

PWR 1次冷却材環境下で生成した600合金の皮膜構造解析

Structural Analysis of Surface Film on Alloy 600 Formed under Environment of PWR Primary Water

寺地 巧 (Takumi Terachi)* 戸塚 信夫 (Nobuo Totsuka)*

山田 卓陽 (Takuyo Yamada)* 中川 朋和 (Tomokazu Nakagawa)**

出口 博史 (Hiroshi Deguchi)† 堀内 正樹 (Masaki Horiuchi)†† 押谷 正人 (Masato Oshitani)††

要約 600合金のPWSCC感受性は溶存水素濃度に依存することが著者の一人などにより指摘されているが、その機構は十分に解明されていない。そこで、これを明らかにするために、X線回折装置、走査電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡を用いて、PWR 1次冷却材環境下で生成した皮膜の構造解析を実施した。特に精度の高い解析を行うため、薄膜X線回折測定にはSPring-8の放射光を利用した。

その結果、以下のことが明らかになった。①溶存水素を含まない環境では、皮膜はNiOを主体として形成する。②溶存水素濃度(DH) 2.75ppm以上の環境では、比較的薄いスピネル酸化物から成る皮膜を生成する。③DH 1 ppmの皮膜では、表層に針状酸化物を形成する。DH 1 ppmの近傍にNiOとスピネル酸化物が安定に生成する境界があると考えられ、PWSCC感受性がピークとなるDH領域と一致していることから、NiO/スピネル酸化物の境界で生成する皮膜がSCC感受性に影響を及ぼしていることが示唆される。

キーワード 600合金, 皮膜, XRD, TEM, 水素濃度, PWR 1次冷却材, SPring-8

Abstract It has been shown by one of the present authors and so forth that PWSCC of alloy 600 relates to dissolved hydrogen concentration(DH) in water and oxide film structure. However, the mechanism of PWSCC has not been clear yet. Therefore, in order to investigate relationship between them, structural analysis of the oxide film formed under the environment of PWR primary water was carried out by using X-ray diffraction, the scanning electron microscope and the transmission electron microscope. Especially, to perform accurate analysis, the synchrotron orbital radiation with SPring-8 was tried to use for thin film X-ray diffraction measurement.

From the results, observed are as follows: ①the oxide film is mainly composed of NiO, under the condition without hydrogen. ②In the environment of DH 2.75ppm, the oxide film forms thin spinel structures. ③On the other hand, needlelike oxides are formed at DH 1ppm. For this reason, around 1ppm of DH there would be the boundary that stable NiO and spinel oxide generate, and it agrees with the peak range of the PWSCC susceptibility on hydrogen. From this, it is suggested that the boundary of NiO / spinel oxide affects the SCC susceptibility.

Keywords alloy 600, surface films, XRD, TEM, hydrogen content, PWR primary water, SPring-8

1. 緒言

加圧水型軽水炉 (pressurized water reactor, PWR) の1次系構造材における重要な経年劣化事象の一つとして、1次冷却材応力腐食割れ (primary water stress corrosion cracking, PWSCC) が知られている⁽¹⁾。特にPWR 1次系で接合部などに用いる重要な構造材である600合金は、実機でもそのPWSCCによる損傷事例

が発生しており、原子力発電所の安全運転を続けるためにも、そのメカニズム解明は急務とされている。

600合金のPWSCCについては多くの研究が実施されており^{(2)~(11)}、いくつかのメカニズムが提案されている。その中で、現在多くの支持を受けている仮説の一つとして水素脆化説がある⁽²⁾⁽⁴⁾。この説は、材料中に吸収された水素がSCCを引き起こすと考えるものであり、水素の供給源としては材料の腐食反応に

* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

** (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所 現在 関西電力(株)

† 関西電力(株) 総合技術研究所

†† 関電化工(株)

よって発生するものが有力と考えられる。つまりこの仮説では、皮膜の生成反応が材料中への水素取込量に影響すると考えられ、特にき裂の発生段階では、皮膜生成反応がPWSCC感受性に大きく寄与すると予想される。

一方、PWSCC感受性に溶存水素濃度（DH）が影響するとの報告がある⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。具体的には、360℃ではDH 2.75 ppm、320℃ではDH 1 ppm付近にPWSCC感受性ピークがあるとしたもので、これについてはNi/NiO境界の平衡水素分圧による影響と⁽¹⁰⁾、材料中への水素吸収反応の変化との考え方がある⁽¹¹⁾。そこでPWSCCのメカニズムを解明するために、皮膜の構造が溶存水素濃度により、いかに変化するかを観察することにした。

既に共著の一部はPWR 1次冷却材環境下で生成する皮膜について、オージェ電子分光法（AES）およびX線光電子分光法（XPS）による分析結果を報告している⁽¹¹⁾。その結果、DH 1 ppm以下の環境ではNiの多い皮膜を形成し、DH 2 ppm、4 ppmではCrおよびFeの割合が比較的多い皮膜を生成することが確認できた。600合金の皮膜については、他にも観察例があり、皮膜が層構造を形成するとの報告がある⁽⁷⁾⁽⁸⁾。しかし、皮膜の結晶構造や層構造および溶存水素の影響について、明確に観察したものはない。

本研究の目的は、PWR 1次冷却材環境で生成した皮膜構造と溶存水素濃度の関係を明らかにすることであり、その方法としてX線回折装置（XRD）による結晶構造の解析および、透過電子顕微鏡（TEM）を用いた断面観察を実施した。特にX線解析装置には、大型放射光施設SPring-8を利用し、精度の高い解析を目標とした。

2. 実験の方法

2.1 供試材および皮膜処理

使用した供試材は、真空溶解材を熱間鍛造、熱間圧延、冷間圧延加工した後、ミル焼鈍（MA）処理として980℃で、30分保持後水冷したものである。試験片の化学成分を表1に示す。試験片の作成には、放電加工機を使用し、40mm×8mm×2mmの短冊形状に加工した。なお、表面はエメリー紙で#1200まで湿式研磨後、バフ研磨により鏡面仕上げを行った。

皮膜処理にはオートクレーブを用い、PWR 1次冷却材を模擬した環境（B:500ppm, Li: 2 ppm, 320℃）

に1000時間浸した。また、皮膜に与えるDHの影響を確認する目的で、DH量0, 1, 2.75, 4 ppmの4種類について各々皮膜生成処理をおこなった。

表1 試料の化学成分（wt%）

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe	Cu
0.030	0.35	0.36	0.009	0.001	74.85	16.16	8.64	0.01

2.2 薄膜X線回折

薄膜X線回折には（財）高輝度光科学研究センターの大型放射光施設SPring-8を利用し、産業界ビームラインBL16XUにおいて測定を実施した。測定条件の詳細を表2に示す。

表2 SPring-8 X線回折装置の測定条件

ビームライン名称	BL16XU
放射光のエネルギー	15 keV（単色線）
入射4象限スリット	0.1×5.0mm
受光スリット （アナライザー結晶前）	3.0×5.0mm
受光スリット （アナライザー結晶後）	3.0×5.0mm
NaI(Tl)シンチレータ Hv	1.0 kV
2θ 範囲	15.4~33.0度 (step 0.005 度)
入射角	0.1, 0.2, 0.5, 1度
1サンプルの測定時間	約4時間

図2は今回使用したビームラインのX線回折装置写真である。15keVに単色化した放射光を、左側から試料表面に対して極低角度で入射し、非常に薄い皮膜からの回折線を得た。回折線は、物質に固有のブラッグ条件を満たす2θ角度で強められ、散乱線を防止するスリットと分光結晶を介して、NaI（TI）シンチレーション検出器で計測する。今回の測定は、4条件の入射角ωについて、2θ軸を走査することにより実施した。

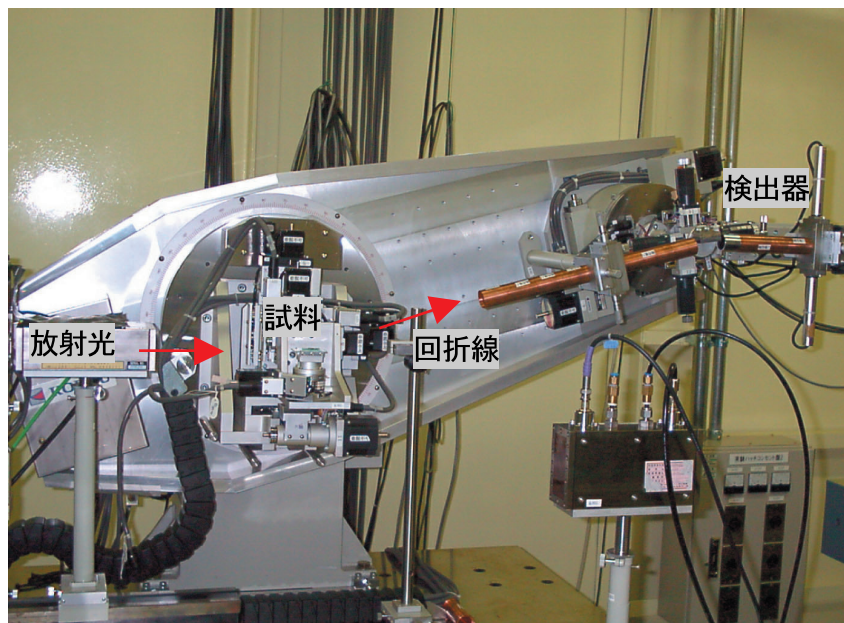


図2 使用したSPring-8 ビームライン (BL16XU) のX線回折装置

2.3 TEMによる皮膜の断面観察

皮膜の詳細構造を断面方向から直接観察するために、下に示す方法で試料を作成しTEM観察を実施した。観察は(株)日立製作所製透過型電子顕微鏡(HF3000)により、加速電圧300 kVにて行い、付属の(株)ノーラン社製EDSを用い、皮膜の組成分析・元素マッピングを実施した。

TEM分析用試料の作成方法を図3に示す。試験片は1 mm×1 mm×0.3 mmの大きさにマイクロカッターにて切り出し、厚さを50 μmまで研磨した。次に(株)日立製作所製集積イオンビーム加工装置(FIB: focused-ion beam)により、観察位置を厚さ0.1 μmに加工した。

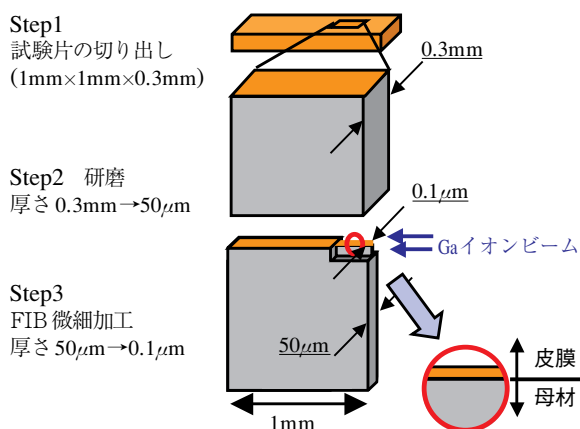


図3 TEM資料作成手順

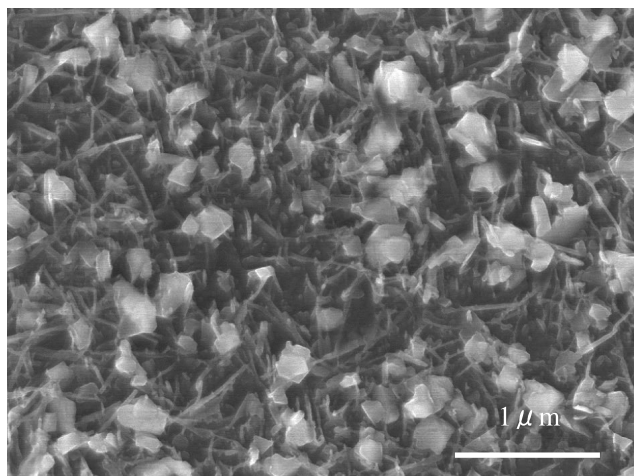
3. 実験の結果

3.1 SEM観察およびEDSによる組成分析結果

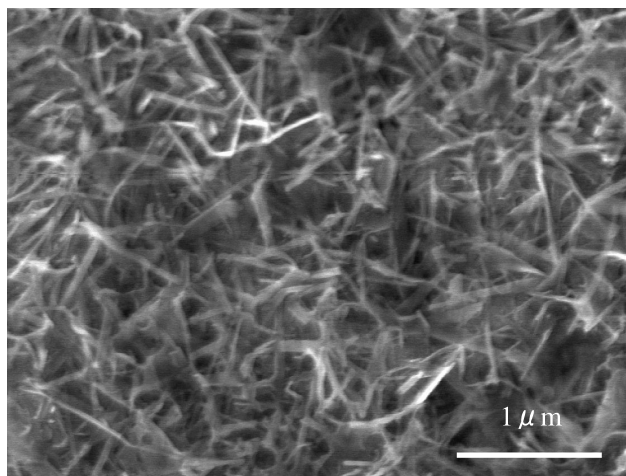
皮膜の表面状態について観察したSEM写真を図4に示す。DH 0 ppmの皮膜では、表層に粒状物質と針状物質が確認される。

DH 1 ppmの皮膜は、針状の物質により構成されており、他の皮膜と表面状態が大きく異なることがわかる。

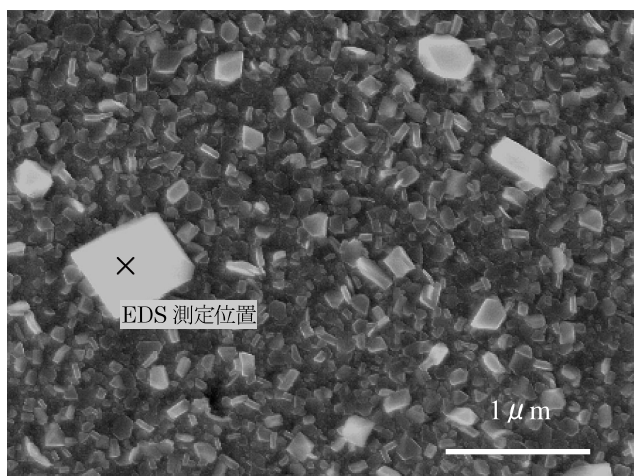
DH 2.75 ppmと4 ppmの皮膜では、粒状の物質が認められる。大きな析出物のEDSによる組成分析結果を図4の下に示す。その結果、写真に示されたような1 μm程度の粒状の析出物はCrを殆ど含まず、Ni:Fe:Oの存在比が1:2:4程度であることがわかる。これはスピネル酸化物の一つであるNiFe₂O₄と化学量論組成が同じであることから、主にNiFe₂O₄であると考えられる。



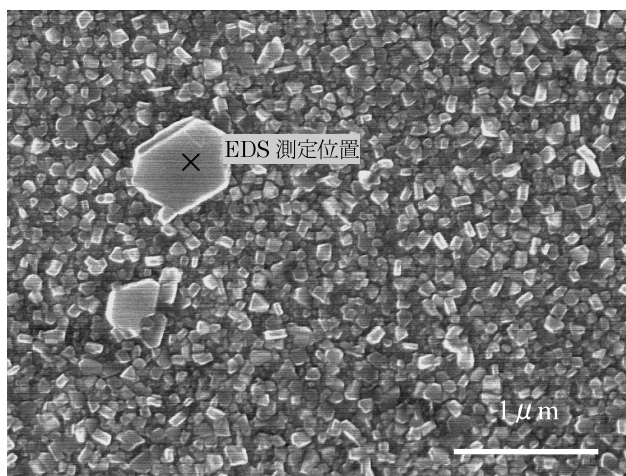
(a)溶存水素濃度 0 ppm



(b)溶存水素濃度 1 ppm



(c)溶存水素濃度 2.75 ppm



(d)溶存水素濃度 4 ppm

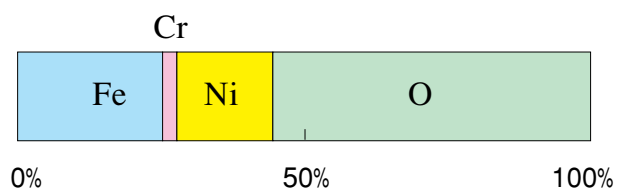
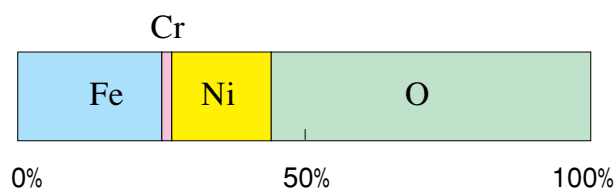
(c) の中に見られる大きな析出物の
EDSによる組成分析結果 (組成比 at. %)(d) の中に見られる大きな析出物の
EDSによる組成分析結果 (組成比 at. %)

図4 SEMによる表面観察と大きな析出物のEDSによる組成分析の結果

3.2 薄膜X線回折

3.2.1 溶存水素濃度 0 ppm

DH 0 ppmで生成した皮膜の薄膜X線回折プロファイルを図5に示す。図5は上から0.1°, 0.2°, 0.5°, 1°の入射角による測定結果を表しており、入射角が小さな場合ほど表層側からの回折線の影響を強く受けている。

入射角0.1度と0.2度のプロファイルではNiOのピークが見られ、入射角が大きくなるに従いNiOに変わってMA600すなわち母材のピークが確認された。この結果からDH 0 ppmではNiOを主体とした皮膜を形成すると考えられる。

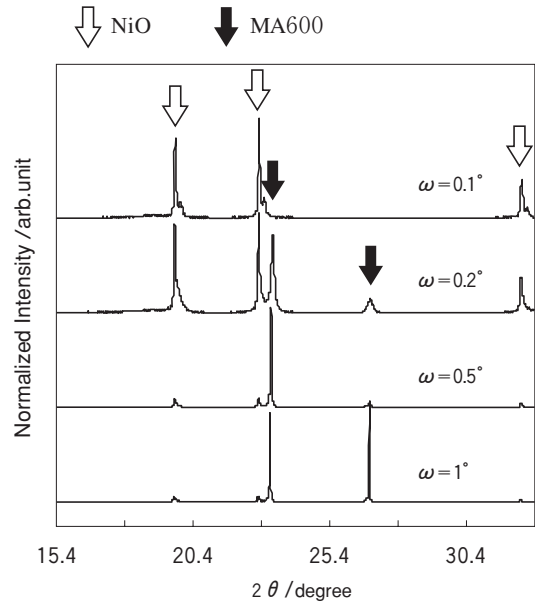


図5 溶存水素濃度 0 ppmで生成した皮膜の薄膜X線回折プロファイル

3.2.2 溶存水素濃度 1 ppm

DH 1 ppmで生成した皮膜のX線回折プロファイルを図6に示す。この皮膜では0 ppmで見られたNiOのピークが確認されず、幅の広いピークが入射角0.1度のプロファイルで認められた。また、このピークの回折角はスピネル酸化物によるピーク位置に近いことが確認された。

破線で囲った範囲を拡大し、図6の右側に示す。この領域ではMA600と重なり金属ニッケルが確認された。なお、入射角0.1度でもMA600（母材）によるピークが見られるため、皮膜による回折線強度がDH 0 ppmのものと比較すると弱いことがわかる。

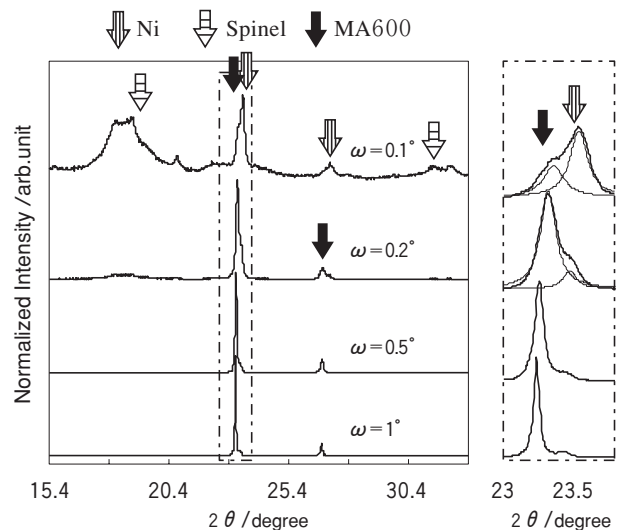


図6 溶存水素濃度 1 ppmで生成した皮膜の薄膜X線回折プロファイル

左は測定した全域、右の図は金属ニッケルのピークを確認しやすくするために破線部分を拡大したもの

3.2.3 溶存水素濃度2.75ppm

DH 2.75 ppmで形成した皮膜の薄膜X線回折プロファイルを図7(a)に示す。X線回折プロファイルから、表層にスピネル酸化物のピークが確認された。これらのピークはDH 1 ppmと異なり、明確なピークとして認められることから、結晶性の比較的良好なスピネル酸化物が形成していると考えられる。

入射角0.1度によるスピネル酸化物の(220)面による回折ピークを図7(b)に示す。ピークのフィッティングを行った結果、この回折ピークが3本で構成されていることが確認できた。これらはローレンツ関数でよくフィッティングされ、鋭利なピークの 2θ 回折角度は16.14度であった。JCPDSカードによると NiFe_2O_4 の 2θ 回折角度は16.12度、 NiCr_2O_4 は16.11度であり、これらのスピネル酸化物による回折角度が鋭利なピークに非常に近いことが確認された。

図7(c)は、入射角0.2度によるMA600と金属ニッケルのピークである。この図からDH 1 ppmと同様に金属ニッケルが存在することが分かる。

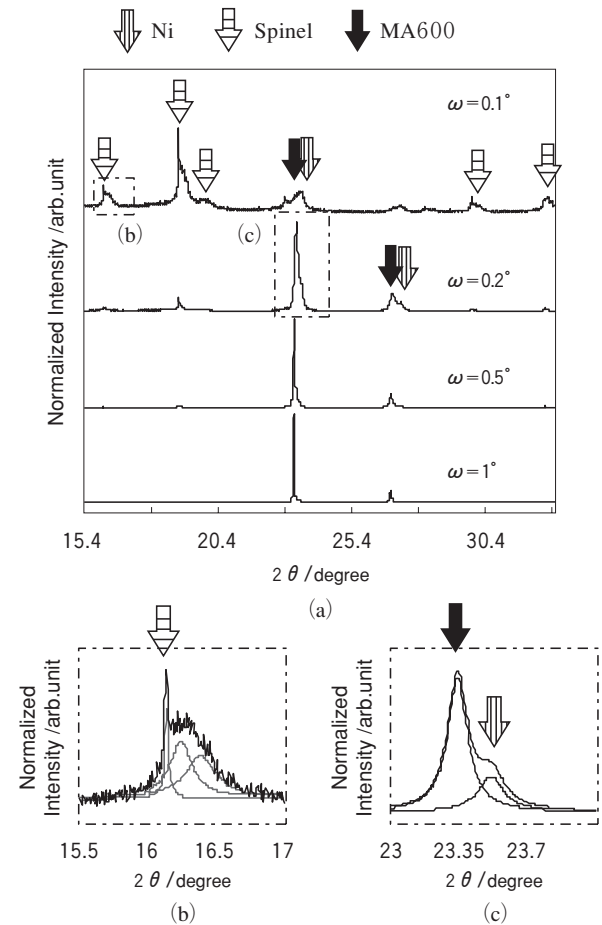


図7 溶存水素濃度2.75ppmで生成した皮膜の薄膜X線回折プロファイル

(a)は測定した全域。破線で囲んだスピネルのピークを(b)、Niのピークを(c)に示す。

3.2.4 溶存水素濃度 4 ppm

DH 4 ppmで形成した皮膜の薄膜X線回折プロファイルを図8に示す。この皮膜ではDH 2.75 ppmと同様に、スピネル酸化物と金属ニッケルが確認された。ただし、入射角0.2度のプロファイルではスピネル酸化物によるピークがDH 2.75 ppmの場合と比較して大きいため、DH 2.75 ppmより厚い皮膜が形成されていると考えられる。

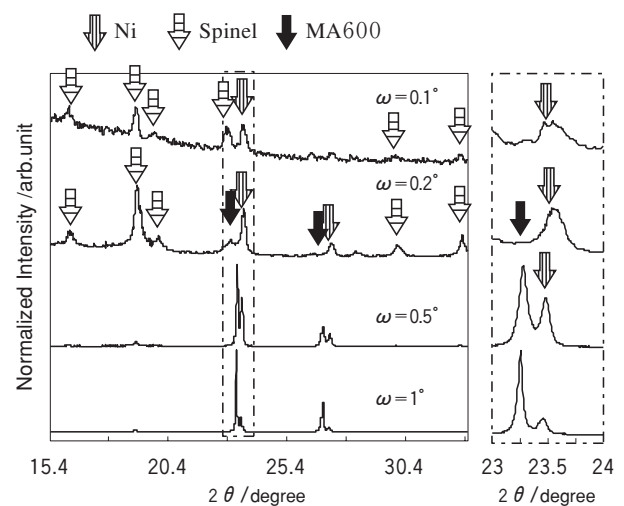


図8 溶存水素濃度 4 ppmで生成した皮膜の薄膜X線回折プロファイル

左は測定した全域。右の図はNiピークを確認しやすくするために拡大したもの。

3.3 TEMによる断面観察およびEDSによる組成分析

3.3.1 溶存水素濃度 0 ppm

DH 0 ppmの環境で生成した皮膜の断面観察結果を図9に示す。また、EDSによるマッピングデータと電子線回折の結果を図10に示す。皮膜の外層はEDSによる分析結果と電子線回折像からNiOであることが確認された。内層にはCr, Niを主体とした酸化物層が存在し、膜厚は約610nmであった。

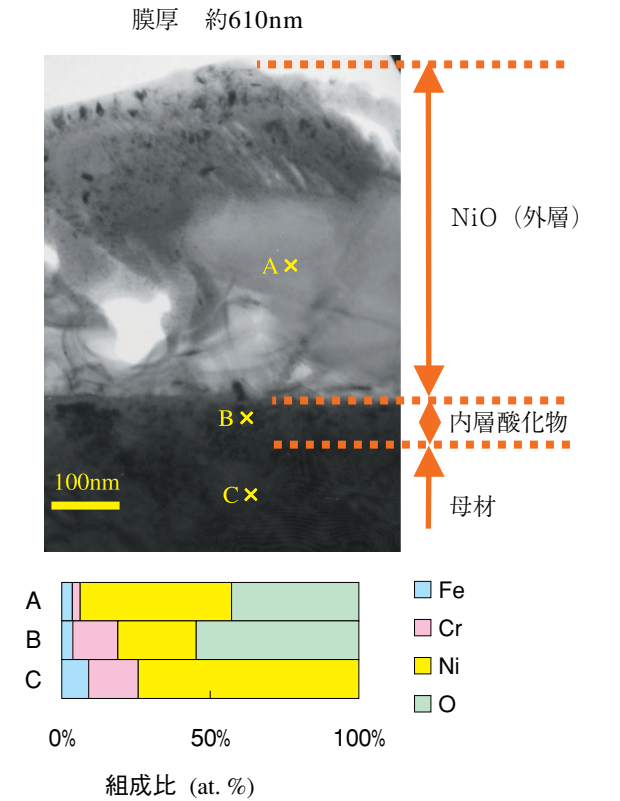


図9 皮膜断面のTEM像 (上) およびEDSによる分析結果 (下)

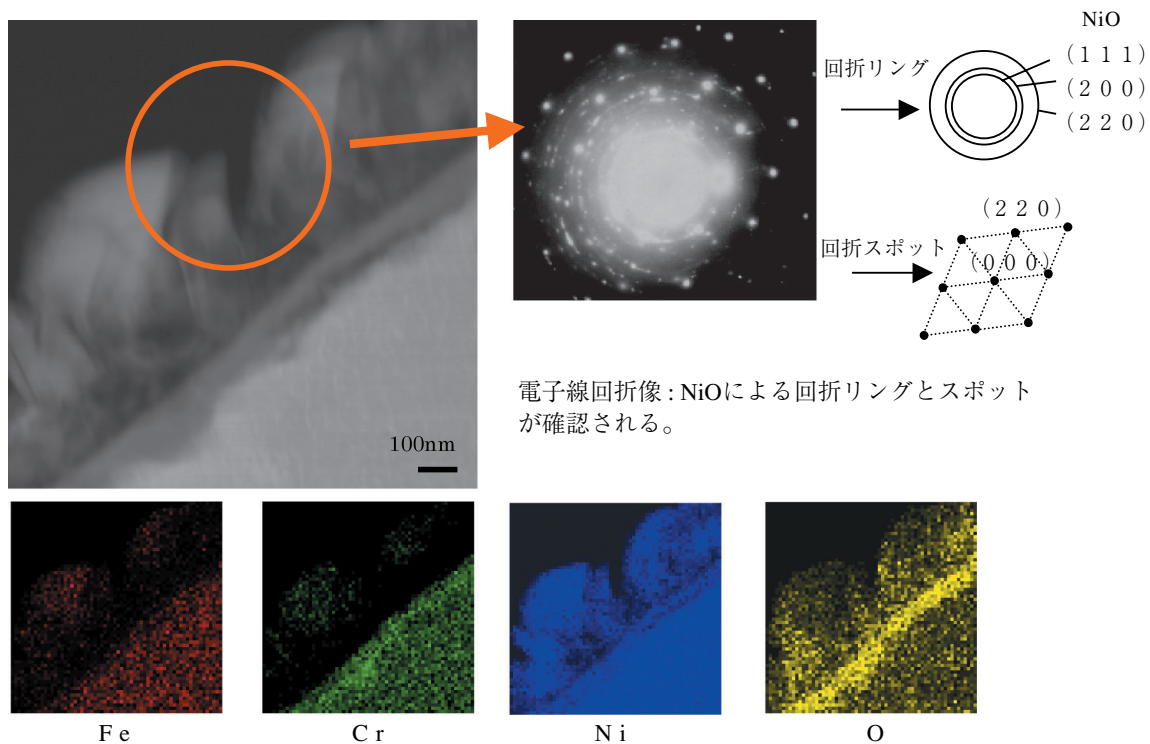


図10 溶存水素濃度 0 cc/kg H₂Oで生成した皮膜のSTEM像 (左上) とその電子回折図 (右上) およびEDSによるマッピングデータ (下)

3.3.2 溶存水素濃度 1 ppm

DH 1 ppmで生成した皮膜断面観察の結果を図11に示す。また、EDSによるマッピングデータと電子線回折の結果を図12に示す。図11の断面観察から、針状酸化物による層と、母材よりNiが濃化したNiリッチ層が確認された。なお、この針状酸化物は図12に示すように電子線回折によって、スピネル酸化物に近いパターンが得られた(下)。

図12に示した酸素のマッピングデータから母材と皮膜の間に、特に酸素濃度が高い領域が存在することが確認できる。この領域はCr濃度も同様に高いため、Niリッチ層の上に極薄いCrリッチ層が存在すると思われる。

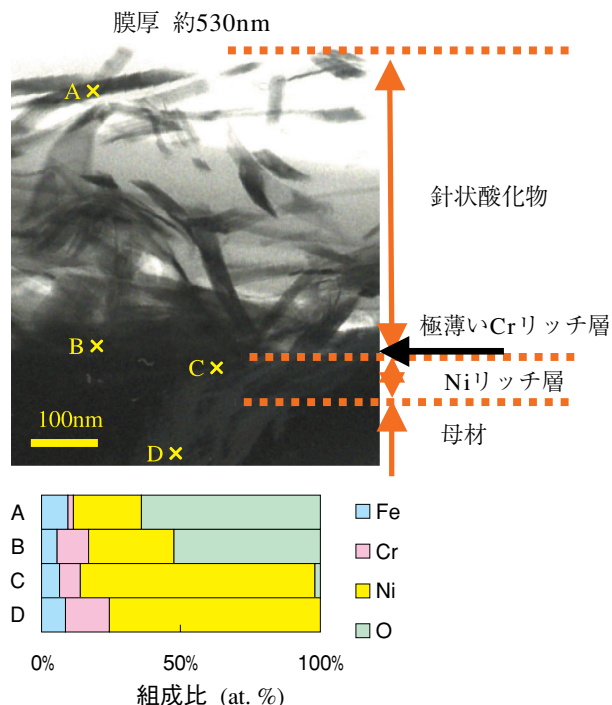


図11 皮膜断面のTEM像(上)およびEDSによる分析結果(下)

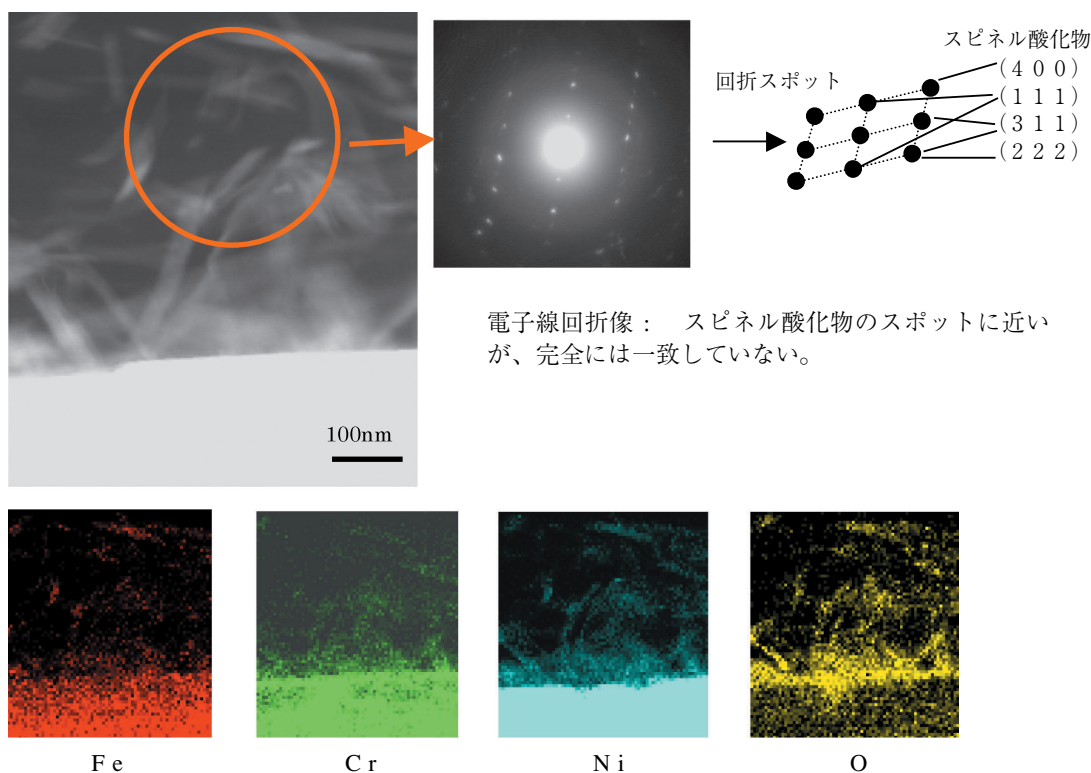


図12 溶存水素濃度 1 ppmのSTEM像(左上)とその電子回折図(右上)およびEDSによるマッピングデータ(下)

3.3.3 溶存水素濃度 4 ppm

DH 4 ppmで生成した皮膜の断面観察結果を図13に示す。表層はCr, Niを主成分としたスピネル酸化物に覆われており、内層にNiリッチな層があることがわかる。また、皮膜厚さは約130nmであり、0 ppmおよび1 ppmで生成した皮膜と比べて薄い事が確認された。

EDSによるマッピングデータと電子線回折の結果を図14に示す。Niのマッピングデータから、スピネル酸化物とNiリッチ層の間にNiが少ない領域が見られる。この領域はCrと酸素が多い領域に一致しているため、薄いCrリッチな酸化物層が存在すると考えられる。

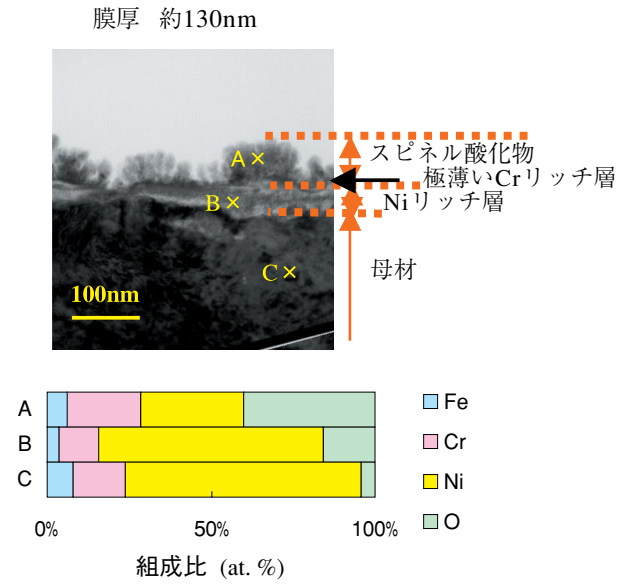


図13 皮膜断面のTEM像 (上) およびEDSによる分析結果 (下)

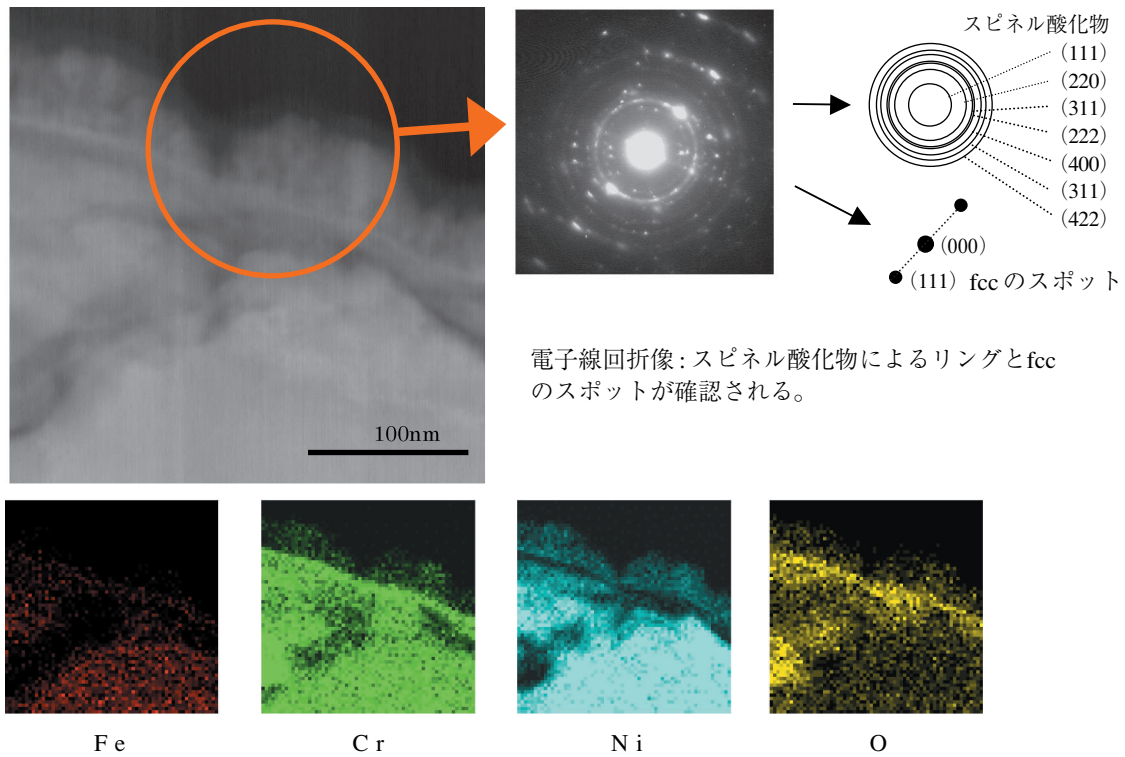


図14 溶存水素濃度 4 ppmで生成した皮膜のSTEM像 (左上) とその電子回折図 (右上) およびEDSによるマッピングデータ (下)

STEM像中央から左下にかけてコントラストがついている部分は、粒界を示している。

4. 考察

4.1 溶存水素濃度と皮膜構造の関係

320℃のPWR 1次冷却材環境で生成したMA600の皮膜は、SPring-8での測定結果とTEMによる断面観察から、図15に示す模式図で表すことができる。

DH 0 ppmの環境では、NiOによる比較的厚い皮膜が形成されている。この環境において純Niは熱力学的にNiOとして安定であるため、Ni基合金であるMA600の表層に厚いNiOが生成していることは妥当と考えられる。また、NiOの層の下にCr含有量の多い内層があることがTEM分析により確認された。

溶存水素を含む環境では、皮膜の内側に金属ニッケルが認められた。これはCrとFeの選択溶解により金属ニッケルが残存し、その結果母材の表層で濃化したと解釈できる。一方、溶出したCrとFeは表層で酸化物として再析出し、Crリッチ酸化物層とスピネル酸化物を形成したと推察される。また、DH 2 ppm以上の皮膜はCrとNiの割合が高いことが確認されているため⁽¹²⁾、析出したスピネル酸化物の多くはNiCr₂O₄である可能性が高い。ただし、SEM写真で見られた1 μm程度の大きな析出物は、EDSの組成分析からNiFe₂O₄であることが明らかである。

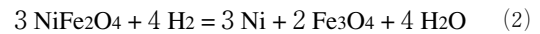
DH 1 ppmの皮膜ではSEM観察およびTEM観察から、針状酸化物が認められた。この針状酸化物による電子線回折像（図12）からは、スピネル酸化物に近いパターンが得られたが、完全には一致しなかった。これは各々の針状酸化物が格子の歪みを持つためと推定される。この場合、X線回折法では明確なピークとして現れず、幅が広いピークとなるため、X線回折法で見られた幅が広いピーク（図6）はこの針

状酸化物によるものと推察される。また、図6では入射角0.1度でも母材の回折線が強く検出されており、皮膜からのX線回折強度が非常に弱いことが確認されている。このことから、DH 1 ppmでは緻密な均一結晶を構成していないと考えられる。

4.2 皮膜構造と熱力学的に安定な物質

ここで、前述した皮膜構造の妥当性について検討する。

NiOとNiFe₂O₄の水素による還元は、次の化学式により表すことができる。



この化学式に対する自由エネルギー変化 (ΔG) は容易に求まるため⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾、次式により平衡定数 K を算出することが可能である。

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (3)$$

ただし、 R は気体定数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)、 T は絶対温度である。一方、(1)式に対する平衡定数 K は(4)式で表される。また、(1)式ではH₂以外の物質の活量が1と定義できるため、ヘンリー定数⁽¹⁶⁾を与えることで平衡電位に相当する水素分圧が容易に求まる。

$$K = \frac{[\text{Ni}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{NiO}][\text{H}_2]} \quad (4)$$

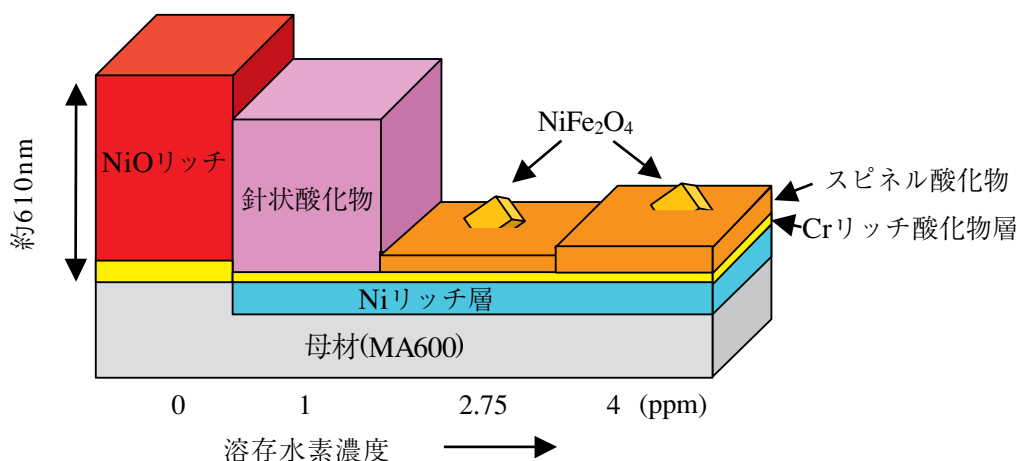


図15 MA600の溶存水素環境 (320℃) における皮膜と溶存水素濃度の関係

この理論式に基づいて計算した、NiOおよびNiFe₂O₄がNiに還元される平衡溶存水素濃度を、図16に示す。また、今回皮膜分析を行った環境と表層の主な生成物も図中に書き加えた。

600合金について、熱力学的に安定な物質を検討する場合、Ni/NiO境界について取り上げられることが多い。ただし、本研究でも分かるようにNi安定領域でも実際の皮膜表層はスピネル酸化物を形成している。これは、材料中にFe, Crが存在するためであり、これらを無視することはできない。

実験結果では320℃、DH 2.75 ppmの環境においてスピネル酸化物が表層に確認された。この領域はNi/NiO境界のみに着目するとNi安定領域に入るが、図16に示したとおりFeが存在する環境ではスピネル酸化物として安定化する領域である。つまり、このDH濃度では600合金表面に十分なFe, Crが存在すると考えられる。言い換えれば、溶存水素の作用により、Fe, Crが母材表層へ移動したと理解できる。

DH 1 ppmの環境では針状酸化物が確認されている。この領域はNiOとスピネル酸化物の境界に位置していると予想され、そのために安定な粒状の結晶を生成し得なかったと考えられる。

DH 1 ppmの領域にはPWSCC感受性のピークが報告されており⁽¹⁾、この領域とNiO/スピネル酸化物の境界が一致しているため、SCC感受性と何らかの関連性があることが伺える。

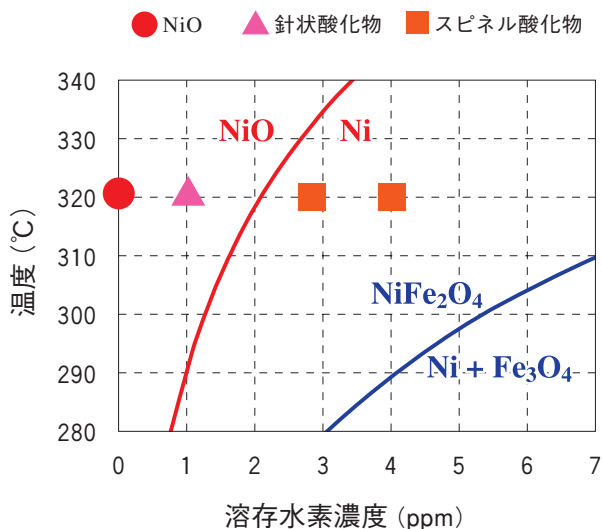


図16 Ni/NiO境界およびNi/NiFe₂O₄境界の電位に相当する溶存水素濃度

5. まとめ

PWR 1次冷却材の環境で生成する600合金の皮膜と溶存水素濃度の関係について、SEM/EDS, TEM/EDS, XRDにより分析を実施した結果、以下の知見を得た。

- (1) DH 0 ppmの環境ではNiOを主体とした皮膜を生成する。
- (2) DH 1 ppmの環境ではNiOではなく、針状酸化物を主体とした皮膜を形成する。
- (3) DH 2.75 ppmと4 ppmの環境ではスピネル酸化物による薄い皮膜を形成し、皮膜と母材の間には金属ニッケルが濃化した領域が存在する。
- (4) DH 1 ppmの領域はNiO/スピネル酸化物の境界付近と考えられ、緻密な均一結晶による皮膜を構成しないと推定される。この環境はPWSCC感受性のピーク領域であるため⁽¹⁾、皮膜の安定性がSCC感受性に影響を及ぼしていることが示唆される。

謝辞

本研究の実験手法について有益なご指導を下さった、(財)高輝度光科学研究センターの菊田 惺志 副所長 以下(財)高輝度光科学研究センターの皆様にご心より感謝致します。

更に、本研究の実施にあたり多大な協力を頂いた(財)電力中央研究所の山本 融 博士と(株)テクノ・サービスの野口 真一 氏および(株)原子力安全システム研究所の金島 慶在氏、千葉 吾郎氏、福村 卓也氏、西川 嘉人氏に深く感謝いたします。

文献

- (1) H. Coriou, L. Grall, M. Pelras and S. Vettier, Third Metallurgy Conference on Corrosion, Saclay, North Holland Publishing Co., Amsterdam, 161 (1959).
- (2) 戸塚信夫, 「加圧水型原子炉一次冷却材中でのニッケル基合金の応力腐食割れに関する研究」, 博士学位論文, 東北大学工学研究科, 1998年.
- (3) L. E. Thomas, S. M. Bruemmer, "High-Resolution Characterization of Intergranular Attack and Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High-Temperature Primary Water," Corrosion - NACE p.587, (2000).
- (4) C.H. Shen, P.G. Shewmon, "A mechanism for Hydrogen-Induced Intergranular Stress Corrosion

- Cracking in Alloy 600," METALLURGICAL TRANSACTIONS p.1261, (1990).
- (5) T. M. Angeliu, P. L. Andresen, M. L. Pollick "Repasivation and Crack Propagation of Alloy 600 in 288 (C Water," Corrosion 96, Paper 86, (1996).
 - (6) R.W. Staehle, Z. Fang, "Comments on a Proposed Mechanism of Internal Oxidation for Alloy 600 as applied to Low Potential SCC," Proc. of the Ninth International Symposium on Environmental Degradation of Metals in Nuclear Power Systems-Water Reactors, p.69, (1999).
 - (7) C. Soustelle, M. Foucault, P. Combrade, "PWSCC OF ALLOY 600: A PARAMETRIC STUDY OF SURFACE FILM EFFECTS," 9th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear power Systems-Water Reactors, p.105, (1999).
 - (8) Z. Szklarska-Smialowska, "Oxide Films Formed on Alloy 600 in Lithiated Water at 25 to 350°C," W-K. Lai and Z. Xia, Corrosion, 46, 10,853, (1990).
 - (9) D.S. Morton, S.A. Attanasio, J.S. Fish, M.K. Schurman, "Influence of Dissolved Hydrogen on Nickel Alloy SCC in High Temperature Water," Corrosion99.Paper 447, (1999).
 - (10) D.S. Morton, S.A. Attanasio, G.A. Young, "The Influence of Dissolved Hydrogen on Nickel Alloy SCC: A Window to Fundamental Insight," Corrosion2001, Paper 1117, (2001).
 - (11) N. Totsuka, Y. Nishikawa, N.Nakajima, "Influence of Dissolved Hydrogen and Temperature on Primary Water Stress Corrosion Cracking of Mill Annealed Alloy 600," Corrosion2002, Paper 2523, (2002)
 - (12) 中川朋和, 戸塚信夫, 中島宣雄, 「PWR 1次系冷却材中における600合金の酸化皮膜とPWSCCにおよぼす溶存水素の影響」 INSS Journal Vol. 8, p.111, (2001).
 - (13) Barin I., Knacke O., Kubaschewski O, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Supplement," Springer-Verlag Berlin, 861, (1977).
 - (14) Barin I, "Thermochemical Data of Pure Substances," VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim, (1989)
 - (15) Barin I, "Thermochemical Data of Pure Substances, Part I," VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim, (1993)
 - (16) D. M. Himmelblau, Journal of Chemical and Engineering Data Vol. 5, No. 1, January (1960)