

高温高压水環境下におけるステンレス鋼の腐食機構 — 酸素・水素の影響とSCC発生に関する考察 —

Corrosion Behavior of Stainless Steels in High-temperature Water Environments
— Influence of Hydrogen and Oxygen Considerations for Initiation of SCC —

寺地 巧 (Takumi Terachi)* 有岡 孝司 (Koji Arioka)*

要約 加圧水型軽水炉において、非照射ステンレス鋼における応力腐食割れは酸素が存在する環境下のみで報告されており、水素脱気環境では報告例がない。そこで、酸素環境と水素脱気環境における腐食挙動の違いを明らかにするために、両環境下においてステンレス鋼 (SUS316) およびそのCr濃度変化材の皮膜生成処理を行い、透過電子顕微鏡、オージェ電子分光分析装置、X線回折装置、走査電子顕微鏡による詳細分析を実施した。その結果、何れの環境でも皮膜は2層構造を構成し、接液する外層皮膜は水素脱気環境下では Fe_3O_4 、酸素環境下では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を主体に構成していることが明らかとなった。一方、内層皮膜は水素脱気環境、酸素環境ともスピネル構造の酸化物を形成したが、水素脱気環境では FeCr_2O_4 を主体とした密な微細粒であるのに対して、酸素環境では比較的粒径が大きくポーラスな状態であることが明らかとなった。このように酸素環境と水素脱気環境で腐食挙動に大きな差が確認され、元の材料表面が外層と内層の境界に維持される水素脱気環境の方が、応力集中部が形成され難く、応力腐食割れ発生に対する感受性が低いと推察された。

キーワード SUS316, 皮膜分析, 酸素環境, 水素脱気環境, Cr濃度, 応力腐食割れ, TEM

Abstract Stress corrosion cracking on unirradiated austenitic stainless steels has been reported only from oxygenated environment in pressurized water reactors. Then, in order to make clear the differences between dissolved oxygen and dissolved hydrogen on initiation of the stress corrosion cracking, the oxide film analyses on SUS316 with varies chromium concentration alloys were conducted using an analytical transmission electron microscope, Auger electron spectroscopy and X-ray diffractometer. Structures of the outer layer formed in the hydrogenated environment, and in the oxygenated environment were mainly consisted of magnetite and hematite, respectively. The inner layer, the oxide film consisted of spinel structures in both the hydrogenated and the oxygenated environment. Although, in the oxygenated environment the oxide film was composed with porous oxide grains, while fine grains of chromate was consist in the hydrogenated environment. In addition, it is considered that original surface of the specimen might sustain outer/inner interface in the hydrogenated environment. These differences of corrosion phenomena might be affected the stress corrosion cracking susceptibility especially in initiation stage.

Keywords SUS 316, film analysis, dissolved oxygen, hydrogenated, chromium concentration, stress corrosion cracking, TEM,

1. 緒言

沸騰水型軽水炉 (BWR) におけるオーステナイト系ステンレス鋼の粒界型応力腐食割れ (inter granular stress corrosion cracking, IGSCC) は、シュラウドや再循環ラインで発生が確認されたことを期に、メカニズム解明に関する検討が盛んに行われている⁽¹⁻³⁾。一方、加圧水型軽水炉 (PWR) では、安全注入系第一隔離弁上流側などの酸素滞留部や⁽⁴⁾、バッフルフォー

マーボルトの照射誘起応力腐食割れ (irradiated assisted stress corrosion cracking, IASCC) が確認されているものの、水素脱気されている環境での未照射材のSCCは報告されていない。つまり、実機プラントにおける未照射のオーステナイト系ステンレス鋼のIGSCCは、酸素が存在する環境のみで報告されている。

一方、近年になって水素脱気された高温高压水中においてき裂進展試験が行われ、強加工を加えたス

* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

ステンレス鋼がSCC感受性を有することが報告されている⁽⁶⁻¹¹⁾。これらの報告は酸素が存在しない環境下でも、強加工と高応力による過酷な条件が揃えばSCCき裂が進展することを示唆している。そのため試験結果は、BWR環境より水素脱気環境のSCC感受性が低いことを示しているものの、実機で発生が確認された場合は進展することを表しているため、高経年化を迎えつつあるPWRの保全にとって重要な知見と言える。

このように、ステンレス鋼は水素脱気環境下においてIGSCC進展の感受性を有しているにもかかわらず、実機では酸素環境下のみでSCCの発生が報告されている。このことから、両環境下ではSCC発生に関する感受性が大きく異なると推察され、水素脱気環境は酸素環境より発生の感受性が低いと考えられる。この推論を証明し、水素脱気環境下でのステンレス鋼のSCCに関するリスクを評価するには、実機で発生が確認されている酸素環境と、発生が確認されていない水素環境の相違および共通点を理解する必要がある。

一般に応力腐食割れの発生には表面における腐食が関与していることが知られており、高温高压水中における材料表面の腐食挙動に関しては種々の検討が進められている⁽¹²⁻²¹⁾。著者らは既に、水素脱気環境下における皮膜成長機構解明に取り組んでおり、外層が Fe_3O_4 、内層が FeCr_2O_4 を主体としたスピネル構造により構成されることを明らかにした⁽²²⁾。また、皮膜は酸素の内方拡散により内層が成長し、同時に起こるFeの外方拡散により外層皮膜が成長することを示した。更にCrが耐食性に及ぼす効果については、内層で FeCr_2O_4 による安定かつ緻密な粒が構成され、Feおよび酸素の拡散を抑制することを明らかにしてきた⁽²²⁾。

一方、BWRのように酸素を含む環境下で生成した皮膜に関しても多数の検討例がある。温度条件や酸素濃度等の条件差によって報告内容にばらつきが認められるが、代表的なBWR環境である288℃純水中で生成させた皮膜の分析結果では、外層が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、内層は FeCr_2O_4 や Cr_2O_3 とされており、水素環境同様に内層が耐食性に寄与していると考えられている^(17,19,23-25)。ただし、これまでのデータでは断面方向から直接観察した例は殆ど存在せず、水素脱気環境との腐食挙動の差を明確に示した知見はない。

本研究では以上の状況を鑑み、これまでに報告している⁽²²⁾水素脱気環境下の皮膜について理解を深め

ると共に、酸素環境下におけるステンレス鋼の腐食挙動について比較検討し、IGSCC発生に及ぼす影響について考察した。皮膜の分析手法としては、従来から表面分析手法として広く用いられている走査電子顕微鏡(scanning electron microscopy, SEM)、X線回折装置(X-ray diffractometer, XRD)およびオーグエ電子分光装置(Auger electron spectrometry, AES)による分析に加え、透過型電子顕微鏡(transmission electron microscope, TEM)による断面方向からの直接観察を併用し、皮膜の詳細な層構造を明らかにした。なお、TEM分析の試料作成には、酸化物形態に変化を及ぼさず局所領域の加工が可能な集束イオンビーム加工装置(focused ion beam, FIB)を用い、分析には電子線回折およびエネルギー分散分光装置(energy dispersive spectroscopy, EDS)を利用し局所領域における構造および組成を明らかにした。また、一般にステンレス鋼の耐食性にはCr濃度が重要な役割を果たしている事が知られているため、供試材にはSUS316とそのCr濃度変化材を用い、水素および酸素それぞれの環境下における材料中Cr濃度の挙動について検討した。

2. 実験

2.1 供試材および皮膜生成処理

供試材はSUS316および、SUS316をベースとしたCr濃度変化材(Cr5~20%)を使用した。表1に供試材の化学成分を示す。溶体化処理条件は1000~1150℃で10分間熱処理後水冷である。皮膜生成処理には液循環式のオートクレーブを用い、水化学条件はPWRの1次系を模擬した環境(320℃、溶存水素(dissolved hydrogen, DH2):2.75ppm、ほう酸500ppm as B、水酸化リチウム2ppm as Li)とし、380時間浸漬させ皮膜生成処理を施した。また、酸素環境との比較を行うために、pH温度等の水質条件を固定したまま、溶存水素を溶存酸素(dissolved oxygen, DO2):8ppmに切り替え同様の皮膜生成処理を実施した。

表1 供試材の化学組成 (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Cr
5%Cr	0.05	0.54	1.54	0.023	0.001	12.09	2.24	5.12
10%Cr	0.049	0.5	1.5	0.022	0.001	12.1	2.31	9.45
12%Cr	0.059	0.49	1.54	0.005	0.006	14.06	2.27	11.91
15%Cr	0.059	0.47	1.51	0.006	0.005	13.88	2.23	14.99
16%Cr	0.051	0.51	1.48	0.028	0.001	13.2	2.34	16.47
20%Cr	0.044	0.5	1.48	0.008	0.005	13.7	2.24	19.81

※ SUS316 16%Cr材

2.2 皮膜分析

ステンレス鋼の表面に形成される皮膜は非常に薄いため、以下に示すいくつかの手法を組み合わせ皮膜構造の同定を実施した。皮膜の外観観察はSEM（日立製 S2460）で行い、XRD（リガク製 RINT-2200）により結晶構造の解析を行った。また、AES（アルバックファイ社製 SAM-680）による深さ方向分析によって皮膜厚さを同定し、合わせて深さ方向の組成分布を調べた。AES分析時のスパッタリングには2kVのAr⁺イオンを用い、約50×50μmの領域を分析領域とした。これらの分析手法は表面科学の分野で従来から多く用いられており、比較的広範囲の領域における平均的なデータ取得に優れているが、表面に凹凸がある試料の層構造など局所状態を把握するには不适当である。そこで、本研究では更にFIB（日立製 FB-2000A）により皮膜を0.1μmの薄膜に加工し、TEM（日立製：HF-3000）による断面方向からの直接観察を実施した。FIBによる加工は電解研磨法とは異なり、酸化物の状態を維持したまま特定の微少領域を加工することが可能である。TEM分析には電子線回折法とエネルギー分散分光法（EDS）を併用し、詳細なキャラクターゼーションを行った。

3. 結果

3.1 SEM観察

SEMによる表面状態の観察結果を図1に示す。10%から20%のCr濃度変化材を比較した場合、水素脱気環境下の皮膜は低Cr材ほど大きな析出物に覆われているが、酸素環境下の皮膜には大きな差が認められなかった。酸素環境下では、むしろCr10%材の方が15%および20%材より析出物粒径が小さくなる傾向が得られた。析出物形態にも若干の差があり、水素環境より酸素環境の方が丸み帯びた形態の析出物として観察された。

3.2 AESによる深さ方向分析

表面皮膜のAESによる深さ方向分析の結果を図2に、酸素濃度が表層から半分となる領域を皮膜厚さと定義しCr濃度と皮膜厚さの関係を整理したものを図3に示す。水素脱気環境の皮膜はCr濃度により厚さに変化し、低Cr材ほど厚い皮膜を形成していることが

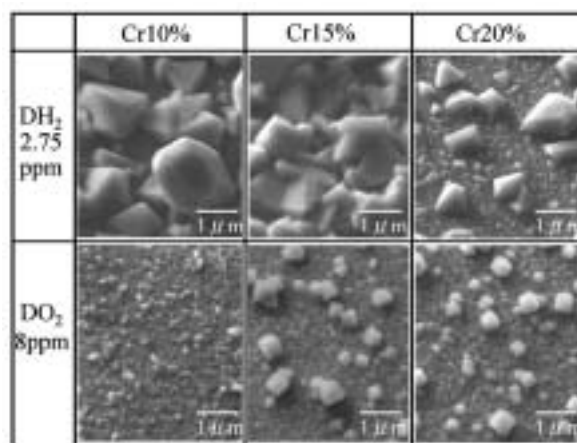


図1 試験片表面のSEM観察結果
500ppmB, 2ppmLi 320℃環境下で380時間
浸漬後の皮膜

分かる。一方、酸素環境ではSEM観察で確認された析出物の粒径同様にCr濃度が変化しても皮膜厚さに顕著な差は認められなかった。図3から明らかなどおり、一定期間（380h）における成長過程の皮膜厚さであるものの、本試験条件では還元性雰囲気となる水素脱気環境の方が厚くなることが確認された。また、図2の深さ方向分析より、酸素環境の皮膜は表層でCr濃度の割合が僅かに増加し、母材との界面付近ではNi濃度がCrより大きくなることが明らかとなった。

3.3 XRDによる結晶構造解析

XRDにより皮膜の結晶構造を解析した結果を図4に示す。水素脱気環境下で生成した皮膜はスピネル構造のみで構成されているが、溶存酸素環境下ではスピネル構造とコランダム構造の2種類の酸化物により構成されていることが明らかとなった。水素脱気環境下の皮膜の回折線ピークは、Cr濃度増加に伴いFe₃O₄近傍からFeCr₂O₄側に僅かにシフトし、高Cr材ほどFeCr₂O₄の割合が高くなることが分かる。一方、溶存酸素環境下のスピネル構造のピークはNiFe₂O₄、NiCr₂O₄の文献値に近いが、水素脱気環境同様に低Cr材ほどFe₃O₄側にシフトする傾向が確認された。これは、Cr濃度変化材の残差がFe構成されているため、低Cr材ほど相対的にFe濃度が高く、皮膜構造がFe₃O₄主体となった結果と推定される。酸素環境下の皮膜に認められるコランダム構造の回折線ピークは、10%Cr材では理想的なα-Fe₂O₃の回折線ピーク位置と一致するが、Cr濃度が高い皮膜ではCr₂O₃側に僅かにシフトした。角度分解能を考慮

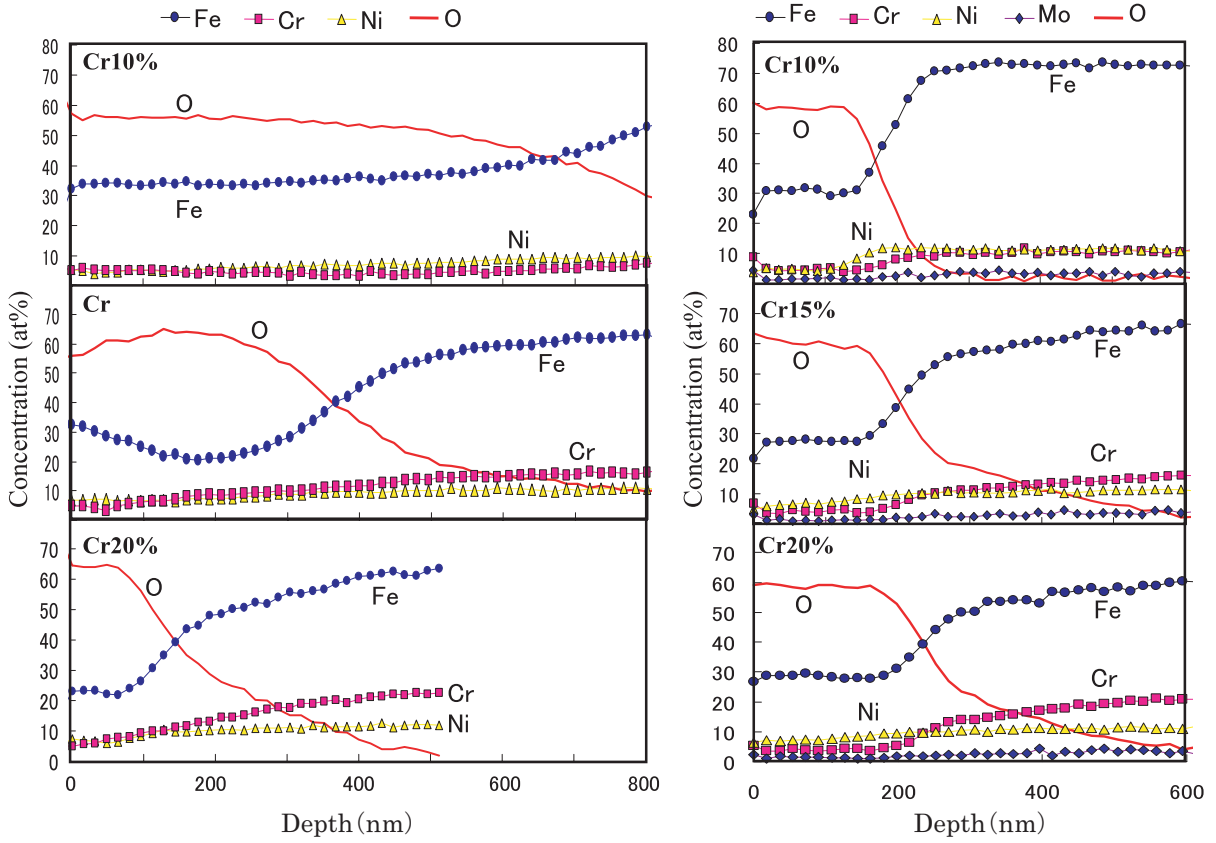


図2 316系Cr変化材皮膜のAESによる深さ方向分析結果

500ppmB, 2ppmLi 320°C環境下で380時間浸漬後の皮膜。
深さはSiO₂のスパッタレートから換算。

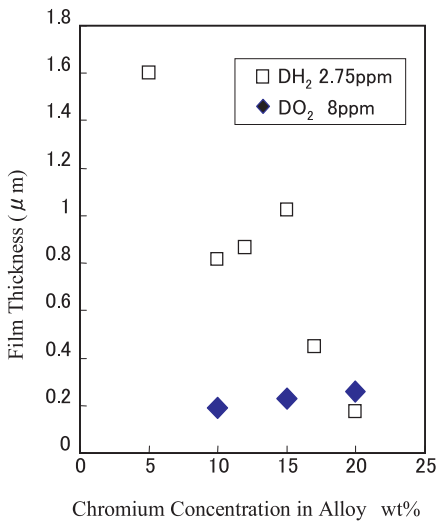


図3 AESによる皮膜厚さ測定結果
500ppmB, 2ppmLi, 320°C, 380h

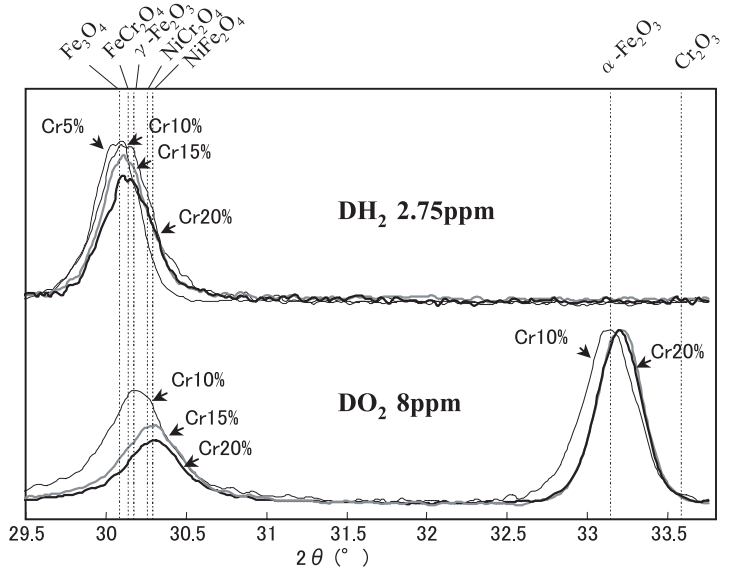


図4 XRDによる皮膜構造解析結果
500ppmB, 2ppmLi, 320°C, 1000h

しても $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と Cr_2O_3 のピーク位置は十分に離れていると言え、それにもかかわらずコランダム構造の回折線が単一ピークとして観察されていることから、両者は非化学量論的に混在した状態を構成していると考えられる。また、Cr濃度が低い材料(10%Cr)ほどスピネル構造の比率が増加する傾向が認められた。図3における皮膜厚さの分析では酸素濃度環境の皮膜はCr濃度の影響を受けないと評価できたが、XRDによる分析では低Cr材ほどスピネル構造の割合が高くなることが確認されたため、スピネル構造のみの皮膜厚さを考慮すると酸素環境の皮膜も低Cr材の方が厚くなっている可能性が示唆される。

3.4 TEMによる断面観察

水素脱気環境下で生成させた皮膜の断面方向から直接観察した結果を図5に、溶存酸素環境下で生成させた皮膜の観察結果を図6に示す。図中には同一視野の電子線回折像とEDSによる組成分析結果を合わせて示した。以前から報告しているとおり⁽²²⁾、水素脱気環境下の皮膜は外層と内層の2層で構成されており、外層はFeを主成分としたスピネル構造、内層はFe,Crを主成分としたスピネル構造の酸化物であることが分かる。一方、酸素環境下で生成した皮膜は外層がコランダム構造、内層がスピネル構造であり、内層と外層で異なる酸化物により構成されていることが確認できた。EDSによる組成分析の結果から、内層には外層に殆ど含まれないNiが存在し、母

材との界面近傍では内層中でCr濃度が増加していることが確認された。図6に示した母材と皮膜の境界部の格子像では、母材の結晶方位と酸化物の成長方位がほぼ一致していることが分かり、このことから界面近傍の皮膜は下地の結晶方位に依存し、エピタキシャルに成長していると推定される。Moの挙動に関しては水素脱気環境および酸素環境とも皮膜中に殆ど確認されず、酸素環境皮膜の内層/母材の界面近傍で僅かに検出された。

図7にEDSによる元素マップ像を示す。図から水素脱気環境と酸素環境とでは皮膜中における元素組成が大きく異なることが分かる。水素脱気環境では内層と外層の境界部が平滑な状態であり、Fe,Cr,Niの何れの組成も明瞭に分離している。Feは母材から外層まで拡散し、外層で Fe_3O_4 を形成し、Crは母材から内層まで一様に存在する事が確認された。Niは外層と内層の境界部近傍では外層側で安定化し、酸化物と母材の界面では母材側に金属状態で富化する傾向が得られた。

一方、酸素環境の皮膜では内層と外層の境界は不明瞭であり、Niの元素マップ像のみでその境界を判別することができる。Niは外層に殆ど存在せず、外層はFeとCrで構成されていることが明らかとなった。また、Crは母材と内層の境界近傍の極薄い領域で濃化している傾向が観察できる。この極薄い領域におけるCr濃度は、図6(c)に示したとおり原子百分率で18%程度であった。

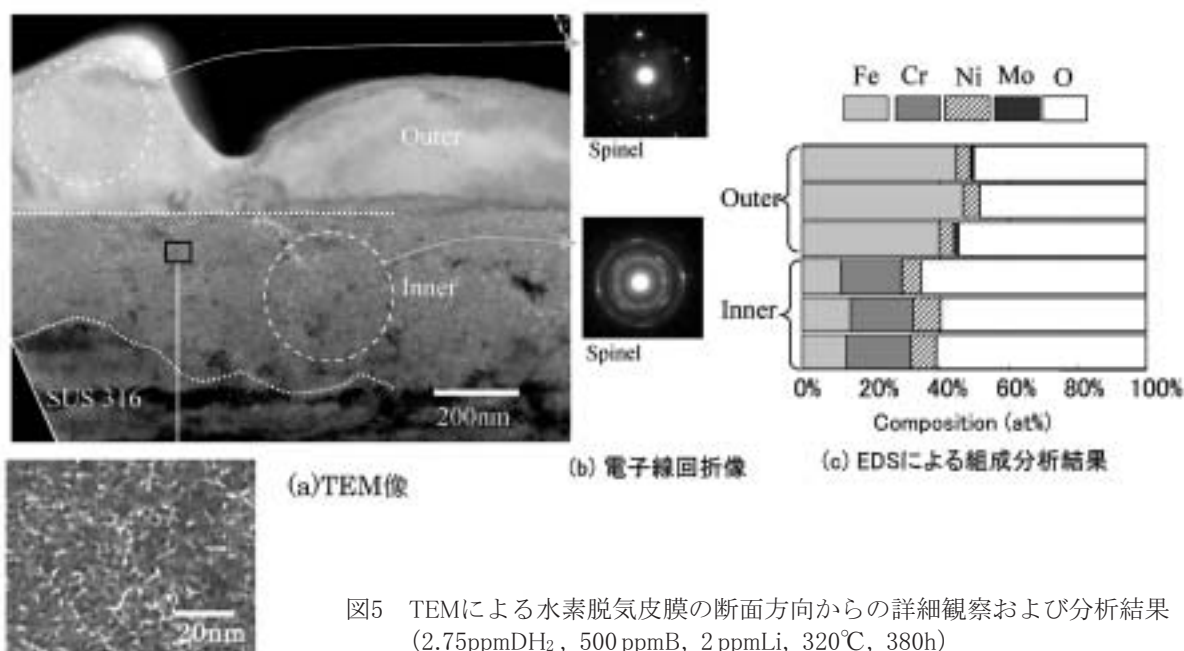


図5 TEMによる水素脱気皮膜の断面方向からの詳細観察および分析結果 (2.75ppmDH₂, 500ppmB, 2ppmLi, 320°C, 380h)

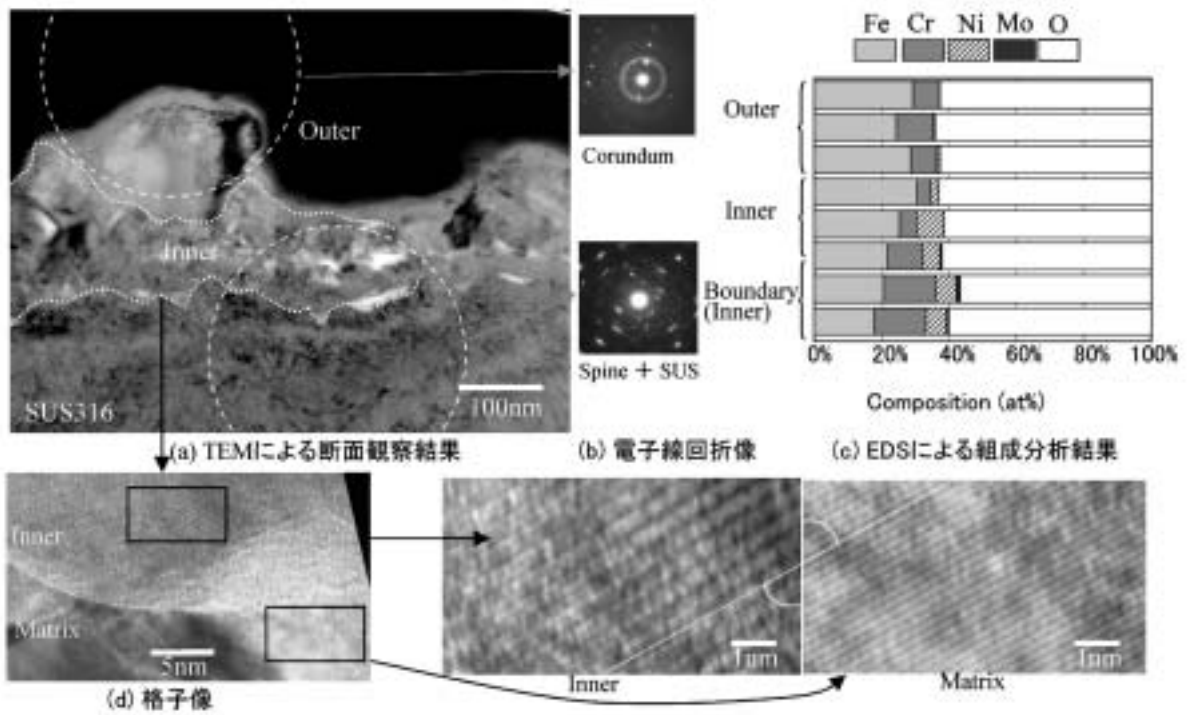


図6 TEMによる溶存酸素環境下におけるSUS316の皮膜分析結果 (8ppmDO₂, 500ppmB, 2ppmLi, 320°C, 380h)

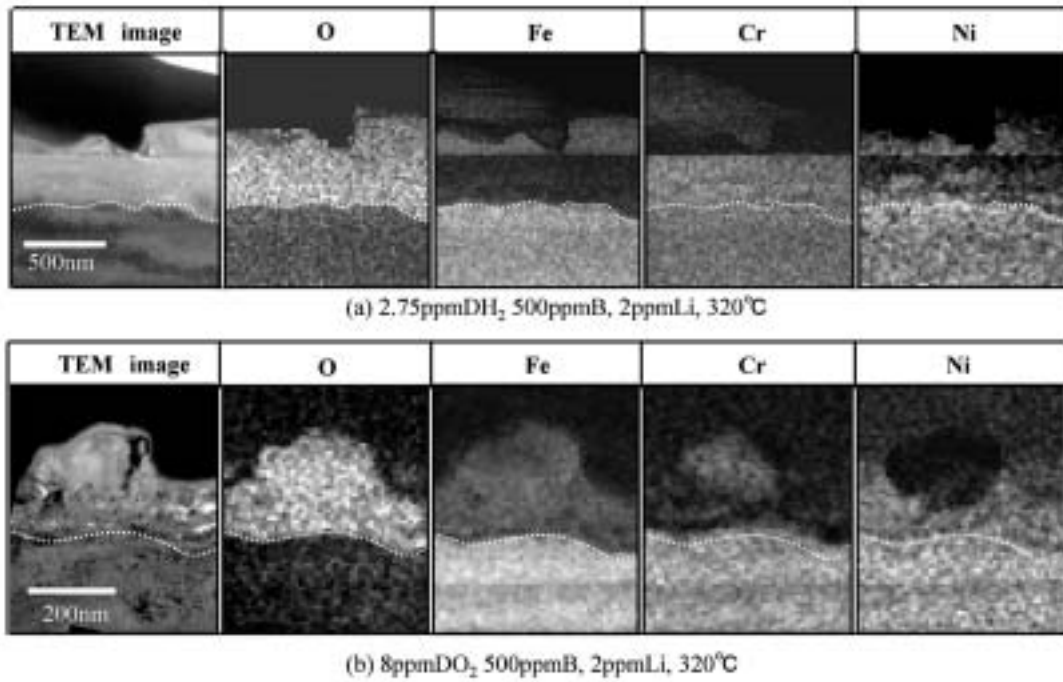


図7 TEM/EDSによる皮膜断面方向の組成マッピング像

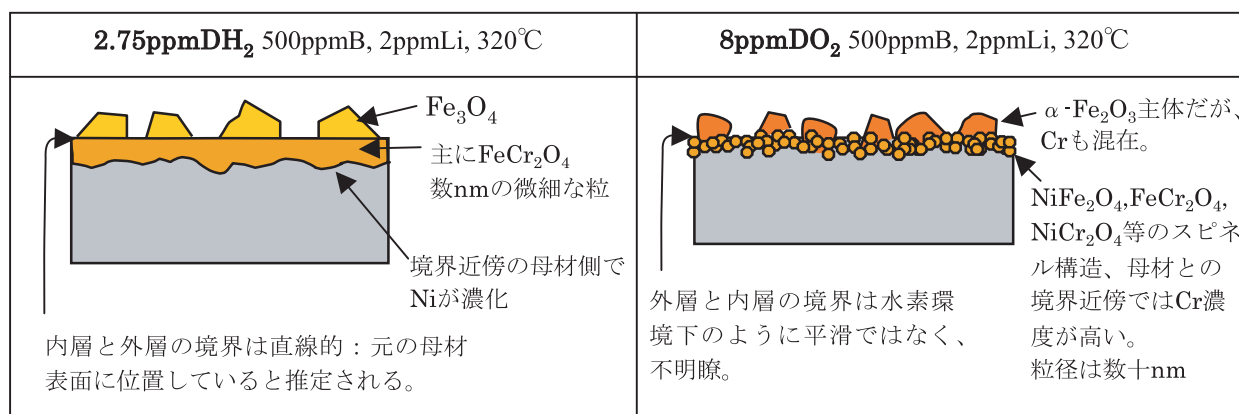


図8 高温水中で生成したステンレス鋼の皮膜断面の模式図

4. 考察

4.1 皮膜構造

種々の分析手法により明らかとなった水素脱気および酸素環境の高温高压水中で生成したSUS316の皮膜の特徴を図8に示す。水素脱気環境下で生成した皮膜はFe₃O₄による外層と、FeCr₂O₄を主体とした内層により構成され、内層と外層の境界は平滑となることが確認された。外層/内層界面が平滑な状態を維持している事は、この領域が元の母材表面であることを示しており、皮膜は外層へのFeイオンの拡散と内層への酸素の拡散により成長していると考えられる。更にEDSによる断面方向からの元素マップ像では、Cr量が母材から内層にかけて変化していない事が明らかとなり、腐食が進行してもCrは殆ど拡散により移動しないことが確認された。また、電子線回折とTEMによる拡大観察の結果から、外層は大きな結晶粒を構成するが、内層は数nmの微細な粒で構成され、外層/内層の界面近傍においてはNiが外層側に多く存在することが確認された。これらの特徴は酸化物の安定性および酸化物中の拡散速度により説明され⁽²²⁾、内層側でCrが安定なスピネル構造を形成することで物質拡散を抑制し、皮膜の耐食性に寄与していると考えられる。類似の内層・外層によって構成されるステンレス鋼の皮膜は水蒸気酸化でも確認されており、マーカー法による実験結果から外層/内層の界面が元の金属表面に位置することが報告されている⁽²⁶⁾。

一方、酸素環境下で生成した皮膜は外層がFeとCrにより構成されたコランダム構造の酸化物であり、内層は母材組成と比較的近い金属組成比を有するスピネル構造の酸化物であることが分かった。内層の

粒径は水素脱気環境下と比較して粗く、水素脱気環境の様に緻密な構造ではなかった。また、酸化物と金属の界面近傍における格子像から、母材界面に成長した酸化物はエピタキシャルに成長しており、その領域では他の内層よりCr濃度が増加していることが確認された。そのため、酸素環境下における皮膜は酸化物全体ではなく、界面に生成した極薄い安定な層の効果が大きいと推察される。

材料中Cr濃度に対する皮膜厚さの挙動に関しても水素脱気と酸素環境の差が認められた。水素脱気環境では耐食性が乏しい低Cr材で皮膜が厚く成長する傾向が得られた。これは低Cr材では内層皮膜の耐食性が乏しいために、厚く成長することで拡散障壁としての機能を果たし、腐食が進行しても元の金属表面を維持するために厚く成長したと考えられる。一方、酸素環境の皮膜厚さにはCr濃度依存性が認められなかった。酸素環境では水素脱気環境と異なり元の材料表面を維持することなく溶出が起るため、Cr濃度が低く耐食性に劣る材料でも、皮膜厚さと耐食性の間に相関が生じず、低Cr材でも皮膜が厚く成長しなかったと考えられる。

水素脱気環境と酸素環境の皮膜構造の違いは、生成物の熱力学的な安定性によって説明される。図9は熱力学計算コード(HSC-Chemistry)により算出したFe, Cr, Ni-H₂O系の電位-pH図と試験環境における試験片の電位である⁽²⁷⁾。酸素環境下におけるステンレス鋼の表面はα-Fe₂O₃が安定な領域であり、水素脱気環境下ではFe₃O₄が安定に生成することが分かる。この傾向は今回の分析結果と合致しており、観察結果が熱力学的にも矛盾しない事が分かる。また、酸素環境下の皮膜において内層側がコランダム構造のα-Fe₂O₃ではなくスピネル構造の酸化物であることは、皮膜内に電位勾配が存在することを示している。

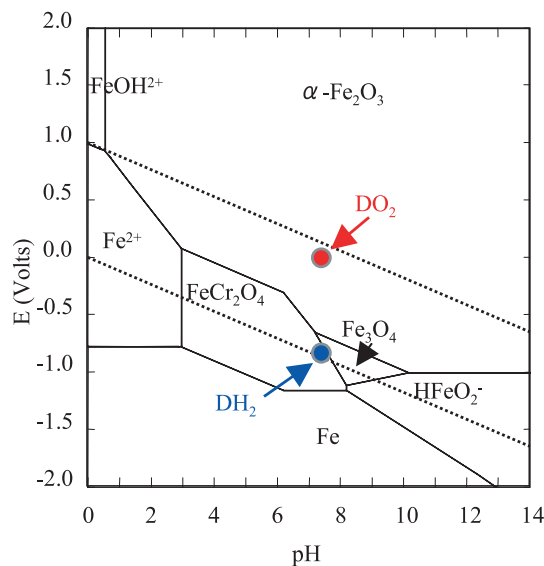


図9 320°Cにおける Fe-Cr-Ni-H₂O系 (Fe基) の電位-pH図

4.2 き裂発生に及ぼす影響

き裂の発生と進展については種々の検討例があるものの、その発生に関しては一般的な SCC 事象を含めても未だ不明な点が多い。しかし概念的には、恒常的にき裂が進展する状態に至るまでの期間を発生ととらえることができる。この「恒常的にき裂が進展する状態」が生じる条件としては、材料表面での不純物の濃縮や、進展に必要な応力集中の発生が考えられる。一般にクレビス部以外の材料表面では不純物の濃縮は生じないため、ここでは腐食による応力集中部の発生に関して考察する。

前節で述べた通り、水素脱気環境と酸素環境下では同じ2層構造を構成するが、明らかに腐食挙動には大きな差が存在する。水素脱気環境下においてCrは元の材料形状を維持したが、酸素環境下では溶出により元の材料形状を維持しないことが確認された。この差により、水素環境下では腐食が進行しても材料表面の形状は酸化物として維持され、逆に酸素環境では腐食により形状が変化することが分かる。き裂発生を材料表面に切り欠き状の応力集中部が生じることと考えた場合、水素脱気環境下では試験片表面の形状が変化しないため、腐食のみの作用では応力集中部が形成されないと推論される。一方、酸素環境において選択溶解が生じる領域が存在した場合、切り欠き状の応力集中部が形成されることが分かる。応力集中部が形成されるもう一つの可能性としては、結晶粒界に沿った内部酸化が挙げられる。た

だし、水素脱気環境におけるき裂先端部の観察では内部酸化は観察されていない⁽²¹⁾。

以上の考察から、実機でSCC発生が確認されている酸素環境下では、材料の溶出によって応力集中部が形成される可能性があり、実機でSCCが報告されていないPWR環境を模擬した条件では、腐食のみで切り欠き状の応力集中部を発生し難いと考えられる。そのため、PWR環境下におけるSCC発生には、施工時の表面仕上げや酸化運転における腐食の影響、皮膜と母材の熱膨張差や何らかの繰り返し応力、または溶接欠陥など、単純な腐食以外の要因が重畳する必要があると考えられる。

5. まとめ

320°Cのホウ酸と水酸化リチウムを含む高温高压水中で形成されたステンレス鋼およびそのCr濃度変化材の皮膜を分析した結果、以下に示す知見を得た。

- (1) 水素脱気環境下の皮膜はFe₃O₄による外層とFeCr₂O₄を主体とした内層により構成され、内層が拡散障壁となることで耐食性を有する。
- (2) 酸素環境下の皮膜はα-Fe₂O₃を主体とした外層と、Cr、Niを含むスピネル酸化物による内層で構成される。内層は数十nm程度以上と大きく、酸化物/母材の界面に形成されたエピタキシャルな層が耐食性に寄与していると推察される。
- (3) 酸素環境の皮膜は水素脱気環境下より薄く、Crに対する挙動も異なる。水素環境の皮膜はCr濃度が高いほど厚くなるが、酸素環境では耐食性の劣ると考えられる低Cr材でも、皮膜厚さは大きく変わらない。
- (4) 酸素環境下では腐食により応力集中部が形成される可能性があるが、水素脱気環境下では元の材料形状を維持するため応力集中部が形成され難いと考えられる。これらの腐食挙動の差がSCC発生の感受性に影響していると考察される。

謝辞

本研究の遂行にあたり関電プラント株式会社の村上 公治、平尾 充司および辻井 克実各氏の全面的な協力を得ました。皆様に心より感謝致します。

文献

- (1) Y. Katayama, M. Tsubota, Y. Saito, "Combination of Cold Work and Heat Treatment on Stress Corrosion Cracking Susceptibility of L-grade Stainless Steel," *Corrosion2003*, Paper No.3665, NACE, (2003).
- (2) P. L. Andresen, M. M. Morra, and W. R. Catlin, "Effect of Yield Strength, Corrosion Potential, Composition and Stress Intensity Factor in SCC of Stainless Steels," *Corrosion2004*, Paper No. 678, NACE,(2004).
- (3) J. M. Cookson, G. S. Was and P. L. Andresen, "Oxide-Induced Initiation of Stress Corrosion Cracking in Irradiated Stainless Steel," *Corrosion*, 54[4], 299, (1998).
- (4) G. C. Rao, D. E. Boyle, R. Phillips, "Metallurgical Investigation of Safety Injection System Pipe Cracking at Sequoyah Unit 2 Pressurized Water Reactor Station," *Proc. Int. Symp. Fontevraud 4*, SFDN, (1998).
- (5) N. Totsuka and Z. Szklarska-Smialowska, "Hydrogen induced IGSCC of Two Unsensitized Austenitic Stainless Steels in High-Temperature Water," *Corrosion*, 44, 124, (1988).
- (6) P. L. Andresen, T. M. Angeliu, W. R. Catlin et al., "Effect of Deformation on SCC of Unsensitized Stainless Steel," *Corrosion2000*, Paper No. 203, NACE, (2000).
- (7) K. Arioka, "Effect of Temperature, Hydrogen and Boric Acid Concentration on IGSCC Susceptibility of Annealed 316 Stainless Steel," *Proc. Fontevraud 5*, Sept. 23-27, (2002).
- (8) K. Arioka, T. Yamada and T. Takumi, "Influence of Boric Acid, Hydrogen Concentration and Grain Boundary Carbide on IGSCC Behaviors of SUS 316 under PWR Primary Water," *Proc. 11th Int. Conf. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems*, Aug. 10-14, (2003).
- (9) T. Shoji, G. Li, J. Kwon, S. Matsushima et al., "Quantification of Yield Strength Effects on IGSCC of Austenitic Stainless Steels in High Temperature Water," *Proc. 11th Int. Conf. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems*, Aug. 10-14, (2003).
- (10) M. L. Castano Marin, M. S. Garcia Redondo, G. D. Velasco et al., "Crack Growth Rate of Hardened Austenitic Stainless Steels in BWR and PWR Environments," *Proc. 11th Int. Conf. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems*, Aug. 10-14, (2003).
- (11) F. Vaillant, T. Couvant, J. M. Boursier et al., "Stress Corrosion Cracking of Cold Worked Austenitic Stainless steels in Laboratory Primary PWR Environment," *Proc. PVP2004*, July. 25-29, San Diego, (2004).
- (12) R. L. Tapping, R. D. Davidson and E. Mcalpine et al., "The Composition and Morphology of Oxide Films Formed on Type 304 Stainless Steel in Lithiated High-Temperature Water," *Corrosion Science*, 26[8], 563, (1986).
- (13) D. H. Lister, R. D. Davidson and E. Mcalpine, "The Mechanism and Kinetics of Corrosion Product Release from Stainless Steel in Lithiated High-Temperature Water," *Corrosion Science*, 27[2], 113, (1987).
- (14) J. Robertson, "The Mechanism of High Temperature Aqueous Corrosion of Steel," *Corrosion Science*, 29[11], 1275, (1989).
- (15) J. Robertson, "The Mechanism of High Temperature Aqueous Corrosion of Stainless Steels," *Corrosion Science*, 32[4], 443, (1991).
- (16) Z. S. Smialowska, Kuo-Chin Chou and Zaizhu Xia, "The Composition and Properties of Oxide Films on Type 304 Stainless Steel on Exposure to Lithiated Water at 100-350°C," *Corrosion Science*, 32[5/6], 609, (1991).
- (17) Y. J. Kim, "Characterization of the Oxide Film Formed on Type 316 Stainless Steel in 288 ° C Water in Cyclic Normal and Hydrogen Water Chemistries," *Corrosion*, 51[11], 849, (1995).
- (18) B. Stelleag, "The Mechanism of Oxide Film

- Formation on Austenitic Stainless Steels in High-Temperature Water,” *Corrosion Science*, 40[2/3], 337, (1998).
- (19) Y. J. Kim, “Analysis of Oxide Film Formed on Type 304 Stainless Steel in 288° C Water Containing Oxygen, Hydrogen, and Hydrogen Peroxide,” *Corrosion*, 55[1], 81, (1999).
- (20) S. E. Ziemniak and M. Hanson, “Corrosion Behavior of 304 Stainless Steel in High Temperature Hydrogenated Water,” *Corrosion Science*, 44, 2209, (2002).
- (21) T. Terachi, K. Fujii, and K. Arioka, “Micro structural Characterization of SCC Crack Tip and Oxide Film for SUS 316 Stainless Steel in Simulated PWR Primary Water at 320°C,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, 42[2], 225-232, (2005)
- (22) T. Terachi, K. Arioka, “Influence of Dissolved Hydrogen, Boric Acid and Cr Concentration on Oxide Film of SUS316 under High-temperature Water,” *Proc. of Conf. on water chemistry of Nuclear Reactor Systems*, San Francisco, October, (2004).
- (23) Y. Nemoto, Y. Miwa, M. Kikuchi, “Development of Analytical Method and Study about Microstructure of Oxide Films on Stainless Steel,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, 39[9], 996-1001, (2002).
- (24) Y. Wada, S. Uchida and K. Ishigure et al., “Effects of Hydrogen Peroxide on Intergranular Stress Corrosion Cracking of Stainless Steel in High Temperature Water, (IV) Effects of Oxide Film on Electrochemical Corrosion Potential,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, 38[3], 183-192, (2001).
- (25) T. Miyazawa, S. Uchida and T. Satoh et al., “Effects of Hydrogen Peroxide on Corrosion of Stainless Steel, (IV) Determination of Oxide Film Properties with Multilateral Surface Analyses,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, 42[2], 233-241, (2005).
- (26) ステンレス協会編, ステンレス鋼便覧, 日刊工業新聞社, 38, (1995).
- (27) 寺地巧, 有岡孝司, “PWR条件でのSUS316の電位に及ぼす酸素, 水素濃度および材料中Cr濃度の影響,” “日本原子力学会2002年春の年会予稿集, N7, (2002).