原子炉構造材の応力腐食割れに及ぼす環境の影響(I)

—き裂進展速度に及ぼす流速の影響—

橘 正彦^{1,*}, 和田 陽一¹, 中村 雅人²,
布施 元正², 永田 暢秋³, 瀧口 英樹³

Effect of Environment on Stress Corrosion Cracking of Structural Materials in Nuclear Power Plants (I)

—Effect of Flow Rate on Crack Growth Rate—

Masahiko TACHIBANA^{1,*}, Yoichi WADA¹, Masato NAKAMURA², Motomasa FUSE²,
Nobuaki NAGATA³ and Hideki TAKIGUCHI³

¹Power & Industrial Systems R&D Laboratory, Hitachi, Ltd., 7-2-1 Omika-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 319-1221, Japan

²Power Systems, Hitachi Works, Hitachi, Ltd., 3-1-1 Saiwai-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 317-8511, Japan

³The Japan Atomic Power Co., 1-1 Kanda Mitoshiro-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0053, Japan

(Received June 27, 2006 and accepted in revised form February 7, 2007)**

We studied the effect of the flow rate of reactor water on crack growth rates (CGRs) in a boiling water reactor (BWR) coolant system using 1/4TCT specimens made of sensitized 304 stainless steel (SUS304). Specimen electrochemical corrosion potentials (ECPs) in each oxidant concentration increased with increasing of water flow. This was caused by the increase of the mass transfer amount from bulk water to the specimen surface through a diffusion layer determined by the water flow. A relative CGR was defined as the ratio of the CGR under a given set of conditions to that under simulated normal water chemistry (NWC) at a low flow rate. The relative CGRs at high flow rates were higher than those at low flow rates under NWC. However, when the concentration of oxidants was below 10 ppb and the specimen ECP was below -0.15 V vs. Standard Hydrogen Electrode, the relative CGRs at high flow rates became as low as those at low flow rates. The mass flux of the oxidant was one dominant parameter, which controlled the CGRs at high flow rates. Although the flow rates in a BWR vessel and piping are very high, the CGRs should decrease when the oxidant concentration is adequately reduced by applying hydrogen water chemistry.

KEYWORDS: *boiling water reactor, stainless steel, stress corrosion cracking, crack growth rate, flow rate, hydrogen water chemistry, electrochemical corrosion potential, hydrogen peroxide, corrosion current, mass transfer*

I. 緒 言

沸騰水型原子炉 (Boiling Water Reactor : BWR) では、粒界型応力腐食割れ (Intergranular Stress Corrosion Cracking : IGSCC) 抑制のために、多数のプラントで水素注入 (Hydrogen Water Chemistry : HWC) を適用している¹⁾。IGSCC の発生、および進展を水素注入技術により

緩和する場合、その効果の指標として、原子炉一次冷却水 (炉水) 中の酸素、過酸化水素などの酸化剤濃度や、構造材料の腐食電位 (Electrochemical Corrosion Potential : ECP) が用いられる。ECP は、高温水中でその場測定ができることから、近年 IGSCC の環境指標として広く用いられている。

鋭敏化 SUS304 鋼においては、ECP が -0.23 V versus Standard Hydrogen Electrode (vs. SHE) 以下で IGSCC の発生が抑制されることが報告されている²⁾。また、ECP とき裂進展速度 (Crack Growth Rate : CGR) にも相関があり、CGR は ECP に対して S 字状の関数として表現され、ECP の低下とともに CGR もまた低減する³⁾。そのため、水素注入の適用によって ECP を低下させることで、

¹ ㈱日立製作所 電力・電機開発研究所

² ㈱日立製作所 原子力事業部

³ 日本原子力発電㈱

* Corresponding author, E-mail: masahiko.tachibana.kh@hitachi.com

**本論文は、「研究論文」として受理・審査された。

IGSCC の対策が図られてきた。

しかし、高水素濃度の水素注入ではタービン系への ^{16}N の移行が増え、それにより主蒸気系線量率が上昇⁴⁾するために、国内 BWR で水素注入を適用する場合、その多くでは給水水素濃度を 0.4~0.6 ppm とする運用が行われている。

水素注入時は、炉水の放射線分解によって生成する過酸化水素が主として ECP を決定する⁵⁾。過酸化水素は、BWR の運転温度では熱分解するため、これまで、実験室系での過酸化水素を用いた試験は難しかった。そのため、ECP と CGR の相関を調べる材料試験では、大部分は酸化剤として酸素を添加して BWR 炉内条件を模擬していた。しかし近年、過酸化水素環境での知見^{5~7)}が増え、過酸化水素環境では酸素環境と腐食挙動が異なることが明らかになってきた。

例えば Wada ら⁶⁾は、数 10 ppb 程度の低濃度過酸化水素が存在する場合の、SUS304 鋼の ECP、および CGR を原子炉内模擬水質中で実測した。その結果、CGR の ECP 依存性は、低濃度で高 ECP となる過酸化水素環境においては、同じ ECP であっても、過酸化水素環境の CGR の方が酸素環境よりも遅いとしている。その他にも、酸素環境と過酸化水素環境とでは、ステンレス鋼表面に生ずる酸化皮膜の形態、および電気的性状が異なることなどが報告されている^{8,9)}。

以上述べたように、近年、過酸化水素環境における知見が増えつつある。過酸化水素環境における CGR 挙動については、さらに以下(1)~(3)に示す影響を検討し、酸素環境と比較することで、実機炉内 CGR 挙動の明確化につながるものと考える。

るものとする。

(1) 流速の影響

BWR 炉内の流動条件を **Table 1** に示す。炉水の流速が $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ オーダーであるため¹⁰⁾、ECP が流速によって上昇する作用^{11~14)}が影響して CGR が上昇するのか、またはフラッシング¹⁵⁾によって CGR が低下するのかを明確にする必要がある。

(2) 放射線の影響

また、実機炉内ではき裂内部で過酸化水素が生成するため、ECP と CGR の相関は実験室系とは異なる可能性がある。しかし γ 線照射による CGR への影響を過酸化水素の観点から検討した知見は少ない。

(3) 鋭敏化 SUS304 鋼以外の構造材料への影響

鋭敏化 SUS304 鋼以外にも、BWR 炉内では Alloy182 合金が炉内構造材料の溶接金属として用いられているため、ECP、および CGR の特性について過酸化水素環境で調べる必要がある。

本研究では、過酸化水素環境での BWR 炉内の環境が CGR に及ぼす影響として、まず(1)に示す流れの影響について調べた。過酸化水素濃度を制御して、1/4TCT 試験片のノッチ内に通水して流速を与えたときの CGR の変化について検討した。

これまで、IGSCC 発生挙動に及ぼす流速の影響については、553 K において 0.01 M の Na_2SO_4 中で SUS304 鋼の低歪速度試験(Slow Strain Rate Test : SSRT)を行った結果、IGSCC 発生臨界電位には影響しないとの報告や¹⁶⁾、523 K における SSRT 試験の結果、流れを与えると SUS304 鋼の破断時間が増大する結果^{17,18)}が報告されている。

Table 1 Flow conditions and calculated mass transfer coefficients in BWR coolant circuit

#	Region	Flow rate / $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$	Diameter /cm	Temperature /K	Kinematic viscosity coefficient ²⁸⁾ / $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	Diffusion coefficient ²⁸⁾ / $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$	Re / 10^6	Sc	κ / $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
1	Lower plenum	210	18	549	1.32×10^{-3}	3.28×10^{-4}	2.77	4.01	0.110
2	Core bypass	25	8				0.146		0.024
3	Mixing plenum	50	97				3.74		0.025
4	Downcomer	150	77				8.71		0.063
5	Downcomer (Bottom)	110	120				10.1		0.045
6	PLR (Primary loop recirculation)	940	62				44.2		0.286
7	Jet pump (riser)	950	28				19.9		0.338
8	Jet pump (mixer)	2,600	17				33.9		0.822
9	Jet pump (diffuser)	420	43				13.6		0.160
10	RPV (Reactor pressure vessel) (Bottom)	190	20	561	1.29×10^{-3}	3.51×10^{-4}	2.93	3.89	0.101
11	Low flow cell (This work)	0.4	3.3				—		0.007
12	High flow cell (This work)	20	0.2				0.003		0.042

Re : Reynolds Number, Sc : Schmidt Number, κ : turbulent mass transfer rate

る。これは、いったんき裂が発生すると、流れがき裂内に流動を起こし、き裂内の水質が変化するためと推定されている。これら SSRT 試験の知見によれば、IGSCC の発生挙動は、流速の上昇によって悪化しないことになる。

IGSCC 進展挙動については、従来行われてきたき裂進展試験では、試験片が置かれる試験槽内の流速は遅く、準静止水とみなせる状態での実施がほとんどであった。そのため、実験の流速と実機 BWR 炉内の流速とは数桁の差異が生じる。

Kwon ら¹⁹⁾や Andersen¹⁵⁾は、IGSCC 進展挙動に及ぼす流速の影響を、コンパクトテンション (Compact Tension : CT) 試験片を用いたき裂進展速度測定により調べた結果、流速上昇により ECP は上昇するにも関わらず、き裂内に濃縮した不純物イオンを流れが「フラッシング」により浄化するため、高流速条件では CGR が低下することを報告している。流速増大により ECP が上昇するにも関わらず CGR が緩和されることは、従来の、ECP 低下により CGR が低減される知見と矛盾する。したがって、実機のような高流速下における水素注入の効果の評価に、従来の ECP と CGR の相関を用いることが有効であるかどうかは不明瞭である。しかし、これまでに低濃度過酸化水素環境で、CGR に及ぼす流れの影響を検討した例はない。

過酸化水素環境では、酸素環境より低濃度で高 ECP となることから⁶⁾、流速変化によるわずかな供給量変化により大きな ECP 変化が予想され流れの影響をより明確にできると考える。

II. 実験方法

1. 試験片

CGR 測定に供する CT 試験片の材料は、**Table 2** に示す組成の高炭素濃度 ($[C] = 0.06\%$) の SUS304 鋼を用いた。熱処理は、溶体化処理 ($1,323\text{ K} \times 30\text{ min}$, 水冷) した後に、溶接後の低温鋭敏化を考慮した熱処理 ($1,023\text{ K} \times 100\text{ min}$, 水冷; $773\text{ K} \times 24\text{ h}$, 空冷)²⁰⁾ を行った。本材料を、JIS G0580 に基づいて電気化学的再活性化率を測定した結果は 33.3% であり、強鋭敏化していることを確認した。鋭敏化の後、**Fig. 1** に示す形状に切り出して $1/4$ TCT 試験片^{6,7)} を作成し、室温大気中で JSME (The Japan Society of Mechanical Engineers) S 001-1992 に規定される限界荷重を超えない最大荷重で疲労予き裂を導入した。初期規格化疲労予き裂長さ (a_0/W) は、JSME S 001-1992 の規定値 ($0.5 W \leq a_0 \leq 0.75 W$) に基づき、 $a_0/W = 0.5$ まで導入した。

Table 2 Chemical composition of test material (type 304 stainless steel)

Composition	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
wt%	0.06	0.42	0.83	0.028	0.005	8.41	18.32	Bal.

疲労予き裂の導入後，外面を#600までエメリー研磨し，アセトン，超純水中で脱脂，洗浄した後に試験に供した。低流速用，高流速用に各1個の試験片を作成した。

CGR の測定は、電位差法(Potential Drop Method: PDM)⁷⁾によって、き裂進展長をオンラインで連続モニタリングした。

疲労予き裂の導入により生ずる、き裂先端近傍での平面ひずみによる塑性域寸法 R_p を、JSME S 001-1992 に従って評価した結果、約 $110 \mu\text{m}$ と得られた。そのため、試験温度に到達した後に $150 \sim 190 \mu\text{m}$ の SCC 予き裂を導入した。これにより、き裂の先端位置が塑性域を通過した後に CGR を測定することで、塑性域の影響を除いた。

1/4 インチ厚の小寸法試験片を用いた理由は、1) 試験片表面積の微小化による過酸化水素の表面接触分解⁵⁾の抑制、2) 試験水流路面積を減少させ、流速を増大し、滞在時間を短くすることにより過酸化水素の熱分解を抑制するため⁵⁾である。本研究では、水質の制御性を優先した結果、小規模降伏条件を満たさないため、CGR の絶対値については議論しない。

2. 試験水質

水質条件は、実機条件に近づけるために、水質解析コード (SIMulation For Optimum Net Yield in chemical engineering plants : SIMFONY)²¹⁾を用いて、BWR5における水素注入技術適用時の炉底部水質、および ECP を解析した結果に基づいて設定した。種々の水素注入量に対応する条件として、**Table 3** に示すように、高 ECP (約 0~50 mV vs. SHE)、中 ECP (約 -100 mV vs. SHE)、低 ECP (約 -250 mV vs. SHE) の水素注入条件、および、NWC 条件 (約 200 mV vs. SHE) の計 4 条件とした。試験片の ECP が目標 ECP となるよう、水素、酸素、および過酸化水素の添加濃度を調整した。各水質で線流速は、準静止

Fig. 1 Schematics of CT specimen

水とみなせる $4 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ (低流速) と, 乱流物質移動係数の値を BWR 炉内の条件に合わせた $20 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ (高流速) の 2 種の条件で ECP, および CGR を測定した。

高濃度の過酸化水素雰囲気中で形成された酸化皮膜は, 酸化側から還元側に水質を変化させたときにヒステリシス特性をもち, 還元雰囲気でも高い ECP を保持する可能性がある⁵⁾。したがって酸化雰囲気から還元雰囲気に切り替える場合には, 酸化皮膜が十分に還元されるまで長時間保持し, 直前の水質の影響を除く必要がある。しかし, 1/4 TCT 試験片を使用する場合には, 長時間の保持によりリガメント幅が短くなる場合がある。そこで実験水質は, ヒステリシスの影響を受けないよう, 還元雰囲気から高酸化雰囲気の順で切り替えた。ここで, リガメント幅とは, Fig. 1 に示す $W-a$ で定義されるき裂進展部の残留長さである。

Table 3 Experimental conditions and results

Target environment	Flow rate $/\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	Concentration $/\text{ppb}$			ECP (measured) $/\text{mV vs. SHE}$	Relative CGR/ $-$
		H_2O_2	O_2	H_2		
NWC	0.4	207	100	10	180	1.0
High ECP		20	5		54	0.13
Middle ECP		11	3	50	-100	0.11
Low ECP		4	1		-291	0.21
NWC	20	219	100	10	138	6.0
High ECP		24			-120	2.0
Middle ECP		11	<1	50	-140	1.0
Low ECP		2			-156	0.14

3. 試験装置

試験に用いた高温高圧水ループの概要を Fig. 2 に示す。試験部の酸素, 水素濃度は, 酸素濃度調整タンク, 水素濃度調整タンクでそれぞれ濃度を調整し, 等流量 ($5 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) で混合する方法で制御した。総給水流量は $10 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ で試験を行った。両タンクともに, イオン交換樹脂に連続通水して不純物イオンを除去し, 試験中の給水導電率を $1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 以下に保った。試験水温度は, $561 \pm 1 \text{ K}$ に制御した。試験圧力は, 沸騰を防ぐため 8.3 MPa とした。過酸化水素注入系の配管内面, およびオートクレーブ内金属面, 荷重負荷治具など試験片以外の金属部材を四弗化エチレン (Polytetrafluoroethylene: PTFE) で被覆して, 過酸化水素の接触分解を防いだ⁵⁾。各水質条件において, 試験片近くからオートクレーブ内の試験水を採取し, 試験片位置での過酸化水素濃度を確認した⁵⁾。

流速は, CT 試験片周りの流路断面積の異なる 2 種の測定セルを用いて調整した。Figure 3 に低流速試験時の試験部概観を示す。荷重負荷治具に装荷した CT 試験片の周りを, 内径 $\phi 33 \text{ mm}$ の円筒形の PTFE 製測定セルで覆い, 測定セルに高温水導入管を直接接続することにより, セル内を全循環流量が流れる構造とした。このとき, セル内を上昇する線流速は約 $4 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ である。ノッチ内は, 流れが遅いため, 滞留などの影響もあり, 緩やかに横方向に流れていると推定する。Uchida ら⁵⁾ と同手法で CT 試験片位置での過酸化水素濃度 C_{CT} を求め, CT 試験片位置での過酸化水素残存率 η_{CT} を評価したところ⁵⁾, 80% と得られた。

$$\eta_{\text{CT}} = C_{\text{CT}} \cdot C_{\text{in}}^{-1} \quad (1)$$

ここで, C_{in} は過酸化水素注入点での過酸化水素濃度を示す。熱分解定数は, 0.014 s^{-1} , ステンレス鋼の表面接

Fig. 2 Schematic of BWR water chemistry control loop

Fig. 3 Cutaway view of autoclave and measurement cell for low flow rate

Fig. 4 Cutaway view of measurement cell for high flow rate

触分解定数は $2.3 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, PTFE の表面接触分解定数は $2.3 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ を使用した⁵⁾。

一方、高流速用測定セルは箱型とし、CT 試験片の全面を 1 mm の間隙を設けて覆う形状とした。Figure 4 に高流速用セルの概観を示す。CT 試験片のノッチ部側面に位置する箇所高温水導入孔を開け、この孔に高温水導入管を直接接続することで、全循環流量が CT 試験片のノッチ部を流れる構造とした。これにより $20 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ の流速を形成させた。そのため、高流速用測定セルを設置した場合は、Fig. 4 にあわせて示したようにき裂に水平方向の流れとなる。これによって、物質移動係数が実機炉内のダウンカマ領域と同等の値となるようにした。

試験水と接触する試験片以外の金属部材は PTFE で覆ったため、低流速、高流速ともに熱分解が主となり、よって過酸化水素残存率は時間の関数となる。高流速時は、過酸化水素注入点から CT 試験片位置まで短時間で到達するため、CT 試験片位置での過酸化水素残存率が 97% に向上した。低流速、高流速ともに過酸化水素の残存率を考慮し、CT 試験片設置部の濃度が目標濃度となるよう、過酸化水素の注入濃度を調節した。

ECP は、エレクトロメータ(Keithley, 6512)、スキャナ

(Keithley, 7001)、スキャナカード(Keithley, 7058)、および Ag/AgCl 型外部照合電極(東伸工業機)を用いて測定した。き裂進展部に近い位置の ECP を評価するために、低流速条件では CT 試験片ノッチ内に外部参照電極の液絡管を約 5 mm 挿入した。高流速条件では CT 試験片のノッチ内を試験水流路とするため、ノッチ内に外部参照電極の液絡管を深く挿入できない。そのため、液絡管をノッチ内に約 1 mm 挿入した状態で固定して測定した。そのため、低流速条件とは液絡管の挿入深さが約 4 mm 異なる。高流速条件ではノッチ内を強制流通させたため、ノッチ内面全体がカソード面を代表する ECP とみなせる。低流速条件では、ノッチ内の ECP がバルク水中に設置した板状電極と同じ ECP 挙動を示す⁶⁾ ことがわかっているため、カソード面を代表する ECP とみなせる。したがって、挿入深さに相違があるが、双方カソード面を代表する ECP として直接比較が可能な値である。

CGR は、4 線式の交番直流電位差法(Reversing Direct Current-Potential Drop Method : RDC-PDM)を用いて測定した⁷⁾。測定終了後に試験片を強制破断し、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)を用いて破面観察を行い、破面面積と試験片幅から平均き裂長さを算出し、RDC-PDM で測定したき裂進展量を補正して CGR を求めた。

4. 荷重条件

CT 試験片に負荷する目標初期応力拡大係数(K 値)は $25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ とした。1/4 TCT 試験片のように試験片幅が小さい CT 試験片を用いる場合、JSME S 001-1992 記載の寸法効果を考慮する必要がある。本来、き裂進展破面は平面ひずみ状態であり、引張型の破壊を生じる。しかし CT 試験片の側面近傍では、平面応力状態となるため、引張型よりもむしろせん断型に近い破壊となる。CT 試験片の幅が小さい場合、試験片の幅が大きい場合よりも全破面面積における塑性変形領域の面積の占める割合が多くなる。これを防ぐ目的で、本研究の CT 試験片には、角度 90° 、深さ 0.538 mm の V 字型側溝(Fig. 1)を両側面に設け、極力平面ひずみ場に拘束されるようにした。

CT 試験片の寸法が CGR に及ぼす影響については、現在までに以下の知見が得られている。

Sato ら²²⁾ は、熱間圧延 SUS304 鋼で種々の寸法の CT 試験片を作成し、BWR 環境での CGR の差異を調べた。その結果は、BWR 条件で厚さ 6 mm の RCT 試験片に小規模降伏条件を満たさない K 値を付与したとき、1 TCT 試験片よりも CGR が遅い結果を得ている。

一方、小寸法の RCT 試験片を用い、561 K における CGR を測定した報告では、同じ降伏強度の 1 TCT 試験片で測定した CGR よりも 1 桁以上速い結果となることが報告されている²³⁾。

オーステナイト鋼で CT 試験片を作製した場合、付与す

る応力拡大係数は, ASTM E-399 で規定される下式を満たす必要がある。

$$B_{\text{eff}}, a \geq 2.5 \left(\frac{K_I}{\sigma_{ys}} \right)^2 \quad (2)$$

ここで, B_{eff} は $\sqrt{B+B_{\text{SG}}}$ で求められる有効試験片厚さ, B は試験片の厚さ, B_{SG} は側溝部の試験片厚さ, a はき裂長さ (Fig. 1 参照), K_I は応力拡大係数, σ_{ys} は降伏応力を示す。

本研究で用いた 1/4 TCT 試験片の有効性を以下に検討した。(2)式において, SUS304 のように, 加工硬化する延性材料であるオーステナイトステンレス鋼では, σ_{ys} に替えて, (3)式で求まる有効降伏強度 σ_{fs} を用いて評価する²³⁾。

$$\sigma_{fs} = \frac{(\sigma_{ys} + \sigma_B)}{2} \quad (3)$$

ここで, σ_B は引張強度である。

(3)式の σ_{ys} に 573 K における鋭敏化 SUS304 の 0.2% 耐力を代入し, σ_B に同温度の引張強度を代入して求めた σ_{fs} は, 288 MPa²⁴⁾である。この値を用いると, (2)式から, 1/4 TCT 試験片の許容最大応力拡大係数は 13.7 MPa $\cdot$ m^{0.5} となり, 本研究で付与した目標初期応力拡大係数 25 MPa $\cdot$ m^{0.5} は最大許容応力拡大係数を超過することになる。そのため, 1 TCT 試験片のような大寸法の試験片を用いて最大許容応力拡大係数の範囲内で測定された CGR と異なり, CGR 値の有効性が保証されない。しかし, 上記の許容値を満たす K 値では, 1/4 TCT 試験片でき裂が進展しなかったため, 安定にき裂を進展させるために目標初期応力拡大係数を 25 MPa $\cdot$ m^{0.5} とした。

1/4 TCT 試験片を使用すると, 上述のように小規模降伏条件を満たさず, 力学的な有効性が得られないが, 本研究で小寸法の試験片を用いたのは, 以下に述べるように過酸化水素環境の制御性を確保し, 水質の影響を抽出して評価するためである。

本研究では, 過酸化水素を添加することで BWR の炉水環境を模擬する。過酸化水素は高温で熱および金属表面との接触で速やかに酸素と水に分解する。そのため, PTFE セルで高温部の流路を形成して接触分解を抑制するとともに, 過酸化水素混合点から CT 試験片までの滞在時間を短くし熱分解を抑制した⁵⁻⁷⁾。そのため, 試験片周りの流路面積も最小とする必要があるが, 大寸法の試験片では流速が低下し, CT 試験片位置に至るまでの過酸化水素分解量が多くなる。これまでの研究から, 1/4TCT 試験片であっても, 水質変化に追従して CGR 値が変化することがわかっているため^{6,7)}, 過酸化水素濃度の制御性を優先して 1/4 TCT 試験片を用いた。このため本研究では, き裂進展速度の絶対値を求めることよりも, 環境の変化に対応するき裂進展速度の変化を重視した。ここで, 小寸法 CT を用いた場合, 全 ECP 域で均等に CGR が速くなるものと仮定し, 水質変化時の CGR の相対変化量の比較は有効と

考えた。そこで本研究では, NWC, 低流速での CGR 値を基準とした相対 CGR を用いて環境効果を調べた。

CT 試験片に付与する荷重は定荷重としたが, 次に示す検討から, 応力比 0.7 の周期的除荷を実施した。

Weinstein²⁵⁾は, 定変位を付与した 2 重片持梁型試験片を使用した CGR 測定結果から, 2,500 h までは非常に低速度の CGR であったと報告している。また, Andresen²⁶⁾の報告では, 定荷重や特に定変位型の試験片を用いた CGR 測定では, 脱気純水中のような, 腐食性の弱い環境中での CGR にばらつきが生じる。このような場合, 定期的に除荷負荷を行うことで, 精度と再現性の向上が期待できるとしている。その中で, 100 s, あるいは 10,000 s 保持後に応力比 $R=0.7$, 0.01 Hz の条件で周期的に除荷することで, CGR 測定の精度と再現性が向上することが述べられている。

そのため本研究では, 低酸化種濃度環境でのき裂を安定に進展させることで, 水質の差異のみを比較することを目的として, 10,000 s 保持ごとに設定荷重の 70% ($R=0.7$, 0.003 Hz) とする除荷負荷を実施した。

Andresen ら²⁶⁾は, 上記の定期的除荷によって, 測定される CGR が, 除荷のない場合に比して約 2 倍程度に大きくなるとしている。本研究では, 前述したように相対 CGR を用いるため, 除荷による CGR の増加率は打ち消されるものと考ええる。

小寸法の CT 試験片では, リガメント幅 $W-a$ が小さいために, き裂の進展に伴う K 値の変化が大きく, その結果き裂進展に伴い CGR が増大する。これを避けるために, 試験中は分解能 0.01 mm の変位計を監視し, 試験片の開口がないことを監視した。これにより塑性変形が生じて試験中に CGR が増大することはなかったと判断した。同様に, 試験中の K 値の急激な変化を防ぐため, き裂進展量が 500 μ m 以下の範囲でのみ試験を行った。そのため, 1 水質条件当たりの保持時間は, 約 48~72 h とした。試験後の破面観察から求めた初期 K 値, および終了時 K 値の範囲は, 低流速用試験片で 28.0~28.2 MPa $\cdot$ m^{0.5}, 高流速用試験片で 29.6~32.3 MPa $\cdot$ m^{0.5} であった。

III. 実験結果

1. ECP 測定結果

Table 3 に, 水質の試験マトリックス, および ECP と CGR の測定結果をあわせて示す。ECP, および相対 CGR は, 水質の変化に追従し, 高流速および低流速のいずれでも, 水素注入時水質とすると, 酸化種(酸素, 過酸化水素)濃度の減少とともに低下した。

Figure 5 に, CT 試験片の ECP を実効酸素濃度 $[O_2]_{\text{eff}}$ ($= [O_2] + 1/2[H_2O_2]$) で整理した結果を文献値^{5,6)}とともに示す。本試験における酸化種は, ほぼ過酸化水素のみとみなせるが, 対照条件の通常水質では過酸化水素と酸素が共存することから, 2 成分を同時に示すために横軸を実効

酸素濃度で表した。文献値はいずれも SUS304 板状試験片で得られた値である。

ECP は、低流速、高流速ともに実効酸素濃度の増加とともに上昇した。本研究の結果は、従来の過酸化水素環境での結果^{5,6)}と同様に、低流速、高流速ともに、低濃度側で酸素環境よりも高い ECP を指示した。低流速での ECP は、1 から 10 ppb の領域で実効酸素濃度増加に伴って大きく上昇し、10 から 100 ppb の領域では濃度変化に伴う変化量が比較的小さかった。一方、高流速での ECP は、10 ppb 以下で実効酸素濃度増加に伴う ECP 変化が小さく、10 ppb 以上で濃度変化に伴う変化量が比較的大きい傾向を示した。

Fig. 5 ECPs obtained at high and low flow rates in various effective oxygen concentrations

2. CGR 測定結果

始めに、SEM による試験片の破面観察結果を Fig. 6 (a),(b)に示す。疲労予き裂、強制破断面および IGSCC の領域は写真下のスケッチに示した。低流速、高流速ともに、疲労予き裂と強制破断面の間に粗い粒子状の箇所があり、これは Fig. 7 に示す拡大写真のように、ロックキャンディ状の典型的な IGSCC の特徴を有したことから、IGSCC 領域と同定した。IGSCC は、低流速、高流速ともに試験片側面に近い個所で深く進展し、板厚中央での進展が比較的少なかった。

Figure 8(a),(b)に、RDC-PDM によるき裂長さ測定値を、破面観察結果に基づいて実際のき裂長さに補正したき裂長さ評価結果を示す。き裂長さの経時変化が水質の切り替えに追従したことから、水質と流速の影響を調べる上では、少なくともこれらの試験片で得た CGR 値の相対比較は有効であると考ええる。

Fig. 7 Magnified image of IGSCC part of specimen

Fig. 6 SEM images of fracture surface of specimen after experiment

(a) Low flow rate test

(b) High flow rate test

Fig. 8 Crack length vs. time

Figure 9 には、本研究で得られた CGR を、NWC 条件の CGR を 1 とし算出した相対 CGR で表し、低流速、高流速ともに実効酸素濃度で整理した結果を示す。Figure 9 には、本研究と同様に $a/W=0.5$ の予き裂を導入した 1/4 TCT 試験片で、応力拡大係数 $27.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ で測定した CGR⁶⁾ を相対 CGR に換算した結果をあわせて示す。

低流速では、実効酸素濃度 20 ppb 以下の水素注入条件としたとき、相対 CGR はいずれの水質でも約 0.1 まで低下した。また、水素注入条件では、水質変化に対する CGR の変化はわずかであった。低実効酸素濃度となる水素注入条件ではいずれも CGR が低いことから、水素注入が CGR 抑制に有効であることを確認した。

Figure 9 では、Wada ら⁶⁾ の CGR 値は、II-4 節に記載した周期的除荷を行わず、かつ水素を添加せずに測定された結果であるが、Wada らの過酸化水素環境での CGR と本研究の低流速での CGR は比較的良好に一致した。周期的除荷を行うことで CGR は 2 倍程度に増大すると考えられるが、本研究条件での周期的除荷においては、CGR に及ぼす影響は小さかったと考える。しかし、本研究の低 ECP 条件で CGR の低下が下げ止まる傾向を示したのは、周期的除荷の影響が含まれている可能性も考えられる。

次に、流速の影響について述べる。高流速での相対

Fig. 9 Relationship between crack growth rate of type 304 stainless steel and concentrations of effective oxygen

CGR は、通常水質条件では 6.0 となり、低流速よりも一桁近く高い値を示した。水素注入条件に切り替えると、実効酸素濃度 (主として過酸化水素濃度) の低下とともに CGR は低下した。実効酸素濃度 1 ppb 程度まで低下すると、CGR は二桁程度小さくなり、低流速水素注入条件での相対 CGR と同程度の 0.14 まで低下した。このことから、高流速環境でも水素注入によって実効酸素濃度が低下すれば、CGR が低減することを確認した。水素注入によって炉水の酸化種濃度を十分に低下すれば、流速が高くても CGR は低下すると考える。

Figure 10 に、相対 CGR の ECP 依存性を文献値⁶⁾ とともに示す。文献の ECP はいずれもバルク水中に設置した板状 SUS304 電極の ECP であるが、ノッチ内で測定された ECP とバルク水中で測定された ECP とに差異がなかったことから⁶⁾、本研究のデータは CT 試験片のノッチ内 ECP でプロットした。なお、文献⁶⁾ の CGR は、本研究の低流速条件と同様に準静止条件で取得されたものである。

低流速条件では、約 200 mV vs. SHE で 1.0 の相対 CGR が、50~200 mV vs. SHE の領域で大きく低下した。水素注入条件の相対 CGR は、いずれも 0.11~0.21 まで低下し、ECP 変化による CGR 変化量が小さかった。

一方、高流速での相対 CGR は、ECP が 200 mV vs. SHE となる NWC 条件では 6.0 の高い値を指示した。水素注入条件時の ECP はいずれも -150~-200 mV vs. SHE 程度であって、水質変化に対する ECP 変化量は小さかった。これは、流速上昇により ECP が高く保持された結果と考える。それに関わらず、このわずかな ECP 範囲で

Fig. 10 Relationship between relative crack growth rate and electrochemical corrosion potential of type 304 stainless steel

水素注入水質の CGR は 1 桁の幅をもって変化した。高流速では、水素注入により酸化剤濃度が低下しても、低濃度過酸化水素の存在により ECP が低下し難いが、相対 CGR は 0.11~0.21 まで低下することがわかった。このとき、CGR の ECP 依存性は小さく、むしろ酸化剤濃度の低下の方が CGR の変化を表すのに適しているように見える。また、本実験では、フラッシングのような流速上昇による CGR 抑制効果は確認できなかった。

以上のことから、流速が異なる場合は、実効酸素濃度で整理した場合でも、ECP で整理した場合でも、統一的に CGR を整理することは難しい。そこで、流速と酸化種濃度双方で規定される、表面への酸化種供給速度で CGR を整理することを試みる。

IV. 考 察

1. ECP に及ぼす流れの影響

流速が ECP に及ぼす影響については、これまでに多数の実験的検討がなされている。一般に高流速では、カソード電流が増加して ECP が高くなる^{11~14)}。これらの知見は、流速上昇により拡散層厚が小さくなり、表面への酸化剤の供給速度が増加することに起因していると考えられている。

本研究の結果 (Fig. 5) もまた、流れによって拡散層厚が減少し、低実効酸素濃度側では過酸化水素の供給量が増大したことで ECP が高められたと考える。また、ECP は流れの有無に関わらず実効酸素濃度の低下に伴って低下した。したがって、本研究の過酸化水素濃度条件では、高流

Fig. 11 Difference of flow rate dependence of ECP between high concentration and high flow rate

速条件でも拡散律速の影響を強く受けていると推定される。

そこで、本研究の流動条件におけるカソードの拡散限界電流密度を計算し、平山²⁷⁾が実測したアノード分極曲線とあわせて Fig. 11 に示した。流動加速腐食など、アノード面が流れに接する腐食形態では、溶液の流速変化によりアノード電流密度も変化すると考えられるが、IGSCC ではき裂先端がアノード面であり⁶⁾、直接流れに接しないため、(4)式の溶出挙動に及ぼす流速の影響は明らかではない。そのため、ここでは流れの影響を受けないものと仮定し、簡単のため、アノード反応は(4)式に示す金属の溶解反応のみ、カソード反応は(5)式に示す過酸化水素の還元反応のみを考え、(6)式によりカソードの拡散限界電流密度を求めた。Figure 11 には低流速の $[H_2O_2] = 20, 200$ ppb, 高流速の $[H_2O_2] = 20$ ppb の、計 3 点のみを図示した。

ここで、 $i_{L_{H_2O_2}}$ は過酸化水素のカソード反応の拡散限界電流密度 ($A \cdot m^{-2}$)、 z は電荷数 ($eq \cdot mol^{-1}$)、 F はファラデー定数 ($C \cdot eq^{-1}$)、 C^∞ はバルクの過酸化水素濃度 ($mol \cdot m^{-3}$)、 δ は拡散層厚さ (m)、 $D_{H_2O_2}$ は過酸化水素の拡散係数 ($m^2 \cdot s^{-1}$) である。低流速時の δ は、停滞水に近いと仮定して 0.05 cm を用いた。 $D_{H_2O_2}$ は、高温水中における過酸化水素の拡散係数は熱的に不安定であり確立していないため、Macdonald ら²⁸⁾ に倣い酸素の拡散係数 D_{O_2} を代用

した。 D_{O_2} と動粘性係数の温度依存性は,

$$D_{O_2} = 8.31 \times 10^{-3} \exp(-3,490(RT)^{-1}) \quad (7)$$

$$\ln(\nu) = -6.140834 - 1,103.164T^{-1} + 457,155.3T^{-2} \quad (8)$$

で求めた²⁸⁾。

Figure 11 より, 流速の上昇がバルクの過酸化水素濃度増大時と同様に ECP を上昇させ, 低流速で高濃度の場合と, 高流速で低濃度の場合とで同程度の ECP を指示することがあり得る。したがって高流速では, 酸化種濃度が低くても高 ECP を指示する。このため Fig. 5 では, 低濃度側で ECP が下げ止まる傾向を示したと考える。

一方 Fig. 5 に示した結果では, 実効酸素濃度 10 ppb 以上の領域において, 高流速の ECP が低流速の ECP を下回った。これは, 流速上昇により拡散層厚が小さくなり, 表面への酸化剤の供給速度が増加するため ECP が上昇する既往の知見と矛盾する。これは, 拡散層厚の減少により, 水素の供給量が増えたことに起因する可能性がある。

水素は, (4) 式に示す金属の溶出反応に加えて, (9) 式の水素の酸化反応が重畳し, アノード電流が増加する。

したがって, Fig. 11 のアノード分極曲線の電流密度が上昇し, その結果 ECP は低下方向へ推移する。しかしながら, 低流速の放射線非照射下では, 酸素と水素を共存させたのみでは, ステンレス鋼の ECP は低下し難く, H_2/O_2 モル比を 12 まで上昇させても ECP は -0.1 V vs. SHE を下回らないことがわかっている²⁹⁾。一方, 水質解析コードによる解析結果では, 流速上昇により水素の(9)式によるアノード電流が増大し, ECP が下がることが報告されている³⁰⁾。したがって, 低流速では水素の効果は顕著ではないのに対し, 流速の高い系では(9)式によるアノード電流の増大による影響が強く現れ, その結果 ECP が低下した可能性がある。

2. CGR に及ぼす流れの影響

本研究の高流速 NWC 条件での CGR 実測の結果 (Fig. 10) は, 低流速よりも 6 倍高い値を指示したが, そのときの ECP は低流速と高流速とではほぼ同じであった。また, 高流速の水素注入条件では, ECP の変化量は少なかったが, 酸化種濃度の減少に伴い CGR は急激に低下した。したがって, 本実験の流速の範囲では, ECP によって一義的に CGR が決定せず, バルクから材料表面への酸化種の供給速度が主体となって全体の腐食反応速度を決定したものとする。このことから, 水素注入時の CGR 低減効果は, 酸化種濃度と供給速度, および ECP に基づいて評価することが必要と考える。そこで, 表面への酸化種供給速度が CGR を加速することを検討するために, 得られた相対 CGR を, 過酸化水素の物質移動量で整理することを試みた。

物質移動量 k を, (10) 式の乱流物質移動係数 κ を用い

て, $k = \kappa \times (\text{過酸化水素濃度} / \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$ で表すことで, 流動の影響を検討した。乱流条件での物質移動係数 $\kappa (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$ は (10) 式で求めた^{31~33)}。低流速条件では停滞水とみなして (11) 式で求めた。

$$\kappa = 0.026 Sc^{0.33} Re^{0.8} D_{H_2O_2} \cdot d^{-1} \quad (10)$$

$$\kappa = d \cdot \delta^{-1} \quad (11)$$

ここで $Re (= dU \cdot \nu^{-1})$ はレイノルズ数, $Sc (= \nu \cdot D^{-1})$ はシュミット数, U は流速, ν は動粘性係数, d は等価直径, $D_{H_2O_2}$ は過酸化水素の拡散係数, δ は拡散層厚さを表す。等価直径 d は, $d = 4S \cdot l^{-1}$ で求めた。 S は流路断面積, l は流路の外周長さである。 $D_{H_2O_2}$ は前述の理由で酸素の拡散係数を用いた。材料表面で反応が生じる場合, 表面近傍には拡散層が形成されており, 酸化種の供給は一次元拡散で支配されている。流動がない場合には, 水の対流などで生じた弱い流れが拡散層を形成するが, 流動がある場合には, 層流あるいは乱流拡散層となる。 Re (レイノルズ数) が 4,000 から 5,000 程度以上で乱流となる。高流速セル使用時の Re は約 3,000 となる。これは層流と乱流の遷移域であるが, 本研究の流路形状が単純な直管ではなく層流は発達し難いと考え, ここでは乱流であるものとみなして (10) 式を適用した。Table 1 にあわせて示したように, (10) 式から求めた本研究の高流速条件の κ は $0.042 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ と得られ, これは BWR におけるダウンカム部の κ ($= 0.063 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$) とほぼ等価とみなせる。

相対 CGR を過酸化水素の物質移動量で整理した結果を Fig. 12 に示す。物質移動量で整理した場合, 低流速と高流速とがほぼ同じ傾向を示した。これは, CGR が酸化剤のカソード反応量に依存することを示している。したがって, Fig. 10 において同レベルの ECP でも流速の違いにより CGR が異なったのは, 流速増加により表面への過酸化水素の供給量が増加し, 反応量が増加したことに起因す

Fig. 12 Relationship between relative crack growth rate and mass transfer rate of H_2O_2

ると考える。

SCCの進展機構はまだ不明な点もあるが、き裂開口部付近で生じる酸素、過酸化水素のカソード反応と、き裂先端の金属溶解のアノード反応が結合して進展すると考えられている⁶⁾。き裂外表面は、き裂先端に比べて高ECPであるため、この電位差により局部電池が形成し、アニオンが濃縮することが知られている³⁴⁾。したがってき裂外表面ECPの上昇は、き裂内環境を悪化させる原因になると考えられる。一方、物質移動量は、局部電池内の電流に直結する指標であるから⁶⁾、物質移動量は、き裂先端での金属溶解量と関係していると考ええる。そのため、水素注入適用によるECP低下がわずかであっても、低濃度過酸化水素によってECPが高められている場合は、物質移動量が十分低下していればCGRは抑制されると考える。

また、本研究では、NWC条件で高流速CGRの方が低流速CGRよりも大きく、高流速条件でフラッシングによるCGR低減効果¹⁵⁾はみられなかった。これは、本研究では高流速条件でも流速 $20\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ であり、流れ方向がき裂と平行であるのに対し、文献¹⁵⁾では、流速 $1.5\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ でき裂に垂直方向に流れを形成させているため、フラッシング効果に差異が生じたとも考えられる。Andresen³⁵⁾は、炭素鋼や低合金鋼などで直線的に割れる粒内割れでは、より早くフラッシングされるが、IGSCCなどの粒界割れでは“経路屈曲”により、それほど顕著ではないとしている。本研究では、CT試験片のノッチ内に強制的に試験水を流通させているため、CT試験片の側面方向からも試験水がき裂内に入ること、より大きなフラッシング効果が得られることが期待されたが、強制流通としたことで酸化剤の供給量が著しく増加したことにより、CGRを上昇させる作用が強く現れた可能性がある。そのため、今後はJamesら³⁶⁾が使用した、表面き裂型CT試験片を使用した流れの研究が必要であると考ええる。

V. 結 論

流速がIGSCCに及ぼす影響を調べるため、561 Kの水素注入模擬水質において、低流速($4\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$)、高流速($20\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$)の2ケースについてき裂進展試験を行い、CGRに対する過酸化水素環境中での流速の影響について検討し、以下の結論を得た。

(1) 低酸化種濃度域では、流速の上昇によりECPが上昇した。このことから、流速の上昇は拡散層厚を小さくし、拡散により材料表面へ到達する酸化種の量を増加させていると考える。

(2) CGRを低下させるのは、材料表面への酸化種供給量の低下が主であり、水素が直接CGRを抑制する作用は明らかではなかった。

(3) 低流速において、NWCのCGRを1とした相対CGRは、水素注入条件ではいずれの水質でも0.1~0.2の値を示し、NWC条件より約1桁緩和された。

(4) 高流速の相対CGRは、実効酸素濃度10 ppb程度以上では低流速条件よりも約1桁高い値を指示したが、実効酸素濃度1 ppb程度となる水素注入条件では0.14となり、これは低流速条件と同等の値であった。約 -0.1 V vs. SHE 以下でECPの下降とともに急激に小さくなり、 -0.16 V vs. SHE では低流速水素注入とほぼ同じCGRまで低下した。

(5) 物質移動量の計算から、流速の上昇は、酸化種の供給量を増加させることでCGRを増加する方向に影響すると考えた。CT試験片のノッチ内に通水する場合、フラッシング等によるCGR低減効果はみられなかった。

(6) 高流速の環境である実機BWR炉内では、水素注入の適用により過酸化水素の物質移動量を十分に低下させると、CGRも低減すると評価した。

本研究は、日本原子力発電㈱、東北電力㈱、東京電力㈱、中部電力㈱、北陸電力㈱、中国電力㈱、財電力中央研究所、㈱東芝、㈱日立製作所が実施した共同研究「材料健全性に及ぼす過酸化水素の影響評価研究」の成果の一部である。

〔記号・略号〕

SUS304	: JIS G4303(1991)で規定されるオーステナイトステンレス鋼の規格
IGSCC	: Intergranular Stress Corrosion Cracking, 応力腐食割れ
HWC	: Hydrogen Water Chemistry, 水素水化学, 水素注入
BWR	: Boiling Water Reactor, 沸騰水型原子炉
CT	: Compact Tension, 二重片持梁型試験片の一形態
ECP	: Electrochemical Corrosion Potential, 電気化学腐食電位
V vs. SHE	: Volt versus Standard Hydrogen Electrode, 標準水素電極電位を基準として表示した電極電位
CGR	: Crack Growth Rate, き裂進展速度
PDM	: Potential Drop Method, 電位差法
JSME	: The Japan Society of Mechanical Engineers, 日本機械学会
DCB	: Double Cantilever Beam, 2重片持梁型(試験片)
SIMFONY	: SIMulation For Optimum Net Yield in chemical engineering plants, 水質解析コード
PTFE	: Polytetrafluoroethylene : PTFE, 四フッ化エチレン樹脂
K 値	: 応力拡大係数
RDC-PDM	: Reversing Direct Current-PDM, 交番直流電位差法
SEM	: Scanning Electron Microscope, 走査型電子顕微鏡
NWC	: Normal Water Chemistry, 通常水質
η_{CT}	: CT試験片位置での過酸化水素残存率
C_{CT}	: CT試験片位置での過酸化水素濃度
C_{inj}	: 系統水への過酸化水素混合点での過酸化水素濃度
R_p	: 塑性域寸法
$[O_2]_{ef}$	: 実効酸素濃度 ($= [O_2] + 1/2[H_2O_2]$)
k	: 物質移動量
κ	: 乱流物質移動係数

Re	: レイノルズ数
d	: 等価直径
U	: 流速
ν	: 動粘性係数
Sc	: シュミット数
D	: 酸素の拡散係数
R	: 気体定数
T	: 絶対温度
a	: 反応種の表面濃度
C	: 反応種のバルク水中濃度
K	: 表面反応速度定数
D	: 拡散係数
δ	: 拡散層厚さ

— 参考文献 —

- 1) R. L. Cowan, "The mitigation of IGSCC of BWR internals with hydrogen water chemistry," *Proc. Int. Conf. Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, Water Chemistry 7*, Brit. Nucl. Energy Soc., 196 (1996).
- 2) R. L. Cowan, M. E. Indig, J. N. Kass *et al.*, "Experience with hydrogen water chemistry in boiling water reactors," *Water Chemistry in Nuclear Reactor System 4*, BNES, London, 29 (1986).
- 3) P. L. Andresen, F. P. Ford, "Life prediction by mechanistic modeling and system monitoring of environmental cracking of Fe and Ni alloys in aqueous systems," *Mater. Sci. Eng.*, **A103**, 167 (1988).
- 4) 山脇道夫, 恩地健雄, 福谷耕司, 他, "BWR 炉心シュラウド等の応力腐食割れに係わる最近の研究動向," 日本原子力学会誌, **47**[6], 385 (2005).
- 5) S. Uchida, N. Shigenaka, M. Tachibana *et al.*, "Effects of hydrogen peroxide on intergranular stress corrosion cracking of stainless steel in high temperature water, (I); Effects of hydrogen peroxide on electrochemical corrosion potential of stainless steel," *J. Nucl. Sci. Technol.*, **35**, 301 (1998).
- 6) Y. Wada, A. Watanabe, M. Tachibana *et al.*, "Effects of hydrogen peroxide on intergranular stress corrosion cracking of stainless steel in high temperature water, (III); Crack growth rates in corrosive environment determined by hydrogen peroxide," *J. Nucl. Sci. Technol.*, **37**, 901 (2000).
- 7) S. Uchida, M. Tachibana, A. Watanabe, "Effects of hydrogen peroxide on intergranular stress corrosion cracking of stainless steel in high temperature water, (II); Optimization of crack propagation rate measurement system," *J. Nucl. Sci. Technol.*, **37**, 257 (2000).
- 8) Y. Murayama, T. Satoh, S. Uchida *et al.*, "Effects of hydrogen peroxide on intergranular stress corrosion cracking of stainless steel in high temperature water, (V); Characterization of oxide film on stainless steel by multilateral surface analyses," *J. Nucl. Sci. Technol.*, **39**, 1199 (2002).
- 9) J. Sugama, S. Uchida, N. Yamashiro *et al.*, "Effects of hydrogen peroxide on corrosion of stainless steel, (II); Evaluation of oxide film properties by complex impedance measurement," *J. Nucl. Sci. Technol.*, **41**, 880 (2004).
- 10) T. K. Yeh, "An improved model for assessing the effectiveness of NMCA in boiling water reactors," *Proc. 10th Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, Lake Tahoe, Nevada, Aug, 5-9, 2001, NACE, No. 87 (2001).
- 11) M. Sambongi, S. Suzuki, N. Ichikawa *et al.*, "The effect of H_2O_2 on ECP under a variety of flow rate and temperature," *Proc. 9th Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, Newport Beach, California, August 8-12, 1999, TMS (1999).
- 12) C. C. Lin, F. R. Smith, N. Ichikawa *et al.*, "Electrochemical potential measurements under simulated BWR water chemistry conditions," *Corrosion*, **48**, 16 (1992).
- 13) Y. J. Kim, C. C. Lin, R. Pathania, "Effect of water flow velocity on electrochemical corrosion potential of stainless steel in 288°C water," *Corrosion*, **49**, 10 (1993).
- 14) R. Katsura, S. Nishimura, "Evaluation of the flow rate effect on the corrosion potential of stainless steel in high temperature water using a rotating electrode systems," *Proc. Plant Aging and Life Prediction of Corrodible Materials*, Sapporo, 1995, JSCA, 749 (1995).
- 15) P. L. Andresen, "Effects of flow rate on SCC growth rate behavior in BWR water," *Proc. 8th Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, Amelia Island, California, Aug. 13-15, 1997, NACE, 603 (1997).
- 16) G. A. Fuller, D. D. Macdonald, "The effect of fluid flow on the stress corrosion cracking of AISI 304 stainless steel in 0.01M Na_2SO_4 solution at 280°C," *Corrosion*, **40**, 474 (1984).
- 17) H. Choi, F. H. Beck, Z. Szklarska-Smialowska *et al.*, "The effect of fluid flow on the stress corrosion cracking of ASTM A508 Cl 2 steel and AISI type 304 stainless steel in high temperature water," *Corrosion*, **38**, 76 (1982).
- 18) S. H. Shim, Z. Szklarska-Smialowska, "Effect of fluid flow on the stress corrosion cracking of AISI 304 stainless steel in pure water and 0.01 N Na_2SO_4 solutions differing in pH," *Corrosion*, **43**, 286 (1987).
- 19) H. S. Kwon, A. Wuensche, D. D. Macdonald, "Effects of flow rate on crack growth in sensitized type 304 stainless steel in high-temperature aqueous solutions," *Corrosion*, **56**, 482 (2000).
- 20) 菊池英二, 大中紀之, 湊 昭, 他, "繰り返し SSRT 法による鋭敏化 SUS304 ステンレス鋼の IGSCC に及ぼす環境因子の影響評価," 防食技術, **32**, 497 (1983).
- 21) E. Ibe, S. Uchida, "Radiolytic aspects in boiling water reactor primary systems: Results from numerical simulations and statistical regression analyses," *Nucl. Sci. Eng.*, **89**, 330 (1985).
- 22) T. Sato, T. Shoji, "Effects of specimen size and thickness on CGR in high temperature waters," *Proc. 11th Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, Stevenson, Washington, Aug. 10-14, 2003, NACE, 862 (2003).
- 23) P. L. Andresen, "K/size effects on SCC irradiated, cold worked and unirradiated stainless steel," *Proc. 11th Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, Stevenson, Washington, Aug. 10-14, 2003, NACE, 870 (2003).
- 24) A. Molander, B. Bengtsson, C. Jansson *et al.*, "Influence of flow-rate on the critical potential for IGSCC of stainless steel in simulated BWR environment," *Proc. 8th Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, Amelia Island, California, Aug. 13-15,

- 1997, NACE, 615 (1997).
- 25) D. Weinstein, "Real time, in-reactor monitoring of double cantilever beam crack growth sensors," *Proc. 6th Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, San Diego, California, Aug. 1-5, 1993, NACE, 645 (1993).
- 26) P. L. Andresen, "Effects of specific anionic impurities on environmental cracking of austenitic materials in 288°C water," *Proc. 5th Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, Monterey, California, Aug. 25-29, 1991, NACE, 209 (1991).
- 27) 平山秀雄, 山科泰之, 中村新一, 他, "高温純水中の電位制御下における304鋼のSCC感受性と皮膜性状," *Boshoku Gijutsu*, **34**, 86 (1985).
- 28) D. D. Macdonald, "Viability of hydrogen water chemistry for protecting in-vessel components of boiling water reactors," *Corrosion*, **48**, 194 (1992).
- 29) S. Hettiarachchi, G. P. Wozadlo, P. L. Andresen *et al.*, "The concept of noble metal chemical addition technology for IGSCC mitigation of structural materials," *Proc. 7th Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, Breckenridge, Colorado, August 7-10, 1995, NACE, 735 (1995).
- 30) Y. Wada, K. Ishida, M. Tachibana, "Effectiveness analysis of noble metal treatment to mitigation of intergranular stress corrosion cracking of stainless steel in BWR reactor water environment," *Proc. 11th Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, Stevenson, Washington, Aug. 10-14, 2003, NACE, 488 (2003).
- 31) E. L. Cussler, *DIFFUSION Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press (1991).
- 32) C. C. Lin, "Decomposition of hydrogen peroxide in aqueous solutions at elevated temperatures," *Int. J. Chem. Kinet.*, **23**, 971 (1991).
- 33) R. A. Holser, G. Prentice, R. B. Pond Jr. *et al.*, "Use of rotating cylinder electrodes to simulate turbulent flow conditions in corroding systems," *Corrosion*, **46**, 764 (1992).
- 34) Q. Peng, G. Li, T. Shoji, "The crack tip solution chemistry in sensitized stainless steel in simulated boiling water reactor water studied using a microsampling technique," *J. Nucl. Sci. Technol.*, **40**[6], 397 (2003).
- 35) P. L. Andresen, "SCC testing and data quality considerations," *Proc. 9th Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, Newport-Beach, California, August 8-12, 1999, TMS (1999).
- 36) L. A. James, H. B. Lee, G. L. Wire, "The effect of water flow rate upon the environmentally assisted cracking response of a low-alloy steel: Experimental results plus modeling," *J. Press. Vess. Technol.*, **119**, 83 (1997).
-