

JAERI-Tech
2002-065



JP0250395



溶融塩と金属材料の共存性試験 I

2002年8月

椎名 保顕・栗木 良郎*

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合せは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 2002

編集兼発行 日本原子力研究所

溶融塩と金属材料の共存性試験 I

日本原子力研究所大洗研究所核熱利用研究部
椎名 保顕・栗木 良郎*

(2002年6月12日受理)

溶融塩を用いた潜熱蓄熱技術を用いると、高温から中温までの熱負荷変動を相変化潜熱で吸収させることができる。これを、高温ガス炉の複数の熱利用系の後段に取り付けることにより、核熱を高温から低温までカスケード的に利用することが可能となる。また、この蓄熱技術は電力の昼夜の負荷平準化等にも適用できるなど、熱の有効利用にも幅広く応用されることが期待される。

この場合、溶融塩は伝熱管や容器等と触れることになるため、溶融塩と金属材料との共存性が問題となる。潜熱蓄熱が一般産業レベルで幅広く用いられるためには経済性を考慮して、通常用いられている金属材料が使用できることが必要であるが、高温及び中温における溶融塩と金属材料との共存性の研究報告は極めて少ない。

本研究では、溶融塩として約 490°C から 800°C の間に融点を持つ $\text{CaCl}_2+\text{NaCl}$, LiCl , Li_2CO_3 , NaCl の 4 種類、また、金属構造材料として一般に用いられている炭素鋼 (SCMV4) 及び一般的な高温構造材料 (SUS316, インコネル 625, インコロイ 825) を選択し、真空電気炉において窒素ガス雰囲気で 100 時間の耐食性試験を実施して共存性を調べ、材料選択の基礎資料とした。

実験の結果、SUS316, インコネル 625, インコロイ 825 等の高温用材料は $\text{CaCl}_2+\text{NaCl}$ 及び LiCl に対しては比較的良好な耐食性を示したが、 NaCl 及び Li_2CO_3 に対してはどの材料もかなり腐食されることが示された。今後、材料に含まれている Mo, Ni 等が腐食に及ぼす影響について試験を行い、共存性の高い金属材料を選定するための資料とする予定である。

Compatibility Tests between Molten Salts and Metal Materials (I)

Yasuaki SHIINA and Yoshiro KURIKI*

Department of Advanced Nuclear Heat Technology
Oarai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Oarai-machi, Higashibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received June 12, 2002)

Latent heat storage technology using molten salts can be applied to reduce thermal fluctuations of heat utilization systems connected to High Temperature Gas Cooled Reactors (HTGRs) by latent heat for middle and high temperature range. This enables us to operate several heat utilization systems in cascade connected to HTGRs from high to low temperature range by setting the latent heat storage system after a heat utilization system. This latent heat technology is expected to be used for effective use of heat such as equalization of electric load between night and daytime.

In the application of the latent heat technology, compatibility between molten salts and metal materials is very important because molten salts are corrosive, and heat transfer pipes and vessels will contact with the molten salts. It will be necessary to prevail the latent heat storage technique that normal metal materials can be used for the pipes and vessels. However, a few studies have been reported of compatibility between molten salts and metals in middle and high temperature ranges.

In this study, four molten salts, range of the melting temperature from 490°C to 800°C, are selected and four metals, carbon steel of SCMV4, high temperature steels of SUS316, Inconel 625 and Incoloy 825, are selected for the test. Test was performed in an electric furnace by setting the molten salts and the metals in melting pots in an atmosphere of nitrogen.

Results show that SUS 316, Inconel625 and Incoloy825 showed good corrosion resistance to $\text{CaCl}_2+\text{NaCl}$ and LiCl . However, all tested materials were weak corrosion resistance to NaCl and Li_2CO_3 .

We will study the effect of Mo, Ni etc contained in metal materials on corrosion resistance in the future work. These results will be used as reference data to select metals in latent heat technology using molten salts.

Keywords: Latent Heat Storage, Molten Salts, Corrosion, HTGR, Heat Utilization, High Temperature,

*Kokan-measurement corporation

目次

1. はじめに.....	1
2. 試験内容及び試験の方法.....	3
2.1 蓄熱媒体及び構造材料の選択.....	3
2.2 試験方法.....	5
3. 試験中の観察及び試験後分析.....	8
3.1 溶融塩の観察.....	8
3.2 外観観察.....	9
3.3 腐食速度の算出.....	9
3.4 断面観察.....	9
4. 試験結果.....	10
4.1 外観観察.....	10
4.2 腐食速度.....	10
4.3 断面観察.....	11
5. 腐食速度に対する考察.....	56
6. まとめ.....	58
謝辞.....	58
参考文献.....	58

Contents

1. Introduction.....	1
2. Test and Test Method.....	3
2.1 Selection of Molten Salts and Metal Materials for the Test.....	3
2.2 Test Method.....	5
3. Observation in Test and Analysis After Test.....	8
3.1 Observation of Molten Salts.....	8
3.2 Observation of Appearance.....	9
3.3 Calculation of Corrosion Rate.....	9
3.4 Observation of Cross Section.....	9
4. Test Results.....	10
4.1 Observation of Appearance.....	10
4.2 Corrosion Rate.....	10
4.3 Observation of Cross Section.....	11
5. Discussion on Corrosion Rate.....	56
6. Conclusions.....	58
Acknowledgment.....	58
References.....	58

1. はじめに

地球規模の温暖化現象の原因は大気中に放出される CO₂ 等の温室効果ガスの影響であるとされ、世界規模における CO₂ 排出削減が 1997 年の京都国際会議で合意されている。CO₂ 等の温室効果ガスの環境への放出を削減するには、化石燃料中心のエネルギー需要を CO₂ 削減効果の大きいエネルギーに転換することと同時に、現在環境中に放出している熱エネルギーを有効に活用してエネルギーの節約を図る必要がある。

民生エネルギーの主要な部分を占めている電力エネルギーは、主として火力発電及び原子力発電により生産されているが、その熱効率は約 40% 弱程度であり 60% 程度の熱が環境中に放出されていることになる。また、電力エネルギーの需要は 1 日、年間で差があるが、真夏の昼間の発電量は年間を通して最高となり、その量は真夏深夜の 2 倍以上に達している。そのため、発電設備は真夏昼間の発電量に対応して設置され、需要の低い真夏深夜及びその他の季節では発電所は稼働率を下げて運転されている。したがって、夜間の熱を貯蔵して、昼間発電に回す負荷平準化ができるれば、設備投資及びエネルギーの大幅な節約を図ることができる。

熱の貯蔵は概略 3 つの方法により行われる。第 1 は顯熱を利用した蓄熱（顯熱蓄熱）、第 2 は潜熱を利用した蓄熱（潜熱蓄熱）、第 3 は化学反応を利用した蓄熱（化学蓄熱）である。顯熱蓄熱は深夜電力を利用した温水器等で利用されているが、大量の熱の貯蔵には温度差を大きくする必要があるため、小規模の蓄熱に適している。潜熱蓄熱及び化学蓄熱は、それぞれ高い相変化潜熱及び化学エネルギーを有する物質を用いれば、蓄熱密度を高くすることができるとともに、潜熱蓄熱は小さい温度差で大量の熱を貯蔵することができ、また、化学蓄熱は反応生成物を輸送することにより熱の「輸送」が容易に行われるという利点を有している。

潜熱蓄熱は、固液相変化潜熱を利用するため、蓄熱媒体（相変化物質、Phase Change Materials =PCM、以後 PCM と記す）を選ぶことにより蓄熱温度を選択することが可能である。たとえば、0°C で行う氷蓄熱（冷熱とも呼ばれる）から、高温の融点を持つ LiF を用いた蓄熱等、低温から高温までほぼ任意の温度の蓄熱媒体を選択することができる。原子力発電所や火力発電所の熱を貯蔵する場合には約 250°C 程度の相変化温度を持つ PCM を選択する必要がある⁽¹⁾。高温ガス炉等の高温の熱を貯蔵する場合には、溶融塩等の高融点蓄熱媒体を用いる必要がある。Table 1.1 に低温から高温までの代表的な蓄熱媒体を示す。高融点物質としては金属が考えられるが、アルミニウム等を除いて潜熱が小さいことや、PCM を入れる構造材料と合金化してしまう等の理由で PCM としては適さず、多くの場合、高い融解潜熱を持つ溶融塩が候補 PCM とされている。一般的に無機塩の混合物は共晶を示すため、純無機塩の融点以外の相変化温度を選択する場合には混合物が用いられる。また、純無機塩は一般に蒸気圧が高い（約 1mmHg）が、混合塩にすると蒸気圧が非常に低くなるため、混合塩の方が使いやすいともいえる。

現在、日本原子力研究所では高温ガス炉の研究開発を行っているが、高温ガス炉は 1000°C 近いガスを作ることができるために、この核熱を、将来のエネルギー源として有望視されている水素を製造する熱利用プラント等の熱源として用いることが期待されている。製造する水素等の製品の

経済性を考慮して、熱利用プラントは原子炉級ではなく一般プラントとして製作することが計画されている。そのためには、熱利用プラントの異常や故障が原子炉に影響しないようにすることが必要であり、熱利用プラントへの原料供給の変動、熱源温度の変動等により生じるプラント出口における温度変動を吸収して、原子炉戻り系ヘリウムガス温度を一定に保持する熱負荷変動吸収機構が必要となる。この温度変動の吸収は制御機器により能動的に行うことも可能であるが、受動的に動作する機器を用いる方が安全系統をよりシンプルにするとともにかつ信頼性を高めることができる。

現在、原研で開発されている高温工学試験研究炉（HTTR）は出口ガス温度 950°Cを目指す高温ガス炉であり、高温熱の利用が計画されている。現在はメタンの水蒸気改質による水素製造プラントの接続が計画されているが、将来の高温ガス炉では、熱利用率を向上させるために高温から低温にわたり熱をカスケード的に利用することが考えられる。それらのシステムでは、幾つかの熱利用システムの入口温度を一定に保持することが必要となり、そのため、熱利用系後段に、溶融塩の潜熱蓄熱を利用した熱負荷変動吸収機構を設置して熱負荷変動を吸収する必要が生じる。したがって、高温から比較的低温までの潜熱蓄熱技術を開発する必要がある。この熱負荷変動吸収機構はまた、原子炉一次系や IHX に取り付け、原子炉停止時の原子炉一次系の温度変動吸収や原子炉停止時の緊急熱源用に用いることが可能である。これらの場合には、600°Cから 850°C程度の温度範囲の潜熱蓄熱が利用されると考えられる。

溶融塩を PCM として用いる場合には、PCM を入れる容器や金属配管等との共存性が問題となる。本研究は、中温・高温における蓄熱を行う場合に用いられる候補材料の共存性に関する基礎データを得るために、代表的な溶融塩と、配管等の構造材料として広く使われている金属との間の耐食性試験を行い、溶融塩と金属の共存性について考察を加えたものである。

Table 1.1 代表的な蓄熱媒体と熱物性値

蓄 熱 媒 体 (PCM)	密度(g/cm ³)	融点(°C)	潜熱 (J/g)	熱伝導率 (W/mK)	比熱 (J/g.K)
H ₂ O	1.0(l)	0	333	2.2 (s) 0.596(l)	2.0 (s) 4.19(l)
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	1.485(s)	32.4	254	0.54	1.93
MgCl ₂ · 6H ₂ O	1.57(20) 1.44(78)	116	165		1.73(s) 2.82(l)
LiNO ₃	1.781	252	363		
MgCl ₂	1.678	714	453		
LiF	1.809	848	1037		
Pb	11.33	328	24.7	35.2	0.130
Al	2.69	661	395	235	0.905

2. 試験内容及び試験の方法

2.1 蓄熱媒体及び構造材料の選択

Table 2.1 に共存性試験に用いた PCM (溶融塩), 及び試験片として用いた構造材料の鋼種を示す. 選択した金属は、

- ① 炭素鋼 (JIS G4109 SCMV4)
- ② SUS316
- ③ インコロイ 825
- ④ インコネル 625

の 4 鋼種である. ①は低合金鋼種であり, NaOH-NaNO₃ の溶融塩との共存性試験において高い耐食性を示した⁽¹⁾ため選択した. ②は高合金鋼種であり, 耐腐食性が高く, 一般に広く用いられている鋼種として選択した. また, ③④は, 高温耐食材料として比較的広く用いられている材料として選択した. 尺寸は、いずれも 30 mm (l) × 20 mm (w) × 2 mm (t) の板状試験片で、各試験片には符号を打刻した. 符号は①炭素鋼は C11-C44, ②SUS316 は S11-S44, ③インコロイ 825 は Y11-Y44, ④インコネル 625 は L11-L44 である. Tables 2.2-2.5 に各鋼種の化学成分及び JIS 又は ASTM の規格値を併せて示す.

試験に使用した溶融塩は、

- | | |
|---|----------|
| (1) CaCl ₂ +NaCl (69.6w%+30.1w%) | 融点 490°C |
| (2) LiCl | 融点 610°C |
| (3) Li ₂ CO ₃ | 融点 723°C |
| (4) NaCl | 融点 800°C |

の 4 種類である. 高温蓄熱媒体には Cl 及び Li を含むものが多い. また, NaCl は強い腐食性を示す⁽²⁾ことから, これらの溶融塩を選択した. Table 2.1 にこれらの熱物性値を示す. Table に示すように PCM の融点範囲は 490°C から 800°C である. 試験は、1 つの溶融塩に対し 4 つの同じ金属試験片で腐食試験を行った. そのため、4 (溶融塩の数) × 4 (鋼種) × 4 (試験個数) = 64 個の試験片を製作した. 溶融塩と試験片の符号の対応を Table 2.6 に示す.

Table 2.1 試験で使用した溶融塩及び金属

溶融塩	密 度(g/cm ³)	融 点(°C)	潜 熱(J/g)	保持温度(°C)
CaCl ₂ +NaCl (69.9w%-30.1w%)	2.2	490	234	495
LiCl	1.502	610	469	615
Li ₂ CO ₃	1.836	723	566	730
NaCl	1.557	800	483	805
炭素鋼 (JIS G4109 SCMV4)	7.85	—	—	
SUS316	7.42	—	—	
インコネル 625	8.22	—	—	
インコロイ 825	8.44	—	—	

Table 2.2 炭素鋼(SCMV4)の化学成分 (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
供試材	0.11	0.15	0.56	0.007	0.002	2.32	1.01
規格値	0.17 以下	0.50 以下	0.30~ 0.60	0.030 以下	0.030 以下	2.00~ 2.50	0.90~ 1.10

Table 2.3 SUS316 の化学成分 (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
供試材	0.04	0.69	1.22	0.033	0.002	10.79	16.83	2.06
規格値	0.08 以下	1.00 以下	2.00 以下	0.045 以下	0.030 以下	10.00~ 14.00	16.00~ 18.00	2.00~ 3.00

Table 2.4 インコロイ 825 の化学成分 (wt%)

	C	Si	Mn	S	Cr	Mo	Fe
供試材	0.01	0.28	0.43	0.001	22.08	3.32	28.50
規格値	0.05 以下	0.5 以下	1.0 以下	0.03 以下	19.5~ 23.5	2.5~ 3.5	22.0 以上
	Cu	Ti	Al	Ni			
供試材	1.83	0.87	0.05	Bal.			
規格値	1.5~ 3.0	0.6~ 1.2	0.2 以下	38.0~ 46.0			

Table 2.5 インコネル 625 の化学成分 (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr
供試材	0.02	0.13	0.04	0.005	0.001	22.09
規格値	0.10 以下	0.50 以下	0.5 以下	0.015 以下	0.015 以下	20.0~ 23.0
	Mo	Fe	Ti	Al	Nb+Ta	Ni
供試材	8.84	4.10	0.25	0.23	3.50	60.99
規格値	8.0~ 12.0	5.0 以下	0.4 以下	0.4 以下	3.15~ 4.15	Bal

Table 2.6 溶融塩と試験片符号

溶融塩 鋼種	炭素鋼 SCMV4	SUS316	インコロイ 825	インコネル 625
CaCl ₂ +NaCl	C11、C12 C13、C14	S11、S12 S13、S14	Y11、Y12 Y13、Y14	L11、L12 L13、L14
LiCl	C21~C24	S21~S24	Y21~Y24	L21~L24
Li ₂ CO ₃	C31~C34	S31~S34	Y31~Y34	L31~L34
NaCl	C41~C44	S41~S44	Y41~Y44	L41~L44

2.2 試験方法

試験は以下の方法で行った。

溶融塩を満たした1つのるつぼ内に金属試験片（以後試験片と記述する）を1つまたは2つ入れる。るつぼとしてはアルミナ製の30ccの容器を用いた。1つのるつぼに2つの試験片を入れる場合には、るつぼに溶融塩粉末を入れ、試験片を水平に設置した。試験片と試験片の間には直径3mmのアルミナ製絶縁管を2本はさんで2つの試験片の接触を防いだ。粉末は融解すると見かけの体積が減少するため、溶融塩粉末をるつぼ上縁置まで入れ、ふたをした。試験片をるつぼに1つ入れる場合には、試験片を斜めにるつぼ壁に沿って設置し、溶融塩粉末をるつぼ上縁まで入れてふたをした。Fig.2.1に試験片をるつぼに入れた模式図を示す。ほとんどの場合は1つのるつぼに2個の試験片を入れて試験を行った。

溶融塩は融解前は粉末試薬である。混合塩の場合すなわち、 $\text{CaCl}_2+\text{NaCl}$ の場合には、それぞれの粉末を乳鉢を用いて摺りつぶした後、完全に混合させて用いた。

Fig.2.2に真空電気炉の概略図を示す。このようにして試験片を入れ、蓋をしたるつぼを2個、Fig.2.2に示すように真空電気炉加熱部中央に入れる。電気炉の加熱部は水平円筒状で、直径75mm、加熱部長さ500mmである。電気炉には外径70mm、肉厚3mm、長さ700mmの石英管が挿入されており、石英管両端はOリングを用いてSUS304製フランジで締め付けられている。フランジの一方は盲フランジとなっており、そこに外部への開放バルブが取り付けられている。フランジ他端はバルブを介して真空ポンプに接続されている。石英管内部は、真空ポンプで約1Paまで真空に引くことができる。また、窒素ガス、アルゴンガス及びヘリウムガスをバージすることができる構造になっている。フランジは中空構造で、内部には冷却水を流して電気炉の温度が上がってもOリング部の温度は上がらない構造になっている。

2個のるつぼは幅35mm、長さ400mm厚さ2mmの石英板上に乗せ、石英板と共に石英管中央に挿入する。挿入後、フランジを締め付け、真空ポンプ側のバルブを閉め、反対側フランジのバルブを開放して、ボンベから窒素ガスをバージする。常温で約1時間半程度約200cc/minで窒素ガスをバージした後、電気炉の昇温を開始する。窒素ガスの1時間半のバージで、約18000ccの窒素ガスが石英管内にバージされたことになる。これは石英管容積の約7.5倍に相当するので、石英管内の空気はほぼ窒素と置換されたものと考えて、昇温を開始する。同時に窒素ガスのバージ量を100cc/minに設定する。

昇温には2つのパターンを用いた。純無機塩を昇温する場合には、試験を行う設定温度（融点+10°C）まで1時間で昇温を行い、100時間、設定温度に放置する。その後、約5時間で常温付近まで降下させた後、バルブを閉にし、窒素ガスを止め、一昼夜常温で放置して、試験片を電気炉の外に取り出した。 $\text{CaCl}_2+\text{NaCl}$ の場合の昇温パターンは以下の通りである。 CaCl_2 と NaCl の融点はそれぞれ774°C及び800°Cがあるので、1時間で810°Cに昇温し、30分放置した後、1時間で共晶温度(490°C)付近(500°C)まで降下させ、その後98時間設定温度に保持した。Table 2.1にそれぞれの溶融塩を100時間放置した設定温度を併せて示す。

試験終了後の試験片は、るつぼから取り出した後、溶融塩を洗浄し、以下の分析を行った。

- (ア) 外観観察
- (イ) 重量測定
- (ウ) 断面観察

るつぼから取り出す際、溶融塩が固着しているつぼの蓋が開かない場合、また、溶融塩が試験片に固着している場合には、るつぼを割ることにより試験片を取り出した。その場合、試験片に影響がないことを注意深く観察し、影響がある場合には記録した。Table 2.2 の Y43,Y44 はるつぼを割った際に、表面の被覆層がいっしょにはがれ落ちたことが確認された。そのため、この試料の結果は参考とし、腐食速度の算出には用いなかった。

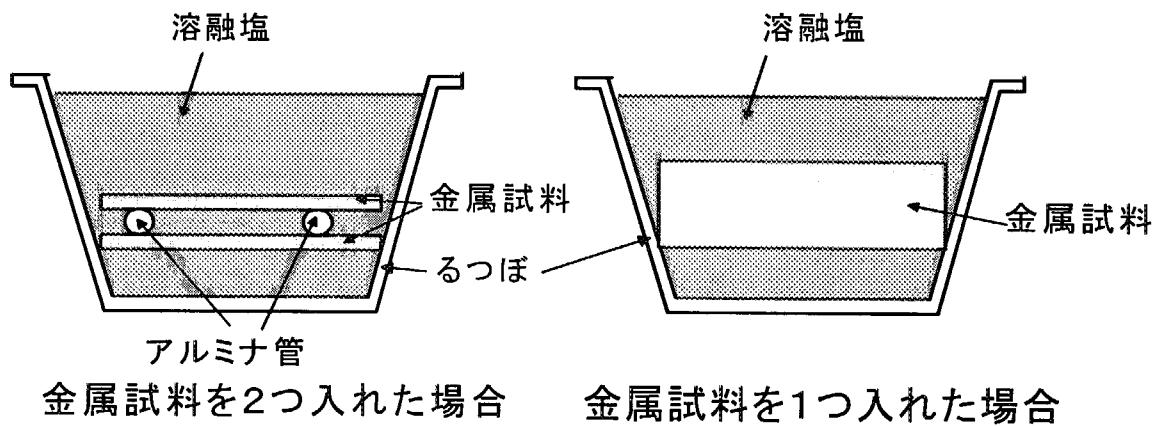


Fig. 2.1 試験片をるっぽに入れた模式図

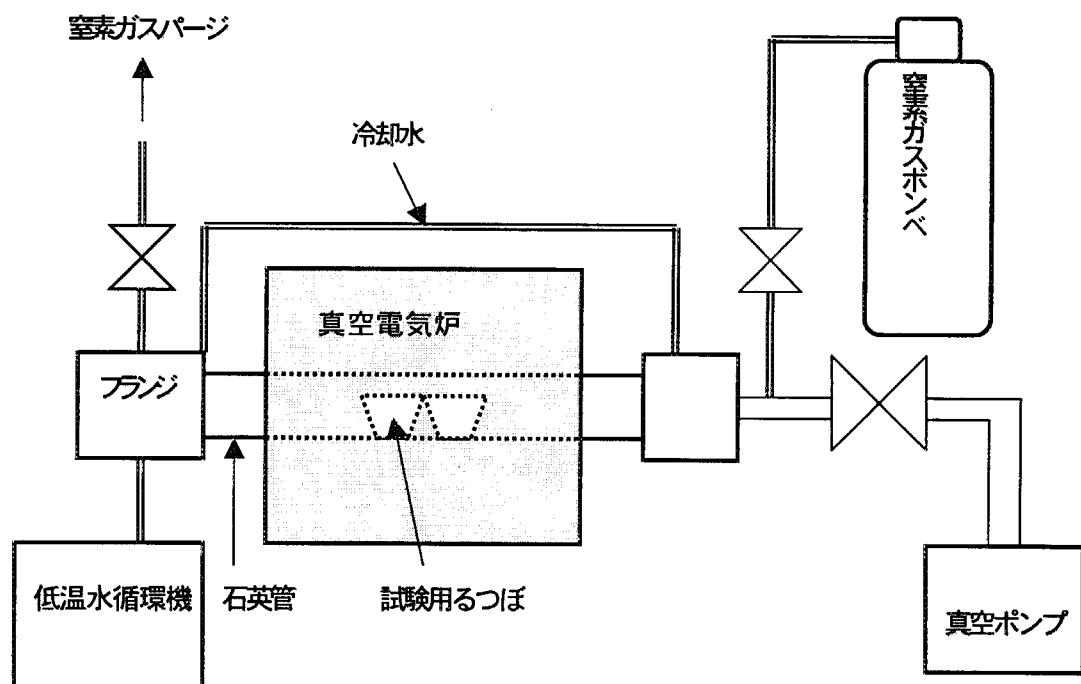


Fig 2.2 真空電気炉の模式図

3. 試験中の観察及び試験後分析

3.1 溶融塩の観察

試験は前述のように試験片を溶融塩に浸し、窒素ガスをバージした真空電気炉中に設定温度条件下で 100 時間保持して行った。るつぼはアルミナ製のふたをして真空電気炉に入れた。試験が終了するまで、るつぼに手をふれることはできないため、試験中は石英管外側から石英管の様子を観察して溶融塩の状態を推定するとともに、試験終了後は、るつぼを取り出し、るつぼ内外の溶融塩を観察した。

観察の結果を以下に示す。

$\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ …………試験中約 36 時間経過する頃から、石英管内面が白く不透明になり、試験終了時には石英管内部が見えなくなった。これは、るつぼと蓋の隙間から溶融塩蒸気が漏れ出て、バージをしている窒素ガスとともに石英管端に流され、低温部で凝固付着したものと考えられる。試験後、全体が冷却してからるつぼのふたを開けると試験片には溶融塩が付着しており、試験中に試験片が溶融塩中に浸されていたと推察される。石英管に付着した溶融塩は、試験後、鉄棒の先に水気を含ませたベンコット綿を取り付けてこするとほぼきれいに除去することができた。

LiCl ………… LiCl の場合には 24 時間経過する頃から石英管内面が白くなり始め、時間経過と共に濃く、また厚くなつて試験終了時にはかなりの厚さで石英内面に付着し、内部を見ることはできなかった。終了後のるつぼを開けると、溶融塩は試験片周辺にわずかに付着しているだけのものが幾つか見られた。これらから、試験の終了間近においては、幾つかの試験片で溶融塩に浸されていない部分があったことが推察される。これは、 LiCl の蒸気圧が高く、融点より 10°C 高い温度に保持してもかなりの量の蒸気が発生したためであると考えられる。しかし、 LiCl の減少量が小さいるつぼも少なからずあったので、 LiCl の減少はるつぼと蓋の隙間に依存するものと考えられる。 LiCl の試験中にるつぼが割れ、溶融塩が少量漏れて石英管にひびが生じることがあったが、試験は石英管を交換して続けた。

Li_2CO_3 ………… Li_2CO_3 の場合には 24 時間経過する頃から石英管内に蒸気が付着してくるが、その厚さは LiCl よりは薄い。終了後のるつぼを開けると、るつぼの外側周囲が茶色く変色しているのが観察された。また、2つの試験片同士が接触するのを防ぐために、試験片の間に挿入した直径 3mm のアルミナ管がなくなっているもの、及び変形しているものがあった。全体に溶融塩は減少していたが、試験片の大半は溶融塩中に浸されていた。

NaCl ………… NaCl の場合には 36 時間経過する頃から石英管表面に薄く付着し始めるが、その量は

少なく 100 時間後にも石英管は透明を保持している。試験終了後のつぼを開けると溶融塩は相当量残っており、ほとんどの試験片は溶融塩中に浸されていた。したがって、NaCl の蒸気圧は低いと考えられる。また、インコネル及びインコロイの試験では NaCl の色が一部茶色あるいは深緑に変色しているのが見られた。この変色はクロムやモリブデン等鋼種に含まれる成分によるものと考えられる⁽²⁾。

3.2 外観観察

真空電気炉より取り出し、るつぼから取り出した金属試験片は、水洗により固化した溶融塩を除去し、18%水酸化ナトリウム+3%過マンガン酸カリウム水溶液中で煮沸後、10%クエン酸二アンモニウム水溶液中で煮沸洗浄し、腐食スケールを除去した。腐食スケールを除去した試験片の外観を観察、写真撮影した。

3.3 腐食速度の算出

脱スケール後の試験片は、重量を測定し、試験前との差を求めた。それが表面から均一に減少したと考えて腐食速度を求めた。腐食速度は、1年間での減肉厚さ S (mm/y) とした。

3.4 断面観察

脱スケール後の試験片について断面観察を行った。断面観察は各溶融塩試験の各鋼種 $n=4$ 中、符号の下一桁が 1 (C11、C21、... ~L31、L41) の試験片、計 16 枚について実施した。試験片を切断、樹脂に埋め込み、観察面を研磨した後、光学顕微鏡を用いて腐食形態およびミクロ組織を観察した。

4. 試験結果

4.1 外観観察

腐食スケールを除去した後の試験片外観の代表例を、写真 1～4 に示す。溶融塩を除去した腐食試験片は黒色の薄いスケールで覆われており、スケールは試験片に強固に密着していた。

$\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ 試験では、炭素鋼 C11、C12 の表面が激しく侵食されていた。C13、C14 はやや荒れた表面を呈していた。SUS316、インコロイ 825、インコネル 625 は、表面および端面の一部に若干の侵食および変色が観察されたが、全体的にほぼ平坦な表面を呈していた。

LiCl 試験では、炭素鋼の一部に侵食がみられた。また炭素鋼および SUS316 の一部には、線状の侵食が存在した。これは、試験時に試験片を保持するため用いられたアルミナ管が接触していた部分と思われる。インコロイ 825、インコネル 625 は、一部変色等がみられたが、ほぼ平坦な表面を呈していた。

Li_2CO_3 試験では、各鋼種とも、表面の一部に侵食および変色がみられたが、ほぼ平坦な表面を呈していた。

NaCl 試験では、炭素鋼および SUS316 は部分的に変色がみられたが、ほぼ平坦な表面を呈していた。インコロイ 825、インコネル 625 は、腐食による侵食が観察され、表面は荒れた肌を呈していた。

4.2 腐食速度

試験前後の重量変化より求めた腐食速度を、Table 4.1～Table 4.4 に示す。Table には試験前に測定した寸法も合わせて示した。全体的にみて、炭素鋼、SUS316 は Li_2CO_3 試験での腐食速度が大きく、インコロイ 825、インコネル 625 は NaCl 試験での腐食速度が大きかった。

$\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ 試験、 LiCl 試験では、両試験とも炭素鋼の腐食速度がもっとも大きかった。SUS316、インコロイ 825 およびインコネル 625 の腐食速度は小さく、良好な耐食性を示していた。 Li_2CO_3 試験では、炭素鋼の腐食速度が大きく、次いで SUS316 の腐食速度が大きかった。インコロイ 825、インコネル 625 の腐食速度は小さかった。 NaCl 試験では、炭素鋼、SUS316 の腐食速度が小さく、インコネル 625 の腐食速度が大きかった。インコロイ 825 の Y41、Y42 の腐食速度は、炭素鋼および SUS316 と同程度の腐食速度を得ていたが、Y43、Y44 の腐食速度は異常に大きく、Y43 の腐食速度は全試験片中、最大の値を得た。これは、2.2 に記したように、試験後、 NaCl から試験片を取り出す際に、金属表面の被覆膜の一部がはがれ落ちたために生じたもので、平均腐食速度の算出ではこの 2 つのデータは用いなかった。

炭素鋼(SCMV4)からインコネル 625 までの腐食速度と試験時間の関係を、溶融塩の種類をパラメータとして Figs.4.1～4.4 に示す。Fig.4.1 は炭素鋼の場合の図である。この場合、特徴的なことは NaCl に対する腐食速度が小さいことである。SUS316 及びインコロイ 825 の場合には

(Figs.4.2, 4.3), 全体に腐食速度が小さくなるが、炭素鋼の場合と同様に Li_2CO_3 の腐食速度が相対的に高い。インコロイ 625 の場合 (Fig.4.4) には NaCl に対する腐食速度が高くなっているのが特徴的である。

各溶融塩に対する腐食速度を金属材料の種類をパラメータとして Figs.4.5—4.8 に示す。Fig.4.5 は $\text{CaCl}_2+\text{NaCl}$ の場合の結果である。この場合、炭素鋼 SCMV4 の腐食速度が非常に大きく、その他の材料の腐食速度は小さい。 LiCl の場合 (Fig.4.6) も同様である。 Li_2CO_3 の場合、炭素鋼 SCMV4 の腐食速度は非常に高いが、その他の金属材料の腐食速度も高くなっている。 NaCl の場合 (Fig.4.8) にはインコネル 625 の腐食速度が非常に高くなっている。

これらの結果から、 NaCl に対する腐食が際だって異なることがわかる。そこで、インコネル 625 とその他の供試金属の最も大きい違いであると考えられるニッケルの含有量と腐食速度の関係を調べるため、ニッケルの含有量を横軸に腐食速度を縦軸に取った図を Fig.4.9 に示す。これから、ニッケルの含有量が増加すると、 NaCl の場合の腐食量が増加する傾向があることがわかる。しかし、Tables 2.2—2.5 からわかるように Mo の含有量はニッケルと同様に増加しており、また、Fe の含有量は低下しているので、 NaCl の場合の腐食量の増加がニッケルだけによるものとはいいきれない。今後調べる必要があると考えられる。

4.3 断面観察

試験片の断面ミクロ写真を、写真 5～写真 36 に示す。

写真 5-12 は $\text{CaCl}_2+\text{NaCl}$ に浸した金属試験片 (C11—L11) の断面写真を示したものである。写真から、炭素鋼表面 (C11) には凹凸が見られ、浸食が進んでいることが推測される。その他の鋼では、表面に大きな凹凸は観察されず、比較的なめらかである。また、いずれの金属試験片表面においても、結晶粒の大きさの変化等はほとんど観察されない。Figs. 4.1—4.4 から、これらの観察と腐食速度の結果が一致することがわかる。

写真 13—20 は LiCl に浸した金属試験片 (C21—L21) の断面写真を示したものである。写真から SUS316 インコネル 625 における表面の凹凸は小さいのに対し、炭素鋼の場合には比較的大きな凹凸が観察される。また、インコロイ 825 の場合には金属表面に緩やかな波うちが見られるが、これは非常になめらかであるため腐食によるものではないと考えられる。

写真 21—28 は Li_2CO_3 に浸した金属試験片 (C31—L31) の断面写真を示したものである。炭素鋼の場合には表面に小さな凹凸が観察される。これは腐食の影響であると考えられる。SUS316 の場合には小さな凹凸も観察されるが、表面に非常に薄い被膜層の存在も認められる。Fig.4.7 に示す腐食速度の結果から、SUS316 の場合には表面の非常に薄い被膜層は耐腐食性は強くないと考えられる。インコロイ 825 及びインコネル 625 の場合には表面にそれぞれ 20 μm 及び 10 μm 程度の被膜層が観察される。被膜層が形成されることにより耐食性が向上することが考えられるが、インコネル 625 の場合には被膜層の内部が変色していることから、溶融塩の影響が被膜層の内部に及んでいる可能性がある。

写真 29-36 は NaCl に金属試験片 (C41-L41) を浸した場合の断面写真を示したものである。炭素鋼の場合には表面に約 25 μm の薄い被膜層が観察される。この部分では脱炭と金属粒が粗大化しているのが観察されるが、表面の凹凸は小さく、腐食は内部まで進行していないと考えられる。SUS316 の場合には、表面は凹凸が大きく、内部が変色していることから粒界内部にまで浸食が進んでいることが推測されるが、Fig.4.8 から、SUS316 の場合には腐食量は大きくはない。インコロイ 825 の場合には表面に約 25 μm の厚さの被膜が観察され、腐食速度が小さいのはこの被膜層による可能性がある。インコネル 625 の場合には、表面に約 50 μm の被膜層が形成されているが、表面の凹凸が大きく腐食が大きいことが推察される。Fig.4.8 からインコネル 625 の場合には NaCl に対する腐食速度は大きく、この被膜層は溶融塩との接触で浸食され変質した層であると考えられる。

Table 4.1 炭素鋼の腐食速度

符号	縦 mm	横 mm	厚さ mm	表面積 cm ²	体積 cm ³	密度 g/cm ³	初期重量 g	試験後重量 g	重量変化 g	腐食減量 mg/cm ²	腐食速度 mm/y	腐食速度 n=4平均値 mm/y	溶融塩
C11	29.93	20.05	2.07	14.07	1.24	7.8	9.7136	9.5593	0.1543	10.97	1.23		
C12	29.92	20.08	2.08	14.10	1.25	7.8	9.7473	9.6484	0.0989	7.02	0.79	0.84 mm/y	CaCl ₂ +NaCl
C13	29.98	20.07	2.08	14.12	1.25	7.8	9.6978	9.6163	0.0815	5.77	0.65		
C14	29.93	20.08	2.06	14.08	1.24	7.8	9.6195	9.5302	0.0893	6.34	0.71		
C21	29.87	20.07	2.04	14.03	1.22	7.8	9.6502	9.5439	0.1063	7.58	0.85		
C22	29.91	20.06	2.06	14.06	1.24	7.8	9.6913	9.5874	0.1039	7.39	0.83	0.67 mm/y	LiCl
C23	29.83	20.06	2.08	14.04	1.24	7.8	9.6195	9.5671	0.0524	3.73	0.42		
C24	29.88	20.06	2.04	14.03	1.22	7.8	9.6347	9.5618	0.0729	5.20	0.58		
C31	29.93	20.06	2.03	14.04	1.22	7.8	9.7069	9.4107	0.2962	21.10	2.36		
C32	29.86	20.04	2.07	14.03	1.24	7.8	9.7433	9.4053	0.3380	24.08	2.70	2.03 mm/y	Li ₂ CO ₃
C33	29.89	20.04	2.07	14.05	1.24	7.8	9.6796	9.5023	0.1773	12.62	1.41		
C34	29.92	20.04	2.09	14.08	1.25	7.8	9.7826	9.5760	0.2066	14.67	1.64		
C41	29.88	20.04	2.07	14.04	1.24	7.8	9.6933	9.6624	0.0309	2.20	0.25		
C42	29.91	20.04	2.06	14.05	1.23	7.8	9.6801	9.6501	0.0300	2.14	0.24	0.24 mm/y	NaCl
C43	29.96	20.05	2.06	14.07	1.24	7.8	9.6981	9.6657	0.0324	2.30	0.26		
C44	29.94	20.04	2.09	14.09	1.25	7.8	9.7586	9.7327	0.0259	1.84	0.21		

Table 4.2 SUS316の腐食速度

符号	縦 mm	横 mm	厚さ mm	表面積 cm ²	体積 cm ³	密度 g/cm ³	初期重量 g	試験後重量 g	重量変化 g	腐食減量 mg/cm ²	腐食速度 mm/y	腐食速度 n=4平均値 mm/y	溶融塩
S11	30.09	20.10	1.92	14.02	1.16	7.9	9.1597	9.1470	0.0127	0.91	0.10		
S12	30.07	20.09	1.93	14.02	1.17	7.9	9.1731	9.1477	0.0254	1.81	0.20	0.14 mm/y	CaCl ₂ +NaCl
S13	30.07	20.00	1.90	13.93	1.14	7.9	9.0669	9.0541	0.0128	0.92	0.10		
S14	30.13	20.07	1.92	14.02	1.16	7.9	9.1863	9.1686	0.0177	1.26	0.14		
S21	30.07	20.00	1.90	13.93	1.14	7.9	9.1288	9.1119	0.0169	1.21	0.13		
S22	30.07	20.00	1.91	13.94	1.15	7.9	9.1355	9.1197	0.0158	1.13	0.13	0.11 mm/y	LiCl
S23	30.07	20.01	1.91	13.95	1.15	7.9	9.1281	9.1177	0.0104	0.75	0.08		
S24	30.07	20.02	1.91	13.95	1.15	7.9	9.1434	9.1332	0.0102	0.73	0.08		
S31	30.11	20.12	1.90	14.03	1.15	7.9	9.1894	9.1121	0.0773	5.51	0.61		
S32	30.10	20.11	1.91	14.02	1.16	7.9	9.1965	9.1203	0.0762	5.43	0.60	0.65 mm/y	Li ₂ CO ₃
S33	30.12	20.10	1.91	14.03	1.16	7.9	9.2049	9.1163	0.0886	6.32	0.70		
S34	30.12	20.07	1.90	14.00	1.15	7.9	9.1741	9.0871	0.0870	6.22	0.69		
S41	30.12	20.07	1.91	14.01	1.15	7.9	9.1755	9.1307	0.0448	3.20	0.36		
S42	30.12	19.97	1.91	13.94	1.15	7.9	9.1146	9.0856	0.0290	2.08	0.23	0.20 mm/y	NaCl
S43	30.12	20.06	1.90	13.99	1.15	7.9	9.0414	9.0286	0.0128	0.91	0.10		
S44	30.12	20.05	1.91	13.99	1.15	7.9	9.1564	9.1431	0.0133	0.95	0.11		

Table 4.3 インコロイ825の腐食速度

符号	縦 mm	横 mm	厚さ mm	表面積 cm ²	体積 cm ³	密度 g/cm ³	初期重量 g	試験後重量 g	重量変化 g	腐食減量 mg/cm ²	腐食速度 mm/y	n=4平均値	溶融塩
Y11	30.01	20.10	1.89	13.96	1.14	8.0	9.1604	9.1496	0.0108	0.77	0.08		
Y12	30.05	20.15	1.89	14.01	1.14	8.0	9.2024	9.1922	0.0102	0.73	0.08	0.09 mm/y	CaCl ₂ +NaCl
Y13	30.04	20.15	1.88	13.99	1.14	8.0	9.0854	9.0735	0.0119	0.85	0.09		
Y14	30.02	20.15	1.88	13.98	1.14	8.0	9.1660	9.1544	0.0116	0.83	0.09		
Y21	30.00	20.15	1.89	13.99	1.14	8.0	9.1374	9.1223	0.0151	1.08	0.12		
Y22	30.04	20.17	1.88	14.01	1.14	8.0	9.1772	9.1655	0.0117	0.84	0.09	0.10 mm/y	LiCl
Y23	30.06	20.17	1.88	14.01	1.14	8.0	9.1646	9.1525	0.0121	0.86	0.09		
Y24	30.03	20.16	1.89	14.01	1.14	8.0	9.2207	9.2078	0.0129	0.92	0.10		
Y31	30.04	20.17	1.88	14.01	1.14	8.0	9.2007	9.1717	0.0290	2.07	0.23		
Y32	30.03	20.16	1.88	14.00	1.14	8.0	9.1854	9.1366	0.0488	3.49	0.38	0.31 mm/y	Li ₂ CO ₃
Y33	30.09	20.16	1.87	14.01	1.13	8.0	9.1249	9.0823	0.0426	3.04	0.33		
Y34	30.04	20.16	1.89	14.01	1.14	8.0	9.1558	9.1168	0.0390	2.78	0.30		
Y41	30.05	20.16	1.89	14.01	1.14	8.0	9.2077	9.1744	0.0333	2.38	0.26		
Y42	30.05	20.16	1.89	14.01	1.14	8.0	9.2259	9.1845	0.0414	2.95	0.32	0.29 mm/y	NaCl
Y43 *	30.01	20.15	1.89	13.99	1.14	8.0	9.1653	8.3881	0.7772	55.55	6.06		
Y44 *	30.08	20.13	1.89	14.01	1.14	8.0	9.2255	8.9139	0.3116	22.24	2.43		

*: 試験片表面が剥離したため腐食速度の算出から除外

Table 4.4 インコネル625の腐食速度

符号	縦 mm	横 mm	厚さ mm	表面積 cm ²	体積 cm ³	密度 g/cm ³	初期重量 g	試験後重量 g	重量変化 g	腐食減量 mg/cm ²	腐食速度 mm/y	n=4平均値	溶融塩
L11	30.05	20.11	2.05	14.14	1.24	8.4	10.4598	10.4515	0.0083	0.59	0.06		
L12	30.03	20.09	2.05	14.12	1.24	8.4	10.4196	10.4105	0.0091	0.64	0.07	0.06 mm/y	CaCl ₂ +NaCl
L13	30.07	20.11	2.06	14.16	1.25	8.4	10.4783	10.4698	0.0085	0.60	0.06		
L14	30.07	20.09	2.04	14.13	1.23	8.4	10.4064	10.3989	0.0075	0.53	0.06		
L21	30.07	20.10	2.05	14.15	1.24	8.4	10.4451	10.4337	0.0114	0.81	0.08		
L22	30.05	20.11	2.05	14.14	1.24	8.4	10.4337	10.4228	0.0109	0.77	0.08	0.08 mm/y	LiCl
L23	30.07	20.10	2.05	14.15	1.24	8.4	10.4556	10.4443	0.0113	0.80	0.08		
L24	30.08	20.10	2.05	14.15	1.24	8.4	10.4179	10.4076	0.0103	0.73	0.08		
L31	30.07	20.11	2.05	14.15	1.24	8.4	10.4120	10.3707	0.0413	2.92	0.30		
L32	30.05	20.12	2.05	14.15	1.24	8.4	10.4462	10.4085	0.0377	2.66	0.28	0.26 mm/y	Li ₂ CO ₃
L33	30.09	20.12	2.05	14.17	1.24	8.4	10.4817	10.4530	0.0287	2.03	0.21		
L34	30.03	20.10	2.05	14.13	1.24	8.4	10.4526	10.4205	0.0321	2.27	0.24		
L41	30.07	20.12	2.05	14.16	1.24	8.4	10.4012	10.1591	0.2421	17.10	1.79		
L42	30.09	20.13	2.06	14.18	1.25	8.4	10.4828	10.2243	0.2585	18.23	1.90		
L43	30.07	20.12	2.04	14.15	1.23	8.4	10.3548	10.2539	0.1009	7.13	0.74	1.40 mm/y	NaCl
L44	30.05	20.12	2.04	14.14	1.23	8.4	10.3722	10.2128	0.1594	11.27	1.17		

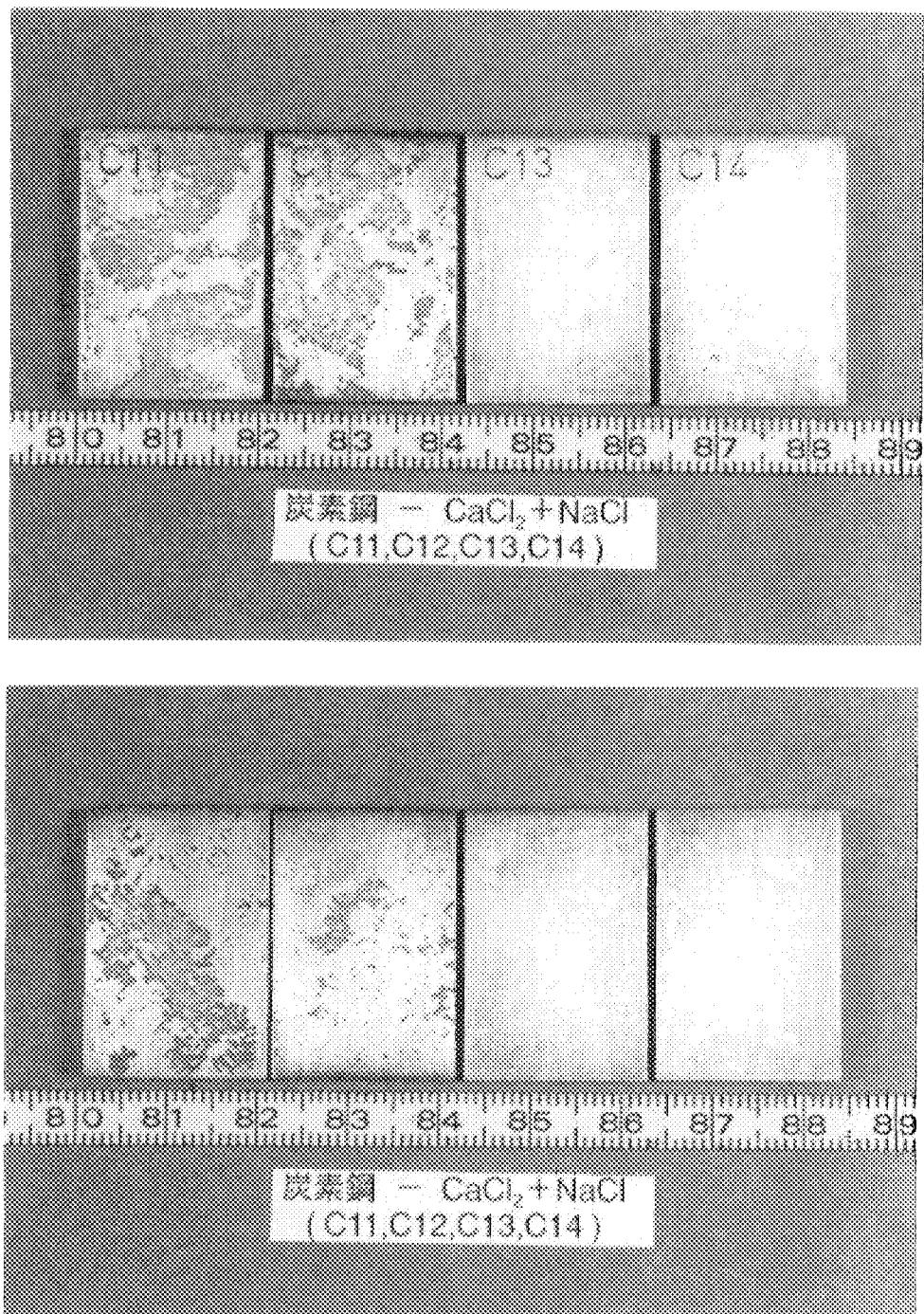


写真 1 $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ 試験 炭素鋼 SCMV4 の外観

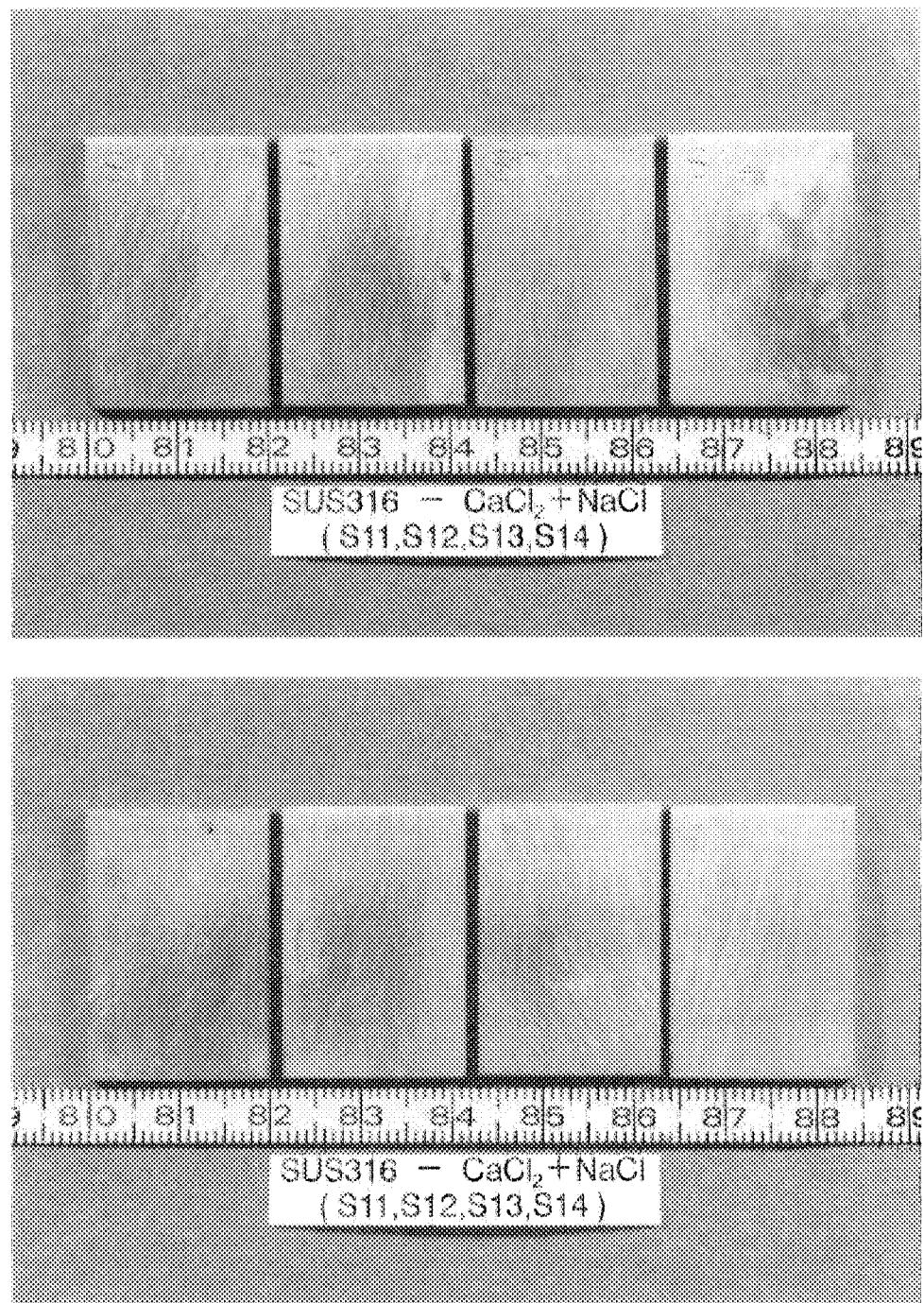


写真2 CaCl₂+NaCl 試験 SUS316 の外観

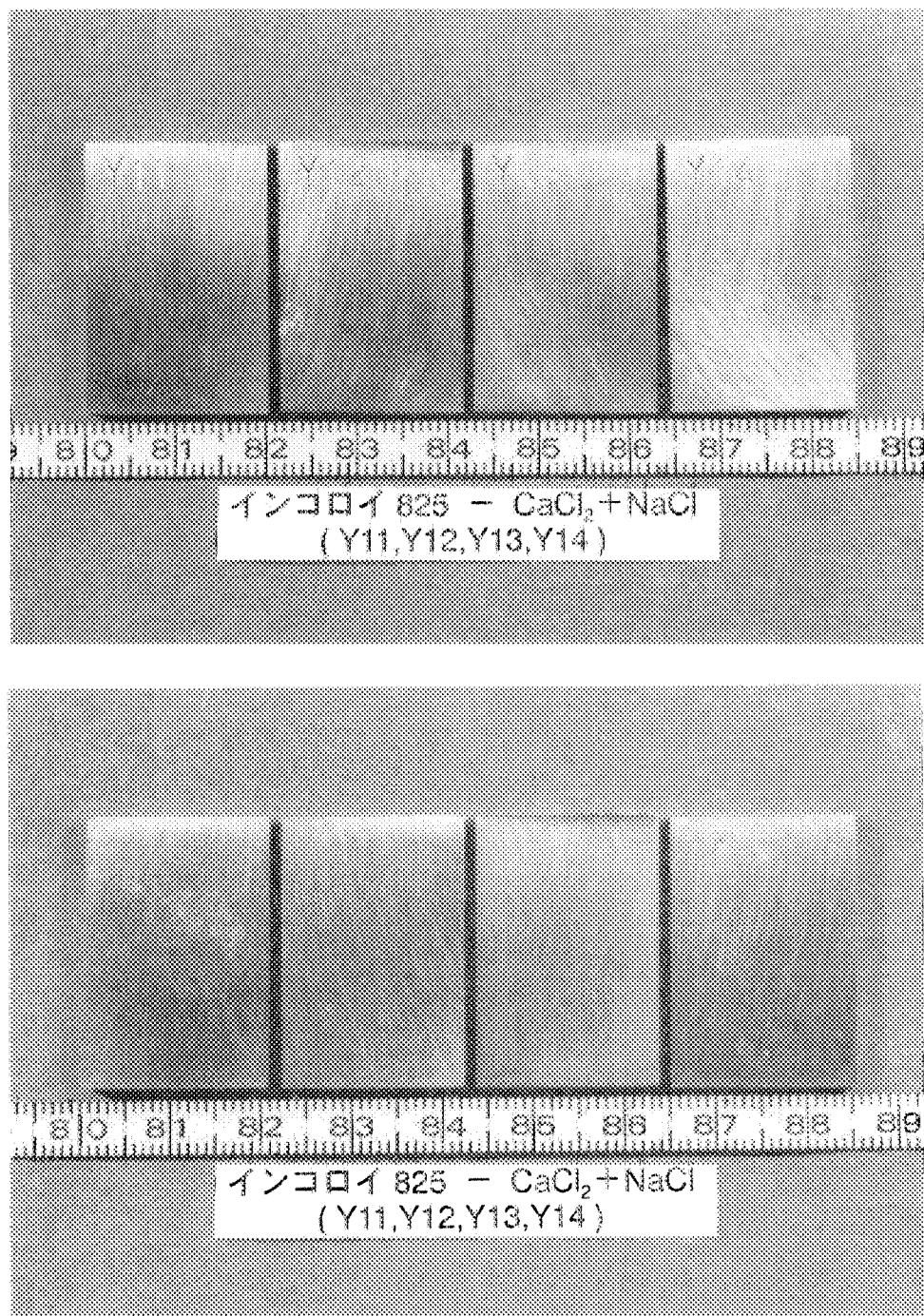


写真3 $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ 試験 インコロイ 825 の外観

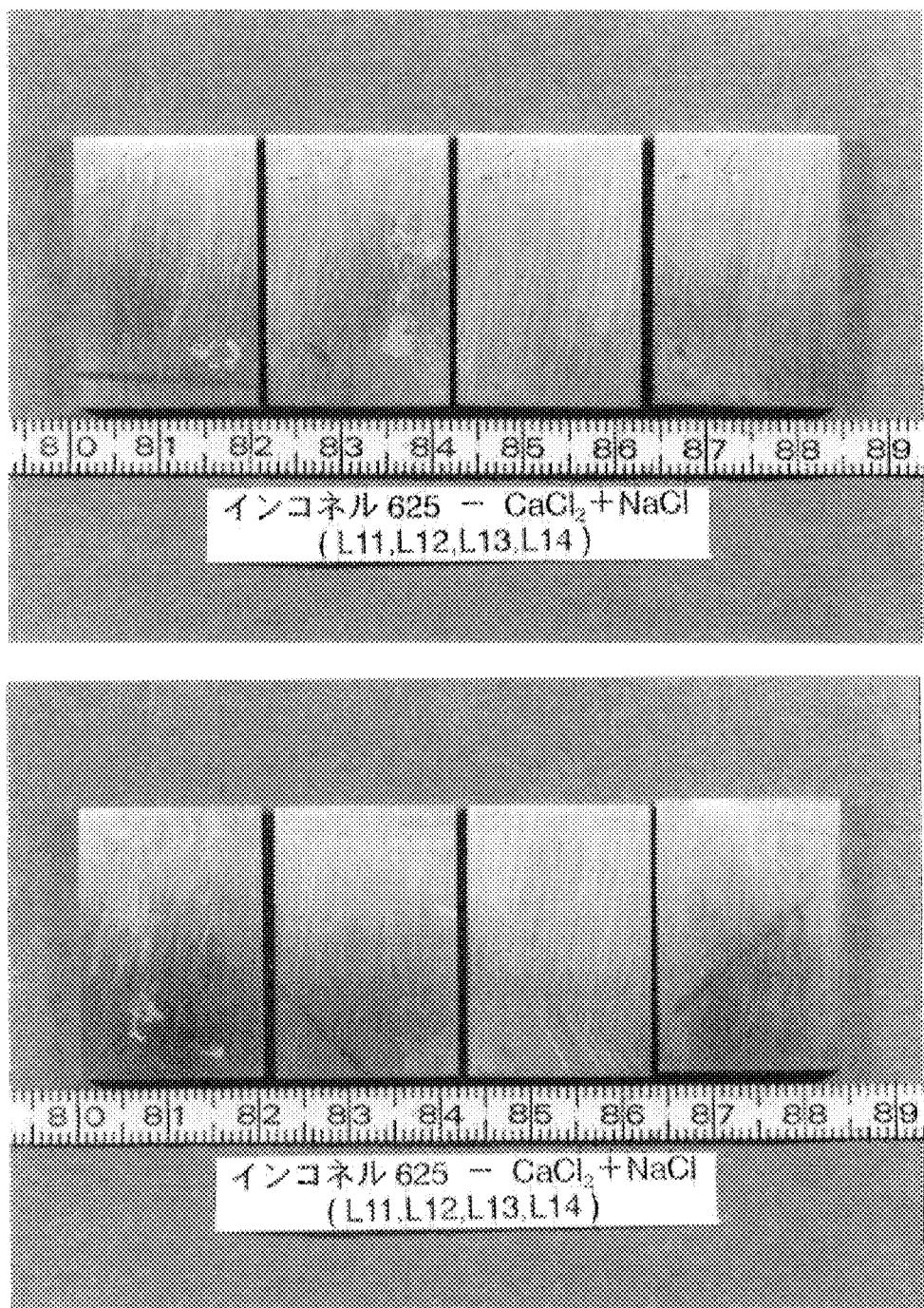


写真 4 $\text{CaCl}_2+\text{NaCl}$ 試験 インコネル 625 の外観

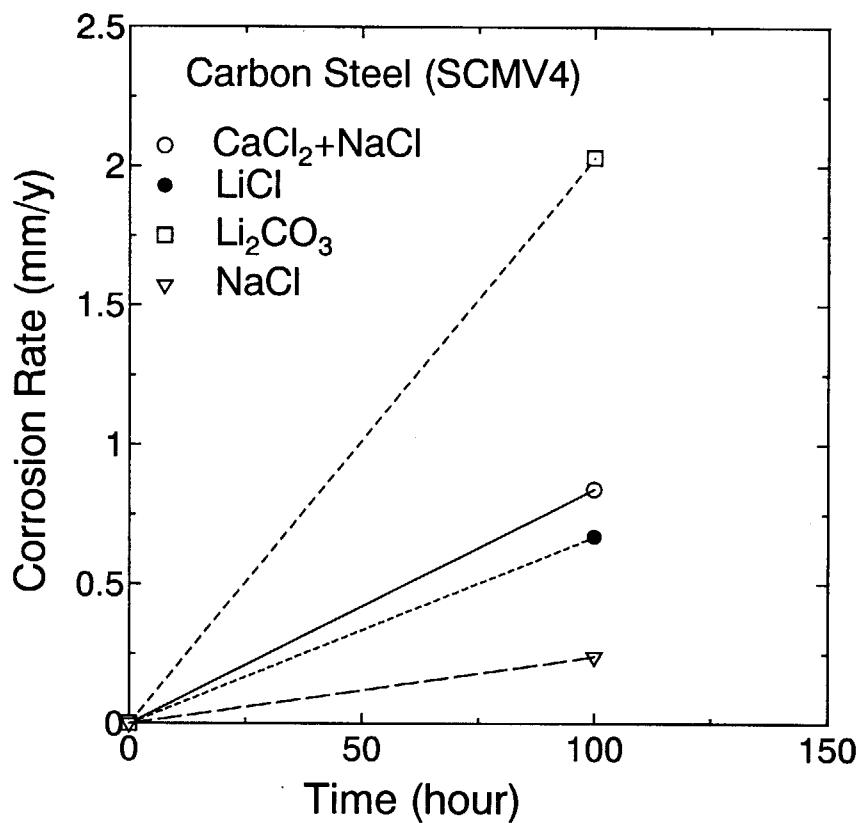


図 4.1 炭素鋼 SCMV4 の溶融塩に対する腐食速度

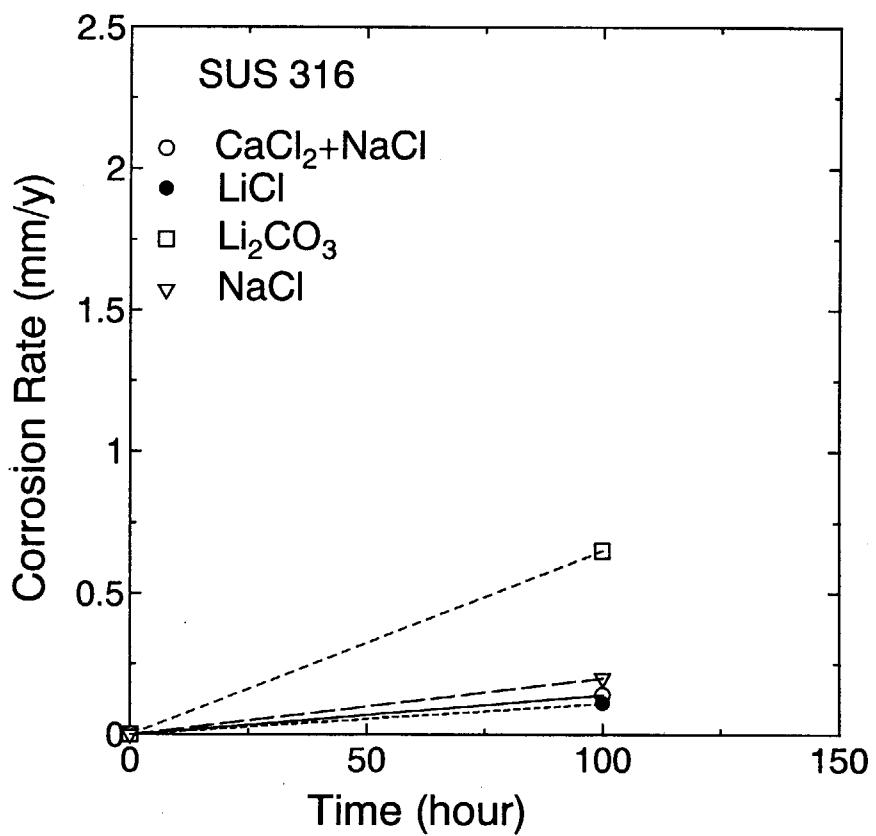


図 4.2 SUS316 の溶融塩に対する腐食速度

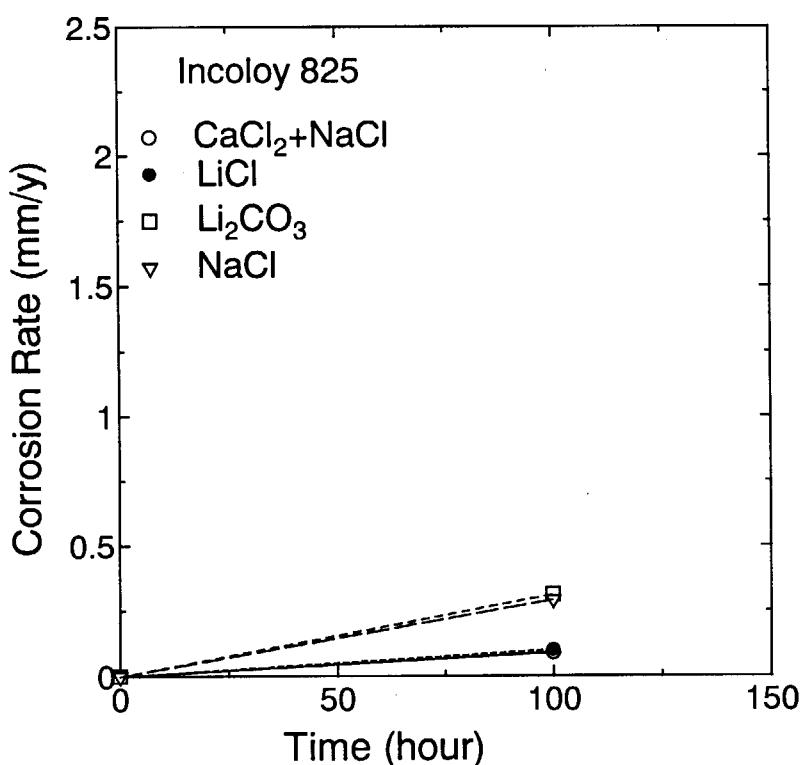


図 4.3 インコロイ 825 の溶融塩に対する腐食速度

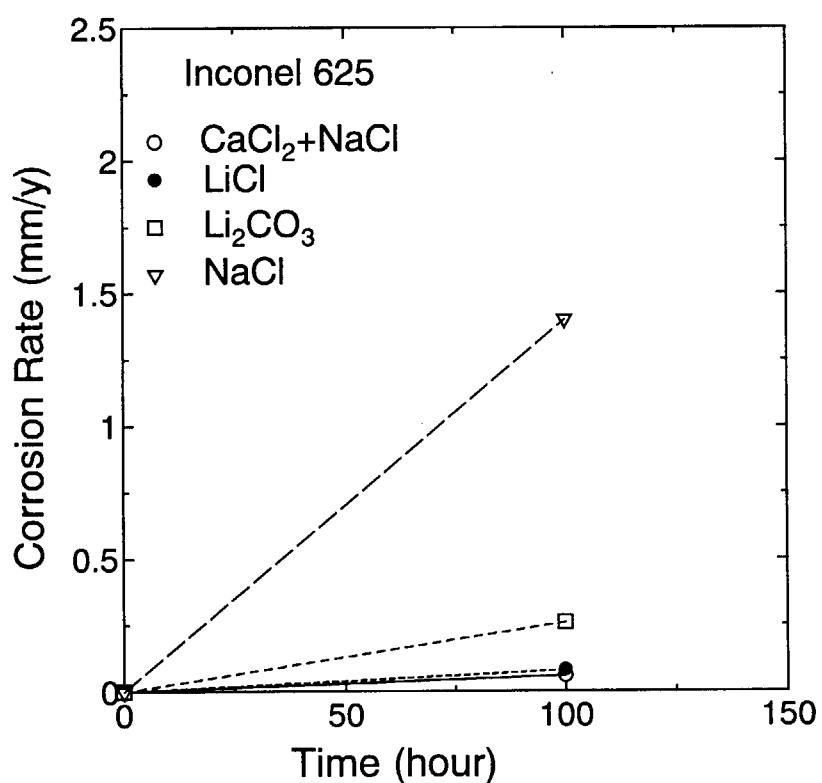


図 4.4 インコネル 625 の溶融塩に対する腐食速度

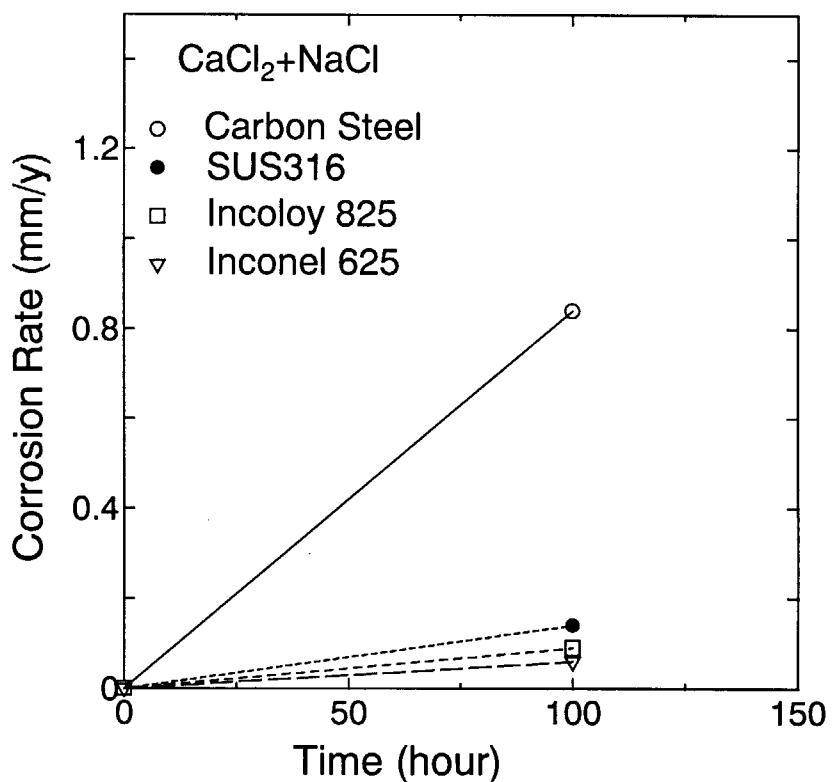
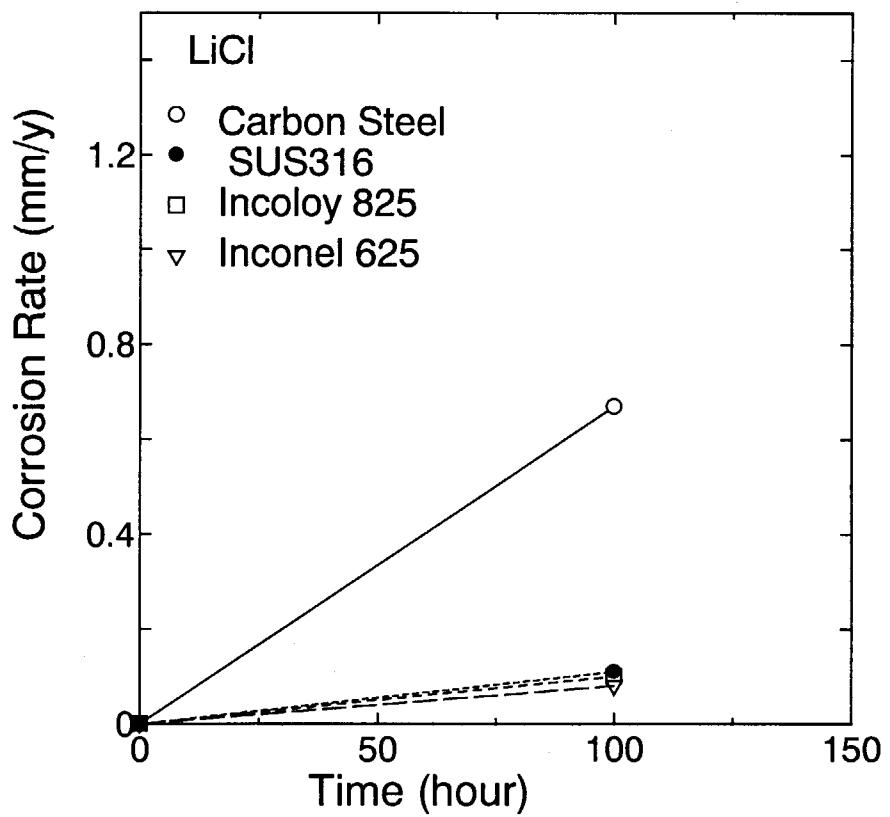
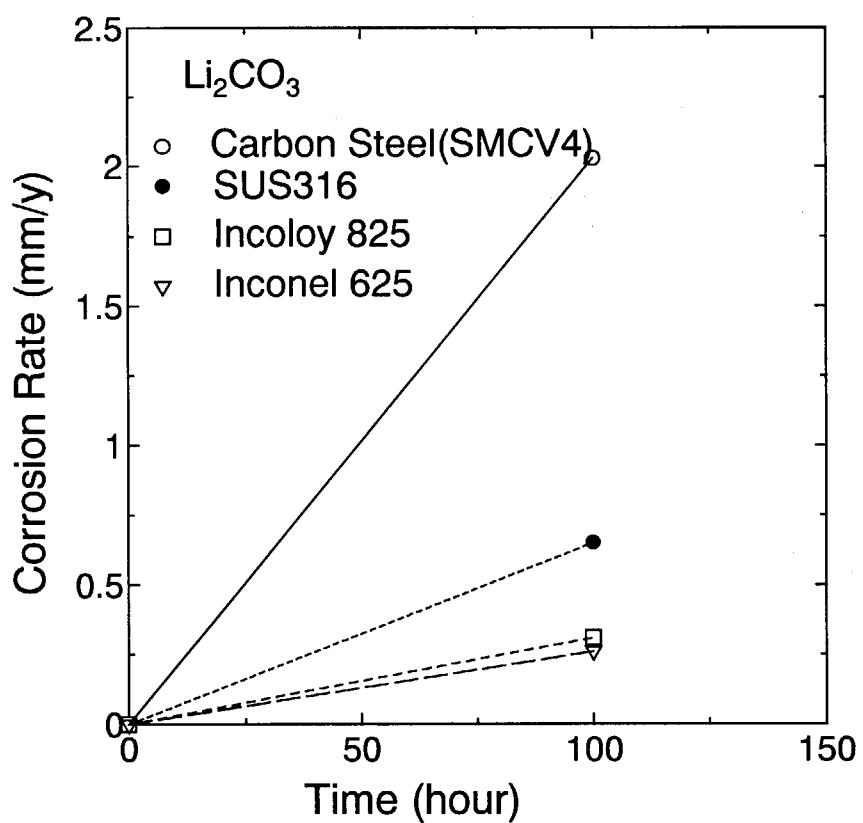
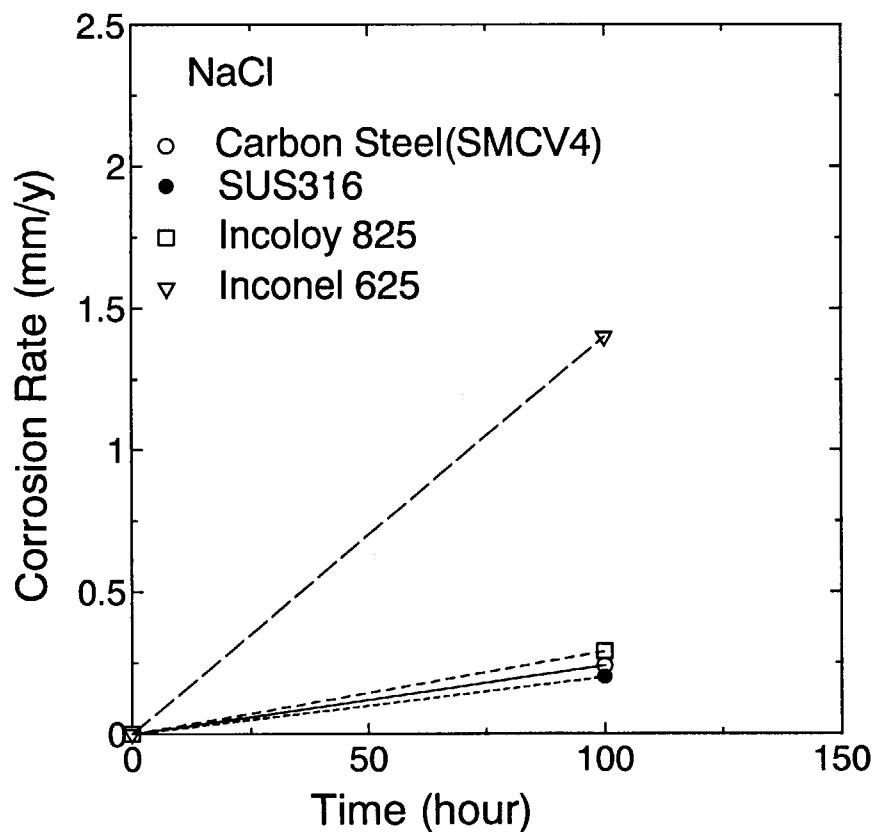
図 4.5 CaCl₂+NaCl の各金属材料に対する腐食速度

図 4.6 LiCl の各金属材料に対する腐食速度

図 4.7 Li_2CO_3 の各金属材料に対する腐食速度図 4.8 NaCl の各金属材料に対する腐食速度

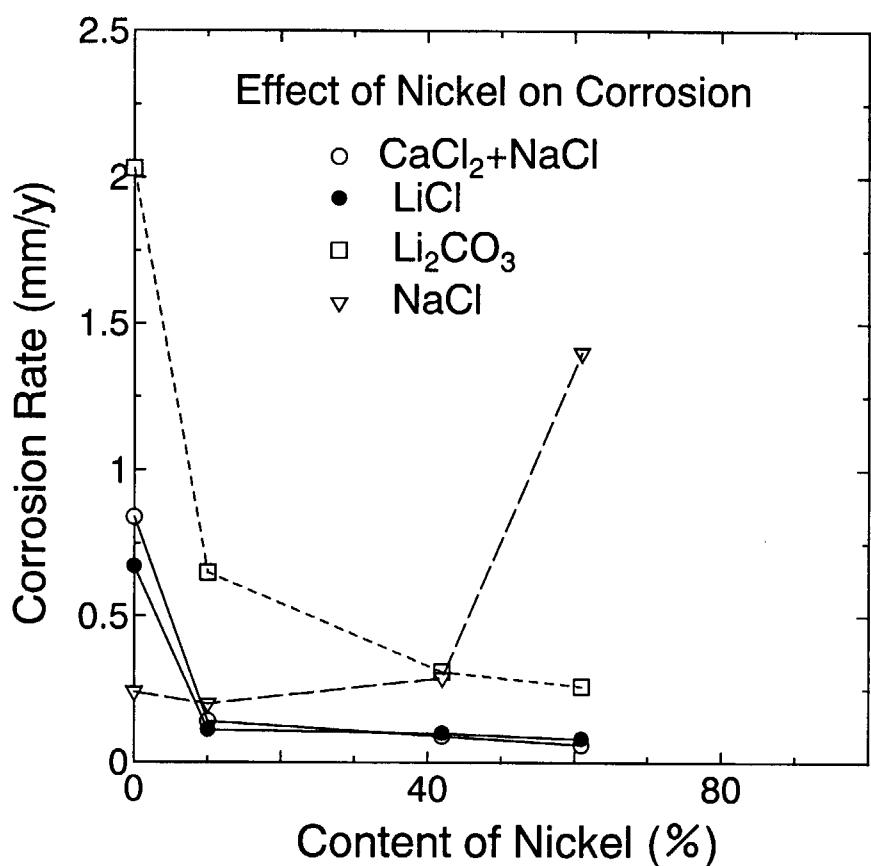


図 4.9 ニッケルの含有量と腐食速度の関係

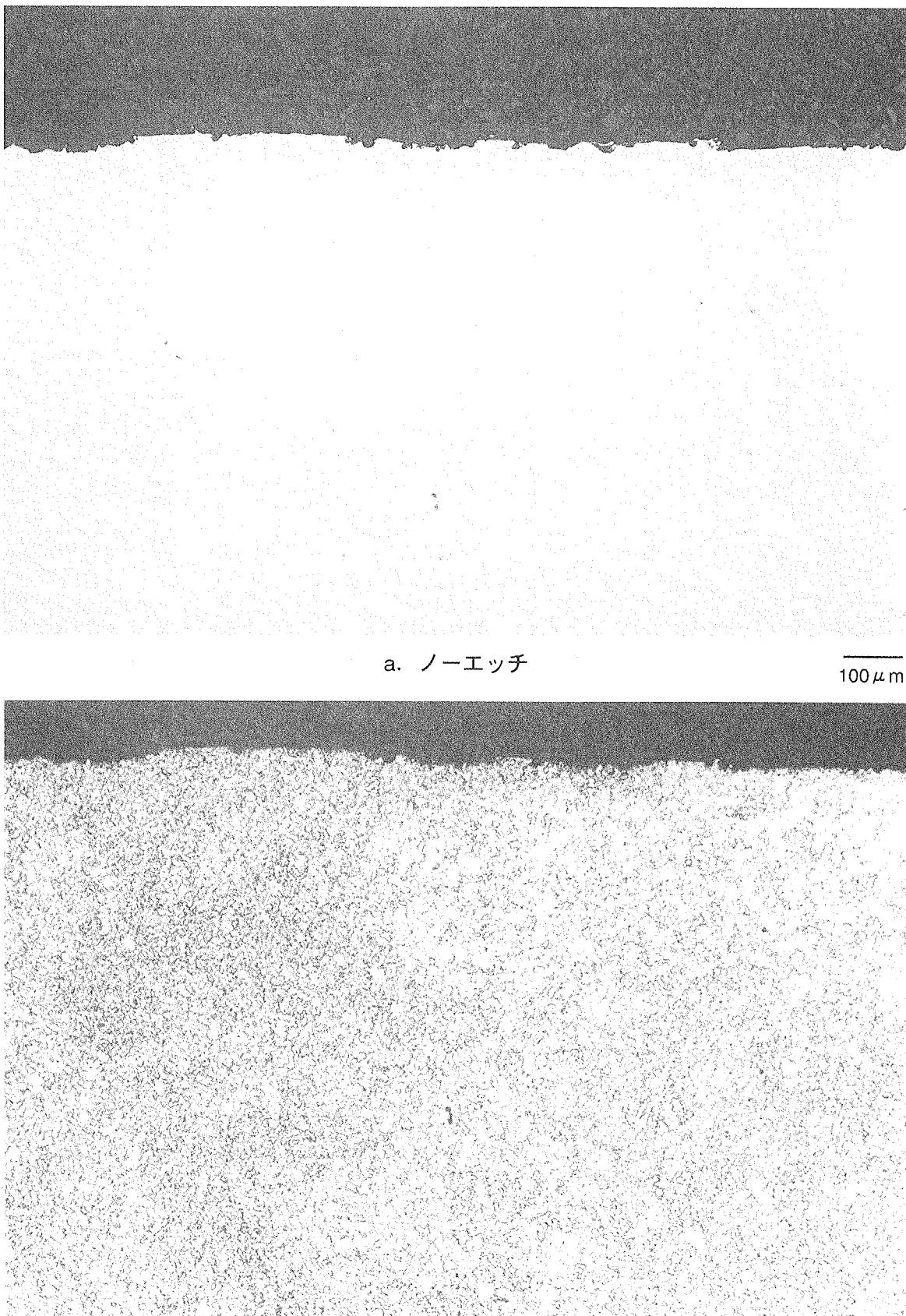
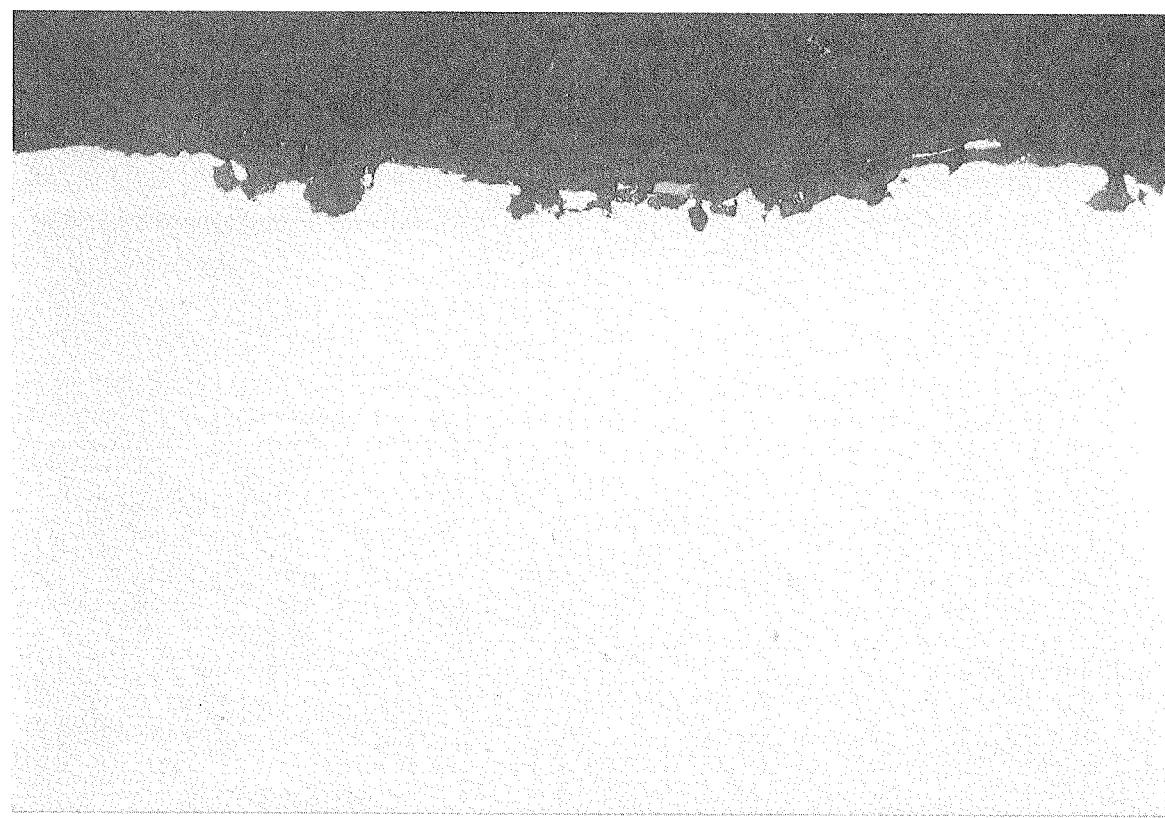
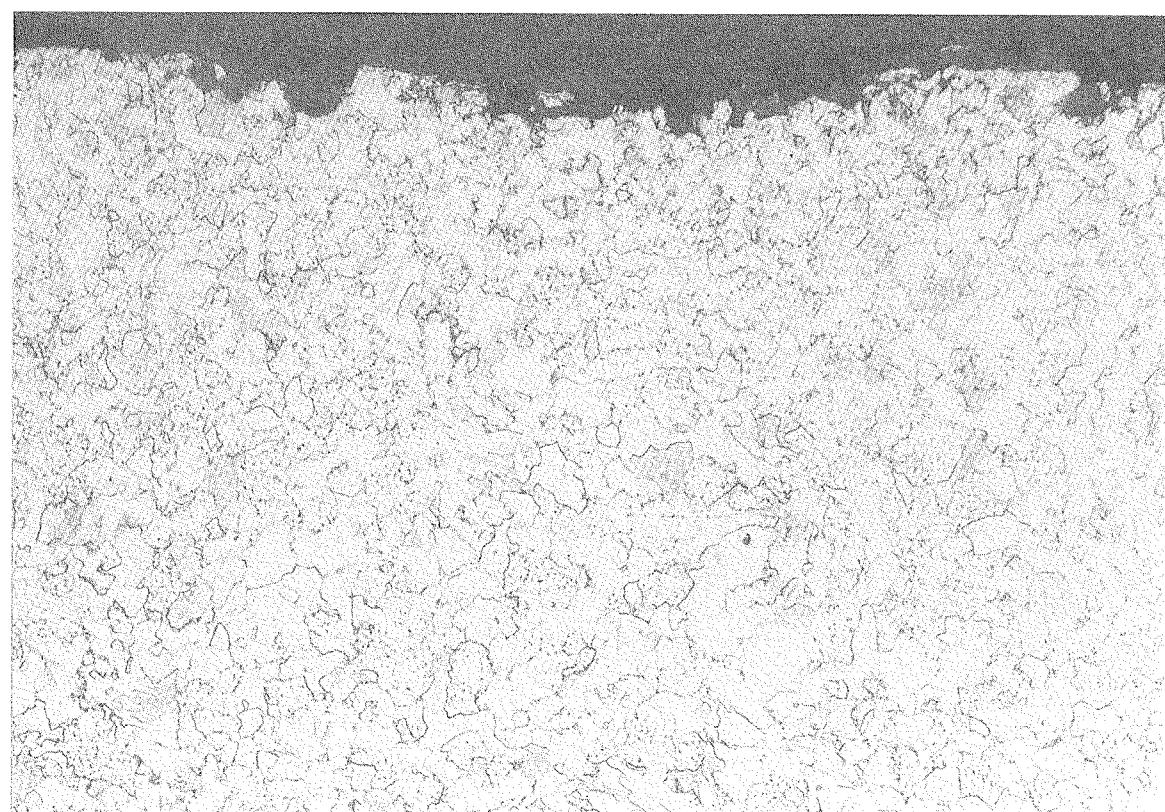


写真5 $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ 試験 炭素鋼 SCMV4 (C11) の断面



a. ノーエッチ

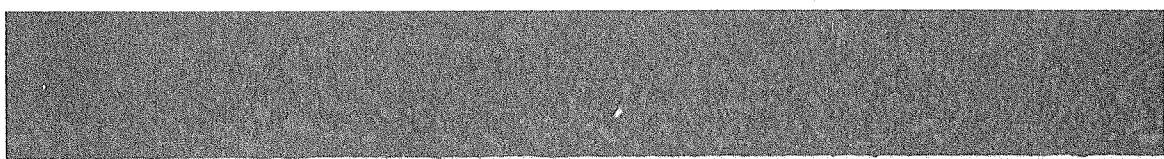
25 μm



b. エッティング

25 μm

写真6 $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ 試験 炭素鋼 SCMV4 (C11) の断面拡大



a. ノーエッチ

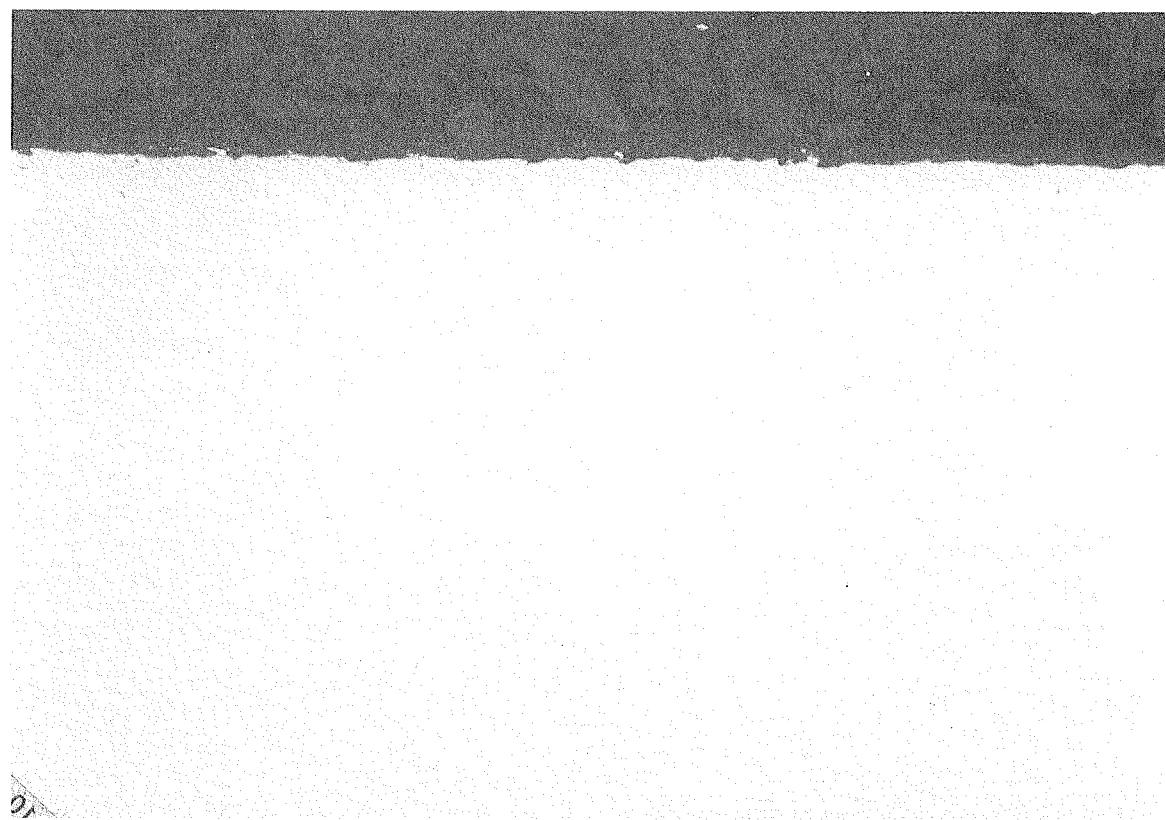
100 μm



b. エッチング

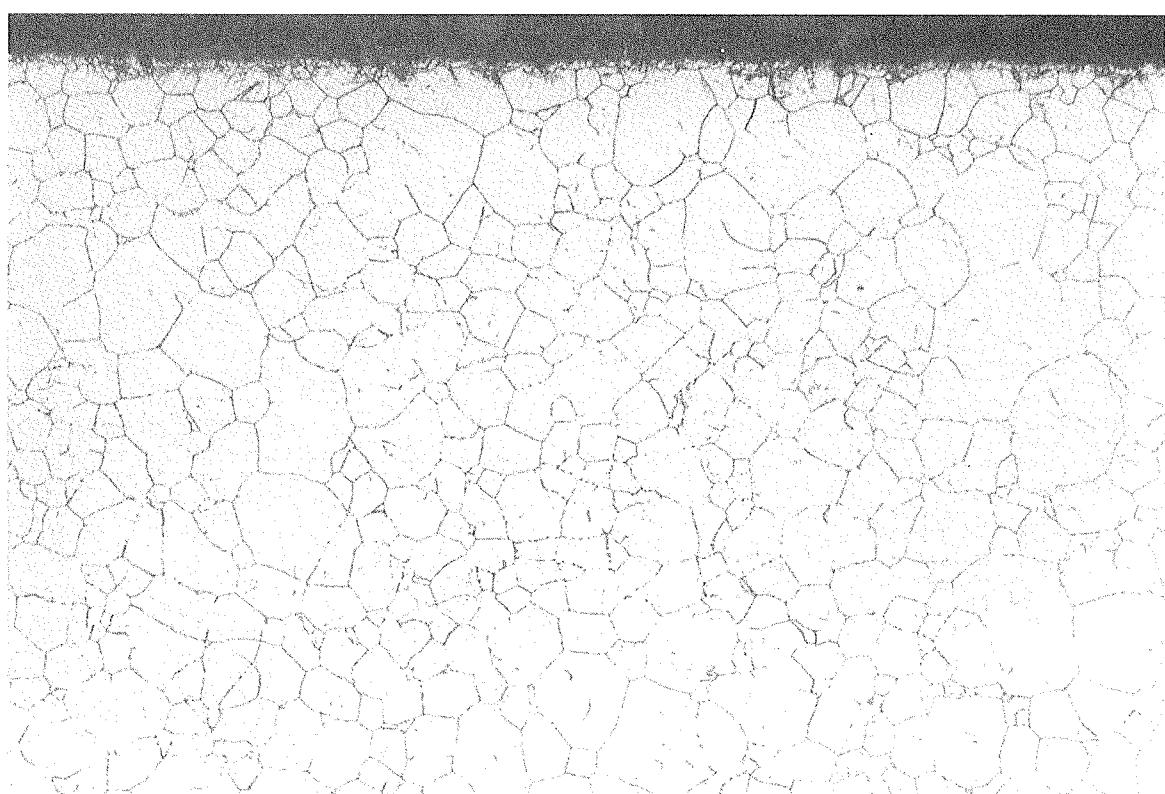
100 μm

写真7 $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ 試験 SUS316 (S11) の断面



a. ノーエッチ

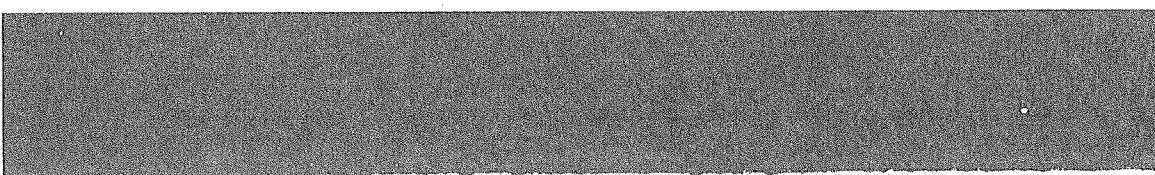
25 μm



b. エッティング

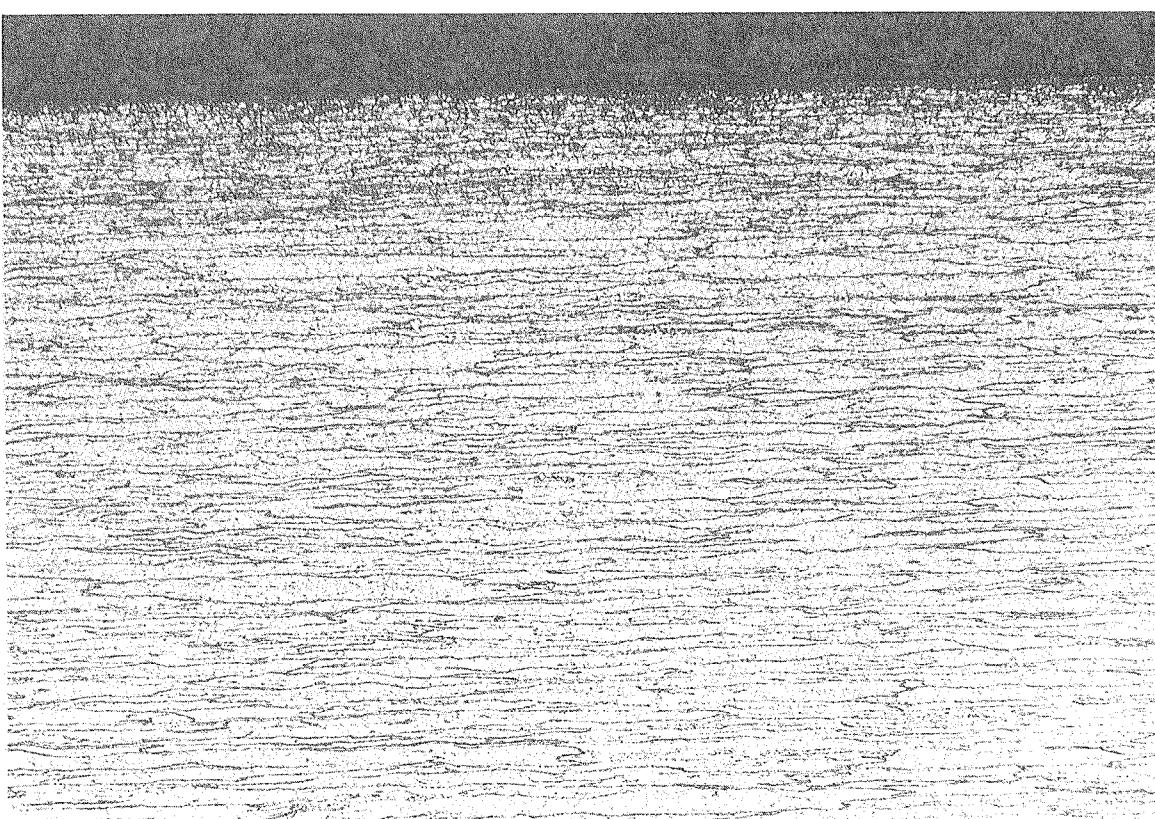
25 μm

写真8 CaCl₂ + NaCl 試験 SUS316 (S11) の断面拡大



a. ノーエッチ

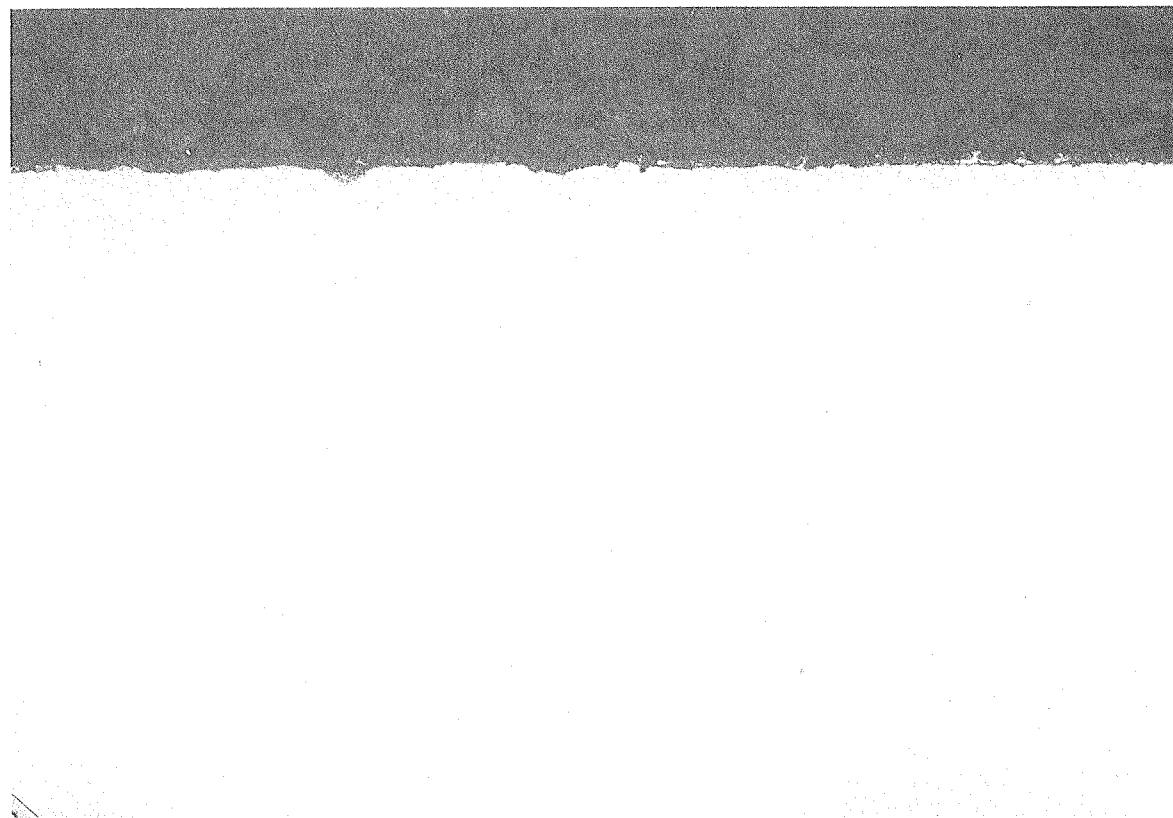
100 μm



b. エッチング

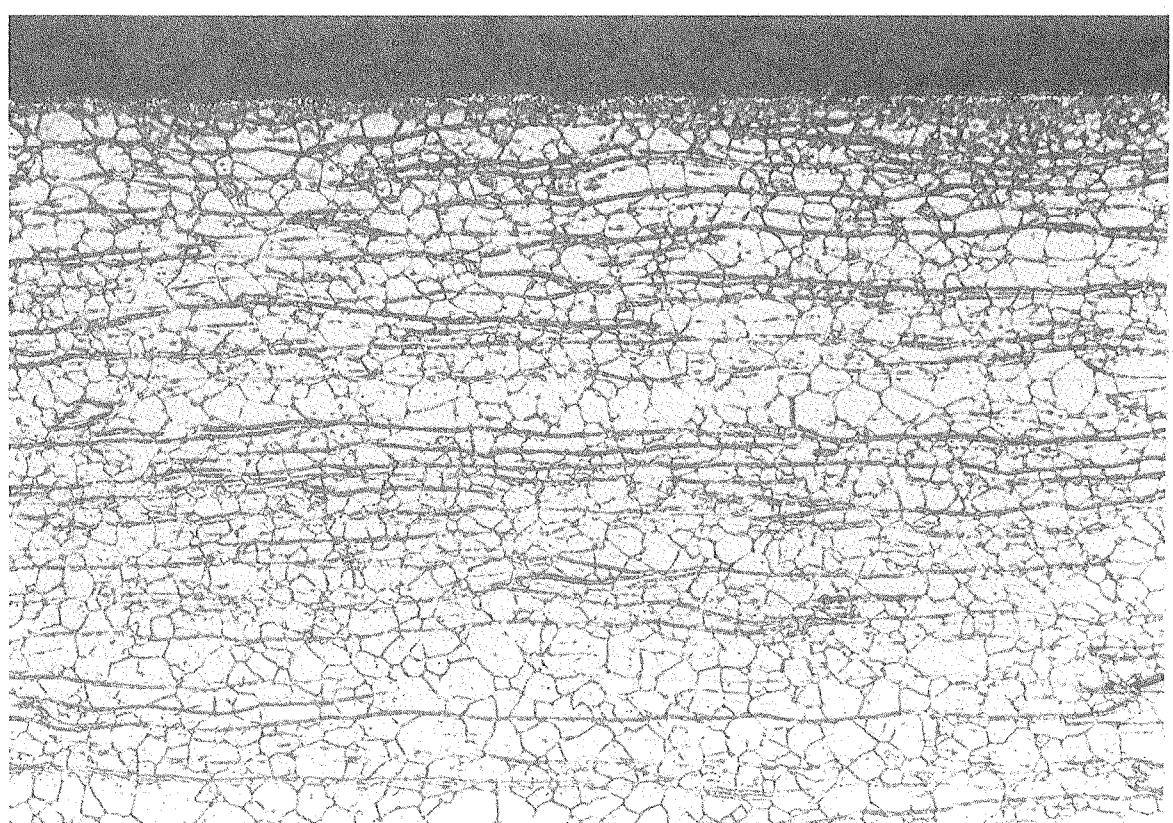
100 μm

写真9 $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ 試験 インコロイ 825 (Y11) の断面



a. ノーエッチ

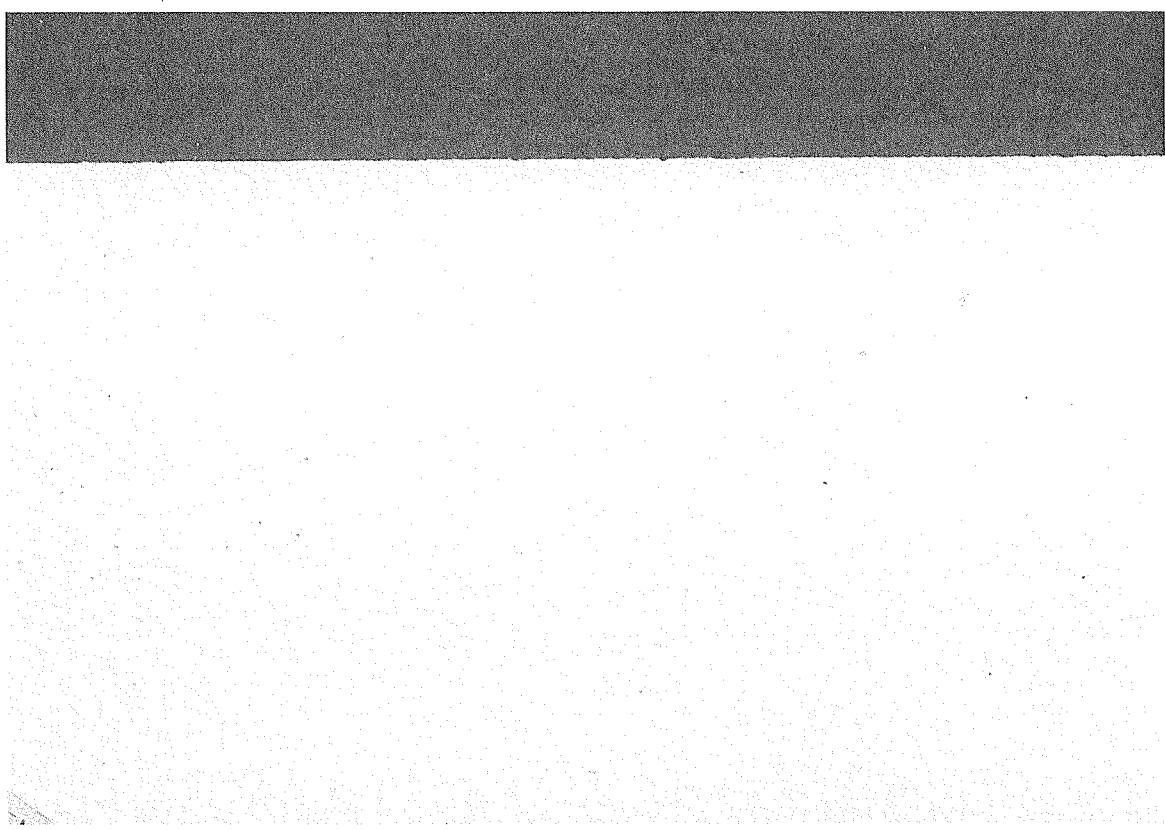
25 μm



b. エッティング

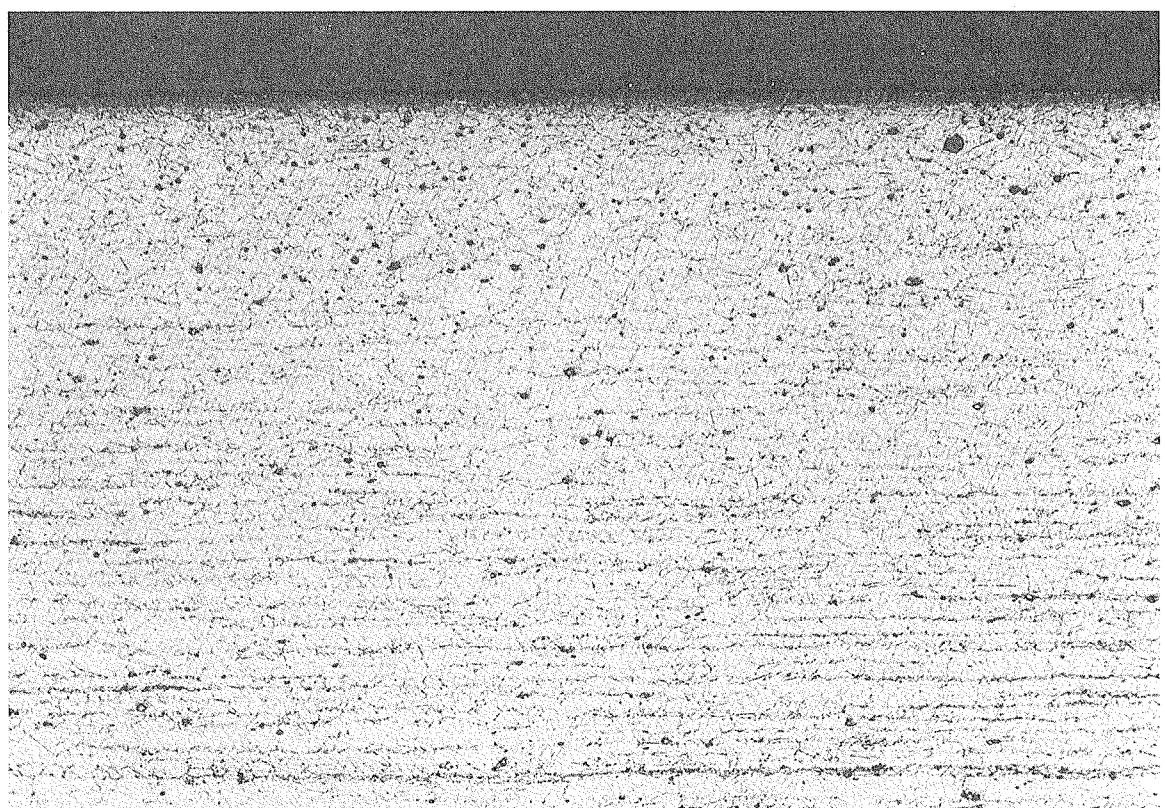
25 μm

写真 10 $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ 試験 インコロイ 825 (Y11) の断面拡大



a. ノーエッチ

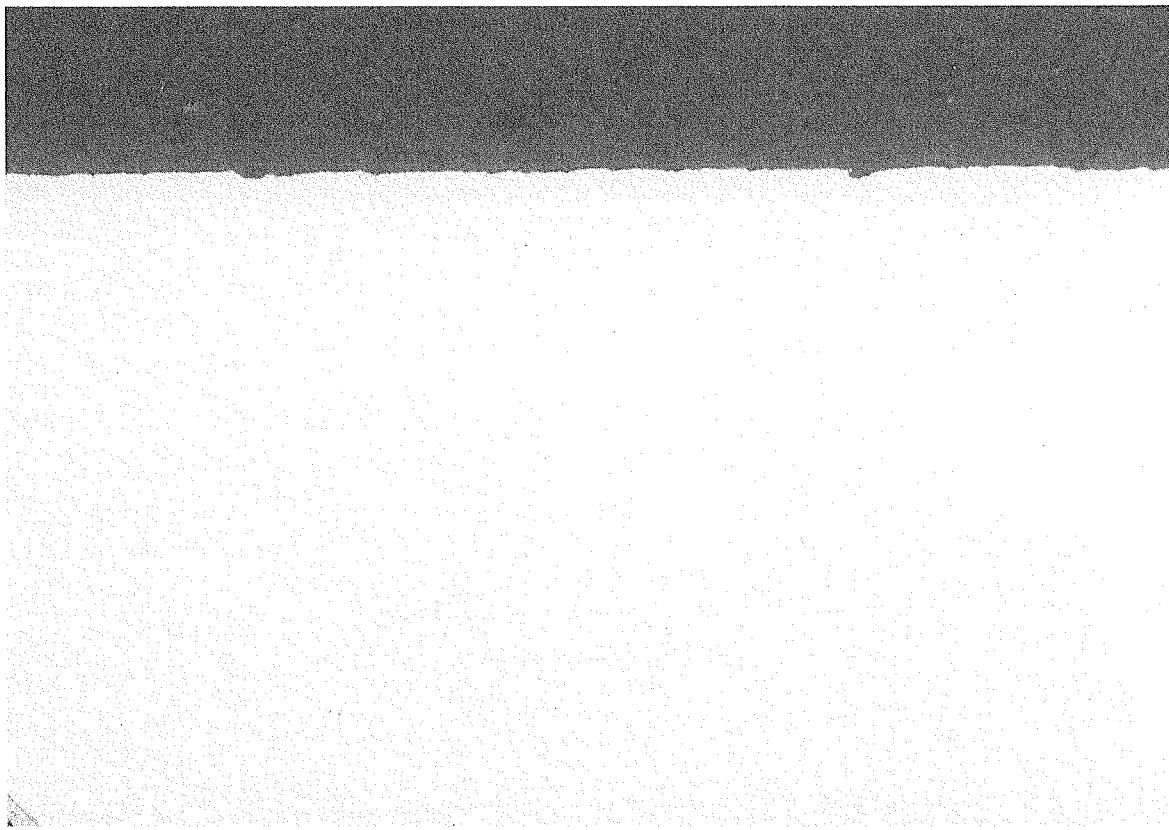
100 μm



b. エッチング

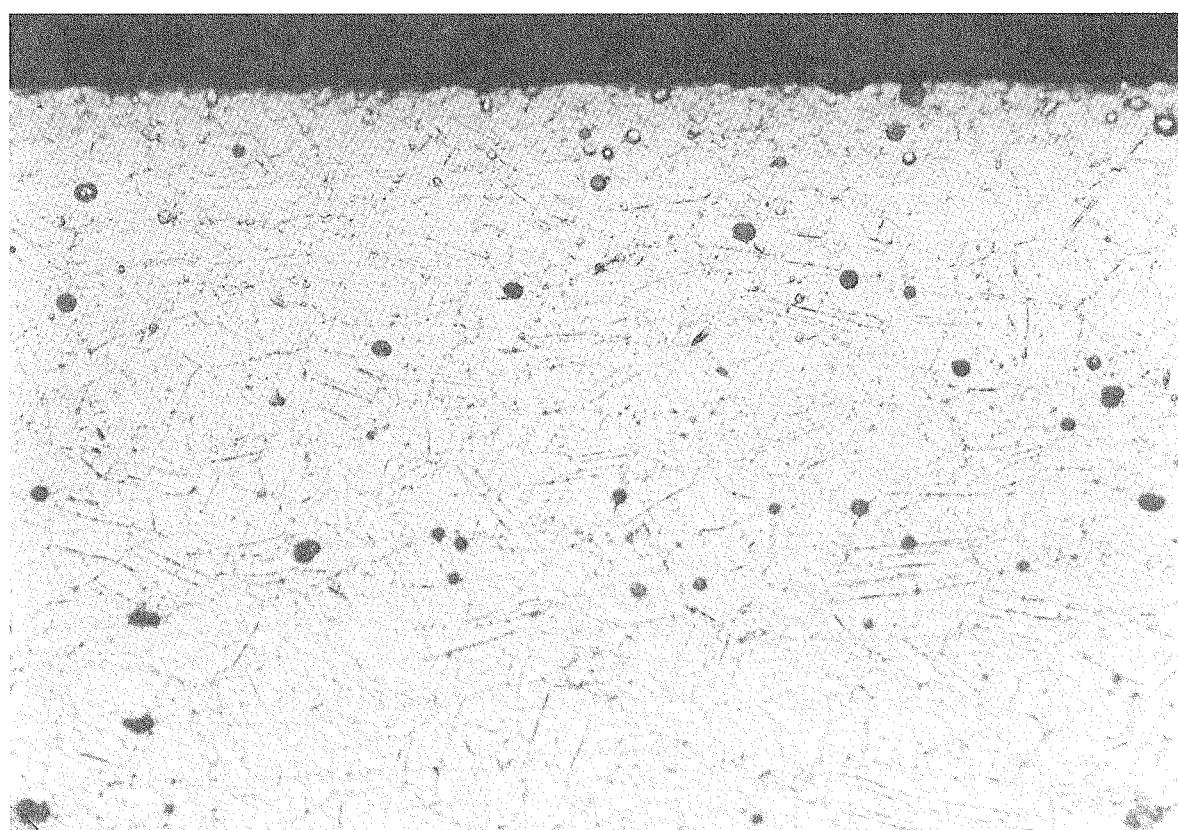
100 μm

写真 11. $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ 試験 インコネル 625 (L11) の断面



a. ノーエッチ

25 μm



b. エッチング

25 μm

写真 12 $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ 試験 インコネル 625 (L11) の断面拡大

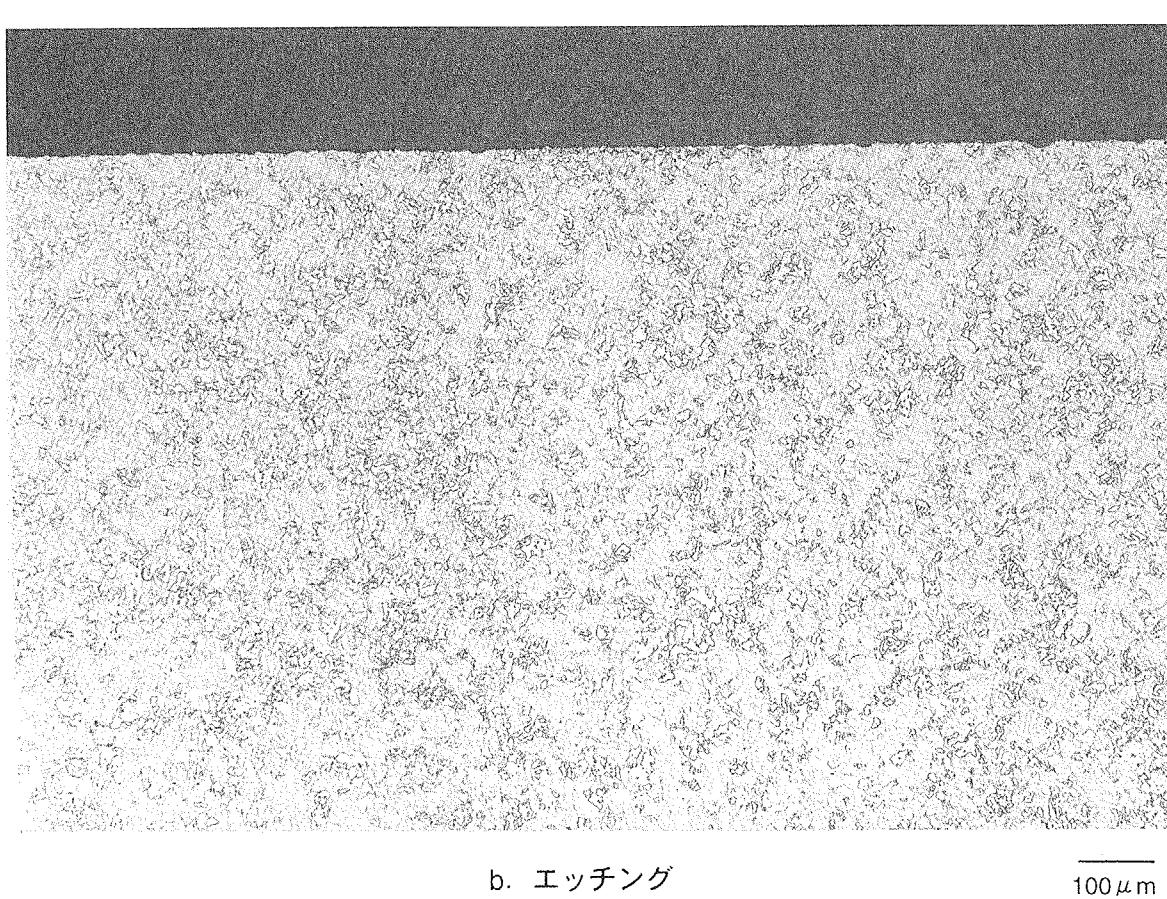
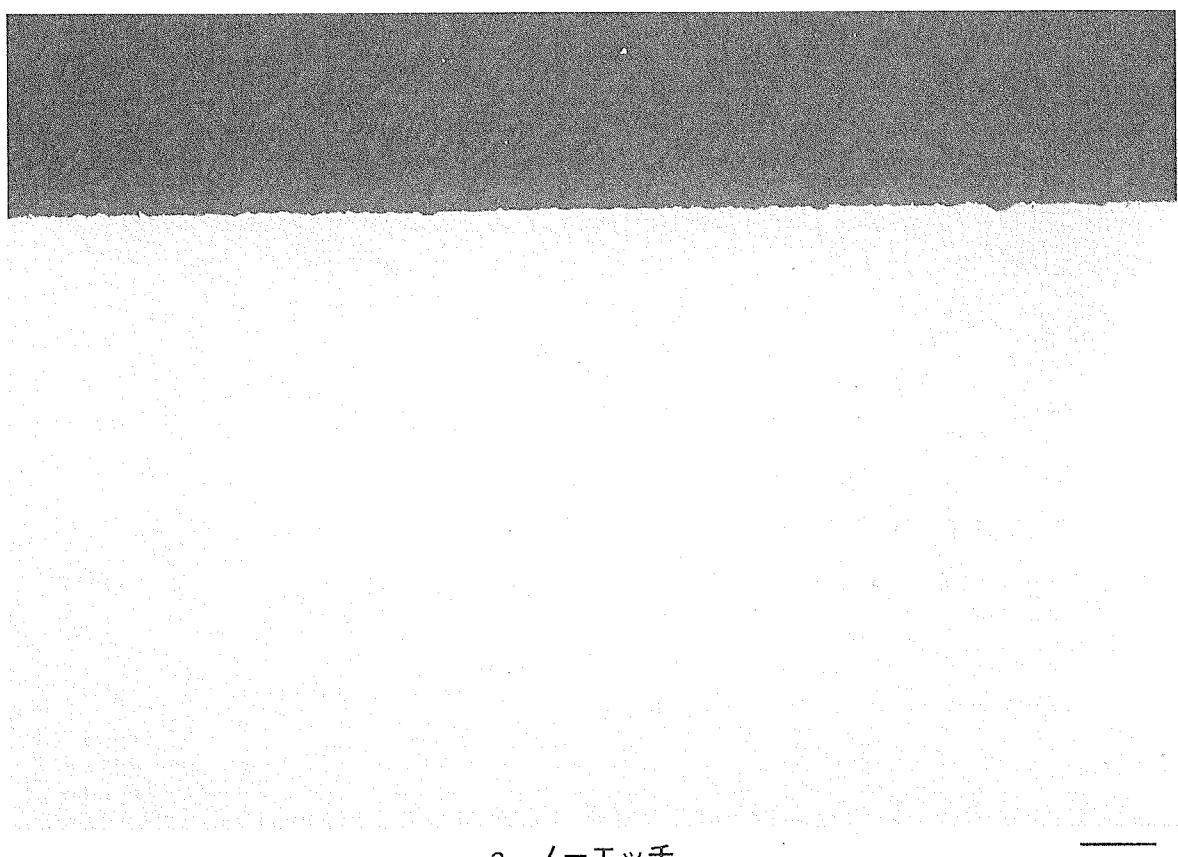
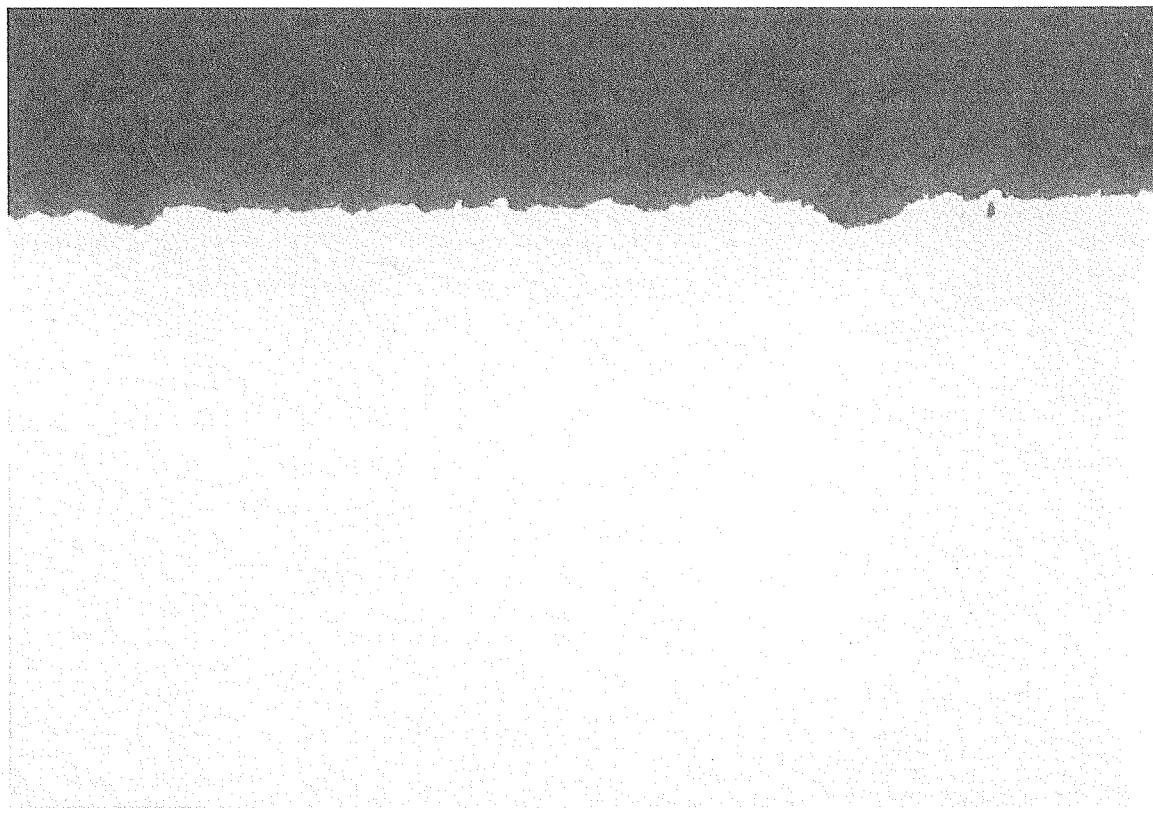


写真 13 LiCl 試験 炭素鋼 SCMV4 (C21) の断面



a. ノーエッチ

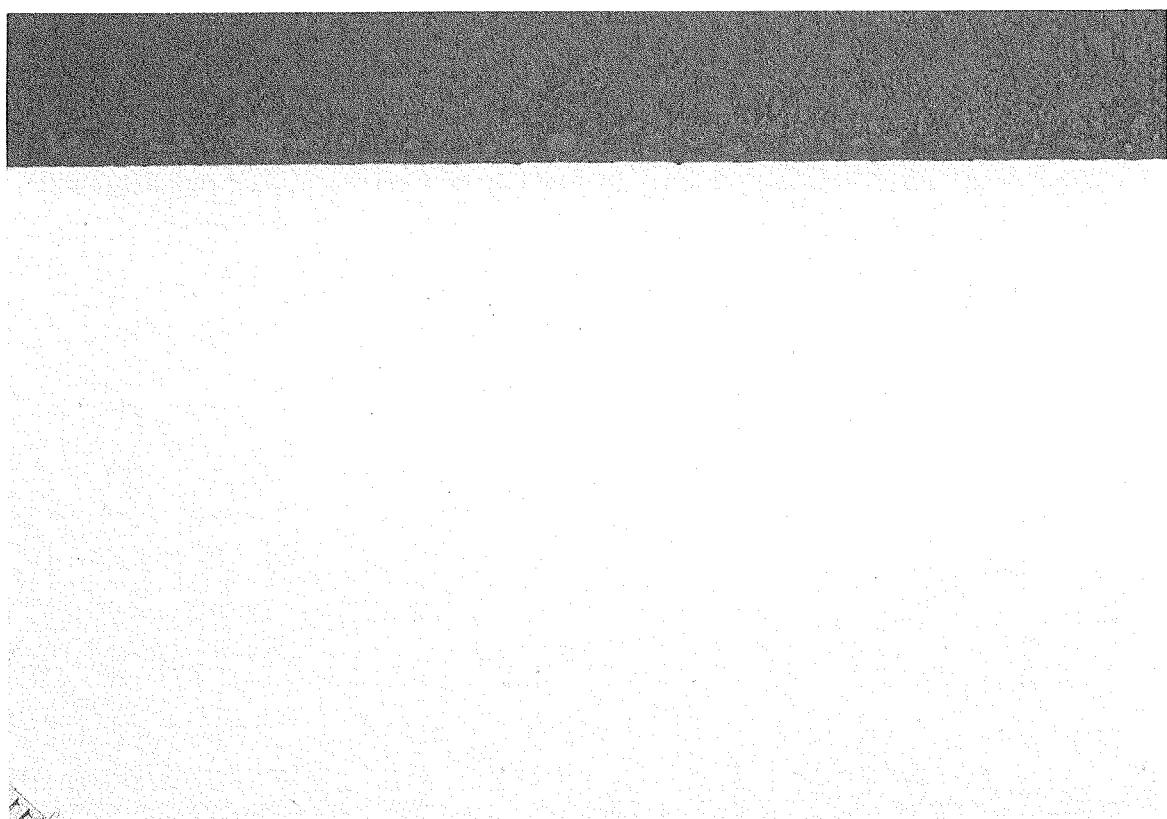
25 μm



b. エッティング

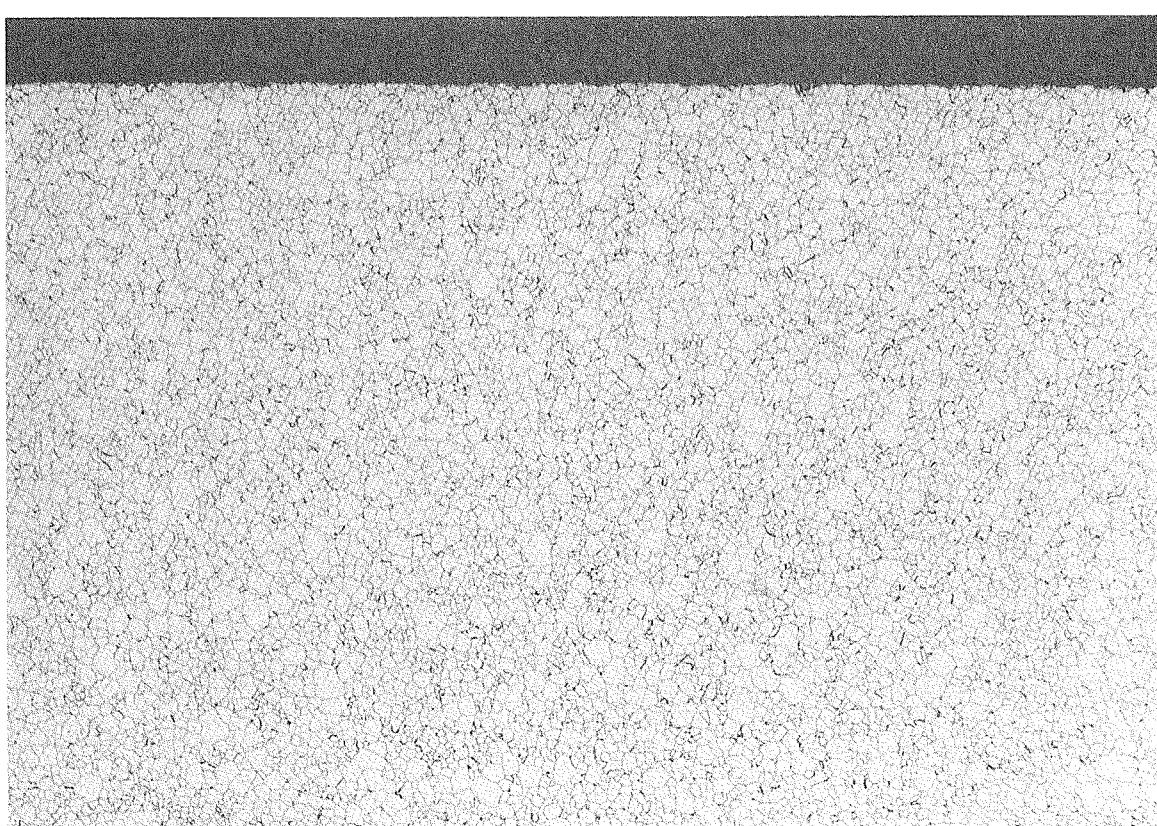
25 μm

写真 14 LiCl 試験 炭素鋼 SCMV4 (C21) の断面拡大



a. ノーエッチ

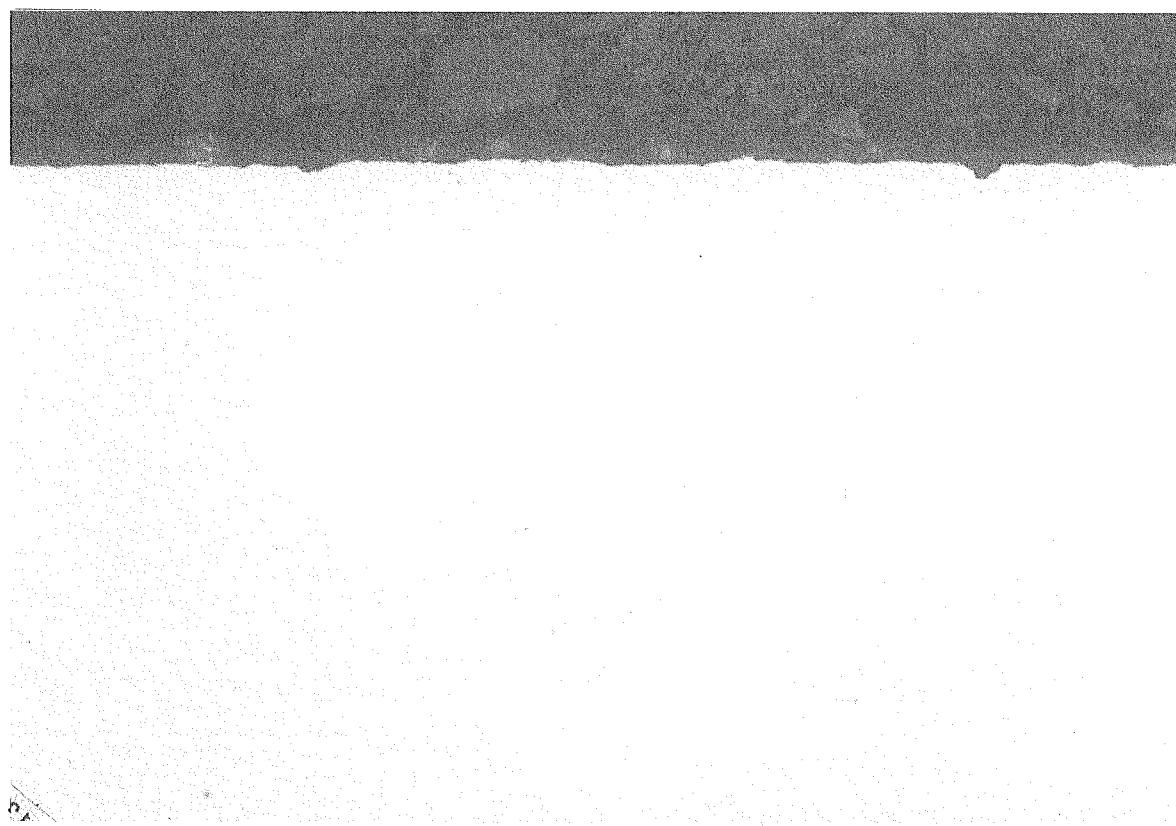
100 μm



b. エッティング

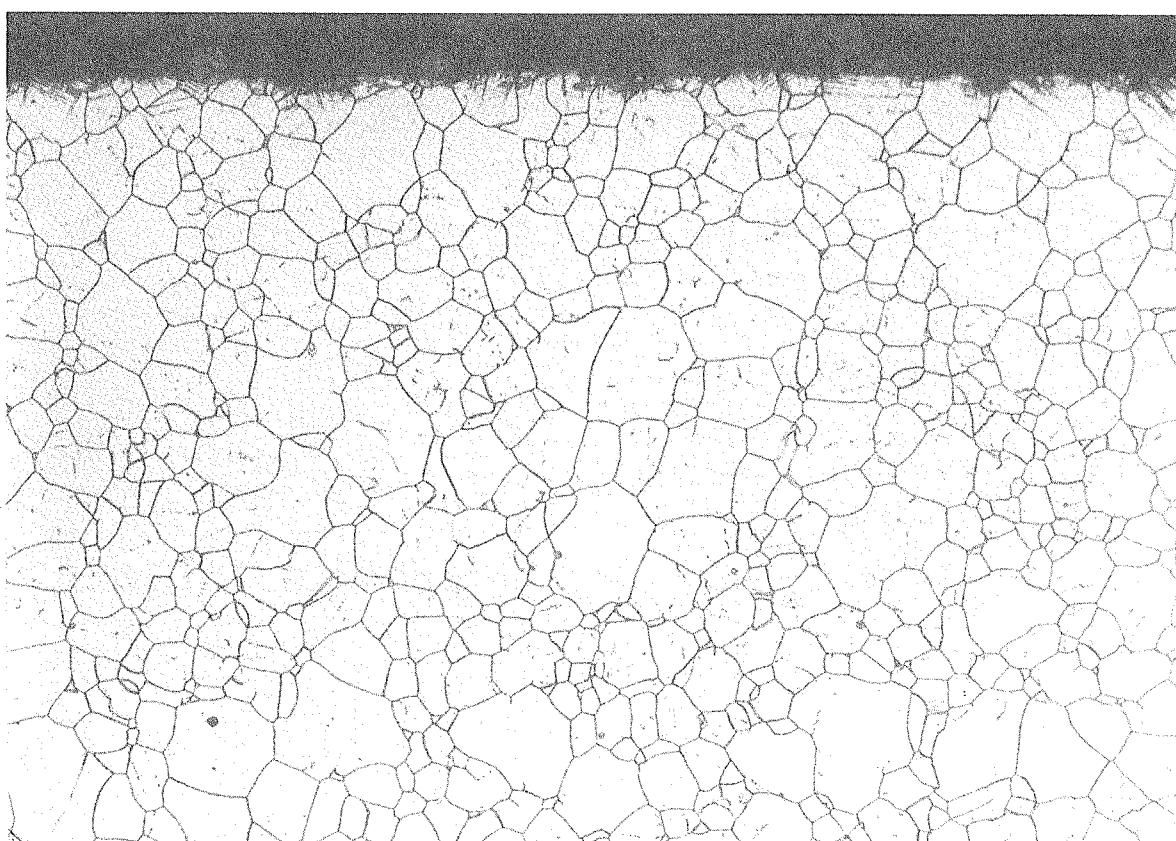
100 μm

写真 15 LiCl 試験 SUS316 (S21) の断面



a. ノーエッチ

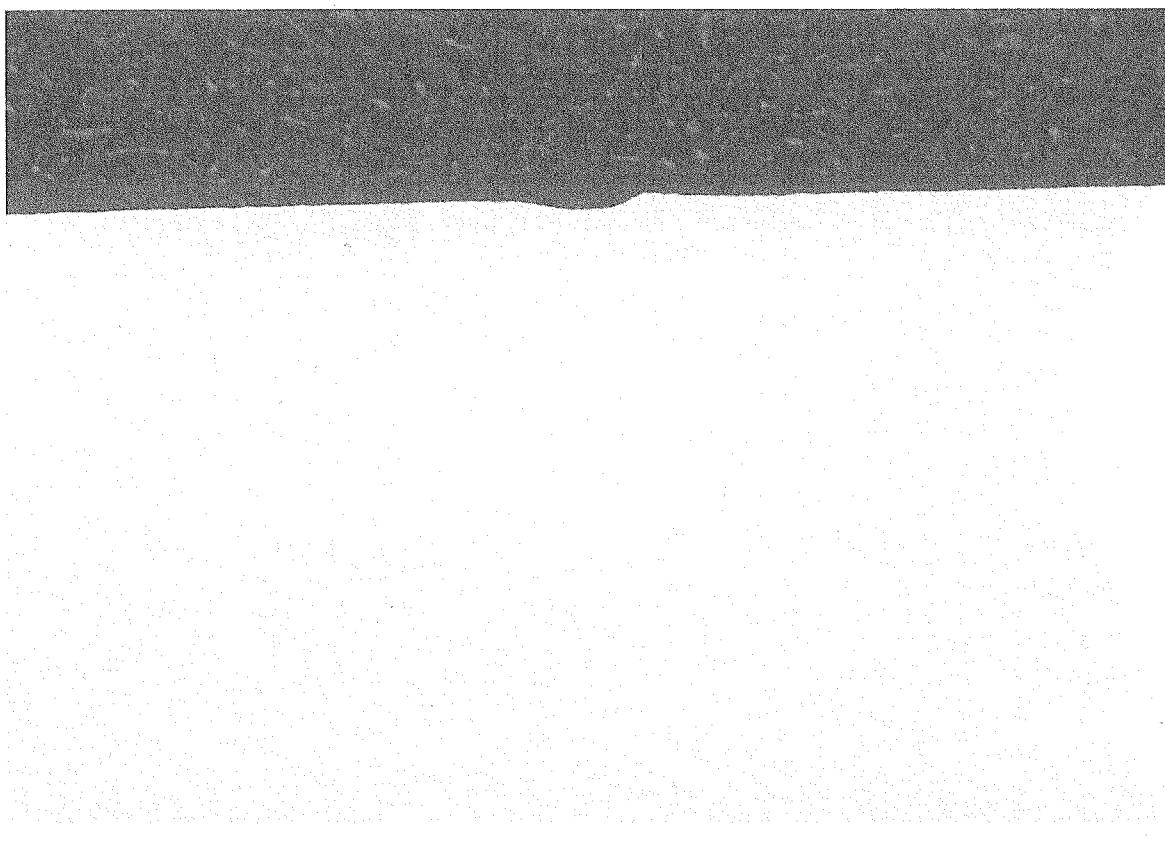
25 μm



b. エッティング

25 μm

写真 16 LiCl 試験 SUS316 (S21) の断面拡大



a. ノーエッチ

100 μm



b. エッティング

100 μm

写真 17 LiCl 試験 インコロイ 825 (Y21) の断面

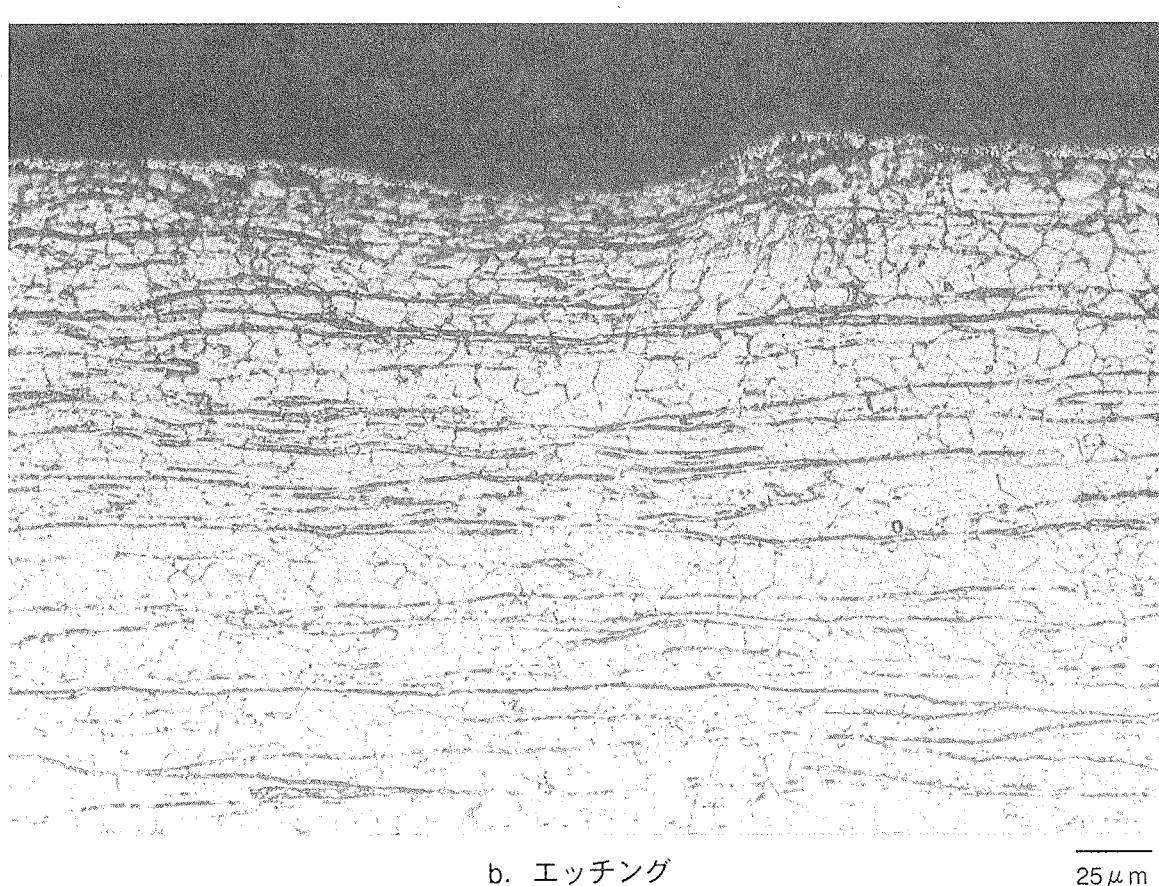
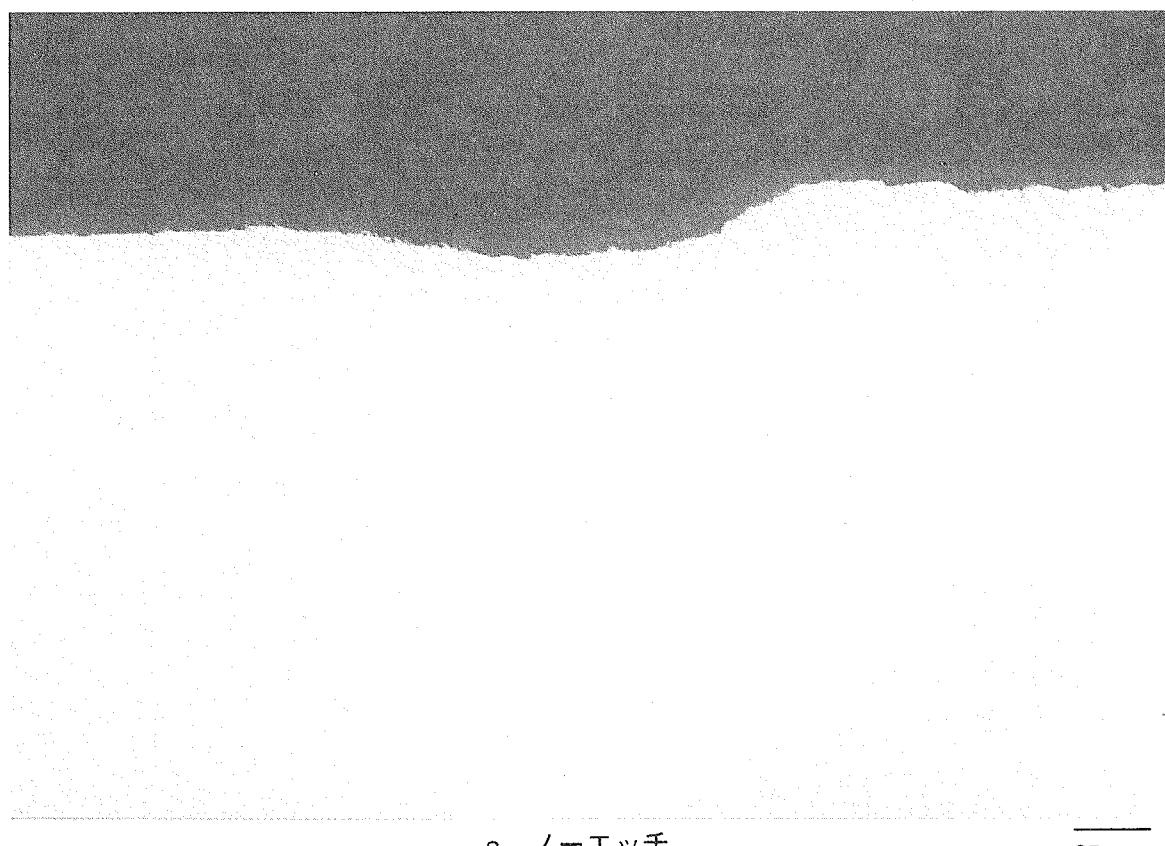
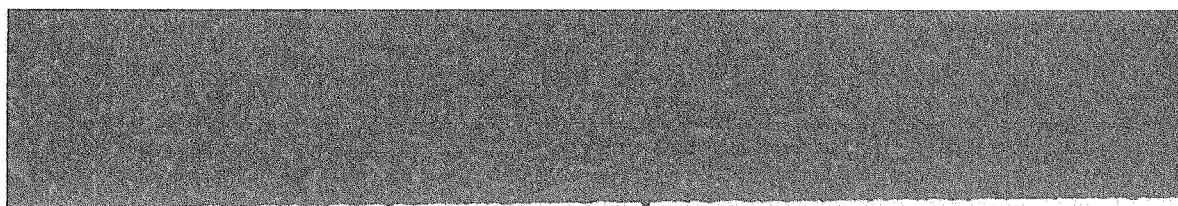
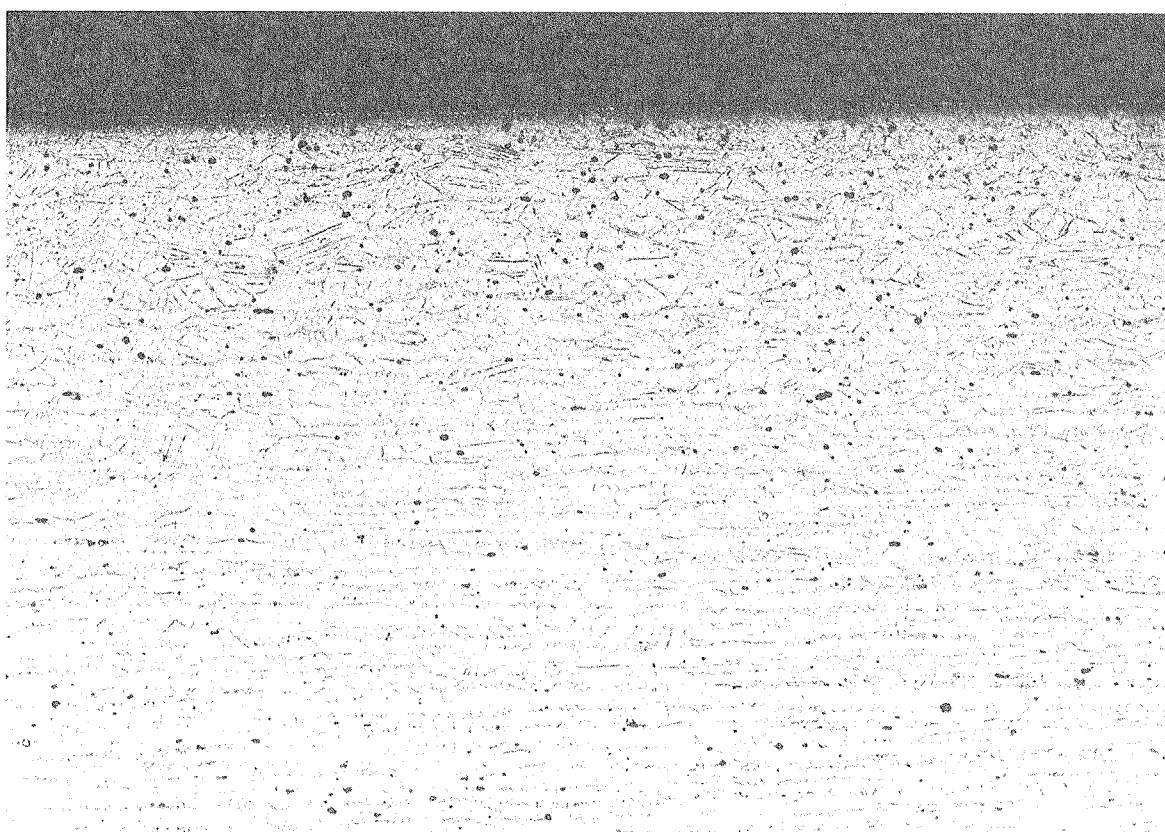


写真 18 LiCl 試験 インコロイ 825 (Y21) の断面拡大



a. ノーエッチ

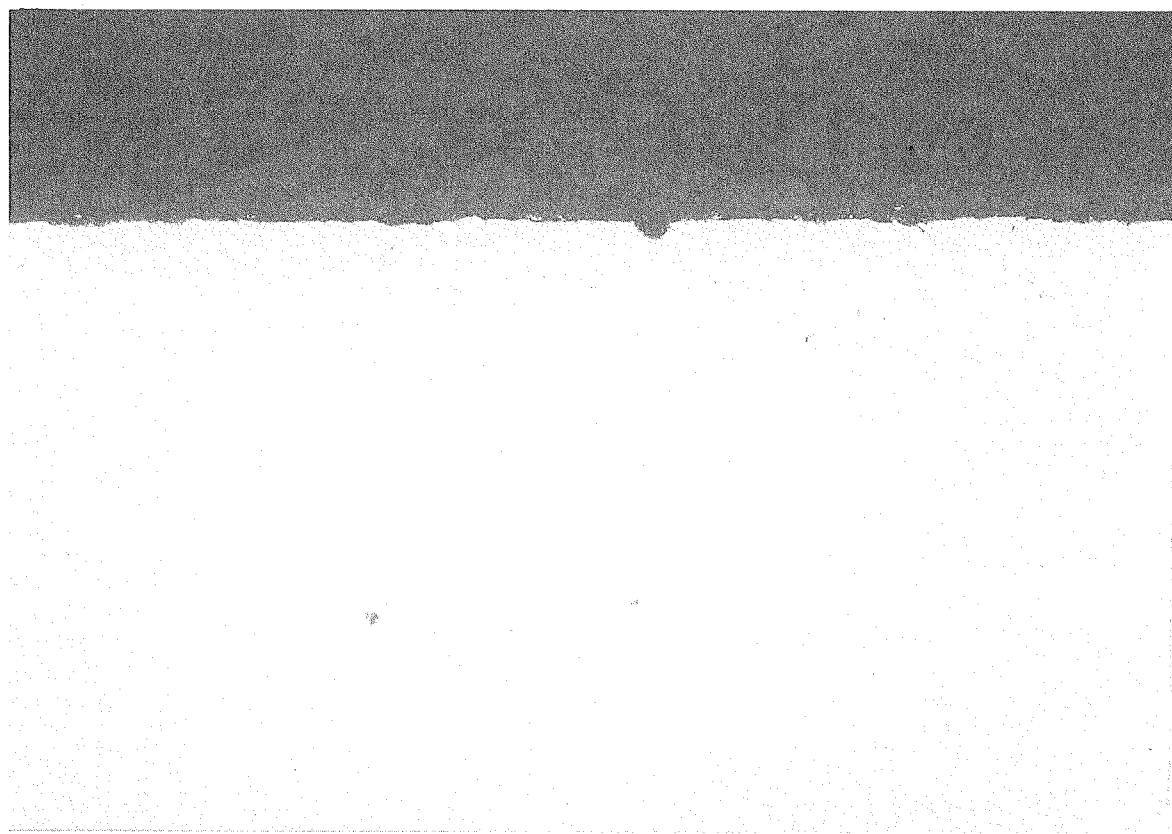
100 μm



b. エッティング

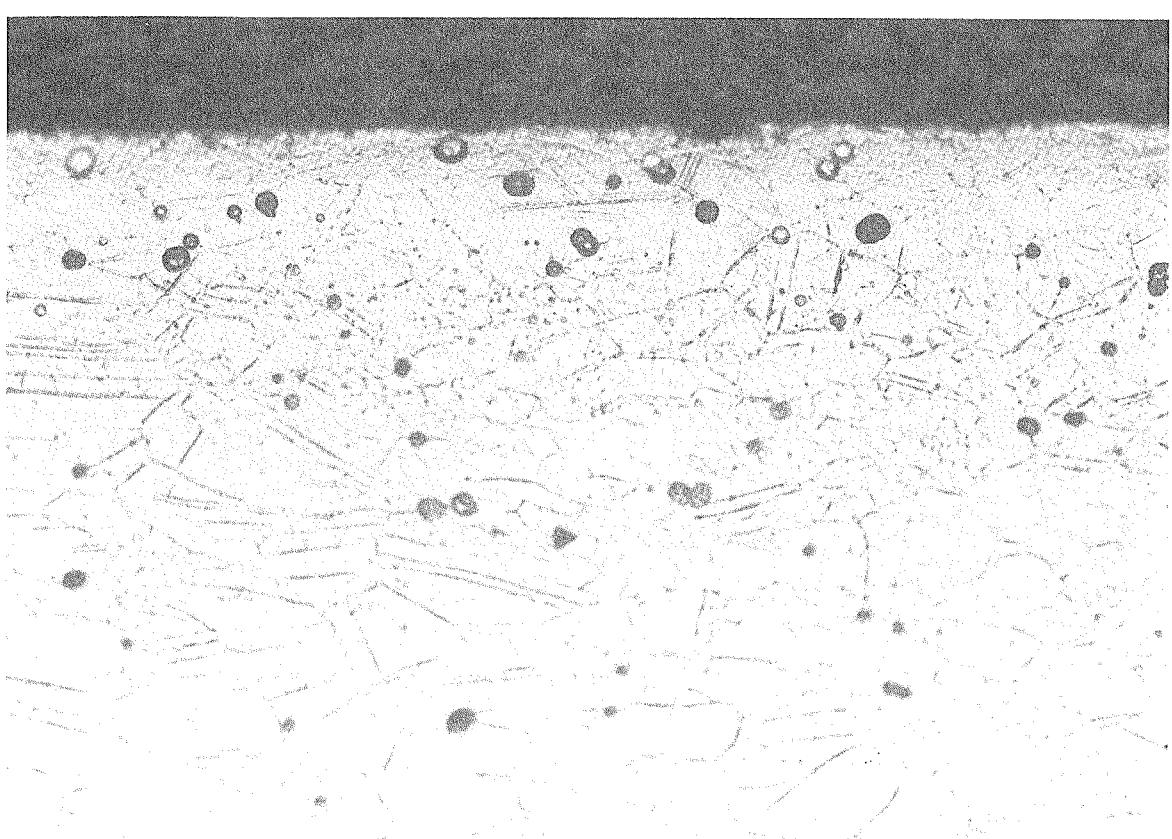
100 μm

写真 19 LiCl 試験 インコネル 625 (L21) の断面



a. ノーエッチ

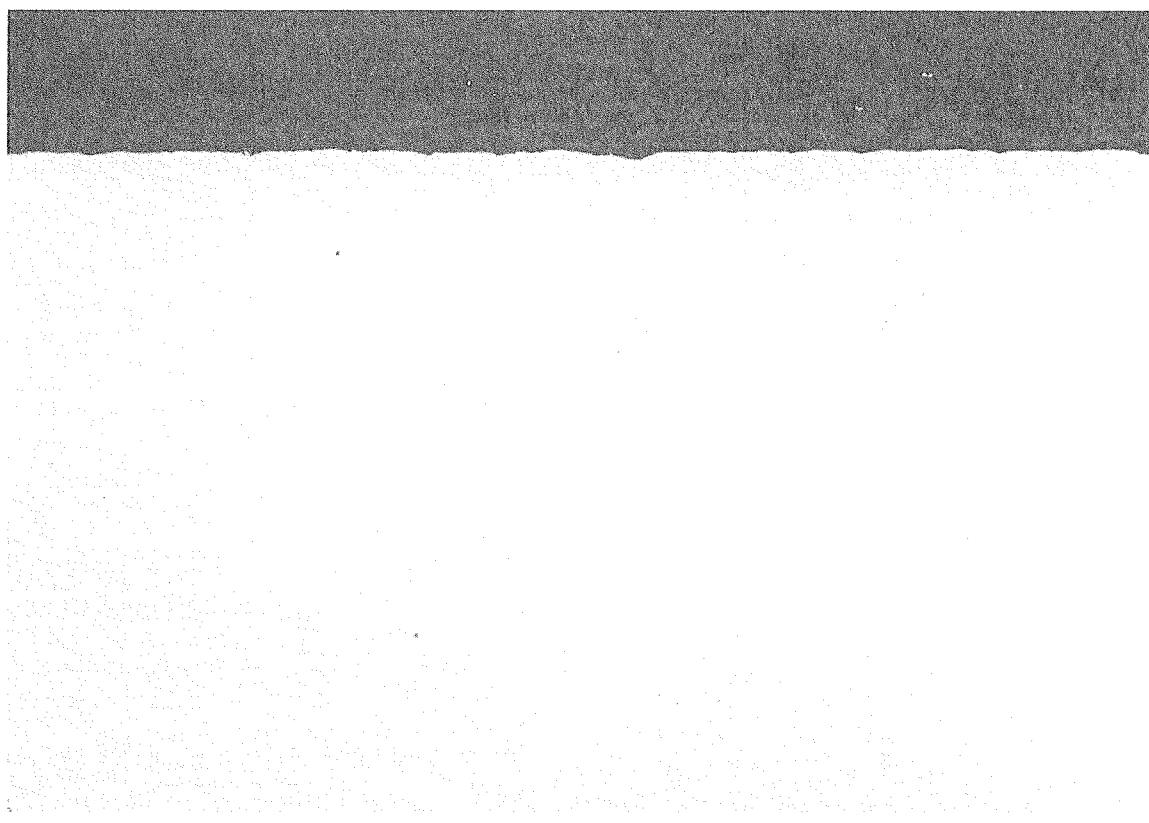
25 μm



b. エッティング

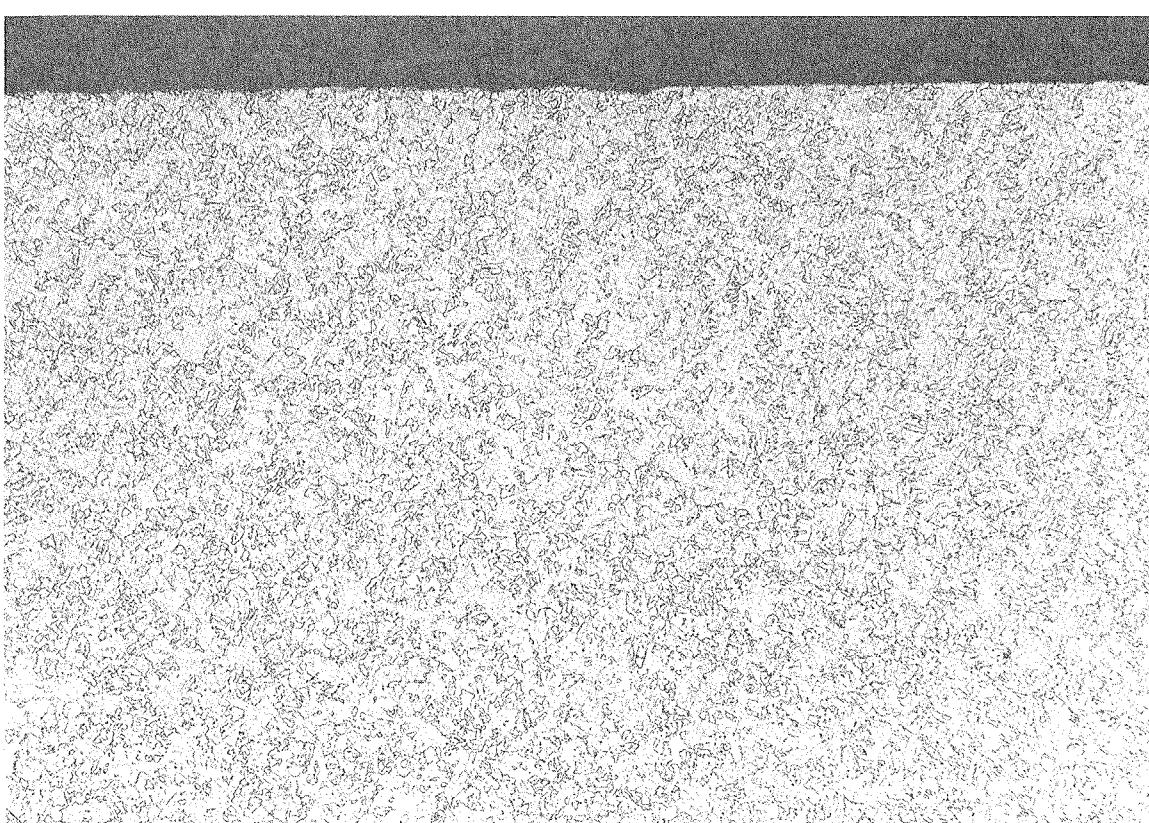
25 μm

写真 20 LiCl 試験 インコネル 625 (L21) の断面拡大



a. ノーエッチ

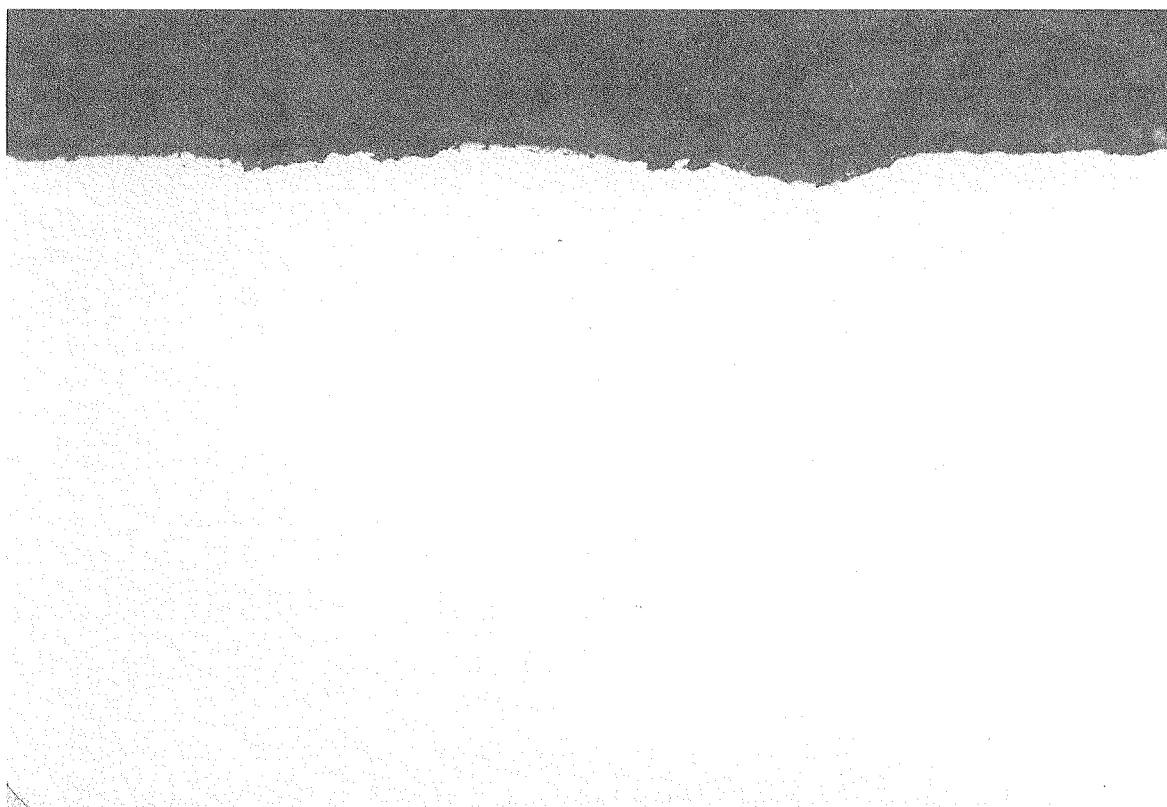
100 μm



b. エッチング

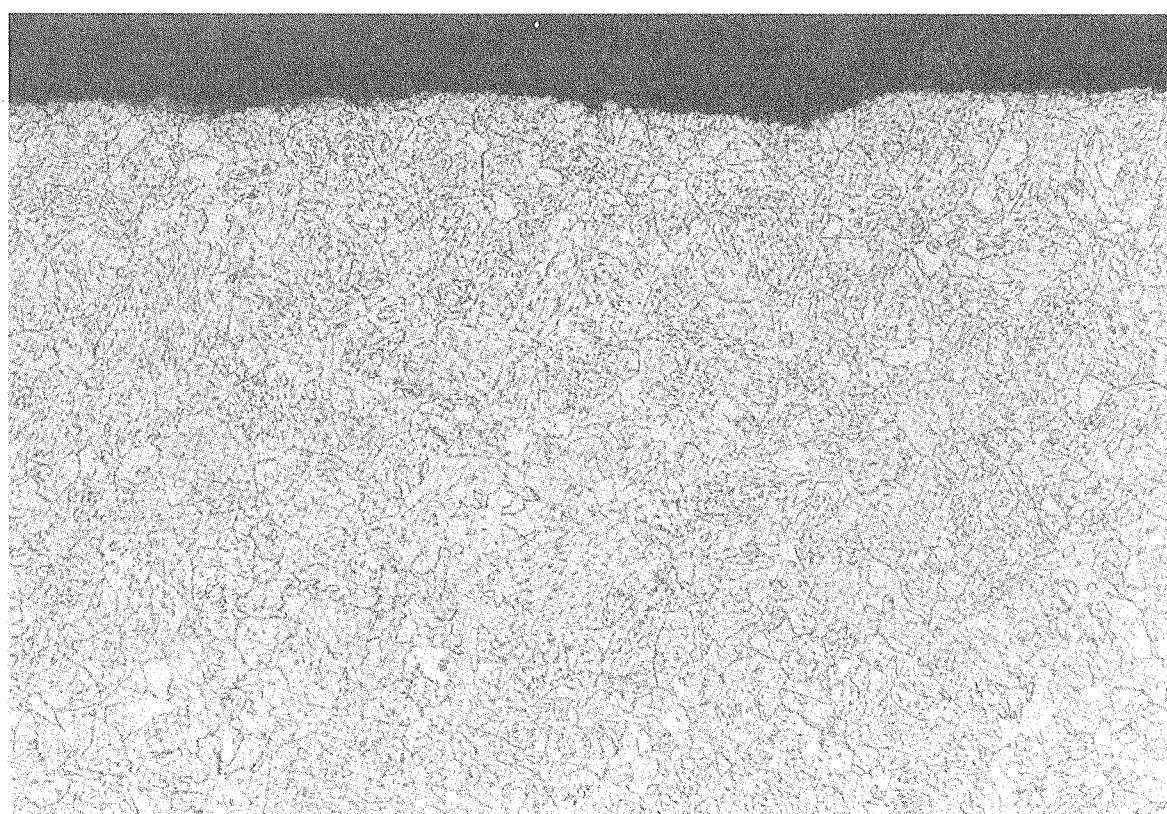
100 μm

写真 21 Li_2CO_3 試験 炭素鋼 SCMV4 (C31) の断面



a. ノーエッチ

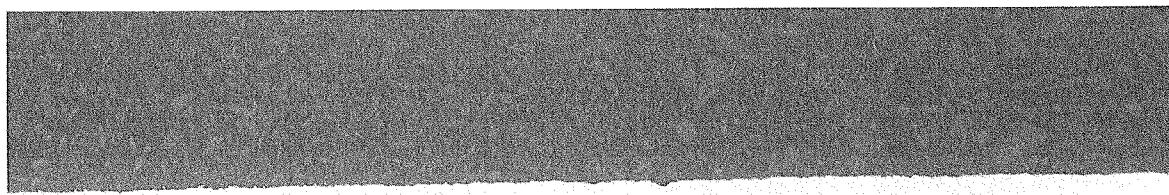
25 μm



b. エッティング

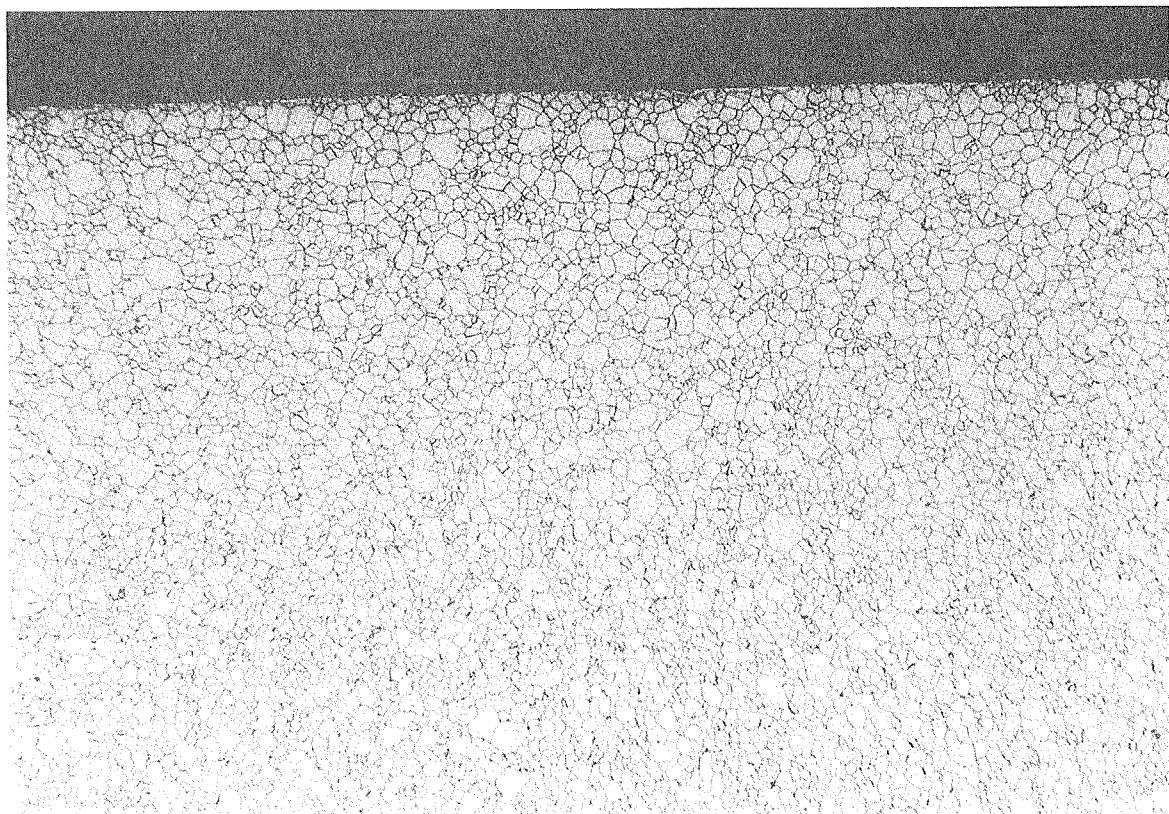
25 μm

写真 22 Li_2CO_3 試験 炭素鋼 SCMV4 (C31) の断面拡大



a. ノーエッチ

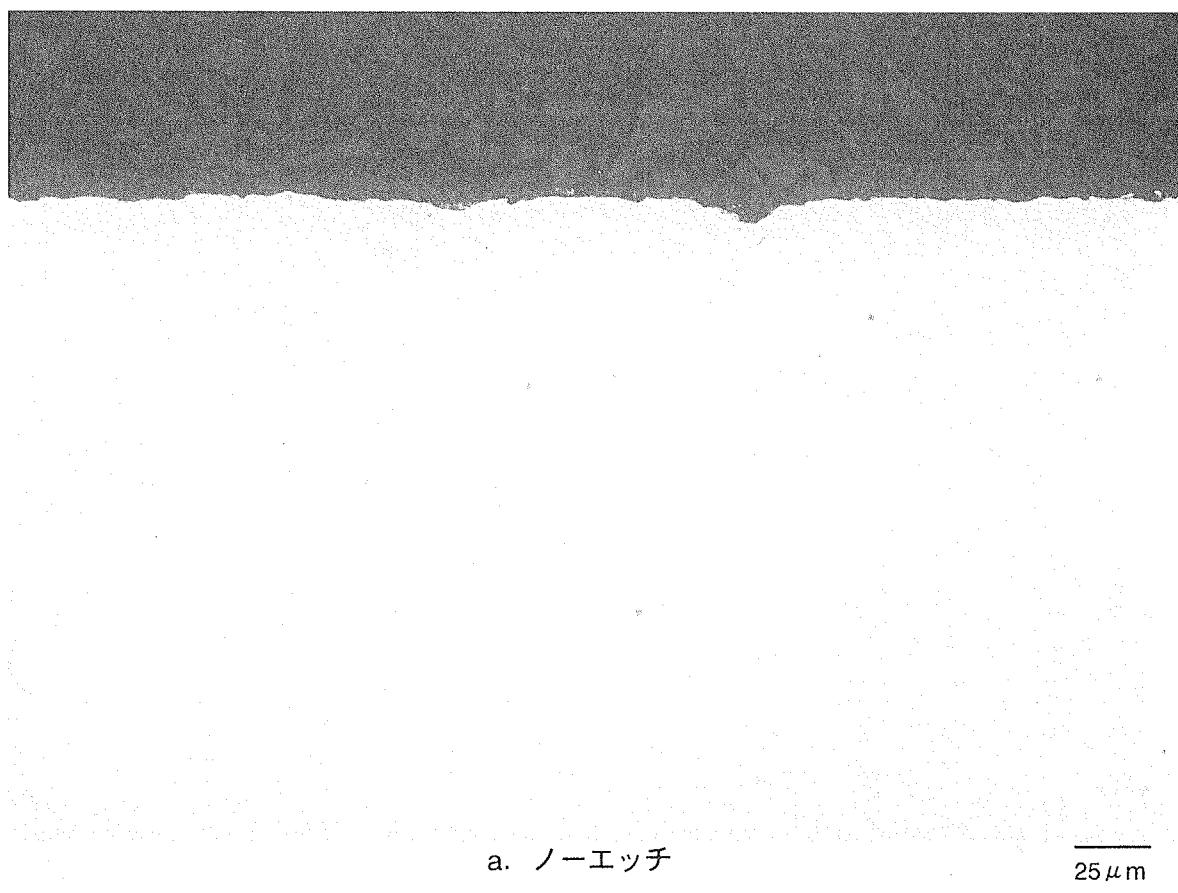
100 μm



b. エッティング

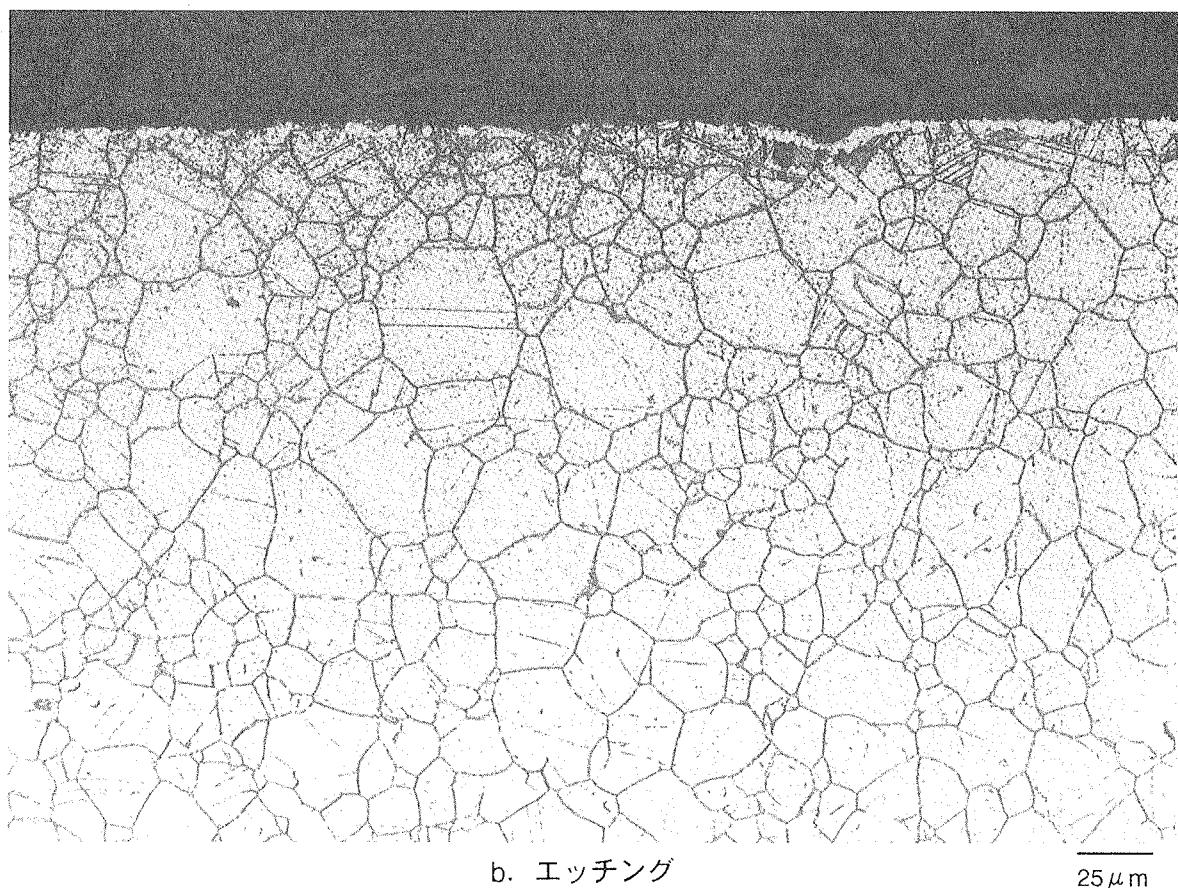
100 μm

写真 23 Li_2CO_3 試験 SUS316 (S31) の断面



a. ノーエッチ

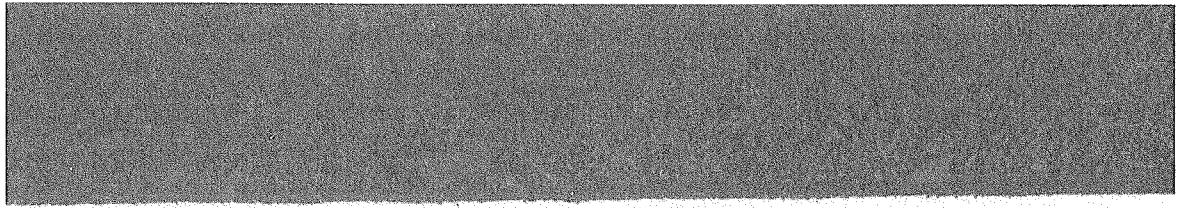
25 μm



b. エッティング

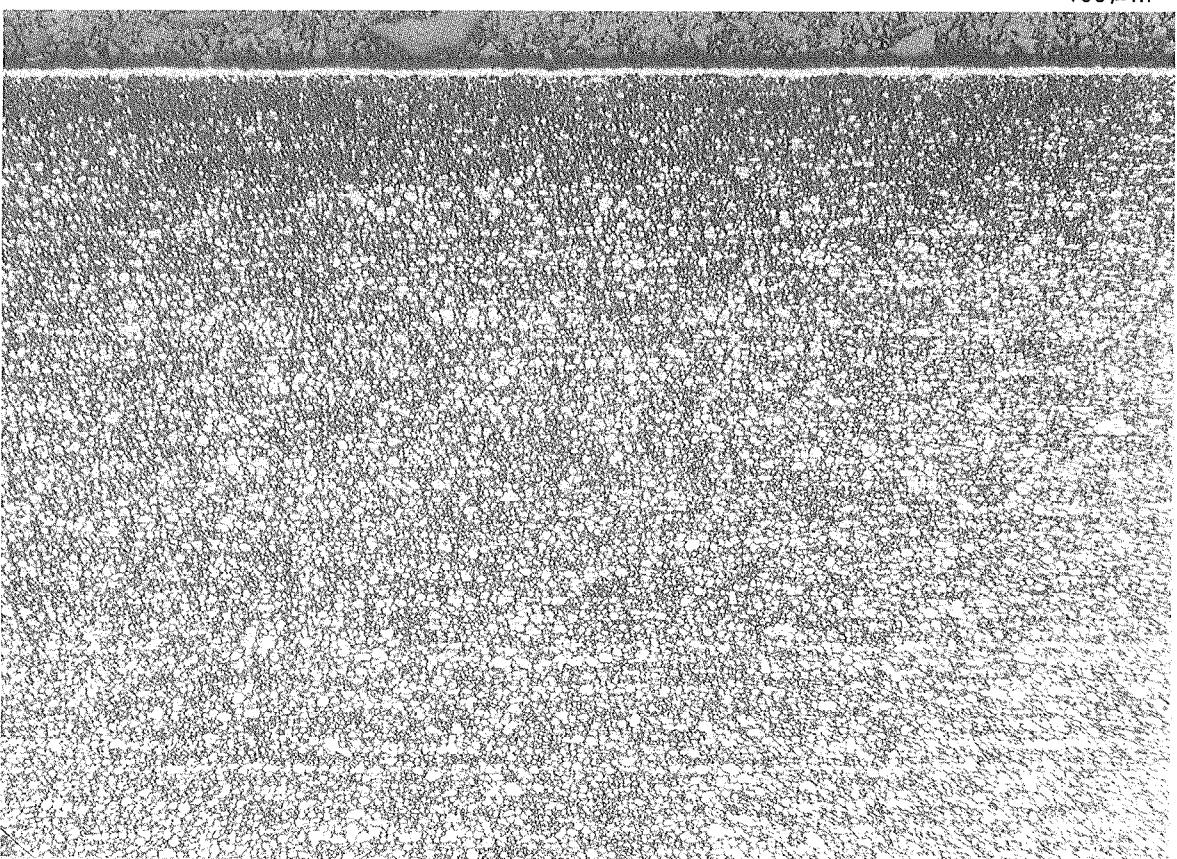
25 μm

写真 24 Li_2CO_3 試験 SUS316 (S31) の断面拡大



a. ノーエッチ

100 μm



b. エッチング

100 μm

写真 25 Li_2CO_3 試験 インコロイ 825 (Y31) の断面

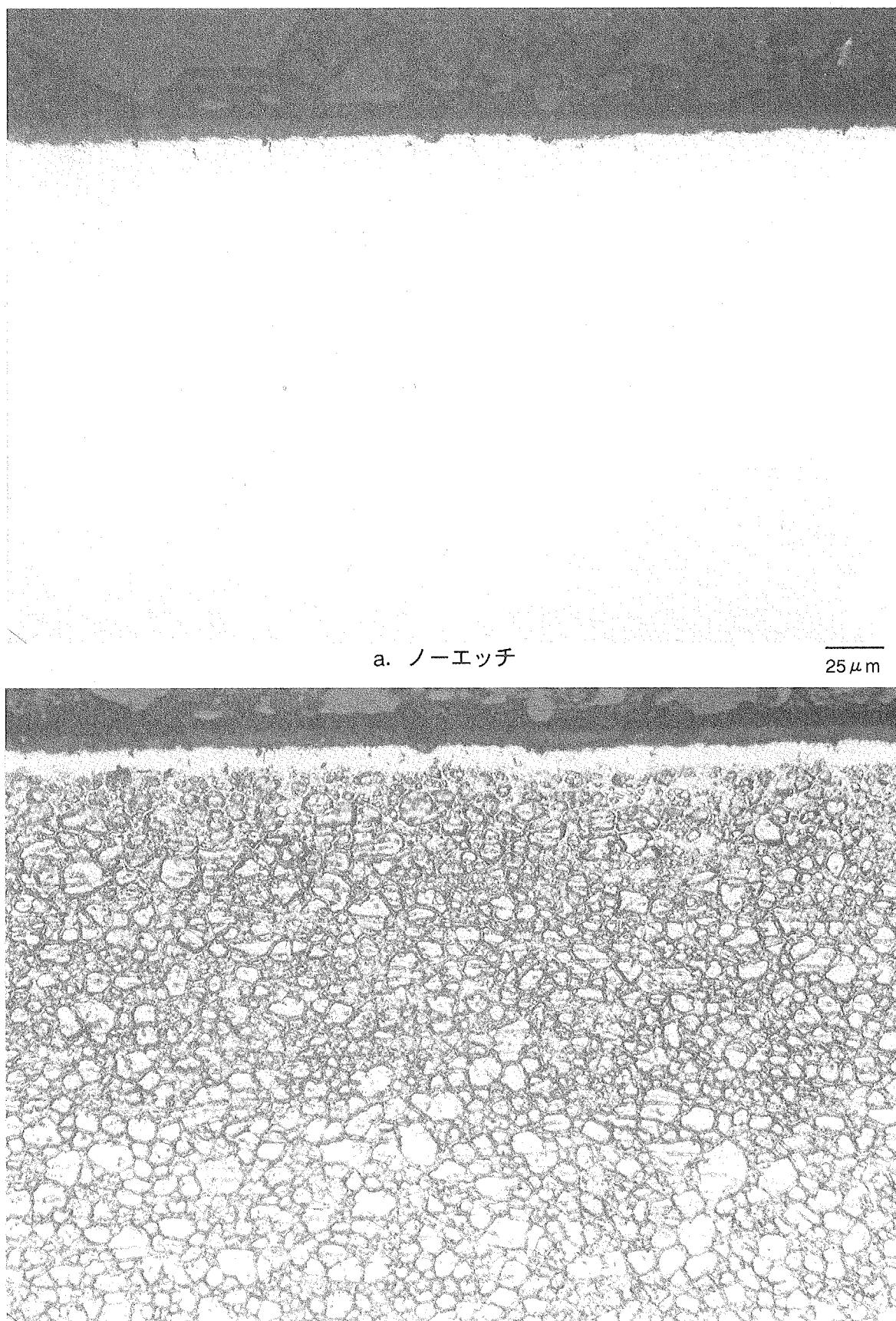
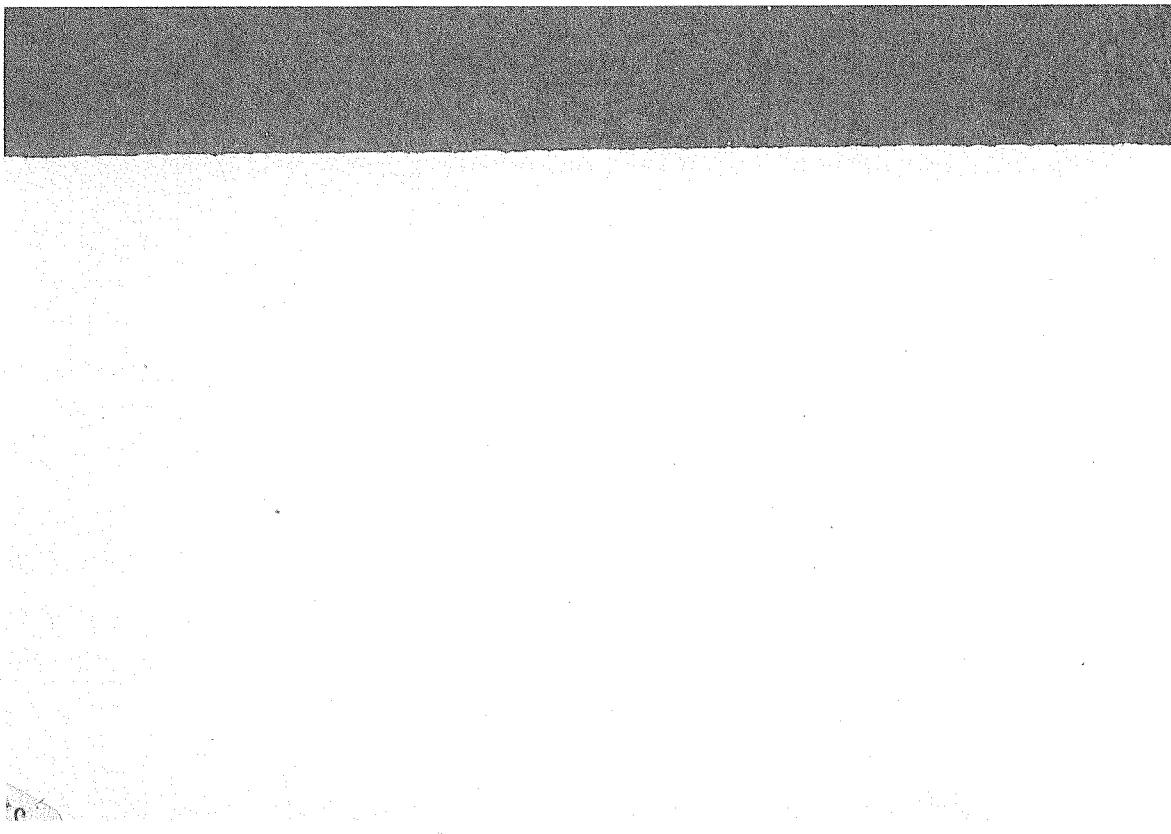


写真 26 Li_2CO_3 試験 インコロイ 825 (Y31) の断面拡大



a. ノーエッチ

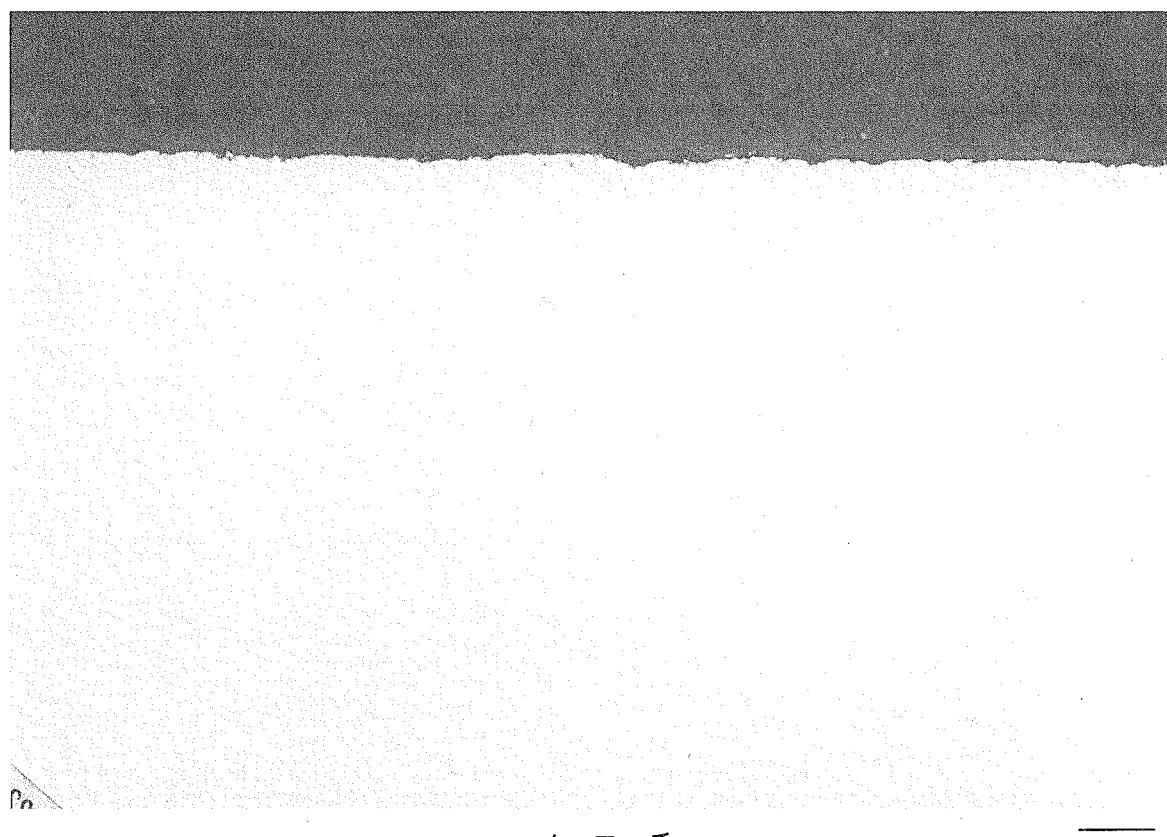
100 μm



b. エッチング

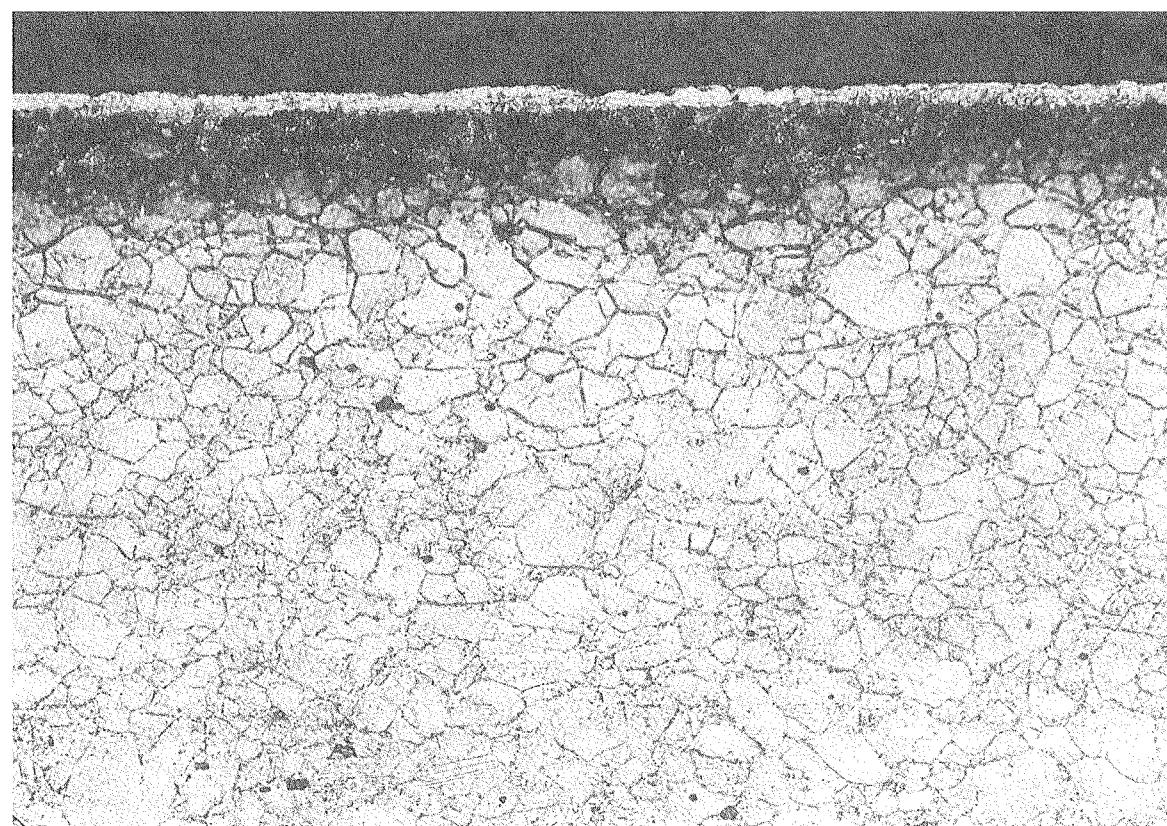
100 μm

写真 27 Li_2CO_3 試験 インコネル 625 (L31) の断面



a. ノーエッチ

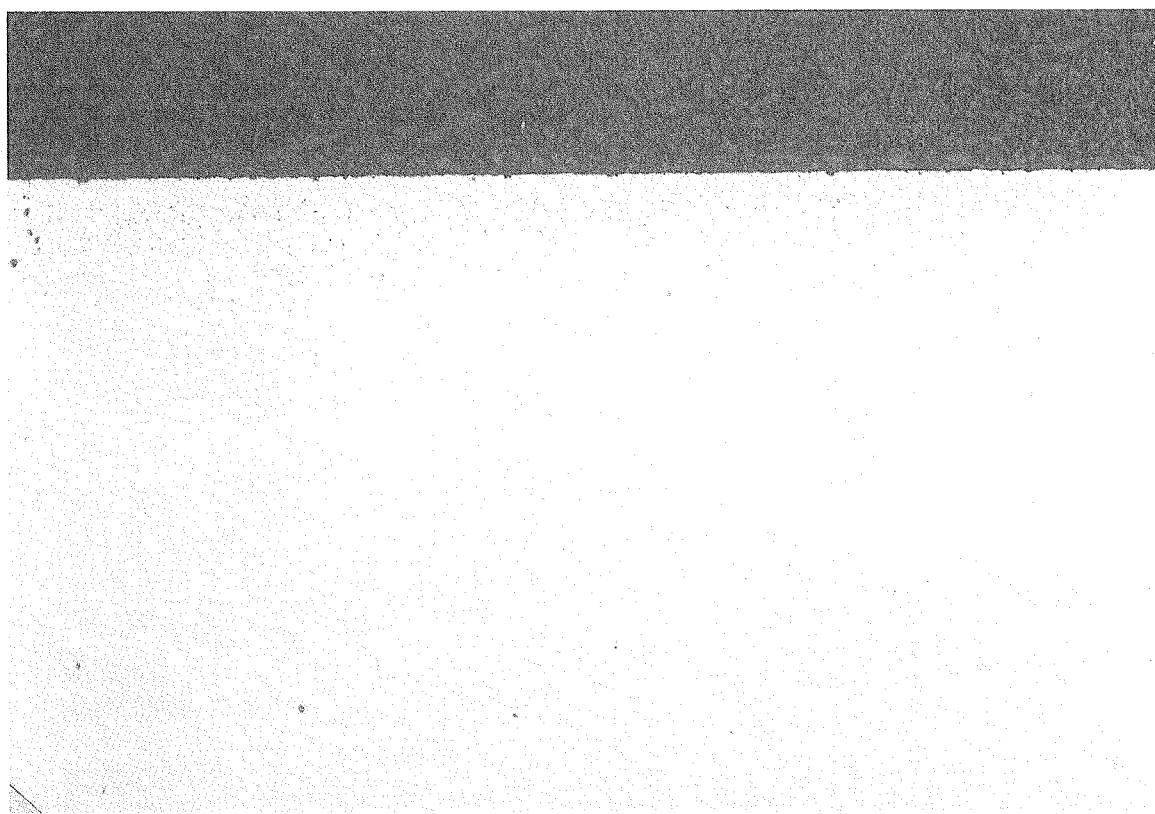
25 μm



b. エッティング

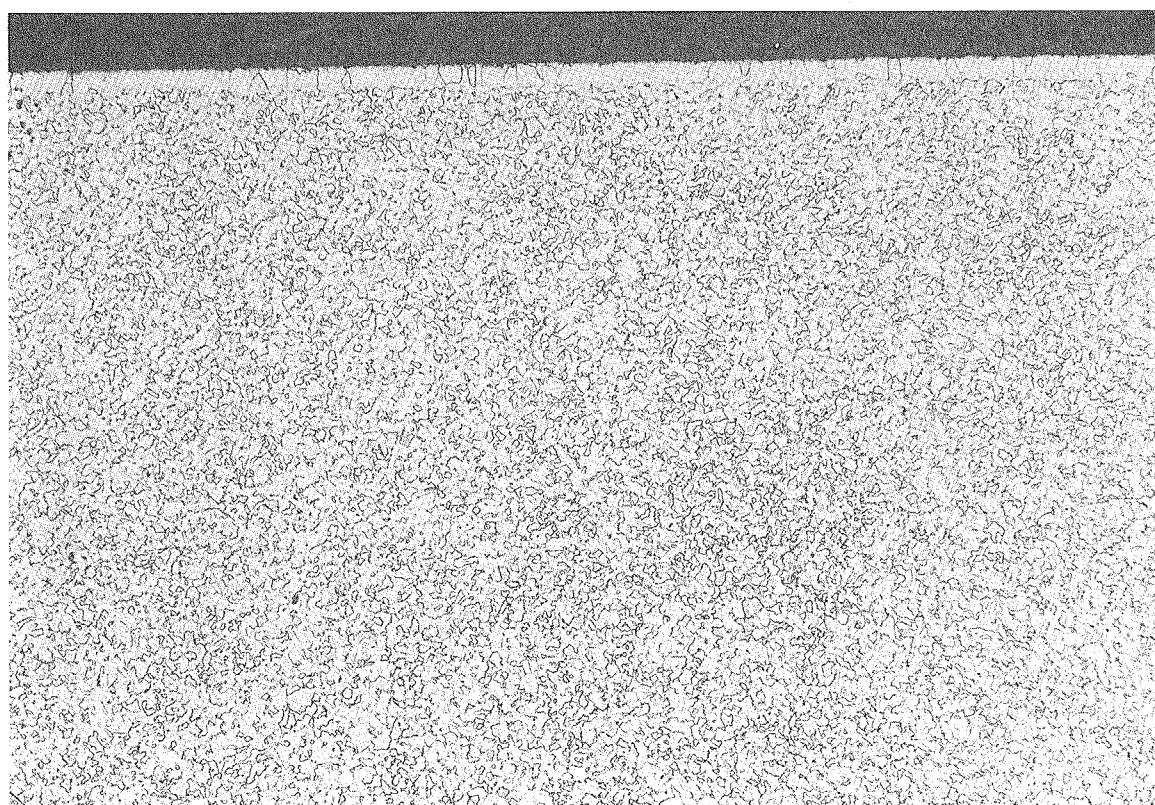
25 μm

写真 28 Li_2CO_3 試験 インコネル 625 (L31) の断面拡大



a. ノーエッチ

100 μm



b. エッティング

100 μm

写真 29 NaCl 試験 炭素鋼 SCMV4 (C41) の断面



a. ノーエッチ

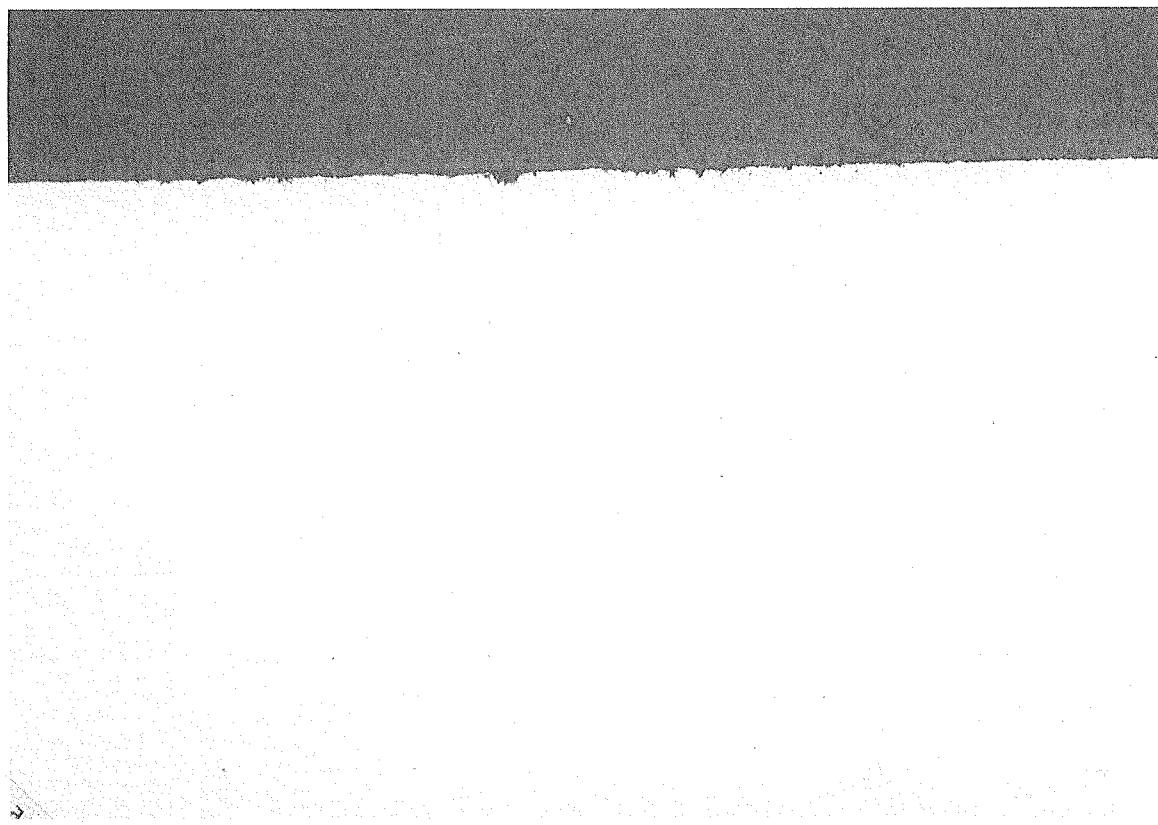
25 μm



b. エッティング

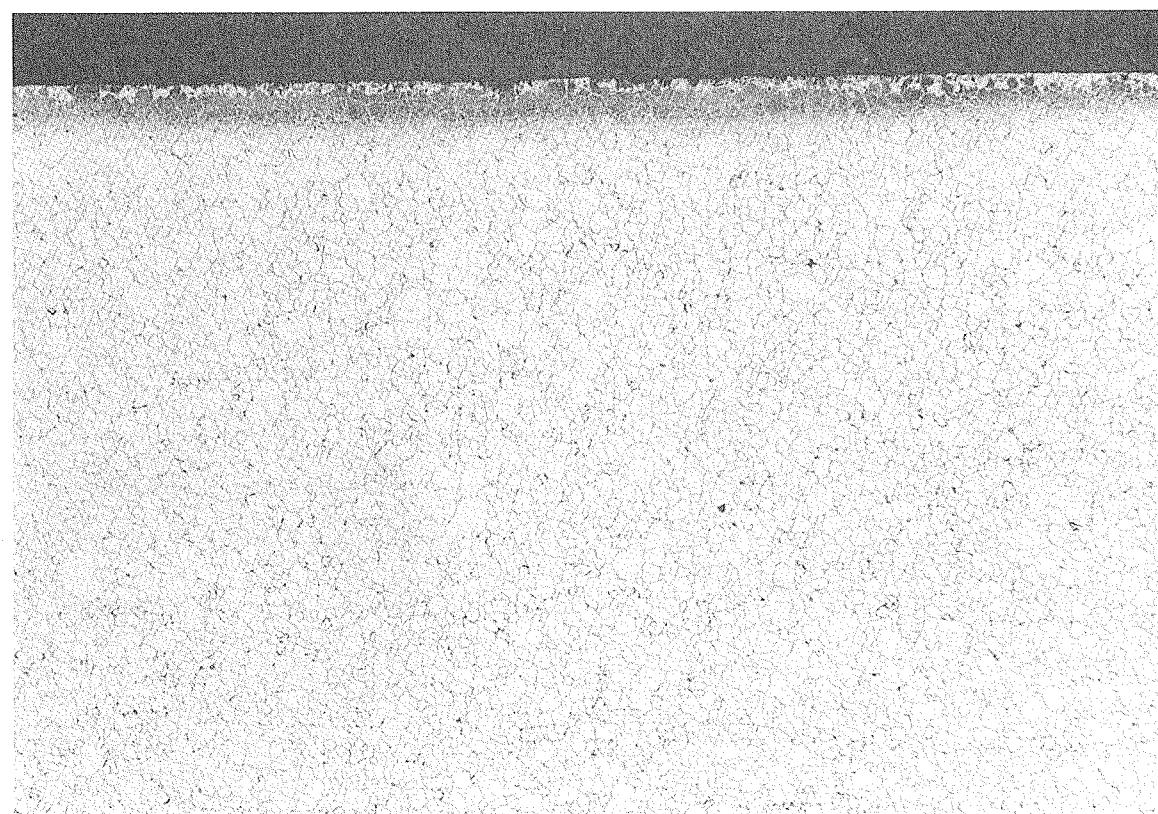
25 μm

写真 30 NaCl 試験 炭素鋼 SCMV4 (C41) の断面拡大



a. ノーエッチ

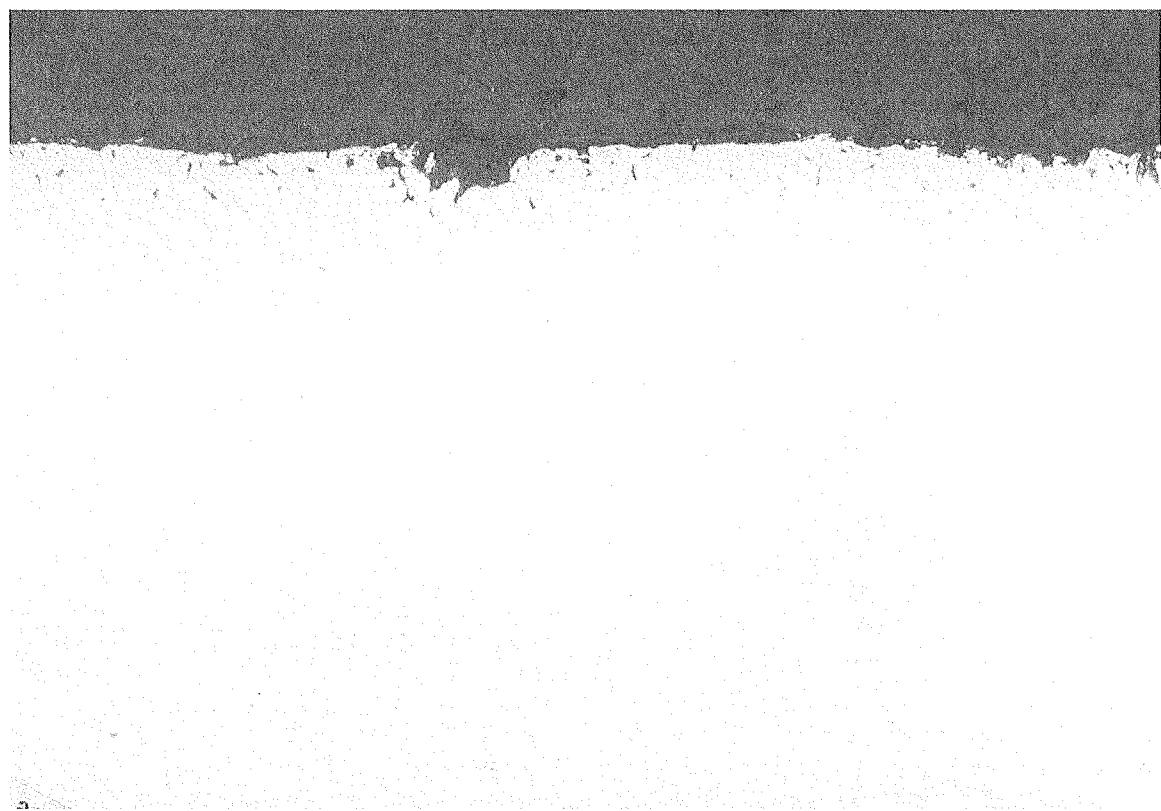
100 μm



b. エッティング

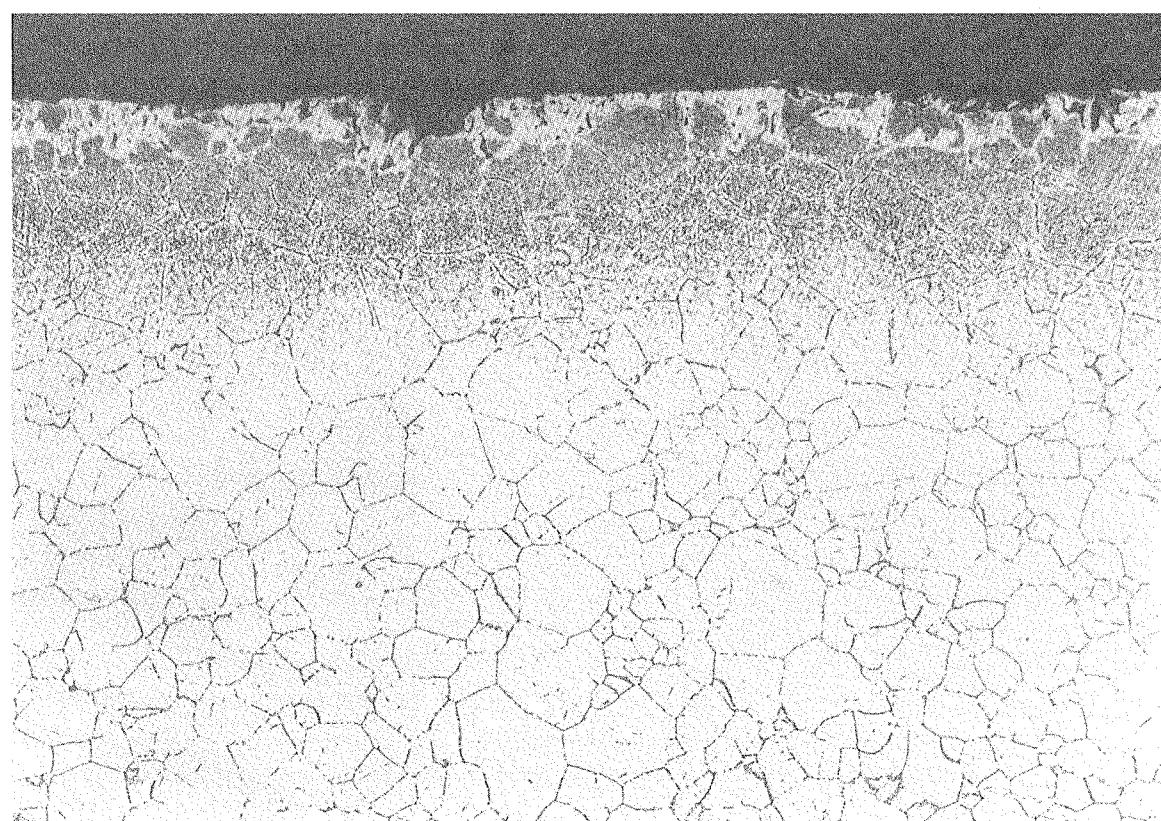
100 μm

写真 31 NaCl 試験 SUS316 (S41) の断面



a. ノーエッチ

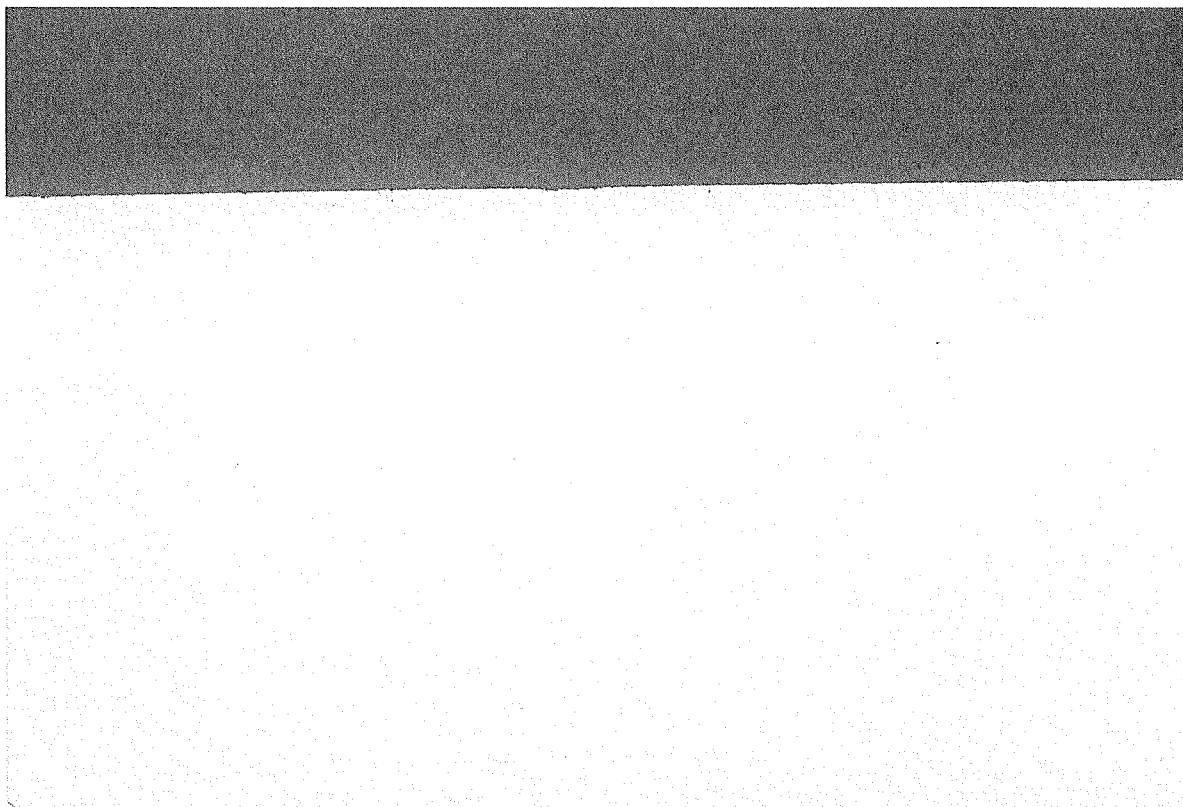
— 25 μm —



b. エッティング

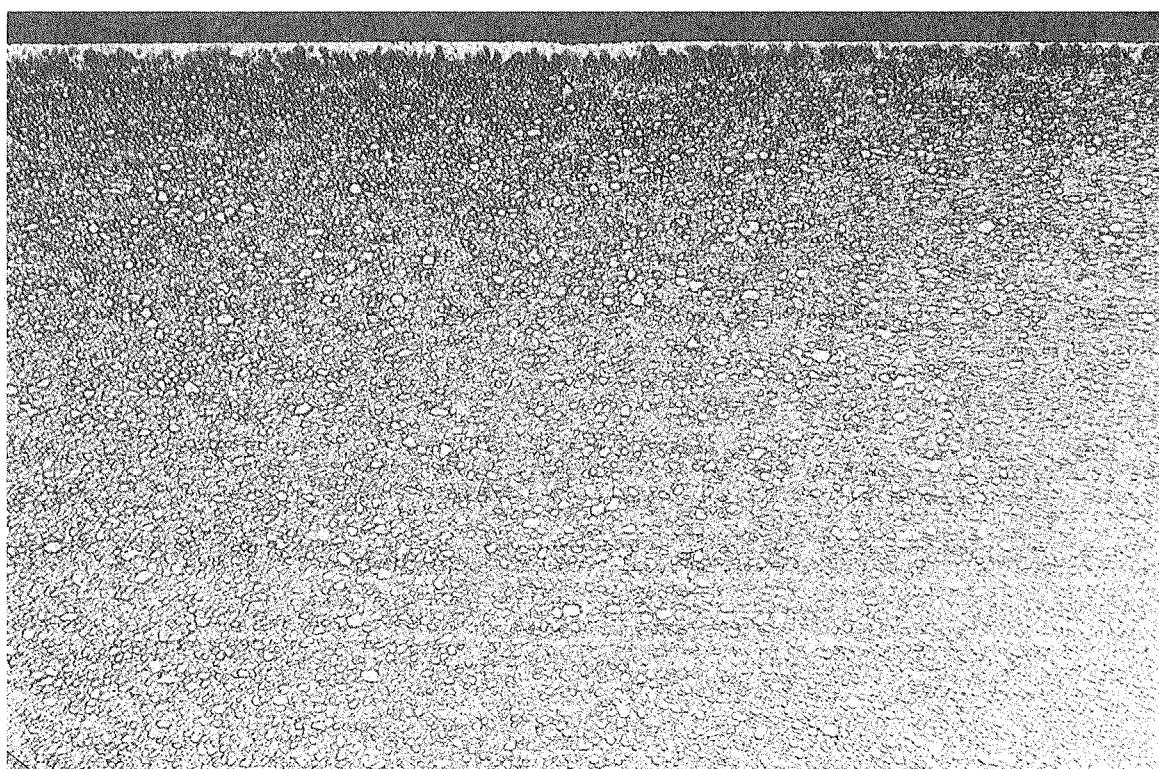
— 25 μm —

写真 32 NaCl 試験 SUS316 (S41) の断面拡大



a. ノーエッチ

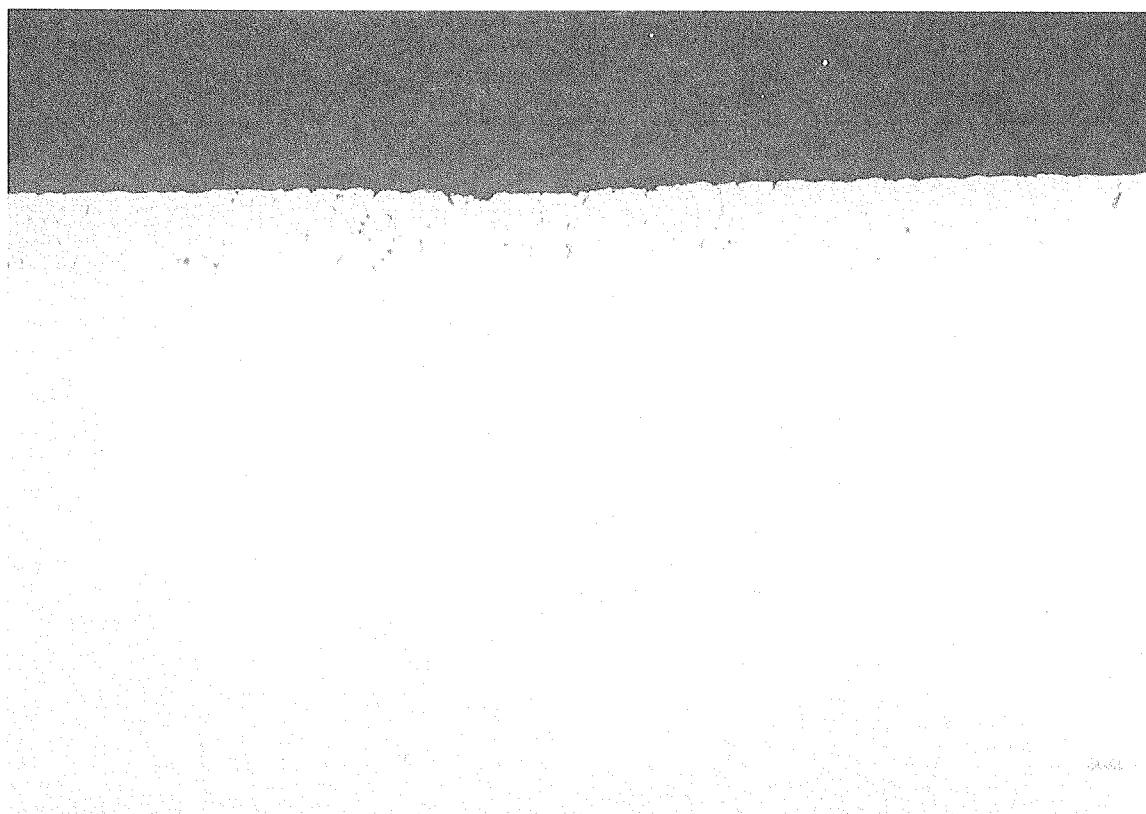
100 μm



b. エッティング

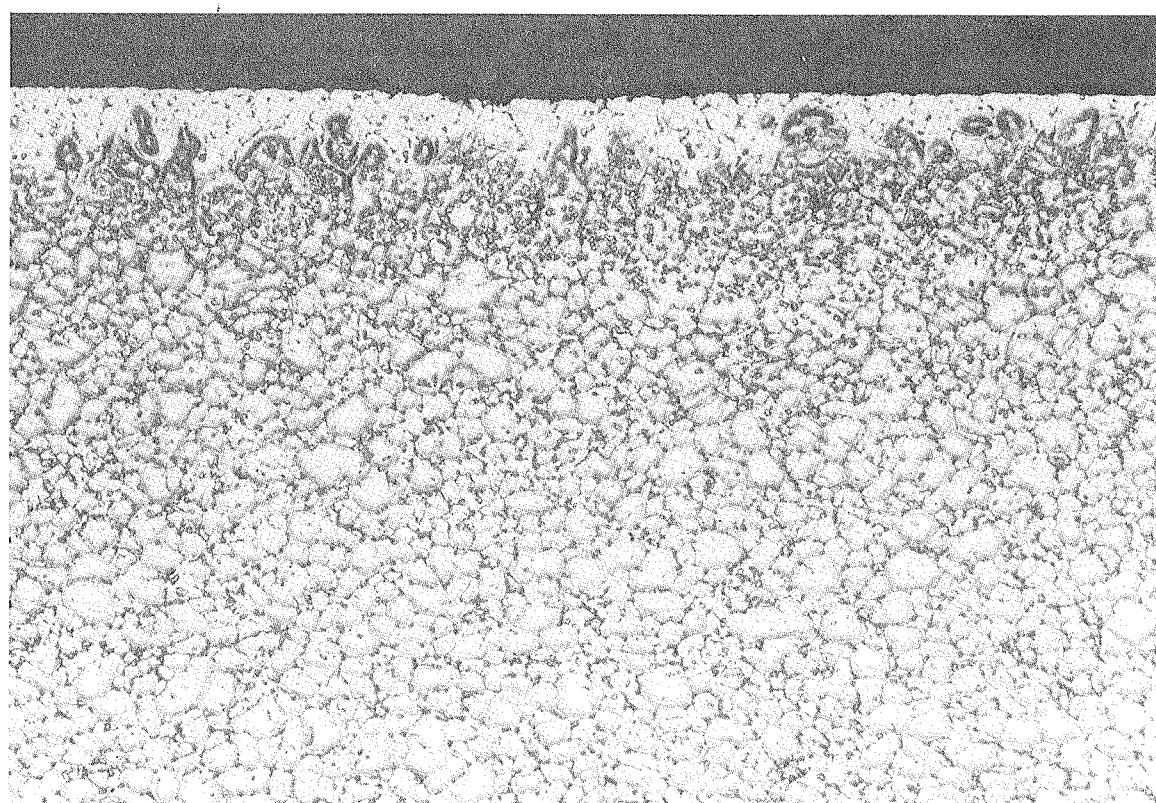
100 μm

写真 33 NaCl 試験 インコロイ 825 (Y41) の断面



a. ノーエッチ

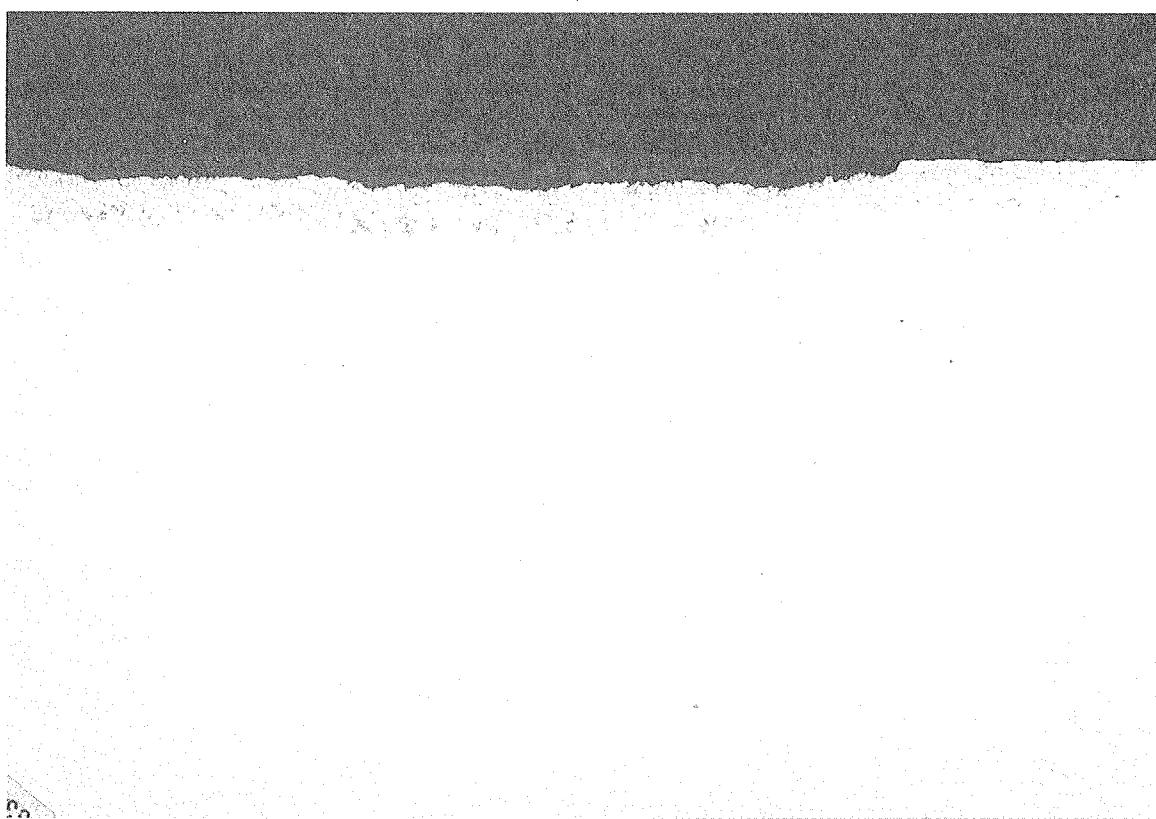
25 μm



b. エッティング

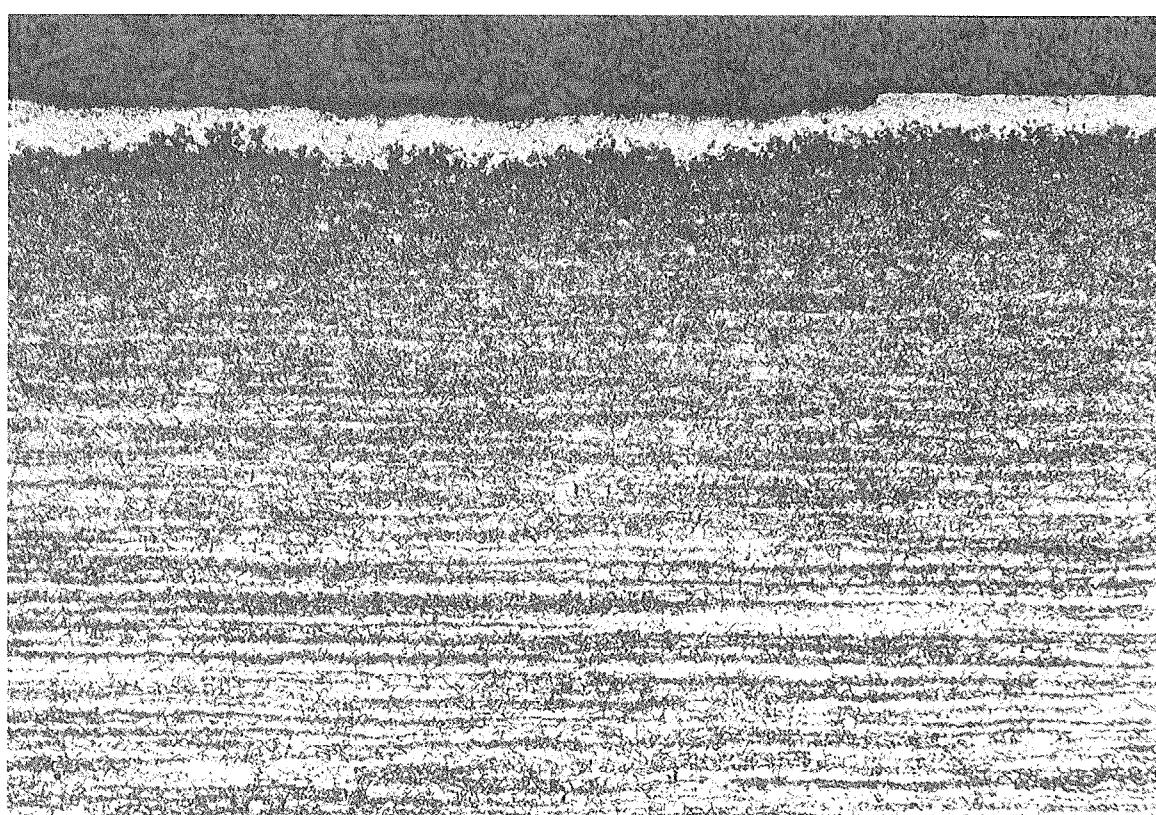
25 μm

写真 34 NaCl 試験 インコロイ 825 (Y41) の断面拡大



a. ノーエッチ

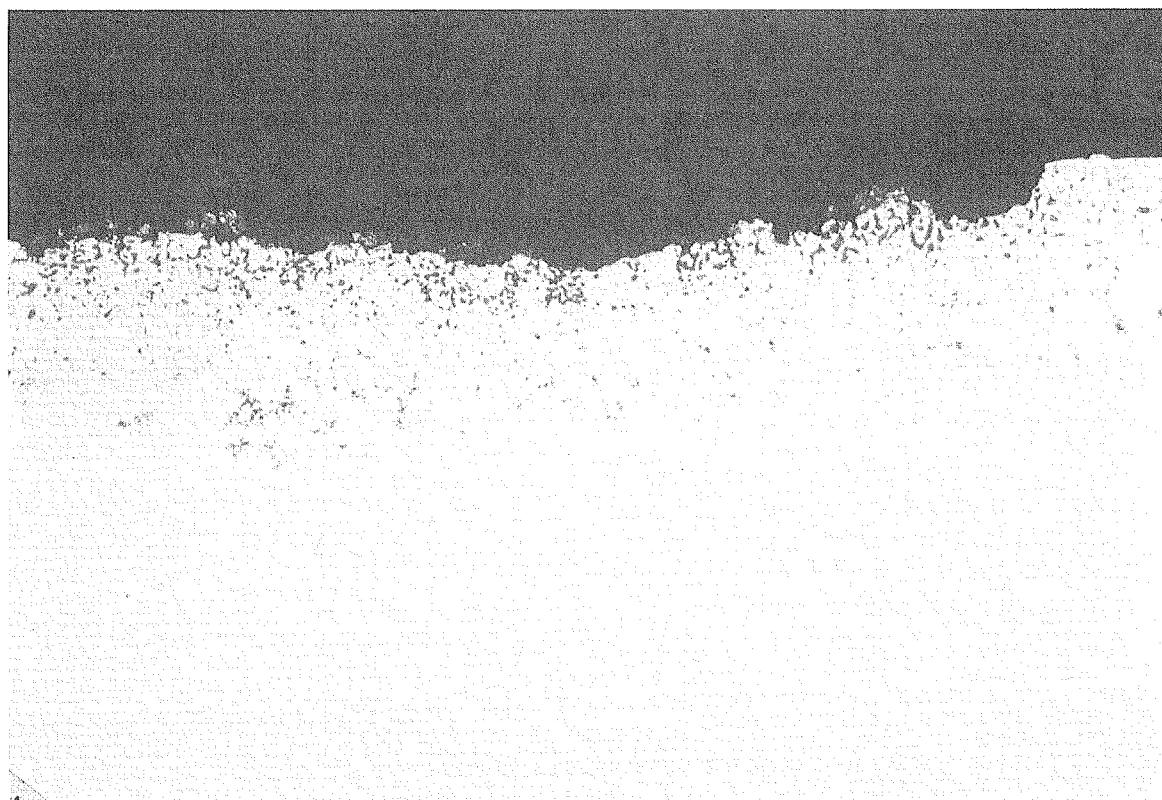
100 μ m



b. エッティング

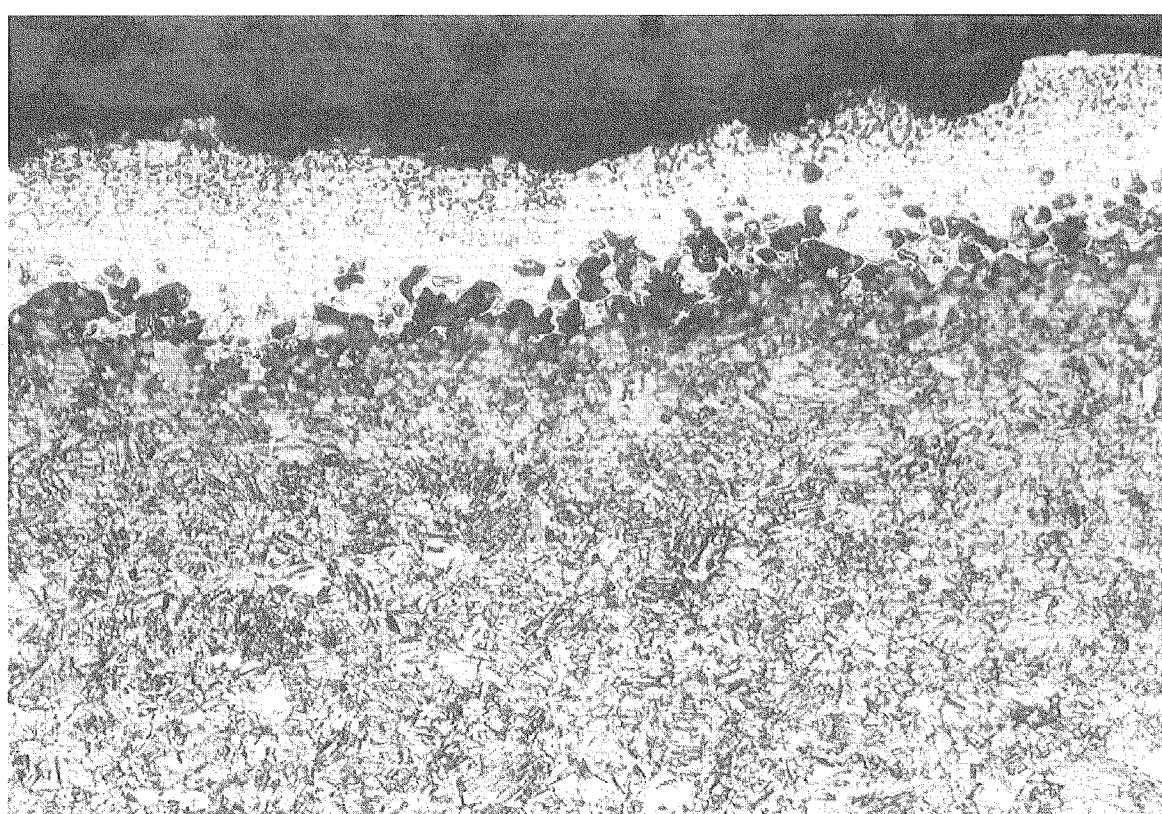
100 μ m

写真 35 NaCl 試験 インコネル 625 (L41) の断面



a. ノーエッチ

25 μm



b. エッティング

25 μm

写真 36 NaCl 試験 インコネル 625 (L41) の断面拡大

5. 腐食速度に対する考察

JIS B 8243 の解説で指定されている圧力容器に対する標準的な腐食しろの決め方を Table 5.1 に示す。

Table 5.1 腐食しろの基準

項目 グレード	1	2	3	4
腐れの度合	侵食されない	侵食はわずかである	侵食される	かなり侵食される
腐れの速さ	<0.05mm/y	0.05~0.13mm/y	0.13~0.25mm/y	>0.25mm/y
腐れ代	0	1mm 以上	2mm 以上	3mm 以上

今回の調査で得た腐食速度 (n=4 平均値) をもとに、各溶融塩試験と試験鋼種について、Table 5.1 のグレードで分類した結果を Table 5.2 に示す。

Table 5.2 Table 5.1 のグレードによる分類結果

溶融塩 鋼種	炭素鋼 SCMV4	SUS316	インコロイ 825	インコネル 625
CaCl ₂ + NaCl	4	2	2	2
LiCl	4	2	2	2
Li ₂ CO ₃	4	4	4	4
NaCl	3	3	4	4

Table 5.2 の結果は、断面観察結果と定性的に良く一致している。

炭素鋼は写真 6,14,22 から判るように CaCl₂ + NaCl, LiCl, Li₂CO₃ の試験結果から、これらの溶融塩に腐食されやすいことが示されている。また、NaCl に対しては比較的腐食耐性が大きいことが判る。

Table 5.2 の結果は LiCl に対しても炭素鋼以外は腐食耐性が大きいことを示している。しかし、LiCl では試験後によるつぼ内の溶融塩がかなり減少していた (Y21 の場合) ことを併せて考えると、さらに詳細な検討が必要であると考えられる。

Table 5.2 から Li₂CO₃ の場合には試験に用いたすべての金属がかなり浸食されることが示されている。写真 22,24,26 (それぞれ炭素鋼, SUS316, インコロイ 825) から表面の凹凸は比較的大きいことが示され、腐蝕量が多いことがわかる。写真 28 では凹凸は大きくはないが、表面被覆層内部にも組織の変化が生じていることが示されており、Table 5.2 と併せて腐

食が進行していることがわかる。

NaCl に関しては写真 30,32,34,36 を比較すると、写真 36（インコネル 625）が表面の凹凸が著しく、その他の金属の表面は、比較的凹凸は小さいのがわかる。文献(3)には、炭素鋼に対しては NaCl が腐食を促進することが報告されている。本試験では、炭素鋼及び SUS316 の NaCl に対する腐食性は、インコロイ 825 やインコネル 625 と比較して低いことが示されており、NaCl の場合に炭素鋼が使用できるかどうかを詳細に検討する必要があると思われる。

材料と溶融塩との共存性は、対象とする機器、装置構成材料で許容される腐食速度の値によって決められる。許容腐食速度が 0.13mm/y 以下の場合、SUS316、インコロイ 825、インコネル 625 は、 $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ および LiCl との共存性があるといえる。また、許容腐食速度が 0.25mm/y 以下の場合、上記のほか、炭素鋼および SUS316 は、NaCl との共存性があるといえる。しかし、ここで扱っている腐食速度は、あくまでも全面腐食としての値であり、局部腐食による侵食箇所の減肉厚さ、最大腐食深さ等から腐食速度を算出し、検討することが必要と思われる。

溶融塩中における金属の腐食は水溶液の場合と同様に、金属のアノード溶解と酸化体のカソード還元の重ね合わせとして理解されている⁽⁴⁾。しかし、実際の腐食は高温装置の部位で温度差が大きいので、想定外の速度で進行することがあることが指摘されている⁽¹⁾。したがって、材料の詳細な共存性を求める場合には、本試験で得られたデータを参考として、実際の温度条件を持つ試験を考える必要があると考えられる。

6. まとめ

溶融塩 $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$, LiCl , Li_2CO_3 , NaCl と炭素鋼 SCMV4, SUS316, インコロイ 825 及びインコネル 625 の共存性試験を行い、以下の結論を得た。

- (1) 炭素鋼 SCMV4 の $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$, 及び LiCl に対する腐食速度は、それぞれ 0.84mm/y 及び 0.67mm/y であり、かなり浸食される。しかし、 NaCl に対する腐食速度は 0.24mm/y であり、比較的腐食されにくい。
- (2) SUS316, インコロイ 825 及びインコネル 625 の $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$, 及び LiCl に対する腐食速度はそれぞれ、 0.14mm/y 以下, 0.11mm/y 以下であり、腐食に対する耐性が高い。一方、 Li_2CO_3 及び NaCl に対する腐食速度はそれぞれ、 0.65mm/y 以下, 1.4mm/y 以下と大きくかなり浸食される。SUS316 に関しては NaCl に対する腐食速度は 0.20mm/y であり比較的小さい。
- (3) これらから、溶融塩 $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$, LiCl に対しては SUS316, インコロイ 825, インコネル 625 が腐食耐性が高く、 NaCl に対しては、SUS316 が腐食耐性が比較的高い。一方、塩 Li_2CO_3 に対しては試験を行った金属はかなり浸食されることが示された。
- (4) これらの結果は全面腐食に対する結果であり、実際には機器の運転温度範囲、雰囲気気体の種類等に腐食速度は依存すると考えられるため、実際の使用に当たっては、運転条件における試験が必要になると思われる。

謝辞

本研究の遂行に当たり、試験方法、試験結果に関して討論いただいた日本原子力研究所、エネルギーシステム研究部、耐食性材料研究グループ、二川正敏主任研究員に感謝いたします。

参考文献

- (1) “水酸化ナトリウム系溶融塩を用いた潜熱蓄熱－小型蓄熱器を用いた実証試験－”、阿部宜之、高橋義夫等、化学工学論文集、18, pp.37-43(1992))
- (2) “水酸化ナトリウム系溶融塩を用いた潜熱蓄熱－溶融塩の共存性の研究－”，阿部宜之、高橋義夫等、化学工学論文集、15, pp.977-984(1989)
- (3) “広域エネルギー貯蔵システム技術に関する研究会” 報告書、機械学会動力エネルギー部門 (1998)
- (4) “溶融塩・熱技術の基礎”，溶融塩・熱技術研究会、アグネ技術センター (1993)

国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
力	ニュートン	N	m·kg/s ²
圧力、応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー、仕事、熱量	ジュール	J	N·m
工率、放射束	ワット	W	J/s
電気量、電荷	クーロン	C	A·s
電位、電圧、起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラード	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束度	ルーメン	lm	cd·sr
照度	ルクス	lx	lm/m ²
放射能	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量等量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	°, ', "
リットル	l, L
トントン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

1 eV=1.60218×10⁻¹⁹J

1 u=1.66054×10⁻²⁷kg

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 ⁸	エクサ	E
10 ¹⁵	ペタ	P
10 ¹²	テラ	T
10 ⁹	ギガ	G
10 ⁶	メガ	M
10 ³	キロ	k
10 ²	ヘクト	h
10 ¹	デカ	da
10 ⁻¹	デシ	d
10 ⁻²	センチ	c
10 ⁻³	ミリ	m
10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ⁻¹⁸	アト	a

(注)

- 表1～5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里、ノット、アール、ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- E C閣僚理事会指令ではbar, barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換 算 表

力	N(=10 ⁵ dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
9.80665	1	2.20462	
4.44822	0.453592	1	

粘度 1 Pa·s(N·s/m²)=10 P(ボアズ)(g/(cm·s))

動粘度 1 m²/s=10⁴St(ストークス)(cm²/s)

圧力	MPa(=10bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
力	1	10.1972	9.86923	7.50062×10 ³	145.038
	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322×10 ⁻⁴	1.35951×10 ⁻³	1.31579×10 ⁻³	1	1.93368×10 ⁻²
	6.89476×10 ⁻³	7.03070×10 ⁻²	6.80460×10 ⁻²	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J(=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft·lbf	eV	1 cal= 4.18605J (計量法) = 4.184J (熱化学) = 4.1855J (15°C) = 4.1868J (国際蒸気表) 仕事率 1 PS(仏馬力) = 75 kgf·m/s = 735.499W
	1	0.101972	2.77778×10 ⁻⁷	0.238889	9.47813×10 ⁻⁴	0.737562	6.24150×10 ¹⁸	
9.80665	1	2.72407×10 ⁻⁶	2.34270	9.29487×10 ⁻³	7.23301	6.12082×10 ¹⁹		
3.6×10 ⁶	3.67098×10 ⁵	1	8.59999×10 ⁵	3412.13	2.65522×10 ⁶	2.24694×10 ²⁵		
4.18605	0.426858	1.16279×10 ⁻⁶	1	3.96759×10 ⁻³	3.08747	2.61272×10 ¹⁹		
1055.06	107.586	2.93072×10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515×10 ²¹		
1.35582	0.138255	3.76616×10 ⁻⁷	0.323890	1.28506×10 ⁻³	1	8.46233×10 ¹⁸		
1.60218×10 ⁻¹⁹	1.63377×10 ⁻²⁰	4.45050×10 ⁻²⁶	3.82743×10 ⁻²⁰	1.51857×10 ⁻²²	1.18171×10 ⁻¹⁹	1		

放射能	Bq	Ci	
	Gy	rad	
1	2.70270×10 ⁻¹¹	100	
3.7×10 ¹⁰	1	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58×10 ⁻⁴	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

(86年12月26日現在)

溶融塩と金属材料の共存性試験

R100
古紙配合率100%
白度70%再生紙を使用しています