PWR 1 次冷却材模擬環境中のほう酸および水酸化リチウムが ステンレス鋼の粒界型応力腐食割れに及ぼす影響

福村 卓也^{1,2,*}, 福谷 耕司^{1,2}, 有岡 孝司¹

Influences of Boric Acid and Lithium Hydroxide in Simulated Primary Water of PWR on
Intergranular Stress Corrosion Cracking of Stainless Steel

Takuya FUKUMURA^{1,2,*}, Koji FUKUYA^{1,2} and Koji ARIOKA¹

¹*Institute of Nuclear Safety System, Incorporated, 64 Sata, Mihama-cho, Mikata-gun, Fukui 919-1205, Japan*

²*University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo, Fukui-shi, Fukui 910-8507, Japan*

(Received September 2, 2011; accepted in revised form November 7, 2011; published online January 31, 2012)

In order to understand systematically the influence of an environmental factor on the intergranular stress corrosion cracking (IGSCC) susceptibility of cold-worked 316 stainless steel, constant extension rate tensile tests were carried out under simulated pressurized water reactor (PWR) primary water conditions while varying the boric acid, lithium hydroxide, and dissolved hydrogen concentrations and temperature. It was found that IGSCC susceptibility increased for a low boric acid concentration and high lithium hydroxide and dissolved hydrogen concentrations, and a high temperature. The influences of the water chemistry changes were recognized as the changes in pH and magnetite solubility in a manner that IGSCC was promoted for higher pH and magnetite solubility. On the other hand, IGSCC crack growth rates measured using compact-tension-type specimens revealed that boric acid, lithium hydroxide, and dissolved hydrogen did not affect IGSCC crack growth rate significantly.

KEYWORDS: *stainless steel, PWR, IGSCC, corrosion, water chemistry, crack growth rate, pH, magnetite solubility*

I. 緒 言

軽水炉の1次冷却材と接している配管、容器等の主要な構成材料は耐食性に優れている必要があり、ステンレス鋼やニッケル基合金が広く用いられている。耐食性に優れたステンレス鋼やニッケル基合金ではあるが、これまでに多くの軽水炉で応力腐食割れ(stress corrosion cracking, SCC)を経験しており、SCCは軽水炉の高経年化における最重要課題の1つとして位置付けられている。

沸騰水型原子炉(boiling water reactor, BWR)の冷却水のような酸素を含む高温水中においては、シュラウド等でステンレス鋼の粒界型SCC(intergranular SCC, IGSCC)がよく知られている^{1,2)}。一方、加圧水型原子炉(pressurized water reactor, PWR)の1次系冷却材のような水素を含む高温水中では、蒸気発生器細管や管台といったニッケ

ル基合金のIGSCCがよく知られている³⁾。一方、ステンレス鋼ではキャノピーシール溶接部等といった酸素滞留部でのSCCの報告⁴⁾はあるものの、水素を十分に添加された条件では塩化物SCCや照射誘起応力腐食割れ(irradiation assisted stress corrosion cracking, IASCC)のような場合を除きほとんど報告されていない。このため、水素が添加された環境でのステンレス鋼のSCC研究は少なかった。

一方、水素が添加された環境でもステンレス鋼がSCCを起こす場合のあることは実験室的には知られていた。歴史的には1988年にTotsukaらは試験片に曲げによる冷間加工を加えることにより、水素を含む高温水中でステンレス鋼がIGSCCを起こすことを示す実験結果を報告⁵⁾している。また、最近ではAriokaらやTerachiらはステンレス鋼は冷間加工を受けると、水素を含む高温水中でIGSCC感受性をもち、そしてこのIGSCC感受性は温度や溶存水素濃度の影響を受けることを報告^{6,7)}している。さらに実際の発電所において、2007年には関西電力美浜発電所2号機の蒸気発生器管台セーフエンド部のステンレス鋼(316SS)に粒界割れ(SCC)が報告⁸⁾されており、水素

¹ 原子力安全システム研究所

² 福井大学

* Corresponding author, E-mail: fukumura@inss.co.jp

を含む高温水中でのステンレス鋼の IGSCC に関する研究の必要性が高まっている。

PWR の 1 次冷却材は純水にほう酸、水酸化リチウムおよび水素が添加されている。ほう酸は炉心反応度調整の観点から添加され、水酸化リチウムはほう酸の添加で低下した pH を適切な pH 値まで上昇させるために添加されている。水素は水の放射線分解で発生する酸素による SCC 抑制の観点から添加されている。溶存水素濃度は運転中約 30 cc/kgH₂O・STP (約 2.7 ppm) の一定に保たれるが、ほう酸および水酸化リチウム濃度はプラント運転サイクル中に変化する。ほう酸濃度は炉心の反応度に対応して変化し、現在の運転サイクルではその初期には、ほう素換算で約 1,000 ppm であり、運転サイクル末期にはほぼ 0 となる。水酸化リチウム濃度はほう酸濃度に対応して、リチウム換算で約 3.5 ppm からほぼ 0 に変化する。また、将来的には原子炉燃料の高燃焼度化に伴い、サイクル初期のほう酸濃度や水酸化リチウム濃度が上昇することが考えられる。ほう酸濃度はほう素換算で現在の出力運転時の制限値である 2,100 ppm 近くまで上昇することが考えられる。水酸化リチウム濃度は米国でリチウム換算で 6 ppm まで上昇させた実績があり、将来的には 10 ppm へ上昇させることも検討されている⁹⁾。このように PWR 1 次冷却材のほう酸濃度や水酸化リチウム濃度は将来的には上昇することが想定される。そのため PWR 1 次冷却材が IGSCC に及ぼす影響について、高濃度までのほう酸と水酸化リチウムに着目して、評価する必要がある。

ほう酸、水酸化リチウムの IGSCC に対する影響は、水環境の電位、SCC 試験法、材料の種類により異なることがあり、試験方法や結果の評価には注意を払う必要がある。水環境の電位については、BWR のような溶存酸素による高電位と PWR のような溶存水素による低電位の違いがある。SCC 試験法については、動的荷重の定引張速度引張試験 (CERT) による感受性試験、リバーズ U ベンド (RUB) 試験や定荷重試験による発生試験、CT 試験片を用いたき裂進展試験がある。材料については、ステンレス鋼とニッケル基合金 (600 合金等) の違いがある。

水素を含む高温水中でのステンレス鋼の IGSCC 挙動に関する知見としては、CT 試験片によるき裂進展速度では、ほう酸や水酸化リチウム濃度がき裂進展速度に与える影響が小さいことを示唆する結果が報告^{10,11)}されている。RUB 試験では通常の PWR 1 次系模擬水では 23,000 時間でも割れが発生していないことが報告¹²⁾されており、ステンレス鋼では過酷な RUB 試験法を用いても発生の評価を簡便に行うことが難しい。CERT 試験では、pH、溶存水素濃度や温度が IGSCC に影響することが報告^{13~16)}されているが、化学種の影響についてはほとんど調べられていない。CT 試験片等を用いた IGSCC き裂進展は、溶存酸素を含む高電位では硫酸イオンの悪影響がよく知られており、濃度の上昇に伴い IGSCC き裂進展速度が増加する

が、水素を含む高温水中では硫酸濃度の影響がみられないことが報告^{10,17)}されている。これは、酸素を含む高温水中では CT 試験片き裂内部では酸素の消費により、き裂開口部と電位差が生じ、生じた電位差によりアニオンの濃縮が起こり IGSCC が促進されるが、水素環境ではき裂内外の電位差が発生しないためアニオンの濃縮がなく、影響が表れないことによると考えられている¹⁰⁾。

水素を含む高温水中での IGSCC の知見が豊富なニッケル基合金では、CT 試験片によるき裂進展速度では、溶存水素が大きく影響することが報告^{10,18,19)}され、ほう酸、水酸化リチウムにはその影響がほとんどないか非常に小さいことが報告^{20~25)}されている。RUB 試験による発生評価では、pH が影響すること、溶存水素濃度の増加により発生時間が長くなること、およびリチウム濃度の上昇により発生時間が短くなることなどが報告^{19,21,24,26)}されている。CERT 試験による感受性評価では、溶存水素濃度により感受性のピークが存在すること、ほう酸とリチウム濃度の組み合わせにより感受性のボトムが存在することなどが報告^{26~28)}されている。

以上のように、比較的知見の多いニッケル基合金では、IGSCC 発生や感受性にはほう酸、水酸化リチウム、溶存水素が影響する一方で、IGSCC き裂進展には溶存水素は影響するがほう酸と水酸化リチウムの影響は小さいことがわかっている。しかしながら、ステンレス鋼については、IGSCC 発生に及ぼす水質の影響は試験の困難さもあり評価されていない。IGSCC 感受性には溶存水素の影響が知られているものの、ほう酸や水酸化リチウムの影響はほとんど評価されていない。IGSCC き裂進展については、ほう酸、水酸化リチウムの影響が顕著でないことを示唆するデータはあるが、濃度範囲が限られ、系統的ではない。

以上のような背景から本研究では、将来的な高燃焼度燃料の利用も考慮した広い濃度範囲で水素を含む高温水中のステンレス鋼の IGSCC に及ぼすほう酸および水酸化リチウムの影響を評価することを目的とした。RUB 試験片等による発生試験には数万時間を要すると予想されることから現実的ではないと考え、CERT 試験による感受性評価と CT 試験片によるき裂進展速度を評価した。CERT 試験で評価される感受性の意味するところは、CT 試験片によるき裂進展のように単純ではないが、本研究では発生過程を含んだ IGSCC の起こりやすさと捉えて相対的な傾向を評価した。CERT 試験では溶存水素濃度や温度が違う条件で、ほう酸および水酸化リチウム濃度が IGSCC 感受性に及ぼす影響を評価するために、本研究で着目したほう酸および水酸化リチウム濃度のほかに、溶存水素濃度と温度を変化させて試験を行った。CT 試験片による IGSCC き裂進展速度の評価では、ほう酸と水酸化リチウムとともに、データの少ない溶存水素濃度を変化させて試験を行った。水質は PWR 発電プラント運転サイクル中期を想定した標準水質として、ほう酸濃度はほう素換算で 500

ppm, 水酸化リチウム濃度をリチウム換算で 2 ppm および溶存水素濃度を 2.7 ppm, 温度を 320℃ とした。そしてほう酸, 水酸化リチウム, 溶存水素濃度と温度を変化させた。また, ほう酸や水酸化リチウム濃度を変化させた水質での pH およびマグネタイト溶解度と IGSCC 感受性等との関係を検討した。なお, PWR 1 次系ではほう酸濃度はほう素換算, 水酸化リチウム濃度はリチウム換算で表現されており, 以後, 本論文でもほう素換算でのほう酸濃度とリチウム換算での水酸化リチウム濃度の値を表すのに, それぞれ単にほう素濃度, リチウム濃度の値で表現する。

II. 試験方法

1. CERT 試験片による IGSCC 感受性評価

材料は 316 ステンレス鋼 (316SS) を用いた。材料の化学組成を **Table 1** に示す。最終熱処理は 1,060℃ で 1 時間, 水冷とした。供試材から平板試験片を切り出し, 室温にお

Table 1 Chemical composition of test materials

	weight%								
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
316SS (CERT)	0.049	0.45	1.5	0.027	0.005	12.0	17.1	2.1	Bal.
316SS (CT)	0.047	0.45	1.42	0.024	0.001	11.0	16.45	2.07	Bal.

いて金型でプレスし, **Fig. 1** に示すハンプ付 CERT 試験片を製作した。このハンプ付 CERT 試験片は材料に冷間加工を加えること, および歪をハンプ底部に集中させることにより, SCC 感受性を高められると考えられている²⁹⁾。ハンプ付 CERT 試験片は, Couvant ら¹³⁾, Raquet ら^{18,15)}, Arioka ら³⁰⁾, Kaneshima ら¹⁶⁾ がステンレス鋼の SCC 感受性の評価に用いており, ニッケル基合金の SCC 感受性についても Totsuka ら²⁷⁾, Nakagawa ら²⁸⁾, Ter-Ovancesian ら³¹⁾ が評価に用いており, 広く使われてきている。このハンプ付 CERT 試験片をエメリー研磨紙 #1,200 まで研磨, 脱脂洗浄後, **Fig. 2** に示す循環式腐食試験装置に取り付け, 水質調整タンクで所定の水質に調整後, 所定の温度まで昇温した。PWR 発電プラントで想定

Unit : mm

Fig. 1 Dimensions of CERT specimen

Fig. 2 Schematic figure of SCC test system

されるほう素濃度の上限は, 2,100 ppm であると考えられるが, 広い範囲の傾向をみるために十分に高い濃度である 3,500 ppm まで評価し, 試験範囲を 50~3,500 ppm とした。同様にリチウム濃度の上限は 10 ppm と考えられるが, 広い範囲の傾向をみるため試験範囲として 0.05~20 ppm とした。異なる溶存水素濃度や温度でのデータの比較のため, 溶存水素濃度を 1.4 から 4.1 ppm に, 温度を 250℃ から 360℃ まで変化させた試験も実施した。試験条件を **Table 2** に示す。CERT-01 が標準水質での条件である。

SCC 試験は PWR 1 次冷却材模擬循環水中でハンプ付 CERT 試験片を一定速度 (0.000002 mm/s) で破断するまで引っ張ることで実施した。PWR 環境中 304SS の CERT 試験で報告³²⁾されている引張速度依存性からは, 引張速度が低い方が IGSCC 感受性に及ぼす水質の影響を把握しやすいと考え, 本研究の引張速度は装置の制約上最も低い引張速度として設定した。系統の圧力は約 20 MPa, 流量は約 0.3 dm³/分とした。試験水は高純度イオン交換水 (電導度 0.1 μS/cm 以下) を用い, 高純度アルゴンガス (純度 99.9995% 以上) で脱気した。試験水に添加したほう酸は原子炉級 (純度 99.99% 以上) および水酸化リチウムは試薬特級である。試験水に添加した水素ガスは純度 99.99% 以上である。試験中は荷重, 温度, 溶存水素濃度, 溶存酸素濃度, 電導度をモニターした。試験中の変化は荷重が ±0.1 kN, 温度が ±0.5℃, 溶存水素濃度が ±0.1 ppm, 電導度が ±0.1 μS/cm 以内であった。また, 溶存酸素は 5 ppb 以下であった。

試験後, デジタルマイクロスコープおよび走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope, SEM) を用いて破面観察を行った。得られた IGSCC 破面割合を R_F , 試験片の厚さを T_S および破断時間を t_F とし, (1) 式で示す CERT による見掛けのき裂進展速度 CGR_{CERT} を IGSCC 感受性の指標とした。

$$CGR_{CERT} = \frac{R_F \times T_S}{t_F} \quad (1)$$

CERT における見掛けのき裂進展速度は IGSCC 感受性評価として広く使われている。一方, CERT による IGSCC 感受性評価には, 見掛けのき裂進展速度以外にも破断時間, IGSCC 破面率, 伸び, 絞りといった種々の評価が用いられており, 各指標は相関関係をもち, 感受性の大小に関してほぼ同様の傾向を示すことが知られている。Kaneshima らは水素を含んだ高温水中のステンレス鋼で加工度を変化させ, 見掛けのき裂進展速度, IGSCC 破面率, 破断時間, 絞りが同様の傾向をもつことを報告¹⁶⁾し, Arioka らは酸素を含んだ高温水中のステンレス鋼で引張速度等を変化させ, 見掛けのき裂進展速度と破面率による相関があることを報告³⁰⁾している。本研究では異なる水質でも見掛けのき裂進展速度と他の指標が同様の傾向を示すかチェックするため, CERT による見掛けのき裂進展

Table 2 CERT specimens and CERT conditions

No.	B/ppm	Li/ppm	DH/ppm	Temp./℃
CERT-01	500	2	2.7	320
CERT-02	50	2	2.7	320
CERT-03	1,200	2	2.7	320
CERT-04	2,300	2	2.7	320
CERT-05	2,300	2	2.7	320
CERT-06	3,500	2	2.7	320
CERT-07	500	4	2.7	320
CERT-08	500	6	2.7	320
CERT-09	500	10	2.7	320
CERT-10	500	20	2.7	320
CERT-11	50	6	2.7	320
CERT-12	50	10	2.7	320
CERT-13	1,200	10	2.7	320
CERT-14	2,300	1	2.7	320
CERT-15	2,300	6	2.7	320
CERT-16	2,300	10	2.7	320
CERT-17	50	2	1.4	320
CERT-18	500	2	1.4	320
CERT-19	2,300	2	1.4	320
CERT-20	500	2	4.1	320
CERT-21	2,300	2	4.1	320
CERT-22	3,500	2	4.1	320
CERT-23	500	2	1.4	330
CERT-24	2,300	2	1.4	330
CERT-25	3,500	2	1.4	330
CERT-26	50	2	2.7	330
CERT-27	2,300	2	2.7	330
CERT-28	500	2	4.1	330
CERT-29	3,500	2	4.1	330
CERT-30	3,500	2	4.1	330
CERT-31	500	2	1.4	340
CERT-32	2,300	2	1.4	340
CERT-33	3,500	2	1.4	340
CERT-34	3,500	2	1.4	340
CERT-35	50	2	2.7	340
CERT-36	500	2	2.7	340
CERT-37	2,300	2	2.7	340
CERT-38	50	2	4.1	340
CERT-39	500	2	4.1	340
CERT-40	2,300	2	4.1	340
CERT-41	3,500	2	4.1	340
CERT-42	3,500	2	4.1	340
CERT-43	500	2	2.7	100
CERT-44	500	2	2.7	150
CERT-45	500	2	2.7	200
CERT-46	500	2	2.7	250
CERT-47	500	2	2.7	270
CERT-48	500	2	2.7	310

B: Boron as boric acid, Li: Li as lithium hydroxide, DH: Dissolved hydrogen, Temp.: Temperature.

速度と IGSCC 破面率の関係をチェックした。その上で CERT による見掛けのき裂進展速度を IGSCC 感受性の指標として採用した。

2. 0.5 TCT 試験片による IGSCC き裂進展速度評価

0.5 TCT 試験片の製作には、必要な肉厚の関係から CERT のものとは異なるヒートの 316SS を用いた。材料の化学組成を Table 1 に示す。この 316SS を圧延により冷間加工し、板厚を 20% 減少させた。冷間加工後の供試体から ASTM E399 に標準化された 0.5 TCT 試験片を T-S 方位で採取した。0.5 TCT 試験片には大気中で約 2 mm の疲労予き裂を導入した。0.5 TCT 試験片の形状と寸法を Fig. 3 に示す。

0.5 TCT 試験片を Fig. 2 に示す引張機構付循環式腐食試験装置に取り付け、水質調整タンクで所定の水質に調整後、温度 320℃ まで昇温した。ほう素濃度は 50~3,500 ppm, リチウム濃度は 0.05~20 ppm, 溶存水素濃度は 0.3~4.1 ppm を試験範囲とした。応力拡大係数が 30 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ となるように荷重を負荷し、定荷重にて試験を実施した。応力拡大係数の選定には、PWR 環境中ステンレス鋼の IGSCC き裂進展試験で水質(電位)依存性が報告⁶⁾されている応力拡大係数が 30 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ であること、ほう酸や水酸化リチウム濃度を変化させた条件で応力拡大係数が 27.5 および 30 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ で IGSCC き裂進展が報告^{10,11)}されていることを根拠とした。また、試験片形状および材料強度から 30 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ は ASTM (E399/E647) により破壊力学的に有効 (Valid) であることを確認した。試

Fig. 3 Dimensions of 0.5 TCT specimen

験条件を Table 3 に示す。試験中の圧力、流量、水質調整法等は CERT による IGSCC 感受性評価と同じである。

試験後、大気中で破面を開放し、デジタルマイクロスコプおよび SEM を用いて破面の観察を行った。破面中の IGSCC 進展量を等間隔に 10 点計測し、その平均値を IGSCC き裂進展長さ a とした。(2) 式に示すように IGSCC き裂進展長さ a を試験時間 t で除することにより、IGSCC き裂進展速度 CGR_{CT} を求めた。

$$CGR_{CT} = \frac{a}{t} \quad (2)$$

III. 試験結果

1. CERT 試験片による IGSCC 感受性評価

本研究の試験条件では、CERT 試験片はすべてハンブの底部で破断し、その破面を観察した結果、試験温度が低い一部の試験片を除き IGSCC 破面が観察された。破面は IGSCC 破面がハンブ底部にほぼ一様に広がり、深さ方向に粒内型 SCC (TGSCC) 破面、延性破面と変化している。一部の試験において、試験片を *in-situ* で観察する装置³³⁾を用いて観察し、き裂はハンブの底部から発生・進展することを確認している。CERT 試験片の継時変化を *in-situ* で観察した一例を Fig. 4 に示す。

温度 320℃, 溶存水素濃度 2.7 ppm で、ほう酸濃度と水酸化リチウム濃度を変化させた破面観察の例を Fig. 5 に示す。この図ではほう素濃度 500 ppm, リチウム濃度 2

Table 3 Conditions in crack growth test using 0.5 TCT specimens

No.	B/ppm	Li/ppm	DH/ppm	Temp./℃	K/ $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$
CT-01	500	2	2.7	320	30
CT-02	1,200	2	2.7	320	30
CT-03	2,300	2	2.7	320	30
CT-04	3,500	2	2.7	320	30
CT-05	500	0.05	2.7	320	30
CT-06	500	3.5	2.7	320	30
CT-07	500	7	2.7	320	30
CT-08	500	10	2.7	320	30
CT-09	500	20	2.7	320	30
CT-10	500	2	0.3	320	30
CT-11	500	2	1.4	320	30
CT-12	500	2	4.1	320	30

K: Stress intensity factor.

Fig. 4 Example of successive side view photos showing crack propagation during CERT (500 ppmB, 2 ppmLi, 2.7 ppmDH, 320℃)

Fig. 5 Fracture surfaces of CERT specimens under three different sets of condition

ppm の標準水質と、ほう素濃度 3,500 ppm, リチウム濃度 2 ppm とした場合(高 B 水質), ほう素濃度 500 ppm, リチウム濃度 20 ppm とした場合(高 Li 水質)を比較している。IGSCC 破面率は, 標準水質, 高 B 水質, 高 Li 水質の各水質でそれぞれ, 約10%, 2%, 10%であり, 高 B 水質で IGSCC 破面率が小さくなっている。標準水質と高 Li 水質では, IGSCC 破面率はほぼ同じであるが, 破断時間はそれぞれ501時間と192時間で高 Li 水質の方が短くなっている。そのため, 高 Li 水質の方が標準水質より CERT による見掛けのき裂進展速度は大きくなっている。

CERT による見掛けのき裂進展速度と IGSCC 破面率の関係を整理した結果を Fig. 6 に示す。破面に TGSCC がみられるにも関わらず, CERT による見掛けのき裂進展速度と IGSCC 破面率はよい相関を示し, 相関係数 R の二乗の値は0.8629であった。本研究の水質や温度範囲で CERT による見掛けのき裂進展速度は十分に IGSCC 感受性の指標として使用できると考えられる。

Fig. 6 Relationship between IGSCC fracture ratio and CGR_{CERT}

CERT による見掛けのき裂進展速度とほう酸濃度の関係を整理した結果を Fig. 7 に示す。水酸化リチウム濃度, 溶存水素濃度や温度が異なった水質においても, ほう酸濃度の増加とともに, IGSCC 感受性が小さくなる傾向

がみられた。ただし、その抑制は単調ではなく、ほう素濃度 1,200 ppm 近傍に変曲点があり、1,200 ppm 以下ではほう酸濃度の上昇に伴い IGSCC 感受性が顕著に低下するが、1,200 ppm 以上では IGSCC 感受性の変化が小さくなっている。図中には異なる水質でのデータの傾向を実線等で示した。ほう酸はほう素濃度 1,200 ppm までは IGSCC 感受性を顕著に抑制すると考えられる。

CERT による見掛けのき裂進展速度と水酸化リチウム濃度の関係を整理した結果を **Fig. 8** に示す。水酸化リチウム濃度の上昇に対し、IGSCC 感受性はわずかに増加しており、水酸化リチウムは IGSCC 感受性をわずかに増加させると考えられる。図中には異なる水質でのデータの傾向を実線で示した。なお、ほう酸濃度が高い水質では IGSCC 感受性が小さく、これからもほう酸による IGSCC 感受性の抑制効果がみとれる。

CERT による見掛けのき裂進展速度と溶存水素濃度の関係を整理した結果を **Fig. 9** に示す。温度やほう酸濃度が異なる水質においても、溶存水素濃度の上昇とともに、IGSCC 感受性が単調に増加する傾向がみられ、結果は従来の知見¹⁴⁾と整合している。図中には異なる水質でのデータの傾向を実線で示した。

Fig. 7 Relationship between IGSCC susceptibility (CGR_{CERT}) and boric acid concentration

Fig. 8 Relationship between CGR_{CERT} and lithium hydroxide concentration

CERT による見掛けのき裂進展速度と温度の関係をアレニウス型の温度の逆数で整理した結果を **Fig. 10** に示す。ほう酸濃度や溶存水素濃度が異なる水質においても、温度の依存性は温度の逆数に対してほぼ同じ傾きの直線となる。図中には異なる水質での傾向を最小二乗近似で求めた実線で示した。溶存水素濃度 2.7 ppm, ほう素濃度 500 ppm, リチウム濃度 2 ppm の水質での直線の傾きから求めた活性化エネルギーは約 130 kJ/mol と評価された。この活性化エネルギーの値は Arioka らが CT 試験片を用いたステンレス鋼の IGSCC き裂進展速度の温度依存性から求めた活性化エネルギー約 100 kJ/mol⁶⁾に近い値となっている。本研究の CERT 試験における SCC の機構と CT 試験片によるき裂進展試験における SCC の機構とが大きく異なるものではないと考えられる。高温で IGSCC 感受性は促進され、結果は従来の知見¹⁵⁾と整合している。なお、ほう酸濃度が高い水質では IGSCC 感受性が小さいが、活性化エネルギーはほぼ同じである。また、温度 200°C 以下では IGSCC 破面がごくわずかな、観察されなかった。

以上の結果より、ほう酸は IGSCC 感受性を抑制し、水

Fig. 9 Relationship between CGR_{CERT} and dissolved hydrogen concentration

Fig. 10 Relationship between CGR_{CERT} and reciprocal of temperature

酸化リチウムは IGSCC 感受性を促進することが確認された。また、溶存水素は IGSCC 感受性を促進し、高温で IGSCC 感受性は促進されるという従来の知見が確認された。

2. 0.5 TCT 試験片によるき裂進展速度評価

本研究の試験条件では、すべての試験片で IGSCC 破面のみが観察され、破面形態は同一であった。破面の観察例を **Fig. 11** に示す。予き裂先端から一様に 0.4 mm 程度の IGSCC き裂が進展していた。

CT 試験片による IGSCC き裂進展速度とほう酸、水酸化リチウム、溶存水素濃度の関係を整理した結果を **Fig. 12** に示す。ほう酸濃度については CT 試験片による IGSCC き裂進展速度に顕著な変化はみられなかった。図中には本研究で得られたデータの傾向を実線で示した。な

お、CT 試験片による IGSCC き裂進展速度については、文献に報告^{10,11)}があるので、それらを本研究のデータと合わせて示した。IGSCC き裂進展速度は文献のデータとほぼ同じとなっている。Castaño らの研究結果¹¹⁾では、ほう素濃度 1,000 ppm 以下の範囲でほう酸の影響が小さいが、本研究ではほう素濃度 3,500 ppm までの広い範囲でほう酸の影響が小さいことが示された。

水酸化リチウム濃度については、CT 試験片による IGSCC き裂進展速度に顕著な変化はみられなかった。図中には本研究で得られたデータの傾向を実線で示した。また、IGSCC き裂進展速度は文献のデータとほぼ同じとなっている。Castaño らの研究結果¹¹⁾では、リチウム濃度 7 ppm 以下の範囲で水酸化リチウムの影響が小さいが、本研究ではリチウム濃度 20 ppm までの広い範囲で水酸化リチウムの影響が小さいことが示された。

Fig. 11 Crack morphology in CT specimen (500 ppmB, 2 ppmLi, 2.7 ppmDH, 320°C)

Mark	Ref.	material	K/MPa・m ^{0.5}	Temp./°C	Li/ppm	DH/ppm	B/ppm
○	This study	20%CW316SS	30	320	2	2.7	500-3500
△	11	19%strain316SS	30	340	2-7	3.2	108-1200
□	10	~20%CWSUS304	27.5	340	0-1	1.6	0-1000

Fig. 12 Relationship between CGR_{CT} and water chemistry

溶存水素濃度については、CT 試験片による IGSCC き裂進展速度に顕著な変化はみられなかった。図中には本研究で得られたデータの傾向を実線で示した。また、IGSCC き裂進展速度は文献のデータ¹¹⁾とほぼ同じとなっている。

以上より、本研究の試験範囲内では、ほう酸、水酸化リチウム、溶存水素ともに CT 試験片によるき裂進展速度に顕著な影響を与えない結果となった。

IV. 考 察

1. IGSCC 感受性に及ぼすほう酸および水酸化リチウムの影響

316SS の IGSCC 発生に及ぼす水質の影響を相対的な傾向として評価するために、ハンプ付 CERT 試験により

IGSCC 感受性を評価した。IGSCC 感受性に関して、ほう酸は抑制、水酸化リチウム、溶存水素は促進、温度は高温で促進することがわかった。

IGSCC 感受性に及ぼす水質の影響をよく調べられていて、比較的データの多いニッケル基合金と比較してみる。ニッケル基合金でも水酸化リチウム濃度の増加が CERT 試験で IGSCC 感受性を増加させること、RUB 試験のき裂発生時間を短くすることが報告²⁶⁾されており、IGSCC 感受性に及ぼす水酸化リチウムの影響は、ステンレス鋼とニッケル基合金で同様の傾向を示している。

ほう酸濃度に関しては、ニッケル基合金の CERT 試験でほう酸濃度の上昇により IGSCC 感受性が若干増加するデータも報告²⁶⁾されている。ステンレス鋼ではほう酸濃度の上昇によりほう素濃度約 1,200 ppm までは抑制さ

れ、逆の傾向となっているが、温度等試験条件が異なっており、ステンレス鋼とニッケル基合金の IGSCC 感受性の違いについてさらに検討が必要である。

溶存水素に関しては、ニッケル基合金では Ni/NiO 相境界を与える溶存水素濃度近傍で CERT で IGSCC 感受性のピークが報告²⁷⁾されている。ステンレス鋼では溶存水素濃度の増加とともに IGSCC 感受性が単調増加の傾向を示し、ニッケル基合金と挙動が異なる。鉄基であるステンレス鋼では母材中のニッケル濃度が低く、Ni/NiO 相境界の影響が小さく、ニッケル基合金と挙動が異なり、Ni/NiO 相境界を与える溶存水素濃度で IGSCC 感受性のピークを示さず、単調に IGSCC 感受性が増加することは十分に考えられる。

2. IGSCC 感受性の及ぼす pH の影響

ほう酸、水酸化リチウム、溶存水素および温度は複合的に IGSCC 感受性に影響する。このため、ほう酸、水酸化リチウム、溶存水素および温度により決定される指標について検討した。水質のうち、ほう酸および水酸化リチウムは高温での pH に影響するので、まず pH が IGSCC 感受性及ぼす影響について検討した。温度 320℃ および 340℃ での pH をほう酸および水酸化リチウム濃度から計算し、CERT による見掛けの IGSCC き裂進展速度との関係を整理したものを Fig. 13 に示す。この図では同一の水酸化リチウム濃度で異なるほう酸濃度のデータを同一の記号で示している。図中には温度 320℃、溶存水素濃度 2.7 ppm の傾向を実線にて、温度 320℃、溶存水素濃度 4.1 ppm の傾向を点線にて、および温度 340℃ の傾向を破線にて示す。

Fig. 13 Relationship between CGR_{CERT} and pH

温度 320℃ で IGSCC 感受性は pH 7 付近をボトムとし、pH の上昇により、IGSCC 感受性が増加する傾向がみられる。またほう酸濃度や水酸化リチウム濃度が変化しても、ほぼ同じ曲線上にあり、IGSCC 感受性におよぼすほう酸および水酸化リチウム濃度の影響は、同一温度では、ほぼ pH で整理できると考えられる。また、320℃ で溶存水素濃度 4.1 ppm の水質での IGSCC 感受性は、溶存水素濃度 2.7 ppm の水質の IGSCC 感受性より若干高く、IGSCC 感受性に及ぼす溶存水素の影響があるようにみえる。さらに、温度 320℃ および 340℃ での IGSCC 感受性を pH で整理すると、温度 340℃ での IGSCC 感受性は、温度 320℃ の IGSCC 感受性より若干高い。高温で異なる温度から計算した pH をもとに比較するには、中性点がずれることなど考慮が必要ではあるが、本研究の試験条件では、IGSCC 感受性に及ぼす水質の影響は pH だけでは整理できず、溶存水素濃度および温度が影響している。

3. IGSCC 感受性の及ぼすマグネタイト溶解度の影響

次に、pH、溶存水素および温度を含めた指標としてマグネタイト溶解度との関係を検討した。Terachi らは、PWR 1 次冷却材と接するステンレス鋼の表面の酸化皮膜を分析し、マグネタイトからなる外層とクロムリッチなスピネル酸化物の 2 層構造の皮膜で覆われていること、ほう酸濃度や溶存水素濃度を変化させた条件での 316SS の表面皮膜を観察し、ほう酸濃度が低く、溶存水素濃度が高い、マグネタイトの溶解度が高い条件で表面皮膜厚さが厚くなること、外層のマグネタイトは母材から溶出した鉄が再析出したもので内層のスピネル酸化物は酸素が内方へ拡散したものだと推論できることなどを報告している^{34,35)}。この報告によれば、PWR 環境では 316SS の腐食においては、鉄が選択的に溶出し再析出するが、マグネタイトの溶解度が高いということは、ステンレス鋼と 1 次冷却材界面における飽和する鉄イオンの濃度が高くなるということである。このため母材から 1 次冷却材への鉄イオンの移動の駆動力が高くなり、腐食が進行すると考えられる。そのためマグネタイトの溶解度は PWR 環境で 316SS の腐食の起こりやすさを示す指標として考えられる。

マグネタイトの溶解度は pH と温度と溶存水素濃度に依存する。ほう酸濃度(B)、水酸化リチウム濃度(Li)、溶存水素濃度(DH)および温度(T)とマグネタイト溶解度の関係を Fig. 14 に示す。高温水中でのマグネタイト溶解度は 2 価と 3 価の鉄イオンの総和として計算により求めた。計算の詳細は文献³⁶⁾に示した。なお、温度 300℃ までのデータではあるが報告³⁷⁾されているマグネタイト溶解度の測定値から、マグネタイト溶解度の計算値は十分な精度を有していることを確認している。水質と温度の基準として、ほう酸をほう素換算で 500 ppm、水酸化リチウムをリチウム換算で 2 ppm、溶存水素濃度 2.7 ppm、温度 320℃ と

Fig. 14 Relationships between water chemistry, temperature and magnetite solubility

し、黒丸で示した。基準の水質では pH は約 7.6、マグネタイト溶解度は約 3.4 ppb である。基準の水質からほう酸および水酸化リチウム濃度を变化させた場合の pH とマグネタイト溶解度の関係を図中に細い実線で示す。基準の水質からほう酸をほう素換算で 3,500 ppm まで増加させると、pH は約 6.7 へ低下し、マグネタイト溶解度は約 1.5 ppb へ減少する。基準の水質から水酸化リチウムをリチウム換算で 20 ppm まで増加させると、pH は約 8.6 へ上昇し、マグネタイト溶解度は約 24 ppb へ増加する。基準の水質から溶存水素濃度を变化させた場合の pH とマグネタイト溶解度の関係を図中に太い実線で示す。溶存水素濃度を变化させても、pH は変化しない。溶存水素を 1.4 から 4.1 ppm を变化させてもマグネタイト溶解度は約 2.7 から 3.9 ppb にしか変化しない。基準の水質から温度を变化させた場合の pH とマグネタイト溶解度の関係を図中に中太の実線で示す。温度を 250 から 340°C へ变化させると、pH は約 6.9 から 8.5 へ変化し、マグネタイト溶解度は約 1.2 から 8.3 ppb へ変化する。本研究の試験範囲ではほう酸濃度が低いほど、リチウム濃度が高いほど、溶存水素濃度が高いほど、温度が高いほどマグネタイト溶解度は大きくなる。

今回試験を行った 320°C および 340°C におけるマグネタイトの溶解度と CERT によるみかけのき裂進展速度との関係を Fig. 15 に示す。図中には 320°C と 340°C におけるマグネタイトの溶解度と CERT による見掛けのき裂進展速度のデータの傾向を実線で示している。異なる温度でもマグネタイトの溶解度が 10 ppb 程度までは、マグネタイトの溶解度の増加とともに IGSCC 感受性が増加し、マグネタイト溶解度が 10 ppb より高い水質では、IGSCC 感受性の増加割合が小さい。マグネタイトの溶解度が 10 ppb 以下の領域で、マグネタイトの溶解度とともに IGSCC 感

Fig. 15 Relationship between CGR_{CERT} and magnetite solubility

受性が増加するという事は、IGSCC 感受性の環境依存性には腐食がなんらかの寄与していることを示唆するものと考えられる。一方、マグネタイト溶解度が 10 ppb よりも高い水質では、そのほかの律速機構、例えば金属母材中の金属元素や酸素の拡散過程が律速となり、マグネタイトの溶解度が高くても、母材からの鉄の溶出が進まず、IGSCC 感受性の増加が抑えられたと考えられる。また、Fig. 15 からは同一のマグネタイト溶解度に対して、320°C に比べて 340°C での IGSCC 感受性が高いことがわかる。このことは IGSCC 感受性にマグネタイトの溶解度以外に温度の影響があることを示している。一般的に温度が高い方が拡散が起こりやすいことが知られている。この場合、同じマグネタイトの溶解度でも、温度が高い方が溶液中の鉄イオンの拡散、金属母材中の金属および酸素原子の拡散ともに促進され、温度の高い方が IGSCC 感受性が大きくなったと考えられる。

4. IGSCC き裂進展速度に及ぼす水質の影響

IGSCC 進展過程に及ぼす水質の影響を評価するために、CT 試験片によるき裂進展試験から IGSCC き裂進展速度を評価した。CT 試験片による IGSCC き裂進展速度には本研究の範囲内で、ほう酸、水酸化リチウムおよび溶存水素とも顕著な影響はみられなかった。

Castaño らは材料 316SS、温度 340°C、溶存水素濃度 3.2 ppm の条件で、ほう素濃度を 108 と 1,200 ppm に、リチウム濃度を 2~7 ppm へ変化させても、IGSCC き裂進展速度に顕著な変化がみられない結果を報告¹¹⁾している。材料は異なるが、Andresen らは材料 304SS、温度 340°C、溶存水素濃度 3.16 ppm の条件で、純水からほう素およびリチウム濃度それぞれ 1,000 ppm、1 ppm へ変化させても IGSCC き裂進展速度に顕著な変化がみられないことを報告¹⁰⁾している。本研究の結果は文献の結果と一致しており、PWR 環境では、ほう酸、水酸化リチウムおよび溶存水素濃度は、ステンレス鋼の CT 試験片での IGSCC き裂進展速度に顕著な影響を及ぼすものではないことを示している。

一方、ニッケル基合金では、Andresen らは IGSCC き裂進展速度に溶存水素濃度は影響するが、ほう酸および水酸化リチウム濃度は顕著な影響を及ぼさないことを報告している^{10,20)}。ほう酸および水酸化リチウムが IGSCC き裂進展速度に顕著な影響を及ぼさないことについては、ステンレス鋼もニッケル基合金と同様の傾向である。ニッケル基合金で溶存水素濃度が CT 試験片での IGSCC き裂進展速度に影響を及ぼした理由としては Ni/NiO 相境界で皮膜の不安定化が起こることが考えられる。鉄基であるステンレス鋼では母材中のニッケル濃度が低く、Ni/NiO 相境界の影響が小さく、ニッケル基合金と挙動が異なり、Ni/NiO 相境界を与える溶存水素濃度で IGSCC 感受性のピークを示さず、単調に IGSCC 感受性が増加することは十分に考えられる。

5. IGSCC 感受性とき裂進展速度の結果の相違

PWR 環境下で 316SS について CERT による IGSCC 感受性は水質の影響を受けるのに対し、CT 試験片による IGSCC き裂進展速度は顕著な水質の影響を受けない結果となった。

き裂進展速度に水質が影響するには、き裂先端近傍の水質がバルク水質の影響を受ける必要がある。ほう酸や水酸化リチウムのき裂内部での挙動についての知見はほとんどない。そのため比較的良好に知られている硫酸イオンの挙動を参考にした。CT 試験片によるステンレス鋼の IGSCC き裂進展速度は、溶存酸素存在下では、硫酸イオンの影響が生じ、IGSCC き裂進展速度が増加するが、水素環境下では硫酸イオンの影響が生じないことを Andresen らが報告¹⁰⁾している。また、WOL 試験片によるステンレス鋼の IGSCC き裂進展速度も、溶存酸素存在下では、硫酸イオンの影響が生じ、IGSCC き裂進展速度が増加するが水素環境下では硫酸イオンの影響が生じないことを Hayano らが報告¹⁷⁾している。

酸素環境下と水素環境下で IGSCC の挙動が異なることについては、Andresen らも考察¹⁰⁾しているように、酸素環境下ではき裂内部での酸素の消費により、き裂内外で電位差が生じることでアニオンがき裂内へ泳動することにより濃縮が起こり、き裂進展速度に影響を及ぼすが、水素環境下では、き裂内外での電位差が起こらず、アニオンの濃縮が起こらず、き裂進展速度に影響を及ぼさないと考えられる。

また、CT 試験片の場合は、開口部からき裂先端までの間に開口していないき裂が存在し、バルク水質の影響を受け難くなっていると考えられる。一方、CERT 試験の場合、動的な歪が掛かり、生成したき裂は大きく開口して、き裂先端の近傍までバルク水と接し、バルク水質の影響を受けやすいと考えられる。また、CERT 試験では、試験開始時に試験片表面にき裂はなく、き裂の発生過程を含んだ評価となっている。き裂の発生に関しては、バルク水と

接している界面が起点であり、き裂進展とは異なり、水質の影響を顕著に受けると考えられる。き裂の発生過程に水質が影響することは溶存水素を添加した高温水中のニッケル基合金の U ベンドや RUB 試験片によるき裂発生試験にほう酸や水酸化リチウムの影響がみられる^{19,26)}ことから想定される。

ほう酸や水酸化リチウムが IGSCC に及ぼす影響をさらに機構論的に解明するためには、異なる水質で生成した皮膜の詳細分析が必要であると考えられる。

V. 結 論

PWR 1 次系水でのほう酸、水酸化リチウム、溶存水素、温度が 316SS の IGSCC に及ぼす影響を評価した。IGSCC 感受性に及ぼす影響を評価するために、ハンブ付平板試験片を用いた CERT 試験を実施し、IGSCC き裂進展速度に及ぼす影響を評価するために 0.5 TCT 試験片を用いた定荷重試験を実施し、以下の知見を得た。

- IGSCC 感受性は、ほう酸濃度の増加に伴い、ほう酸濃度 1,200 ppm 近傍までは顕著に抑制されるが、1,200 ppm 以上では変化は小さい。また水酸化リチウムに関しては、リチウム濃度 0.05~20 ppm の範囲で、水酸化リチウム濃度の増加に伴い、わずかに促進される。
- IGSCC 感受性は、溶存水素濃度 1.4~4.1 ppm の範囲で、溶存水素濃度の増加に伴い、単調に促進される。また温度に関しては、アレニウス型の温度依存性を示し、その活性化エネルギーは約 130 kJ/mol である。
- IGSCC 感受性は高温での pH 7 近傍をボトムとして、pH の増加に伴い、促進される。また、マグネタイト溶解度 10 ppb 近傍まではマグネタイト溶解度の増加に伴い、促進されるが、10 ppb 以上ではその促進効果は小さい。マグネタイト溶解度 10 ppb 近傍までは母材中の鉄が高温水中に溶出する過程が律速過程となり、マグネタイト溶解度 10 ppb 以上では金属中への酸素等の拡散過程が律速過程になると考えられる。
- IGSCC き裂進展速度には、ほう酸、水酸化リチウムおよび溶存水素の顕著な影響はみられない。その理由としては、水素環境ではき裂内部に顕著なアニオンの濃縮が行われないこと、開口していないき裂ではバルク水質の影響を受け難いことが考えられる。

— 参考文献 —

- 1) R. M. Horn, G. M. Gordon, F. P. Ford *et al.*, "Experience and assessment of stress corrosion cracking in L-grade stainless steel BWR internals," *J. Nucl. Eng. Des.*, **174**, 313-325 (1997).
- 2) S. Ooki, Y. Tanaka, K. Takamori *et al.*, "Study on SCC growth behavior of BWR core shroud," *Proc. 12th Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, TMS, Snow-

- bird, Salt Lake City, Utah, Aug. 2005, 989–1006 (2005).
- 3) S. J. Green, “Methods for preventing steam generator failure or degradation,” *Int. J. Pres. Ves. & Piping*, **25**, 359–391 (1986).
 - 4) C. M. Prezze, I. L. W. Wilson, “Transgranular stress corrosion cracking of 304 stainless steel canopy seal welds in PWR system,” *Proc. 4th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems — Water Reactors*, TMS, Jekyll Island, Georgia, Aug. 6–10, 1989, 4–164–179 (1989).
 - 5) N. Totsuka, Z. Szklarska-Smialowska, “Hydrogen induced IGSCC of two unsensitized austenitic stainless steels in high-temperature water,” *Corrosion*, **44**, 124–126 (1988).
 - 6) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, “Cold work and temperature dependence of stress corrosion crack growth rate of austenitic stainless steels in hydrogenated and oxygenated high-temperature water,” *Corrosion*, **63**[12], 1114–1123 (2007).
 - 7) T. Terachi, K. Fujii, K. Arioka, “Analysis of IGSCC crack tip and oxide film on SUS 316 generated under high temperature water,” *J. Inst. Nucl. Saf. Sys.*, **10**, 151–162 (2003), [in Japanese].
 - 8) Nuclear Industry Safety Agency (NISA), *Countermeasure for the Inner Surface Cracks of Steam Generator Inlet and Outlet Nozzle Weld*, NISA (2008), [in Japanese].
 - 9) J. Stevens, J. Bosma, “Elevated RCS pH program at Comanche Peak,” *Proc. Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, Berlin, Sep. 15–18, 2008, (2008).
 - 10) P. L. Andresen, P. W. Emigh, M. M. Morra *et al.*, “Effects of PWR primary water chemistry and deaerated water on SCC,” *Proc. 12th Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, TMS, Snowbird, Salt Lake City, Utah, Aug., 2005, 989–1006 (2005).
 - 11) M. L. Castaño Marín, M. S. García Redondo, G. de Diego Velasco *et al.*, “Crack growth rate of hardened austenitic stainless steels in BWR and PWR environments,” *Proc. 11th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems — Water Reactors*, Stevenson, WA, Aug. 10–14, 2003, 845–854 (2003).
 - 12) T. Couvant, L. Legras, C. Poker *et al.*, “Investigation on the mechanisms of PWSCC of strain hardened austenitic stainless steels,” *Proc. 13th Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, Whistler, British Columbia, Aug. 19–23, 2007 (2007).
 - 13) T. Couvant, P. Moulart, L. Legras *et al.*, “PWSCC of austenitic stainless steels of heaters of pressurizers,” in *Contributions of Materials Investigations to Improve the Safety and Performance of LWRs — Fontevraud 6*, SFEN, France, Sep. 18–22, 2008 (2008).
 - 14) K. Arioka, Y. Kaneshima, T. Yamada *et al.*, “Influence of boric acid, hydrogen concentration and grain boundary carbide on IGSCC behaviors of SUS 316 under PWR primary water,” *Proc. 11th Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, Stevenson, WA, Aug. 10–14, 2003 (2003).
 - 15) O. Raquet, E. Herms, F. Vaillant *et al.*, “SCC of cold-worked austenitic stainless steels in PWR conditions,” *Proc. 12th Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, TMS, Snowbird, Salt Lake City, Utah, Aug., 2005, 1049–1059 (2005).
 - 16) Y. Kaneshima, N. Totsuka, T. Yamada *et al.*, “Influence of deformation and ferrite content on susceptibility to SCC of austenitic stainless steel in simulated PWR primary water,” *Proc. 10th Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, Lake Tahoe, Nevada, Aug. 5–9, 2001 (2001).
 - 17) M. Hayano, K. Koba, M. Kanzaki *et al.*, “Effect of sulfate ions on stress corrosion crack propagation in austenitic stainless steels under modified PWR primary conditions,” *Proc. 13th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems — Water Reactors*, Whistler, British Columbia, Aug. 19–23, 2007 (2007).
 - 18) M. König, K. Norring, K. Gott *et al.*, “The influence of hydrogen concentration on the PWSCC susceptibility in Alloy 600 in simulated primary water at 330°C,” in *Contributions of Materials Investigations to Improve the Safety and Performance of LWRs — Fontevraud 6*, SFEN, France, Sep. 18–22, 2006 (2006).
 - 19) P. L. Andresen, J. Hickling, A. Ahluwalia *et al.*, “Effect of dissolved H₂ on SCC of Ni alloys and weld metals,” *Corrosion2009*, Atlanta, Georgia, Mar. 22–26, 2009, Paper No. 09414 (2009).
 - 20) A. Molander, A. Jenssen, K. Norring *et al.*, “Comparison of PWSCC initiation and crack growth data for Alloy 600,” *Proc. 13th Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, Berlin, Sep. 15–18, 2008 (2008).
 - 21) K. Norring, P. Efsing, P. Andersson, “Influence of boron and lithium on the crack growth rate of Alloy 600 in PWR primary environment,” *Proc. 13th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems — Water Reactors*, Whistler, British Columbia, Aug. 19–23, 2007 (2007).
 - 22) P. Efsing, P. Andersson, B. Bengtsson *et al.*, “The effect on environmental degradation of nickel based alloys and the structural integrity as a consequence of modern PWR primary water chemistry,” in *Contributions of Materials Investigations to Improve the Safety and Performance of LWRs — Fontevraud 6*, SFEN, France, Sep. 18–22, 2006 (2006).
 - 23) *Effects of B/Li/pH on PWSCC Growth Rates in Ni-base Alloys*, EPRI Final Report 1015008 (MRP-217), EPRI (2007).
 - 24) R. J. Jacko, R. E. Gold, “Crack growth rates in primary side materials in elevated pH PWR water,” *Proc. 12th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems — Water Reactors*, TMS, Snowbird, Salt Lake City, Utah, Aug., 2005 (2005).
 - 25) R. B. Rebak, A. R. McIlree, Z. Szklarska-Smialowska, “Effects of pH and stress intensity on crack growth rates in Alloy 600 in lithiated + borated water at high temperatures,” *Proc. 5th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems — Water Reactors*, Monterey, California, Aug. 25–29, 1991, 511–517 (1991).
 - 26) N. Ogawa, T. Nakashiba, M. Yamasa *et al.*, “PWSCC susceptibility tests for improving primary water chemistry control,” *Proc. 8th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems — Water Reactors*, Amelia Island, FL, Aug. 10–14, 1997, 395–401 (1997).
 - 27) N. Totsuka, Y. Nisikawa, N. Nakajima, “Influence of dissolved hydrogen and temperature on primary water stress corrosion cracking of mill annealed Alloy 600,” *Corrosion2002*, Paper No. 02523 (2002).
 - 28) T. Nakagawa, N. Totsuka, T. Terachi *et al.*, “Influence of dissolved hydrogen on oxide film and PWSCC of Alloy 600 in

- PWR primary water,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, **40**[1], 39–43 (2003).
- 29) M. Kamaya, T. Fukumura, N. Totsuka, “An acceleration test for stress corrosion cracking using humped specimen,” *Zairyo-to-Kankyo*, Japan Society of Corrosion Engineering, **52**[10], 554–560 (2003), [in Japanese].
- 30) K. Arioka, M. Hourai, S. Okamoto *et al.*, “The effect of boric acid, solution temperature, and sensitization on SCC behavior under elevated temperature water,” *Proc. Corrosion 83*, Paper No. 135 (1983).
- 31) B. Ter-Ovanesian, J. M. Cloué, “Effect of intergranular oxygen penetration on the SCC initiation behavior of Ni-based structural alloys,” *Proc. 14th Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, Virginia Beach, VA, Aug. 23–27, 2009, 99–108 (2009).
- 32) N. Totsuka, Y. Nishikawa, Y. Kaneshima *et al.*, “The effect of strain rate on PWSCC fracture mode of Alloy 600 (UNS N06600) and 304 stainless steel (UNS S30400),” *Corrosion2003*, Paper No. 03538 (2003).
- 33) T. Fukumura, N. Nakajima, N. Totsuka *et al.*, “Development of autoclave with zirconia windows for *in-situ* observation of sample surface under the primary water conditions of pressurized water reactors,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, **39**[3], 276–278 (2002).
- 34) T. Terachi, K. Arioka, “Characterization of oxide film behaviors on 316 stainless steels in high-temperature water –influence of hydrogen and oxygen conditions for initiation of SCC–,” *Corrosion2006*, Paper No. 06608 (2006).
- 35) T. Terachi, *Doctoral Dissertation* (2009), [in Japanese].
- 36) T. Fukumura, K. Fukuya, K. Arioka, “Influence of ethanol amine injection on flow accelerated corrosion of PWR secondary systems,” *Trans. At. Energy Soc. Jpn.*, **9**[3], 318–329 (2010), [in Japanese].
- 37) F. H. Sweeton, C. F. Baes, “The solubility of magnetite and hydrolysis of ferrous ion in aqueous solutions at elevated temperature,” *J. Chem. Thermodyn.*, **2**, 479–500 (1970).
-