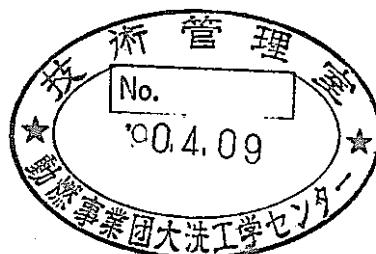


フェライト系ステンレス鋼の被覆管内面腐食挙動評価(Ⅲ)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究報告書)



1989年10月

技術資料コード	
開示区分	レポートNo.
T	J9605 89-002

この資料は 図書室保存資料です
閲覧には技術資料閲覧票が必要です

動力炉・核燃料開発事業団大洗工学センター技術管理室

動力炉・核燃料開発事業団
大洗工学センター

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団 大洗工学センター

システム開発推進部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technology Management Section, O-arai Engineering Center, Power Reactor
and Nuclear Fuel Development Corporation 4002, Narita O-arai-machi Higashi-
Ibaraki-gun, Ibaraki, 311-14, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation)

フェライト系ステンレス鋼の被覆管内面腐食挙動評価(Ⅲ)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究報告書)

三宅正宣*

要旨

本報告書は、「フェライト系ステンレス鋼の被覆管内面腐食挙動評価(Ⅲ)」に関する研究の一部として1989年2月～3月の期間に行われた研究の成果をまとめたものである。

今回の研究では、ステンレス鋼被覆管とヨウ素及びテルルの腐食試験を500～800℃の温度範囲で実施し、更に、チタンゲッターとテルルのような核分裂生成物との反応性についての熱力学的評価を行った。

得られた結果は、以下のとおりである。

- (1) ステンレス鋼とヨウ素蒸気の反応により揮発性腐食生成物が生じ、結果としてステンレス鋼の重量減少が観測された。ヨウ素腐食は、直線則に従うことが確かめられ、その速度定数が評価された。腐食速度は、ヨウ素蒸気圧に比例し、温度の上昇にともない減少することが分かった。オーステナイト系ステンレス鋼は、フェライト系ステンレス鋼よりヨウ素に対する耐食性が優れていることが分かった。
- (2) ステンレス鋼に生じるテルル化物の種類及びその数は、腐食試験条件に大きく依存することが見いだされた。テルル腐食は、放物線則に従うことが確かめられ、その速度定数が評価された。その温度依存性を調べることにより腐食の活性化エネルギーが得られた。オーステナイト系ステンレス鋼とフェライト系ステンレス鋼のテルルに対する耐食性は、ほぼ同程度であることが分かった。
- (3) チタンテルル化物の熱力学的安定性の評価から、チタンゲッターは通常運転時の高速炉燃料ピン内で核分裂生成物のテルルとは反応する可能性がないことが分かった。しかしながら、チタンゲッター自身が燃料ピン内の酸素ポテンシャルを著しく下げた場合、テルルはゲッターにトラップされると考えられる。

本報告書は、大阪大学工学部が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号： 630D00200

事業団担当者： 三次岳志(燃料材料開発部 A G S)

* 大阪大学工学部原子力工学科

Evolution of cladding inner surface corrosion of ferritic stainless steel

Masanobu MIYAKE**

Abstract

The present report describes the results of studies performed as a part of the results of "Evolution of cladding inner surface corrosion of ferritic stainless steel" during a period of February-March, 1989.

In the present study, corrosion tests of stainless steel cladding with iodine and tellurium have been performed at temperatures between 500 and 800°C. Thermodynamic estimation was also made on the interaction of titanium getter coating with fission products such as tellurium.

The following results were drawn from the present study:

- 1) Reaction of stainless steel with iodine vapor caused volatile corrosion products and the resulting weight loss of stainless steel was observed. Linear rate constants of the corrosion were estimated from the measurements of weight loss. The corrosion rate was proportional to the iodine vapor pressure and decreased with increasing reaction temperature. Austenitic stainless steel was found to have corrosion resistance to iodine vapor superior to ferritic stainless steel.
- 2) The type and the number of tellurides formed on stainless steel strongly depended on the reaction conditions. The parabolic rate constants were obtained for tellurium corrosion of stainless steel. Analysis of temperature dependence of the rate constant enabled us to evaluate the activation energies for the corrosion. The corrosion resistance of ferritic stainless steel to tellurium vapor was almost similar to that of austenitic stainless steel.
- 3) From the estimation of thermodynamic stability of titanium telluride, it was found that titanium getter is unlikely to react with fission product tellurium in a FBR fuel pin under normal operating conditions. If the titanium getter itself reduces an oxygen potential in the fuel pin by absorption of oxygen, tellurium will be entrapped in the getter.

Work performed by Osaka University under contact with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison: Takeshi Mitugi (Fuel and Material Division, Alpha-Gamma Section)
** Department of Nuclear Engineering, Osaka University

目 次

1. 緒 言	1
2. ヨウ素腐食	2
2.1 腐食試験方法	2
2.2 結 果	2
2.3 考 察	4
3. テルル腐食	6
3.1 腐食試験方法	6
3.2 結 果	6
3.3 考 察	7
4. チタンコーティングステンレス鋼とFPとの反応性	9
5. 結 論	12
データ集	13

List of Tables

Table 1	Chemical composition of stainless steels	14
Table 2	Results of iodine corrosion test (Weight loss of Fe)	15
Table 3	Results of iodine corrosion test (Weight loss of Cr and Ni)	16
Table 4	Results of iodine corrosion test (Weight loss of alloys)	17
Table 5	Results of iodine corrosion test (Corrosion rate of pure metals)	18
Table 6	Results of iodine corrosion test (Corrosion rate of alloys)	19
Table 7	Amounts of metal elements in volatile corrosion products (Iodine pressure : 0.05 Torr)	20
Table 8	Calculated thickness loss rate for cladding in fuel pin at 600°C	20
Table 9	Structures of the reaction layers determined by X-ray diffractions	21
Table 10	Results of tellurium corrosion test (Weight gain of Fe)	22
Table 11	Results of tellurium corrosion tests (Weight gain of Cr)	23
Table 12	Results of tellurium corrosion tests (Weight gain of Ni)	24
Table 13	Results of tellurium corrosion tests (Weight gain of alloy)	25
Table 14	Results of tellurium corrosion tests (Parabolic rate constant of pure metal)	26
Table 15	Results of tellurium corrosion tests (Parabolic rate constant of alloy)	27
Table 16	Activation energy of reaction between metal and tellurium vapor	27
Table 17	Chemical species chosen for the calculation ...	28
Table 18	Thermodynamic properties of chemical species related to the Ti-Te-O ternary system {16,19,20}	28

Table 19 Linear equation for standard free energy change
of telluride formation [25,27,28 30]

$$\frac{G^0}{T} \text{ (J/mol of Te}_2\text{ gas)} = A + BT \quad \dots \dots \dots \quad 29$$

List of Figures

Fig. 1	Schematic diagram of experimental apparatus for iodine corrosion test	30
Fig. 2	Deposition behaviors of corrosion products of stainless steels by iodine vapor	31
Fig. 3	Change in weight loss of Fe, Cr, and stainless steels specimen with time (Iodine pressure : 0.05Torr Temperature : 600°C)	32
Fig. 4	Surface SEM micrographs and EDXA analyses of Fe, Cr, and Ni exposed to 0.05 Torr iodine vapor at 600°C for 20h.	33
Fig. 5	Change in weight loss of principal components in SUS304L with time (Iodine pressure : 0.05 Torr Temperature : 600°C)	34
Fig. 6	Composition dependence of corrosion rate (Iodine pressure : 0.05 Torr Temperature : 600°C)	35
Fig. 7	Surface and cross sectional SEM micrographs and EDXA analyses of 13Cr-1Mo exposed to 0.05 Torr iodine at 600°C	36
Fig. 8	Surface and cross sectional SEM micrographs and EDXA analyses of SUS304L exposed to 0.05 Torr iodine at 600°C	37
Fig. 9	Temperature dependence of corrosion rate for Fe, Cr, and Ni	38
Fig. 10	Surface SEM micrographs and EDXA analyses of Fe specimens exposed to 0.05 Torr iodine vapor at various temperatures	39
Fig. 11	Surface SEM micrographs and EDXA analyses of Ni specimens exposed to 0.05 Torr iodine vapor at various temperatures	40
Fig. 12	Surface SEM micrographs and EDXA analyses of Cr specimens exposed to 0.05 Torr iodine vapor at various temperatures	41

Fig. 13	Temperature dependence of corrosion rate for stainless steels	42
Fig. 14	Temperature dependence of corrosion rate for principal components in SUS304L under an iodine pressure of 0.05 Torr	43
Fig. 15	Iodine pressure dependence of corrosion rate for Fe	44
Fig. 16	Iodine pressure dependence of corrosion rate for Cr and Ni	45
Fig. 17	Surface SEM micrographs and EDXA analyses of Fe, Cr, and Ni specimen exposed to above 0.1 Torr iodine vapor at 600°C	46
Fig. 18	Iodine pressure dependence of corrosion rate for stainless steels	47
Fig. 19	Degree of dissociation of iodine for various temperatures and total pressures	48
Fig. 20	Calculated equilibrium pressures of iodine of components in SUS304L (Iodine pressure:0.05Torr)	49
Fig. 21	Calculated equilibrium pressures and saturation vapor pressure of FeI_2	50
Fig. 22	Calculated equilibrium pressures and saturation vapor pressure of CrI_2	51
Fig. 23	Calculated equilibrium pressures and saturation vapor pressure of NiI_2	52
Fig. 24	Schematic diagram of experimental apparatus for tellurium corrosion test	53
Fig. 25	Cross sectional SEM micrographs and EDXA analyses of Fe,Cr, and Ni specimens exposed to 0.5Torr tellurium vapor at 600°C	54
Fig. 26	Crosss sectional SEM micrographs and EDXA analyses of 13Cr-1Mo and SUS316L specimens exposed to 0.5Torr tellurium vapor at 600°C ...	55
Fig. 27	Growth of corrosion layer on Fe specimen with time (Tellurium pressure:0.5 Torr Temperature:600°C)	56
Fig. 28	Growth of corrosion layer on Cr specimen with time (Tellurium pressure:0.5Torr Temperature:600°C)	57

Fig. 29 Growth of corrosion layer on Ni specimen with time. (Tellurium pressure:0.5Torr Temperature:600°C)	58
Fig. 30 Change in thickness of corrosion layer with time under a tellurium pressure of 0.5Torr at a temperature of 600°C	59
Fig. 31 Change in thickness of corrosion layer with time under a tellurium pressure of 0.5Torr at a temperature of 600°C	60
Fig. 32 Cross sectional SEM micrographs of Fe specimens at various temperature under 0.5Torr tellurium pressure	61
Fig. 33 Cross sectional SEM micrographs of Cr specimens at various temperature under 0.5Torr tellurium pressure	62
Fig. 34 Cross sectional SEM micrographs of Ni specimens at various temperature under 0.5Torr tellurium pressure	63
Fig. 35 Change in weight grain of specimen with time under a tellurium pressure of 0.5Torr at a temperature of 600°C	64
Fig. 36 Change in weight grain of specimen with time under a tellurium pressure of 0.5Torr at a temperature of 600°C	65
Fig. 37 Temperature dependence of parabolic rate constant for 0.5Torr tellurium pressure	66
Fig. 38 Composition dependence of parabolic rate constant for 0.5Torr tellurium pressure	67
Fig. 39 Dissociation pressures of tellurides observed by the tellurium corrosion test	68
Fig. 40 Decomposition vapor pressures of tellurium in metal-tellurium binary systems	69
Fig. 41 Stability diagram for the Ti-Te-O ternary system at 700°C	70

1. 緒 言

本報告書は、動力炉・核燃料開発事業団委託研究「フェライト系ステンレス鋼の被覆管内面腐食挙動評価(Ⅲ)」として、契約期間(平成元年2月-3月)に行った研究成果をまとめたものである。

高速炉用被覆管材の性能向上は、高速炉の経済性及び安全性と関係する重要な問題の1つである。被覆管材の基本性能は、高クリープ強度、耐スエリング性に加えて炉内使用環境下での耐食性が要求される。フェライト系ステンレス鋼は、耐スエリング特性の観点から高速炉用被覆管の将来材として注目されている。さらに、酸素ゲッター材の被覆管内面コーティングは、被覆管の耐食性向上化の1つの方法と考えられている。

燃料-被覆管化学的相互作用(FCCI)に起因する被覆管内面腐食は、被覆管の寿命等に直接関係する重要な因子である。本研究では、炭化物析出型フェライト系ステンレス鋼(高強度フェライト/マルテンサイト鋼)並びにチタンゲッターコーティングステンレス鋼を対象とし、そのFCCI感受性を評価することを目的とし、模擬FPによる炉外腐食試験及び評価を行った。

具体的には、以下の項目について研究を実施した。

- (1) フェライト系ステンレス鋼のヨウ素、テルルに対する耐食性総合評価
- (2) コーティングステンレス鋼のヨウ素、テルル、セシウムに対する反応性、予測。

本報告書では、以上の項目について得られた成果を記述、総括してある。

2. ヨウ素腐食

2.1 腐食試験方法

腐食試験に用いた試料は、純鉄(99.9 wt%), 純クロム(99.99 wt%), 純ニッケル(99.9 wt%), オーステナイト系ステンレス鋼及びフェライト系ステンレス鋼である。対象とした6つのステンレス鋼の組成をTable 1に示す。燃料形状は、 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ の板材で、厚みは1～2 mmである。試料は、機械研磨後アセトン中で超音波洗浄し、腐食試験に使用した。

模擬FPとして使用したヨウ素は、純度99.999 wt%の粉末である。

腐食試験装置の概略図をFig. 1に示す。腐食試験は、本装置を用い、 10^{-7} Torr 以下の真空中で試料の脱ガスを十分行った後排気系からしゃ断し実施した。腐食試験条件は、ヨウ素蒸気圧 $2 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-1}\text{ Torr}$ 、反応温度500～800°C及び反応時間2～20 hを選定した。なお、ヨウ素蒸気圧は、ヨウ素バスの温度により制御した。

腐食試験前後の試料重量測定並びに反応管低温部に付着した揮発性腐食生成物の原子吸光分析を行った。その際、試料及び腐食生成物の取り扱いは、反応管に附置されたグローブボックス中でAr雾囲気で行った。また、試料のSEMによる組織観察及びEDXAによる分析も実施した。

2.2 結 果

純金属のヨウ素腐食試験の結果、すべての条件下で揮発性腐食生成物の反応管低温部への付着が認められた。それらの外観及び原子吸光分析の結果から、腐食生成物は、FeI₂, CrI₂, NiI₂のヨウ化物であると考えられる。純金属では、それぞれの金属ヨウ化物が生成した。フェライト系ステンレス鋼ではFeI₂, CrI₂が、オーステナイト系ステンレス鋼ではFeI₂, CrI₂, NiI₂が生成していた(Fig. 2)。これらのヨウ化物の試料からの蒸発により、大部分の条件下で、試料の重量減少が生じていた。その結果を、Table 2, 3, 4にまとめた。

Fig. 3に温度600°C, ヨウ素蒸気圧0.05 Torrの試験後の試料重量減少量の時間変化を示す。重量減少は、時間に比例していることがわかる。すなわち、ヨウ素腐食は直線則に従っていると言える。Fig. 4に、純金属の腐食試験(600°C, P_{I2} = 0.05 Torr)後の試料表面のSEM写真を示す。表面は、スポンジ状の形態を呈しており、EDXA分析からヨウ素が表面に存在しないことが確認された。したがって、反応により生成したヨウ化物は、そのほとんどすべてが試料表面から揮発したものと考えられる。また、ヨウ素は、スポンジ状の層を通じて直接金属と反応しヨウ化物を生成すると推測され、腐食速度が直線則に従ったものと考えられる。各試料について得られた腐食速度もTable 5, 6にまとめた。

原子吸光分析により評価された揮発性腐食生成物量をTable 7に示す。重量測定の結果とほぼ一致していることがわかる。これは、本条件(P_{I2} = 0.05 Torr)では、生成したヨウ化物が試料表面からすべて揮発しまっていることを示しており、EDXAによる表面分析結果と一致してい

る。Fig.5に304Lステンレス鋼の各成分に対応する重量減少量の時間変化を示す。各成分とも、直線的に変化していることがわかる。また、この図よりステンレス鋼中の鉄がヨウ素に選択的に腐食されていることがわかる。

ステンレス鋼のヨウ素腐食速度(600°C, $P_{I_2} = 0.05 \text{ Torr}$)の組成依存性をFig.6に示す。フェライト系ステンレス鋼の場合、腐食速度は組成によりそれほど大きく変化しない。一方、ニッケルを含むオーステナイト系ステンレス鋼の腐食速度は、フェライト系ステンレス鋼のそれと比べて小さい。Fig.7及び8に腐食後ステンレス鋼表面及び断面の観察、分析結果を示した。オーステナイト系ステンレス鋼の表面は非常に荒れているが、フェライト系ステンレス鋼のそれは比較的なめらかである。フェライト系ステンレス鋼の腐食層はうすく、Moが多く含まれていた。オーステナイト系ステンレス鋼のそれはNiを多く含んでおり、厚みは、フェライト系ステンレス鋼よりも大きい。腐食試験後、試料に存在していた腐食層は、ヨウ素と反応しにくい成分すなわちNi, Moの残留層であると考えられている。このように、ヨウ化物を作りにくい成分Ni, Moを多く含むオーステナイト系ステンレス鋼の方がフェライト系ステンレス鋼に比べて耐食性が高いと考えられる。

純金属のヨウ素腐食速度の温度依存性をFig.9に示す。腐食速度は、温度の上昇に伴い減少する。温度500°C, $P_{I_2} = 0.05 \text{ Torr}$ の腐食試験後Crは、黒色の層でおおわれており、重量増加を示した。Fig.10, 11, 12に純金属の温度500~700°Cの腐食試験後の表面観察及び成分分析結果を示した。温度500°Cにおいて、表面分析によりヨウ素が検出されている。したがって、低温では、ヨウ化物が表面に残留しているものと推定できる。これは、低温でのヨウ化物の小さな蒸気圧に起因するものと考えられる。

ステンレス鋼の腐食速度の温度依存性をFig.13に示す。鋼種によらず、温度600°Cにおいてヨウ素腐食速度は最大値を示す。13Cr-1Mo及び7Cr-1Moのフェライト鋼が、温度600, 700°Cにおいてオーステナイト系ステンレス鋼より大きな腐食速度を持っていることがわかる。SUS304Lの腐食生成物の原子吸光分析の結果をFig.14に示す。この図から、いずれの温度においても、ステンレス鋼成分中の鉄が選択的に腐食されていることがわかる。原子吸光分析から評価した腐食速度は、温度600, 700°Cでは重量測定からの結果と一致しているが、温度500°Cでは、重量測定からのそれより大きい。500°Cにおけるこの不一致は、ヨウ化物の試料表面での残留に起因するものである。

純金属のヨウ素腐食速度のヨウ素蒸気圧依存性をFig.15, 16に示す。低ヨウ素蒸気圧下では、いずれの温度においても腐食速度は、ヨウ素圧にはほぼ比例しているようである。高いヨウ素圧の場合、純クロム、ニッケルでは腐食速度がヨウ素圧の増加とともに減少している。Fig.17に高ヨウ素蒸気圧で腐食試験後の試料表面のSEM, EDXAによる分析結果を示す。純鉄ではヨウ素は表面に存在していないが、純クロム、ニッケルの表面ではヨウ素が検出されている。したがって、純クロム、ニッケルにおける高ヨウ素圧下での腐食速度の低下はヨウ化物の残留に起因する

ものと考えられる。

ステンレス鋼のヨウ素腐食速度のヨウ素圧依存性をFig.18に示す。ステンレス鋼の場合でも、鋼種、温度によらず、腐食速度とヨウ素圧との間に比例関係が見られる。

2.3 考 察

純鉄、クロム、ニッケル及びステンレス鋼のヨウ素蒸気に対する腐食速度は、それぞれの金属のヨウ化物の平衡蒸気圧と密接に関係していると考えられるため、以下のような考察を行った。

ヨウ素蒸気は、高温では2原子分子 I_2 の解離が生じ单原子Iを含む。ヨウ素蒸気の解離度は、次式で計算できる。

$$\log(P_I^2 / P_{I_2})_{atm} = 3.7362 - 7818 / T + 0.5284 \log T$$

ヨウ素蒸気の解離度をヨウ素蒸気の全圧について求めたのがFig. 19である。全圧0.05Torrの時、500°Cの時40%が700°Cの時90%以上が单原子Iで存在する。本試験の装置形状及び系の温度分布等の条件下では、系内の全圧はヨウ素バスの温度により決まる飽和蒸気圧に保たれていると考えられる。

ヨウ素蒸気の解離を考慮して、次式を用いてヨウ化物の平衡蒸気圧 P_{MI_2} を計算した。

$$\ln P_{MI_2} = -\Delta G_f^\circ(MI_2) / RT + \ln(a_M \cdot P_{I_2})$$

ここで、 $\Delta G_f^\circ(MI_2)$ はヨウ化物の標準生成自由エネルギー、 a_M は金属の活量及び P_{I_2} は I_2 の分圧である。ヨウ化物平衡蒸気圧の計算の一例として、全圧0.05Torrのヨウ素蒸気とオーステナイト系ステンレス鋼(304L)との反応系についての結果をFig. 20に示す。ステンレス鋼成分の活量は、理想溶体を仮定して計算した。この図から、いずれのヨウ化物の平衡蒸気圧もある温度で最大を示し、高温になると減少することがわかる。ステンレス鋼について得られたヨウ素腐食速度の温度依存性とヨウ化物の平衡蒸気圧のそれはほぼ同様な傾向をしており、腐食速度が、ヨウ化物の生成自由エネルギーすなわち平衡蒸気圧と密接に関係していると考えられる。

いくつかの条件下で、腐食試験後の試料表面にヨウ素が存在していることが認められた。これは、系内のヨウ化物蒸気圧が飽和蒸気圧より高くなりヨウ化物が試料表面に沈積したためであると考えられる。Fig. 21, 22, 23に、ヨウ化物の平衡蒸気圧と飽和蒸気圧の関係を示す。純鉄、クロムについては、本試験条件の範囲内で、ヨウ化物の平衡蒸気圧が飽和蒸気圧より大きくなるヨウ素全圧、温度条件が現われる。ヨウ化物の試料表面での残留の有無の試験結果と、その関係が良く一致していることがわかる。ニッケルについては、ヨウ化物の飽和蒸気圧は、平衡蒸気圧よりはるかに大きく、本試験条件下では、ヨウ化物の凝縮が生じないと予想できる。これは、腐食試験結果と一致している。

実際の高速炉燃料ピン中の被覆管成分化学的輸送(CCCT)がヨウ素蒸気によって生じてい

ると仮定し、本試験結果から被覆管の損耗量を推定した。燃料ピン内のヨウ素圧としては、 10^{-6} ~ 10^{-4} Torr を考えた。また、被覆管材としてはオーステナイト系SUS316L、フェライト系13Cr-1Moを対象とした。1年間での被覆管の損耗厚さ(μm)をTable 8に示す。フェライト圧により損耗量は大きく変化する。ヨウ素圧 10^{-4} Torr で、年間 $100 \mu\text{m}$ 以上に達する。フェライト系ステンレス鋼の損耗量は、オーステナイト系ステンレス鋼の8倍となる。

3. テルル腐食

3.1 腐食試験方法

腐食試験に用いた試料は、フェライト系ステンレス鋼(9Cr-1Mo, 13Cr-1Mo), オーステナイト系ステンレス鋼, 純鉄, 純クロム, 純ニッケルである。試料形状は, $10 \times 10 \times 1$ ~ 2mmである。表面処理は, ヨウ素腐食試験と同様である。

模擬FPとして使用したテルルは, 粒状で純度99.9%である。

Fig.24に, 腐食試験に用いた装置の概略図を示す。試料及び粒状テルルは透明石英管中に 10^{-5} Torr以下で真空中封入した。試験条件はテルル蒸気圧0.05及び0.5Torrで, 反応温度500~800時間とした。テルル蒸気圧は, 炉2の温度を制御することにより一定に保った。

腐食試験前後の試料重量測定より腐食量を評価した。また, 腐食生成物の同定にはX線回折法を用いた。さらに, 腐食層はSEM及びEDXAにより分析, 観察した。

3.2 結 果

テルル腐食試験後の試料断面のSEM及びEDXAによる観察, 分析結果をFig.25及びFig.26に示す。Fig.25に示したように純金属の場合, 各金属とテルルからなる腐食層が試験表面に形成されていた。この腐食層は, テルル化物から成り立っているものと考えられる。ステンレス鋼(Fig.26)では, 明らかに2つの層が形成されていることがわかった。テルルは, 母体側及び外側の両方の層で検出されている。ステンレス鋼の成分のうち, Feは外側でCrは母体側で濃縮されていた。オーステナイト系ステンレス鋼については, Niが外側の層に多く存在することがわかった。

反応時間に伴なう腐食層の構造変化をFig.27~29に示す。試験条件は, 温度600°C, テルル蒸気圧0.5Torrである。純鉄, クロム, ニッケルとも腐食層の厚みは, 時間とともに増加していくことがわかる。純金属及びステンレス鋼に生じた腐食層の厚みの時間依存性を示したのが, Fig.30, 31である。各試料について反応時間と腐食層の厚さの2乗の間には, 良い比例関係が成立しているのがわかる。すなわち, これは, テルル腐食速度が放物線側に従っていることを示している。

腐食試験後の試料の外観は, 腐食試験後の試験条件特に温度により大きく異なる。純鉄は, 低温ではグレーの表面で小さな結晶粒から成っているが, 高温では非常に荒い表面で大きな結晶粒から成り立っている。純クロム表面は, 温度の上昇とともに黒からグレーへと変化する。純ニッケルは, 低温ではシルバーグレーの表面を持つが, 高温では異色のスポンジ状表面へと変化する。これらの表面形態は, Fig.32, 33, 34の各試料の断面構造の試験温度依存性の傾向とほぼ一致している。ステンレス鋼の腐食試験後の表面形態の温度による変化は, 純鉄のそれとほぼ同じであった。

腐食生成物は、X線回折法により分析を行った。その結果を、Table 9に示す。腐食性成物の種類は、温度、テルル蒸気圧により大きく変化した。純鉄では、低温では FeTe_2 が高温では $\text{FeTe}_{0.9}$ が生成することがわかった。温度800°C、テルル蒸気圧0.05 Torrでは αFe のみが見出された。すなわち、本条件下では純鉄はまったくテルル蒸気と反応していないと考えられる。純クロムでは、 CrTe のみが生成物として観察された。純ニッケルでは、低温では NiTe_2 、高温では $\text{NiTe}_{0.7}$ が腐食生成物として検出された。ステンレス鋼については、表面に FeTe_2 及び $\text{FeTe}_{0.9}$ が腐食生成物として生成していることがわかった。腐食試験後表面が非常にろくなかったステンレス鋼試料の場合には、内層が CrFe であることがX線回折により確認された。

腐食試験後、ほとんどすべての試験条件及び試料で重量増加が観測された。これは、テルル蒸気による反応に伴うテルル化物の生成に起因すると考えられる。Table 10~13に結果をまとめた。

Fig. 35, 36に純鉄、クロム、ニッケル、フェライト鋼の腐食試験後の重量増加と、反応時間の関係を示す。各試料について放物線則が成立しているのがわかる。Fig. 36の結果は、腐食層の厚みと反応時間依存性とテルル化物の密度の文献値とから評価した結果と一致していた。したがって、テルル腐食は生成するテルル化物中の金属成物の拡散が律速しているものと推測される。腐食試験データから評価した各試料、条件下で求められた放物線速度定数をTable 14, 15に示す。

テルル蒸気圧0.5 Torrのテルル腐食速度定数の温度依存性をFig. 37に示す。純鉄の速度定数は、700°Cまで温度とともに増加するが、700~750°Cで一端減少する。これは、テルル化物が FeTe_2 から $\text{FeTe}_{0.9}$ へと変化したためであると考えられる。オーステナイト系及びフェライト系ステンレス鋼でも同様の傾向が見られる。Fig. 37のグラフの傾きからテルル腐食の活性化エネルギーを求め、Table 16に示す。ステンレス鋼、純鉄とも500~700°Cの間で同じ FeTe_2 が生成していたにもかかわらず、活性化エネルギーは大きく異なっていることがわかった。これは、テルル腐食の律速過程が両者で異なるものと推測される。純クロムについては、腐食速度定数と温度の逆数の間には500~800°Cの間で良い直線関係が成立している。また、純ニッケルについては、500~700°Cの間で直線性が見られた。

テルル腐食速度の合金組成依存性を示したのがFig. 38である。この図は、テルル腐食速度定数のクロム濃度依存性を示したものである。この図を見てわかるように、テルル腐食速度は合金組成に対して明らかな相関はない。

3.3 考 察

テルル腐食試験の結果、温度及びテルル蒸気圧により生成するテルル化物の種類が大きく異なることがわかった。高次のテルル化物が温度が低い時、テルル蒸気圧が高い時に生成することがわかった。また、条件によってはまったくテルル蒸気との反応が生じないこともあった。

以上のような腐食試験結果をテルル化物のテルル解離圧により考察した。各テルル化物の平衡

テルル解離圧は P_{Te_2} は次の式より計算できる。

$$\ln P_{Te_2} = \Delta G_f^\circ (M Te_x) / RT$$

ここで、 ΔG_f° はテルル化物の標準生成自由エネルギーである。Fig.39に鉄、クロムの平衡解離圧の計算圧値を示す。鉄については、 $FeTe_{0.9}$, $FeTe_2$ をクロムについては、 $CrTe$ を対象とした。純鉄について解離圧と各試験条件で生成したテルル物の種類をFig.39において比較した。純鉄の腐食試験結果は、テルル解離圧から予想されるテルル化物の種類と良く一致していることがわかる。また、純クロムについては、 $CrTe$ がいずれの条件においても生成すると考えられ、これは試験結果と一致している。

腐食試験後の腐食層の厚み及び試料の重量増加の時間依存性の結果から、純鉄、クロム、ニッケル及びステンレス鋼のテルル腐食は放物線則に従うことから明らかになった。すなわち、いずれの金属及び合金においてもテルル腐食は生成したテルル化物中の金属成分の拡散が律速していると考えられる。ところが、Table 16に示したように腐食の活性エネルギーは金属、合金により異なっている。ステンレス鋼の場合、テルル腐食により2つの腐食層が形成された。すなわち、 $CrTe$ 及び $FeTe_2$ からなる層である。したがって、ステンレス鋼のテルル腐食は、内層の $CrTe$ が腐食速度に密接に関係していると考えられる。

実際の高速炉燃料ピン内のテルル蒸気圧は、今回の試験条件より低いと考えられる。したがって、Fig.39に示したようにそのような条件下では鉄のテルル化物は生成しないであろう。しかしながら、クロムのテルル化物は比較的安定な化合物であり、燃料ピン内のステンレス鋼被覆管のテルル腐食が生じるとすれば、 $CrTe$ が重要な化合物となるであろう。

4. チタンコーティングステンレス鋼とFPとの反応性

ステンレス鋼被覆管内面へのチタンのコーティングは、チタンのゲッター効果により燃料と被覆管のギャップ中の酸素ポテンシャルを下げFCClの発生を抑えることを目的として行うものである。チタン自身の示す酸素ポテンシャルは、FCCl抑制のために十分であることは認められている。しかし、炉内使用時には、チタンゲッターとFPとの反応が生じる可能性があり、この反応がFCClの抑制効果に影響するかどうかが重要な問題となる。すなわち、チタンがFPのトラップとして働くかどうか及びチタンとFPの反応により、その酸素ポтенシャルがどのように変化するかが重要となる。FCClに直接関係し、チタンとの反応が問題となるFPとしては、セシウム、ヨウ素、テルルが上げられる。

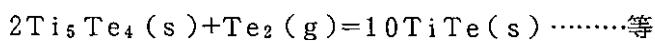
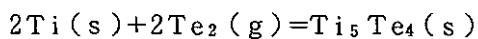
セシウムは、酸素共存でチタンと反応し複合酸化物、例えば Cs_2TiO_3 を形成すると考えられる。 Cs_2ZrO_3 等のセシウム複合酸化物から類推すれば、 $Cs-Ti-O$ 系の化合物は熱力学的に極めて安定な化合物であると予想される。したがって、チタンゲッターは、酸素ゲッターの性能を阻害されることなく、同時にFPセシウムのトラップとしても働くことになる。

ヨウ素は、高温でチタンと容易に反応し蒸気圧の高いヨウ化物を形成する。しかし、燃料ピン中の酸素ボテンシャルー400KJ/molを考えれば、チタンのヨウ化物は熱力学的に安定に存在しえずチタンの酸化物が安定となることがわかる。したがって、燃料ピン内のヨウ素圧が異常に高くならないかぎり、チタンゲッターがFPヨウ素と反応する可能はない。

ところで、テルルは、ヨウ素やセシウムとは異なり、チタンとの反応性について容易に判断することはできない。そこで、特にテルルに着目し、チタンゲッターとの反応性について熱力学的考察を行った。

チタンは、テルルと反応し数多くのテルル化物を作ることが知られている。現在までに報告されているチタンテルル化物としては、 Ti_2Te , Ti_5Te_4 , $TiTe$, Ti_3Te_4 , Ti_5Te_8 , $TiTe_2$ 等であり、主として、結晶学的研究が行われている。燃料ピン内のチタンゲッターとテルルとの反応性を評価するためには、これらのテルル化物の酸素に対する安定性を調べる必要がある。そこで、 $Ti-Te$ 2元系におけるチタンテルル化物の安定性に加えて $Ti-Te-O$ 3元系でのその安定性の評価を行った。対象とした化合物及び元素を Table 17 に示す。チタンの酸化物及びテルル化物を含む 12 の固相及びテルルの液相を取り上げた。酸化物は、 TiO_2 , Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , TiO テルル化物は Ti_5Te_4 , $TiTe$, Ti_2Te_3 , Ti_4Te_7 , $Ti_{10}Te_{19}$, $TiTe_2$ を対象とした。また、蒸気種としては、 Te_2 , O_2 の 2 つの 2 原子分子ガスを考慮した。

チタンテルル化物の金属-テルル2元系における相対的安定性について、その平衡解離圧により評価した。テルル化物の解離圧は、次の反応により決定される。



平衡解離圧 P_{Te_2} は、

$$\Delta G_T^{\circ} = R T \ln(P_{Te_2}/P_{Te_2}^{\circ})$$

により計算でき、ここで $P_{Te_2}^{\circ}$ は標準状態での Te_2 圧すなわち $1.0135 \times 10^5 \text{ Pa}$ である。 ΔG_T° は、 Te_2 ガス 1 モルあたりの標準自由エネルギー変化である。 ΔG_T° を計算する際に用いたチタンテルル化物の熱力学データを Table 18 に示す。

Fig. 40 は、得られたチタンテルル化物の解離圧の温度依存性を示している。700 °Cにおいて、 Ti_5Te_4 , $TiTe$, Ti_2Te_3 は、各々 9.3×10^{-10} , 2.3×10^{-8} , $7.5 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ の Te_2 圧を示す。これらの値は、これらのテルル化物が高温で比較的安定な化合物であることを示している。しかし、高次のテルル化物は、より高い Te_2 圧を示す。 $Ti_{10}Ti_{19}$ は 7.4 Pa , $TiTe_2$ は 164 Pa である。

燃料ピン内でのチタンテルル化物の相対的安定性を評価するため、FP (La, Ce, Nd, Cs, Ba, Sr, Mo, Pd) 及びステンレス鋼被覆管成分 (Fe, Ni, Cr) についての Te_2 平衡解離との比較を行った。各金属について安定なテルル化物を調べ、もっとも金属リッチなテルル化物をその評価の対象とした。Table 19 にテルル化物について得られた ΔG_T° と温度 T との関係を示す。この ΔG_T° の値から評価した P_{Te_2} を Fig. 40 に示す。ステンレス鋼被覆管の成分の中でもっとも安定なテルル化物を形成するのは、クロムである。 Ti_5Te_4 , $TiTe$, Ti_2Te_3 のチタンテルル化物は、被覆管成分のテルル化物より低い解離圧を示す。ランタニド、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のテルル化物は、チタンテルル化物よりかなり安定である。その他の元素は、チタンより不安定なテルル化物を形成する。燃料ピン内の条件下では、ランタニドはより安定な酸化物となる。また、アルカリ金属は、複合酸化物又は蒸気相として存在すると考えられる。

チタンのテルル化物の化学的安定性を酸素及びテルルの分圧の関数として表わすため、 Ti – Te –O 3 元素の相安定線図を作成した。Table 14 に示したような熱力学的数据から、700 °Cにおいて可能なすべての反応について自由エネルギー変化を計算し、 Ti – Te –O 3 元素に存在する相の安定性を評価した。得られた結果を Fig. 41 に示す。この図に示す通り低い酸素分圧下で、チタンのテルル化物は安定となる。酸素分圧が少し上昇すると、低次のテルル化物 Ti_5Te_4 , $TiTe$ は、 TiO へと酸化される。 Ti_2Te_5 は、 TiO 及び Ti_2O_3 と共に存在可能である。また、高次のテルル化物は、かなり広い範囲の O_2 , Te_2 分圧下で安定となる。より酸化性の雰囲気では、酸化物が安定となり、複合酸化物 $TiTe_3O_8$ の安定領域が TiO_2 と TeO_2 の間に現われる。この相安定線図は、700 °Cにおいてテルル化物を含む 8 つの 3 相領域が存在することを示しており、また $TiTe_3O_8$ が 2 つの 3 相領域を形成することがわかる。これらの結果は、明らかに酸素がチタンテルル化物の安定性を減少させる効果を有していることを示している。

燃料ピン内のギャップの酸素ボテンシャルは、 -400 KJ/mol 程度であり、この条件下では、

Te_2 分圧がたとえ1 Paであったとしてもチタンテルル化物は安定でない。したがって、ギャップ中でこの酸素ポテンシャルの値が維持される限り、チタンゲッターはFPテルルと反応する可能性はない。すなわち、チタンは酸化されるだけでテルルをトラップせず、フリーのテルルがステンレス鋼被覆管と反応し鉄、クロム又はニッケルのテルル化物を形成すると考えられる。ただし、チタンゲッター自身がギャップ中の酸素分圧を著しく低下させたならば、一旦酸化されたチタンがテルルと反応する可能性もある。このような状況においては、被覆管のテルルによる腐食は生じないであろう。

以上の考察結果から、チタンゲッターの使用初期ではその FCCI 抑制効果には問題はないと考えられるが、燃焼度が高くなる。すなわち、チタンの酸化が進みギャップ中の酸素分圧が高くなると、逆にフリーのテルルが生成し、ステンレス鋼被覆管を腐食する可能性があることがわかった。

5. 結 論

フェライト系ステンレス鋼のFCC I感受性を評価するため、模擬FPとしてヨウ素、テルルを対象とし腐食試験を行った。

ステンレス鋼とヨウ素蒸気の反応により、揮発性のヨウ化物の腐食生成物が生成し、結果として重量減少が見出された。ステンレス鋼のヨウ素腐食は直線側に従うことがわかった。ヨウ素腐食速度は、温度の上昇、ヨウ素蒸気圧の減少に伴ない減少した。ヨウ素腐食に対する耐食性は、フェライト系ステンレス鋼の方がオーステナイト系ステンレス鋼に比べて劣っていることがわかった。

ステンレス鋼とテルル蒸気の反応により、テルル化物が試料に生成し、重量増加が観測された。ステンレス鋼のテルル腐食は放物線則に従うことがわかった。テルル腐食の温度及びテルル蒸気圧依存性は、生成するテルル化物の種類の変化に起因し複雑なものになった。フェライト系ステンレス鋼のテルル腐食に対する耐食性は、オーステナイト系ステンレス鋼と同程度かわずかにおとることがわかった。

チタンゲッターの性能に及ぼすFP元素との反応について、特にテルルを対象として熱力学的考察を行った。その結果から、テルルとの反応がチタンの酸素ゲッターとしての性能に影響を与えることはないと考えられるが、ステンレス鋼被覆管のテルル腐食を促進する雰囲気を形成する可能性があることがわかった。この考察結果は、あくまでも平衡論的なものであるので今後、実験的に検証して行く必要があると思われる。

デ　一　タ　集

Table 1 Chemical composition of stainless steels.

	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	C	Si	P	S	Al	N	Cu
7Cr-1Mo	bal	7.09	0.16	0.51	1.06	0.091	0.10	0.004	0.003	0.002	0.003	0.01
9Cr-1Mo	bal	8.96	0.08	0.51	1.05	0.089	0.10	0.004	0.003	0.002	0.004	0.01
11Cr-1Mo	bal	10.98	0.08	0.51	1.03	0.090	0.10	0.005	0.004	0.001	0.005	0.01
13Cr-1Mo	bal	12.94	0.08	0.51	1.02	0.086	0.11	0.006	0.004	0.002	0.005	0.01
SUS304L	bal	18.49	9.97	1.02	--	0.019	0.59	0.031	0.011	---	---	---
SUS316L	bal	17.36	12.13	1.34	2.12	0.018	0.59	0.030	0.003	---	---	---

Table 2 Results of iodine corrosion tests.
(Weight loss of Fe)

Material	Iodine Pressure (Torr)	Temperature (°C)	Time (h)	Weight Loss (mg/cm²)
Fe	0.002	600	20	5.7
	0.005	600	20	12.2
	0.01	500	10	19.2
		600	1.75	4.0
			4	4.0
			10	13.1
			15	30.0
			20	33.0
			40	31.4
		650	20	69.8
		700	10	12.5
			20	51.2
		750	20	31.5
		800	20	2.8
	0.02	600	20	48.7
	0.05	500	10	51.8
			10	21.7
		600	2	8.8
			4	14.4
			7.5	35.3
			10	51.9
		650	20	119.8
		700	2	8.0
		750	20	73.3
		800	20	19.3
0.1	600	20		88.3
0.2	600	20		139.7

Table 3 Results of iodine corrosion tests.
(Weight loss of Cr and Ni)

Material	Iodine Pressure (Torr)	Temperature (°C)	Time (h)	Weight Loss (mg/cm ²)
Cr	0.002	600	20	3.0
	0.005	600	20	6.5
	0.01	600	20	17.2
		700	20	9.4
		800	20	2.5
	0.02	600	20	34.2
	0.05	500	10	-1.8
		600	2	7.8
			4	15.7
			10	25.9
		650	20	58.5
		700	10	23.0
Ni	0.02	600	20	41.8
		750	20	17.6
		800	20	40.0
	0.1	600	20	23.6
	0.2	600	20	0.4
			20	4.5
		600	20	2.3

Table 4 Results of iodine corrosion tests.
(Weight loss for alloys)

Material	Iodine Pressure (Torr)	Temperature (°C)	Time (h)	Weight Loss (mg/cm²)
7Cr-1Mo	0.05	500	20	15.0
		600	4	18.6
		700	20	62.1
		700	20	51.5
9Cr-1Mo	0.005	500	20	13.8
		600	20	16.8
		700	20	7.8
		600	20	19.9
11Cr-1Mo	0.05	600	4	17.4
		600	20	12.6
13Cr-1Mo	0.05	600	4	12.7
		600	20	59.1
	0.005	500	20	10.5
		600	20	17.5
		700	20	9.7
		600	20	29.2
	0.01	500	20	6.8
		600	2	8.5
		600	20	67.6
		700	20	45.8
		700	20	24.4
		700	20	1.6
SUS304L	0.05	500	20	4.2
		600	4	7.2
		600	20	31.5
	0.005	700	20	24.4
		700	20	5.0
SUS316L	0.01	600	20	5.1
		600	4	15.3

Table 5 Results of iodine corrosion tests.
(Corrosion rate of pure metals)

Material	Iodine Pressure (Torr)	Temperature (°C)	Corrosion Rate (mg cm ⁻² h ⁻¹)
Fe	0.002	600	0.28
	0.005	600	0.62
	0.01	500	1.9
		600	1.4
		600	3.5
		700	1.9
		700	1.6
		800	0.14
	0.02	600	2.4
	0.05	500	5.1
		600	4.9
		600	6.0
		700	4.0
		700	3.7
		800	1.0
	0.1	600	4.4
	0.2	600	7.0
Cr	0.002	600	0.15
	0.005	600	0.33
	0.01	600	0.86
		700	0.47
		800	0.12
	0.02	600	1.7
	0.05	500	-0.18
		600	2.9
		600	3.0
		700	2.3
		700	2.1
		800	0.88
	0.1	600	2.0
	0.2	600	1.2
Ni	0.02	600	0.02
	0.05	500	0.23
	0.1	600	0.12
		600	0.09
		700	0.05
		600	0.25
	0.2	600	0.17

Table 6 Results of iodine corrosion tests.
(Corrosion rate of alloys)

Material	Iodine Pressure (Torr)	Temperature (°C)	Corrosion Rate (mg cm ⁻² h ⁻¹)
7Cr-1Mo	0.05	500	0.75
		600	3.2
		700	2.6
9Cr-1Mo	0.005	500	0.69
		600	0.80
		700	0.39
	0.01	600	1.0
	0.05	600	3.4
11Cr-1Mo	0.05	600	3.0
13Cr-1Mo	0.005	500	0.52
		600	0.87
		700	0.49
	0.01	600	1.5
	0.05	500	0.39
		600	3.4
		700	2.3
SUS304L	0.05	500	0.21
		600	1.6
		700	1.2
SUS316L	0.005	500	0.08
		600	0.27
		700	0.25
	0.01	600	0.25
	0.05	600	0.80
		0	

Table 7 Amounts of metal elements in volatile corrosion products.
(Iodine pressure: 0.05 Torr)

Material	Temp	Time	Atomic Absorption Analysis (mg/cm ²)						Weight
			Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Total	
Fe	500	10	46.2	--	--	--	--	46.2	51.8
	600	2	6.4	--	--	--	--	6.4	8.8
		4	12.8	--	--	--	--	12.8	14.4
		7.5	32.3	--	--	--	--	32.3	35.3
		10	45.0	--	--	--	--	45.0	51.9
	700	2	6.4	--	--	--	--	6.4	8.0
Cr	600	2	--	7.8	--	--	--	7.8	7.8
		4	--	15.2	--	--	--	15.2	15.7
7Cr-1Mo	500	20	15.8	0.6	--	0.1	--	16.4	15.0
	600	2	17.3	1.0	--	--	--	18.2	18.6
		20	59.3	3.2	--	--	--	62.5	62.1
	700	20	48.0	2.8	--	0.3	--	51.1	51.5
13Cr-1Mo	500	20	7.7	0.6	--	0.1	--	8.4	6.8
	600	2	7.9	0.9	--	--	--	7.8	8.5
		20	60.8	7.0	--	0.1	--	67.7	67.6
	700	20	41.3	4.7	--	0.2	--	46.2	45.8
SUS304L	500	20	4.9	0.7	0.5	0.1	--	6.1	4.2
	600	4	4.4	0.9	0.2	--	--	5.6	7.1
		20	24.9	5.0	0.7	--	--	30.6	31.5
	700	20	19.5	4.3	0.5	0.3	--	24.5	24.4
SUS316L	600	4	3.7	0.8	0.2	--	--	4.8	5.3
		20	12.4	2.3	1.0	0.2	--	15.9	15.3

Table 8 Calculated thickness loss rate for cladding
in fuel pin at 600°C.

Material	Thickness Loss Rate (μm/year)		
	10 ⁻⁶ Torr	10 ⁻⁵ Torr	10 ⁻⁴ Torr
SUS316L	5	24	117
13Cr-1Mo	49	207	880

Table 9 Structures of the reaction layers determined by X-ray diffractions

Material	Te ₂ Press. (Torr)							
		500°C	550°C	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C
Fe	0.05	FeTe ₂	—	FeTe _{0.9}	—	FeTe _{0.9}	—	FeTe _{0.9}
	0.5	FeTe ₂	FeTe ₂	FeTe ₂	FeTe ₂	FeTe ₂	FeTe _{0.9}	FeTe _{0.9}
ferritic steel	0.05	—	—	FeTe _{0.9}	—	—	—	—
austenitic steel	0.5	FeTe ₂	—	FeTe ₂	—	FeTe ₂	—	FeTe _{0.9}
	0.05	—	—	FeTe _{0.9}	—	—	—	—
Cr	0.5	FeTe ₂	—	FeTe ₂	—	FeTe ₂	—	FeTe _{0.9}
	0.05	—	—	CrTe	—	—	—	—
Ni	0.5	CrTe ₂	CrTe	CrTe	CrTe	CrTe	CrTe	CrTe
	0.05	—	—	NiTe _{0.7}	—	—	—	—
		NiTe ₂	NiTe ₂	NiTe ₂	NiTe ₂	NiTe _{0.7}	NiTe _{0.7}	NiTe _{0.7}

Table 10 Results of tellurium corrosion tests.
(Weight gain of Fe)

Material	Tellurium Pressure (Torr)	Temperature (°C)	Time (h)	Weight Gain (mg/cm²)
Fe	0.05	500	10	22.8
		20		53.9
		40		73.8
	600	10		25.7
		20		30.1
		40		61.8
	700	10		10.6
		40		18.5
	800	10		0.
		20		0.
		40		0.
	0.5	500	20	117.3
		30		130.2
		40		109.3
		80		209.4
	550	10		80.3
		20		127.8
		30		155.5
		40		-
	600	5		107.8
		10		159.7
		20		223.4
		40		327.8
	650	5		75.4
		10		237.1
		15		238.6
		20		290.0
	700	5		86.1
		10		207.0
		15		196.7
		20		273.6
	750	10		59.2
	800	5		35.0
		20		189.6

Table11 Results of tellurium corrosion test.
(Weight gain of Cr)

Material	Tellurium Pressure (Torr)	Temperature (°C)	Time (h)	Weight Gain (mg/cm²)
Cr	0.05	600	20	—
	0.5	500	20	19.4
		30		27.2
		40		36.5
		80		34.4
	550	10		9.03
		20		12.2
		30		7.88
		40		16.0
	600	5		9.88
		10		10.8
		20		16.1
		40		21.2
	650	5		14.4
		10		21.0
		15		28.0
		20		31.4
	700	5		23.8
		10		33.1
		15		43.4
		20		52.2
	750	10		59.2
	800	5		62.7
		20		145.6

Table 12 Results of tellurium corrosion tests.
(Weight gain of Ni)

Material	Tellurium Pressure (Torr)	Temperature (°C)	Time (h)	Weight Gain (mg/cm²)
Ni	0.05	600	20	—
	0.5	500	20	88.9
		30		119.4
		40		129.2
		80		163.0
	550	10		31.4
		20		96.9
		30		103.2
		40		130.8
	600	5		59.7
		10		110.8
		20		155.1
		40		223.3
	650	5		72.9
		10		—
		15		197.6
		20		—
	700	5		—
		10		185.9
		15		—
		20		337.4
	750	10		—
	800	5		—
		20		—

Table13 Results of tellurium corrosion tests.
(Weight gain of alloy)

Material	Tellurium Pressure (Torr)	Temperature (°C)	Time (h)	Weight Gain (mg/cm²)
9Cr-1Mo	0.05	600	20	44.7
	0.5	600	20	143.5
13Cr-1Mo	0.05	600	20	44.7
	0.5	500	20	41.0
	600	600	5	42.7
		10		56.6
		20		82.8
		42.3		123.0
		700	20	129.4
	800	800	20	81.7
SUS304L		600	20	—
SUS316L	0.05	600	20	32.5
	0.5	500	20	23.3
	600	600	16	52.0
		700	20	134.8
		800	20	108.5

Table 14 Results of tellurium corrosion tests.
(Parabolic rate constant of pure metal)

Material	Tellurium	Temperature (°C)	Parabolic Rate
	Pressure (Torr)		Constant ($\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$)
Fe	0.05	500	1.36×10^2
		600	8.68×10^1
		700	8.64
		800	0.
	0.5	500	5.15×10^2
		550	8.04×10^2
		600	2.65×10^3
		650	4.22×10^3
		700	3.45×10^3
		750	3.51×10^3
		800	1.74×10^3
Cr	0.05	600	—
	0.5	500	1.82×10
		550	6.59
		600	1.15×10
		650	4.97×10
		700	1.30×10^2
		750	3.51×10^2
		800	1.06×10^3
Ni	0.05	600	—
	0.5	500	3.54×10^2
		550	4.10×10^2
		600	1.24×10^2
		650	2.50×10^3
		700	5.32×10^3
		750	—
		800	—

Table15 Results of tellurium corrosion tests.
(Parabolic rate constant of alloy)

Material	Tellurium Pressure (Torr)	Temperature (°C)	Prabolic Rate Constant ($\text{mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$)
9Cr-1Mo	0.05	600	9.99×10^1
	0.5	600	1.03×10^3
13Cr-1Mo	0.05	600	1.00×10^2
	0.5	500	8.41×10^0
		600	3.55×10^2
		700	8.37×10^2
		800	3.34×10^2
SUS304L	0.5	600	—
SUS316L	0.05	600	5.29×10^1
	0.5	500	2.71×10^1
		600	1.69×10^2
		700	9.09×10^2
		800	5.89×10^2

Table16 Activation energy of reaction between metal and tellurium vapor.

	Activation Energy (kJ/mol)	Temp. Range (°C)
Fe	88.8	500-650
	292.2	750-800
Cr	152.9	550-800
Ni	89.5	500-650
13Cr-1Mo	72.2	500-700
SUS316L	109.5	500-700

Table17 Chemical Species Chosen for the Calculation.

I) Condensed Phases	
Solid:	Ti ₅ Te ₄ , TiTe, Ti ₂ Te ₃ , Ti ₄ Te ₇ , Ti ₁₀ Te ₁₉ , TiTe ₂ TiO, Ti ₂ O ₃ , Ti ₃ O ₅ , TiO ₂ , TeO ₂ , TiTe ₃ O ₈ Ti
Liquid:	Te
.....
II) Vapor Species	
Diatomie Gas	O ₂ , Te ₂

Table18 Thermodynamic Properties of Chemical Species Related to the Ti-Te-O Ternary System[16, 19, 20].

Chemical Species	$\Delta H_f^\circ_{298}$ (KJ/mol)	S°_{298} (J/mol K)
Ti ₅ Te ₄	-481	379
TiTe	-121	83.7
Ti ₂ Te ₃	-355	207
Ti ₄ Te ₇	-802	440
Ti ₁₀ Te ₁₉	-2090	1140
TiTe ₂	-213	117
.....
TiO	-542.7	34.7
Ti ₂ O ₃	-1521	77.24
Ti ₃ O ₅	-2459	129.4
TiO ₂	-944.7	50.33
TeO ₂	-323	74.17
TiTe ₃ O ₈	-2000*	243*
.....
Ti	-	30.6
Te	-	49.50
O ₂	-	205

* Estimated value

Table19 Linear Equation for Standard Free Energy Change of Telluride Formation[25, 27, 28-30]: $\Delta G_{T^{\circ}}^{\circ}$ (J/mol of Te₂ gas)=A+BT.

Telluride	$-A \times 10^{-3}$	B
Ti ₅ Te ₄	396.7	138.9
TiTe	403.0	172.2
Ti ₂ Te ₃	382.1	160.7
Ti ₄ Te ₇	340.3	222.7
Ti ₁₀ Te ₁₉	273.3	201.4
TiTe ₂	231.5	184.7
FeTe _{0.9}	207.7	134.3
NiTe _{1.1}	260.3	153.1
CrTe	302.2	123.1
Cs ₂ Te	887.3	249.7
BaTe	702.6	198.0
SrTe	783.8	180.5
LaTe	758.6	188.9
CeTe	767.5	194.6
NdTe	761.1	205.4
Mo ₃ Te ₄	189.2	106.5
Pd ₄ Te	230.8	160.2

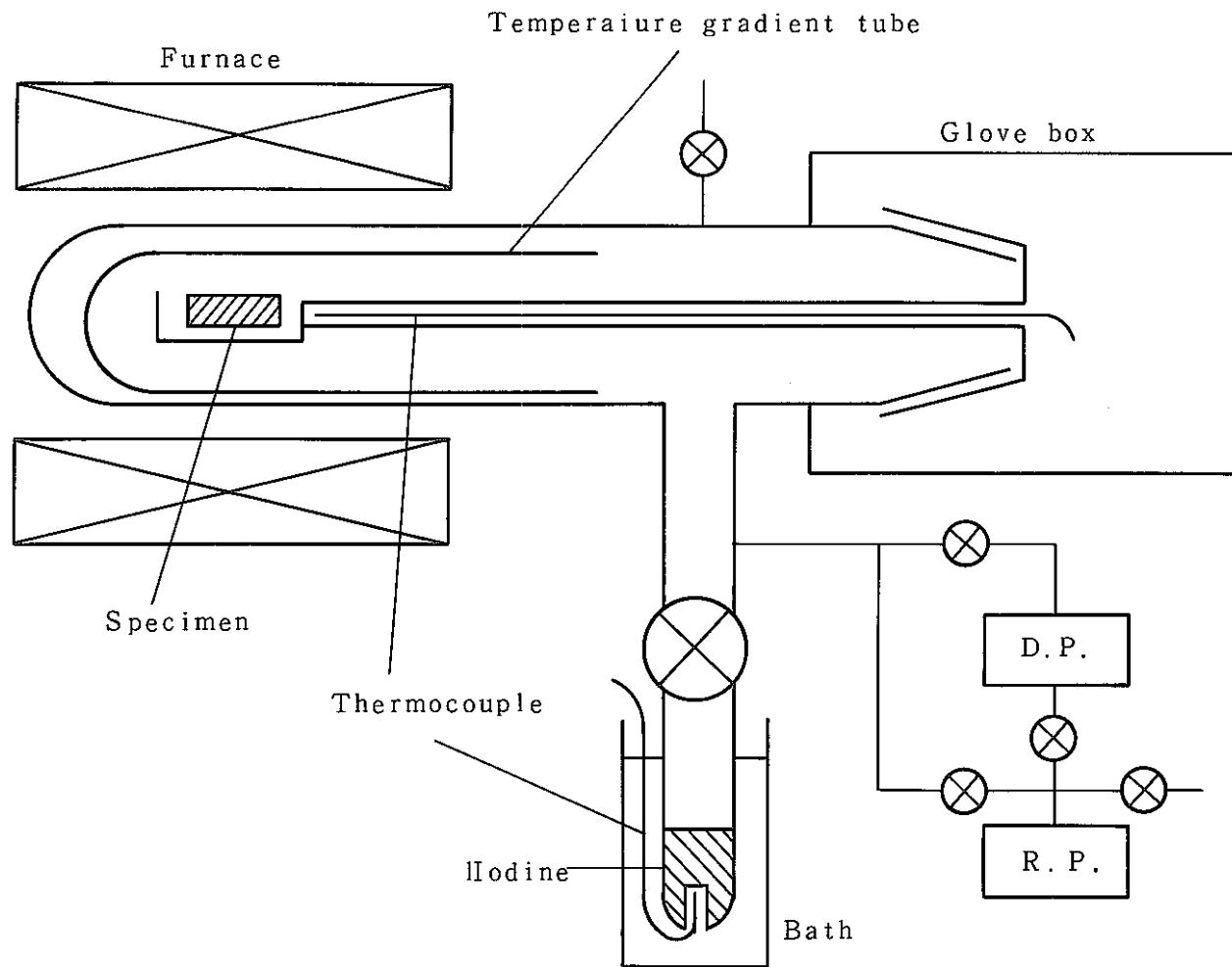


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus for iodine corrosion test.

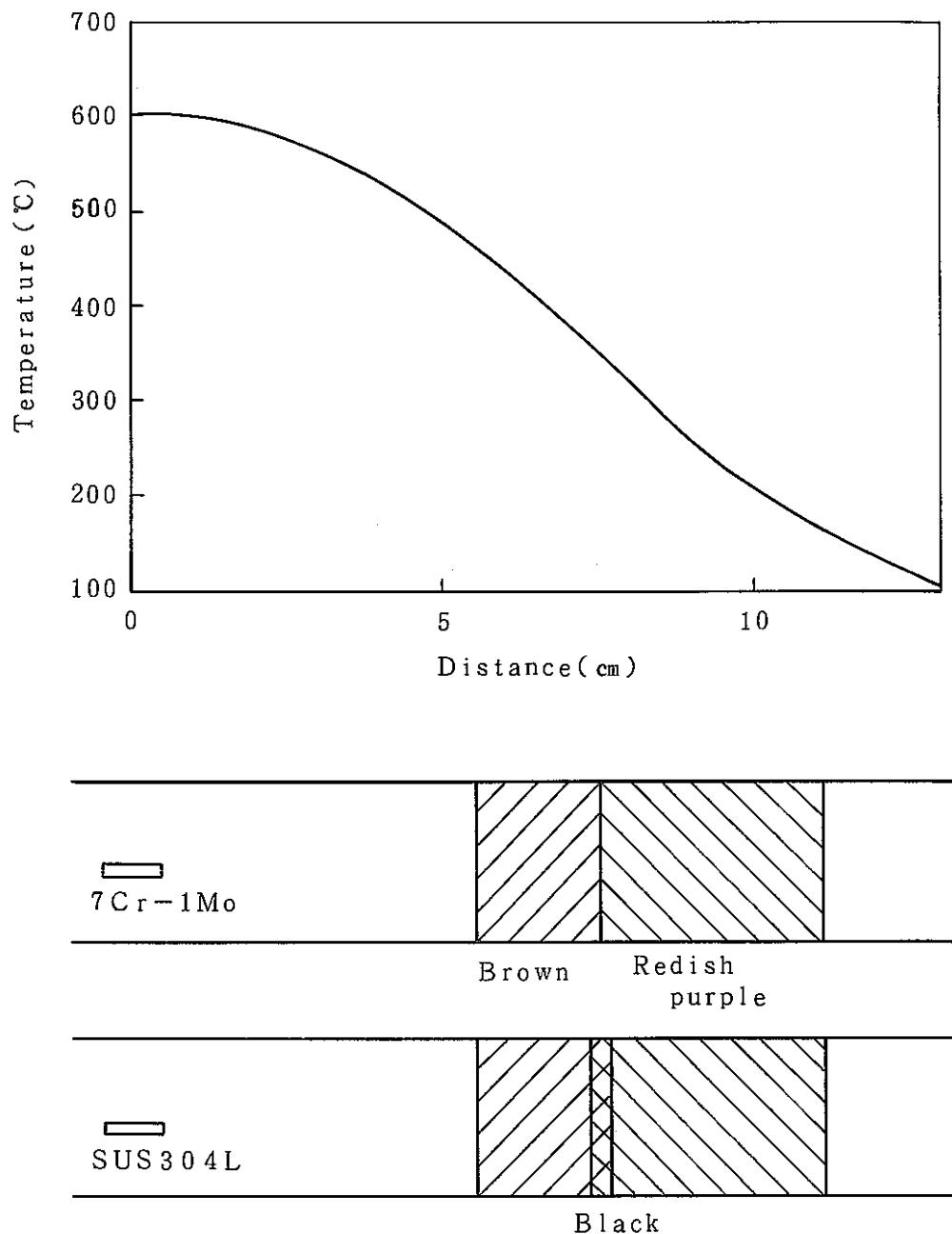


Fig. 2 Deposition behaviors of corrosion products of stainless steels by iodine vapor.

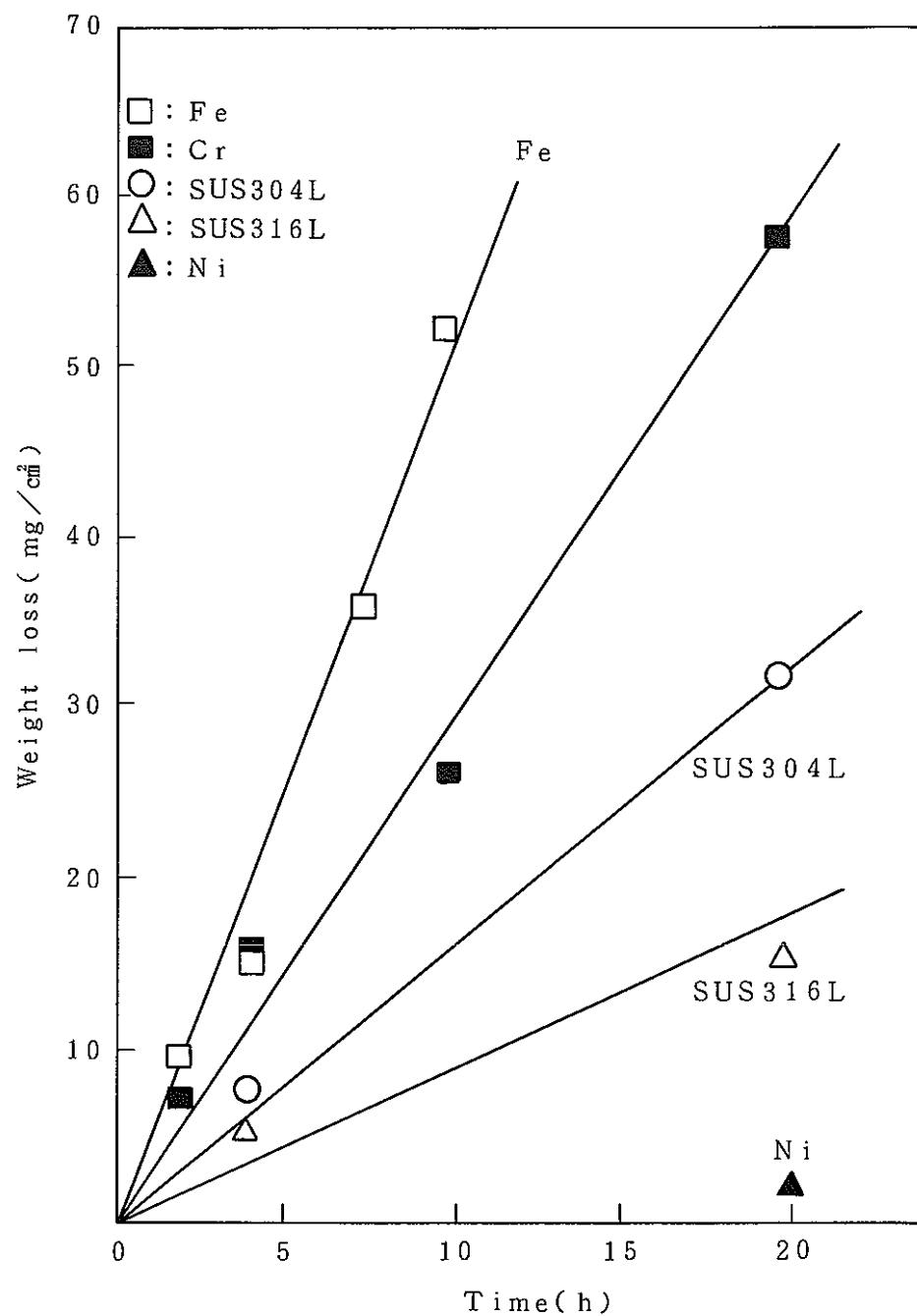


Fig.3 Change in weight loss of Fe, Cr, and stainless steels specimen with time.

Iodine pressure : 0.05 Torr

Temperature : 600°C

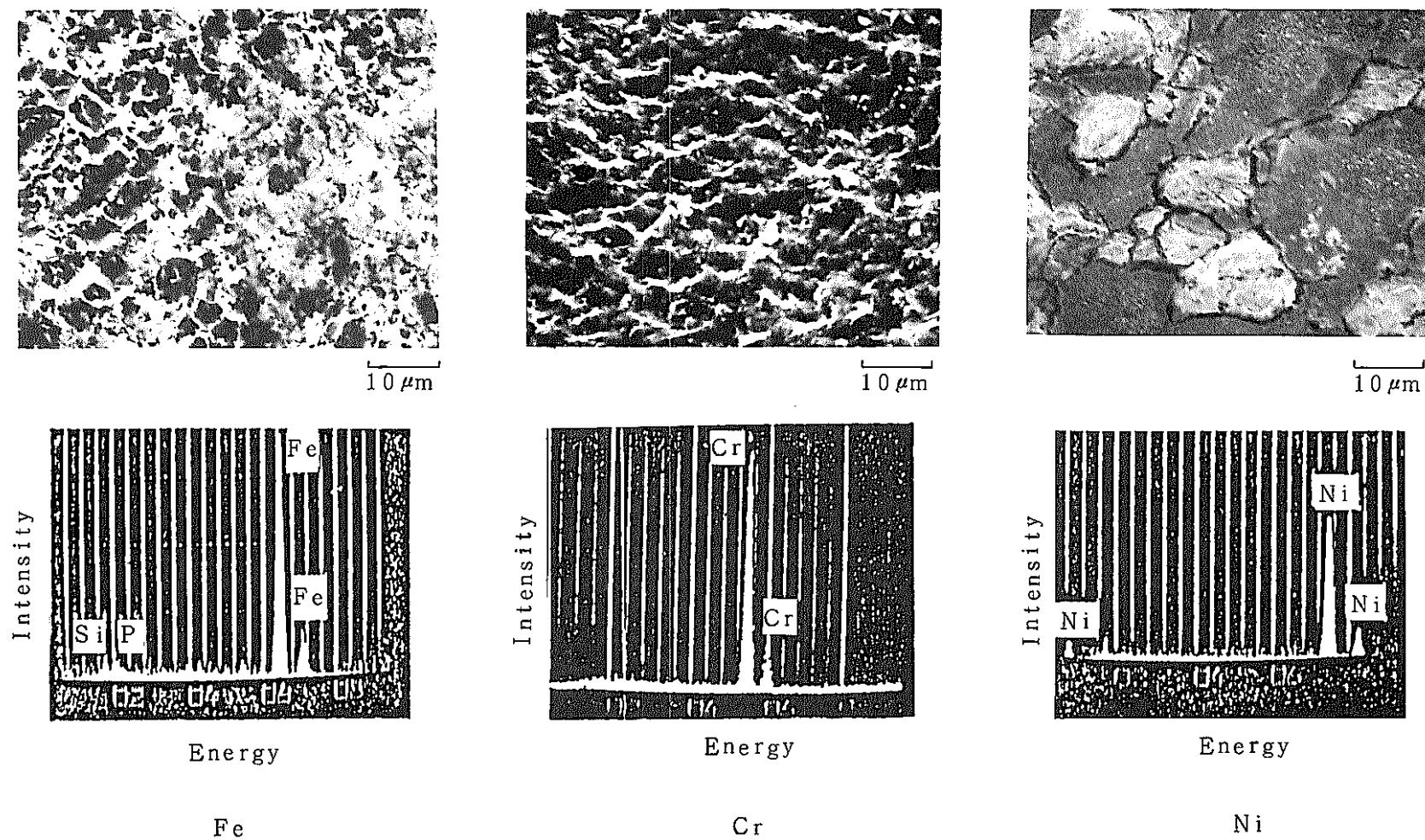


Fig.4 Surface SEM micrographs and EDXA analyses of Fe, Cr, and Ni exposed to 0.05 Torr iodine vapor at 600°C for 20 h.

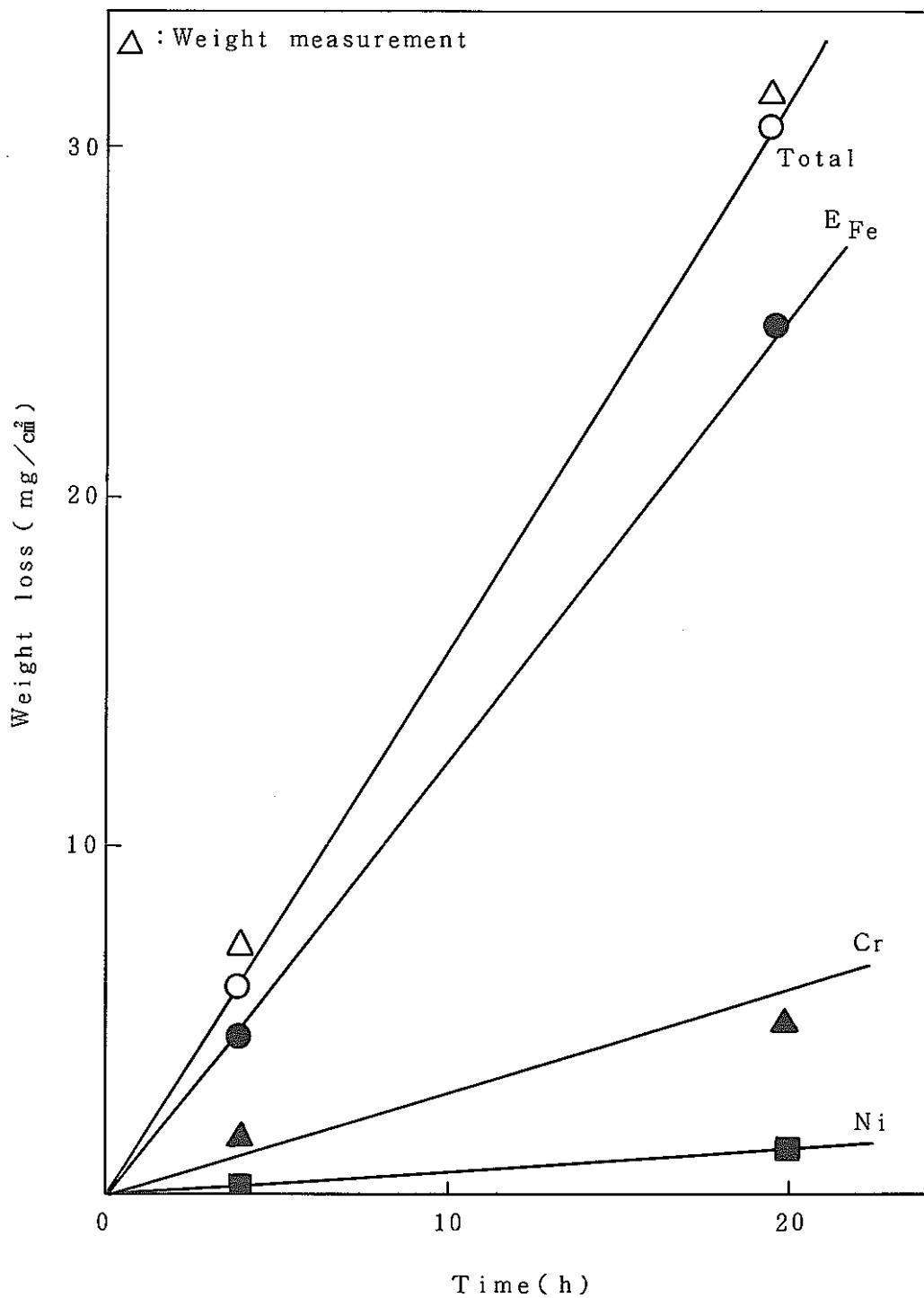


Fig.5 Change in weight loss of principal components in
SUS304L with time.
Iodine pressure : 0.05 Torr
Temperature : 600°C

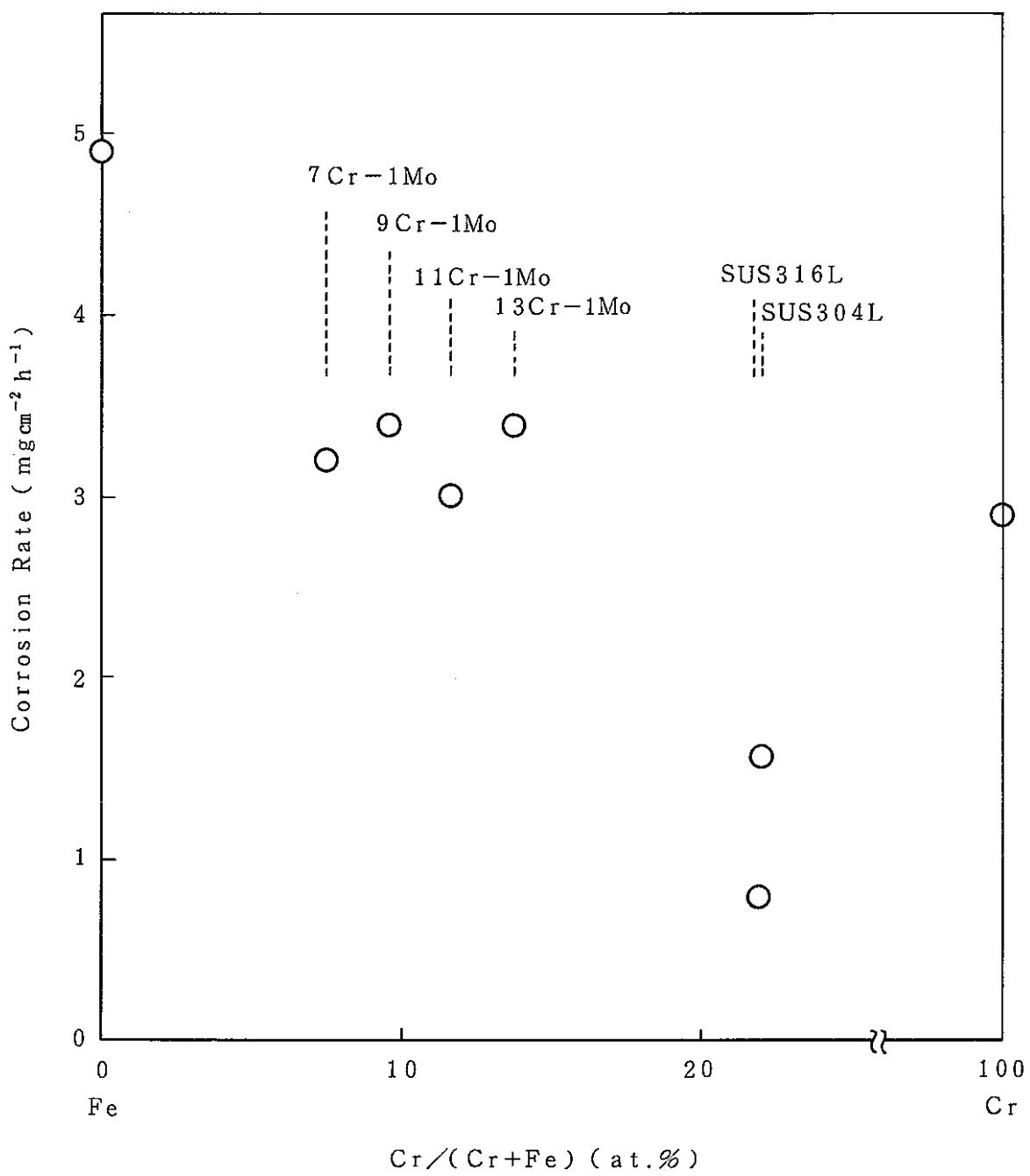


Fig. 6 Composition dependence of corrosion rate.

Iodine pressure : 0.05 Torr

Temperature : 600°C

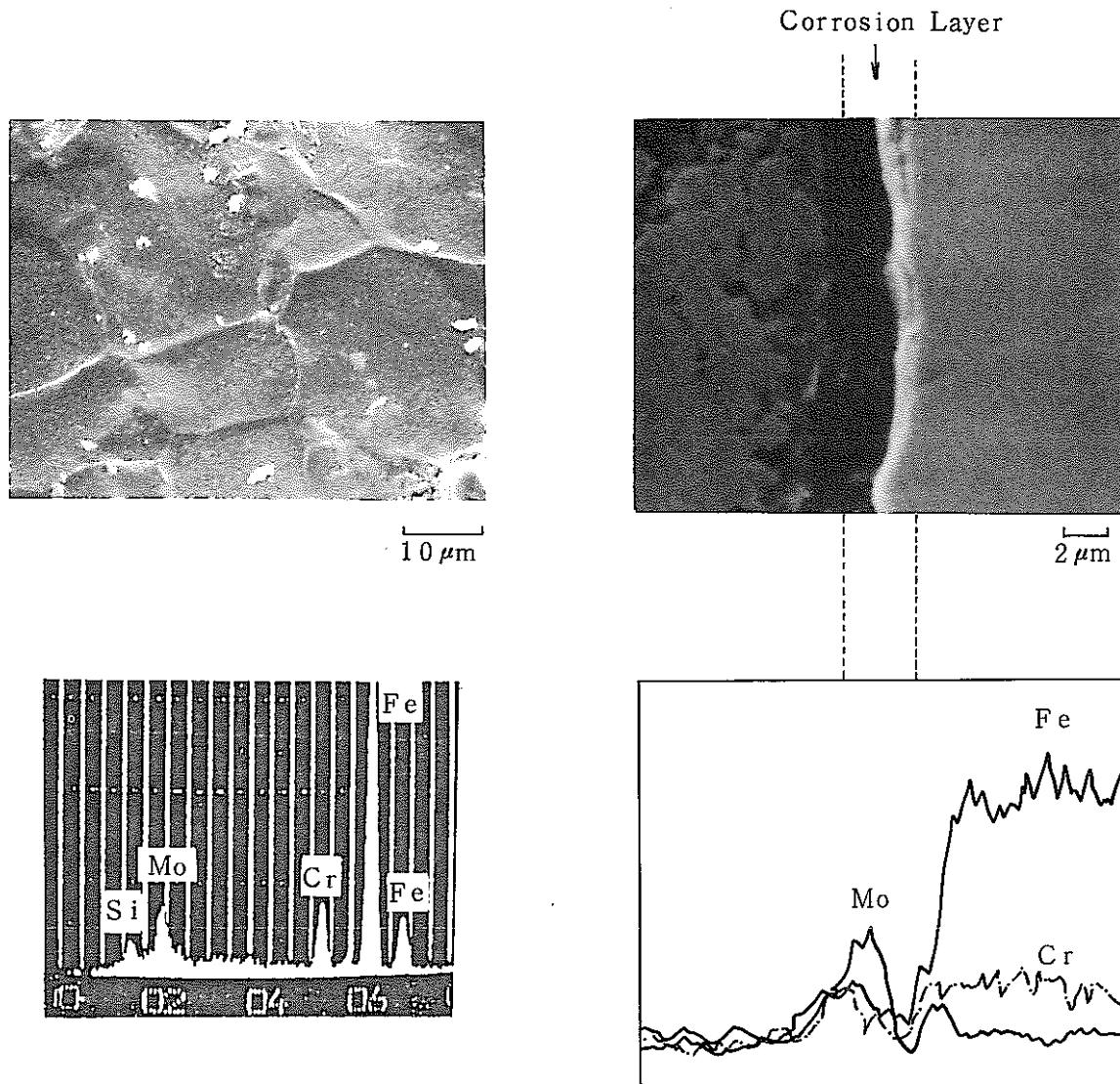


Fig. 7 Surface and cross sectional SEM micrographs and EDXA analyses of 12Cr-1Mo exposed to 0.05 Torr iodine at 600°C.

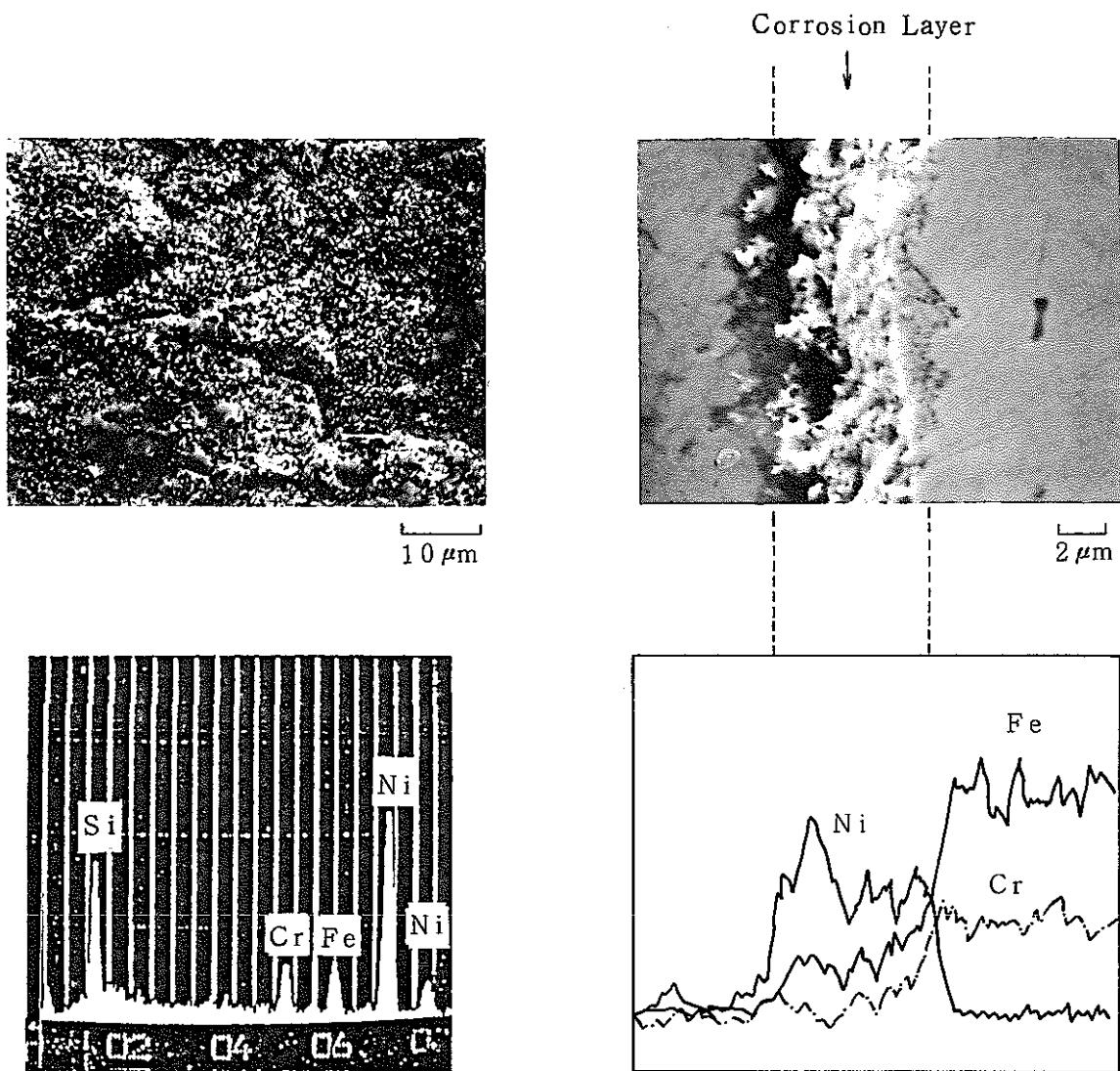


Fig.8 Surface and cross sectional SEM micrographs and EDXA analyses of SUS304L exposed to 0.05 Torr iodine at 600°C

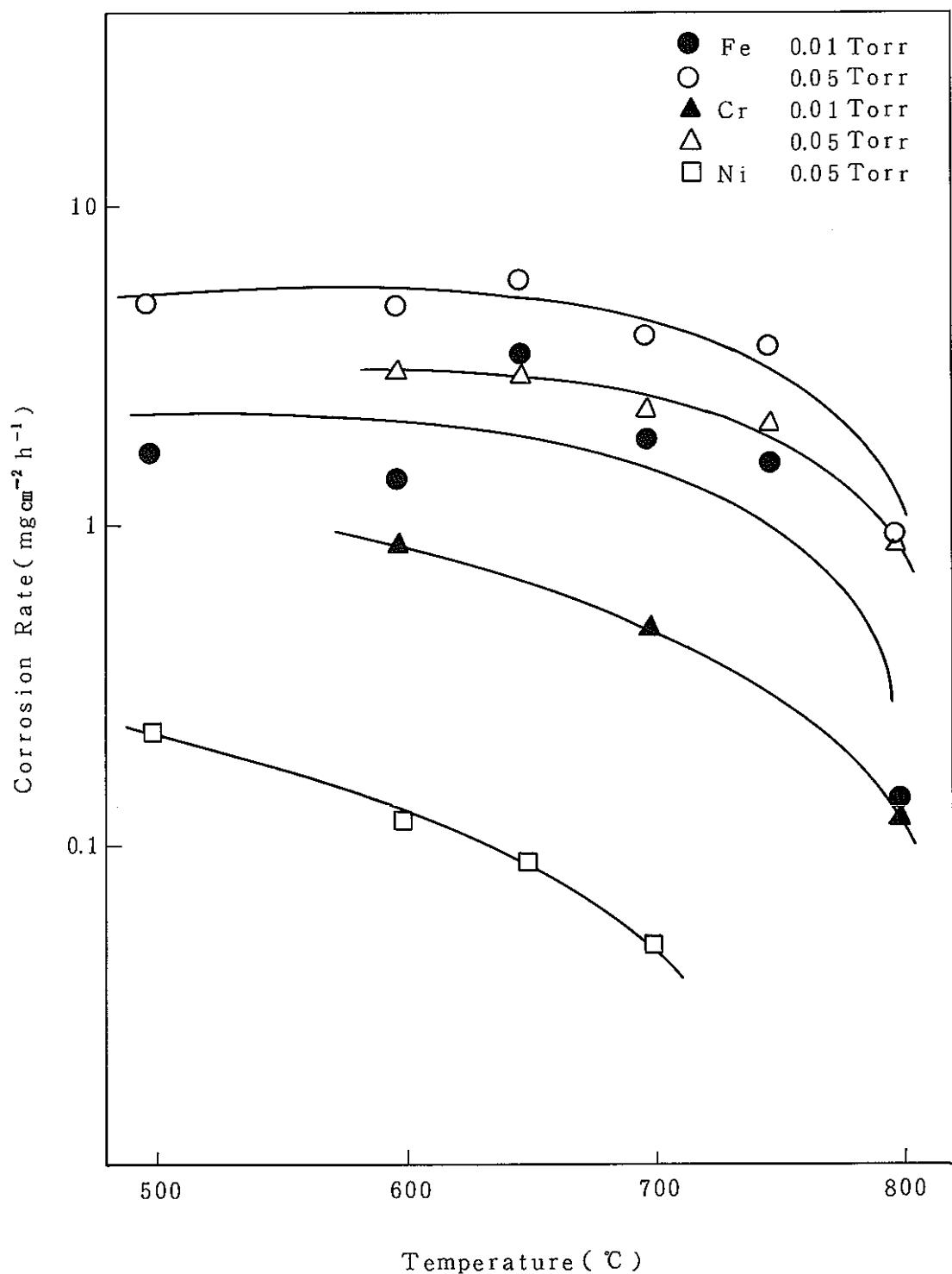


Fig. 9 Temperature dependence of corrosion rate for Fe, Cr, and Ni.

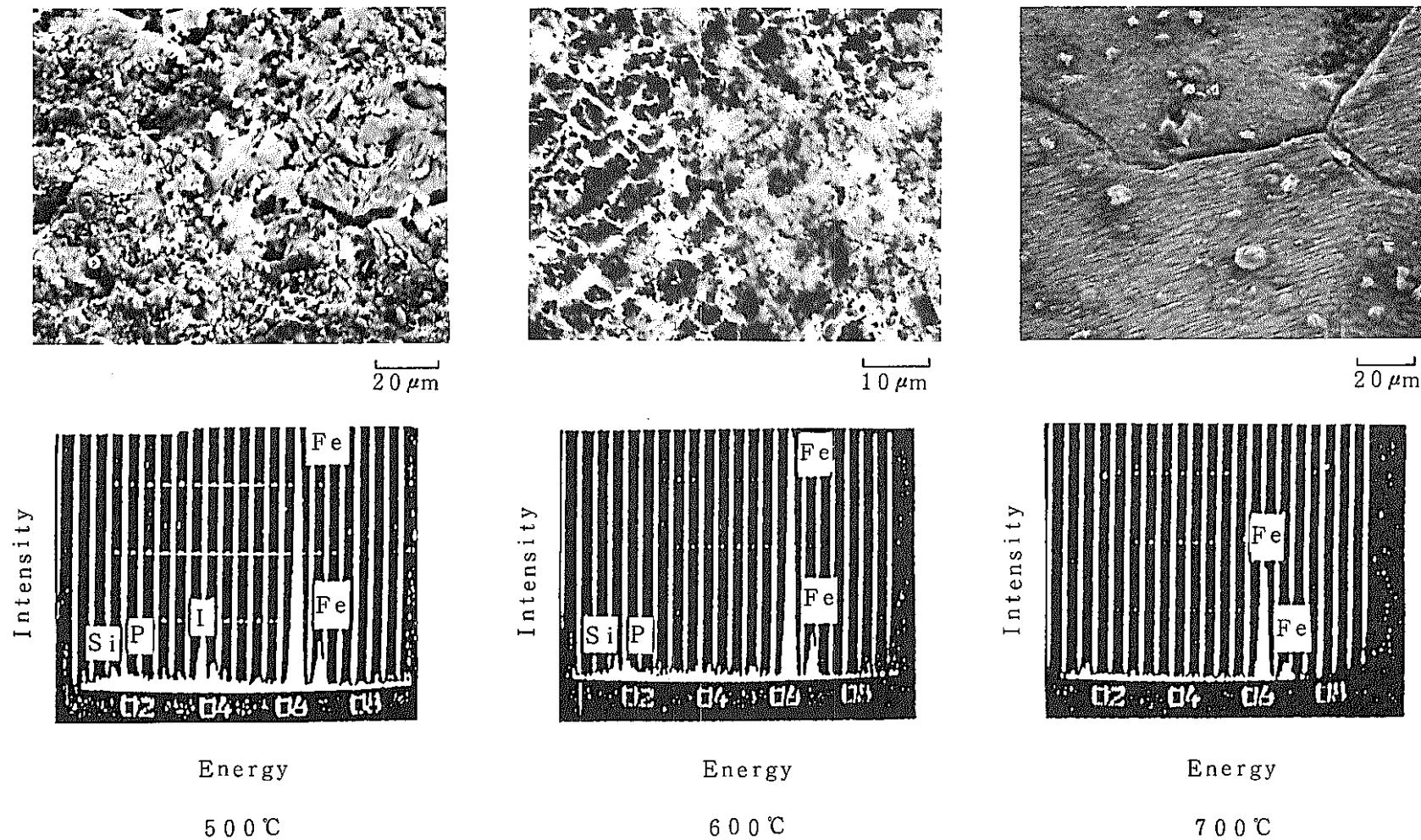


Fig.10 Surface SEM micrographs and EDXA analyses of Fe specimens exposed to 0.05 Torr iodine vapor at various temperatures.

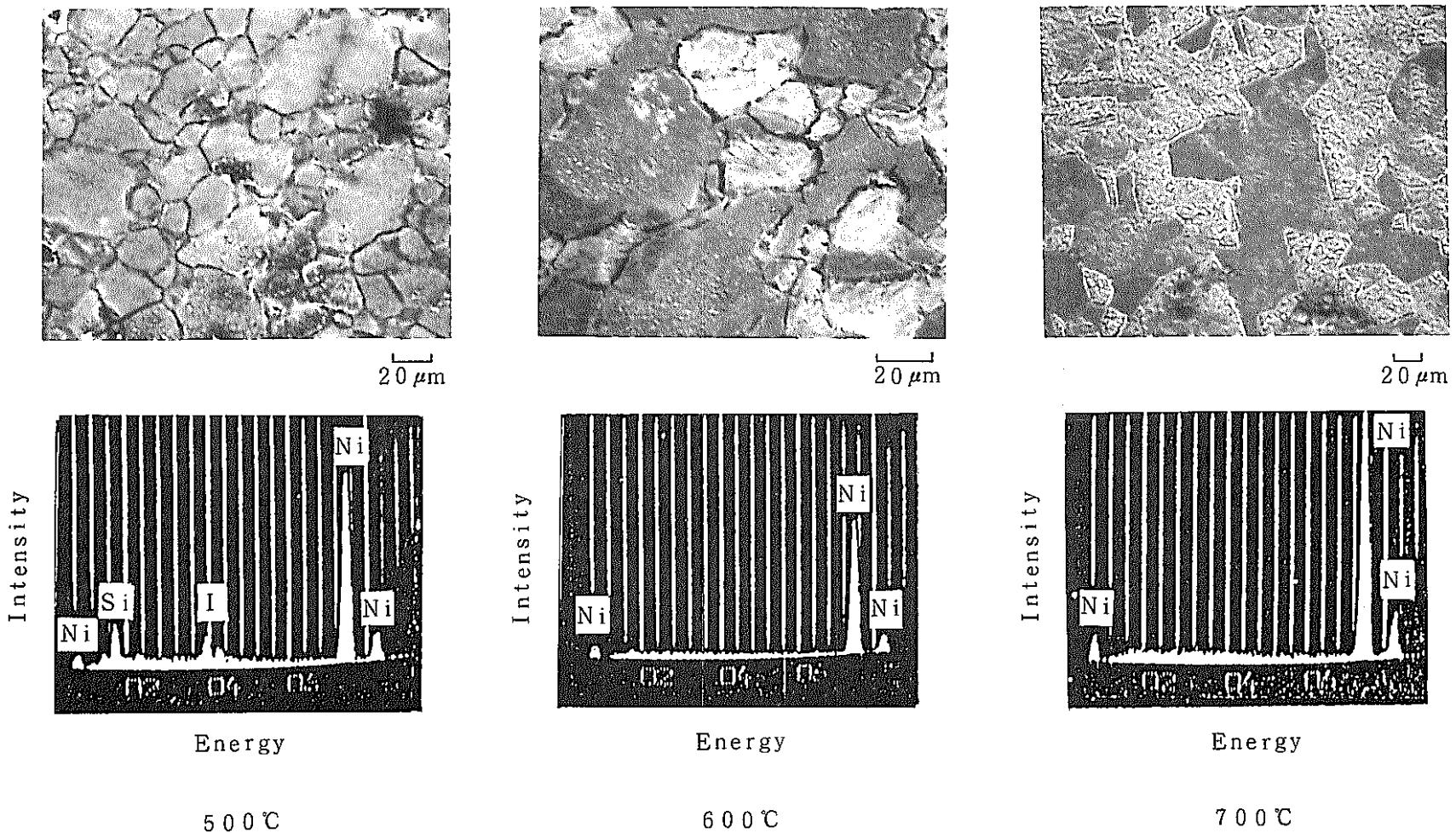


Fig.11 Surface SEM micrographs and EDXA analyses of Ni specimens exposed to 0.05 Torr iodine vapor at various temperatures.

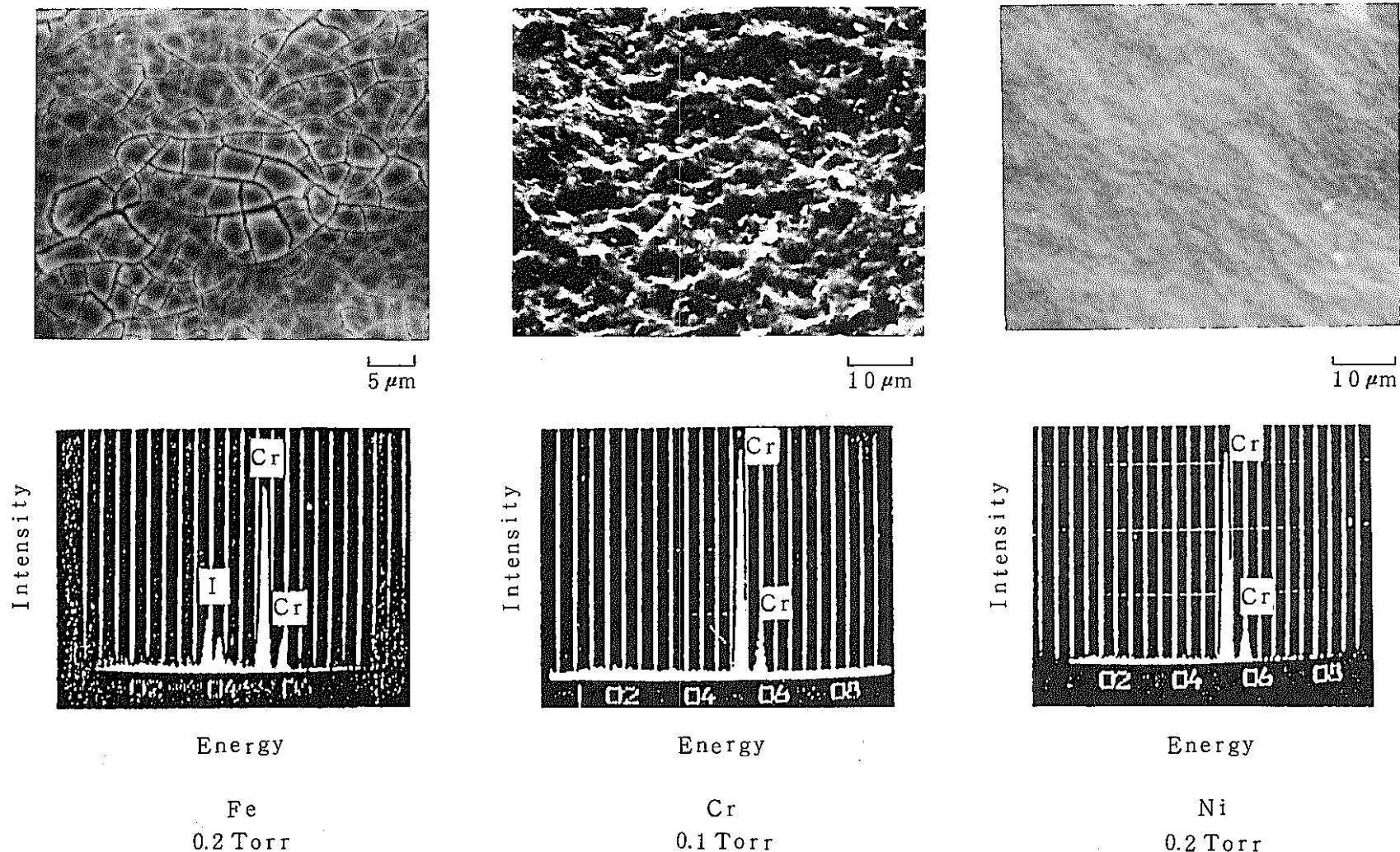


Fig.12 Surface SEM micrographs and EDXA analyses of Cr specimens exposed to 0.05 Torr iodine vapor at various temperatures.

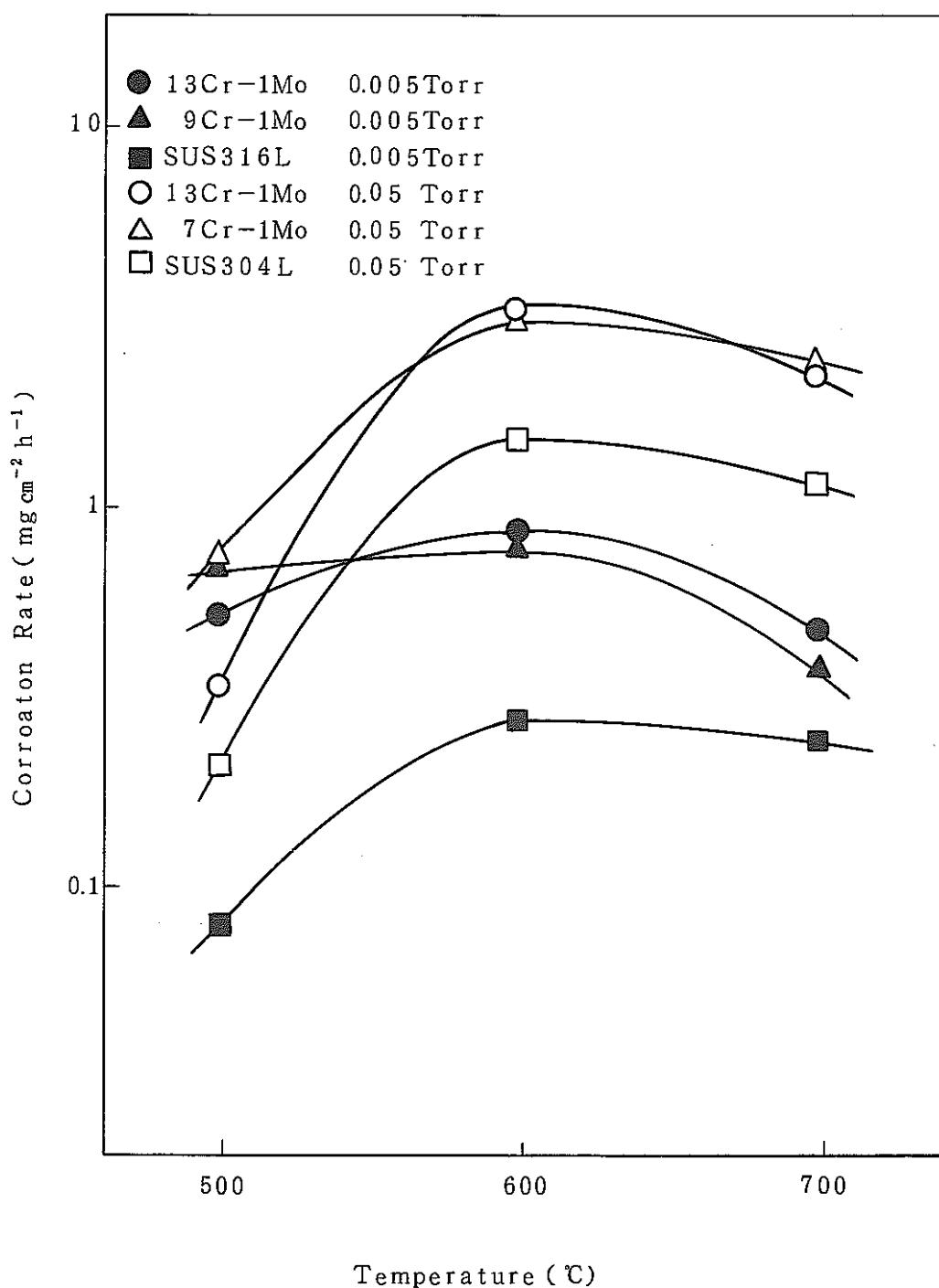


Fig.13 Temperature dependence of corrosion rate for stainless steels.

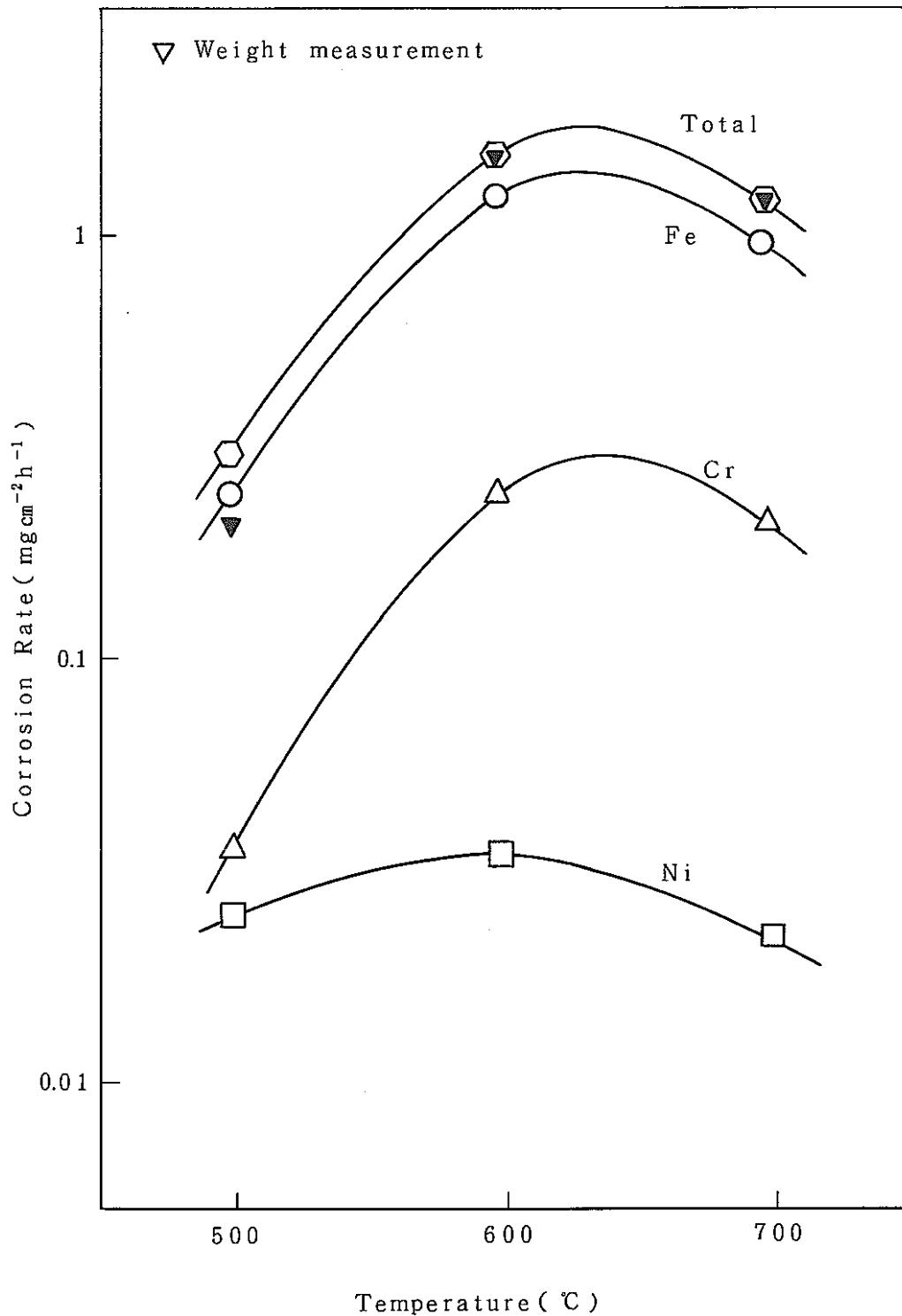


Fig.14 Temperature dependence of corrosion rate for principal components in SUS304L under an iodine pressure of 0.05 Torr.

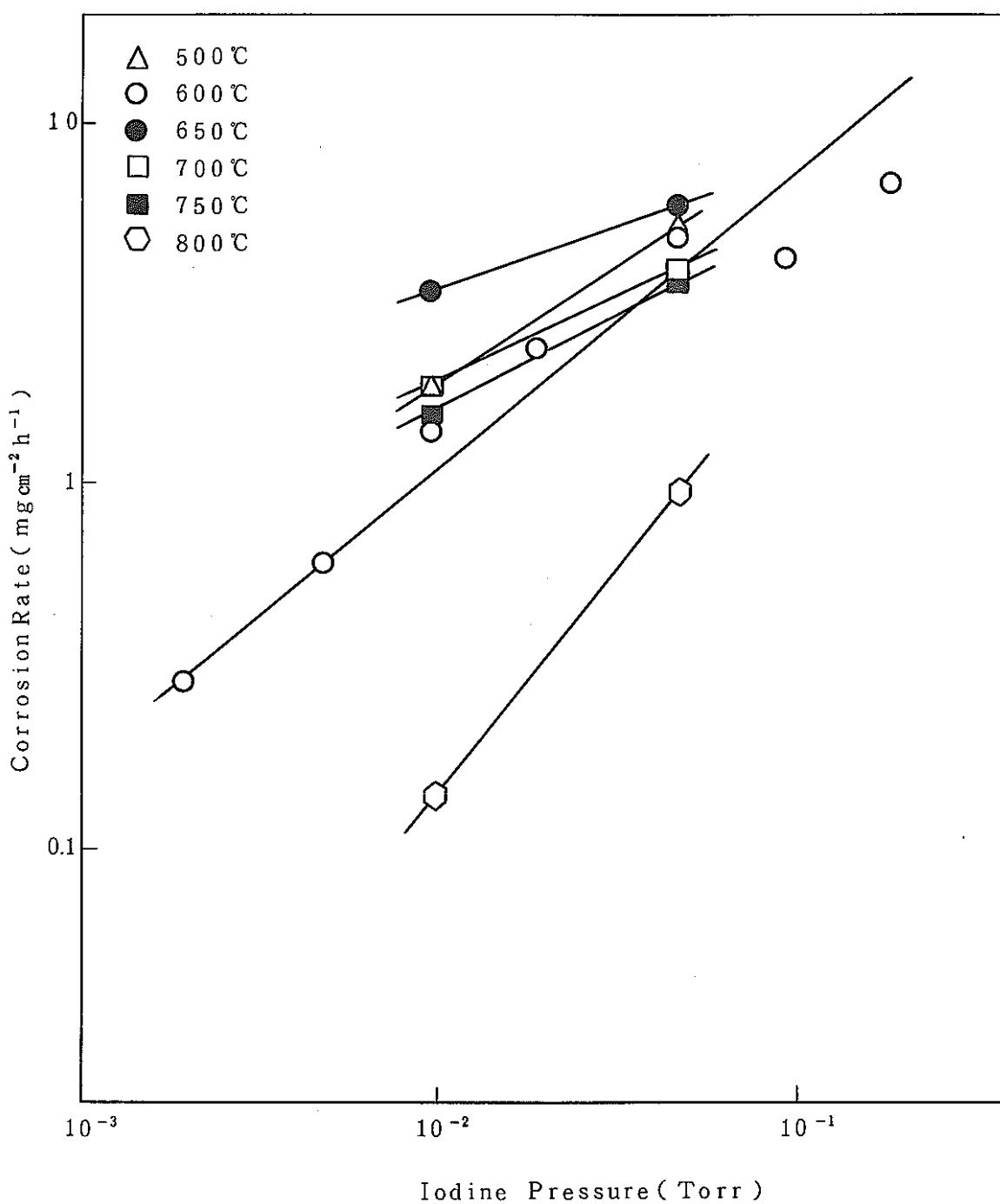


Fig. 15 Iodine pressure dependence of corrosion rate for Fe.

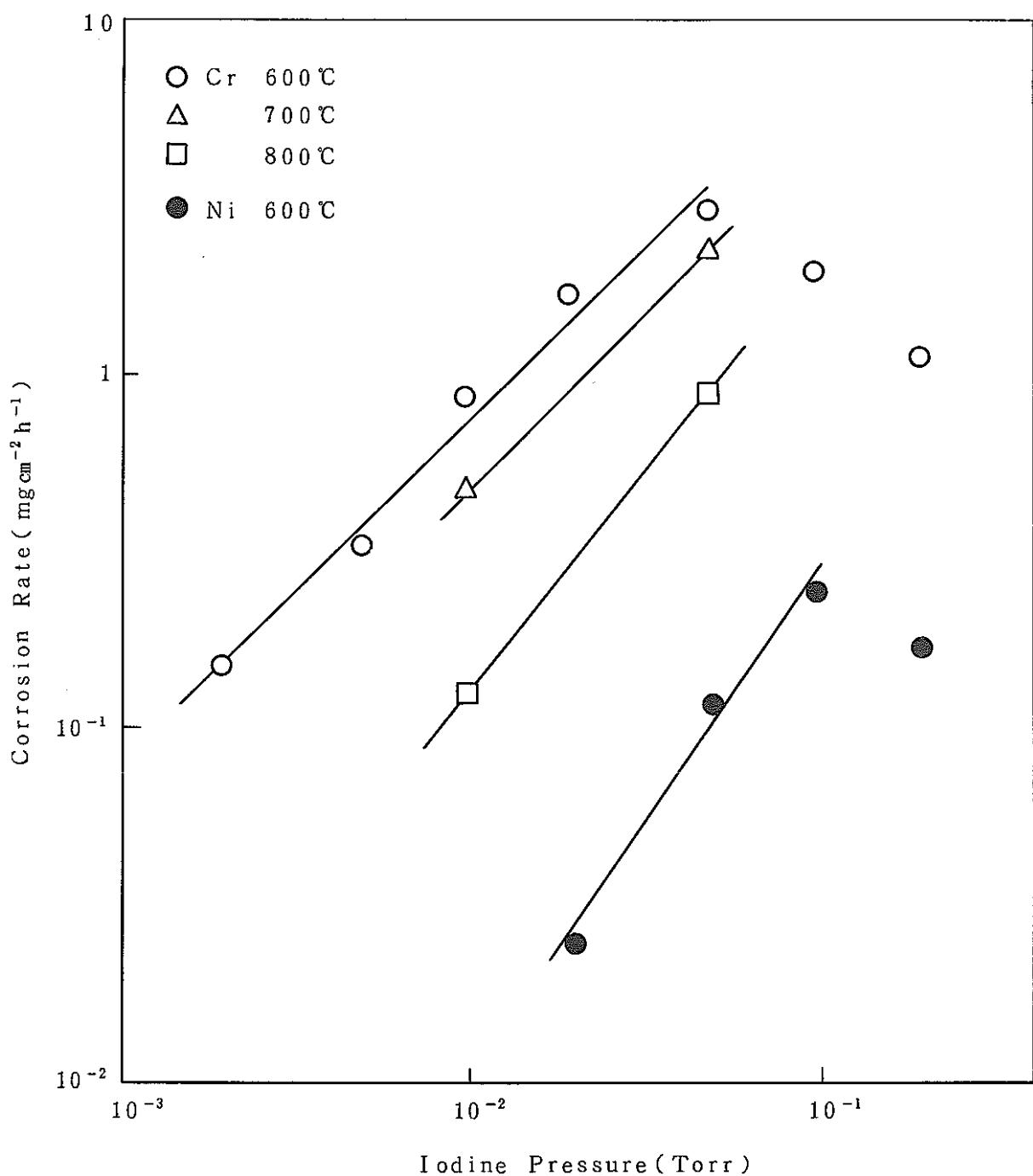


Fig. 16 Iodine pressure dependence of corrosion rate for Cr and Ni.

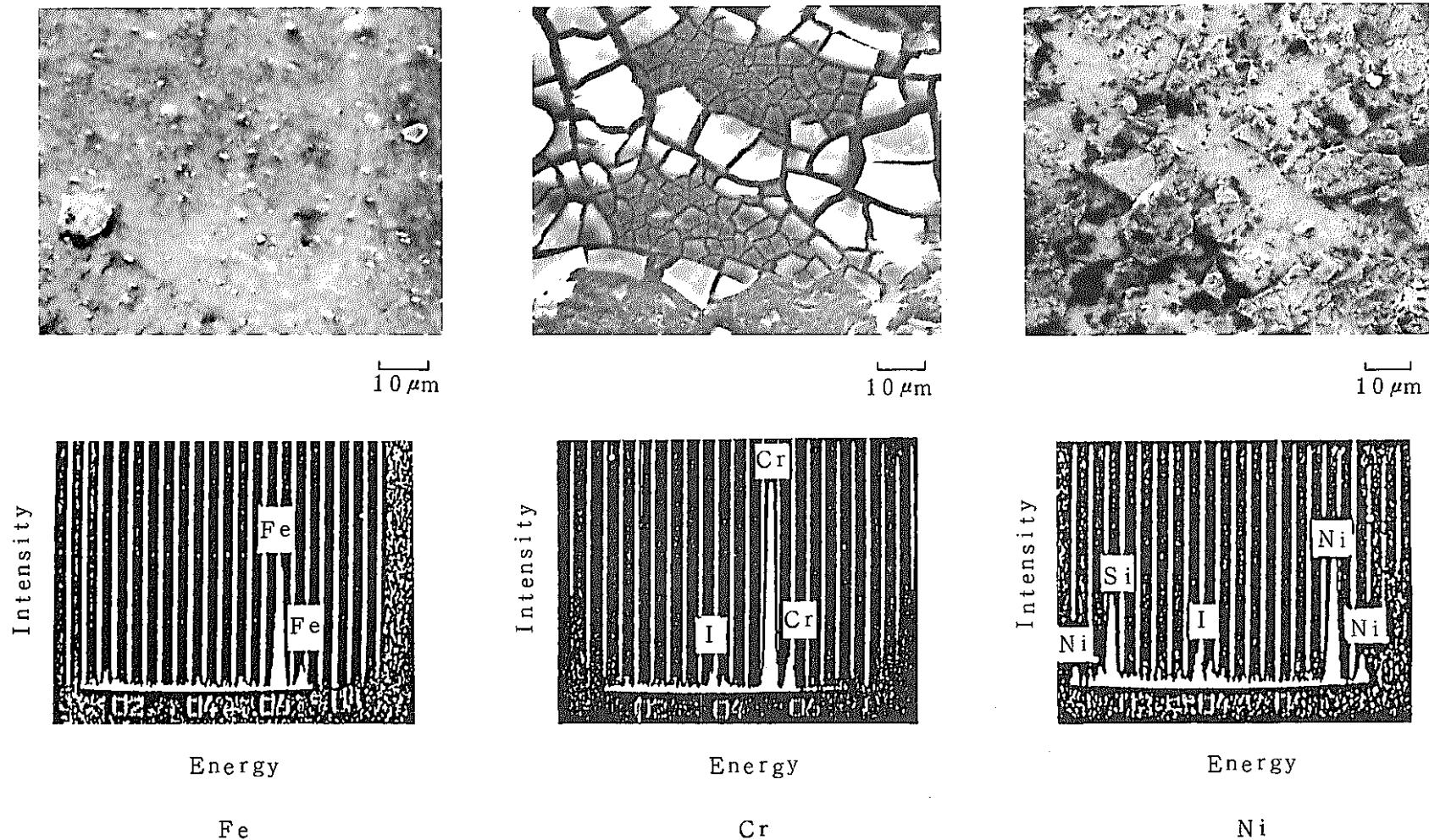


Fig.17 Surface SEM micrographs and EDXA analyses of Fe, Cr, and Ni specimens exposed to above 0.1 Torr iodine vapor at 600°C.

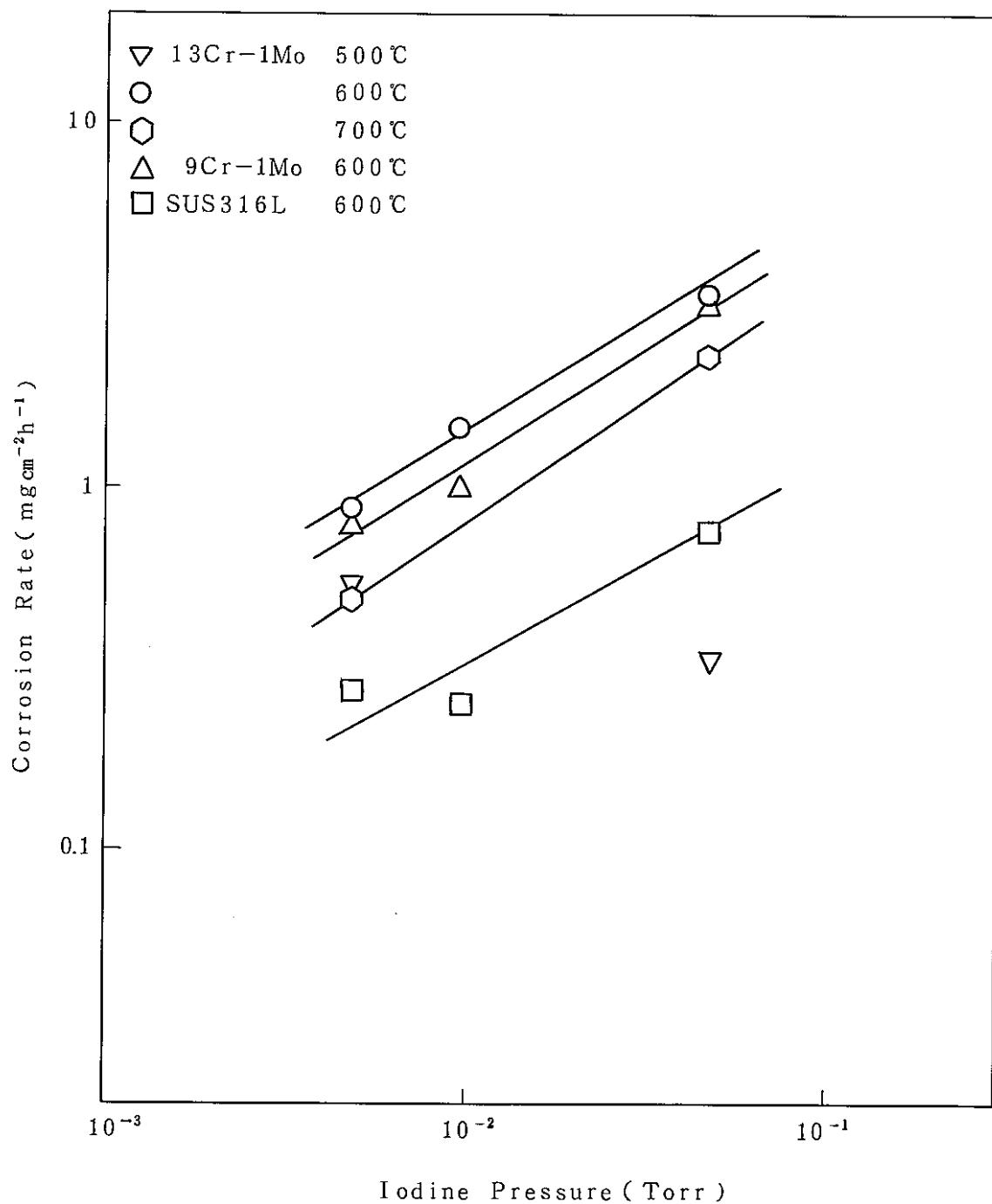


Fig. 18 Iodine pressure dependence of corrosion rate for stainless steels.

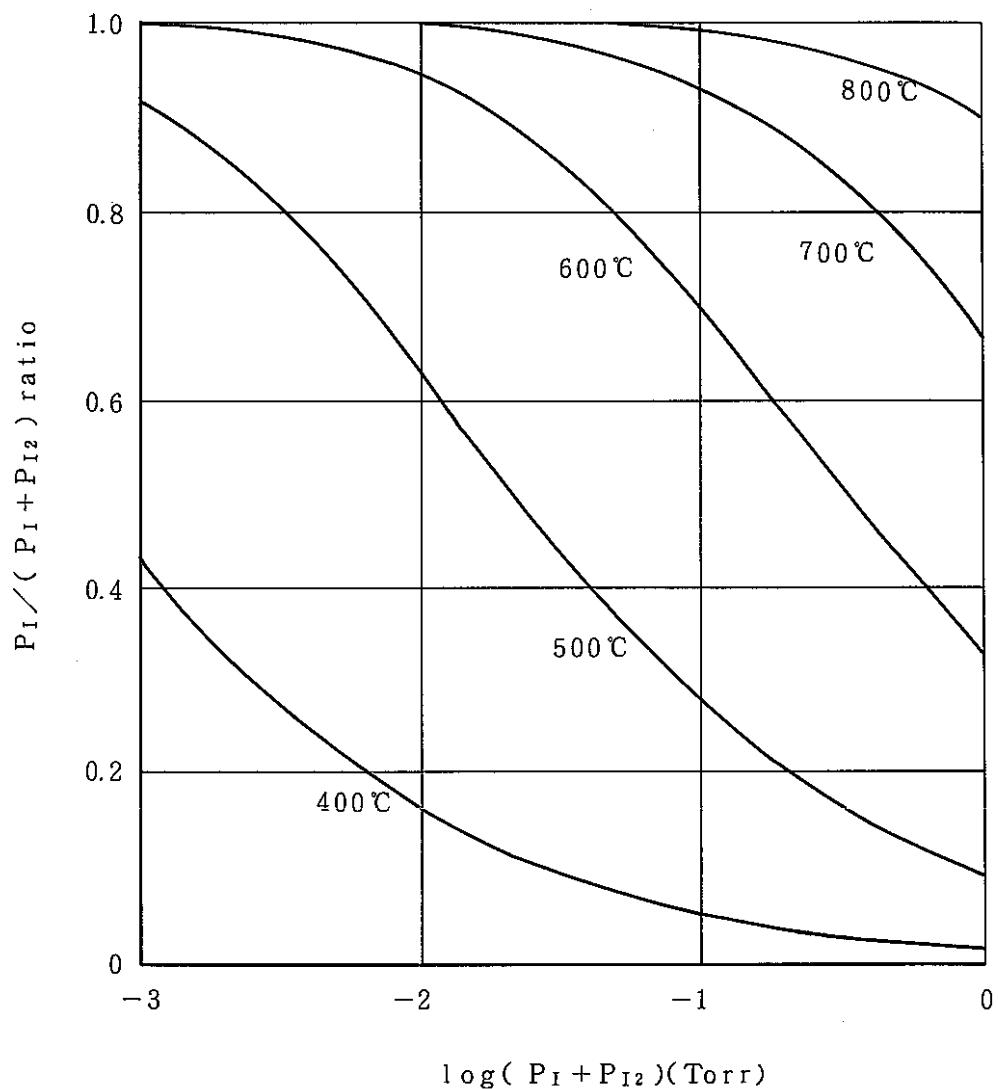


Fig. 19 Degree of dissociation of iodine for various temperatures and total pressures.

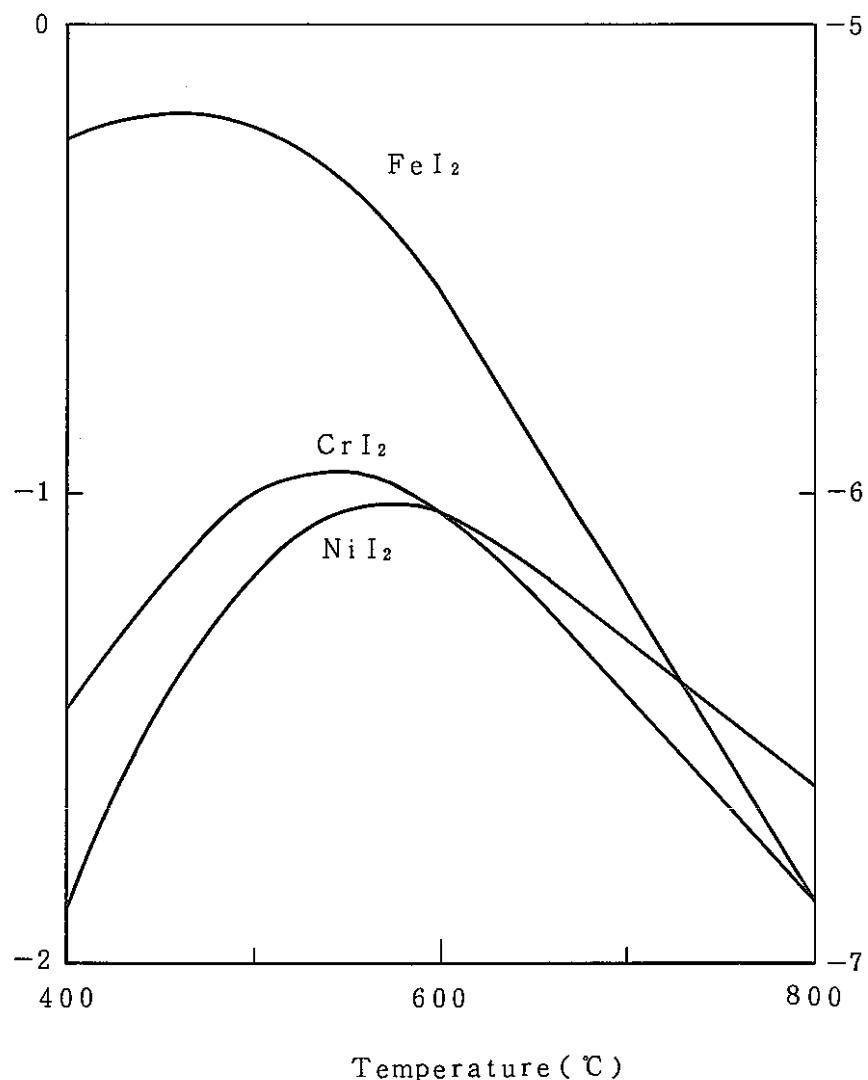


Fig. 20 Calculated equilibrium pressures of iodides of components in SUS 304 L.

Iodine pressure : 0.05 Torr

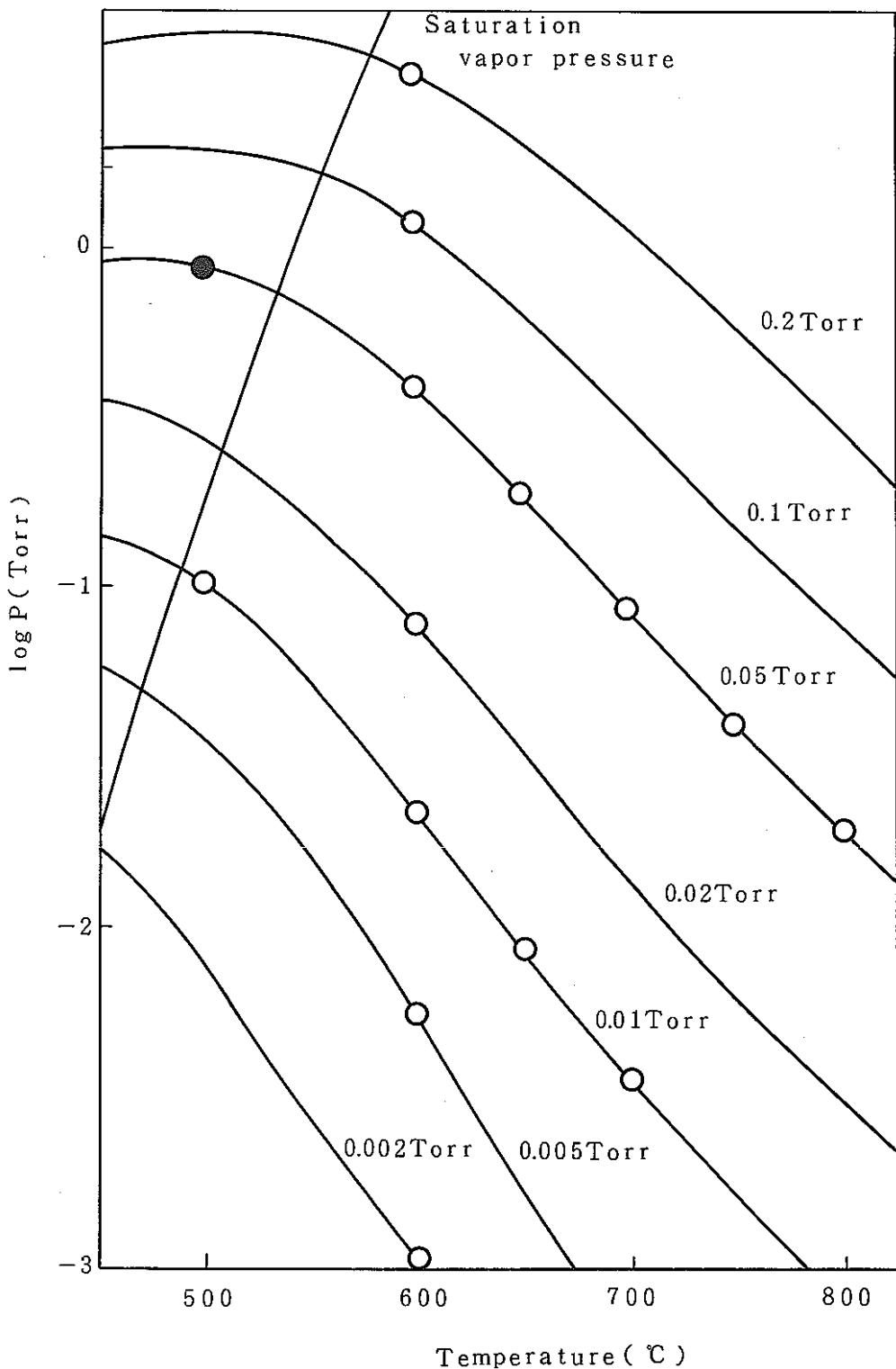


Fig. 21 Calculated equilibrium pressures and saturation vapor pressure of FeI_2 .

● : Iodide remained on specimen

○ : No iodides remained on specimen

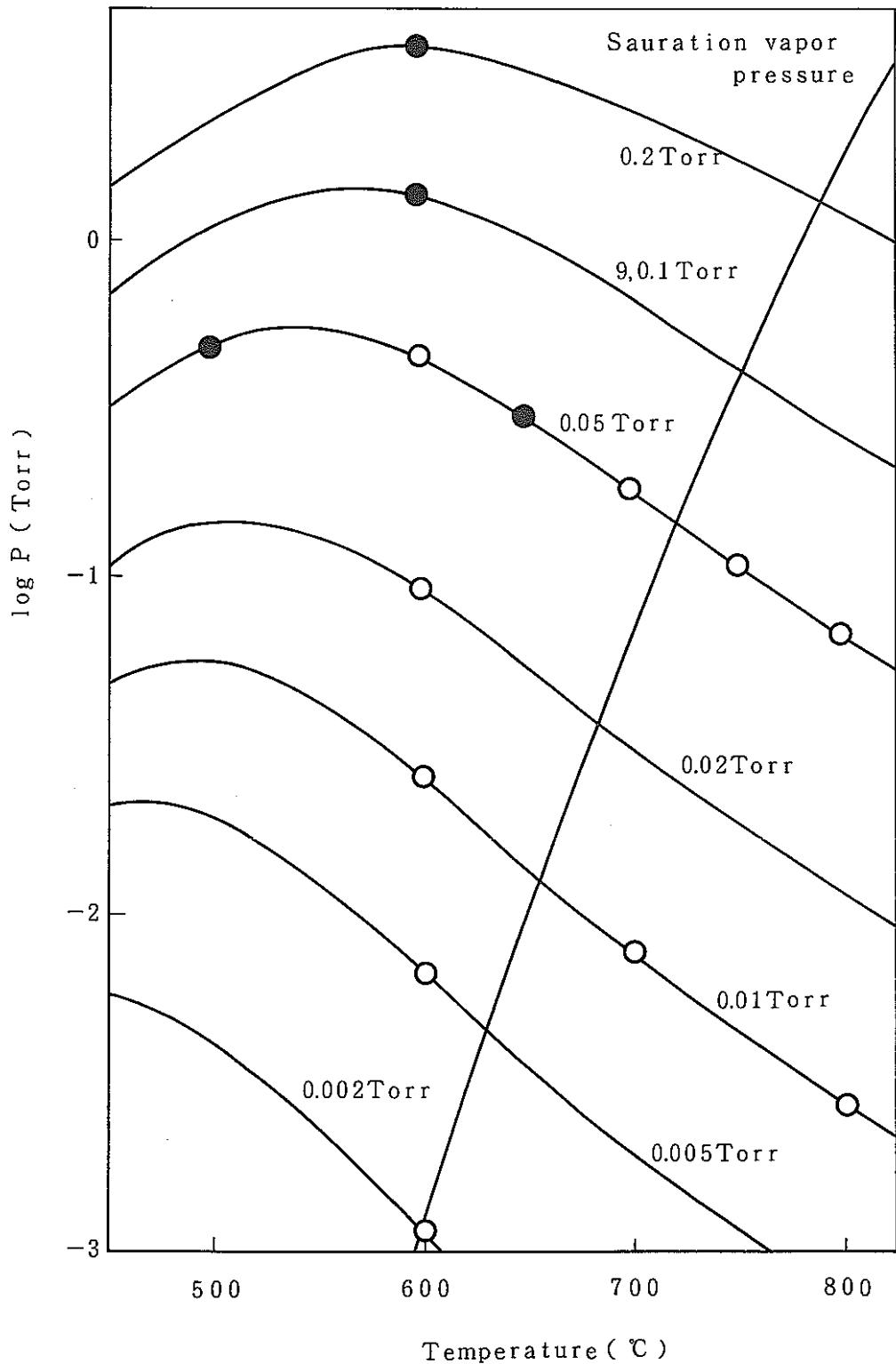


Fig. 22 Calculated equilibrium pressures and saturation vapor pressure of CrI_2 .

● : Iodide remained on specimen

○ : No iodides remained on specimen

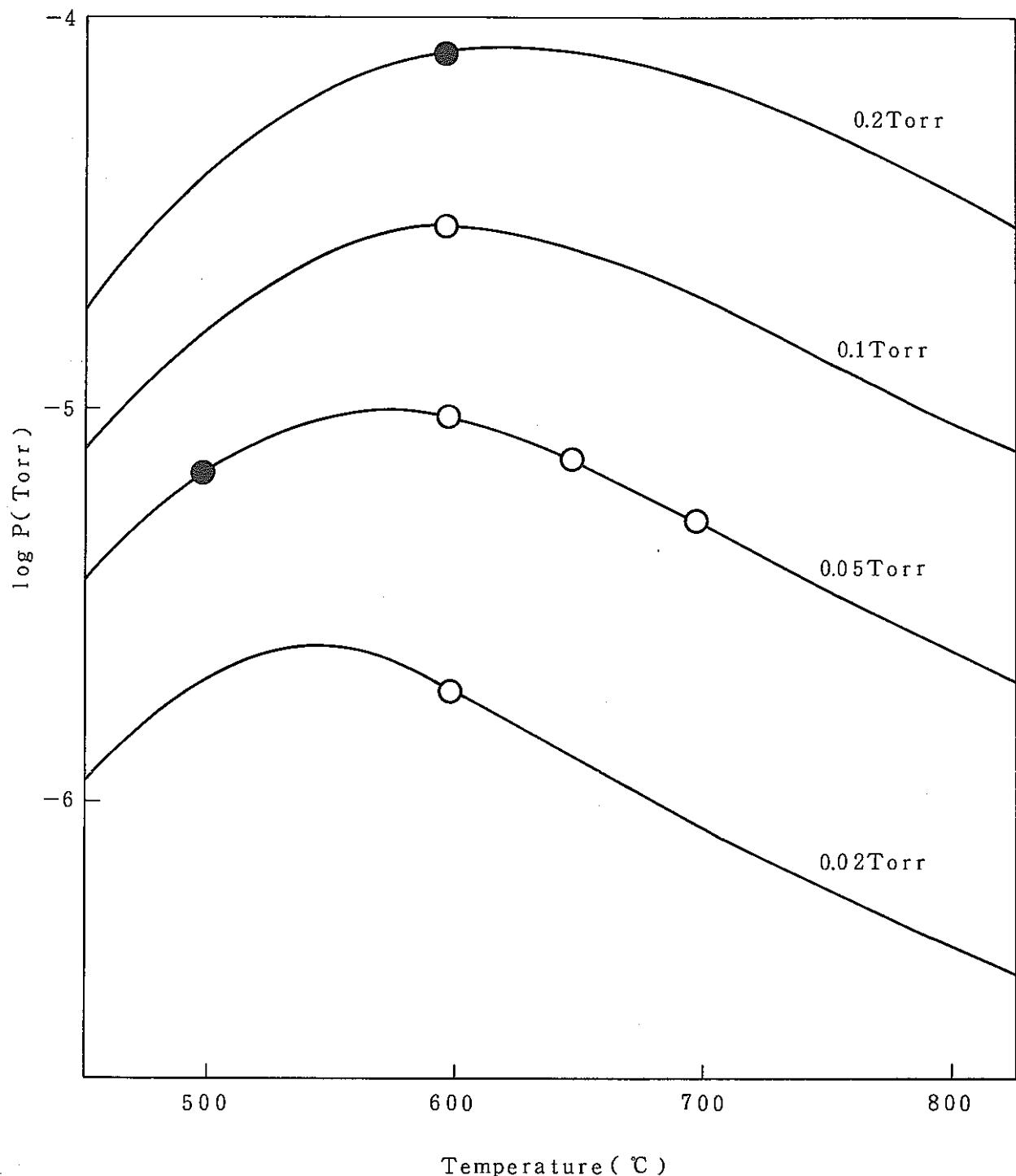


Fig. 23 Calculated equilibrium pressures and saturation vapor pressure of NiI_2 .

●: Iodide remained on specimen

○: No iodides remained on specimen

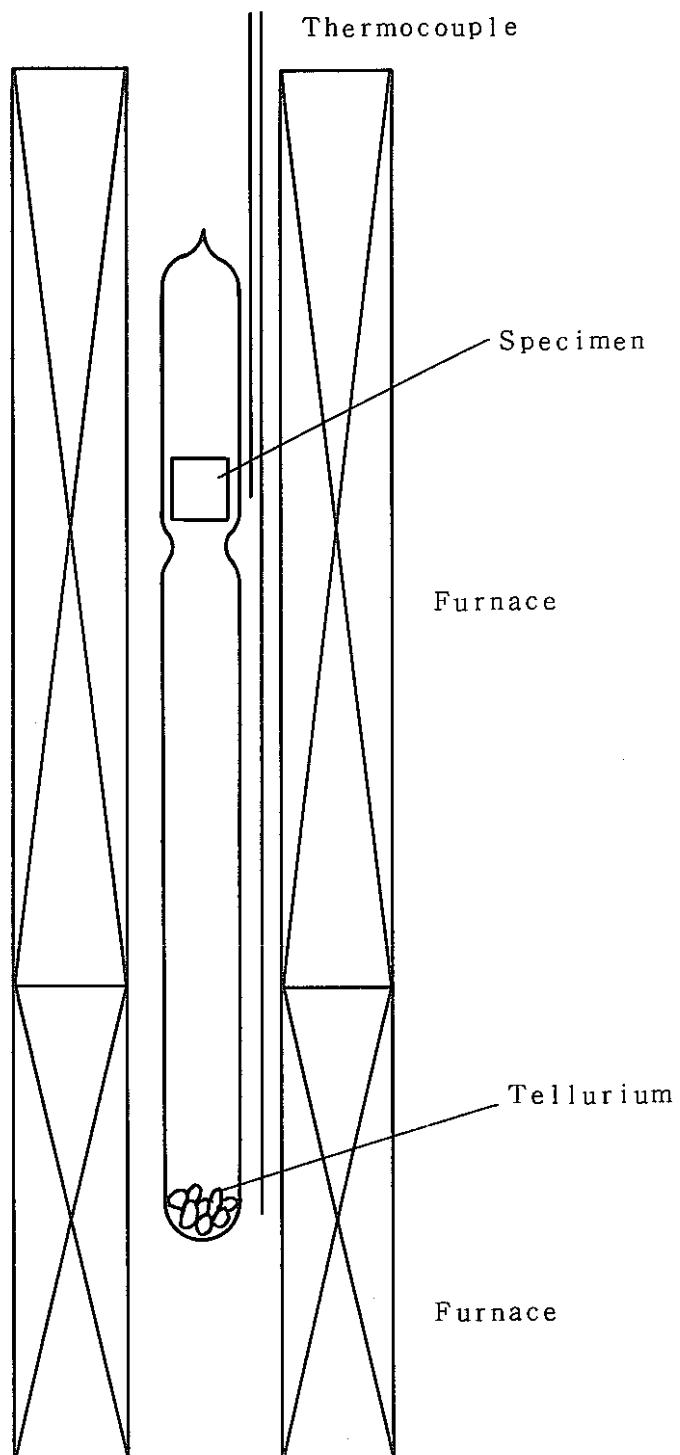


Fig.24 Schematic diagram of experimental apparatus for tellurium corrosion test.

- 5 -

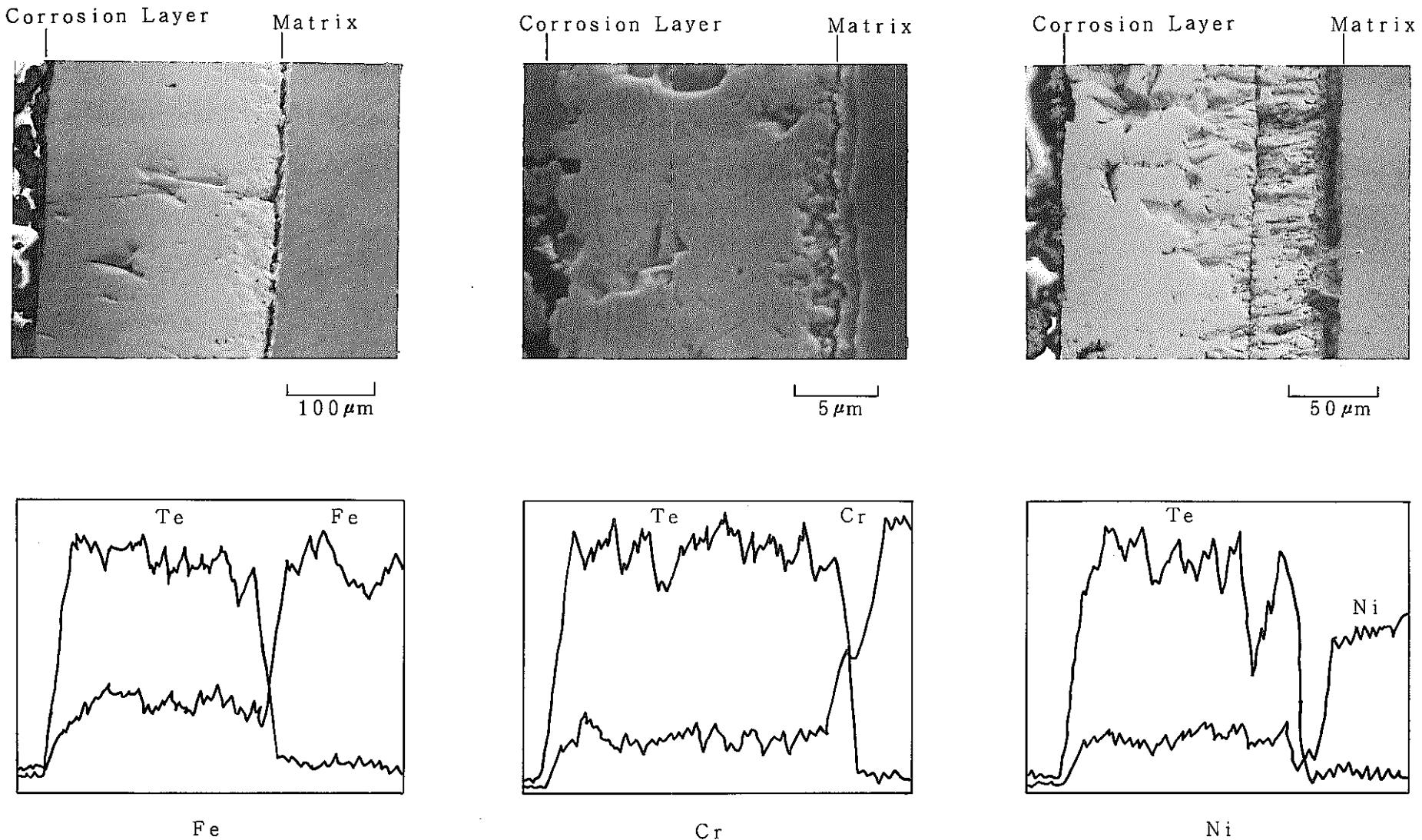


Fig.25 Cross sectional SEM micrographs and EDXA analyses of Fe, Cr, and Ni specimens exposed to 0.5 Torr tellurium vapor at 600°C.

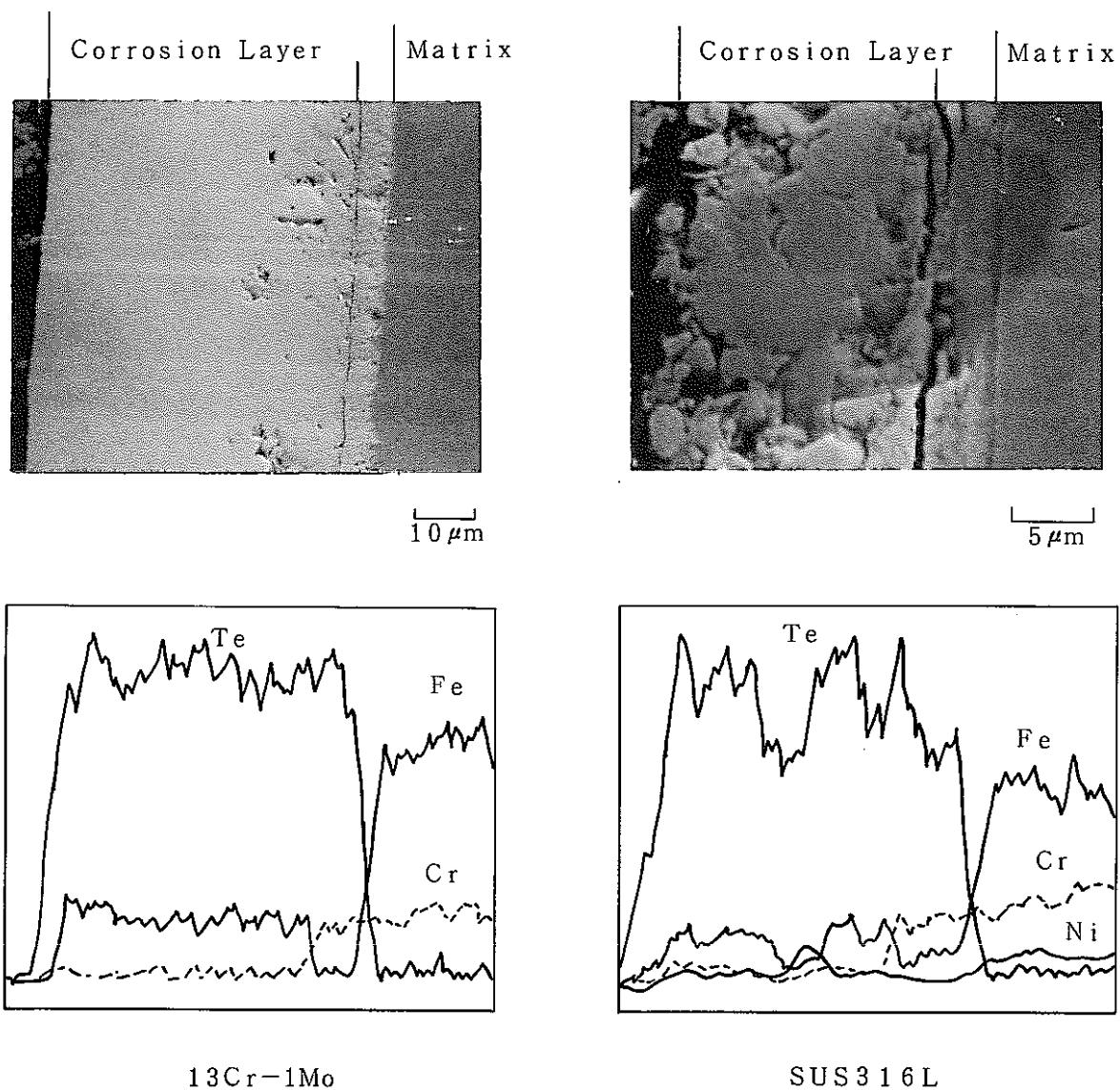


Fig.26 Cross sectional SEM micrographs and EDXA analyses of 13Cr-1Mo and SUS316L specimens exposed to 0.5 Torr tellurium vapor at 600°C.

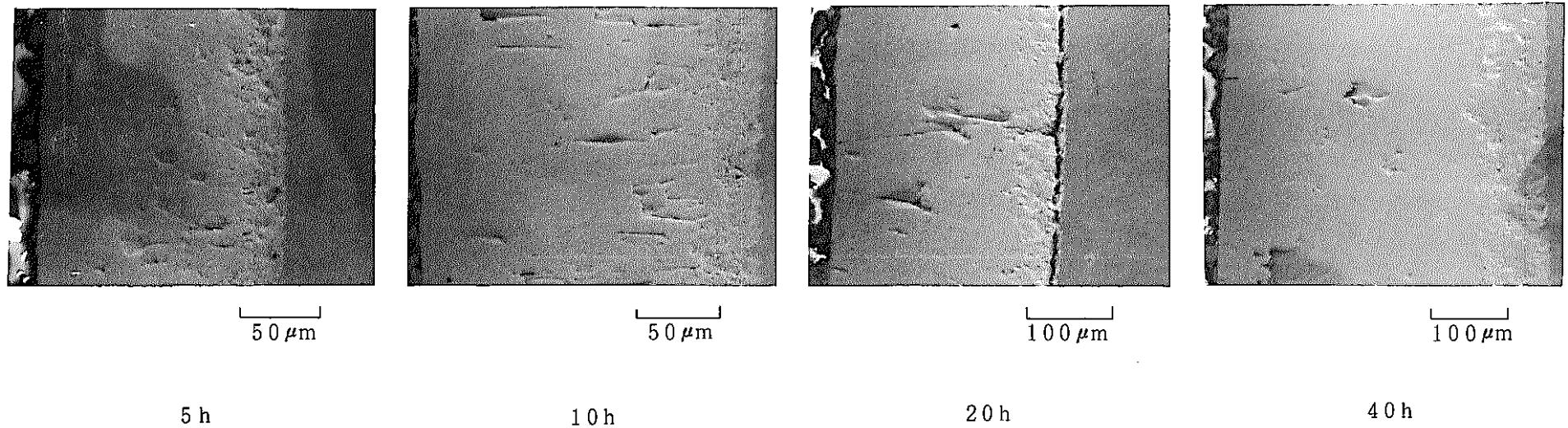


Fig.27 Growth of corrosion layer on Fe specimen with time.
Tellurium pressure: 0.5Torr
Temperature : 600°C

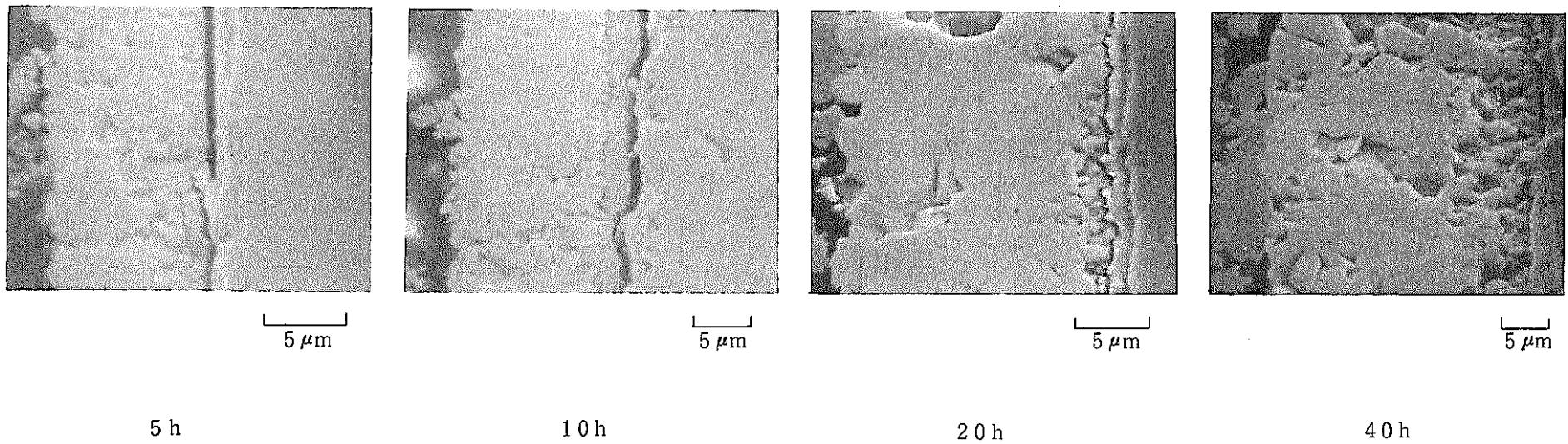


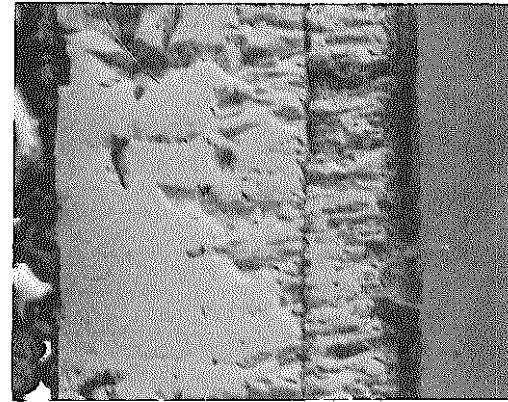
Fig.28 Growth of corrosion layer on Cr specimen with time.
Tellurium pressure: 0.5Torr
Temperature : 600°C

— 58 —



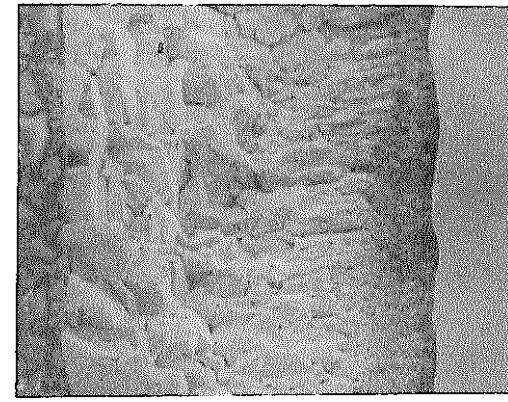
10 h

50 μm



20 h

50 μm



40 h

50 μm

Fig.29 Growth of corrosion layer on Ni specimen with time.
Tellurium pressure: 0.5 Torr
Temperature : 600°C

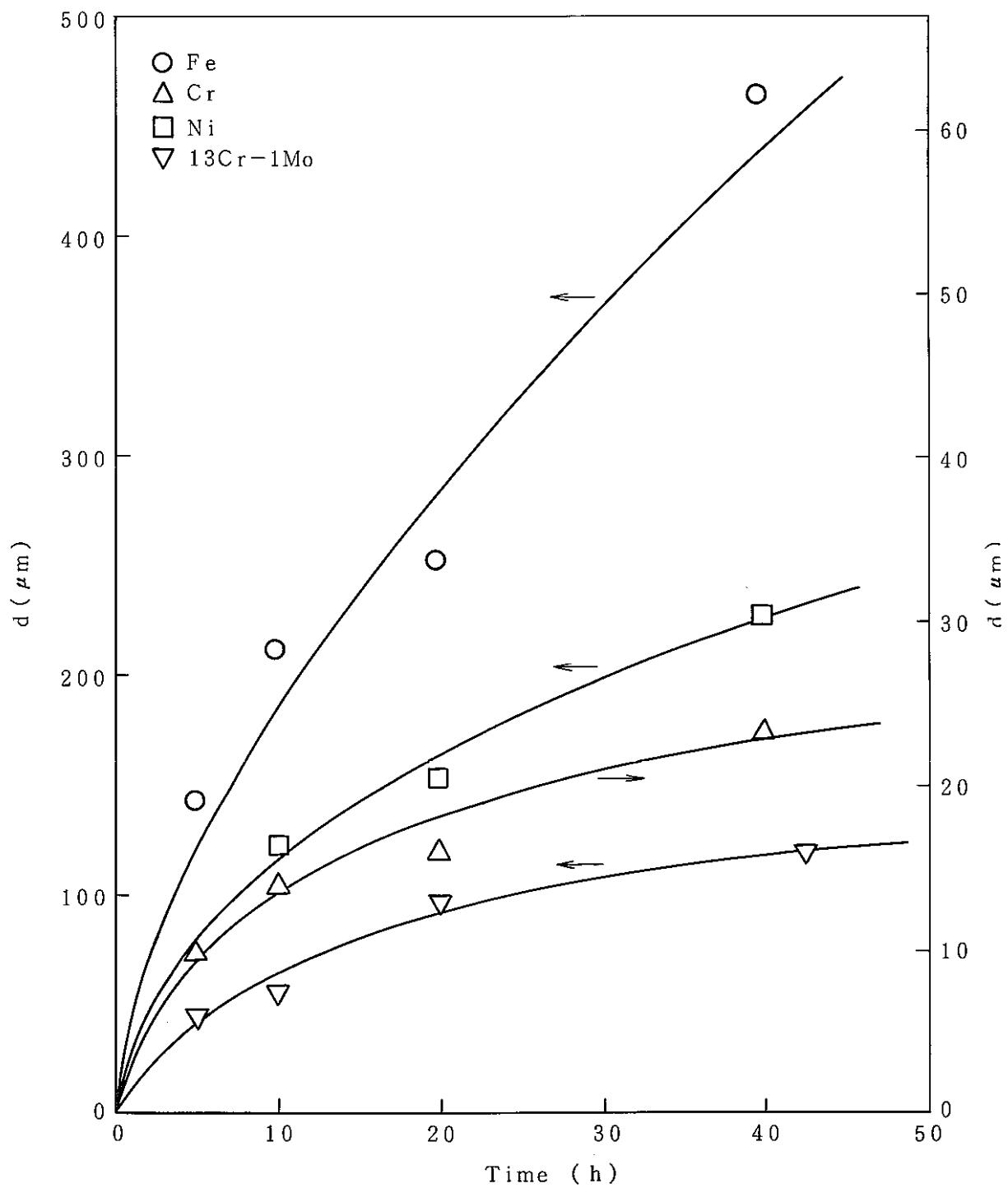


Fig.30 Change in thickness of corrosion layer with time under a tellurium pressure of 0.5Torr at a temperature of 600°C.

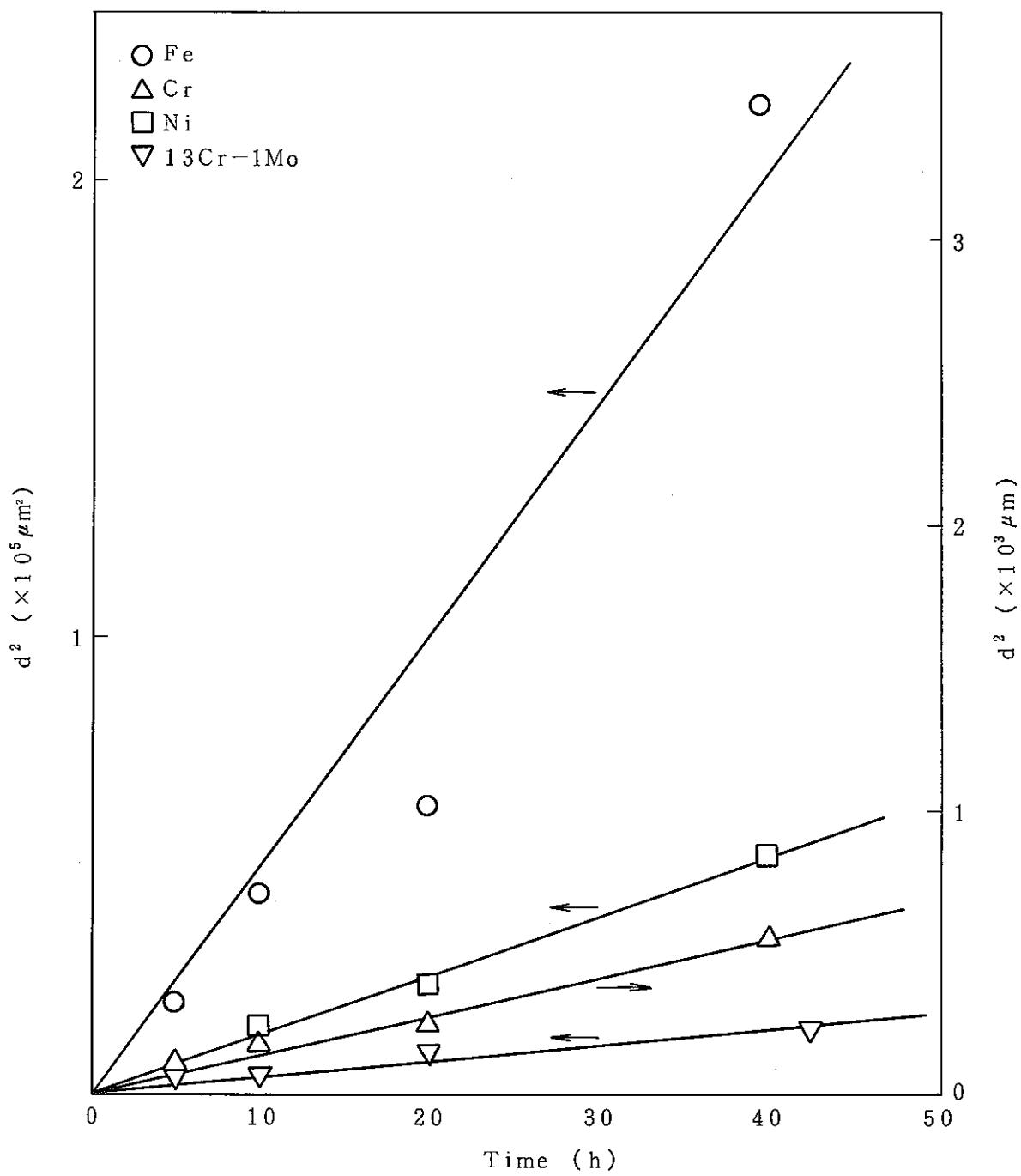


Fig. 31 Change in thickness of corrosion layer with time under a tellurium pressure of 0.5Torr at temperature of 600°C.

PNC TJ9605 89-002

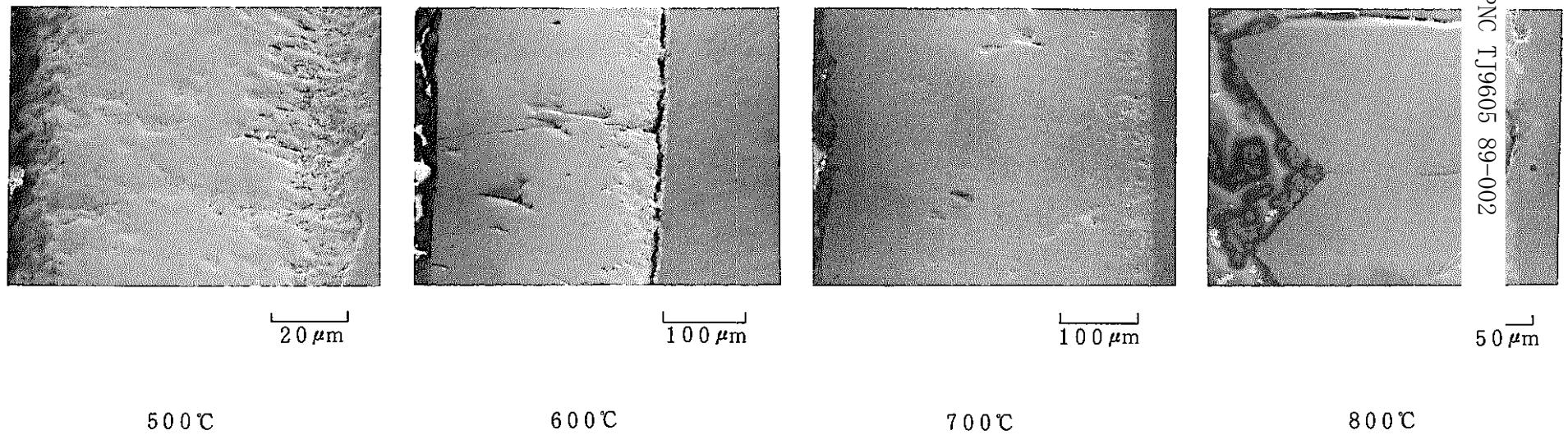


Fig. 32 Cross sectional SEM micrographs of Fe specimens at various temperatures under 0.5 Torr tellurium pressure.

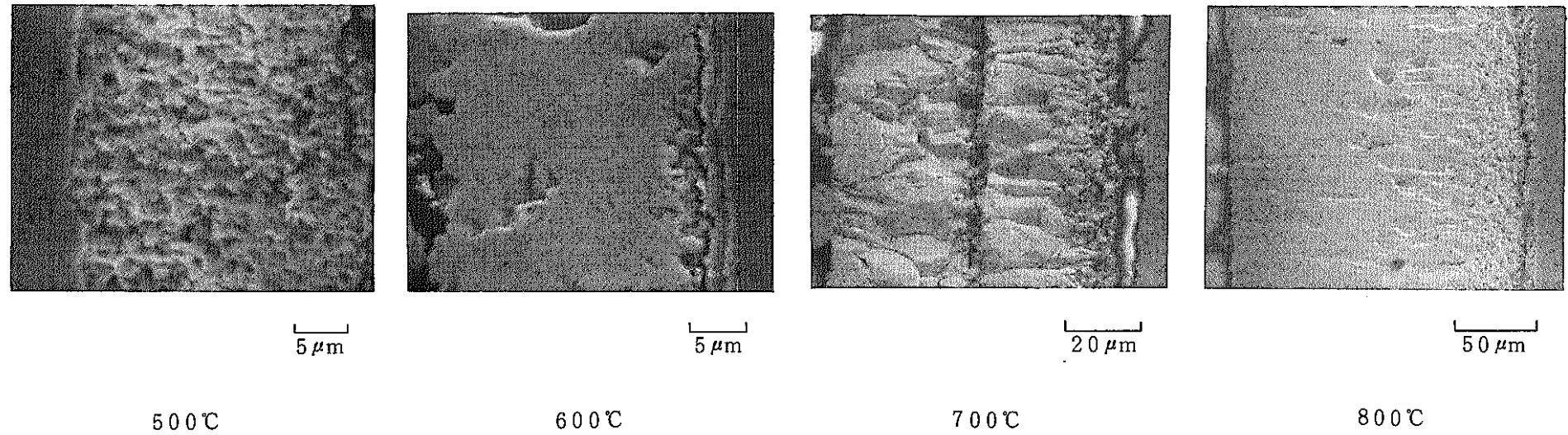
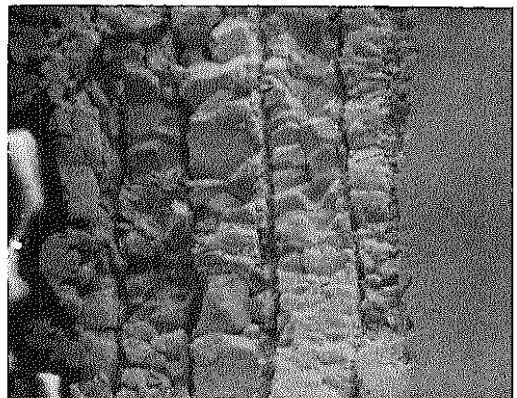
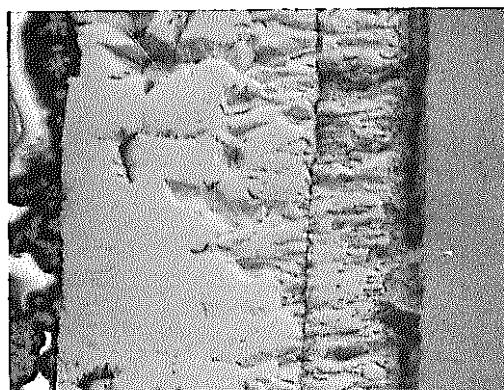


Fig.33 Cross sectional SEM micrographs of Cr specimens at various temperatures under 0.5Torr tellurium pressure.



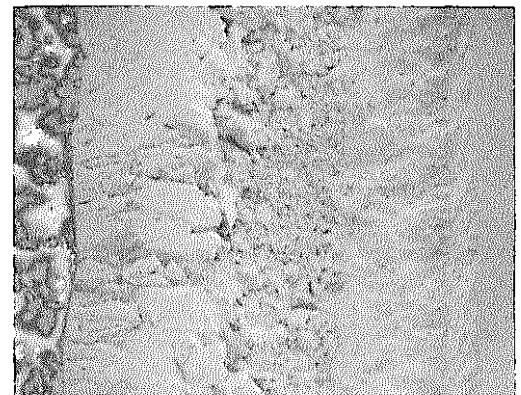
20 μm

500 °C



50 μm

600 °C



100 μm

700 °C

Fig.34 Cross sectional SEM micrographs of Ni specimens at various temperatures under 0.5Torr tellurium pressure.

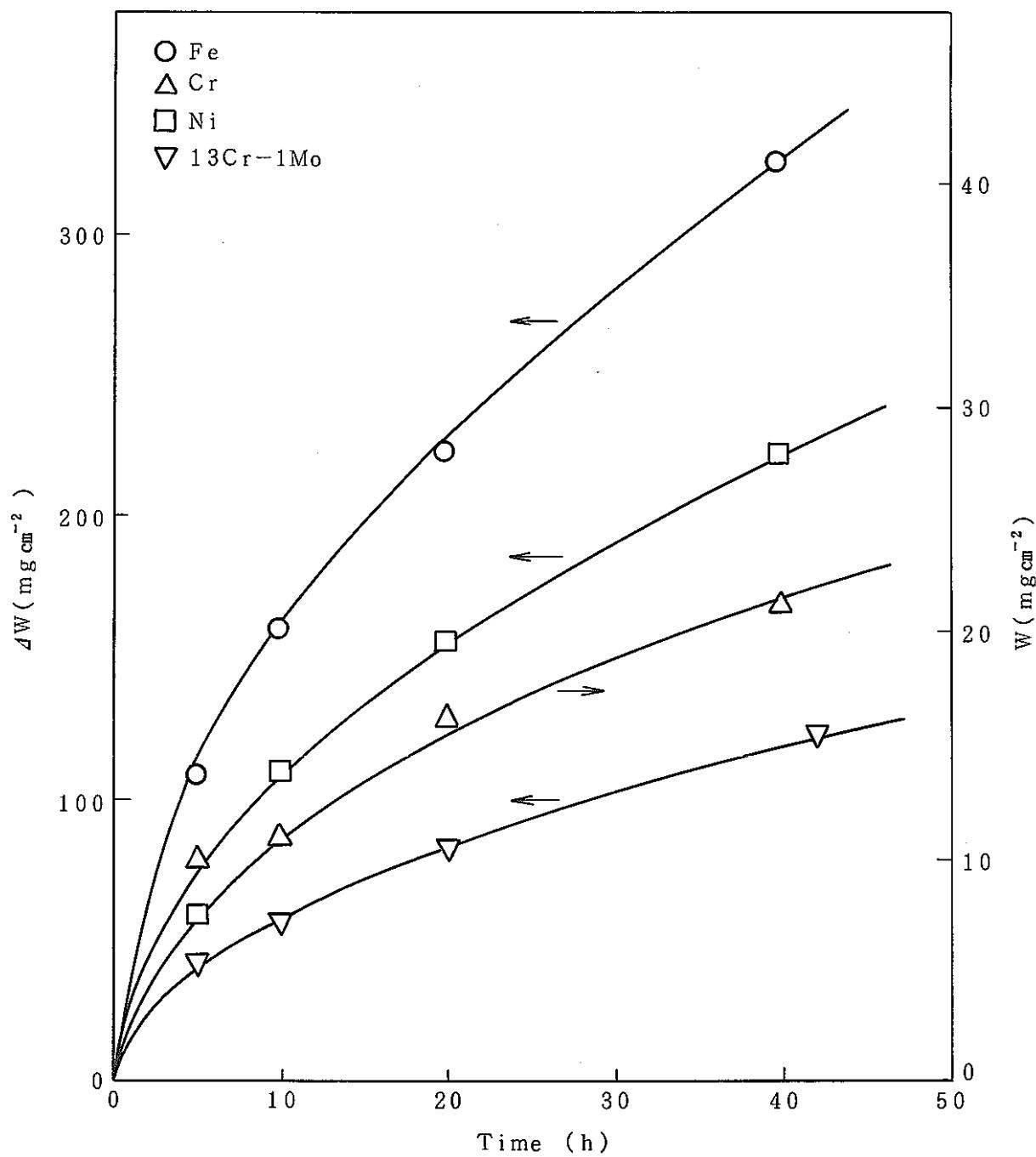


Fig.35 Change in weight gain of specimen with time under a tellurium pressure of 0.5 Torr at a temperature of 600°C.

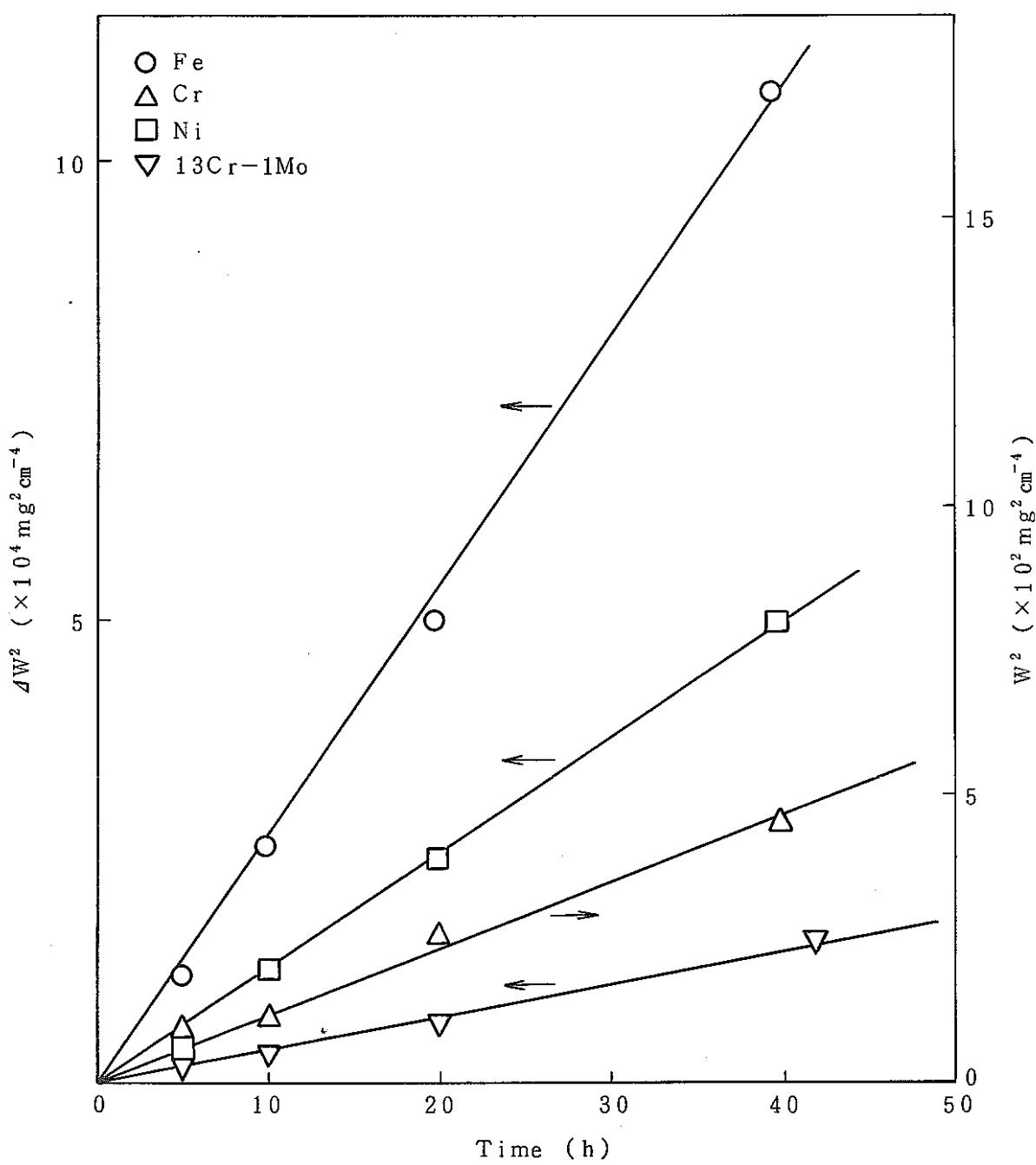


Fig.36 Change in weight gain of specimen with time under a tellurium pressure of 0.5 Torr at a temperature of 600°C.

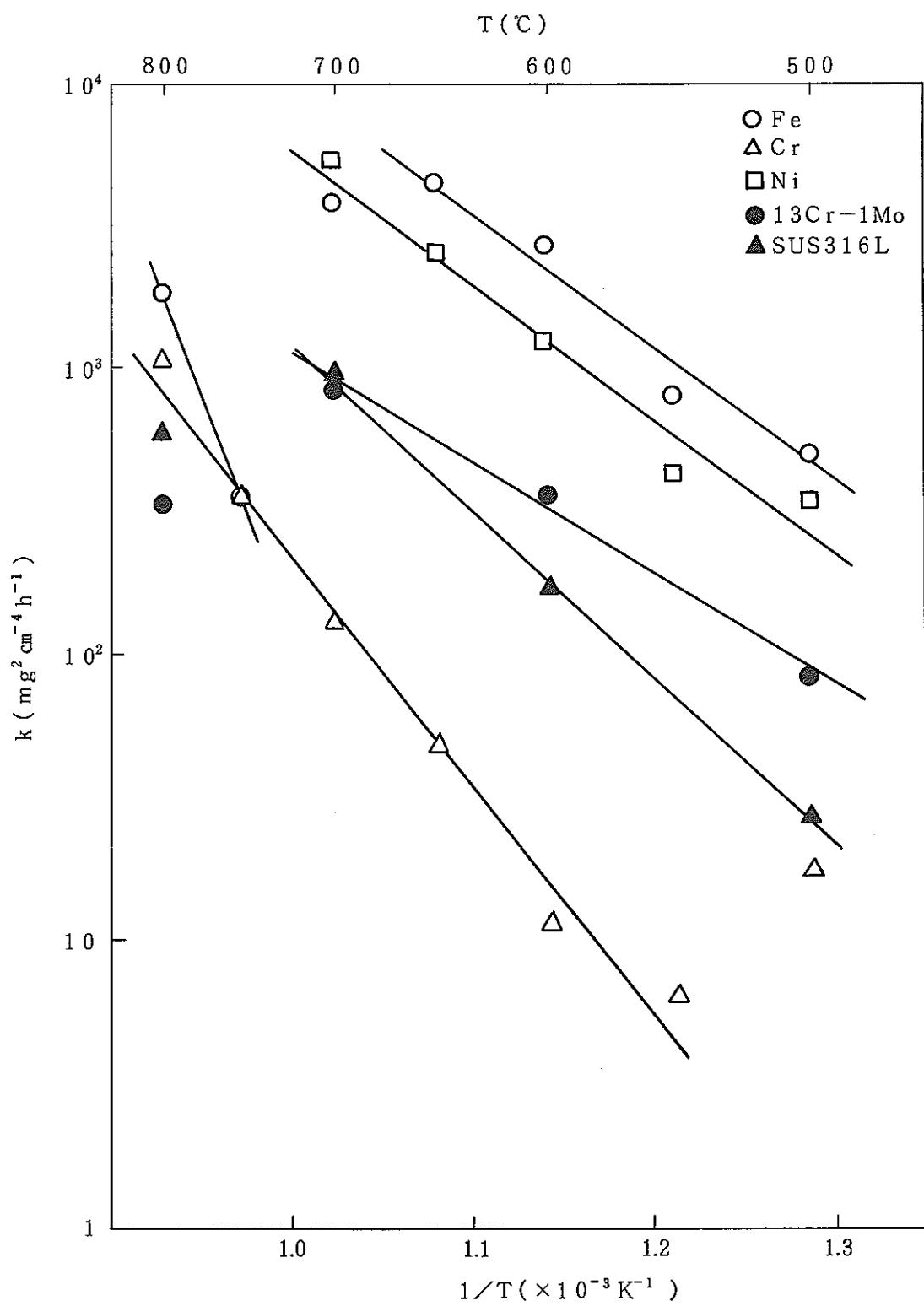


Fig.37 Temperature dependence of parabolic rate constant for 0.5Torr tellurium pressure.

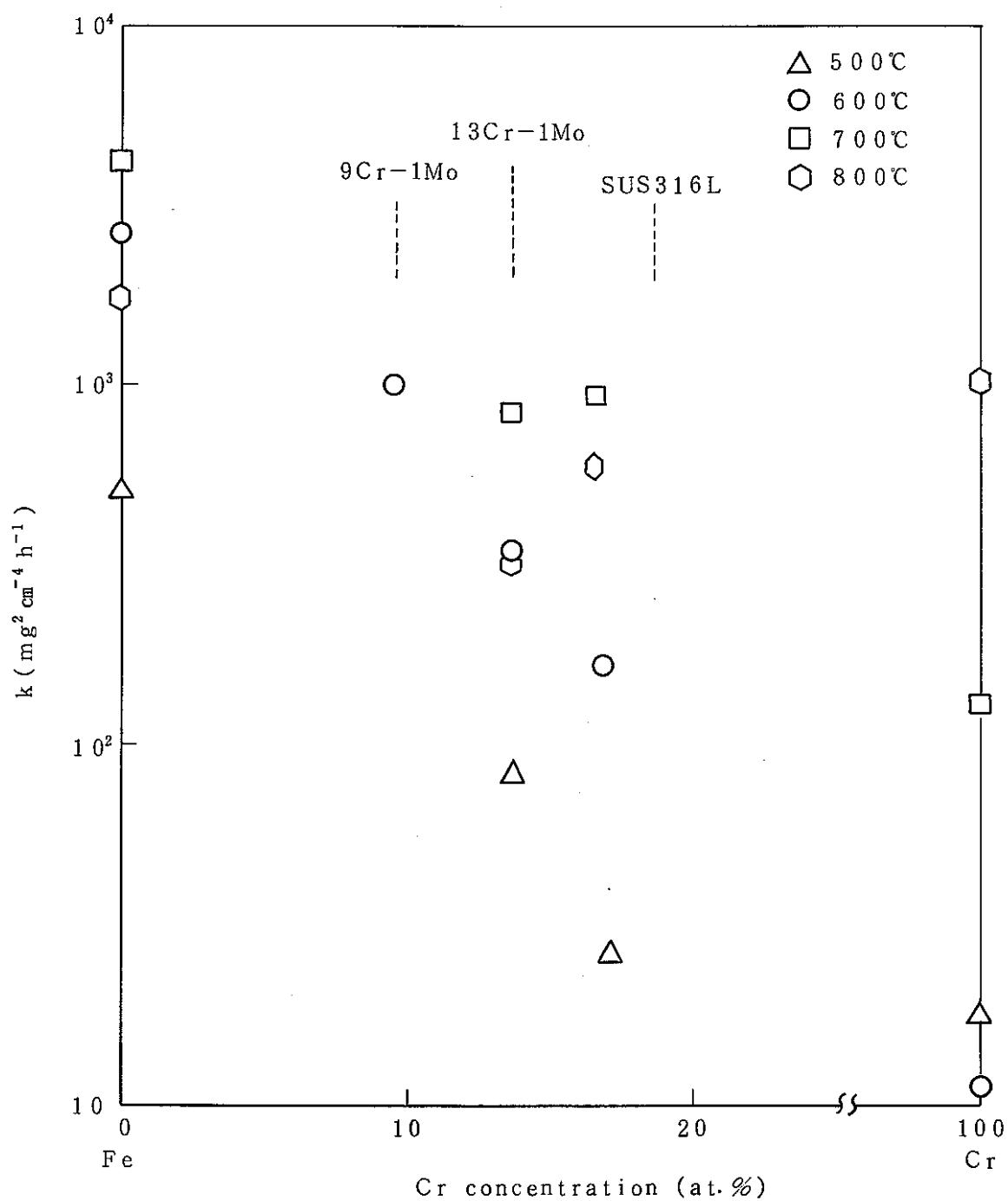


Fig.38 Composition dependence of parabolic rate constant for 0.5Torr tellurium pressure.

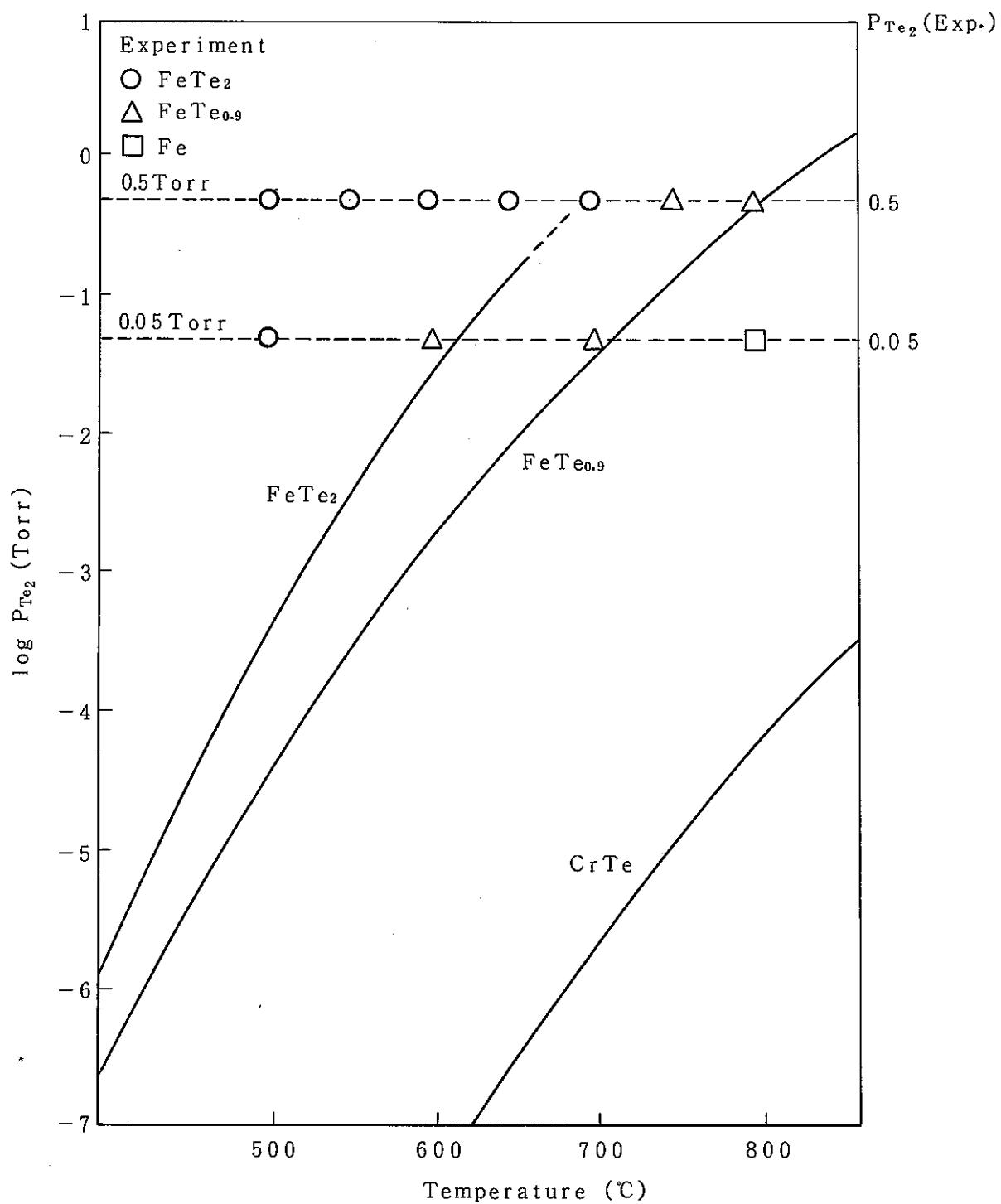


Fig.39 Dissociation pressures of tellurides observed by the tellurium corrosion tests.

$P_{\text{Te}_2}(\text{Exp.})$: Experimental Te_2 pressure

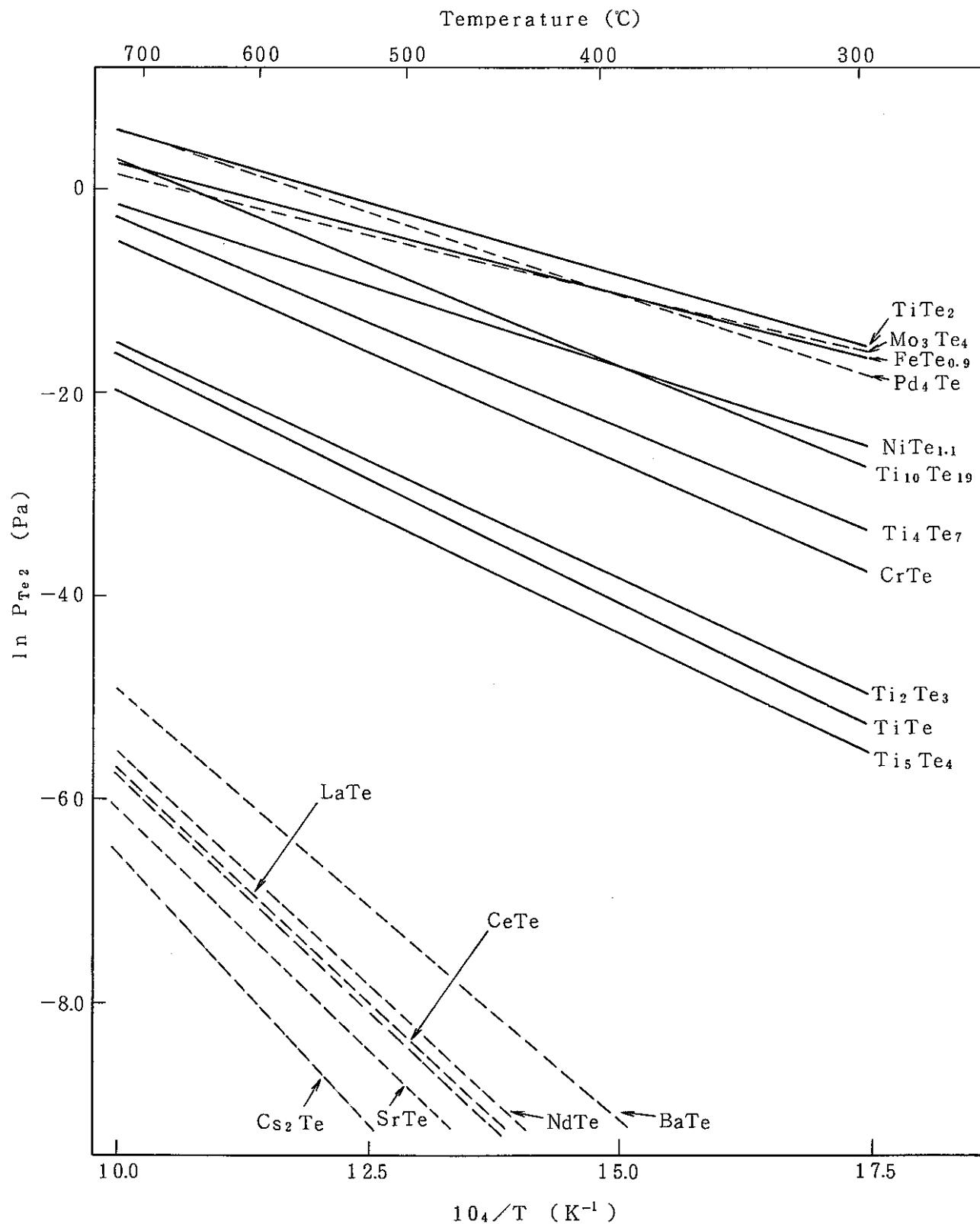


Fig.40 Decomposition Vapor Pressures of Tellurium in Metal-tellurium Binary Systems.

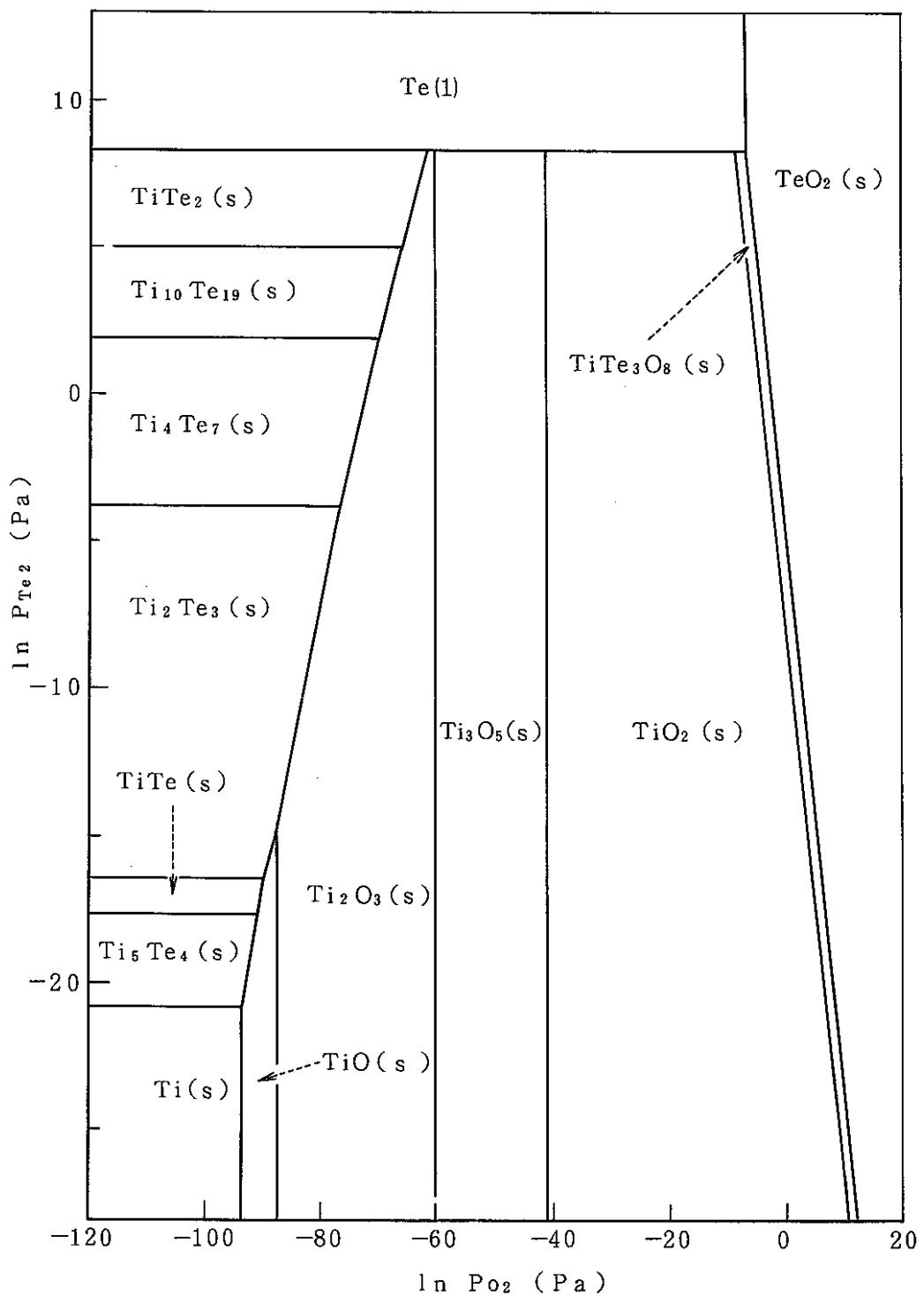


Fig.41 Stability Diagram for the Ti-Te-O Ternary System at 700°C