

高温水環境下における SUS316 の皮膜に及ぼす水化学環境と材料中 Cr 濃度の影響

Influence of Water Chemistry Conditions and Cr Concentration on Oxide Film of SUS316 under High Temperature Water

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

要約 粒界型応力腐食割れ (IGSCC) メカニズムに及ぼす腐食の役割を検討するために、水素を含む高温高圧水環境下で SUS316 およびその Cr 濃度変化させた供試材上に形成する皮膜について、透過型電子顕微鏡 (TEM)、オージェ電子分光装置 (AES) と X 線回折装置 (XRD) により分析を行った。環境の溶存水素濃度とほう酸濃度を变化させた結果、高溶存水素および低ほう酸環境、すなわち Fe_3O_4 の溶解度が高い環境ほど皮膜が厚く成長することが明らかとなった。材料中 Cr 濃度の影響を検討した結果からは、低 Cr 材ほど内層の粒径が大きく、厚い皮膜を構成することがわかった。また、断面方向からの直接観察により、外層と内層の境界は平滑な状態を維持していることが明らかとなった。そのため、元の材料表面は外層と内層の間に位置していると理解され、内層は酸素の内方拡散と Fe の外方拡散、外層は溶解再析出により成長していると考えられる。検討結果から、Cr は内層中で安定なスピネル酸化物を構成することで拡散障壁となり、耐食性に効果を及ぼしていると推定された。

キーワード 皮膜, SUS316, PWR, TEM, 溶存水素濃度, ほう酸濃度, Cr 濃度

Abstract The oxide films on SUS316 formed in hydrogenated high-temperature water have been studied to clarify the role of dissolution on IGSCC. Detailed film analysis was performed using transmission electron microscopy (TEM), Auger electron spectroscopy (AES) and X-ray diffractometer (XRD). Regarding the influence of water chemistry on film behavior, it was concluded that a thicker oxide film was formed under higher dissolved hydrogen and lower boric acid conditions. Comparatively, close correlations were observed between the solubility of Fe_3O_4 and film thickness. Regarding the influence of materials, a lower chromium concentration led to the formation of a thicker oxide film with larger grains in the inner layer compared with alloys with high chromium concentration. The observed film thickness seemed to reflect the dissolution kinetics at the metal surface. TEM observation indicated that an original surface is located at the boundary between the inner and outer layers, because the boundary remains a smooth line. This suggests that the inner layer grows by solid-states diffusion of oxygen and iron, whereas the outer layer grows by precipitation of the metal ions which are released from the inner layer. In this growth mechanism, the chromium in the inner layer might act as a diffusion barrier as it contains stable spinel oxide.

Keywords oxide film, SUS316, PWR, TEM, dissolved hydrogen concentration, boric acid concentration, chromium concentration

1. 緒言

沸騰水型軽水炉 (boiling water reactor, BWR) では、シュラウドや再循環系配管において低炭素ステンレス鋼の粒界型応力腐食割れ (intergranular stress corrosion cracking, IGSCC) が認められており、重要な高経年化問題の一つとして対応が求められている。これに対して加圧水型軽水炉 (pressurized water reactor, PWR) の 1 次系については、ステンレス鋼に関する

実機での SCC 事象が照射誘起応力腐食割れ (irradiated assist stress corrosion cracking, IASCC) や酸素滞留部に限られているため、IGSCC 感受性は小さいと考えられている。一方、近年実験室において、強い冷間加工を加えたステンレス鋼の CERT (constant extension rate tensile) 試験が行われ、溶存水素を含む還元性雰囲気でも、ステンレス鋼が SCC 感受性を示す事が報告されている⁽¹⁻³⁾。この低電位環境における応力腐食割れ (low potential stress corrosion

* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

cracking, LPSCC) については詳細な検討報告例は世界的にもほとんど存在せず、メカニズム論に立脚した事象の解釈が求められている。

有岡ら⁽³⁾の取り組みから、ステンレス鋼のLPSCCは環境中の溶存水素が加速因子となり、ほう酸は抑制因子となることが確認されている。そのため、材料と環境の相互作用はLPSCCの発生と進展に影響を及ぼしていると考えられるが、溶解や腐食の効果については未だ不明な点が多い。この材料と環境の相互作用を解明し腐食現象への理解を深めるには、皮膜のキャラクタリゼーションを行うことが有用であり、これまでも多くの取り組みが行われてきた⁽⁴⁻¹³⁾。その結果、ステンレス鋼の皮膜はFe₃O₄による外層と、FeCr₂O₄を主体とした内層の2層構造を形成することが確認されており、一般に内層が耐食性を有するとした考えが支持されている。

ただし、皮膜の詳細な成長機構に関しては定説が得られておらず、耐食性向上に及ぼすCrの役割も明らかとなっていない。例えばLister⁽⁵⁾らは、環境中の金属イオンが飽和していない場合には外層が成長しないことから、外層は溶解再析出により成長し、内層は固体状の拡散により成長すると考察している。一方Robertson⁽⁶⁾は、皮膜の成長がpH依存性を有することを示し、内層の成長には粒界の欠陥から侵入した水が影響し、その成長速度は酸化物の結晶粒界に沿ったFeの拡散に支配されるとしているが、Listerと異なり外層も金属イオンの拡散により成長すると考察している。また、Ziemniak⁽¹²⁾らは内層が正スピネル、外層が逆スピネルで構成されることに着目し、これらのスピネル構造が混ざり合わないことが内層と外層を分離する役割を果たしていると考察している。このように皮膜の成長機構やCrの役割には定説が得られておらず、溶存水素などの環境の効果も明らかにされていない。SCCメカニズムを解明するには、き裂先端での腐食挙動を解明することが重要であるが、その前段階として皮膜の成長機構を明らかにする必要がある。

そこで本研究では、供試材にSUS316とそのCr濃度変化材を用い、皮膜に及ぼす溶存水素やほう酸による環境の影響と材料中Cr濃度の影響について検討した。皮膜の分析手法としては、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およびX線回折装置(X-ray diffractometer, XRD)とオージェ電子分光装置(Auger electron spectrometry, AES)による詳細分析を行

い、皮膜の成長挙動を明らかにすることを試みた。

2. 実験方法

2.1 供試材と皮膜試料の作成

供試材には、SUS316をベースとしたCr濃度変化材を使用した。表1に試験に用いた材料の化学組成を示す。なお、SUS316はCr16%材を示す。供試材の溶体化処理条件は1000～1150で10分間熱処理後水冷である。

Cr濃度変化材の検討には、PWRの1次系模擬環境下(320, 500ppm B, 2ppm Li, DH 30cc/kg-H₂O)に、380時間保持した短冊状サンプル(20mm × 10mm × 2mm)を使用した。一方、水化学環境の影響に関する評価には、別途実施した冷間加工を加えたCERT試験片の表面から皮膜サンプルを採取した。CERT試験の条件は、溶存水素濃度4条件(1,15,30, 45cc/kg-H₂O)と、ほう酸濃度2条件(500, 2300ppm)であり、個々のCERT試験に要した時間は約500時間である。これらのCERT試験の結果については既に別途報告している⁽³⁾。

表1 供試材の化学組成(wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Cr
5%Cr	0.050	0.54	1.54	0.023	0.001	12.09	2.24	5.12
10%Cr	0.049	0.50	1.50	0.022	0.001	12.10	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	13.20	2.34	16.47
20%Cr	0.044	0.50	1.48	0.008	0.005	13.70	2.24	19.81

2.2 皮膜分析

皮膜の外観観察には走査型電子顕微鏡(scanning electron microscopy, SEM)を用い、皮膜厚さの同定にはAESによる深さ方向分析を行った。AESによる深さ方向分析には2kVのAr⁺によるスパッタリングを用い、酸素濃度が表面から2分の1となる厚さを皮膜厚さと定義した。皮膜の結晶構造同定には、入射角1度のCuのK線によるXRDを用いた。また、詳細な層構造を検討するために、TEMによる断面方向からの直接観察を行った。断面観察用の試料の作成には集束イオンビーム加工装置(focused ion beam, FIB)を用い、皮膜を0.1 μmの薄膜まで加工し、分

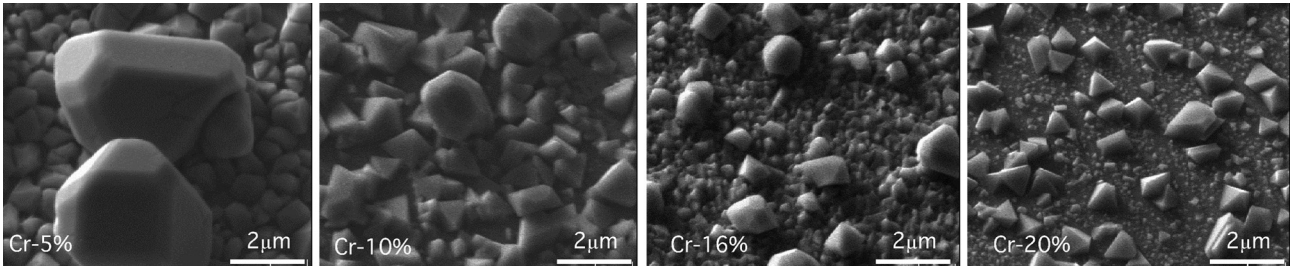


図1 試験片表面のSEM観察結果

析には電子線回折法とエネルギー分散分光法 (energy dispersive spectroscopy, EDS) を併用することで、皮膜の詳細なキャラクターゼーションを行った。TEM 観察は(株)日立製作所製 HF3000 により加速電圧 300kV にて行い、EDS には(株)ノーラン社製 Voyager V4 を使用した。

3. 皮膜の分析結果

3.1 材料中 Cr 濃度の影響

図 1 は試験片表面に生成した皮膜の SEM 観察結果である。試験片表面の殆どの部位は粒状の析出物に覆われており、低 Cr 材ほど析出物の粒径が大きく高密度であることがわかる。一方、20%Cr 材では析出物の存在しない領域もあることが観察された。AES による深さ方向分析から推定した皮膜厚さと、材料中 Cr 濃度の関係を示した図 2 からは、高 Cr 材ほど皮膜が薄くなる傾向が確認された。一般的なステンレス鋼の挙動として、Cr 濃度が 12% を超えると耐食性が著しく改善することが知られている。しかしながら、

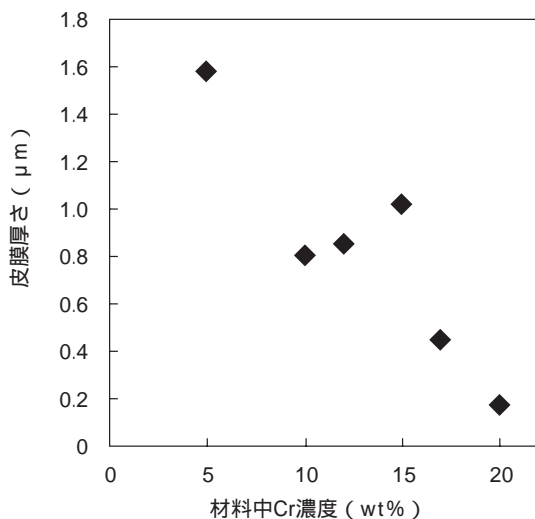


図2 材料中Cr濃度と皮膜厚さの関係
皮膜厚さはArスパッタリングによるAESの深さ方向分析から求めた

図 1 と図 2 は腐食量が Cr 濃度の増加に伴い単調に減少していることを示し、一定の Cr 濃度で極端に耐食性が改善されないことが確認された。

皮膜の結晶構造を解析するために行った薄膜 X 線回折の結果を図 3 に示す。検出されたピークはスピネル構造の酸化物と母材のみであり、溶存酸素を含む高温水中の皮膜分析で報告されている⁽⁹⁾ Fe_2O_3 や Cr_2O_3 のピークは認められなかった。図 3 (b) は Cr 濃度とスピネル構造による回折線ピーク位置の関係を示しており、図中にはスピネル構造の酸化物として想定される Fe_3O_4 , FeCr_2O_4 , NiFe_2O_4 , NiCr_2O_4 の回折線角度を併せて表示した。この図から低 Cr 材では

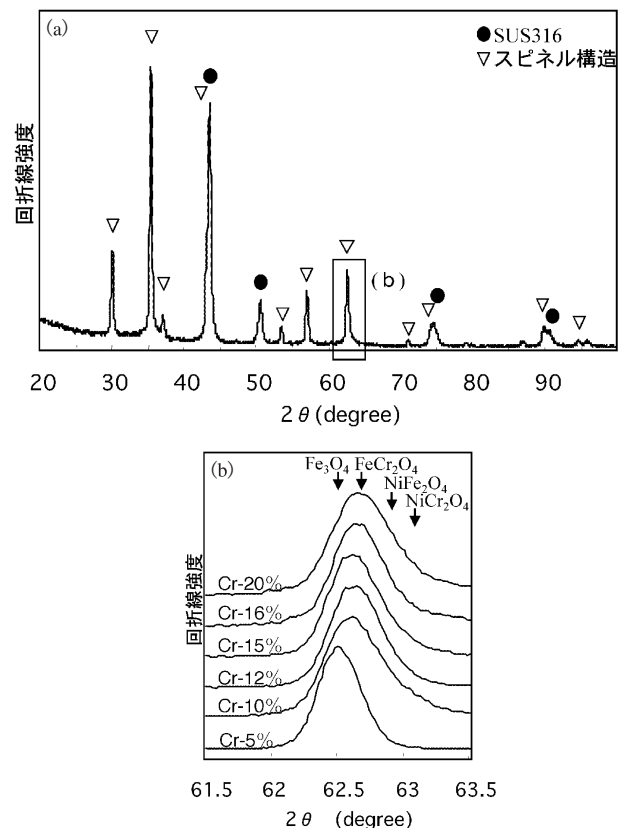


図3 XRDによる皮膜の構造解析結果
(a)は広範囲の2θ角から得られたCr-16%材の回折線、(b)はスピネル構造の(440)ピーク位置とCr濃度の関係を示す。

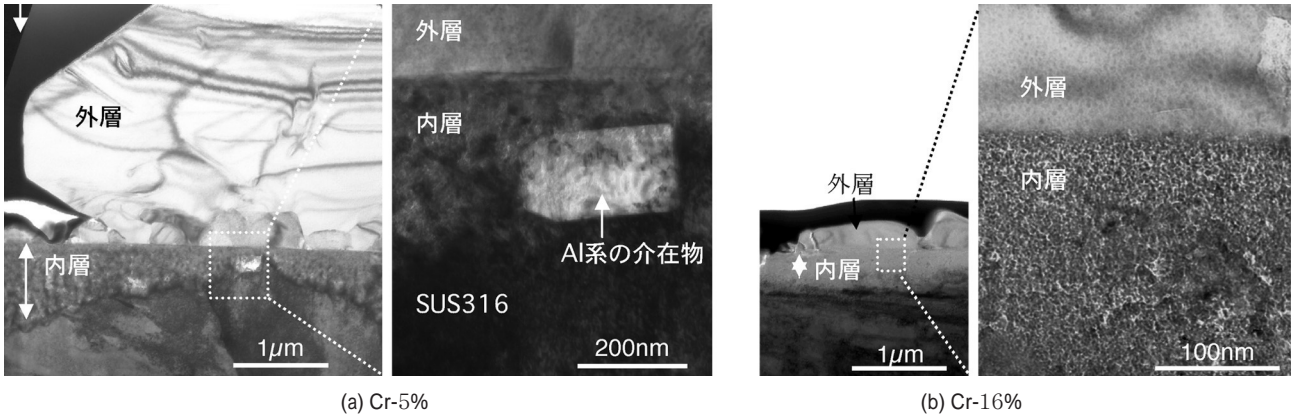


図4 Cr-5%材(a)とCr-16%(b)材表面に生成させた皮膜断面のTEM観察結果

Fe₃O₄側に存在するピークが、材料中Cr濃度の上昇に伴いFeCr₂O₄側にシフトしていることがわかる。

TEMによる断面方向からの直接観察により、Cr5%材と16%材を比較した結果を図4に示す。Cr16%材の分析結果は以前にも報告したとおり⁽¹³⁾、粒状の析出物による外層と、3-10nm程度の微細な粒による内層で構成されていることがわかる。Cr5%材も2層構造により構成されているが、外層、内層共に厚く成長しており、Cr5%材の内層が成長していない部位にはAl系の介在物が認められた。このAl系の介在物は他の分析では確認されなかったため、特異的な存在と考えられるが、この介在物の関与により局所的に内層の成長が抑制されているように見える。なお、何れの観察結果からも内層と母材の境界部には凹凸が認められ、外層と内層の境界部は非常に平滑な状態を維持していることが確認された。

内層の化学組成をEDSにより分析した結果を図5に示す。この図から、低Cr材ほど内層のCr濃度が低く、母材組成と相関があることがわかる。図6は内層の約250nmの面積から得られた制限視野電子線回折像である。いずれの皮膜もスピネル構造からの回折線を示しており、XRDによる分析結果(図3)と整合性がある。ただし、電子線回折の結果からは、高Cr材ではリング状を構成している回折線が、低Cr材ではスポット状に変化することが確認された。リング状の回折線は約250nmの制限視野内に多数の粒が存在することを示しているため、低Cr材ほど内層を構成している結晶粒が大きく成長していることがわかる。

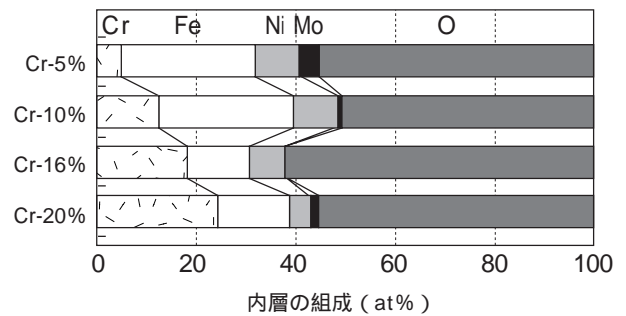


図5 断面方向からのEDS分析から求めた内層の組成と材料中Cr濃度の関係

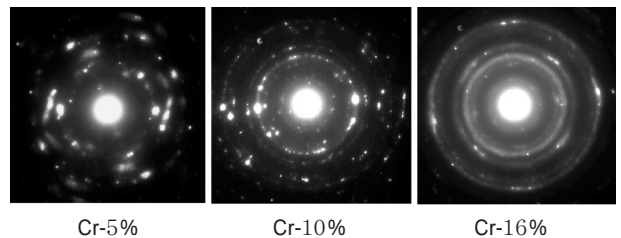


図6 内層の電子線回折像

3.2 環境の影響

図7(a),(b)は溶存水素濃度4条件とほう酸濃度2条件の環境下において、CERT試験片上に生成させた皮膜の薄膜X線回折測定結果である。いずれの分析結果も皮膜はFe₃O₄とFeCr₂O₄を主体に構成していることを示しており、CERT試験によるSCC感受性に差が認められても、皮膜構造は変化しないことが確認された。

AES分析から求めた皮膜厚さと溶存水素濃度の関係を示した図8からは、高溶存水素および低ほう酸環境ほど、皮膜が厚く生成していることが確認された。そのため、水化学環境は皮膜の成長機構に影響を及ぼしていると言える。そこで、皮膜の層構造に変化が及んでいないか確認するために、ほう酸濃度の異

なる2種類の環境で生成させた皮膜のTEM観察を行った。図9は皮膜の断面TEM像であり、EDSによる組成分析結果を併せて示した。両環境で生成した皮膜は、図4に示した短冊サンプルと同様に2層構造で構成されているが、皮膜の割れが多数に認められた。これは、環境の影響評価に用いたサンプルをCERT試験片の応力付加部から採取したことが影響していると推定され、皮膜の割れが試験片に加えられた応力の影響により発生していることがわかる。なお、ほう酸濃度の異なる両皮膜の違いは、皮膜厚さが異なること以外には認められなかったため、皮膜構造は変化していないと推定される。

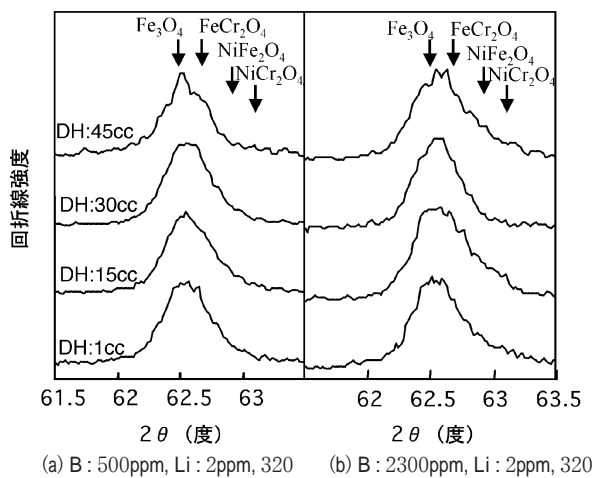


図7 XRDによるSUS316の皮膜の構造解析結果（スピネル構造の（440）ピーク領域）と溶存水素濃度の関係(a)はB:500ppm, (b)はB:2300ppmの環境を示す

4. 考察

4.1 皮膜成長に及ぼすCrの役割

材料中のCr濃度に関する検討から、高Cr材ほど薄い皮膜を形成し（図2）、内層中のCr濃度は母材成分と相関があることが確認された（図5）。そのため、内層に存在するCrが耐食性に影響を及ぼしていると推定される。図10に、分析結果から考察される皮膜の成長機構を、Cr10%材の断面TEM像と共に示す。このサンプルには試験片加工時に生じたと思われる

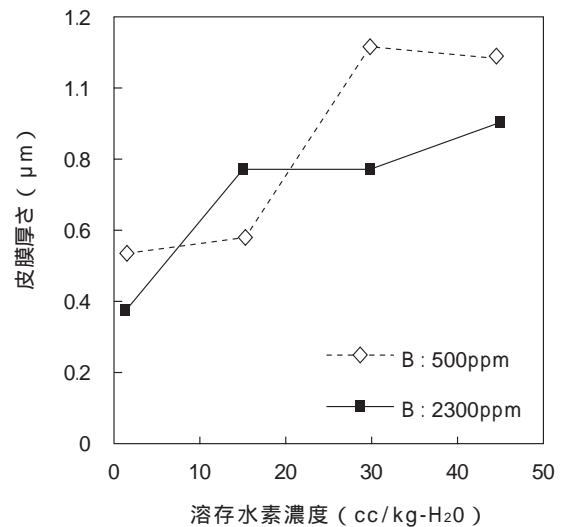
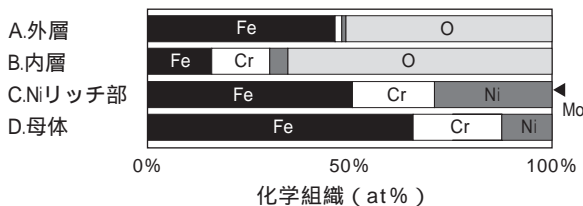
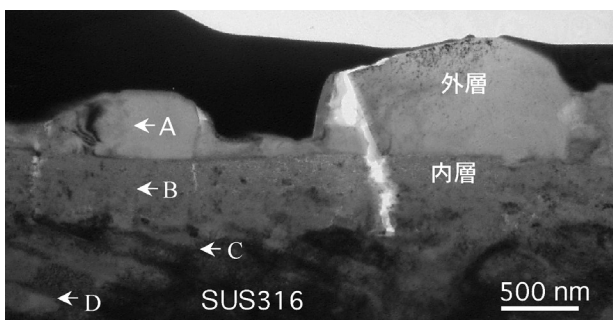
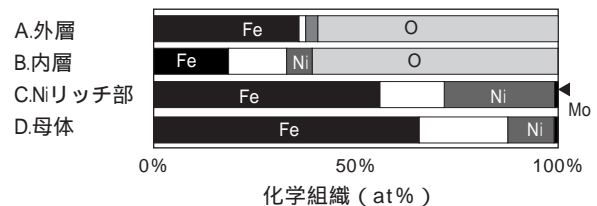
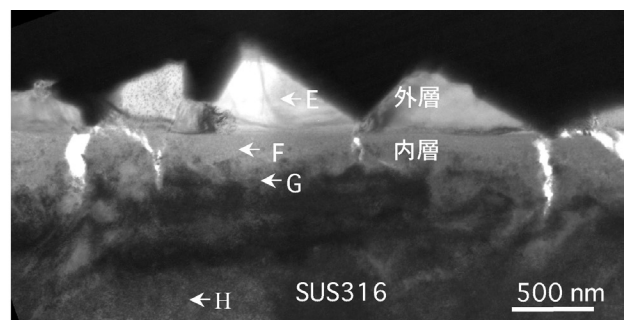


図8 溶存水素濃度とSUS316の皮膜厚さの関係 皮膜厚さはAr⁺スパッタリングによるAESの深さ方向分析から換算した



(a) B : 500ppm, Li : 2ppm, DH30cc/kg-H₂O,320



(b) B : 2300ppm, Li : 2ppm, DH30cc/kg-H₂O,320

図9 異なるほう酸環境下で皮膜処理を行ったSUS316の断面TEM観察結果とEDSによる化学組成分析結果 (a)はB : 500ppm, (b)はB : 2300ppmの環境下で生成した皮膜。图中的アルファベットはEDSの測定部位を示す

皮膜の剥がれが存在するため、母材と内層の境界に凹凸が存在することが明瞭に観察される。一方、対照的に内層と外層の境界は平滑な状態が維持されていることから、元の試験片表面は外層と内層の境界部であると推定される。さらに、内層は酸化により体積が膨張しているにもかかわらず、元の体積を維持しているため、内層は酸素の内方拡散とFeの外方拡散、外層は一度溶出したFeイオンの再析出により成長していると考えられる。

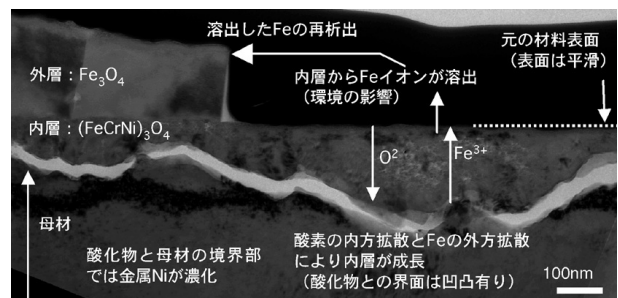
つまり、Crは内層中のFeの拡散速度に影響を及ぼすことで、耐食性に影響を与えていると推定される。本研究で確認された内層の酸化物はスピネル構造であったため、ここではスピネル構造における金属元素の拡散に関して考察する。このCrやFeの酸化物中の拡散速度については、Smithにより検討が行われており⁽¹⁴⁾、CrはFeより2桁遅いことが報告されている。また、理論的にもこの拡散速度の違いは酸化物中のサイト選択性により説明することが可能であり、Allen⁽¹⁵⁾らは理論計算から $Fe^{3+} > Fe^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Cr^{3+}$ の関係を報告している。この拡散速度の違いに関してはRobertsonも考察を行っており、内層でCrリッチな酸化物が観察される理由を、Crの拡散速度が他の合金元素より遅いため、内層に取り残されると説明している。本研究結果はこれらの考察と整合性が取れており、Crは酸化物中に取り残されていると評価できる。

次に、皮膜中でのCrの役割について考察する。内層に確認されたスピネル構造とは、金属元素が正8面体サイト2つと正4面体サイト1つを共有する構造であり、金属元素のサイト選択エネルギーは理論値計算により求められる。表2はAllen⁽¹⁵⁾らにより求められたスピネル構造における金属のサイト選択エネルギーである。表から Cr^{3+} は正8面体サイトを最も好むイオンであり、 Fe^{2+}, Fe^{3+} はサイト選択性が殆ど無いことがわかる。そのため、Crはスピネル構造中で正八面体サイトを占有し、Feの拡散を抑制する効果を発揮すると考えられる。つまり、Cr量が少ない皮膜では、殆どサイト選択性を持たないFeが正8面体サイトと、正4面体サイトを自由に移動することが可能であるために、低Cr材では皮膜中のFeの拡散が容易に起こると考えられる。

制限視野電子線回折の結果では、内層は高Cr材ほど微細な粒を形成し、低Cr材では大きな粒を構成することがわかった。内層の成長は再析出ではないため、酸素の内方拡散により微細粒として発生した結晶が、

低Cr材のみ大きく成長した結果と考えられる。先の考察から、高Cr材の皮膜中では固体状拡散が起こりにくいために結晶の粒成長が進まず、低Cr材では拡散が容易に起こる事で結晶粒が大きく成長したと推定する事が可能である。

皮膜の成長速度が放物線則に従うことから⁽⁷⁾、皮膜成長に対して律速となる事象は内層における物質拡散と推定されるが、この物質拡散のパスとしては、粒界と粒内が存在する。そのため、低Cr材ほど腐食速度が速いことを説明するには、これらの拡散現象について考察する必要がある。粒内の拡散現象とは先に記載したスピネル構造中の金属の拡散を意味するため、低Cr材ほど粒内での拡散が速いことは先に記載したとおりである。一方、粒界での拡散に関しては、低Cr材ほど皮膜中に空隙が生じる必要があるが、TEMによる断面観察からは有意な欠陥は認められなかった。Robertson⁽⁷⁾らは拡散パスを粒界としているが、以上の検討結果に基づくと粒内を拡散パスとして皮膜が成長することも可能と思われる。



試験片加工による剥がれ Cr-10%材 皮膜断面TEM像

図10 PWR1次系模擬環境下における皮膜成長機構

表2 8面体位置と4面体位置のエネルギー差(kJ/mol)⁽¹⁵⁾

イオン種別	Fe^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cr^{3+}
エネルギー差	0	0	17	31	86	158

4.2 皮膜成長に及ぼされる環境効果

観察結果から、環境の効果は皮膜構造には影響を及ぼさず、皮膜厚さのみを変化させることが確認された。Cr濃度に関する検討で示したとおり、本試験環境下における皮膜成長は、皮膜中の拡散現象が律速となることがわかった。そのため、環境が直接影響を及ぼすのは酸化物表面での溶解反応と推定されるため、皮膜からの Fe_3O_4 の溶解について考察する必要がある。そこで、著者の一人(有岡)が熱力学計

算により求めた Fe_3O_4 の溶解度⁽¹⁶⁾ と、皮膜厚さの関係と比較した結果を図 11 に示す。比較の結果、皮膜は Fe_3O_4 の溶解度が高い環境ほど厚く成長する可能性が示唆された。この結果は、還元性雰囲気となる溶存水素濃度が高い環境ほど、皮膜が厚くなる傾向を示している。従ってこの環境における皮膜成長は、金属の酸化過程よりも皮膜の安定性に着目する必要があることがわかる。なお、Berge⁽¹⁷⁾ らは脱気高温高圧水環境下において低合金鋼の腐食と溶存水素濃度の関係について検討しており、溶存水素濃度が高い環境ほど、環境中に放出される Fe の量が増加する事を報告している。この結果は、ステンレス鋼に行った本研究結果と整合性がある。

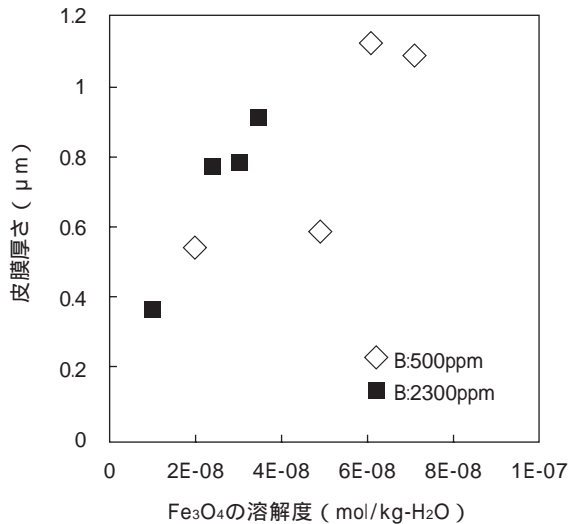


図11 SUS316の皮膜厚さと Fe_3O_4 の溶解度の関係

5. まとめ

水素を含む高温高圧水環境下において、SUS316 およびその Cr 濃度を变化させた供試材表面に生成する皮膜について、TEM, AES, XRD を用いて分析し、腐食に及ぼす Cr 濃度の役割について検討した。また、溶存水素濃度およびほう酸濃度の異なる環境で生成させた皮膜についても同種の分析を行い、高温水中におけるステンレス鋼の腐食機構に関して以下の結論を得た。

- (1) 低 Cr 材ほど皮膜は内層、外層共に厚く成長し、内層中の Cr 濃度は母材成分と相関がある。また、高 Cr 材では内層が 3–10nm 程度の微細粒で構成されているが、低 Cr 材ほど内層の粒が成長する傾向がある。
- (2) 何れの供試材においても、内層と外層の境界は

平滑な状態を維持しているため、この内層と外層の境界が元の試験片表面の位置を示していると推定される。

- (3) 耐食性に効果を及ぼしているのは、内層中の Cr の存在であり、Fe の外方拡散を抑制していると推定される。
- (4) Fe_3O_4 の溶解度が高い環境（高溶存水素濃度及び、低ほう酸濃度）ほど、皮膜が厚く成長するが、環境を変化させても皮膜構造に有意な変化は認められなかった。そのため、溶存水素やほう酸は Fe_3O_4 の溶出を促進させることで、皮膜成長に影響を及ぼしていると推察される。この結論は、還元性雰囲気となる高溶存水素の環境の方が、皮膜が厚く成長することを意味している。
- (5) 以上のことから、皮膜は酸素の内方拡散と Fe の外方拡散により内層が成長し、溶解した Fe が再析出することで外層が成長すると考えられる。

謝辞

この研究は関西電力の委託研究の一環として実施したものである。ここに記して謝意を表します。更に、本研究の遂行にあたり関電興業(株)の村上 公治、辻井 克実 および平尾 充司 各氏の全面的な協力を得ました。また、(株)原子力安全システム研究所の山田 卓陽 博士および藤井 克彦 博士からは分析に関する技術指導を承りました。皆様に心より感謝致します。

文献

- (1) N. Totsuka and Z. Szklarska-Smialowska, "Hydrogen induced IGSCC of Two Unsensitized Austenitic Stainless Steels in High-Temperature Water," Corrosion, 44, 124 (1988).
- (2) 有岡孝司, 「SUS316 の高温水中での IGSCC 感受性に及ぼす水素およびほう酸濃度の影響」, 第 49 回材料と環境討論会, p.321, (2002).
- (3) 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).
- (4) R. L. Tapping, R. D. Davidson, 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).
- (5) 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).
- (6) J. Robertson, "The Mechanism of High Temperature Aqueous Corrosion of Steel," *Corrosion Science*, 29[11], 1275, (1989).
- (7) J. Robertson, "The Mechanism of High Temperature Aqueous Corrosion of Stainless Steels," *Corrosion Science*, 32[4], 443, (1991).
- (8) 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," *Corrosion Science*, 32[5/6], 609, (1991).
- (9) 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).
- (10) B. Stelleag, "The Mechanism of Oxide Film Formation on Austenitic Stainless Steels in High-Temperature Water," *Corrosion Science*, 40[2/3], 337, (1998).
- (11) 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).
- (12) S. E. Ziemniak and M. Hanson, "Corrosion Behavior of 304 Stainless Steel in High Temperature Hydrogenated Water," *Corrosion Science*, 44, 2209, (2002).
- (13) T. Terachi, K. Fujii, K. Arioka, "High-resolution Characterization of IGSCC Crack Tips and Oxide Films on SUS316 under Simulated PWR Primary Water," *Proc. of symposium on water chemistry and corrosion in nuclear power plants in Asia 2003*, 295, (2003)
- (14) A. F. Smith, "The Tracer Diffusion of Transition Metals in Duplex Grown on a T316 Stainless Steel," *Corrosion Science*, 21[7], 517, (1981).
- (15) G. C. Allen, J. M. Dyke, S. J. Harris et al., "A Surface Study of the Oxidation of Type 304L Stainless Steel at 600 K in Air," *Oxidation of Metals*, 29[5], 391, (1988).
- (16) 有岡孝司, 「PWR1 次系環境での非鋭敏化 SUS316 の粒界型応力腐食割れ感受性に及ぼす温度, 水素濃度およびほう酸濃度の影響」, *INSS Journal*, Vol.9, P116, (2002).
- (17) P. Berge, C. Ribon, P. S. Paul, "Effect of Hydrogen on the Corrosion of Steels in High Temperature Water," *Corrosion*, 33[5], 173, (1997).