

水素社会実現を加速する高温液体金属循環型水素製造システムに関する研究

東京科学大学総合研究院ゼロカーボンエネルギー研究所 准教授 近藤 正聡

1. 緒言

カーボンニュートラル社会を実現し、地球温暖化を防止する事が世界的な目標である。水素を輸送分野や発電、脱炭素化などへ積極的に使用するため、水素の需要が劇的に増加する事が想定される。CO₂を排出しないプロセスで製造したグリーン水素を大量に供給する事が重要な課題であるが、日本国内の2030年の水素導入量の目標が300万tであるのに対して、グリーン水素供給量の目標は約40万tと少ない。水素社会を実現するためには、グリーン水素の供給量を増やす事に繋がる革新的なコア技術の開発や新しいサプライチェーンの構築が不可欠である。

研究者らは、再生可能エネルギーである太陽熱エネルギープラントを応用し、その冷媒である液体金属流体を1173 K程度の高温状態まで加熱することで、その到達温度域における化学反応を介してグリーン水素を製造する高温液体金属循環型水素製造システムの検討を実施してきた。図1にその概要図を示す。系内を循環する液体金属を加熱するのに太陽熱を直接利用することで太陽光発電(約15%)の3倍以上の優れたエネルギー変換効率(約50%)を理論上達成しうるシステムであり、高効率なPower to Gas (P2G)技術であると言える。太陽熱を電気に変換する事なく加熱に直接利用するため、蓄電池やパワーコンディショナーを省くシンプルな構造である事も特徴である。このシステムは二酸化炭素を排出せず、環境負荷も極めて小さい。

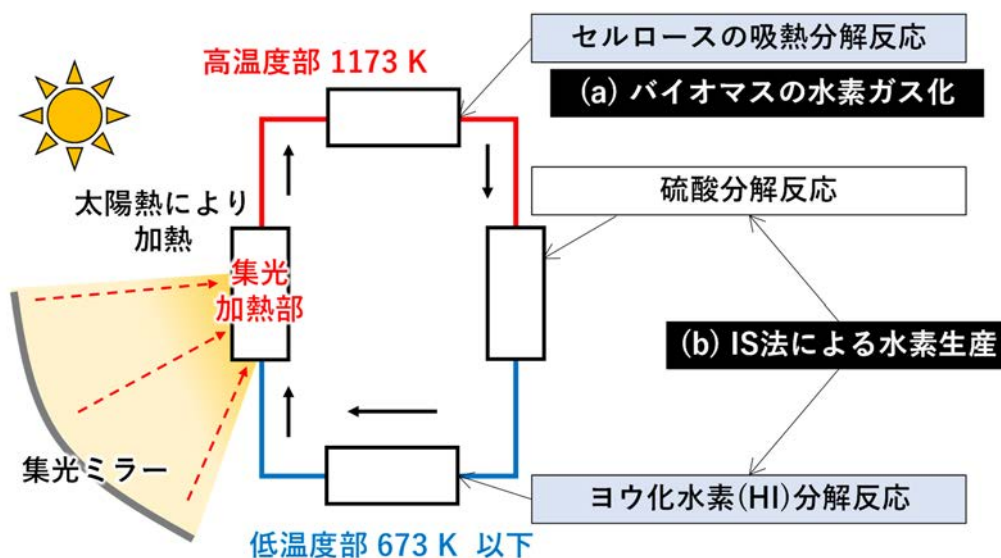


図1 高温液体金属循環型水素製造システム

このシステムの冷媒は、伝熱特性に優れ、化学的に不活性な液体鉛ビスマス合金 (PbBi: Pb44.5-Bi55.5(重量比)、融点 125℃、沸点 1670℃) である。高温域における水素の製造方法として、Iodine-Sulfur (IS) 法もしくはバイオマスセルロース分解法を用いる。IS 法のヨウ化水素分解反応(400℃)や硫酸分解反応(1173 K)、バイオマスセルロースの分解反応(1173 K)は吸熱反応である。こうした化学反応に熱を効率的に伝えるという観点では、水素製造に必要な化学反応を、熱源である高温の液体金属流体近傍で生じさせる事が望ましい。

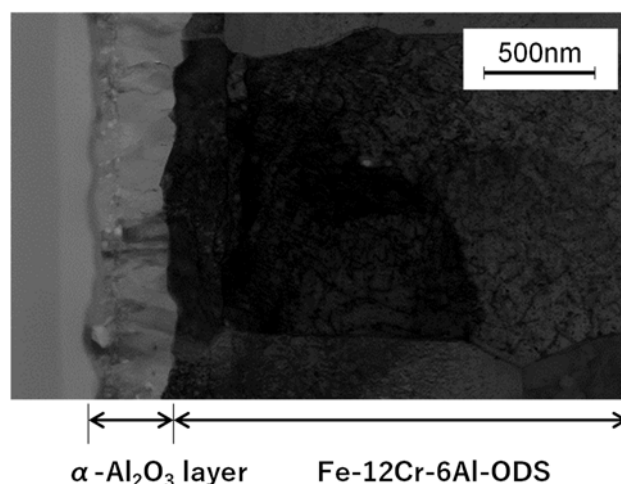


図2 ODS-FeCrAl 合金が形成する
保護性酸化被膜

極めて高温の液体金属循環系の候補構造材料として、高温強度に優れる酸化物分散強化型 (Oxide Dispersion Strengthened: ODS) FeCrAl 合金が期待できる。研究者らの既往研究において、核融合炉の冷媒である液体 LiPb 合金中において、エネルギープラントの候補構造材料として実績のある 316L オーステナイト鋼は大きく腐食するものの、ODS-FeCrAl 合金は優れた耐食性を示すことがわかった [1]。FeCrAl 合金が液体金属環境下において In-situ で形成する Al-rich 酸化被膜や予備酸化処理により形成する α - Al_2O_3 酸化被膜(図 2)は、流動する液体金属環境下において材料共存性を劇的に改善することを報告している [1,2]。しかし、液体 PbBi は、腐食性の強い Bi の成分を多く含むため、液体 LiPb に比べて腐食性が強いと想定される。1173 K という極めて高温条件と、液体重金属の流れが重畳することにより、腐食した材料組織表層が流れにより破壊されて激しいコロージョン・エロージョンが発生する可能性もある [3]。これまで、1173 K という極めて高い温度条件の液体 PbBi を用いた流動場腐食試験は殆ど実施されておらず、データも乏しい。また、高温域において製造した水素が構造材料を透過して移行する事も想定される。このシステムの成立性を左右する課題は、以下の二つである。

- ① 高温の液体金属と構造材料の化学的共存性
- ② 水素移行制御技術の開発

また、ODS-FeCrAl 合金が形成する保護性被膜は水素透過を抑制する機能も発揮すると期待できるが、高温時のデータは殆ど得られていない。

本研究の目的は、①高温条件における液体金属と FeCrAl 合金の化学的共存性と、②

FeCrAl 合金が形成する Al-rich 酸化被膜による抑制効果を明らかにする事である。

2. 1173 K の液体 PbBi 攪拌流動場における腐食試験

2・1 攪拌流動実験装置

図 3 に本研究で使用した攪拌流動場実験装置の概観および模式図を示す。試験装置は電気炉、加熱ベッセル、攪拌装置、試験部で構成されている。電気炉は Kanthal 社のヒーター線（A-1 抵抗発熱合金（FeCrAl 合金））を利用し、ベッセル下部に設置した熱電対（HOSKINS2300）を使用して PID 制御で温度管理した。HOSKINS2300 熱電対は、K 型高温用シース熱電対である。高温領域（1260 °C（2300 °F））においてシース材表面に強固な酸化被膜を形成し、シースやエレメントの劣化を抑制することから安定した温度計測ができる。また、ヒーター周囲は断熱材で覆った。ベッセルはフランジ部に銅製のガスケット（ICF-114G）を使用することで密閉し、アルゴン（Ar>99.99%）ガスをカバーガスとして充填した。

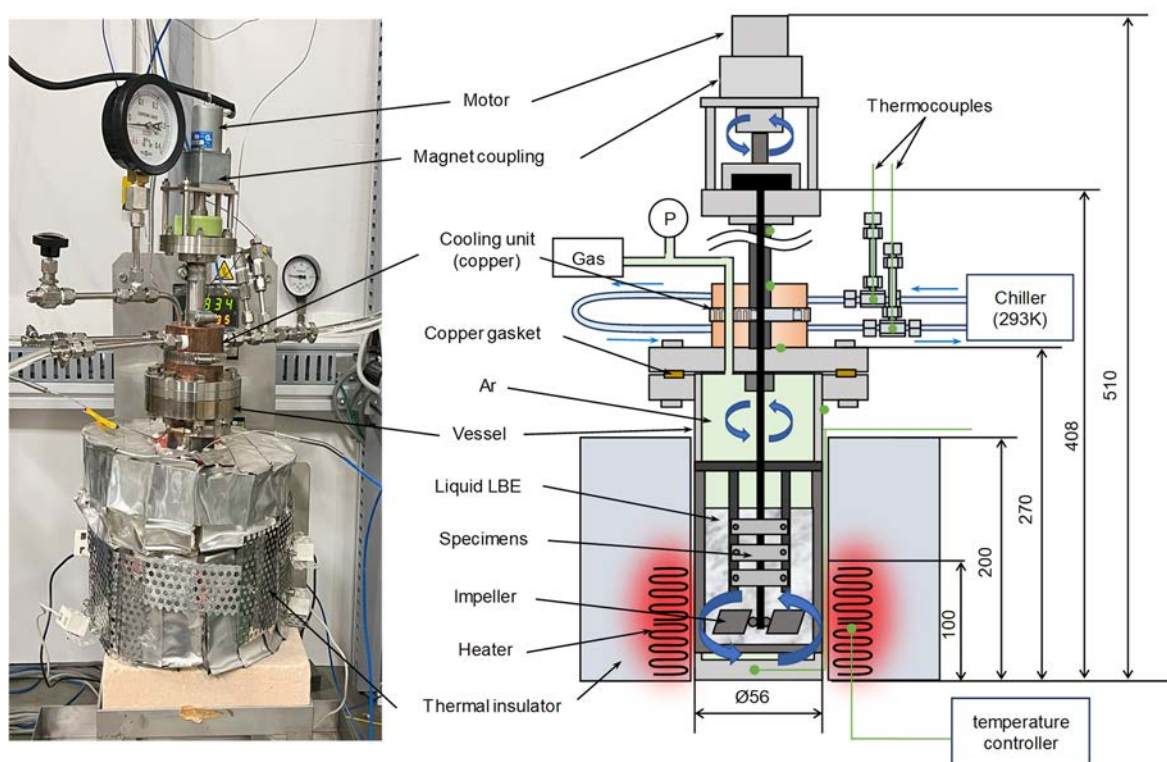


図 3 1173 K で運転した液体 PbBi 攪拌流動場腐食試験装置

攪拌流動場腐食試験装置は上部のモーターがマグネットカップリングを介して攪拌軸と非接触で接続されている。既設の攪拌流動場腐食試験装置は、最高運転温度が 773 K であり、本研究の条件である 1173 K で使用した場合、モーターやマグネットカップリングの温度が上昇して、最高許容温度の 353 K 以上に達し、破損する可能性があった。そこで、

フランジ軸周りに水冷チラーと接続された銅製の冷却ユニットを設置し、集中的に冷却しながら腐食試験を実施した。計測用熱電対を装置の攪拌軸周辺に複数設置し温度を監視し続けた。冷却ユニットは、297 K の冷却水が 12 L/min で循環し、モーターやマグネットカップリングの温度上昇を抑制した。これにより、液体 PbBi の温度を 1173 K に維持しつつも、フランジ軸周りは冷却水の温度の 297 K 程度で維持できたため、1173 K の攪拌流動場腐食試験を 250 時間連続で実施することに世界で初めて成功した。

攪拌軸はマグネットカップリングを介してモーターにより 100 rpm で時計回りに回転させ、先端のインペラによって試験片周囲に旋回流を誘起した。旋回流速はインペラ直上領域 ($0 \leq r < 11 \text{ mm}$) では半径に比例して増加するが、インペラ外側領域 ($11 < r \leq 25 \text{ mm}$) では反比例して減少することが分かっている (図 4)。以上より、試験片 ($r = 12 \text{ mm}$) には 0.1 m/s 以下の流速の旋回流が発生したと想定される。

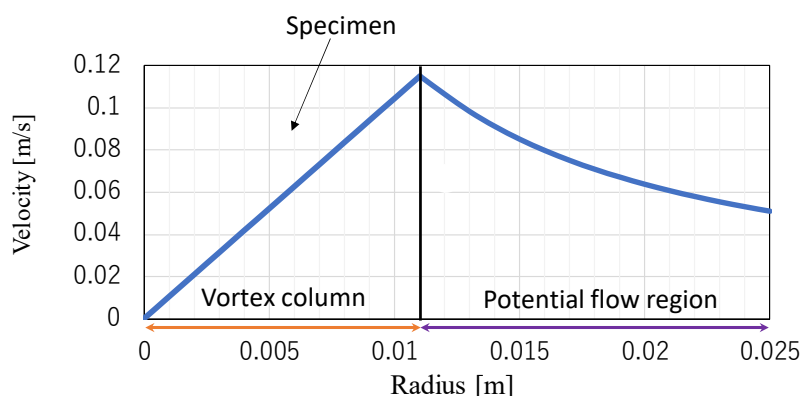


図 4 短冊状試験片周辺の液体 PbBi 旋回流の流速分布

2・2 液体 PbBi 攪拌流動場腐食試験の条件

表 1 に試験条件を示す。まず、試験(A)では、従来通り 316L 製の試験部(試験片ホルダーならびにインペラ)を使用して実施した結果、250 時間(約 11 日間)連続の腐食試験により、試験部自体が腐食し一部破損してしまった。そこで、試験(B)では、液体金属に対して強い耐性を示すモリブデン(Mo 製)の試験部を改めて用意して実施した。それにより試験部が破損することなく、250 時間(約 11 日間)連続の腐食試験を実施する事に成功した。尚、Mo は液体金属に対して強い耐性を示すものの、脆性材料でありプラントの構造材料として不向きであるため、試験対象の材料から除いた。

試験(A)及び試験(B)のいずれにおいても、短冊状試験片の大きさは約 6 mm×17 mm×1 mm である。両側に固定用の 1 mm のキリ穴をあけている。試験片は SiC 湿式研磨紙を用いて試験片の表面を機械的に研磨した。研磨紙は 500 番、1200 番、2000 番、4000 番の順に砥粒を細かくし試験片両面を鏡面状に仕上げた。試験(A)及び試験(B)のいずれにおいても、研磨後、横に隣り合う試験片同士を Mo 製ワイヤーでホルダーに固定した。

表 1 1173 K の PbBi 攪拌流動場における腐食試験の条件

	温度 (K)	液体金 属	試験時 間	試験部	試験 片	試験材料
試験 (A)	1173	PbBi (950 g)	250	316L 製	12 枚	(1) 316L (2) APMT (FeCrAl 合金) (3) APMT (予備酸化) (4) 64Ti (5) 64Ti (予備酸化) (6) Zircalloy-4 (7) Zircalloy-4 (予備酸化) (8) Additive manufacturing (FeCrAl 合金) (9) NF12 (10) NF12 (予備酸化) (11) SP10 (12) SP10 (予備酸化)
試験 (B)	1173	PbBi (950 g)	250	Mo 製	12 枚	(1) 316L (2) 316L (3) APMT (3) APMT (予備酸化) (5) NF12 (6) NF12 (予備酸化) (7) SP10 (8) SP10 (予備酸化) (9) FeCrAl (予備酸化) (10) FeCrAl (予備酸化) (11) FeCrAl (予備酸化) (12) FeCrAl

2・3 試験材料

本研究では、主に ODS-FeCrAl 合金や 316L オーステナイト鋼を試験材料とした。表 2 に本研究で使用した 316L オーステナイト鋼の化学組成を示す。表 3 に ODS-FeCrAl 合金の化学組成を示す。SP10 は軽水炉の燃料被覆管用の事故耐性材料として日本で開発された SP シリーズの 1 つである。高温の蒸気に曝された場合に Al_2O_3 の膜を形成することで優れた酸化耐性を示すという性質を持つ。そして Zr を添加することで高温域での強度をあげ、1673 K 以上の温度における耐酸化性を獲得している。NF12 も同様の性質を持つ ODS-FeCrAl 合金であるが、SP10 の Cr 量が 15 wt% であるのに対して、NF 12 の Cr 量は 12 wt% である。

表 2 316L オーステナイト鋼の化学組成 (wt.%)

	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	Co	C	P	S	Fe
316L	17.25	12.10	2.06	0.71	0.81	0.22	0.013	0.036	0.002	Bal.

表 3 ODS FeCrAl 合金(SP10 と NF12)の化学組成 (wt.%)

	Cr	Al	Ti	Y ₂ O ₃	Ex.O	Others	Fe
SP10	14.76	6.40	0.50	0.47	0.22	Zr: 0.37、 C: 0.029	Bal.
NF12	11.6	6.12	0.49	0.49	0.24	Zr: 0.39、 Y: 0.37、 Ni:0.03、 O: 0.34、 C: 0.025	Bal.

試験(A)では、ODS-FeCrAl 合金や 316L オーステナイト鋼に加え、原子炉において使用実績のある Zr 合金(Zircalloy-4: Zr-1.33Sn-0.21Fe-0.12Cr)や高温下でも安定した強度を示す Ti 合金(64Ti: Ti-6.3Al-4.1V)などを試験対象とした。ODS-FeCrAl 合金や Zr 合金、Ti 合金の約半数は予備酸化処理を施し、表面を酸化被膜で覆った状態で液体 PbBi 流に浸漬した。FeCrAl 合金の場合は、1273 K の大気中における 10 時間の予備酸化処理により 1-2 μm 程度の α-Al₂O₃ 膜を表面に形成させた。Zircalloy-4 の場合は、973 K の大気中における 8 時間の予備酸化処理により 10 μm 程度の厚さの ZrO₂ 膜を表面に形成させた。64Ti の場合は、1273 K の大気中における 10 時間の予備酸化処理により、TiO₂ 膜を表面に形成させた。試験(A)を実施した結果、Zr 合金や Ti 合金が 1173 K の PbBi 攪拌流動場に耐えられないことがわかり、試験(B)ではこれらの材料を除いて実施した。

試験(A)及び(B)いずれの場合も、一部の試験片を除き試験片に付着した PbBi を除去し、腐食試験前後の重量変化を正しく測定するため試験片を洗浄した。試験片洗浄には酢酸混合溶液（酢酸：エタノール：30%過酸化水素水＝1:1:1）を用いた。式（1）と式（2）に洗浄時の化学反応を示す。



洗浄作業は繰り返し行い、試験片の重量変化が洗浄前後で確認できなくなる時点で付着した PbBi が除去されたとして洗浄作業を終了した。洗浄後の試験片は表面や試験片中央付近の表層断面を走査型電子顕微鏡エネルギー分散型 X 線分光法等で分析した。

3. 実験結果および考察

3・1 攪拌流動場試験(A)の結果

図 5 に試験(A)前後の試験ホルダー外観図を示す。まず、下段と中段に設置された Zircalloy 4 と 64Ti の試験片は、予備酸化処理の有無に関わらず全て液体 PbBi 中に溶出した。これらの試験片と 316L 製ホルダーを介して Mo ワイヤーにより固定されていた他の試験片もホルダーから外れ、液体 PbBi 中に落下していた。図 5 の(b)と(c)に示すように、

試験片ホルダーやインペラが部分的に破壊していることがわかった。試験後、洗浄済み 316L 鋼試験片の重量と寸法を測定した。腐食に伴う試験片の質量変化は -10.29 g/m^2 と比較的小さいことがわかった。ただし、316L 試験片の表面には試験中に溶解した Zr や Ti が堆積しており、質量変化の計測に影響したことで、見かけの質量変化が小さくなってしまったと考えられる。FeCrAl 合金も腐食しており、液体 PbBi 中へ溶出した Zr や Ti が影響している可能性がある。

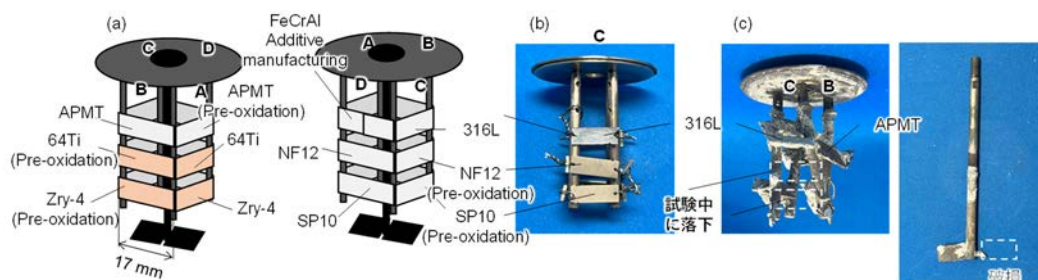


図 5 腐食試験(A)前後の試験片ホルダー: (a) 12 枚の短冊試験片の配置、
(b) 試験前の試験片ホルダー、(c) 試験後の試験片ホルダーの様子

3・2 攪拌流動場試験(B)の結果

図 6 に、試験(B)前後のホルダー外観図を示す。試験(A)と異なり、試験片ホルダーやインペラの破損は見られなかった。また、全ての試験片が試験後も Mo ホルダーに固定され

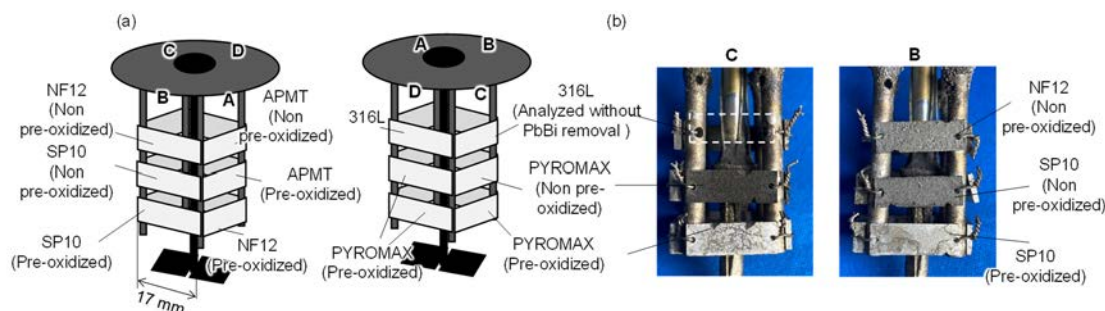


図 6 腐食試験(B)前後の試験片ホルダー: (a) 12 枚の短冊試験片の配置、
(b) 試験前の試験片ホルダー、(c) 試験後の試験片ホルダーの様子

ていた。液体 PbBi 攪拌流動場に浸漬した 316L 試験片のうち、洗浄した 316L 試験片の質量損失は、 1125 g/m^2 であった。この数値は、試験(A)の 316L の質量損失の 100 倍ほど大きい。試験(A)において検出された表面への堆積物による影響がなかったためであると考えられる。洗浄せずに試験片中央で切断し SEM/EDX で分析した結果を図 7 に示す。試験片表面から $600 \mu\text{m}$ の深さで Pb が組織に侵入していることがわかった。また、PbBi が入り込んでいる領域では、組織から Ni と Cr が選択的に溶出しており、オーステナイト化元

素の Ni が失われたことにより面心立方構造(fcc)から体心立方構造(bcc)へと相変態していることもわかった。

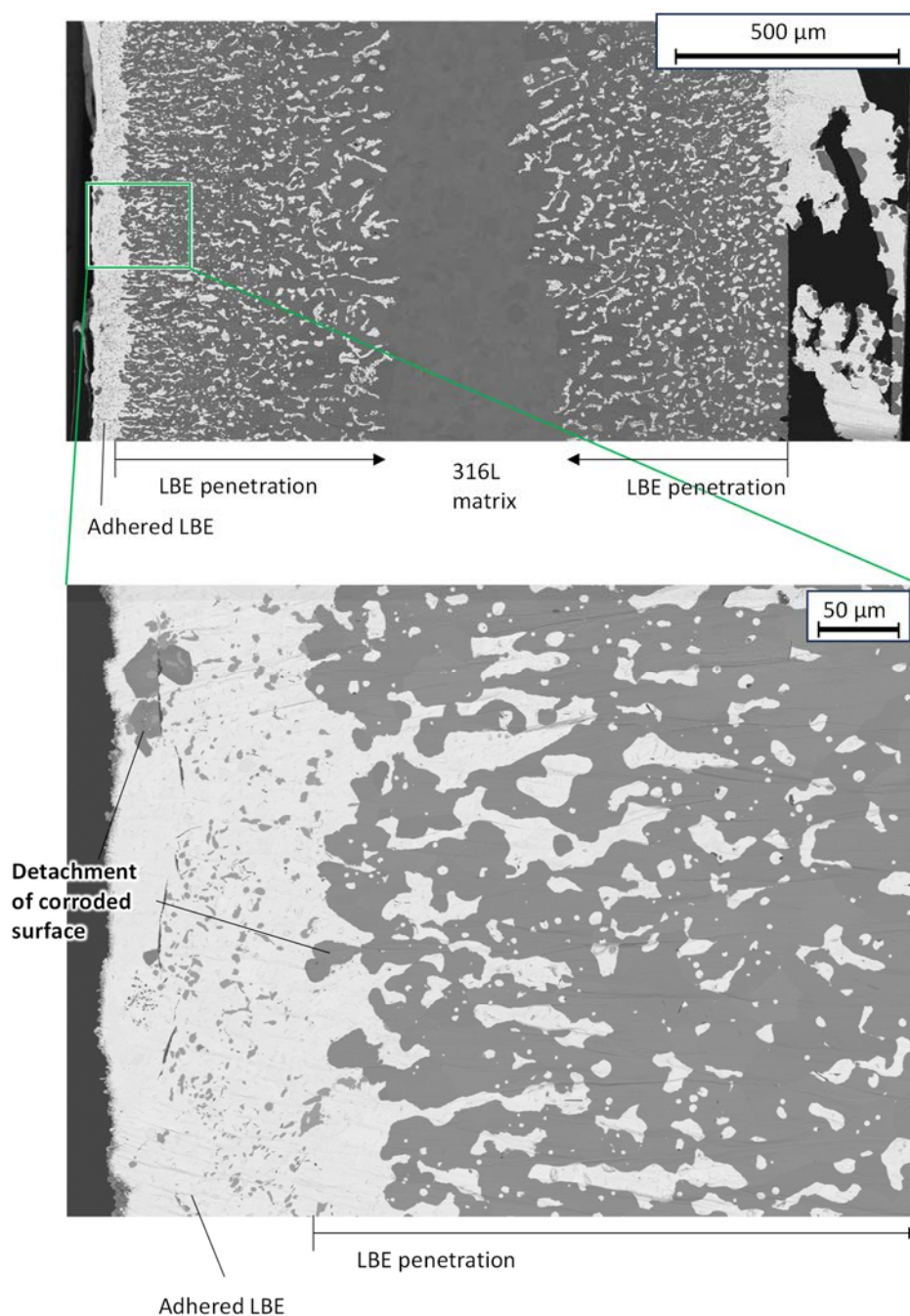


図 7 腐食試験(B)に浸漬した 316L オーステナイト鋼を付着した PbBi を除去せずに SEM で観察した結果

図 8 に、試験(B)に浸漬した SP10 試験片（予備酸化処理有）の分析結果を示す。試験片表面は滑らかな状態を保っていたが、予備酸化処理により形成させた $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜のほとんどが剥離していることがわかった。試験片の質量損失は 8.915 g/m^2 であり、316L オース

テナイト鋼の質量損失の 1/100 程度であることがわかった。また、被膜が剥離した表面を EDX で分析したところ、表 4 に示すように Cr の濃化が生じていることがわかり、これは Fe が溶出したことが原因であると考えられる。つまり、 α - Al_2O_3 膜は、浸漬中に保護性を失い、被膜の下之母材の腐食が進行したものと考えられる。

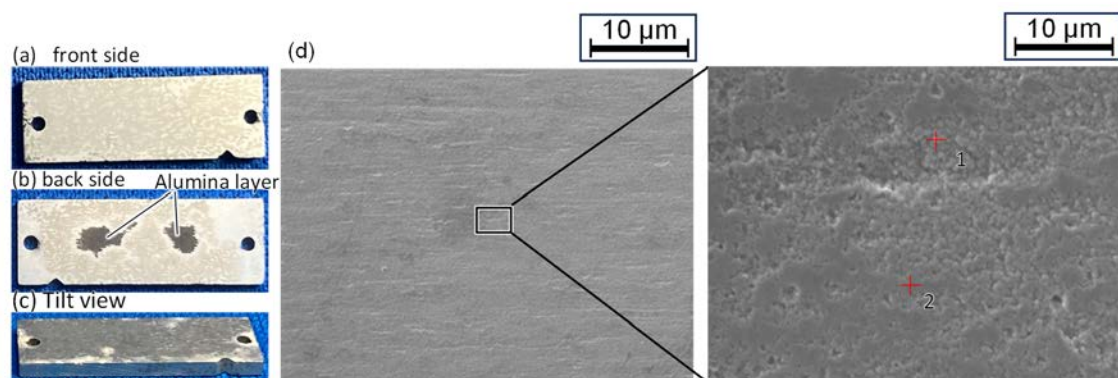


図 8 腐食試験(B)に浸漬した SP10 の試験片表面を
洗浄後に SEM/EDX で観察した結果

表 4 腐食試験(B)に浸漬した SP10 の試験片表面の点 1 と点 2 を
EDX で分析した結果 (単位: wt%)

Number	Fe	Cr	Al	O	Pb	Bi	Ni	Total
1	50.0	41.2	3.0	0.0	0.2	3.7	1.9	100
2	23.4	71.7	0.0	0.4	0.0	0.0	4.4	100

液体 PbBi 中の酸素ポテンシャルは、 Al_2O_3 や Fe_3O_4 、 FeCr_2O_4 などの形成ポテンシャルよりも高いと想定されるが、これらの酸化被膜の形成は検出できなかった。これは、1173K の液体 PbBi 中における FeCrAl 合金の構成元素である Fe や Cr、Al に対する溶解度が非常に高く、接触した母材表面において、酸化反応よりも、Pb や Bi との化合物形成反応もしくは溶出反応が支配的になったためであると考えられる。

4. 結言

本研究では、1173 K の PbBi 攪拌流動場において材料共存性試験を実施し、ODS-FeCrAl 合金や 316L オーステナイト鋼等の腐食挙動について調べた。主な結論は以下の通りである。

1. 既設の攪拌流動場腐食試験装置のモーターやマグネットカップリングが、高温運転中に破損するのを防止するために、攪拌軸周りに銅製の冷却ユニットを設置し、チラ

一により冷却しながら 1173 K の腐食試験を実施した。液体 PbBi の温度を 1173 K に維持しつつも、フランジ軸周りは冷却水の温度の 297 K 程度で維持できたため、1173 K の攪拌流動場腐食試験を 250 時間連続で実施することに世界で初めて成功した。

2. 試験(A)において、Zircaloy-4 や 64Ti は液体 PbBi 中に全て溶解した。これらの材料の液体 PbBi 中(1173 K)における材料共存性は乏しいと判断される。また、FeCrAl 合金も大きく腐食しているが、溶解した Zr や Ti が影響したことも考えられる。
3. 試験(A)では、316L 製の試験部（試験片ホルダーやインペラ）を用いて、1173 K の液体 PbBi 攪拌流動場試験を 250 時間実施したところ、試験部が腐食し、大きく破損した。試験(B)では、316L 製の試験部を Mo 製の試験部へと改良し、同様の腐食試験を実施したところ、こうした破損を防ぐことができた。Mo 製の試験部を使用することにより、極高温条件の液体金属共存性試験の精度を上げることができることがわかった。
4. 試験(B)において、液体 PbBi 攪拌流動場に浸漬した 316L オーステナイト鋼の試験片の表層組織を、付着した PbBi を洗浄により除去せずに分析したところ、Pb と Bi が 600 μm 程度の深さで侵入していることがわかった。その腐食層では、Ni が大きく失われており、fcc 構造から bcc 構造となっていることがわかった。酢酸混合溶液により洗浄した試験片には大きな欠損は見られなかったものの、ポーラスな微細組織が形成されていることがわかった。その組織は Ni の濃度が低く Pb を多く含んでいることがわかった。試験片の腐食による質量損失は 1125 g/m² であった。
5. ODS -FeCrAl 合金 SP10 に対して、1273 K の大気中で実施した 10 時間の予備酸化処理により $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 層を表面に形成させた。その状態で 1173 K の PbBi 攪拌流動場に浸漬した結果、表面での腐食が大きく抑制されていることがわかった。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 被膜の殆どが剥離していたことがわかったが、残存していた部分では PbBi による母材の腐食は見られなかった。試験片の減肉は無視できるほど小さく、質量損失は 8.92 g/m² であった。

今後の展望

1173 K の液体 PbBi 攪拌流動場における ODS-FeCrAl 合金や 316L オーステナイト鋼の腐食データの獲得に世界に先駆けて成功した。最高クラスの耐食性を示す ODS-FeCrAl 合金であっても、被膜の剥離などにより保護性が大きく損なわれる可能性が示唆された。また、液体 PbBi 中では、保護性被膜が自己修復する様子は確認できなかった。こうした結果から、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 被膜による水素透過抑制技術の確立には至らなかったが、液体 PbBi 中

の溶存酸素ポテンシャルを極限まで高めた酸化雰囲気を維持させることで、被膜の安定性や自己修復を促すことができる可能性もある。以上から、1173 K の液体 PbBi を循環させながら水素製造を行う場合には、本研究成果をベースとしつつ材料共存性に対する徹底した対策が必要であることがわかった。

謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団 2022 年度技術研究助成の支援を受け実施された。ここに記し謝意を表する。

引用文献

- [1] M. Kondo, S. Hatakeyama, N. Oono, T. Nozawa, Corrosion-resistant materials for liquid LiPb fusion blanket in elevated temperature operation, Corros. Sci. 197 (2022), 110070, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.110070>.
- [2] M. Kondo, M. Takahashi, Corrosion resistance of Si- and Al-rich steels in flowing lead–bismuth, J. Nucl. Mater. 356 (2006) 203-212, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.05.019>.
- [3] M. Kondo, M. Takahashi, T. Suzuki, K. Ishikawa, K. Hata, S. Qiu and H. Sekimoto, Metallurgical study on erosion and corrosion behaviors of steels exposed to liquid lead–bismuth flow, J. Nucl. Mater. 343, 1-3 (2005) 349-359, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.08.037>.