

600合金の応力腐食割れき裂先端部および表面酸化膜の ミクロ組織観察と分析

Characterization of SCC Crack Tips and Surface Oxide Layers in Alloy 600

藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii)* 福谷 耕司 (Koji Fukuya)*

要約 加圧水型原子炉 (PWR) 1次冷却材中における600合金の応力腐食割れ (SCC) のメカニズムを解明するために, SCCき裂先端部および表面酸化膜を直接ミクロ組織観察した. 集束イオンビーム加工装置 (FIB) を用いて, ミクロ組織を損なうことなくき裂先端部および表面酸化膜を透過電子顕微鏡 (TEM) 用薄膜試料に加工して, き裂先端部をTEMで観察した結果, 溶存水素濃度によらずき裂先端ならびに先端より先の結晶粒界にはCrリッチ酸化物と金属Niの相が存在することを確認した. また, 表面酸化膜の内層もCrリッチ酸化物と金属Niから形成されていたことから, き裂先端が表面と同一の酸化機構であり, Crの選択酸化を伴う内部酸化が生じていることが推測された.

キーワード SCC, き裂先端, 表面酸化膜, TEM, FIB, 600合金

Abstract In order to investigate the mechanism of primary water stress corrosion cracking (SCC), direct observation of microstructures of SCC crack tips and surface oxide layers in alloy 600 were carried out. A focused-ion beam (FIB) micro-processing technique was applied to prepare electron transparent foils including the crack tip and the surface oxide layer without any damage to those microstructures. Transmission electron microscopy and analysis were used to characterize the crack tips and surface oxide layers. Cr-rich oxides and a metal-Ni phase were identified in the crack tips and grain boundaries ahead of the crack tips independent of dissolved hydrogen concentrations. From the fact that the Cr-rich oxides and metal-Ni phase were observed in the inner surface oxide layer, the same oxidation mechanism as the surface is proposed for the crack tip region and internal oxidation accompanying selective Cr oxidation is suggested as the mechanism.

Keywords SCC, crack tip, surface oxide layer, TEM, FIB, alloy 600

1. 緒言

加圧水型原子炉 (PWR) 1次冷却材中における応力腐食割れ (SCC) は, 重要な経年劣化事象の一つである. このSCCの発生と進展に対して, 材料や環境を変えたSCC感受性やき裂進展速度の評価といった非常に多くの研究から, 幾つかのメカニズムが提案されてきたが^{(1)~(5)}, 未だ定説は得られていない. このため, 感受性評価といったマクロな方法のみならず, 近年, き裂先端部の直接観察といったミクロな方法が注目されてきている. 著者らは, 前号⁽⁶⁾において, 温度360℃のPWR 1次系模擬環境 (500ppmB + 2 ppmLi, 水素濃度30ccH₂/kg) で定荷重SCC試験 (荷重340MPa) により, MA600合金に発生したSCCき裂の先端の直接観察結果を報告した. SCC試験は

Ni/NiOの熱力学的安定条件においてNiO安定側で行ったが, き裂先端はCrリッチな酸化物と金属Ni相からなっており, この組織は先にThomasら⁽⁷⁾により初めて報告されたNi安定側でのSCCき裂の先端部の酸化組織と類似していた. しかし, き裂先端の直接評価は取り組み始められたばかりであり, SCCメカニズムを究明するためには, き裂先端部の材料挙動に関するより多くの精度のよいデータが必要である.

一方, 600合金のSCC現象が材料表面に形成される酸化膜の性状と密接に関係することが, オージェ電子分光分析 (AES), X線光電子分光分析 (XPS), 二次イオン質量分析 (SIMS), グロー放電発光分光分析 (GDOS) 等の様々な表面分析手法を用いて決定された酸化膜の構造と割れの発生および進展挙動を対比することにより示されており, 表面酸化膜について

* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

は2層もしくは3層とする構造やNiOやFe-Cr-Niスピネル等の様々な組織が報告されている^{(8)~(12)}。とはいえ、上述の表面分析手法により得られるデータは表面酸化膜の組織および組成を反映したものではあるが、表面酸化膜を構成する酸化物の大きさや3次元的な深さ方向の組織変化といった表面酸化膜の構造に関する情報を直接得ることは難しいために、表面酸化膜の断面構造ならびに微細組織については、定性的にしか理解されておらず、PWSCCのメカニズムとの関連は明確に示されていない。

本研究では、600合金のSCCき裂先端部のマイクロ組織に対する水素濃度の影響をこれまでに報告した水素濃度30cc (NiO安定条件下)での組織と比較して調べるために、水素濃度45cc (Ni/NiO安定境界条件下)で発生したき裂先端部の組織観察を実施した。き裂先端部の組織は、集束イオン加工装置 (FIB) によりき裂先端部を薄膜へ加工した後に電界放射型走査透過電子顕微鏡 (FEG-STEM) で直接マイクロ観察するとともに、エネルギー分散型X線分析法 (EDS) を用いて化学組成分析を行った。また、材料表面の断面マイクロ観察・化学組成分析を行い、表面酸化膜の構造および割れの発生していない結晶粒界の酸化挙動を直接評価して、き裂先端部との酸化機構の関係を調べた。

2. 方法

2.1 試料へのSCCき裂の導入

供試材には、ミルアニール処理 (980℃, 45min) を施した炭素含有量0.03%の600合金を用いた。化学組成を表1に示す。

表1 試料の化学組成 (wt.%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
0.030	0.35	0.36	0.009	0.001	74.85	16.16	8.64

温度360℃のPWR 1次冷却材模擬環境 (500ppmB + 2 ppmLi, 水素濃度45cc) 中で定荷重SCC試験 (負荷応力530MPa) を1,700時間行い、SCCき裂を試料に導入した。試験片形状を図1に示す。図2に試験片の平行部を走査電子顕微鏡 (SEM) で観察した一例を示す。多数のき裂の発生が確認されるとともに、直径5 μ m以下の粒子により接液面が覆われている様子

が観察された。また、脱粒等の局部腐食は観察されなかった。

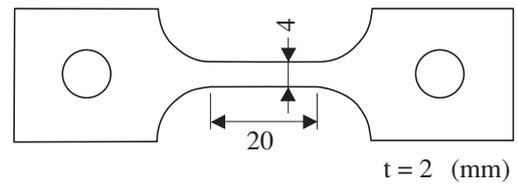


図1 試験片の形状

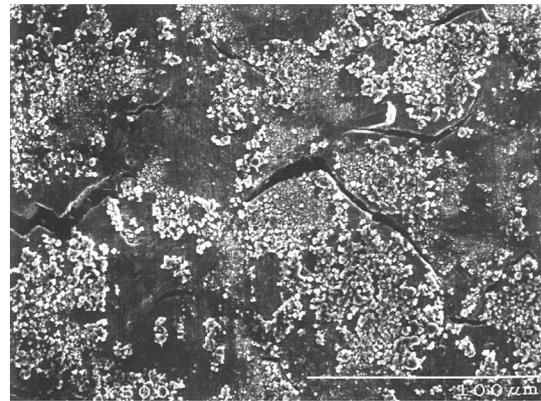


図2 SCC試験後の試料表面のSEM像

2.2 き裂先端部の組織観察

同一の試験片から深さが10 μ m前後のき裂を4個選択して、先端部のマイクロ組織観察を行った。き裂先端部の薄膜化ならびに観察方法は以下の通りである。試験片平行部からき裂を傷つけないよう注意深く低速ダイヤモンドカッターを用いて試料片 (2 mm \times 1 mm \times 0.3mm) を切り出した後、切断した面を機械研磨して厚さ15 μ m程度まで試料片を薄くした。

次に、FIB加工装置 (日立製作所製FB-2000A) を用いて、き裂先端部の領域をTEM観察・分析用の薄膜試料に加工した。FIB加工手順は先の報告⁽⁶⁾の通りである。

き裂先端部の組織観察には、加速電圧300kVのFEG-STEM (日立製作所製HF-3000) を用いた。微小領域の元素分析は、直径1 nmに絞った電子線を用いて付設のエネルギー分散型X線分析器 (EDS: NORAN Instruments, Inc., Model 458A-3 SUT) で行った。また、微小領域の結晶構造は、直径20nmのビームを用いたマイクロビーム回折により評価した。

2.3 表面の断面組織観察

き裂先端部の組織観察と同様に，試験片平行部から表面酸化膜を傷つけないよう試料片（2 mm×1 mm×0.3mm）を切り出した後，機械研磨により約15 μm まで薄くした。

次に，FIB加工装置を用いて断面方向に酸化膜ならびに割れの発生していない結晶粒界を含む表面近傍を薄膜に加工した．FIB加工手順は先の報告⁽⁶⁾の通りである．ただし，FIB加工を開始する前に，イオンビームから試料表面を保護するとともに，元々の最外面を示すマーカーとなるように，タングステンを約1 μm の厚さで表面に蒸着した。

7個の試料を作製して断面マイクロ組織観察を行った．組織観察および評価法には，き裂先端の場合と同様な方法を用いた。

3. 結果

3.1 き裂先端部の組織

き裂先端部の低倍率TEM明視野像を， $g = [200]$ で撮影した同一視野の暗視野像とともに図3に示す．応力の方向およびFIBの加工方向を図3(a)中に示した．このき裂は応力方向に対して約45°の方向に進展している．図3(a)中で矢印を付けた部位が開口したき裂の先端である．図3(b)の暗視野像において，右側の結晶粒が $g = [200]$ を満たす．開口したき裂の側面に沿って，矢印で示したき裂の先端までほぼ均一なコントラストが観察された．一方，き裂先端部では約400nmにわたりコントラストが一旦消失し，これより先では再び均一なコントラストが観察された．このき裂先端のコントラストが消失した領域に歪の存在が示唆される。

アンダーフォーカス条件で観察したき裂先端のTEM像を図4に示す．先端より先の結晶粒界に沿って，結晶粒に比べて透過電子の量が多いことを示す白いコントラストが観察された．この領域が微細な粒の集合組織であることが示唆される．また，き裂の開口部の先端では粒径30nm前後の粒の集積が観察された．EDSによる点分析の結果，これらの粒がCrリッチな酸化物であることが確認された。

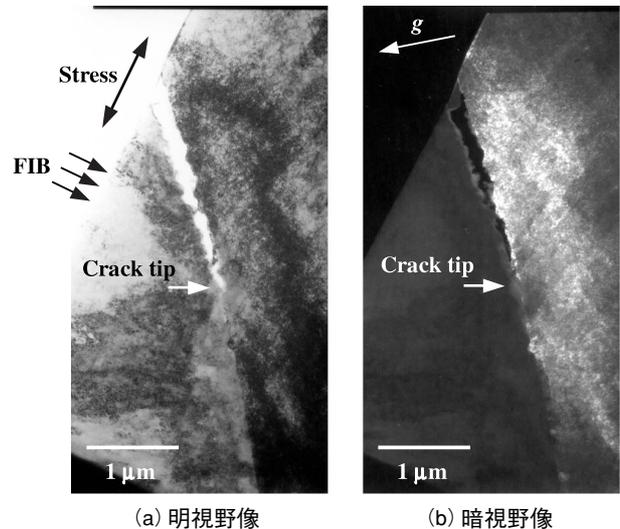


図3 き裂先端の低倍率TEM像
(a)明視野像と (b)同一視野の暗視野像 $g = [200]$

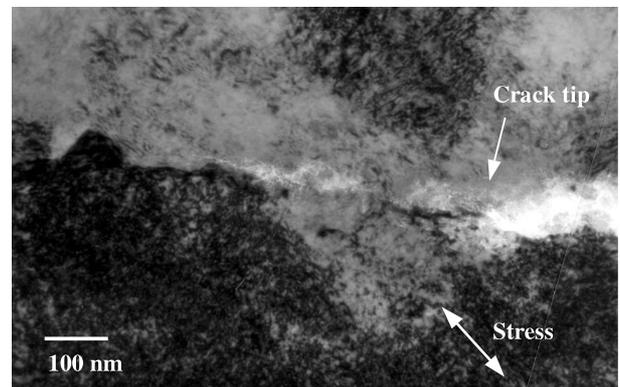


図4 き裂先端のデフォーカスTEM像

図5に代表的なEDSの点分析および線分析，マイクロビーム回折の位置を示す．図6に各EDS点分析で得られたスペクトルを示す．き裂先端より先の結晶粒界（P1）でCrの濃化と酸素の存在が認められた．図7にP1より得られたマイクロビーム回折パターンを示す．スピネル構造とコランダム構造からの回折スポットが認められた．組成分析結果と合わせて，Crリッチな酸化物（ Cr_2O_3 や $(\text{Cr,Fe})_3\text{O}_4$ ）の存在が確認された．しかし，200nm前方のP2においてはCrの濃化および酸素は検出されず，その組成は母相の600合金と一致していた．き裂先端より先の結晶粒界に沿った酸化はこのき裂においては約400nmに限定されており，他のき裂においても μm オーダーの結晶粒界に沿った酸化の進行は認められなかった。

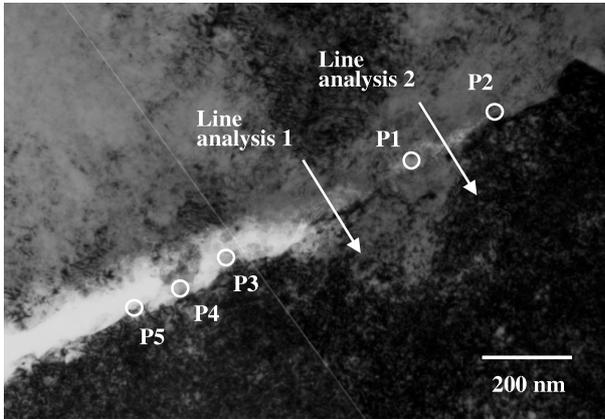


図5 EDSによる点・線分析位置とマイクロビーム回折位置

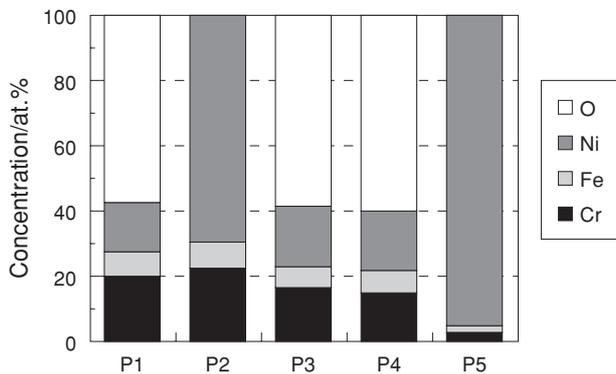


図6 EDSによる点分析の結果

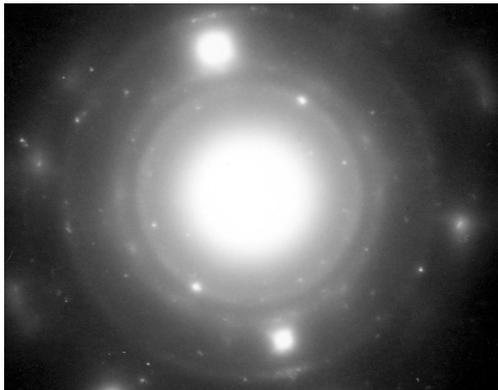


図7 P1からのマイクロビーム回折パターン

図8に結晶粒界を通り垂直方向にEDSで線分析した結果を示す。結晶粒界は局所的にCrの濃縮した領域とNiの濃縮した領域に分かれており、Crが濃縮した領域でのみOが高濃度に検出された。一方、Niが濃縮した領域ではOは検出されずCr、Feの濃度もともに減少した。EDSの組成分析とマイクロビーム回折の結果、金属Niの相が形成していることが分かった。また、き裂先端の結晶粒界は幅約80nmで酸化してお

り、 Cr_2O_3 および $(\text{Cr,Fe})_3\text{O}_4$ のCrリッチな酸化物と金属Niの相が共存する組織であることが分かった。

一方、開口したき裂の側面ではCrの濃化と酸素の存在を示すスペクトル(P3, P4)とNiの濃化を示すスペクトル(P5)が得られた。組成分析ならびにマイクロビーム回折から、Crリッチな酸化物(Cr_2O_3 や $(\text{Cr,Fe})_3\text{O}_4$)と金属Niが接液部に存在することが分かった。

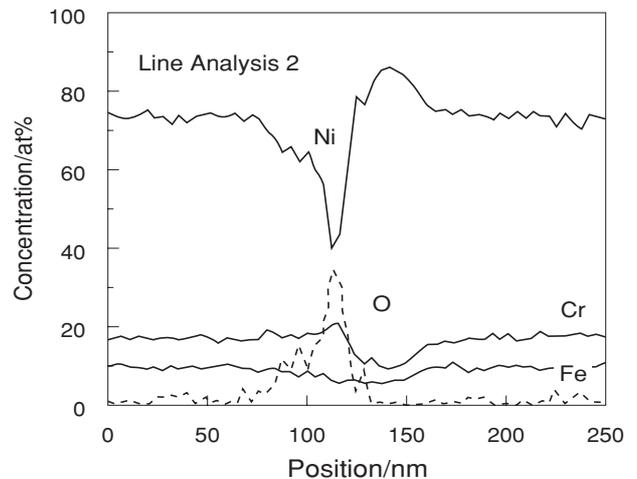
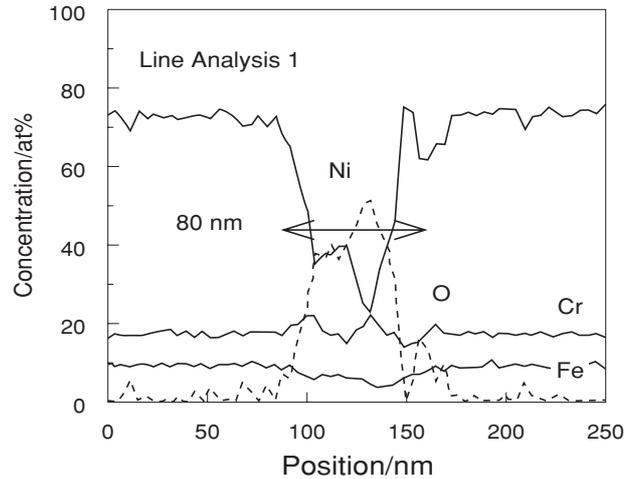


図8 EDSによる線分析の結果

3.2 材料表面の断面組織

3.2.1 表面酸化膜

表面に生成した粒子を含むように薄膜化した表面酸化膜をTEM観察した一例を図9に示す。粒子は多面体構造をしており、転位等の欠陥をほとんど含まない組織であった。粒子内のSAで示した制限視野か

ら得た制限視野回折図形 (SADP) も図中に示した。粒子はスピネル構造を有することが分かった。また、生成した粒子と母相の間に微細な多結晶構造を持つ層が観察された。

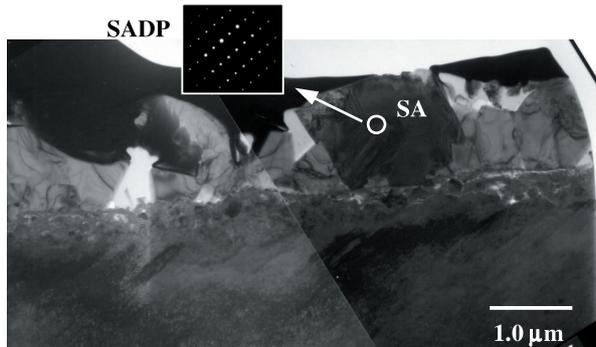


図9 表面酸化膜の断面TEM像

図10に、EDSを用いた特性X線測定による表面酸化膜の元素マッピング像を、同一視野のSTEM暗視野像とともに示す。Fe、CrおよびNiの分布の測定結果

から、表面酸化膜は2層構造の酸化膜であることが確認された。外層酸化膜を形成する粒状の酸化物はFe酸化物であった。また、内層酸化膜は、局所的にCr濃度が高い領域とNi濃度が高い領域に分かれており、Cr濃度が高い領域のみで酸素が検出された。また、内層酸化膜の最も外側ではCr酸化物の形成が認められた。

組成分析ならびにマイクロビーム回折から、Fe酸化物はスピネル構造を有する NiFe_2O_4 であることが分かった。一方、内層酸化膜でCr濃度が高い領域およびNi濃度の高い領域はそれぞれCrリッチな酸化物(Cr_2O_3 , $(\text{Cr,Fe})_3\text{O}_4$)および金属Niの相であり、内層酸化膜は両相が共存する多結晶構造であった。Crリッチな酸化物は直径50~100nmの粒状で内層酸化膜内に均一に分布しており、その間に金属Niの相が存在した。また、酸素の分布から、内層酸化膜の厚さは約300nmであると直接評価された。

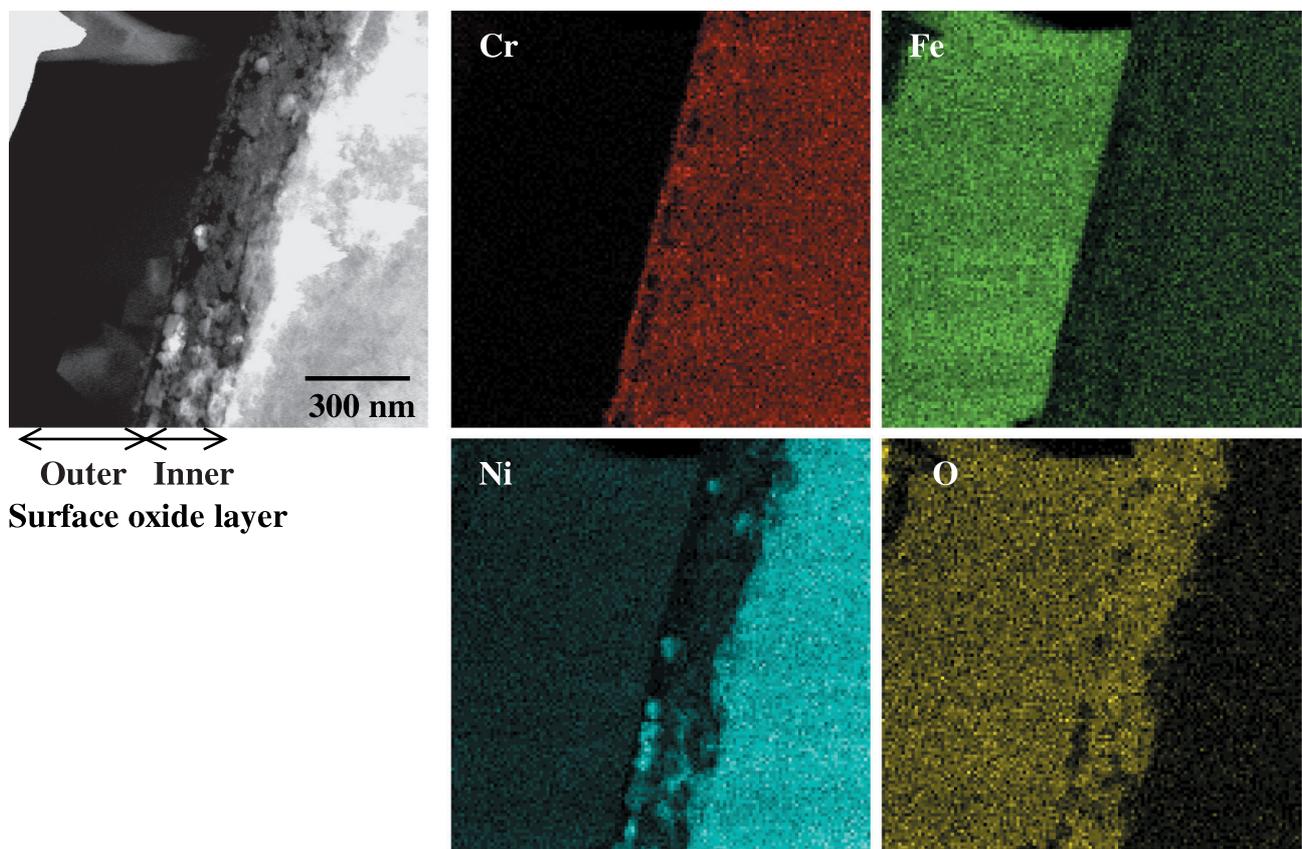


図10 表面酸化膜のSTEM暗視野像と元素マッピング像

3.2.2 表面近傍の結晶粒界

図11に、表面および割れの発生していない結晶粒界を含むように薄膜化した試料をTEM観察した像とともに、同一視野におけるEDSを用いた特性X線測定による酸素のマッピング像を示す。表面から割れの発生していない結晶粒界に沿った酸素の存在が認められた。また、コランダムおよびスピネル構造を示すマイクロビーム回折パターンが、酸素が存在した結晶粒界から得られたことから、酸化物を形成していることが確認された。割れの発生していない結晶粒界に沿って表面酸化膜の厚さに比べより深くまで酸化が進行していることが確認された。しかし、その先端領域では酸化物を示す回折パターンは観察されない。このことから、先端では酸化反応でなく、酸素の拡散が生じていることが示唆される。観察された割れの発生していない結晶粒界に沿った酸素の侵入深さは結晶粒界に依存しており、最大で約4 μm であった。

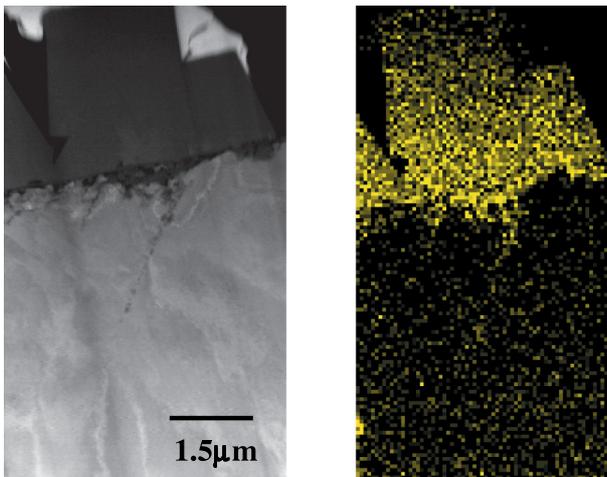


図11 結晶粒界を含む表面の断面TEM像と酸素のマッピング像

4. 考察

4.1 き裂先端部の酸化挙動

本研究により、水素濃度45ccでNi/NiO安定境界条件で600合金に発生したSCCき裂の先端ならびに先端より先の結晶粒界に沿ってCrリッチな酸化物と金属Niの相が約400nmではあるが形成していることが明らかとなった。PWR 1次系模擬環境中で600合金に発生したSCCき裂の先端のミクロ組織は、これまで

Thomasら⁽⁷⁾と著者ら⁽⁶⁾により報告されている。Thomasら⁽⁷⁾はNi/NiO境界のNi安定側条件で発生したき裂の組織観察を行い、き裂先端組織はCrリッチ酸化物およびスポンジNi相であること、き裂の先方の結晶粒界に沿った酸化の進行はみられないことを報告している。一方、著者ら⁽⁶⁾は水素濃度30ccでNi/NiO境界のNiO安定側条件で発生したき裂の組織観察を行い、き裂先端がCrリッチ酸化物および金属Ni相の共存組織であること、き裂の先方の結晶粒界に沿った数 μm の酸化の進行が確認され酸化された結晶粒界はCrリッチ酸化物と金属Ni相からなることを報告している。本研究の水素濃度45ccでNi/NiO安定境界条件で観察されたき裂先端の組織は両者と類似したものであった。このことはPWR 1次系環境では水中の水素濃度やNi/NiOの平衡状態と関係なくき裂先端で酸化が進行する可能性を示唆すると考えられる。

Crリッチな酸化物と金属Ni相からなるき裂先端部および結晶粒界の組織は、酸素が結晶粒界に沿って侵入し、酸化物ポテンシャルが低いCrがまず酸化物を形成して酸化しにくいNiがはきだされるように集まり形成したと考えられる。Ni-Cr合金においては粒界に沿ったCrの酸化が観察され選択内部酸化が報告されている⁽¹³⁾。また、結晶粒界での酸素の速い拡散機構として、酸化に伴い形成される空孔の導入が考えられる。

著者らの先の報告⁽⁶⁾ではNiO安定条件で発生したき裂の内壁に再析出により生成した粒状NiOが観察されている。本研究では開口したき裂の内壁の水と直接接する場所で金属Niが観察された。SCC試験がNi/NiO安定境界条件で行われたことを考慮すると、き裂先端より先の結晶粒界に沿って形成した金属Niの相がき裂の進展により接液面に現れ、これが酸化や溶解されずそのまま残ったと考えられる。

4.2 表面酸化膜の微細構造

PWR 1次系模擬水中で600合金に形成される表面酸化膜は内層・外層の2層構造であることが直接観察された。高温水中における2層構造の表面酸化膜の成長モデルとして、次のような仮説がこれまでに提案されている。Pickら⁽¹⁴⁾やListerら⁽¹⁵⁾は、内層は酸化膜内に存在するポーラスな組織が水の浸入経路となり下地金属と酸化膜の界面での水との直接反応による酸化過程で成長し、外層は溶解・再析出により成長するとしている。また、Robertson⁽¹⁶⁾は内層、外層と

もに水との直接反応による酸化過程で成長するとしており、Winklerら⁽¹⁷⁾はともに溶解・再析出過程で成長するとしている。

著者ら⁽¹⁸⁾はNiO安定条件下で形成した表面酸化膜のTEMによる直接断面観察を行い、Crリッチな酸化物と金属Niの相からなる内層と、NiOがNiFe₂O₄を覆う構造の粒状酸化物からなる外層とからなる2層構造の表面酸化膜が形成していることをこれまでに報告している。本研究においてNi/NiO安定境界条件下で形成される表面酸化膜が、Crリッチな酸化物(Cr₂O₃, (Cr,Fe)₃O₄)と金属Niの相とが共存する組織からなる内層と、分散した粒状のNiFe₂O₄からなる外層とからなることが分かった。この構造の違いから、外層と内層とでは形成機構が異なると考えられる。外層については、環境に依存することおよび欠陥をほとんど含まない結晶であることから、先に述べたこれまでに提案されているモデルのうち、溶解・再析出により形成されたと考えられる。一方、内層については、NiO安定条件下でさえNiOが存在せず金属Niの相が存在することから、溶解・再析出過程は考えられない。また、溶解・再析出により生じたと考えられる外層が内層に取り込まれた組織が観察されないこと、および内層の最も外側にはCrリッチな酸化物がほぼ均一に存在していたことから、内層の成長は、下地金属—内層界面で酸化反応が進行し下地金属方向に進んだと考えられる。このような酸化膜の形成機構としては、陰イオン(酸素イオン)の移動による内部酸化反応、もしくは内層を通じた水の浸入による直接反応が考えられる。しかし、観察された内層は緻密であり、水の浸入を許すようなマイクロ・クラックやポーラスな組織は観察されない。また、内層内のCrリッチな酸化物は試料表面に垂直方向に成長しておらず、むしろ試料表面に平行に酸化物の析出核生成が起こり成長した組織となっている。このことから、内層は次のような陰イオン(酸素イオン)拡散型の酸化膜成長機構により下地金属に向かい成長したと考えられる。すなわち、(1)酸素イオンの内層酸化膜への浸入。(2)酸化ポテンシャルの最も低いCrの優先酸化。(3)Crリッチな酸化物の成長+Niの吐き出し。(4)Crリッチな酸化物と金属Niの相が共存する組織の形成である。

4.3 結晶粒界に沿った酸素の浸入

酸素の粒界拡散の定量的な評価を、割れの発生していない結晶粒界に沿って検出された表面からの酸素の浸入深さから試みた。半無限媒質中への一軸拡散を仮定すれば、酸素の浸入深さ x は、次のような簡単な式で表される。

$$x = K\sqrt{Dt} \quad (1)$$

ここで、 K はFickの第2法則より溶解度を求めることで決まる定数、 D は拡散係数、 t は拡散時間である。割れの発生していない結晶粒界に沿った表面からの酸素の最大浸入深さは約4 μm 、SCC試験時間が1700時間であったことから、拡散係数と同じ次元を有する浸入速度 x^2/t は、 $7 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ と求められた。600合金について酸素の結晶粒界に沿った拡散係数を報告した例はなく、ニッケルに対しての測定値がWoodfordら^(19,20)により唯一報告されている。Woodfordらは温度800から1300°CでNi-270試料に応力が作用していない場合の酸素の浸入深さを大気酸化で結晶粒界に沿って形成したCO₂バブルを観察する方法で測定している。本研究における水素濃度30ccでの測定値と水素濃度45cc(NiO安定条件)での著者らによる先の測定値⁽¹⁸⁾を、Woodfordらによる報告値とともに図12に示す。図中の直線は、Woodfordらのすべてのデータに対してArrheniusの関係に基づき最小二乗法を用い決定したものである。著者らにより観察された結晶粒界に沿った酸素の侵入速度は、高温でのデータから見積もられる速度より3桁以上大きい。結晶粒界に沿って酸化が速く進行するためには、何らかの機構で酸素が内部へ速く拡散する必要がある。Newmanら⁽²¹⁾は、応力を付加した状態と負荷しない状態の600合金を400°Cで水蒸気酸化し、応力による結晶粒界に沿った酸素の浸入の促進を示唆する結果を報告している。600合金とニッケルの違いや測定誤差を考慮しても、引張応力は酸素の粒界拡散を促進すると考えられる。

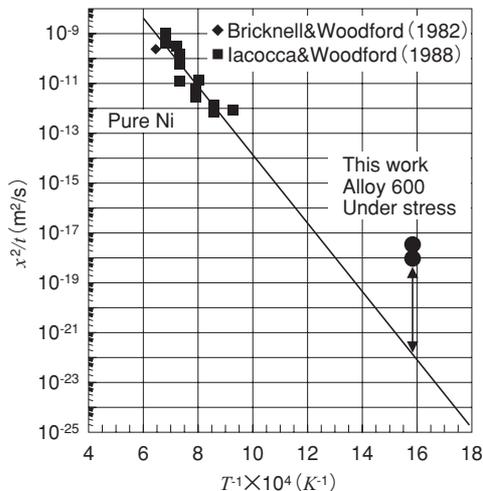


図12 割れの発生していない結晶粒界に沿った酸素の侵入と高温粒界酸化データとの比較

4.4 き裂先端組織と表面酸化膜組織の比較

水素濃度30ccと45ccの環境で、著者らにより観察されたき裂先端部ならびに表面のマイクロ組織をまとめて図13に模式図として示す。水素濃度およびNi/NiOの安定条件に依存せず、Crリッチな酸化物と金属Niの相が共存する組織が、き裂先端、その先の結晶粒界、表面酸化膜の内層、および割れの発生していない結晶粒界で形成していることが明らかとなった。また、き裂先端と材料表面の酸化機構は同一であり、酸化ポテンシャルが最も低いCrの選択酸化をともなう内部酸化が生じていると考えられた。更に、Crの選択酸化とともに応力の負荷された結晶粒界での速い酸素の拡散が、PWR 1次冷却材中での600合金の腐食に対する重要な因子の一つであることが示唆された。

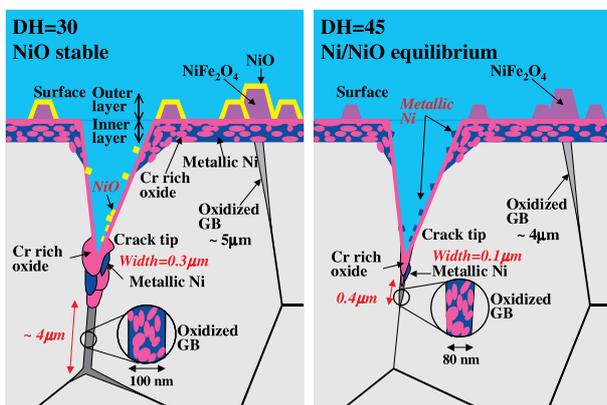


図13 水素濃度30ccと45ccで観察されたき裂先端と表面酸化膜のマイクロ組織の模式図

5. まとめ

PWR 1次冷却材模擬環境中（水素濃度45cc，温度360℃，熱力学的Ni/NiO安定境界条件下）で発生させた600合金のSCCき裂先端部ならびに表面を，集束イオンビーム加工装置（FIB）を用いて透過電子顕微鏡（TEM）断面観察用の薄膜試料に加工して，TEMで断面マイクロ組織の観察を行い，以下の結果を得た。

- (1) き裂先端ならびに先端より先のまだき裂が進展していない結晶粒界に沿って，Crリッチ酸化物（ Cr_2O_3 ， $(\text{Cr,Fe})_3\text{O}_4$ ）と金属Niの相が形成していることが分かった。また，開口したき裂の壁はCrリッチ酸化物に覆われており，直接水と接している一部に金属Niが存在することが分かった。
- (2) 表面酸化膜は2層構造をしており，内層はCrリッチ酸化物（ Cr_2O_3 ， $(\text{Cr,Fe})_3\text{O}_4$ ）と金属Niの相の共存組織であること，外層は粒状の NiFe_2O_4 からなること，内外層の境界はCrリッチな酸化物であることが分かった。
- (3) 水素濃度30cc（NiO安定条件下）で観察されたマイクロ組織と比較した結果，き裂先端ならびに先端より先の結晶粒界，表面酸化膜の内層で，水素濃度およびNi/NiOの安定条件に依存せずCrリッチ酸化物と金属Niの相が形成することが分かった。き裂先端部と表面酸化膜の内層における酸化機構は同一であり，Crの選択酸化を伴う内部酸化が生じていることが推測された。
- (4) 割れの発生していない結晶粒界に沿って表面から酸素の侵入が観察された。侵入深さから評価された酸素の拡散速度は，無負荷・高温における酸素の粒界拡散係数から見積もられる値と比較して非常に大きい。

文献

- (1) F.P. Ford and P.L. Andresen, Proc. 3rd Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, AIME, 789, 1987.
- (2) J.R. Galvele, Corros. Sci. 27, 1, 1987.
- (3) N. Totsuka and Z. Szklarska-Smialowska, Corrosion-NACE 43, 734, 1987.
- (4) Z. Xia, W.K. Lai and Z. Szklarska-Smialowska, Corrosion 48, 173, 1991.
- (5) P.M. Scott and M. Le Calvar, Proc. 6th Int. Symp. on

Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems — Water Reactors, TMS, 657, 1993.

- (6) K. Fujii, K. Fukuya and N. Nakajima, INSS Journal, 8, 143, 2001.
- (7) L.E. Thomas and S.M. Bruemmer, Proceedings of the International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems — Water Reactors, 41, 1999.
- (8) Z. Szklarska-Smialowska, W-K. Lai and Z. Xia, Corrosion, 46, 853, 1990.
- (9) C. Soustelle, M. Foucault, P. Combrade, K. Wolski and T. Magnin, Proc. 9th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems — Water Reactors, 105, 1999.
- (10) N.S. McIntyre, D.G. Zetaruk and D. Owen, J. Electrochem. Soc., 126, 750, 1979.
- (11) N. Hakiki et al., Fontevraud 3, 327, 1994.
- (12) T. Nakagawa, N. Totsuka, N. Nakajima, Proc. JSCE Materials and Environments 2001, B-201, 2001.
- (13) Y. Shida, G.C. Wood, F.H. Scott, D.P. Whittle and B.D. Bastow, Corr. Sci., 21, 581, 1981.
- (14) M.E. Pick and M.G. Segal, Nucl. Eng., 22, 433 (1983).
- (15) D.H. Lister, R.D. Davidson and E. McAlpine, Corros. Sci., 27, 113 (1987).
- (16) J. Robertson, Corros. Sci., 29, 1275 (1989).
- (17) R. Winkler, F. Huttner and F. Michel, VGB Kraftwerkstechnik, 69, 527 (1989).
- (18) K. Fujii, K. Fukuya and N. Nakajima, Trans. At. Energy Soc. Japan, 1, 127 (2002).
- (19) R.H. Bricknell and D.A. Woodford, Acta Metallurgica, 30, 257, 1982.
- (20) R.G. Iacocca and D.A. Woodford, Metal. Trans. A, 19A, 2305, 1988.
- (21) R.C. Newman, T.S. Gendron and P.M. Scott, Proc. 9th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems — Water Reactors, 79, 1999.