Z. Zhai, M. Toloczko and S. Bruemmer, “Examination of Cavity Formation in Cold-Worked Alloy 690,” Proc. of the 19th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, pp. 274-285, Boston, MA, (2019).
- (21) 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), 1224-1236, (2017).
- (22) K. Kruska, Z. Zhai, D.K. Schreiber and S.M. Bruemmer, “Characterization of Stress Corrosion Cracking Initiation Precursors in Cold-Worked Alloy 690 Using Advanced High-Resolution Microscopy,” Corrosion, 75 (7), pp. 727-736, (2019).
- (23) Z. Zhai, M. Olszta, M. Toloczko and S.M. Bruemmer, “Crack Initiation Behavior of Cold-Worked Alloy 690 in Simulated PWR Primary Water -Role of Starting Microstructure, Applied Stress and Cold Work on Precursor Damage Evolution,” Proc. of the 19th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, pp. 274-285, Boston, MA. (2019).
- (24) 寺地巧, 山田卓陽, 岡本マキエ, 有岡孝司, “TT690 合金の SCC に関する知見と今後の課題”, INSS JOURNAL, Vol. 25, pp. 187-208. (2018).
- (25) 寺地巧, 山田卓陽, 岡本マキエ, 有岡孝司, “PWR1次系模擬水中における TT690 合金冷間加工材の SCC 発生評価”, INSS JOURNAL, Vol. 26, pp. 118-135, (2019).
- (26) 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, 22, pp. 16-25. (2018).
- (27) W. Kuang, M. Song and G.S. Was, “Insights into the Stress Corrosion Cracking of Solution Annealed Alloy 690 in Simulated Pressurized Water Reactor Primary Water under Dynamic Straining,” Acta Materialia, 151, pp.321-333. (2018).
- (28) W. Kuang and G.S. Was, “A High-Resolution Characterization of the Initiation of Stress Corrosion Crack in Alloy 690 in Simulated

- Pressurized Water Reactor Primary Water," Corrosion Science, 163, 108243. (2020).
- (29) P.J. Ferreira, I.M. Robertson and H.K. Birnbaum, "Hydrogen Effects on the Interaction Between Dislocations," *Acta Materialia*, 46 (5), pp. 1749-1757. (1998).
- (30) P.L. Andresen, M.M. Morra and K. Ahluwalia, "Effect of Deformation Temperature, Orientation and Carbides on SCC of Alloy 690," Proc. of the 16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors. (2013).
- (31) T. Terachi, M. Okamoto, T. Yamada and K. Arioka, "Morphology of cavities formed on grain boundary of cracked Alloy TT690," Proc. of the 19th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, pp. 274-285, Boston, MA. (2019).
- (32) M. Sennour, L. Marchetti, F. Martin, S. Perrin, R. Molins and M. Pijolat, "A Detailed TEM and SEM Study of Ni-Base Alloys Oxide Scales Formed in Primary Conditions of Pressurized Water Reactor," *Journal of Nuclear Materials*, 402, pp. 147-156. (2010).
- (33) Z. Ru, L. Zhanpeng, C. Jungie et al., "Properties of Oxide Films on Ni-Cr-xFe Alloys in a Simulated PWR Water Environment," Proc. of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Springer, Cham, August. (2017).
- (34) W. Kuang, M. Song, C.M. Parish and G.S. Was, "Microstructural Study on the Stress Corrosion Cracking of Alloy 690 in Simulated Pressurized Water Reactor Primary Environment," Proc. of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Springer, Cham, August. (2017).
- (35) M.J. Olszta, D.K. Schreiber, L.E. Thomas, S.M. Bruemmer, "Penetrative Internal Oxidation from Alloy 690 Surface and Stress Corrosion Crack Walls During Exposure to PWR Primary Water," Proc. of 15th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors. (2011).
- (36) M.J. Olszta, D.K. Schreiber, M.B. Toloczko and S.M. Bruemmer, "Alloy 690 Surface Nanostructures During Exposure to PWR Primary Water and Potential Influence on Stress Corrosion Crack Initiation," Proc. of the 16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors. (2013).
- (37) Y.S. Lim, D.J. Kim, S.W. Kim, S.S. Hwang and H.P. Kim, "Characterization of Internal and Intergranular Oxidation in Alloy 690 Exposed to Simulated PWR Primary Water and Its Implications with Regard to Stress Corrosion Cracking," *Materials Characterization*, 157, 109922. (2019).
- (38) K. Arioka, "2014 W.R. Whitney Award Lecture: Change in Bonding Strength at Grain Boundaries before Long-Term SCC Initiation," *Corrosion*, 71 (4), pp. 403-419. (2015).
- (39) 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).
- (40) 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), p.015008. (2010).
- (41) 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).