ショート・ノート

潜熱蓄熱用高温熔融塩と金属材料の
共存性試験椎名 保顕^{1,*}, 栗木 良郎²*Compatibility Test between Molten Salts for High
Temperature Heat Storage and Alloys*

Yasuaki SHIINA and Yoshiro KURIKI

KEYWORDS: heat storage, molten salt, high temperature, corrosion, HTGR type reactors, compatibility

現在、開発研究が行われている高温ガス炉は、950℃の高温ヘリウムを作ることができるため、これを水素等の化学製品の生産に利用することが計画されている¹⁾。高温ガス炉の核熱を化学プロセスに利用するこのシステム(熱利用システム)は、経済性を鑑みて非原子力設備で設計・運転することを目標としている。熱利用システムにおいて、運転時に生じる原料供給や反応速度の変動等に起因する熱負荷変動を低減化することは、上記目標を実現するためにも、また、熱利用システムを含む原子炉システムの信頼性を向上させるためにも重要である。現在の設計では熱負荷変動の低減化のために、システム内に設置される蒸気発生器の利用が検討されているが、将来考えられる複数の熱利用システムのカスケード利用の場合には、熔融塩を用いた高温潜熱蓄熱技術を応用することが有効である。Fig. 1

Fig. 1 Schematic diagram of two heat application systems and thermal load absorber connected to HTGR

¹ 日本原子力研究所大洗研究所 核熱利用研究部 (Dept. of Adv. Nucl. Heat Technol., Oarai Res. Establishment, Japan At. Energy Res. Inst.)

² 鋼管計測材料評価事業部 (Mater. Evaluation Div., KOKAN KEISOKU K.K.)

(2003年 6月2日 受理; 2003年 7月23日 査読通過)

* 著者連絡先: Tel. 029-264-8705, Fax. 029-264-8710, E-mail: shiina@spa.oarai.jaeri.go.jp

に2つの熱利用システム1, 2が中間熱交換器(IHX)を経由して高温ガス炉に接続された場合の概略図を示す。熱利用システム1の下流側に熔融塩の潜熱を利用した熱負荷変動吸収装置A(高温側温度変動の吸収), B(低温側温度変動の吸収)を設置することにより、効率的に高温域の熱負荷変動を低減化することができる。システム1, 2としては、水から水素を製造するISプロセス²⁾の硫酸分解反応およびヨウ化水素分解反応等が対応する。A, Bの相変化温度は化学プロセスにより異なるが、800~450℃の範囲である。

熔融塩による潜熱蓄熱技術は、昼夜の電力需要の差を原子力発電の夜間熱の貯蔵と昼間の発電利用により解消する場合にも有効である³⁾。これらの場合、熔融塩と金属材料との共存性が問題となる。特に熱負荷変動吸収の場合のように、高温域の熔融塩の融点付近における金属材料との共存性に関する研究は少ない。そこで、代表的な熔融塩および構造材料を用いて材料のスクリーニング試験を行った。

1. 試験および試験方法

Table 1に蓄熱媒体(PCM)としての熔融塩の一例を示す。試験では熔融塩としてCaCl₂+NaCl(融点490℃), LiCl(610℃), Li₂CO₃(723℃), NaCl(800℃)を選択した(NaClは小宗薬品純度99.5%, その他の塩は和光純薬製で、純度はCaCl₂, LiCl, Li₂CO₃がそれぞれ95%, 98%, 99%である。また, LiClおよびLi₂CO₃は製造時にそれぞれ130℃, 105℃で4時間および2時間脱水処理を行っている。本試験では特に脱水処理は行っていない)。これらはFig. 1の熱負荷変動吸収装置A, Bとして使用可能で、廉価な代表的な熔融塩として選択した。共存性試験に用いた金属材料とその化学成分をTable 2に示す。これらも高温域を含め広い温度領域で用いられる代表的な金属材料である。Table 2には結果の図で用いる金属材料の略号も示した。

Fig. 2に試験装置の図を示す。試験装置は真空電気炉、電気炉内管、冷却水循環系、パーシガス供給系により構成される。電気炉内管にはSUS310S管を用い、両

Table 1 Thermal properties of molten salts

(l: liquid, s: solid)

PCM	T_f (°C)	ρ (g/cm ³)	C_p (J/gK)	λ_p (W/mK)	L (J/g)
Li ₂ CO ₃	723	1.84	2.51	1.97	566
NaCl	800	1.56	1.23	1.51	483
LiCl	610	1.50	1.51	1.51	469
NaCl-MgCl ₂ (60.1~30.1 w%)	450	1.622	1.21		293
CaCl ₂ +NaCl (69.9~30.1 w%)	490	2.2(l)			234
LiH-NaCl (55.2~44.8 w%)	566	1.42(l)	2.15(l)		678
		1.97(s)	2.18(s)	4.02(s)	

Table 2 Composition of alloys used in compatibility test (wt%)

Alloy	C	Si	Mn	P	S	Fe	Ni	Cr	Mo	Abbreviation
Carbon steel SCM4	0.11	0.15	0.56	0.007	0.002	95.84	—	2.32	1.01	C.S
SUS316	0.04	0.69	1.22	0.033	0.002	68.34	10.79	16.83	2.06	SUS316
SUS310S	0.06	0.52	0.88	0.02	0.001	54.38	19.44	24.7	—	SUS310
Incoloy 825	0.01	0.28	0.43	—	0.001	28.5	42.68	22.08	3.32	IY825
Inconel 25	0.02	0.13	0.04	0.005	0.001	4.1	60.99	22.09	8.84	IL625
Alloy 600	0.03	0.1	0.22	0.02	0.001	9.66	75.21	14.66	—	AY600
Hastelloy B2	0.01	0.05	0.70	<0.01	<0.01	1.70	69.82	0.60	27.10	HB2
Hastelloy C276	0.01	0.01	0.50	<0.01	<0.01	5.50	59.56	15.2	15.7	HC276
Nickel	0.01	0.07	0.17	—	<0.001	0.008	99.71	—	—	NCKL

Fig. 2 Experimental apparatus

端には水冷フランジを取り付け、Oリングでシールした。窒素ガスは図の炉内管右側から電気炉内に供給され、炉内管左側から出た後、酸素計を経て大気へ放出される。試験は以下の方法で行った。室内雰囲気中で30 ccのアルミナるつばに金属試験片(縦×横×厚さ=30×20×2 mm)と無機塩の粉末を入れ、るつば用のアルミナ蓋をして電気炉炉内管中央部に設置する。アルミナ蓋は、熔融塩蒸気が電気炉炉内管端部内面に付着するため、付着量を減らすために使用した。蓋はるつばの上に置くだけのものであり、密閉性はない。るつばを炉内に設置後、窒素ガスを200 cc/minの流量で2時間パージし、その後、昇温を開始した。

昇温は以下のようにした。CaCl₂+NaClの場合には、単体の塩の融点より高い850℃に昇温して2時間放置した後、共品の融点+10℃に降温し、その後100時間放置する。単体の無機塩の場合には2時間で融点+10℃の温度に昇温して100時間保持する。昇温開始後は、電気炉内には窒素ガスを約100 cc/minパージした。1回の試験において3枚または4枚の金属試験片を用いた。この場合、1つのるつばには1枚または2枚の金属試験片を入れた。2枚入れる場合は直径3 mmのアルミナ円管2個を試験片の間に挟み、2枚の試験片間隔が一定に保持されるようにした。電気炉内温度は白金-白金ロジウム熱電対を電気炉中央上部に挿入して測定した。試験後、試験片から熔融塩

と腐食生成物を除去し、試験片の観察を行ったのち、重量測定、断面撮影を行った。また、以下の式により腐食速度を求めた。

$$\text{腐食速度} = \frac{\text{試験前重量} - \text{試験後重量}}{\text{表面積} \times \text{時間} \times \text{密度}} \quad (1)$$

(1)式は単位時間あたりの減肉厚さを表すものである。一般に腐食初期の腐食量は大きい、ここでは初期の腐食速度が持続するとして年間当たりの腐食速度に換算した。腐食速度は3枚または4枚の試験片の平均値を用いた。電気炉を通った窒素ガス中の酸素濃度は、昇温前は30~50 ppmであったが、昇温すると減少し、約400℃以上で0 ppmとなり、100時間放置中変化はなかった。

2. 結果と考察

試験後の試験片表面観察の結果、CaCl₂+NaClに対する全供試金属および全供試熔融塩に対するニッケル(Ni)試験片は金属光沢を維持していたが、その他の金属は表面全体が、茶、緑あるいは黒に変色した。試験片のひび割れ等は観察されなかった。試験では特にLi₂CO₃の場合にアロイ600、ハステロイB2、Ni以外の試験では、るつばが薄茶や黄土色に変色した。

Figs. 3, 4に各熔融塩に対する腐食速度(mm/yr)を示す。Fig. 3は鋼種別に整理したもの、Fig. 4は熔融塩別に整理したものである。Fig. 3には4枚または3枚の試験片から求めた腐食速度の最大値および最小値をエラーバーとして示した。一般に熔融塩に対する金属腐食では、高温による固着腐食層の形成等が生じること、表面に熔融塩が固着することから、試験後、表面に付着した熔融塩および腐食生成物をきれいに除去することが難しく、溶液中での金属腐食の場合と比べてデータの大きなバラツキが生じる特徴がある^{4,5)}。NaClに対するインコロイ825の場合には、データのバラツキが最も大きかった。この場合、試験片4枚のうち2枚で、るつばを割って熔融塩から試験片を取り出すときに、物理的にスケールの剥離が生じた。このときに剥離を生じず、後に化学的に熔融塩と腐食生成物を除去した残り2枚の平均の腐食速度は0.29 mm/yrであったが、本研究では、材料のスクリーニングをすることに重きをおいているので、全部を平均したデータを図に示し

Fig. 3 Plot of corrosion rate against tested alloys

Fig. 4 Plot of corrosion rate against molten salts

た。インコネル625も同様である。

炭素鋼はNaCl以外の熔融塩に対して腐食速度 0.5 mm/yr 以上を示した。JIS B8243 では压力容器の腐食に対して 0.13 mm/yr 以上を「浸食される」、それ以下を「浸食されにくい」としている。これに基づく炭素鋼はどの熔融塩に対しても高い腐食性を示しており、最も低いNaClに対しても腐食速度は 0.24 mm/yr である。

ステンレス鋼(SUS316, SUS310S)は炭素鋼と比べて耐食性は高くなるがLi₂CO₃にはかなり浸食される。また、NaClに対しても比較的浸食されやすい(SUS316, SUS310Sに対してそれぞれ 0.2 mm/yr, 0.17 mm/yr)。SUS316に比べて、SUS310Sの方が耐食性は高くCaCl₂+NaCl, LiClに対しては高い耐食性を示した(0.09 mm/yr)。インコロイ825およびインコネル625は、CaCl₂+NaCl, LiClに対しては比較的高い耐食性を示すものの、NaClに対してはかなり浸食される。従来、高温耐食材料として用いられてきたアロイ600、ハステロイB2、ハス

Fig. 5 Plot of Corrosion rate against content of Nickel with molten salts as parameters

テロイC276はCaCl₂+NaCl, LiClに対しては比較的高い耐食性を示すが、Li₂CO₃, NaClには浸食されやすい。

ハステロイC276は、Ni以外の供試金属の中でLi₂CO₃に対して最も高い耐食性を示した(0.21 mm/yr)。Niは全金属の中で卓越した高い耐食性を示し、試験したすべての熔融塩に対して腐食速度 0.03 mm/yr 以下であった。熔融塩のうち、最も高い浸食性を示したのはLi₂CO₃であり、次に高い浸食性を示したのはNaClであった。CaCl₂+NaCl, LiClの浸食性は比較的低かったが、これは融点がLi₂CO₃, NaClと比べて低いことも関連していると考えられる。前述のように、Li₂CO₃の場合は、るつぼの回りが茶-黄色に変色した。炭酸塩の熔融塩についてCoyleら⁶⁾は、Cr, Moが溶け出して黄色状を呈することを報告している。彼らは塩化物塩よりも炭酸塩の方が金属との共存性が高いことを報告しているが、本試験では炭酸塩の方がむしろ腐食性が高かった。

Niが顕著な耐食性を示したので、金属材料に含まれるNiの含有量と腐食速度の関係を調べFig. 5に示す。図からわかるように、Niの含有量が高いと全体として腐食速度は減少する傾向を示す。しかし、NaClに対するインコロイ825、インコネル625の結果(Ni 42.68%および60.99%)に示されるように、必ずしもNiの含有量の増加が腐食速度の低減と1対1には対応していない。Indacocheaら⁷⁾は金属とLiClの試験を行い、似た成分を持つインコネル600とインコネル625の腐食速度が大きく異なることを報告しており、Ni基の合金であっても、添加されている金属成分により腐食量が大きく依存することが示唆される。Birksら⁸⁾はFeおよびNi基の金属においてはMoの存在が耐食性を低下させることを指摘しているが、本試験ではMoを多く含むハステロイB2はLiClに対して比較的高い耐食性を示しており、このことは必ずしも成立しない。耐食性に及ぼす含有金属元素の影響については、今後腐食生成物の分析等により検討する予定である。

パージした窒素ガス中の酸素濃度は400°C以上で30~50 ppm から0 ppm となったが、これら酸素のうち大半は電気炉の円筒容器(SUS310S)の酸化に消費されたと思われる。しかし、どの程度の酸素が円筒容器の酸化で消費されたかは明らかではない。

本試験から、供試溶融塩の範囲ではNiが最も優れた耐食性を示した。一方、インコネル625およびインコネル825等のNi基合金は必ずしも共存性が高いとはいえないことが示された。Ni以外の金属材料では、 $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$, LiCl には炭素鋼以外の金属が比較的よい耐食性を示していること等から、ある程度の腐食を許容するのであれば、高温強度も含めて、広く使われているSUS310Sも構造材料となりうると考えられる。

— 参考文献 —

- 1) 関本 弘, 土江保男ら, “高温ガス炉の新展開,” 原子力誌, 44, 839 (2002).
- 2) K. Onuki, M. Nomura, H. Nakajima, *et al.*, “R & D on iodine-sulfur thermochemical water splitting cycle in JAERI,” *Proc. 2nd Topical Conf. on Fuel Cell Technology*, AIChE Spring National Meeting, (2003).
- 3) 阿部宜之, 高橋義夫, 他, “潜熱蓄熱による原子力発電所の負荷追従運転,” 電総研調査報告, 213号, (1985).
- 4) 高温材料の試験・評価方法の標準化に関する調査研究報告書, 大阪科学技術センター付属ニューマテリアルセンター, (2000).
- 5) ナトリウム漏洩対策に関する研究開発, 核燃料サイクル開発機構, もんじゅ安全性調査検討委員会, 第4回専門委員会資料 No. 3-3, (2001).
- 6) R. T. Coyle, T. M. Thomas, G. Y. Lai, “Exploratory corrosion test on alloys in molten salts at 900°C,” *High Temperature Corrosion in Energy Systems*, p. 627 (1985).
- 7) J. E. Indacochea, J. L. Smith, K. R. Litko, *et al.*, “High temperature oxidation and corrosion of structural materials,” *Oxid. Met.*, 55, 1 (2001).
- 8) N. Birks, G. H. Meier, *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*, Edwold Arnold, New York, p. 126 (1983).