

海外出張報告書

第 193 回米国電気化学会会議

The 193rd Meeting of The Electrochemical Society, Inc.

1998 年 5 月

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ください。

〒311-1393 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

Inquires about copywrite and reproduction should be adressed to : Technology Management Section, System Engineering Division, O-arai Engineering Center Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4002 Narita-machi, O-arai-machi, Higashi-Ibaraki-gun, Ibaraki-Ken, 311-1393, Japan

© 動力炉・核燃料開発事業団

(Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation) 1998

海 外 出 張 報 告 書

第193回米国電気化学会会議

The 193rd Meeting of The Electrochemical Society, Inc.

古川智弘*, 青砥紀身*

要 旨

1998年5月3日～8日、米国サンディエゴ市において開催された「第193回米国電気化学会会議」に出席した。本会議は、電気化学、固体物理化学全般の化学的・技術的研究報告を目的とした会議であり、2回/年の頻度で開催される。今回の会議では、38のシンポジウムに約1,200件（要旨集掲載）の論文発表が行われた。報告者らは、「高温腐食と材料化学シンポジウム（High Temperature Corrosion and Material Chemistry）」で論文報告を行うとともに、関連する会議に参加して情報の収集を行った。

* 大洗工学センター 安全工学部 機器・構造安全工学室

目 次

1. 出張概要	1
1.1 出張目的	1
1.2 出張先	1
1.3 出張日程	1
2. 第193回米国電気化学会議	2
2.1 会議の全体の様子と印象	2
2.2 高温腐食と材料化学シンポジウム	3
2.2.1 全体の様子と印象	3
2.2.2 動燃事業団の発表について	4
2.2.3 動燃事業団の発表に対する質疑等	5
2.3 聴講した内容と感想	6
2.3.1 高温腐食と材料化学シンポジウム	6
2.3.2 第11回国際溶融塩シンポジウム	8
2.3.3 電子工学/誘電科学と技術のディビジョン	8
2.3.4 腐食ディビジョン	8
2.3.5 報告文献リスト	9
添付資料	
口頭発表資料 (OHP)	11

1. 出張概要

1.1 出張目的

大気環境下でナトリウム漏えいが生じた時に生じる炭素鋼の腐食についての研究成果を海外で最も権威のある関係学会の1つである米国電気化学会で発表し、議論を通して評価を得る。具体的な論文内容は、もんじゅ事故原因究明を通して得た知見と、それに基づいたナトリウム化合物中の炭素鋼の腐食機構についての研究成果である。特に、国内研究者の中では意見が分かれた事業団が示した2つの腐食機構の妥当性について、発表及び質疑を通して海外研究者からの評価を得ることを目的としている。

1.2 出張先

第193回米国電気化学会議 (The 193rd Meeting of The Electrochemical Society, Inc.)

開催場所 米国サンディエゴ市 The Sheraton San Diego Hotel & Marina

開催期間 1998年5月3日 (日) ~5月8日 (金)

1.3 出張日程

1998年5月3日 (日) ~5月10日 (日)

2. 第193回米国電気化学会議

2.1 会議全体の様子と印象

本会合は、開催回数でも明らかなように、世界的にも有数の歴史ある会議で、複数の国際会議を含み38のシンポジウムの総称となっている。参加者や参加国の総数は公表されず不明であるが、少なくとも約3,200名が会議参加登録をし、約1,200件の発表が行われた。参加者は、会議開催場所では、会員、学生、名誉員、及び非会員等に色分けされた胸章を付けたが、報告者の印象では、非会員が最も多数であった。講演者の多くが非会員であることは、少なくとも我が国の学会ではあまり例がないと思われ、議論の場を積極的に公開している姿勢に感銘を受けた。会議は5月3日～5月8日に開催されたが、各分野・会議の日程はそれぞれの運営責任者に任されており、例えば、高温腐食と材料化学(High Temperature Corrosion and Materials Chemistry)のシンポジウムは実質5月4日～7日の4日間であったし、第11回国際熔融塩シンポジウム(11th International Symposium on Molten Salts)は開催全期間を通して行われた。各シンポジウムはいずれも8時30分には最初のセッションが開始され、遅くとも18時頃にはその日の最終セッションが終えられるスケジュールで運営されていた。但し、5月4日と6日には、それぞれ会議開始記念講演、各賞受賞者の記念講演が行われたため、各会議の通常講演は10時以降に開始された。その他、発表論文の予稿集発行についても各分野で取扱いが異なっており会議開催までに発行する分野もあれば、会議後査読付きで発行する分野もあり、中には要旨集以外の発行を行わない会議もあった。38のシンポジウム(ディビジョンとしては30)のうち、論文集を発行するシンポジウムが11、そのうち2つが事前に予稿集を発行した。

報告者は、高温腐食と材料化学シンポジウムにおいて論文発表を行うとともに、関連する情報を得る目的から、第11回熔融塩国際シンポジウム、一般腐食(General Corrosion)シンポジウム、電気化学的調整材の製法・組織・性質の関係(Processing - Structure - Property Relationships in Electrochemically Prepared Materials)のシンポジウム等を聴講した。日本からの参加者も各分野で目についたが、東洋系の参加者(欧米の研究機関に所属する研究者)の多さ、また女性研究者の多さも印象に残った。

会場の大きさは、会議の活発さとは必ずしも一致していない様子であった。200人は収容できそうな会場で数人が聴講していたり、数十人程度の小部屋で立ち見が室外まで溢れ、熱っぽい議論が行われていたりした。報告者の見た範囲では、セラミックス分野や材料の電気化学的挙動のシミュレーション技術に関連する分野の人気の高い印象であった。

講演についての規則も各会議により異なっているようだったが、総じて、家族的雰囲気強く多少の時間超過は許容されており、経時係がベルを鳴らすような風景は稀であった。また、幾つかの欠講が見られたが、特に憤慨したり、非難がましいことを述べる座長もおらず、後続の講演を前倒しにすることもせず、臨時の休憩とすることが一般的であった。

2.2 高温腐食と材料化学シンポジウム-*High Temperature Corrosion and Materials Chemistry*

2.2.1 全体の様子と印象

E. J. Opila (NASA Lewis Research Center), M. J. McNallan (University of Illinois), D. A. Shres (University of Minnesota), P. Y. Hou (Lawrence Berkeley National Lab.), R. Oltra (University of Bourgogne, France)の5人のオーガナイザにより運営された。論文の取りまとめや全体の運営責任はOpilaが行った。4日間の日程で、67件の発表が予定(数件が欠講)されていた。このうち8件が招待講演であり、日本からの招待者は東北大学の金属材料研究所のグループであった(未聴講)。明確なセッション区分はなかったが、午前午後各15分の休憩があり、休憩までは同様な内容の講演になるよう編成されており、ほぼ4セッション/1日で構成されていた。プログラムでは、各セッションは2人の共同座長により運営されることになっていたが、実際には、多くの場合、座長1人でセッションの進行を行っていた。講演時間は、特に、指示はされなかったが、質疑の時間も含み、招待講演で30分、普通講演で20分であった。報告者のセッションは仏人1人、ポーランド人2人と我々日本人2人という組合せであった。全67件の国別内訳(筆頭者の国籍)は、米国33件、日本9件(湘南工科大学1, 北大2, 東北大1, 東工大2, 動燃2, 富士電機1, その他にNASAとの連名で岡山大と米子工科大学), ドイツ5件, フランスとロシアが4件, ポーランド3件, イタリア, オーストラリア及びウクライナが各2件, 英国, カナダ及びスイスが1件であった。なお、このシンポジウムは会議後、論文集の発行を予定している。

2.2.2 動燃事業団の発表について

報告者らは、当初、発表は以下の3件を予定し、所定の手続きを終えた。

a) K.Aoto, "Corrosion Mechanism of Mild Steel in Burning Sodium and its Compounds"

[概要] 「もんじゅ」事故及び燃焼実験後の炭素鋼製構造物に観察された腐食損傷について、種々の材料分析結果、化学分析結果及び化学熱力学的検討に基づき、腐食環境並びに支配的な腐食機構の推定を実施した結果の報告。「もんじゅ」事故及び鋼製実験セル内で実施した燃焼実験Iにおける腐食環境と支配的な腐食機構は基本的に同じであり、酸素ポテンシャルが低く塩基度が高い環境で、極低い生成エネルギーにより生成するナトリウム-鉄-複合酸化物が形成されたことから腐食が進行した。一方、コンクリート製セル内で実施した燃焼実験IIでは、壁コンクリートからの発水等により燃焼生成物の変質が生じ、流動性の高い電解質の溶融体が形成されたことに起因して金属Naによる還元作用が排除され過酸化イオンが炭素鋼を直接酸化する厳しい腐食となった。

b) K.Aoto, Y.Hirakawa and T.Kuroda, "Corrosion Test of Mild Steel in High-Temperature Sodium Compound"

[概要] 「もんじゅ」事故及び燃焼実験で観察された炭素鋼の腐食は、材料分析

結果等に基づき2つの異なった腐食機構が働いたものと推定できた。そこで、それぞれの推定腐食環境において、炭素鋼の腐食速度を求める全浸漬試験を複数の温度レベルで実施した。「もんじゅ」事故及び燃焼実験Iで支配的と推定した腐食機構の腐食速度は、燃焼実験IIで観察された激しい腐食機構の約1/5程度の値となった。それぞれの腐食機構について、腐食速度の温度依存性を定式化し、炭素鋼の減肉評価を試みたところ、すべてのケースで推定した腐食機構の減肉速度により、観察された減肉結果が妥当に説明できることを示すことができた。これは、材料分析や化学熱力学的考察によって推定したそれぞれのケースにおける腐食環境や腐食機構が妥当であったことを示すものである。

c) T.Furukawa, E.Yoshida, Y.Nagae and K.Aoto, "The High-Temperature Chemical Reaction Between Sodium Oxide and Carbon Steel"

[概要] 一般に、酸化ナトリウムは腐食物質としては取り扱われていない。それは、酸化物イオンには酸化能力がないと理解されていることに拠っている。しかし、「もんじゅ」事故ではナトリウムと酸化ナトリウムが形成する環境で炭素鋼の腐食が進行した。この腐食は、化学熱力学に基づく考察では、非常に酸素ポテンシャルが低く、塩基度（酸化物イオン濃度）が高い環境で特有に発生する、低融点でかつ生成エネルギーが極めて低い複合酸化物の形成によって説明できる。こうした反応は、未だ実際には認められていないため、言わば、「表記可能なだけ」の反応とされ、十分には議論されて来なかった。ここでは、超高温環境下の反応状況を、可視化装置を備えた実験設備を開発することで、観察した結果を報告する。酸化ナトリウムは、高純度不活性ガス中でも700℃近傍で炭素鋼と反応し、熱力学的に説明できる複合酸化物を生成、腐食を進行させた。

その後、オーガナイザから講演申込みが予想以上に多くなり、開催日程、時間スケジュール上、1機関から3件、1講演者2件という申込みが無理となったとの連絡を受けたため、主催者との協議により、a)及びb)の内容概要を1つの講演で発表することとなった。ただし、もともと内容的には短時間で全て紹介できるボリュームではないため、会議後発行される論文集では2つの内容として掲載されることとなった。

会議第2日、午後の最終セッション（15:55-17:35）における最終及びその直前に割り当てられた講演時間に発表を行った。しかし、同セッションの講演が少しずつ遅延し、報告者らの講演は、17時20分を超えた頃からの発表開始となった。座長は、J.L.Smialek(NASA Lewis Research Center)とB.A.Pint(ORNL)であった。最初の講演で、青砥がa)とb)を、最終講演で古川がc)を報告した。既に、当日の全セッション終了時間に近く、「熔融塩」分野の著名な賞である"Max Bredig Award in Molten Salt Chemistry"の記念晩餐会が開かれる時間が迫っており、かつ内容的に米国では関心が薄い高速炉関連の発表のため、ほとんどの聴衆が席を離れるかと心配したが、30人程度の聴衆が残った（初日の招待講演時には50人強の聴衆があった）。

2.2.3 動燃事業団の講演に対する質疑等

○"Corrosion Mechanism of Mild Steel in Burning Sodium and its Compounds" および"Corrosion Test of Mild Steel in High-Temperature Sodium Compound" 報告後

Q1：全浸漬試験方法について質問する。NaFe複合酸化型腐食と熔融塩型腐食の試験条件の差は本質的に何処にあるのか。実験Ⅱと同様にコンクリート製のポットか何か用いたのか。

A1：材料試験は全て同じ高純度ニッケル製のポットで行っている。両者の差は前者では溶媒中の酸化物が酸化力のない酸化ナトリウムであるのに対し、後者では強力な酸化力を有する過酸化ナトリウムであることである。

Q2：それでは、NaFe複合酸化型腐食試験の場合の酸化剤は何だと考えているのか。

A2：考えにくいことであるが、金属ナトリウム自身である。

○"The High-Temperature Chemical Reaction Between Sodium Oxide and Carbon Steel" 報告後

Q3：実際の高速炉では配管材料等は直接ナトリウムと接しているのか。何か腐食に備えてライニングされているのか。

A3：実機では、構造材料は全て直接ナトリウムと接している。しかし、ナトリウム中の不純物、酸素種は非常に希少であるため、腐食量は無視しうる程度になる。

Q4：温度計の破損によってナトリウム漏えいが発生したということだが、実際の配管を流れるナトリウムの温度はどうやって計っているのか。

A4：シース熱電対をType304鋼製のウェルに入れ、直接ナトリウムの流れに挿入して計測している。しかし、配管壁同様腐食量は無視できる程度であり、破損は腐食とは無関係である。

○セッション終了後

Q5：[C]の発表について] 材料試験では、当初 Na_3FeO_4 が純鉄試料表面に生成し、温度上昇とフェーム発生に従って Na_4FeO_3 が形成すると報告していたが、何故最初の腐食生成物により腐食が抑制されないのか。 Na_3FeO_4 の融点が相当低いと考えてよいのか

A5： Na_3FeO_4 の融点は、これまでの知見からは、相当高いと考えており、少なくとも報告の環境では融点を超えていないと思う。しかし、基本的にこの腐食生成物が形成されるのは酸化ナトリウムと接している局部だけであり、試料を被って腐食を妨げる効果は期待できない。一方、 Na_4FeO_3 の融点は比較的低いと報告されており、腐食はほぼ試料全面で発生し、融体化するものと考えている。

議論の時間が短く感じられたが、会議終了後にポーランド鉱山・冶金大学(University of Mining and Metallurgy)のDanielewski教授からNaFe複合酸化物について質問があるなど、一定の関心を得たものとする。

2.3 聴講した内容と感想

2.3.1 高温腐食と材料化学シンポジウム-*High Temperature Corrosion and Materials Chemistry*

最終日を除き聴講した範囲では、この分野の研究者の興味は以下のように大別される。

- (1) 高温酸化による錆び(Oxide Scale)の挙動のマイクロメカニクス的な把握
- (2) 錆びの成長や成長抑制, 端部挙動のその場観察技術開発
- (3) MCrAlY系を中心としたの高温酸化に対する防食能力評価, あるいは防食機能の向上技術
- (4) セラミック系防食被覆技術開発, あるいはその機能向上
- (5) その他

(1) 高温酸化による錆び(Oxide Scale)の挙動のマイクロメカニクス的な把握

錆びのマイクロメカニクスの理解を高め, (錆び中の) ミクロき裂, (母相への) 固着, 剥離の発生, 成長, 及び抑制機構を明らかにしようという試みが, 基礎的な挙動モデル構築や有限要素法による数値シミュレーション等数多く報告され, それぞれに活発な議論, あるいは持論の紹介が行われた[1-6]. また, 特に, アルミナ系の酸化皮膜の剥離(母相-酸化相界面における座屈の発生)に注目した研究成果も複数報告されていた[7-10]. しかし, いずれの発表にも肝心の最終的な反映先に対する言及がなく, この分野が, ともすれば目的的にならざるを得ない工学分野の最上流に位置するものの1つであることが改めて実感できた. とは言うものの, 現在, 対極の実機(目的)と直接相対する最下流に身を置く者としては, 研究成果の行き先が気になった. 個人的な想定としては, 母相の健全性, あるいは母相の本来の強度に, 錆びの挙動が及ぼす影響(何が害となり, 何が抑制に期待できるか)を正確に評価することで, 実機環境(大気酸化雰囲気)における材料寿命評価の精緻化を達成する基盤となるものと思われた. また, 通常, 容易に不動態化して防食効果が大きいとされるアルミナ系の抑制機能限界, あるいは防食効果の低減条件を明らかにすることで, さらにその防食能力の効果的な適用方法を見出すための研究であるように思われた.

(2) 錆びの成長や成長抑制, 端部挙動のその場観察技術開発

報告者らが最も期待した分野の研究成果報告であり, 全部で4件の講演があった. 薄膜の性質を分析評価するために利用されるRXF(Refracted X-ray Fluorescence Spectroscopy)を適用したステンレス鋼(Fe-Cr-Ni系)の高温酸化皮膜成長計測[11], XRD(X-Ray Diffractometry)及びXAFS(X-ray Absorption Fine structure Spectroscopy)による高温限定酸素圧条件下の純コバルト及び純銅の表面酸化反応挙動分析[12], パルス・レーザ技術を応用した2.25Cr-1Mo鋼表面の酸化速度並びに一般摩耗腐食(erosion - corrosion)速度計測の試み[13], UHV-TEM(Ultra-High Vacuum Transmission Electron Microscopy)を応用したNaClに侵された単結晶銅表面の性質分析結果の報告[14]である. これらの技術は, 報告の通り, 一定酸素圧(含真空: $P_{O_2} \cong 0$)高温条件下での酸化皮膜分析, 観察が可能である. しかし, いずれも腐食環境, 例えば濃硫酸等の溶融体中での適用は考慮しておらず, 我々が目的とする活性ナトリウム・ガスが発生する環

境での適用には、いずれも課題があるように思われた。動燃事業団では、現在、高温溶融体構造解析を目指した融体分析用XRD技術及びラマン分光分析技術の適用を試みている。これらの技術にも複数の適用課題があり、今後こうした分野の情報収集は必要である。

(3) MCrAlY系を中心としたの高温酸化に対する防食能力評価、あるいは防食機能の向上技術

「もんじゅ」における今後の腐食対策を考えた中で、種々の既成データや知見に基づき、当初、最も有望だと推定した防食被覆（溶射）材MCrAlYの評価、機能向上方策に関するものが中心であった[15-27]。特に、研究者の関心が集中したと思われたのは、ORNL開発のニッケル系（すなわちM=NiとしたNiCrAlY）の機能評価、向上方策であった[18-20,25,26]。実用材としてM=FeとしたFeCrAl(Y)系も高温酸化抑制効果があるとして複数報告されていた[20,27]。しかし、我々の実験的な知見では、溶融塩型腐食にはこれらの系統の防食被覆は、ほぼ無力だと結論できている。高温腐食(Hot Corrosion)に耐性があるというアルミ系2相ガラス被覆技術が紹介[17]されたが、対象環境は硫酸浴であり、ナトリウム環境への適用には問題があるものと思われた。特に、性状を向上する目的で白金(Pt)を強化していることが、過酸化ナトリウムには不利であると推定できる。さらに、イオウ(S)を中心とした微量成分が被覆/皮膜と母相との密着性に及ぼす効果を詳細に論じた研究結果も多数報告されていた[22-26]。

(4) セラミックス系被覆技術開発、あるいはその機能向上

炭素系被覆材の機能評価、表面酸化反応分析等を中心とした研究成果報告が行われた[28-34]。しかし、こうしたセラミックス系皮膜/被覆技術は、元来、耐熱性を目的としていることから、高温腐食環境、特に、我々が想定するような高活性環境では適用が困難である場合がほとんどである。実際に報告されたものも、耐蝕という観点では大気酸化（含高温）[33,34]、あるいは水蒸気環境を想定したもの[33]であった。

(5) その他

燃料電池内の電気抵抗に及ぼす被覆材の影響[35]、鋼中の特定元素の拡散挙動評価[36,37]、及び酸化物の熱力学特性の予測手法[38]等が報告された。ポーランドのDanielewskiが、拡散過程をパソコンによるシミュレーションで紹介された[37]。

報告者らが、特に、興味を持ったのは、我々同様、実際に発生した課題（腐食）を対象としてその機構解明を実施した報告である。具体的には、スペースシャトル翼外部を覆う断熱被覆材におけるピンホール発生の原因分析報告であったが、関心としては高速炉よりも遙に高いと想像できる内容にも係わらず、報告後の聴衆からの質疑は、応力腐食割れを指摘する程度であった。今回、報告者らも、単発で、ナトリウム及びその化合物中の鉄製材料の腐食という、目新しい課題の発表を行ったわけであるが、予備知識なく短時間で異分野の腐食機構評価の内容を理解することがいかに困難であるかを実感した。今後、こうした機会があれば、発表自身に何か理解しやすい工夫が必

要であるものと思われた。

2.3.2 第11回国際溶融塩シンポジウム-11th International Symposium on Molten Salts

このシンポジウムは本会合であるMeeting of the Electrochemical Societyの偶数年次に開催されてきた。日本は、電気化学会溶融塩委員会が主体となって第6回シンポジウム(1987年)から積極的な参加をしている。会議は会合を構成する会議中最も長期にわたり、5月4日～8日午前まで実施された。

全部で72件の論文が講演を予定し、内13件が招待講演であった。その他に、Max Bredig記念溶融塩賞を受賞したノルウェーの $\phi y e$ 教授の受賞記念講演が含まれる。講演時間は質疑時間を含め、招待講演が25分、普通講演が20分であった(記念講演約1時間)。高温腐食と材料化学の会議に比べると招待講演の数が多い分だけ割り当て時間が短くなっている。会場の規模は、報告者が発表した高温腐食と材料化学シンポジウムと同程度で、100名程度の収容能力があった。聴衆は、全体としては不明であるが、報告者が聴講したセッションに限れば20～30名程度であった。講演者の内訳(筆頭者の国籍)は、米国25件、日本20件、ロシア及びギリシア4件、中国3件、ブラジル、デンマーク、仏国及び英国各2件、ノルウェー、台湾、ポーランド、ポルトガル、ドイツ、トルコ、イタリア及びハンガリー各1件であった。

日本からの参加の比率が他の会議に比しても多いが、大学からの参加の多くが学生であった。

2.3.3 電子工学/誘電科学と技術のディビジョン-*Electronics / Dielectric Science and Technology*

このディビジョンは、第2回ICデバイスのCMPに関する国際シンポジウム(Second International Symposium on Chemical Mechanical Planarization (CMP) in IC Device Manufacturing)と電子工学/誘電科学と技術(Electronics/Dielectric Science and Technology Joint General Session)の2つのシンポジウムから構成されており、報告者は、後者のシンポジウムの一部のセッションに参加した。後者のシンポジウムは、5月4日の午前から7日の午前まで開催され、62件の発表がなされたが、シンポジウム名称から見て取れるようにシリコン材料の製法に関する報告が大半を占めていた。講演者の内訳(筆頭者の国籍)は、米国23件、日本17件、ドイツ7件、シンガポール4件、ロシア、イタリア各3件、韓国、中国、イギリス、ルーマニア、不明(アブストラクト空欄)各1件であった。

2.3.4 腐食ディビジョン-*Corrosion Division*

このディビジョンは、コーティングと表面改質のシンポジウム(Coatings and Surface Modification II)、有機・無機腐食抑制(Organic and Inorganic Corrosion Inhibitors)、および一般腐食(Corrosion General Session)の3つのシンポジウムから構成されており、報告者は、一般腐食のシンポジウムの一部を聴講した。このシンポジウムは、5月7日の午前のみで9件の発表がなされた。講演者の内訳は、米国6件、イギリス、中国、ドイツ各1件である。30名程度の収容能力を有する会場に、報告者が参加した範囲では約15名程度

が参加していた。ここでは、ガス配管のSCCに関する腐食生成物のラマン分光研究に関する講演や、酸洗浄による鉄-クロム鋼の腐食特性に関する講演等がなされた。

2.3.5 報告文献リスト

以下の文献は、Meeting Abstracts Volume 98-1, The 193rd meeting of The Electrochemical Society, Inc.に掲載されている。

- [1] M.Schutze, Abstract No.772 (Invited Presentation)
- [2] D.Clarke and V.Tolpygo, Abstract No.773 (Invited Presentation)
- [3] R.M.Cannon and P.Y.Hou, Abstract No.774
- [4] M.Grimsdich et al., Abstract No.775
- [5] R.L.Williamson and J.K.Wright, Abstract No.776
- [6] T.Montensin et al., Abstract No.777
- [7] J.K.Wright and R.L.Williamson, Abstract No.778
- [8] B.W.Veal et al., Abstract No.779
- [9] D.Renusch et al., Abstract No.780
- [10] M.Gobel et al., Abstract No.781(Avoid)
- [11] I.Koshelev et al., Abstract No.783
- [12] M.Martin et al., Abstract No.784
- [13] R.Oltra et al., Abstract No.785
- [14] J.Yang et al. Abstract No.786
- [15] L.Singheiser et al., Abstract No.787
- [16] S.Chevalier et al., Abstract No.788
- [17] D.P.Beesabathina et al., Abstract No.789
- [18] D.Clemens et al., Abstract No.790
- [19] J.A.Haynes et al., Abstract No.791
- [20] D.Zhu et al., Abstract No.792
- [21] Y.He et al., Abstract No.793(Avoid)
- [22] J.A.Kelber et al., Abstract No.795
- [23] P.Y.Hou, Abstract No.796
- [24] J.L.Smialek, Abstract No.797
- [25] B.A.Pint and I.G.Wright, Abstract No.798
- [26] K.Prussner et al., Abstract No.799
- [27] T.Amano et al., Abstract No.800
- [28] D.Ersoy et al., Abstract No.807
- [29] S.Shimada, Abstract No.808
- [30] P.L.Cignini and D.Gozzi, Abstract No.809
- [31] E.M.Fryt, Abstract No.810
- [32] B.W.Sheldon and H.-C.Chang, Abstract No.811
- [33] K.L.More et al., Abstract No.812

- [34] H.Fritze et al., Abstract No.813
- [35] S.Takenori et al, Abstract No.794
- [36] J.Debuigne et al., Abstract No.801
- [37] M.Danielewski et al., Abstract No.802
- [38] J.Gilewicz-Wolter et al., Abstract No.803

添付資料

口頭発表資料 (OHP)

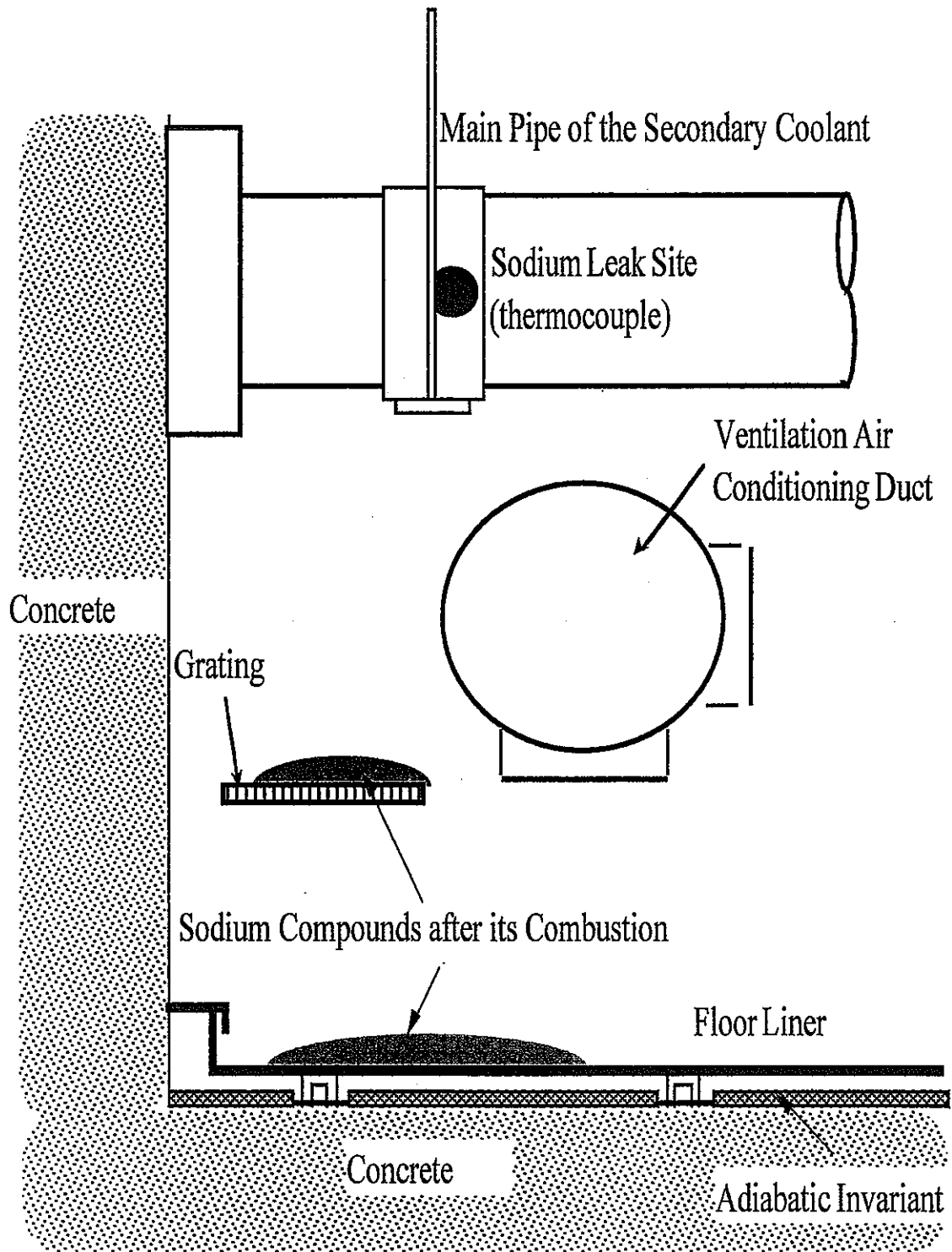
Corrosion Mechanism of Mild Steel in High-Temperature Sodium Compounds

K.Aoto, Y.Hirakawa and T.Kuroda

Oarai Engineering Center/PNC

Background;

- In "Monju" piping room where a sodium leakage and combustion incident was occurred due to the failure of a thermocouples(Monju Incident), several structures, a ventilation air conditioning duct, a walking grating and a floor liner made of the mild steels(carbon steel) exposed to burning sodium and its compounds were severely damaged. The thickness of the floor liner was partially reduced by about 1mm.
- Similar damages were found on the materials in two mockup sodium leakage and combustion tests(Test-1 in a steel cell and Test-2 in a concrete cell). But there were some serious differences between the damage of the material in Test-2 and those of other cases. Especially, five various size holes through the thickness of 6mm were only observed in the floor liner of Test-2. It was clear that sodium oxide was changed to sodium hydroxide due to amount of water released from the heated concrete wall of the cell in the case of Test-2.



Overview of the Piping Room of Monju Incident

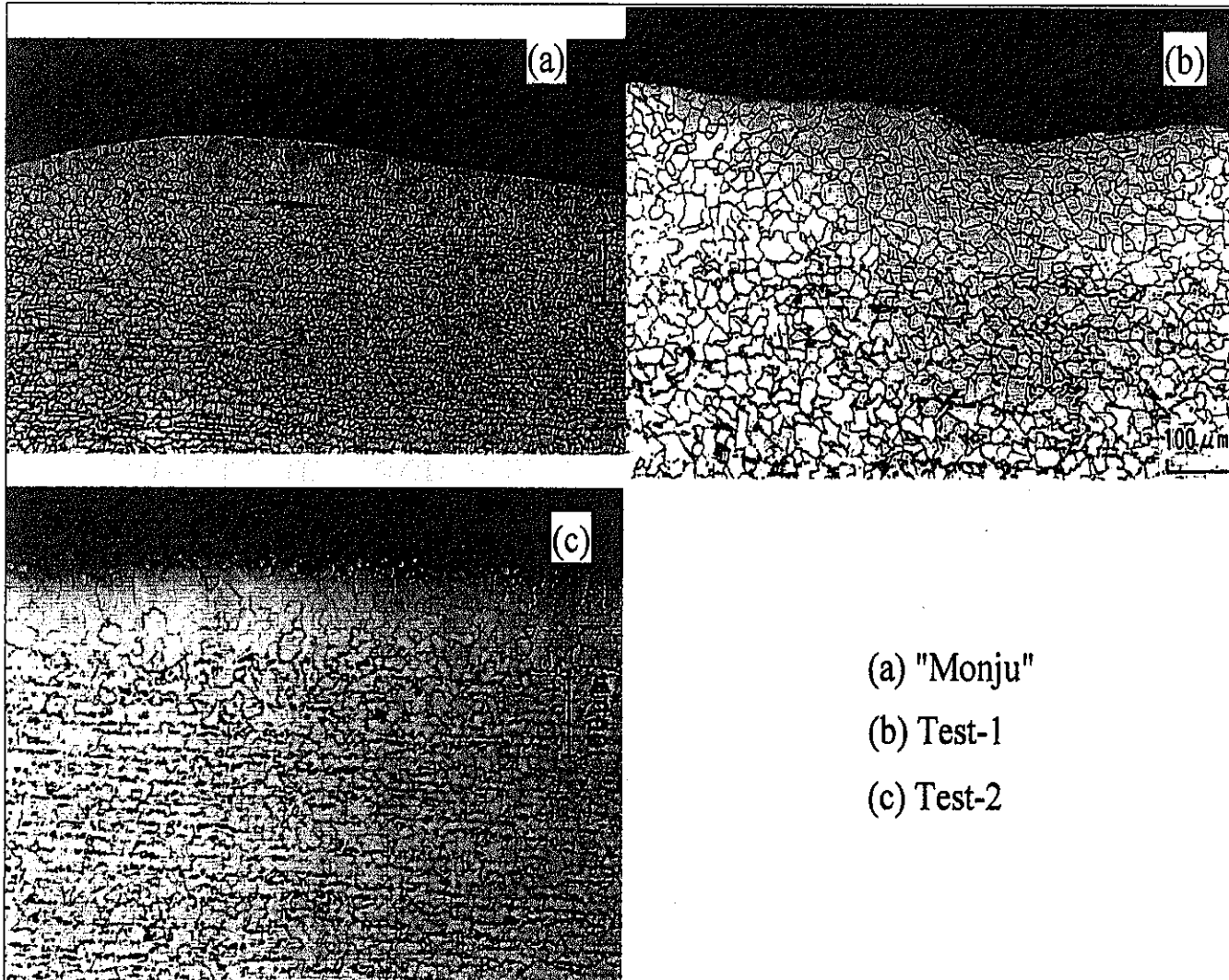
Objectives;

- Estimation of Each Corrosion Mechanism of the Mild Steel in the Case of Monju Incident, Test-1 and Test-2
- Examination of Differences/Similarities among those Corrosion Mechanisms
- To Grasp of Thinning/Corrosion Rate of Each Corrosion Mechanism
- Verification of the Authenticity of Each Proposed Corrosion Mechanism

Outline of this Presentation;

- (1) Comparison of the Results of Optical Observation and Chemical Analyses(EPMA, XRD etc.) on the Corroded Materials of "Monju" with those of Each Mockup Test.
- (2) Estimation of the Corrosion Mechanism based on the Chemical Thermodynamics in Each Assumed Corrosive Environment
- (3) Material Test for Acquisition of the Corrosion rate of Each Proposed Corrosion Mechanism
- (4) Evaluation of the Corrosive Damage of the Materials of "Monju", Test-1 and Test-2

Configuration of Corroded Surface of the Floor Liner of Each Case

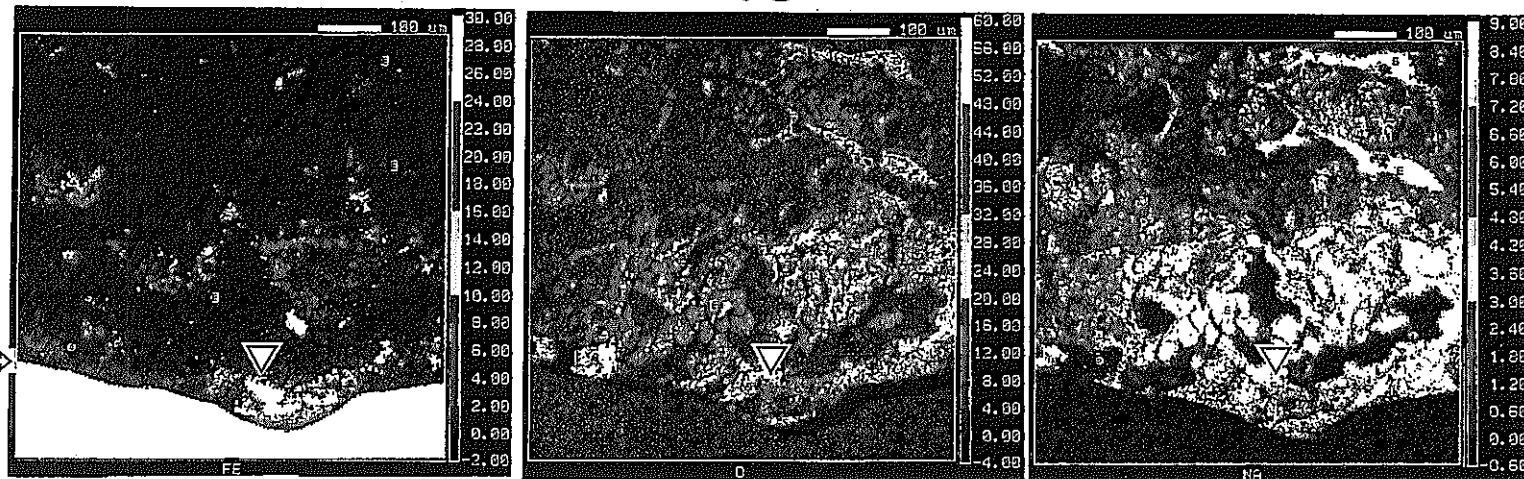


Iron

Oxygen

Sodium

Floor Level ⇒

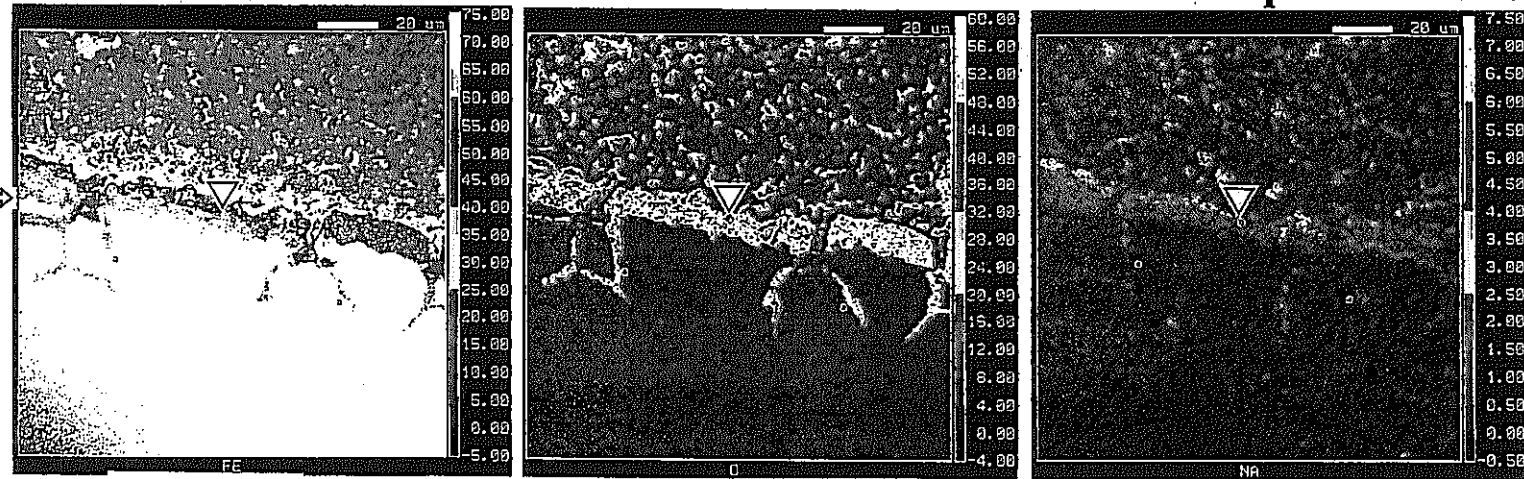


Test-1 (Na-Fe double oxide phase was mainly observed)

▽ mark shows the same point in each test



- 18 -

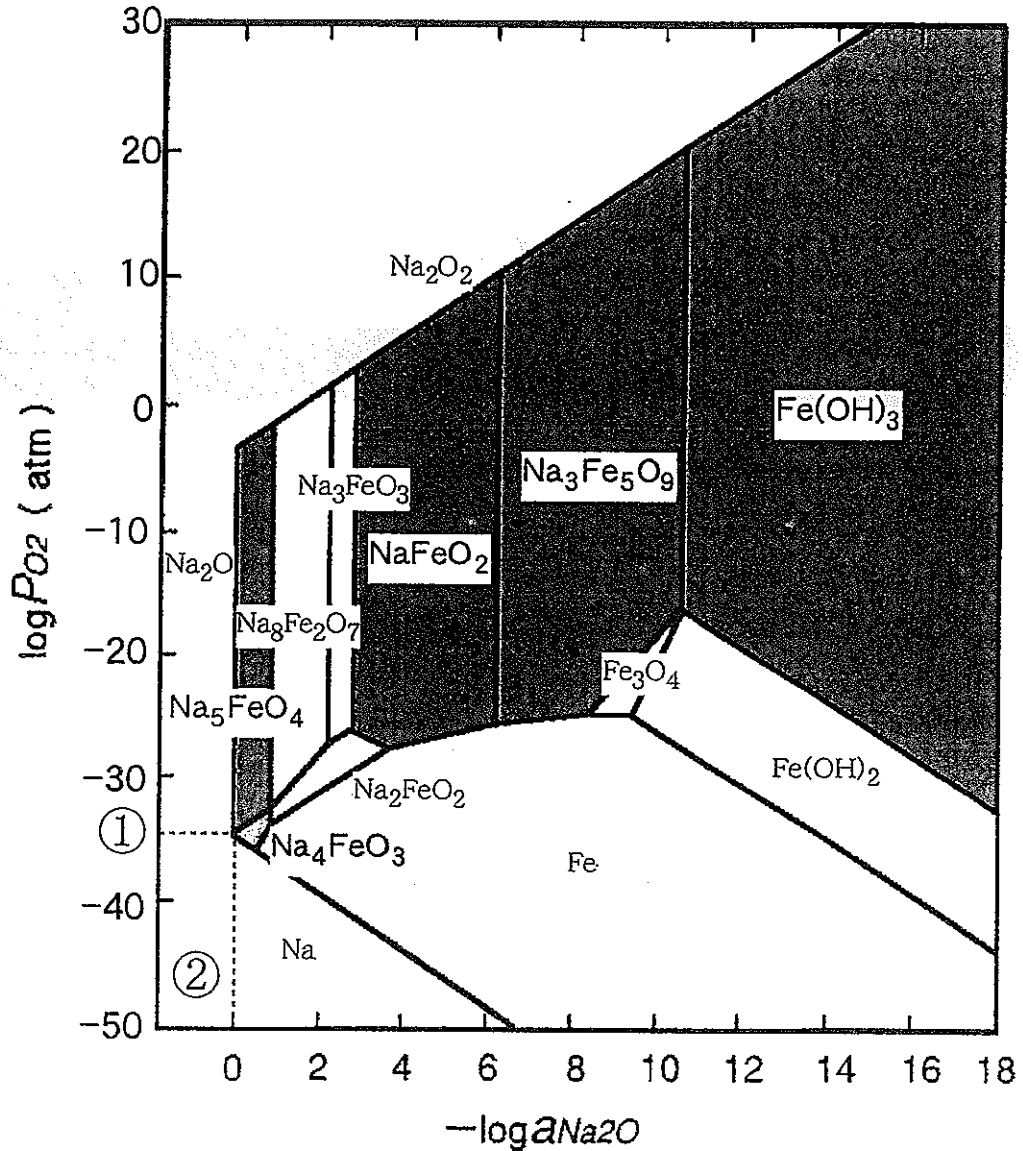
Floor Level ⇒



Test-2 (Iron oxide phase was mainly observed)

**Comparison of Main Elements Distribution
in the Deposit-Floor Liner Interface**

-  Compound detected by XRD for damaged materials of Test-1 and its deposit
-  Compounds detected by XRD for the floor liner of Test-2 and its deposit



① : Equilibrium Pressure of Na-Na₂O (8×10^{-36} atm)

② : Maximum Activity of Na₂O ($a_{Na_2O}=1$)

Chemical Diagram in Na-Fe-O-H System at 600°C

Na-Fe double oxidization type corrosion

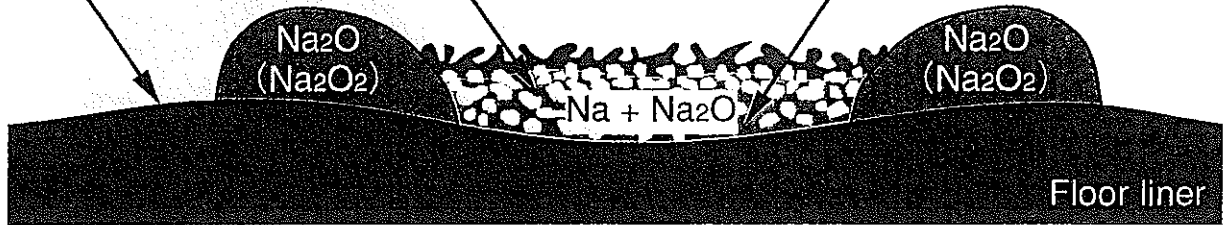
At molten pool - air surface:

Short supply of oxygen into molten pool



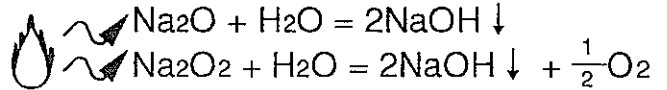
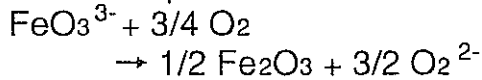
Uneven liner surface
due to thermal distortion

At metal surface:



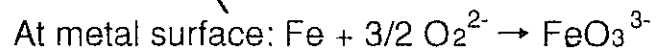
Molten salt type corrosion

At molten pool - air surface:



Uneven liner surface
due to thermal distortion

Extremely corroded part



Na-Fe Double Oxidization Type Corrosion

- Estimated Corrosive Environment : Na + Na₂O(Na₂O₂ is difficult to exist in the environment due to the reducing process of Na)
- Dominant Corrosion Mechanism in Monju Incident and Test-1
- Main Chemical Reaction :



This is an Endothermic Reaction.

Molten Salt Type Corrosion

○ Estimated Corrosive Environment : $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{O}$

○ Dominant Corrosion Mechanism in Test-2

○ Main Chemical Reaction :

- Material Surface ; $\text{Fe} + 3/2\text{O}_2^{2-} = \text{FeO}_3^{3-}$

$(\text{Fe} + 3/2\text{Na}_2\text{O}_2 = 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3/2\text{Na}_2\text{O}, \text{Fe} + 3/2\text{Na}_2\text{O}_2 = \text{Na}_3\text{FeO}_3)$

- Source of Peroxide Ion Supply(Reformation)

1) $2\text{Na} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}_2$; Sodium Combustion on the Surface of Molten Salt

2) $\text{Na}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}_2$; Equilibrium Reaction on the Interface of
Molten Pool-Air

3) $\text{FeO}_3^{3-} + 3/4\text{O}_2 = 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3/2\text{O}_2^{2-}$

$(\text{Na}_3\text{FeO}_3 + 3/4\text{O}_2 = 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3/2\text{Na}_2\text{O}_2)$

These are Exothermic Reactions.

Features of Each Corrosion Mechanism

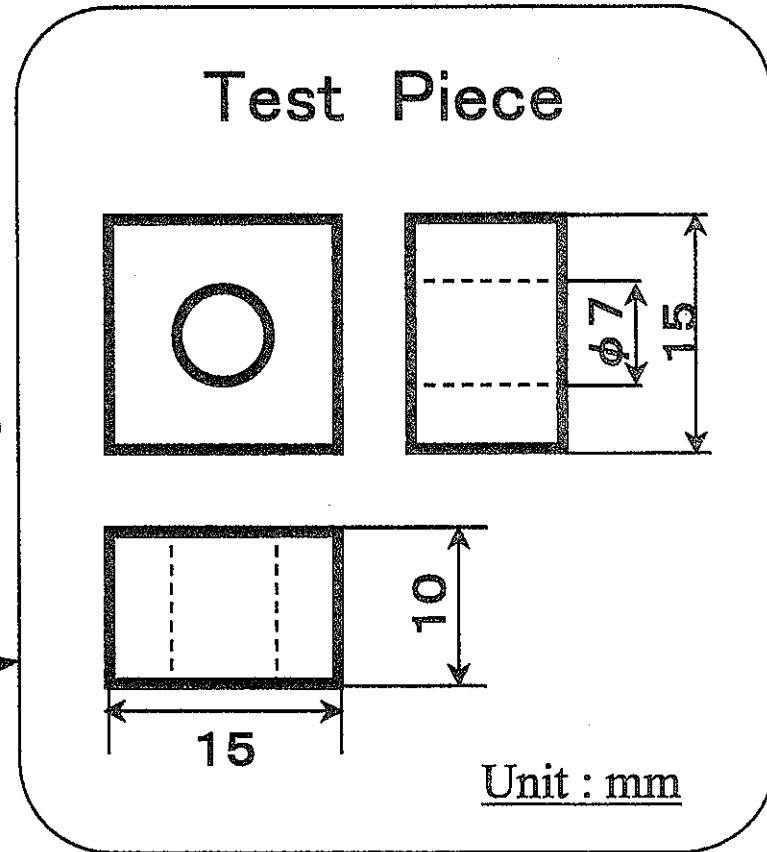
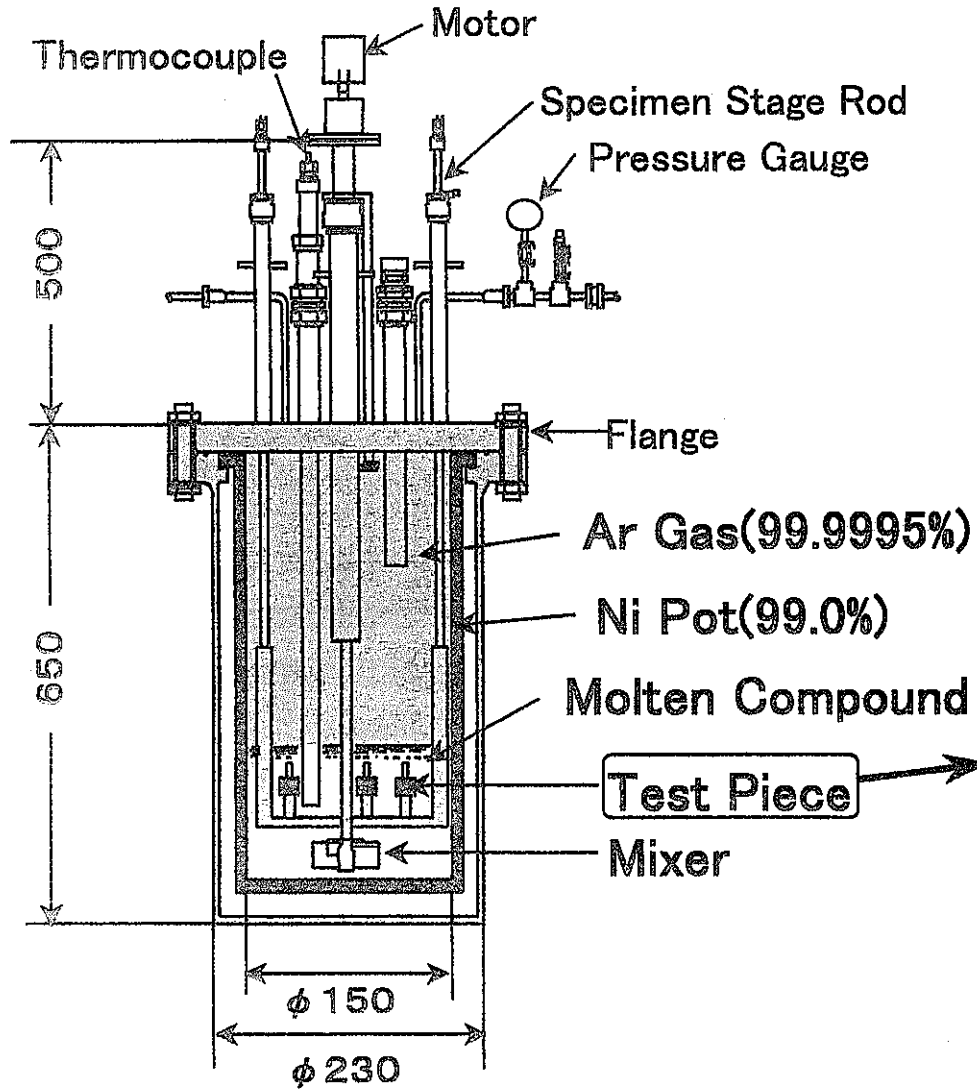
Na-Fe Double Oxidization Type Corrosion

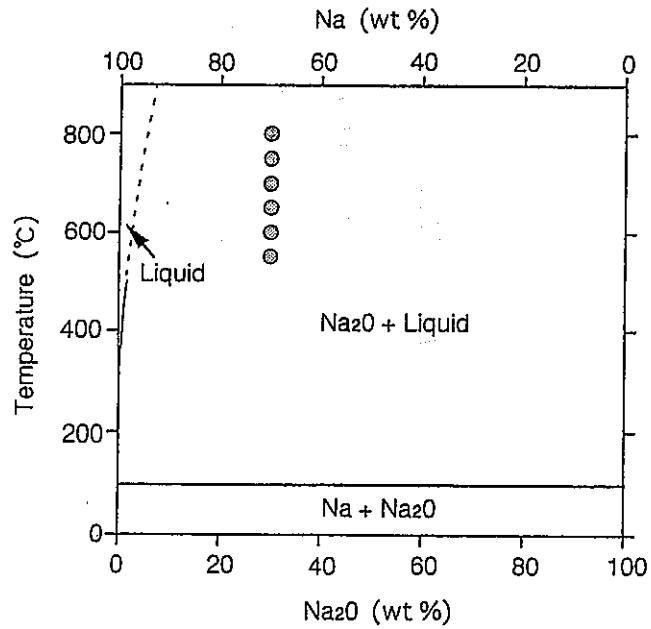
- (1) At lower temperature than the melting point of the Na-Fe double oxide, if the corrosion product is not mechanically/chemically removed from the material surface, the corrosive reaction is suppressed.
- (2) The reaction itself is an endothermic reaction.
- (3) The reaction progresses in the environment where the oxygen potential is low and the activity of Na_2O is high.

Molten Salt Type Corrosion

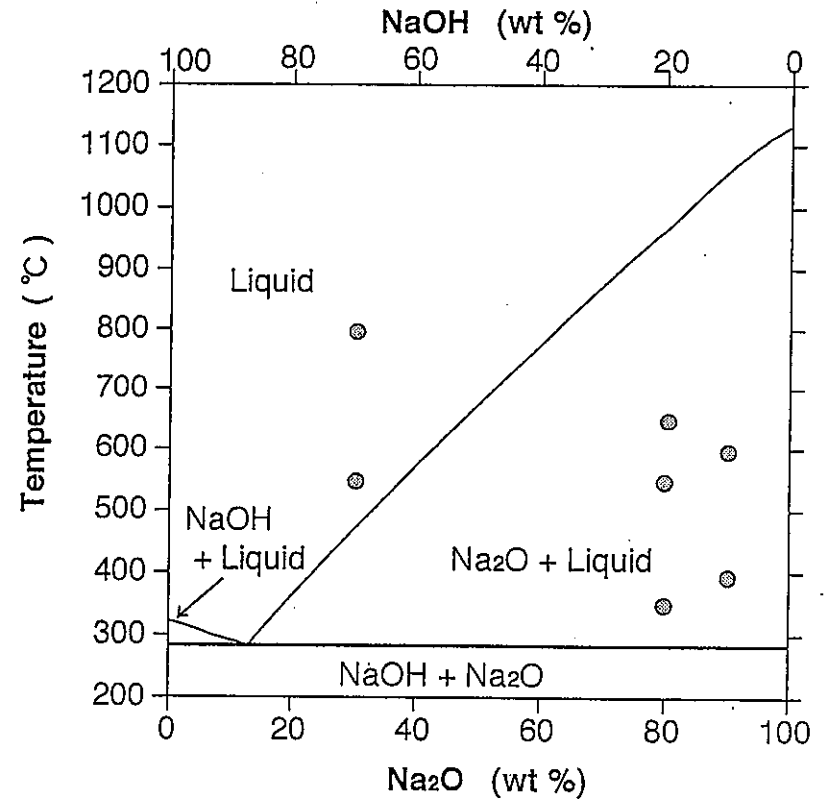
- (1) In the material surface, the reaction always progresses, since iron is continually dissolved in the molten salt as the form of oxy-complex ion.
- (2) The reaction itself is an exothermic reaction.
- (3) The reaction progresses in the molten salt where the oxygen potential is high.

An Example of Test Equipment



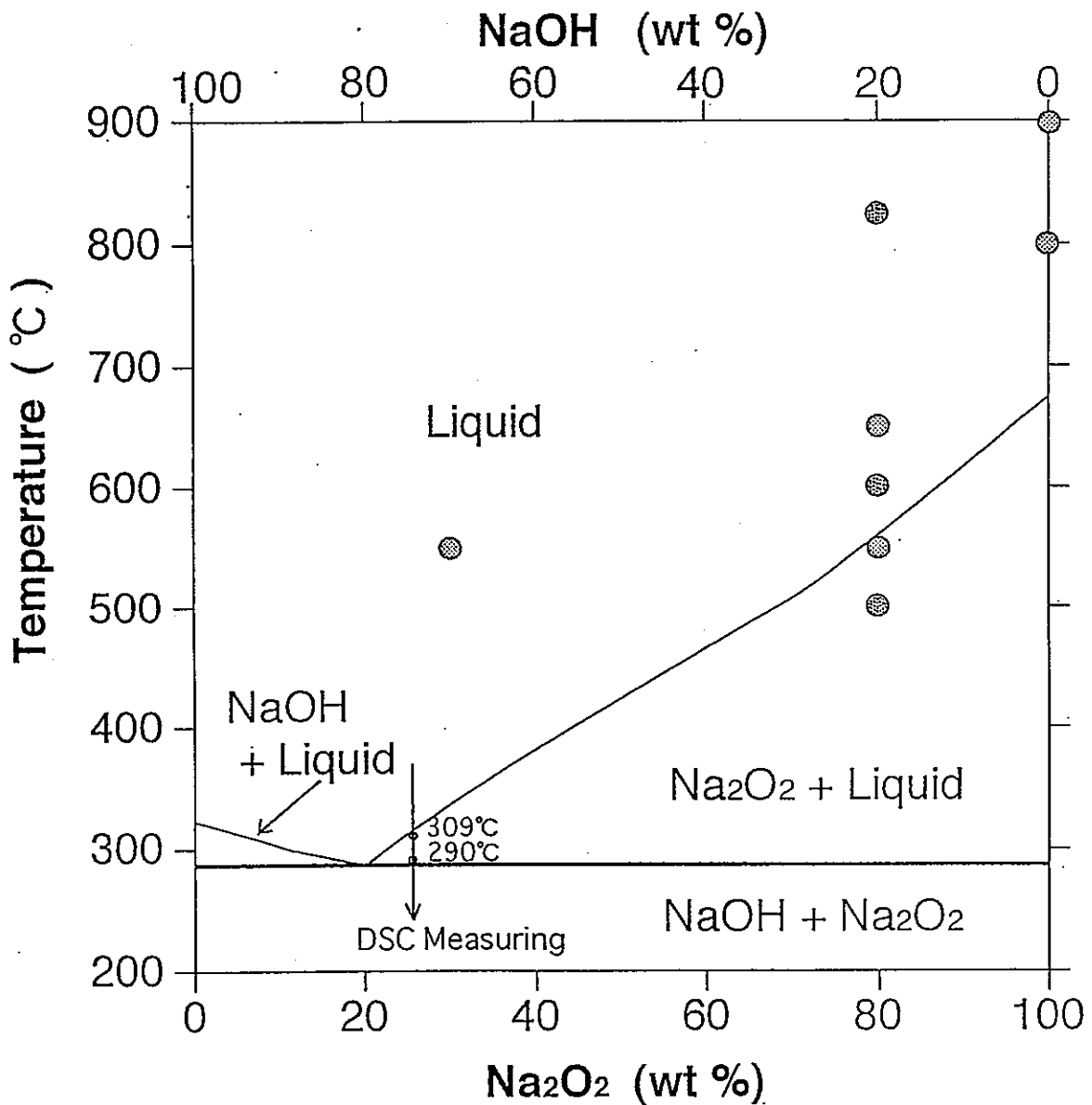


Test Condition in the Phase Diagram of Na-Na₂O System



Test Condition in the Phase Diagram of NaOH-Na₂O System

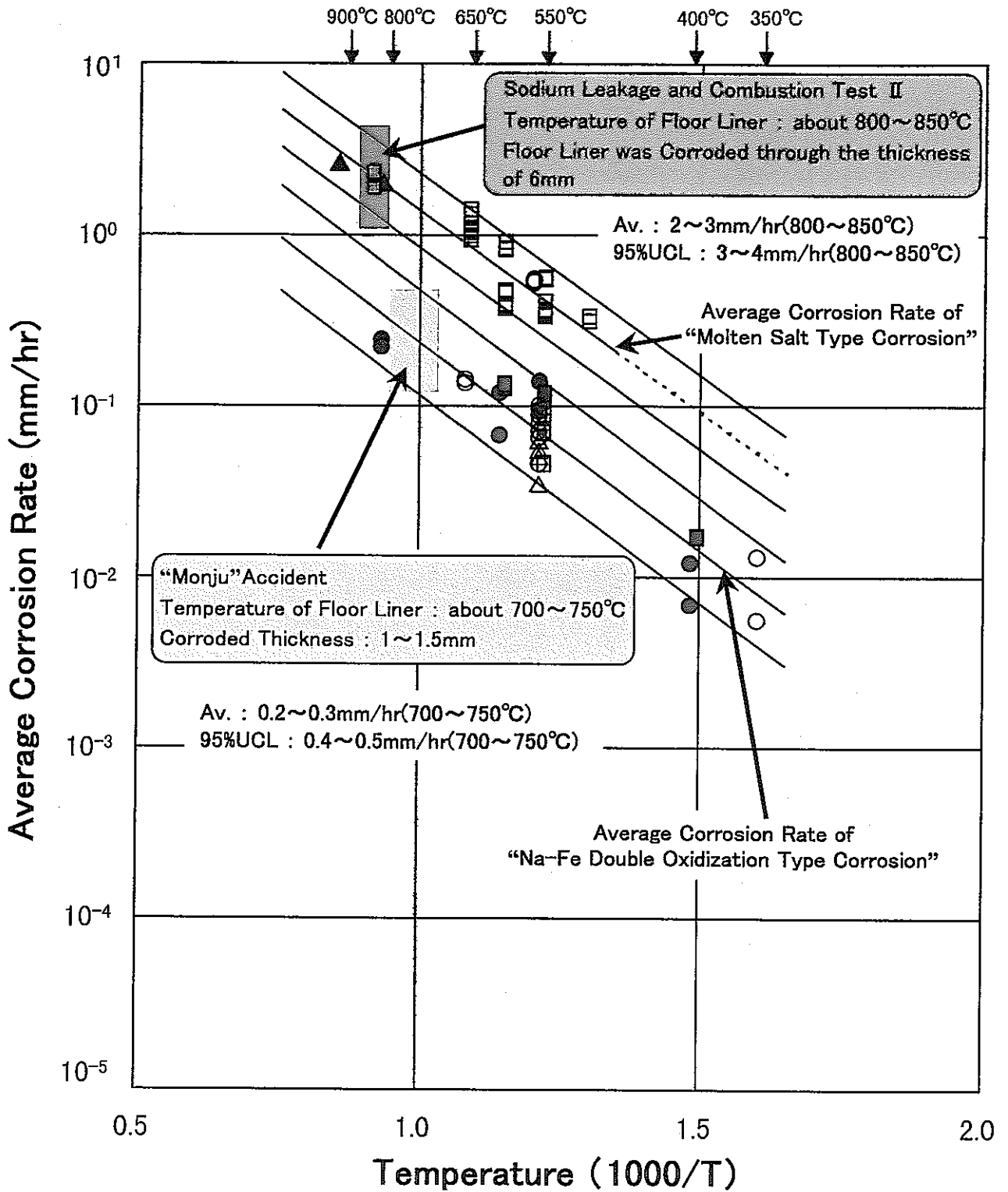
Material Test for Na-Fe Double Oxidization Type Corrosion



Test Condition in the Phase Diagram of NaOH-Na₂O₂ System

* Temperatures of liquidus curve and eutectic line measured by differential scanning calorimetry(DSC)

Material Test for Molten Salt Type Corrosion



Estimation of Corrosion Rate of Carbon Steels

Conclusive Remarks

- (1) Each estimated corrosive environment for Monju Incident and two mockup sodium leakage and combustion tests based on the material analyses consisted with the result of the sodium combustion analysis and the results of the ultimate analysis for the residues on the materials.
- (2) The corrosion mechanism in each estimated corrosive environment was discussed based on the chemical thermodynamics. And two different type corrosion mechanisms were proposed for the iron in molten sodium compounds. One named "Na-Fe double oxidization type corrosion" occurred in the corrosive environment whose oxygen potential was extremely low and the activity of sodium oxide was very high. Another corrosion named "molten salt type corrosion" occurred in the environment of which the oxygen potential was high and the activity of sodium oxide was comparatively low.
- (3) In the cases of Monju Incident and Test-1, The former corrosion mechanism was dominant. Since the molten pool containing sodium hydroxide was formed on the material in Test-2, it was estimated that the latter corrosion mechanism became dominant .
- (4) A good many of immersion type corrosion tests were carried out on mild steel in order to grasp the corrosion rate of each proposed corrosion mechanism. Based on the test results, the temperature dependency of the corrosion rate of each mechanism was evaluated.

Conclusive Remarks(continued)

(5) The damage of the structures in each case, Monju Incident, Test-1 and Test-2, could be predicted reasonably by applying the proper corrosion rate for each estimated corrosive condition.

- By the corrosion rate of "Na-Fe double oxidization type corrosion" , about 1-1.5mm of the thinning of the thickness of the floor liner of "Monju" and about 1mm for that of Test-1 could be predicted.
- The intense corrosion which perforated 6mm plate thickness of the floor liner of Test-2 can be well predicted by the corrosion rate of "Molten salt type corrosion".
- The damages of other structures, the duct and the grating in Monju Incident and two mockup tests were also predictable by the corrosion rate for each estimated corrosive environment.
- Furthermore, the duct of Test-1 without significant damage at 923K or less could be explained by "Na-Fe double oxidization type corrosion" that the corrosion product on the material surface did not dissolve and prevented the corrosion at such low temperature.



OEC/PNC

*01- High Temperature Corrosion and Materials Chemistry
193rd Meeting of The Electrochemical Society*

**The High-Temperature Chemical Reaction
Between Sodium Oxide and Carbon Steel**

May 5 , 1998

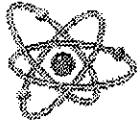
T.Furukawa, E.Yoshida, Y.Nagae and K.Aoto

Power Reactor & Nuclear Fuel Development Corp.
JAPAN



CONTENTS

1. Objective
2. Testing Method
3. Results
 - Observation Results of the chemical reaction between Na_2O and Fe
 - XRD Results of the reaction products and fume
 - On the Reaction Mechanism in this tests
4. Conclusions

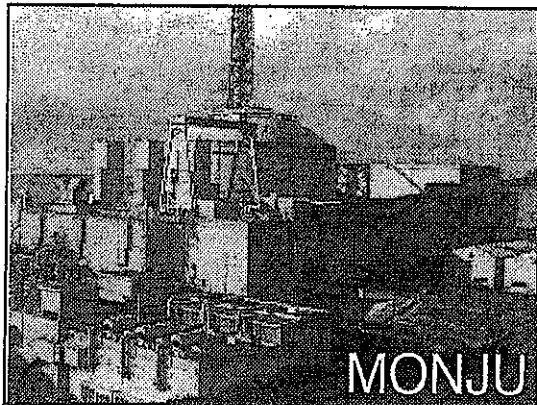


OBJECTIVE

Sodium is used as the coolant of FBRs.

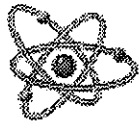
When a leak of sodium coolant occurred,

- the liquid sodium, which ignites on contact with air, changes in sodium compounds such as Na_2O and Na_2O_2 .
- it caused damage to the structural materials.



"MONJU", Japanese fast breeder reactor, had a leak of sodium coolant from a secondary loop in 1995.

This outline has been presented by K.Aoto before this oral presentation.



OBJECTIVE

The corrosion mechanism of structural materials in sodium compounds can be investigated from thermodynamics.

Assignments : Reliability of the thermodynamics properties for sodium compounds.

For example ; Na_2O - m.p.

Na_4FeO_3 - m.p. or d.p.



The observation test was carried out in inert gas.

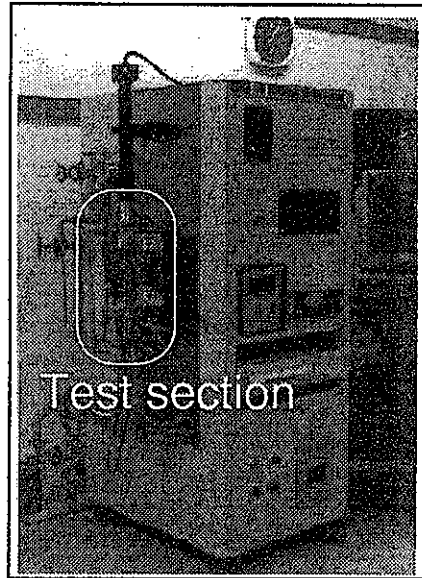
In order to

- get the visual chemical reaction in Na-Fe-O.
- clarify the properties for sodium compounds at high-temperature.

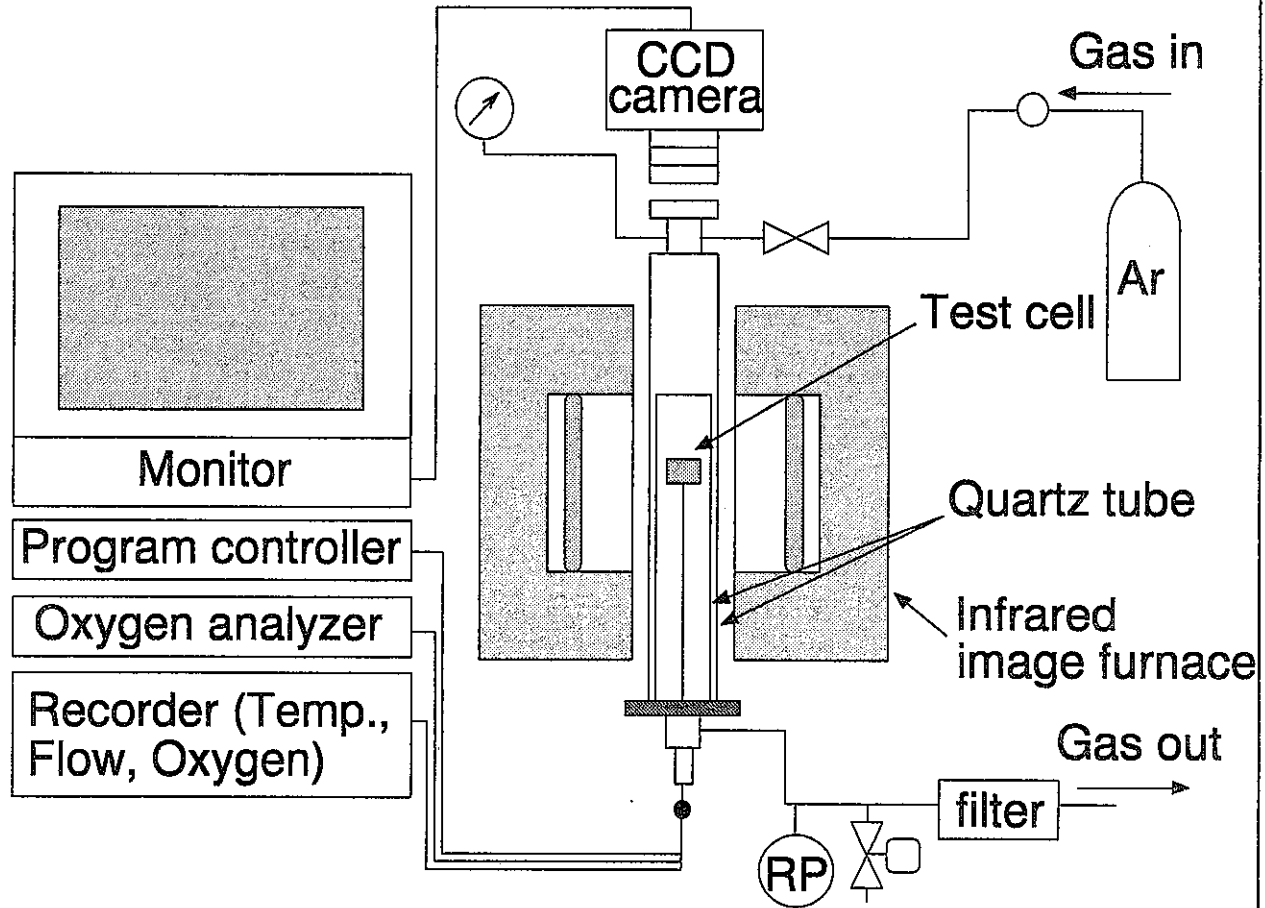


OECPNC

TEST EQUIPMENT



Test section





TEST-CELL & REAGENT

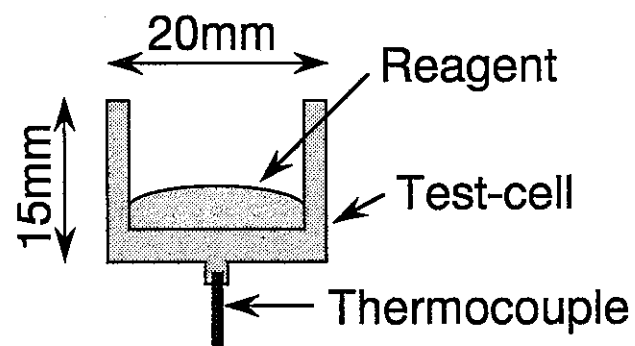
Test-cell : crucible shape made of carbon steel

(based on the Japan Industrial Standard JIS G3101)

Size ; 20mm ϕ \times 15mmH

Chemical composition (wt.%)

C	Si	Mn	P	S	Fe
0.14	0.19	0.43	0.016	0.002	
-0.15	-0.23	-1.07	-0.021	-0.009	bal.



Reagent : Sodium Oxide (Na_2O)

Purity ; over 86.57%



TEST CONDITION

Environment : in inert gas (Ar > 99.9995%)

Gas flow rate : 1~5 ℓ /min

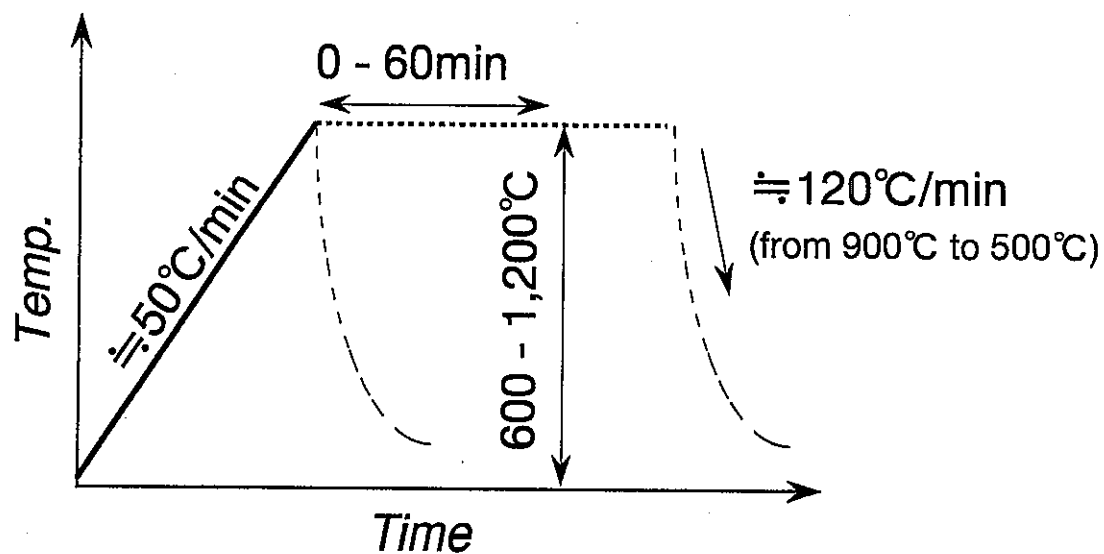
Reagent volume : 0.03~1.2 g

Heating rate : about 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Testing temperature : 600~1,200 $^{\circ}\text{C}$

Holding time : 0~60 min

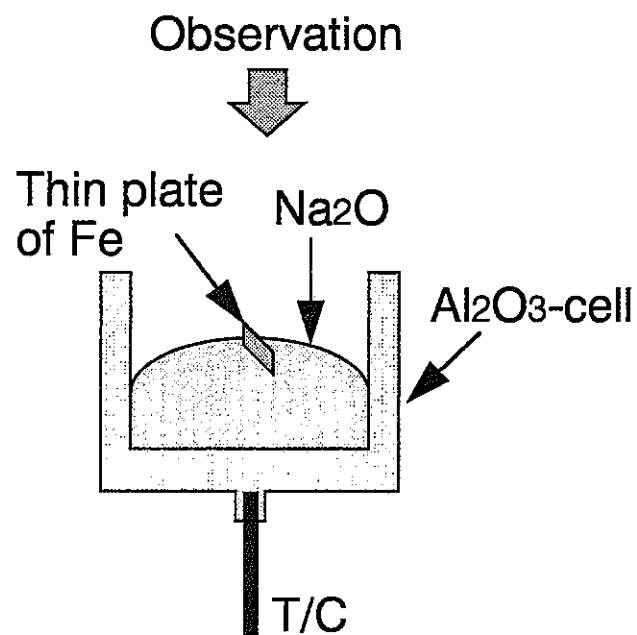
Oxygen concentration : < 5ppm (before the test)





OBSERVATION RESULTS

Visual Reaction Behavior Between Na_2O and Fe Using VCR



Test condition

Test cell : Al_2O_3 , crucible shape

Reagent : Na_2O , 0.526g

Thin plate of Fe : purity; >99.99%

Weight; 0.090g

Heating rate : $48.6^\circ\text{C}/\text{min}$

Temperature : 900°C (bottom of the cell)

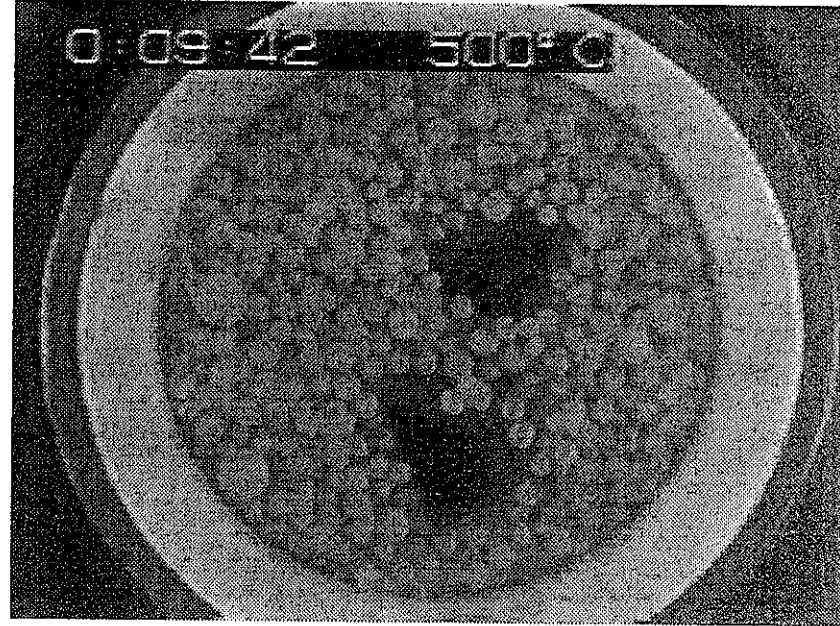
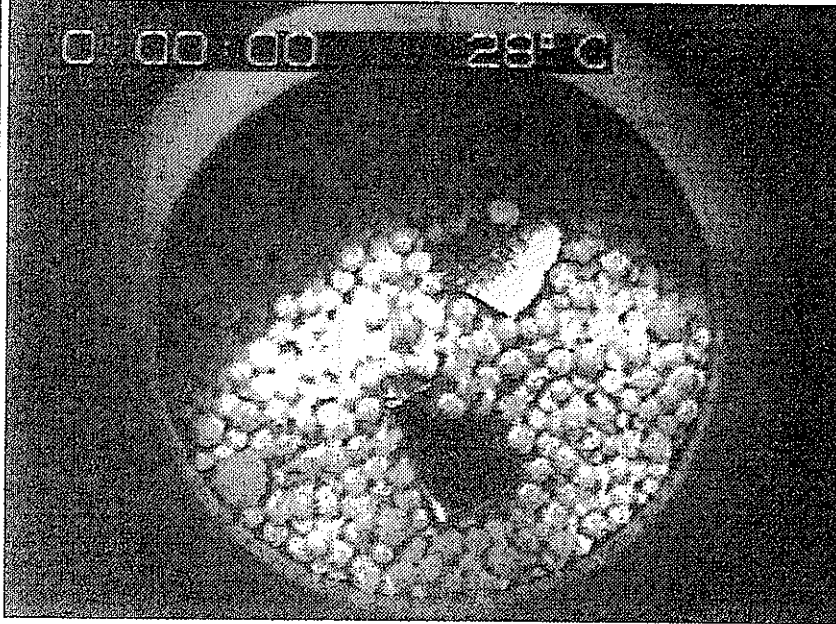
Holding time : 0min

Ar flow rate : 5 ℓ /min

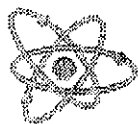


OEC/PNC

OBSERVATION RESULTS (1)

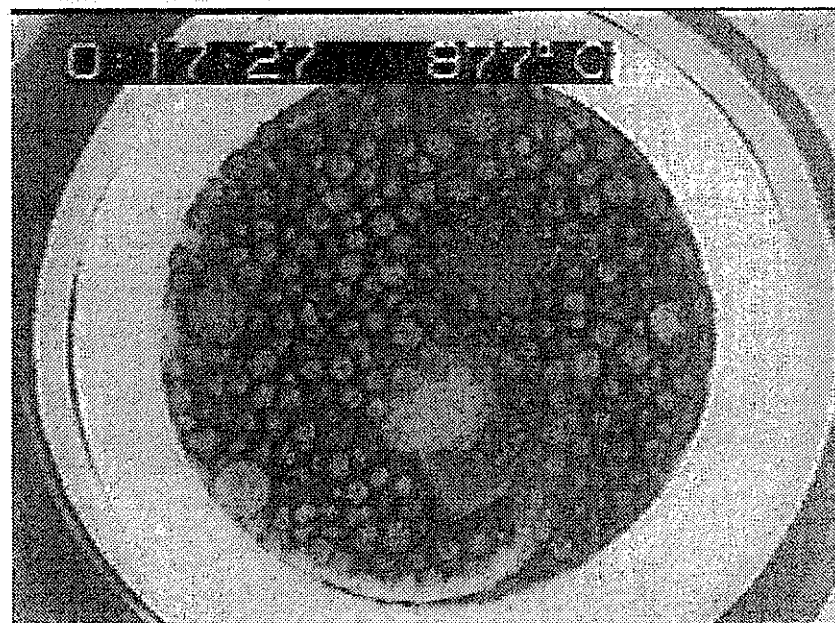
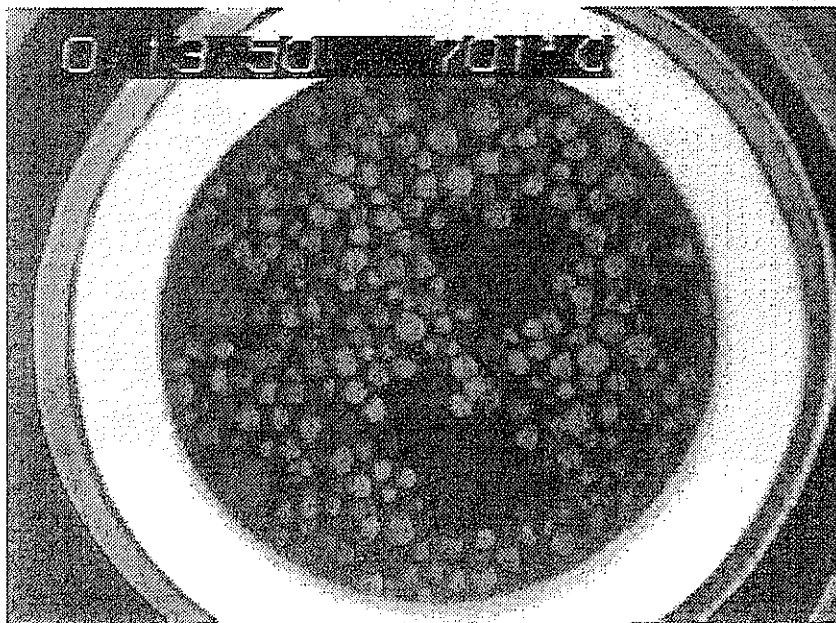


※発表では，VCRを用いて説明



OECPNC

OBSERVATION RESULTS (2)

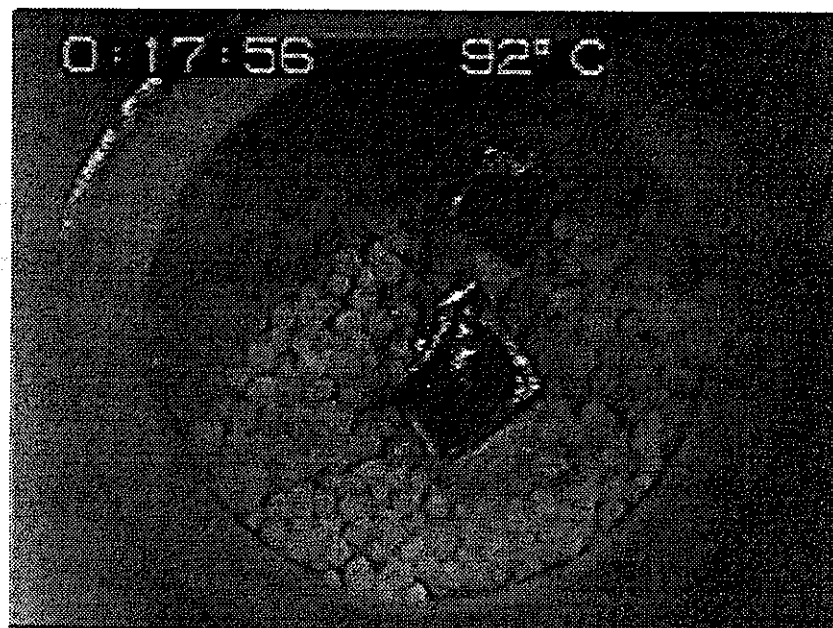


※発表では，VCRを用いて説明



OEC/PNC

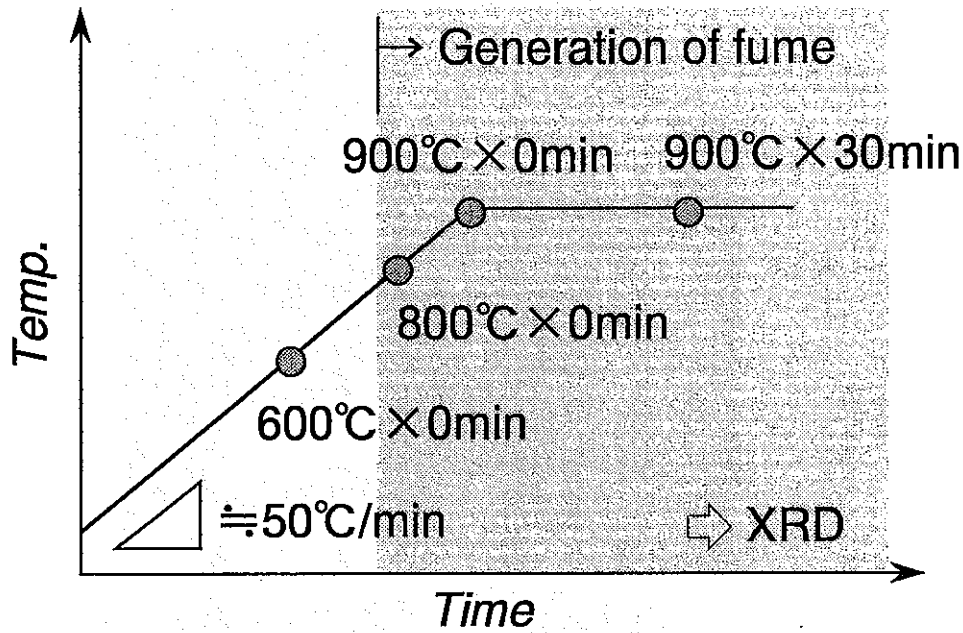
OBSERVATION RESULTS (3)



※発表では，VCRを用いて説明



XRD Results of the Reaction Products

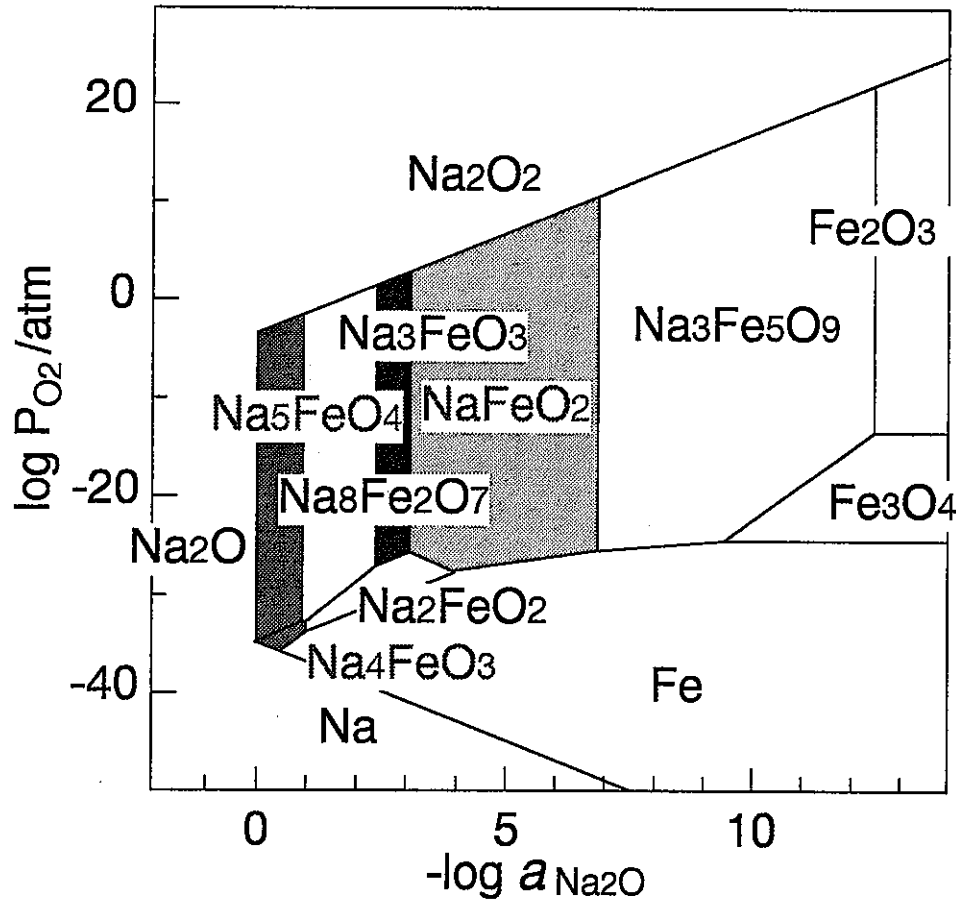


test condition	diffraction Intensity*			
	++++	+++	++	+
600°C × 0min	Na ₂ O	NaOH	Na ₂ O ₂	—
800°C × 0min	—	Na ₄ FeO ₃ Na ₃₁ Fe ₈ O ₂₉	—	α-Fe ₂ O ₃
900°C × 0min	—	α-Fe Na ₃ FeO ₃	—	—
	—	α-Fe Na ₃ FeO ₃	—	—
900°C × 30min	—	—	NaFeO ₂ Na ₂ FeO ₃ α-Fe	Na ₂ O

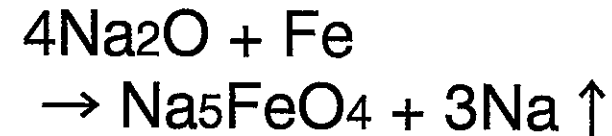
X-ray intensity : (++++) > (+++) > (++) > (+)
 Tr.; traces , (-) ; not detect



Reaction Mechanism

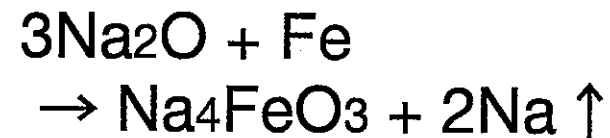


first stage



Due to generation of sodium, partial pressure of oxygen was decreased.

second stage





CONCLUSIONS

The test equipment which could observe the chemical reaction between Na_2O and carbon steel was newly developed, and the reactional behavior was observed.

/ As a result of Na_2O heating test using Al_2O_3 -cell, it was observed that Na_2O stably existed at 900°C in inert gas.

/ As a result of the chemical reaction test, it was observed that the double oxide of Na and Fe was formed with the generation of Na-fume at the heating stage of $700\text{-}800^\circ\text{C}$ in inert gas.

/ And, it was clarified experimentally that the reaction was the directly reaction between Na_2O and carbon steel.