# 公開用

# 終了報告書

# SIP (戦略的イノベーション創造プログラム)

# 課題名「エネルギーキャリア」

# 研究開発テーマ名「高温太陽熱供給システム」

## H26~H28年度

# 研究題目「高耐熱性熱媒体の提案および高温物性の精密測定」

# H29年度

### 研究題目「高温物性の精密測定および金属材料の応力・溶接部腐食試験」

研究開発期間:平成26年7月1日~平成30年3月31日 研究担当者: 戸田 健司 所属研究機関:新潟大学

1. 本研究の目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	•••••1
2. 研究開発目標とマイルストーン・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	•••••6
3. 研究開発実施内容 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	•••••8
3-1. 溶融塩の高温粘性の精密測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	••••8
<ul> <li>3-2. 高耐熱性熱媒体の提案・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・</li></ul>	13
3-3. 発生ガスの測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	
3-4. 応力腐食の評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	•••••34
3-5. まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	•••••36
3-6. 今後の課題・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	•••••37
4. 外部発表実績 ••••••••	•••••37
5. 特許出願実績 •••••••	•••••38
6. 参考文献•••••••	•••••38

図表一覧

- 図 1-1 太陽熱利用型アンモニア製造システムの構成
- 図 3-1-1. 高温レオメーターシステム(MCR 502)装置の写真
- 図 3-1-2 表面が剥離したアルミナ製カップとシリンダー
- 図 3-1-3 はく離現象が起きたアルミナ材断面の EPMA による元素マッピング
- 図 3-1-4 各種炭酸塩に浸漬したアルミナ材
- 図 3-1-5. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶融塩の粘度の温度依存性
- 図 3-1-6 0.46Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.54K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶融塩の粘度の温度依存性
- 図 3-2-1 1-x(0.476Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.270Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.245K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)-xMCO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.15, M = Ca、Ba)の融 点および凝固点の組成依存性
- 図 3-2-2 1-x(0.476Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.270Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.245K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)-xMCO<sub>3</sub> (x =0、0.10、M = Ca、Ba) 複合 溶融塩の粘度の温度依存性
- 図 3-2-3 NaOH,KOH および NaCl の蒸気圧曲線
- 図 3-2-4 (Na K) 2CO3 共晶組成への NaOH 添加効果 融点
- 図 3-2-5 (Na K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 共晶組成への NaOH 添加効果-DTA 曲線

- 図 3-2-6 (Na K) 2CO3 共晶組成への NaOH 添加効果-粘度曲線
- 図 3-2-7 (Na K) 2CO3 共晶組成への(Na K)OH 共晶組成添加効果-DTA 曲線
- 図 3-2-8 (Na K) 2CO3 共晶組成への(Na K)OH 共晶組成添加効果-粘度曲線
- 図 3-2-9 (Li Na K) 2CO3 晶組成への NaOH 添加効果-粘度曲線
- 図 3-2-10 (Li Na K) 2CO3 共晶組成への NaOH 添加効果-粘度の組成依存性
- 図 3-2-11 (Li Na K) 2CO3 共晶組成(0.7)+NaOH(0.3)による各種鋼材の腐食試験—写真
- 図 3-2-12 (Li Na K) 2CO3 共晶組成(0.7)+NaOH(0.3)による各種鋼材の腐食試験—質量変化
- 図 3-2-13 (Li Na K) 2CO3 共晶組成(0.7)+NaOH(0.3)による各種鋼材の腐食試験-基材厚み
- 図 3-2-14 (Li Na K) 2CO3 共晶組成(0.7)+NaOH(0.3)による SUS310S の腐食試験—EPMA に よる元素マッピング
- 図 3-2-15 Sn 融液中に浸漬した金属材料の腐食
- 図 3-3-1 硝酸塩系熱媒を加熱した場合の発生ガス(鋼材共存なし)
- 図 3-3-2 硝酸塩系熱媒を加熱した場合の発生ガス(SUS310S 共存あり)
- 図 3-3-3 塩化物系熱媒を加熱した場合の発生ガス(鋼材共存なし)
- 図 3-3-4 塩化物系熱媒を加熱した場合の発生ガス(SUS310S 共存あり)
- 図 3-4-1 U字曲げ試片と残留応力測定部位
- 図 3-4-2 U字曲げにより発生した残留応力の部位による違い
- 図 3-4-3 U字曲げにより発生した残留応力の熱処理による緩和
- 表 1-1 高温太陽熱供給システムチーム:研究開発を行う部分と行わない部分
- 表 1-2 マイルストーン:集熱管耐久年数と腐食速度
- 表 3-2-1 1-x(0.476Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.270Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.245K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)-xBaCO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.15)複合溶融塩の粘 度の温度依存性
- 表 3-2-2 0.07BaCO<sub>3</sub>-(0.93-x)(0.476Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.270Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.245K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)-xCs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.07) の粘度の温度依存性および融点と凝固点の温度
- 表 3-2-3 0.07BaCO<sub>3</sub>-(0.93-x)(0.476Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.270Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.245K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)-xRb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.07) の粘度の温度依存性
- 表 3-2-4 Li、Na および K の炭酸塩および水酸化物の融点と沸点
- 表 3-2-5 代表的な低融点金属元素の融点と沸点

#### 1. 本研究の目的

(1) 研究開発期間終了以降から事業化までのシナリオ

化石燃料の枯渇リスク、地球温暖化に対する懸念等の問題を解決するために、二酸化 炭素を発生しない再生可能エネルギー(太陽熱・光、地熱、風力等)を高効率的に利用する 社会へと移行することが期待されている。再生可能エネルギーは、エネルギー密度が低い上 に自然を相手にするため、時間的な変動が大きく扱いにくいといった課題を有している。これ らの再生可能エネルギーの中で太陽熱や風力を利用した水素製造コストは他の再生可能エ ネルギーに比べて経済的になることが報告されている(Jeffrey Ralph Bartels, A feasibility study of implementing an Ammonia Economy, <u>http://lib.dr.iastate.edu/etd/11132</u>)。

再生可能エネルギーの中で、究極の持続可能な一次エネルギー源は無尽蔵な太陽エ ネルギーである。地球に吸収される太陽光エネルギーの量は人類が消費している1次エネル ギー量の約1万倍も大きい。(http://www.iae.or.jp/publish/kihou/26-4/05.html)。地上で実際に 利用可能な量は現在の人類のエネルギー消費量の約 50 倍である(山田興一・小宮山宏「太 陽光発電工学」ISBN 4-8222-8148-5)。太陽熱はレンズや反射鏡等を用いて太陽光を集光す ることで高効率に利用できる長所を持つ。具体的には、この太陽熱を用いた発電は太陽光発 電に比べて高コストな太陽電池を使う必要がない、太陽電池より反射鏡のほうが製造・保守の 面で有利、エネルギー密度が低い自然エネルギーを利用するのにも関わらずエネルギーの 集中が可能、蓄熱により昼夜問わず 24 時間の大規模・安定操業が可能であると言った点が 挙げられる。太陽熱発電は環境汚染が生じないクリーンな技術として、現在北アフリカ等のサ ンベルト地域では多数の建設計画が進められており、2020年以降、急速にシェアが拡大して いくと考えられている。モロッコでは510MWeの太陽熱発電所 (160MWeの発電所他3か所) が建設中・稼働中である。米国カリフォルニア州では1 GWe(280 MWe の発電所、4 か所)の 太陽熱発電所が稼働中である。中東(アブダビ)では 100 MWe の太陽熱発電所が完成、稼 働している。今後太陽熱発電所の規模はさらに大きくなるものと考えられる。ところが電気を大 量に貯蔵・輸送することは困難であり、エネルギー密度が高く、且つ二酸化炭素発生の無い 地球環境に優しい二次エネルギーが必要となる。水素はクリーンで貯蔵・輸送が可能な二次 エネルギーとして考えられてきたが、常温・常圧で気体であり、高密度化するためには極低温 或いは数10MPa以上の高圧を要する。そこで、水素の貯蔵・輸送が容易な化学物質(エネル ギーキャリア)に変換して利用するエネルギーシステムが必要となる。アンモニアは質量水素 密度が 17.8%、液体の体積水素密度が液体水素の 1.5 倍(10.7 kgH2/100L)と高く、室温、1 MPa 以下で液化できる。また、水素発生に要するエネルギーは燃焼エネルギーの 10%程度 であり、カーボンフリーな優れたエネルギーキャリアとして利用できる。

CO2 の排出無しにアンモニアをエネルギーキャリアとして利用する社会を構築するため には、再生可能エネルギーを利用する必要があるが、中でも膨大かつ悠久の一次エネルギ 一源である太陽エネルギーの利用が不可欠である。太陽エネルギーの利用としては太陽光 発電による電力供給もあるが、大規模かつ安定した電力供給のためには太陽熱の利用が最 適である。太陽熱の利用としては上述の太陽熱発電による電力で水の電気分解を行うか、さ らには熱を直接利用して熱化学法により水素・アンモニア製造を行う方法がある。太陽熱から の CO<sub>2</sub> フリーの水素を利用したアンモニア(グリーンアンモニア)製造技術開発が必要である。 太陽光を集熱システムによって集熱し、かつ蓄熱を利用し、このエネルギーを活用して CO<sub>2</sub>フ リー水素を 24 時間製造する。

太陽熱から製造された水素は、アンモニアに変換された後に消費地に輸送される(アン モニアプラントのスケール:2000トン/日)。アンモニアタンカーは一般に冷却船である。液体ア ンモニアの沸点は-33.3 °Cと液化天然ガス(-161 °C)に比べ高いため、船体構造や材料は液 化天然ガス(LNG)船ほど厳しくない。消費地まで運ばれたアンモニアはエネルギーセキュリ ティーのために一部備蓄される。アンモニアは「水素キャリア」として直接、或いは水素製造プ ラントで水素に変換された後、家庭の燃料電池用燃料、燃焼用燃料として供給される。

現在、アンモニア合成に必要な水素の製造は主に天然ガスや石炭等の化石燃料の水 蒸気改質によって行われている。世界のアンモニアの製造量は約1億5000万トン/年であり、 中国、インド、ロシア、アメリカ、トリニダードトバコ等で生産されている。その生産量の80%は 肥料の原料として利用されている。主に天然ガスの水蒸気改質により生産された水素はアン モニアに変換されて海外から国内に輸入されている。無水アンモニアの輸入価格は30円~ 50円/kg(2010~2011(H22-23))である。アンモニア1kg中に水素は2Nm<sup>3</sup>含まれるため、水 素の価格に換算すると15円~25円/水素1Nm<sup>3</sup>となる。国内においては、水素は主に天然 ガスの水蒸気改質により生産されていてその製造コストは30円/水素1Nm<sup>3</sup>である(2010年 (H22年)のNEDO燃料電池・水素技術開発ロードマップ 2010 http://www.nedo.go.jp/content/100086292.pdf)。つまり、海外の天然ガスの生産地でアンモニ アを製造して国内に輸入する方が、天然ガスを国内に輸入してから水素を製造するよりも低コ ストとなる。また、2012年(H24年)の第20回次世代エネルギー産業会議において、水素の陸 揚配送まで含めた水素の末端コストが60円/Nm<sup>3</sup>と報告されている。このように、貯蔵・輸送ま で含めるとアンモニアのコストは水素に比べ低くエネルギーキャリアとして優位であることがわ かる。

前述したようにアンモニアの原料である水素の製造には現在化石燃料を使用しており、 二酸化炭素の発生を伴っている。従って、これを太陽熱や風力等の再生可能エネルギー由 来の水素に転換し、それを用いてアンモニア製造を行う CO2 の発生しないクリーンなシステム が必要である。

本研究開発課題は、アンモニアをエネルギーキャリアとして利用するために必要な水素 製造を太陽熱エネルギーで実現することである。水素製造には当面の間は水の電気分解を 想定している。しかし、将来膜分離新 IS プロセスのような熱化学法、高温水蒸気電解法など による水素製造が可能になった際にはこれらのプロセスに太陽熱を直接投入する製造方法 に切り替えることも可能である。本課題では、従来よりも稼働温度を上げた高効率な太陽熱発 電により 24 時間安定した電力供給により水素製造を行う。現在の太陽熱発電プラントで硝酸 塩系溶融塩を熱媒体とした場合の温度条件は約 550℃である。これをより高温に適したレシ ーバと新規高温用溶融塩の開発により、現在の最新技術よりもさらに高効率での発電が可能 な 650℃の発電を目指す。従来の太陽熱供給システムの供給温度の上限は 550℃のため新 たな研究開発を要する。そこで、目標温度に適した新たな集光集熱システム、集熱管および 集熱管プロセス、蓄熱材・熱媒体の研究開発を行う。

再生可能エネルギーの中で、太陽熱は、蓄熱材料を用いて 24 時間利用可能であり、また集熱によるエネルギーの高密度化により大規模システムが比較的容易であるため、集熱・ 蓄熱技術を確立すれば時間変動等の制約を受けないエネルギー源としての利用が期待できる。

研究開発の過程で段階的にその規模の拡大、技術の向上をはかる。最終的に 650 °C 以下の太陽熱を利用して水素を生産することにより、現在の化石燃料を原料とするアンモニ ア製造プラントと同規模である 2000 トン-NH1/日のアンモニア製造プラントの開発に必要な要 素技術の確立を目指す。2000トン-NH3/日に必要な太陽熱発電システム規模は、実用化され ている水蒸気電解を利用した場合約800 MWe であり、現状の太陽熱発電システムからすると 大規模となるが、すでに米国で 280 MWe の太陽熱発電プラントが稼働中であり、1 GWe クラ スの太陽熱発電プラントの計画もあるように、当該技術が普及する際(2030 年)にはこの規模 が単位となると想定される。なお、国内エネルギー消費量の 25%をアンモニア燃焼火力発電 で賄うには、2000トン-NH3/日のプラントが約340か所、国内エネルギー消費量の80%では約 1100 か所必要となる。図 1 に太陽熱アンモニア製造システムを示す。 蓄熱機能を備えること で24時間の安定的なアンモニア製造が可能になる。太陽電池システムでは電力貯蔵が高価 であり、大規模化が困難である。これに対し、太陽熱システムは、熱を比較的安価に利用可 能であり、また比較的容易にスケールアップができ大量貯蔵が可能であることが利点である。 製造したアンモニアは水素より低圧、常温付近で高密度貯蔵が可能であり、輸送効率が良い。 その点でこのプラントは海外設置し、アンモニアに変換後輸入するというシステムが想定され る。



図 1-1 太陽熱利用型アンモニア製造システムの構成

2018 年度(H30 年度)までには 650℃集熱システムの要素技術を開発し、それらの基本 設計を確立する。その後、2030 年頃に集熱、水素製造システム実証機(500 kWe)の製作・設 置・実験を行う。実験結果を要素技術、システム改良に反映させながら段階的にその規模の 拡大、技術の向上をはかる。2040 年頃には1 GWe クラスの集熱、水素製造実用プラントの運 転を開始し CO2 フリーのアンモニアを 2000トン/日生産する。この太陽熱利用アンモニア製造 システムを 2040 年以降、年間 25 基ずつ建設することで、2080 年には日本が消費するエネル ギーの約 80%がアンモニアで供給できることが期待できる。

尚、実証機等の実際のプラント開発に関わる内容については本研究開発では取り組ま ない。その他、本チームで研究開発を行う部分、行わない部分を表 1 にまとめて示す。このよ うに太陽熱から製造されたアンモニアは水素よりも低コストであり、燃料電池自動車用水素ス テーションの水素キャリア、家庭用燃料電池、火力発電代替用固体酸化物形燃料電池 (SOFC)、ガスタービン発電機、エンジンのエネルギーキャリアとして利用される。また、集光シ ステムで得られた 650℃の高温熱は発電、産業プロセスなどへの利用も期待できる。

表 1-1 高温太陽熱供給システムチーム:研究開発を行う部分と行わない部分

1. 高温集光集熱システム     1. 熱交換器	研究開発	発を行う部分	研究開発を行わない部分
	1. 高温	1集光集熱システム	1. 熱交換器
2. 集然官および集然官フロセス 2. 発電フラント	2. 集熱	や管および集熱管プロセス	2. 発電プラント
3. 化学蓄熱開発       3. 水素製造装置	3. 化学	ビ蓄熱開発	3. 水素製造装置
4. 熱媒体開発         4. アンモニア製造装置	4. 熱媒	<b>某体開発</b>	4. アンモニア製造装置
(1) 炭酸塩系	(1)	炭酸塩系	
(2) 塩化物系	(2)	塩化物系	
5. 熱媒体用容器材料	5. 熱媒	其体用容器材料	

(2)研究開発期間内に取り組む課題

現在、商業化運転されている硝酸塩系溶融塩を用いる集熱システムの最高温度は一般に 560°Cレベルであり、本プロジェクトにおける高温太陽熱利用システムでは650°C程度のさらな る高温が要求される。650°Cの温度域で耐久性があり、350°Cまで熱媒として安定な状態を維 持するためには、混合系が必要であると思われ、塩化物系溶融塩熱媒体、炭酸塩系溶融塩 熱媒体の候補材料を開発、改良および評価する。また、650°Cの高温下では熱媒による金属 の腐食の進行が大きく、何らかの対策が必要となっている。塩化物系溶融塩熱媒体の場合は 共存する酸素や水分が金属材料の腐食速度に大きく影響することが一般に知られており、腐 食速度の評価は重要となっている。また、炭酸塩系溶融塩熱媒体の場合は通常のステンレス 鋼では時間とともに腐食が徐々に進行し、不働態化層は生成しにくい傾向があることが分か ってきた。しかし、熱媒と接する鋼管表面にコーティングを行うことにより腐食の進行を遅らせ ることができることを見いだしてきた。そのコーティングが評価のためにも腐食試験が重要となる。 さらに、実際のプラントでは配管の溶接部があり、また、ベント部分などの応力がかかる箇所が あり、それらはすべて腐食の進行を早めることが知られている。そこで、応力をかけた状態で の腐食試験および溶接部分の腐食試験を行い、より耐食性のある表面コーティングの方法や 溶接の方法を検討する。

- 高温高効率集熱管の開発における腐食・材料の検討
   高温型集光集熱システムを用い、400~650℃にて集熱効率 70%以上が可能な集熱
   管の要素技術開発を行うにあたり、その中に流す熱媒体による金属管の腐食は大きな課題である。集熱管用の金属材料の選定にあたり、各種金属材料と熱媒との反応
   性を調査するとともに、腐食の発生を初期段階で検出できる技術開発を行う。
- ② 熱媒特性の評価

熱媒として必要な特性として、凝固点や分解温度の他に、熱容量、熱伝導率、粘性率、密度などの高温物性が非常に重要である。伝熱特性の指標としては、無次元数であるプラントル数(Pr)が一般に知られており、プラントル数が低いほど伝熱面近傍における温度勾配が小さく、熱交換特性に優れた熱媒体であると言える。このような特性は溶融塩の構成元素種に大きく依存しており、溶融塩組成や添加元素を最適化することにより、優れた熱媒特性を有する熱媒体の開発が行われている。新潟大学では、開発された熱媒の熱容量、粘性率、密度を精度良く測定し、開発担当である東ソー(株)、綜研テクニックス(株)にフィードバックする。上記材料探索の結果、有望と思われる成分について、金属共存下で加熱した場合に発生するガス分析を行うことにより、金属に対する腐食性および安全性を調査する。

③ コーティングによる防食の検討 炭酸塩系溶融塩熱媒体においては時間とともに腐食が徐々に進行し不働態化しにくいが、表面にアルミニウムメッキを施すと腐食の進行が遅くなることが知られている。これは、アルミニウムが鋼材中に拡散してゆくとともに表面層には不働態層が形成され ていることによると推察される。このような処理を行った鋼材の腐食試験を、発生ガス の分析により行うことにより、初期段階における腐食程度の評価を行う。

④ 応力腐食試験·溶接部腐食試験

応力がかかった状態の金属材料や金属の溶接部では腐食の進行が速いことが知られている。そこで、使用する配管と同じ種類の材料に応力をかけた状態で溶融塩に 浸漬して腐食の進行状況を確認する。また、実際の配管と同等のものを、実際と同じ 方法により溶接し、その溶接部分を試片として切り出して腐食試験を行う。これらの腐 食試験においては、鋼材の表面処理(コーティング)が重要な役割を果たすと考えら れる。応力腐食においては、応力をかけたのちに表面処理した試片についても腐食 試験を行う。溶接部については、表面処理した鋼管を溶接でつなげることになるが、 溶接時の熱がコーティング層に悪影響を与えることが懸念される。そこで、溶接の手 法。手順を種々に変えながら最適な溶接条件を見出す。試験材料の形状や作製方 法については日揮(株)、東ソー(株)、綜研テクニックス(株)と連携をとりながら決定して いく。腐食状況の評価は、応力割れの検査、表面生成物の検査、各構成元素の分布 (断面からの分析による)などを行う。それらの方法については静的腐食や動的腐食 との比較も必要なことから東工大西方、京都大と密に情報共有しながら行う。

2. 研究開発目標とマイルストーン

(3)研究開発期間終了時の研究開発目標

650℃の高温熱に耐えられる熱媒体を開発する。650℃の粘度が 15mPa・s 以下、350℃の粘度が 100mPa・s 以下であり、コストが硝酸塩と同等の熱媒体の開発。肉厚 3mm の集熱管を 10 年間保持可能な部材・防食技術の構築。

(4)研究開発計画

- 平成 26 年度: 熱媒体高温物性の測定技術確立および 600℃の熱輸送が可能であり、粘度 が 40 mPa・s 以下である熱媒材料候補を提示する。
- 平成 27 年度: 625℃の熱輸送が可能であり、粘度が 40 mPa・s 以下である熱媒材料候補を 提示する。
- 平成28年度: 650℃の熱輸送が可能であり、腐食速度1mm/年以下、粘度が20mPa・s 以下である熱媒材料候補を提示する。
- 平成 29 年度: 650℃での粘度が 20mPa・s 以下、400℃での粘度が 100mPa・s 以下であり、 コストが硝酸塩比 2 倍以下の熱媒材料候補を提示する。 動的腐食条件のもと、コーティング、カソード防食等の検討により、肉厚 3mm の集熱管を5 年間保持可能な部材・防食技術の構築。 (マイルスト ーン:無垢鋼材に対する腐食速度:0.2mm/y、又は厚さ 20µm のコーティング 層を持つ鋼材に対する腐食速度:4µm/y を達成可能な部材・耐食化技術の 構築)

平成30年度: 650℃での粘度が15mPa・s以下、350℃での粘度が100mPa・s以下であり、 コストが硝酸塩と同等の熱媒材料候補を提示する。 防食技術の改良、条件最適化により、肉厚3mmの集熱管を10年間保持可 能な部材・防食技術の構築。(マイルストーン:無垢鋼材に対する腐食速度: 0.1mm/y、又は厚さ20µmのコーティング鋼材に対する腐食速度:2µm/yを 達成可能な部材・耐食化技術の構築)

# コーティング鋼材<br/>(コーティング層:20 $\mu$ m)集熱管(厚さ3mm)<br/>耐久年数無垢鋼材腐食<br/>速度H29年度4 $\mu$ m/year (650°C)5年0.2 mm/year (650°C)場合<br/>(30年度2 $\mu$ m/year (650°C)10年0.1 mm/year (650°C)

表 1-2 マイルストーン:集熱管耐久年数と腐食速度

- 3. 研究開発実施内容
- 3-1. 溶融塩の高温粘性の精密測定
  - 3-1-1 材質の検討

溶融塩は溶媒を含まない塩類の融体で、一般的に高温かつイオン性の液体であり、活性金属の電解液、化学反応の溶媒、および太陽熱エネルギーシステムの熱媒体などとして用いられている。しかしながら、既に報告されている単純あるいは複合溶融塩の物理化学的物性に関する結果にはかなりの違いがあり、必ずしも正確な値が知られているとは言えない。特に、高温における複合溶融塩の粘度については報告例が少ない上に、測定装置や測定方式により得られる結果の差が大きい。さらに、高温における溶融塩の粘度測定に多く用いられている回転振動式は正確な粘度を得るためには、長時間の測定が必要であり、また溶融塩の精密な密度データが必要であるため、多種類の複合溶融塩の正確な粘度を短時間で求めることは難しい。そこで本研究では単純あるいは複合溶融塩の高温における粘度を正確、かつ簡便に測定するため、特殊な加熱ユニットを装備した Anton Paar 社製の高温レオメーターシステム(MCR 502)装置を用いて、回転法により溶融塩の粘度を測定し



た。

図 3-1-1 に本研究において高温における溶融塩の粘度測定に用いた Anton Paar 社の高温レオメーターシステム (MCR 502) 装置の写真を示す。高温レオメーターシステム (MCR 502) 装置は既存の低温粘度測定装置に特殊な加熱ユニットを装備した粘度測定装置である。加熱ユニットの内部は外部から導入されたガスが内部を循環するようになっているため粘度の測定時、加熱ユニットの内部での温度分布の均一性を確保することが可能で

ある。さらに、高温レオメーターシステム(MCR 502)装置は回転式により溶融塩の粘度を測定するため、短時間で粘度を測定することが可能である。

しかし、標準に装備されているカップ(試料容器)とシリンダーはステンレス製であり、これ から測定を進める溶融塩に対しては腐食が発生し、正確な粘度の値は期待できない恐れ があった。また、その構造にも懸念がある。標準仕様ではシリンダーの部分とそれにつなが るシャフト部分とは差し込み式になっており、はめ合わせたのちにステンレス製のボルトで固 定する構造となっている。そのため、高温下では試料が隙間に浸入し中のボルトが腐食し、 さらには隙間で固化変質し外れなくなるなどの不具合が生じた。そこで、高純度アルミナ製 のシリンダー部とシャフト部が一体型となった構造を設計し特注で作製した。図 3-1-1 はこ のアルミナ製一体型のシリンダーを装着した様子である。

ところが、何回か使用しているうちに、カップやシリンダーの表面が厚み 0.3 mm、直径 3 mm 程度のうろこ状にはく離する現象が頻繁に見られた。その様子を図 3-1-2(a)(b)に示した。



そこで、その原因を追究するため、シリンダーの中央部を切断(図 3-1-2(b)の左側のシリン ダーが切断した後の写真である)し、断面を EPMA(電子線マイクロアナライザー)で Na お よび K のマッピング測定を行った。その結果を、図 3-1-3 に示した。なお、Li はこの装置で は分析不可能である。これより、アルミナ製シリンダーの表面から深さ 0.5 mm 程度まで Na が溶出し、逆に、表面から 0.1 mm 程度に K が濃縮していた、Na が抜けているが K が入っ ていない領域には Li が浸入している可能性があると思われる。



表面のはく離が、どんな化学種の浸入が原因になっているのかをさらに詳細に調査する ため、粘度測定用のシリンダーに使われているアルミナ材を、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>に それぞれ浸漬し、観察した。浸漬温度は、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の融点(891℃)以上ということで、900℃と し、10時間浸漬した。冷却後、洗浄した後の写真を図 3-1-4 に示した。いずれの試験片に おいても表面のはく離は認められたが、はく離量は、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>では激しく、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>で は少なかった。このことから、Li、Na、Kの炭酸塩は、その程度に差はあるがいずれもアルミ ナを腐食することが分かった。



ところが、各炭酸塩と試験片を入れる容器に用いたアルミナるつぼには表面のはく離現象 は認められなかった。つまり、同じアルミナ材であっても腐食の程度には大きな差があること が分かった。そこで、それぞれのアルミナ材の破断面の走査型電子顕微鏡観察を行った が、明確な違いは見いだせなかった。そこで、両者の化学組成を EPMA により定量分析し たところ、シリンダー材には 0.1 %程度の Na が含まれ、ルツボ材には 0.15 %程度の Zr が 含まれているのが特徴的であったが、それがどのように影響しているのかは不明である。ま た、一見腐食がないと思われたルツボ材であるが、詳細に観察すると、ルツボ本体の縁の 部分及びその縁が接触していたふたの内面部分にエッチング跡が見られ、その程度は Li 塩において最も大きく、K 塩ではほとんど認められなかった。このことから、最もアルミナ材 に影響を与えているのは Li であろうと想像される。イオン半径が小さく、アルミナ材中に浸 入しやすいのもその一因かもしれない。

以上の結果を踏まえ、粘度測定用のカップとシリンダーの材質には、Na を含まない高純度アルミナを使用することにした。

#### 3-1-2 標準としての試料の測定

高温下での粘度測定は従来、回転振動式と細孔流出式の二つの方法により測定されることが多いが、測定者により結果が必ずしも一致しているとは言えない。その中にあって 信頼性が高いと認められている東北大学佐藤譲教授らの結果と比較することで、我々の測 定系で得られた溶融塩の粘度について信頼性の評価を行った。

図 3-1-5 に高温レオメーターシステム(MCR 502)装置を用いて測定した Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶融 塩の粘度の温度依存性を文献値と併せて示す。Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶融塩については Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の融点 である 723℃より高い 725℃から 900℃の温度範囲で粘度の測定を行った。各測定温度に おいて 6 分間 36 回の粘度測定を行い、その平均値で各温度での粘度を求めた。また、各 測定温度において得られた粘度値の変動幅は±5%以内で安定な結果が得られた。Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶融塩の粘度は測定温度が上昇するに従い、直線的に減少する溶融炭酸塩の特有な粘 度変動挙動を示し、750℃と 900℃で測定した Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶融塩の粘度はそれぞれ 7.1 mPa・s と 4.0 mPa・s であった。これは 1963 年に Janz らにより報告された結果よりはやや大きいもの であったが、既に報告されている文献値の中で最も信頼性が高いと認められている佐藤譲 らの結果 (740℃および 903℃でそれぞれ 6.8 mPa・s と 3.9 mPa・s である)とほぼ一致する結 果が得られた。



次に、さらに低温域での粘度の比較を行うため、0.46Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.54K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶融塩を調 製し、粘度の温度依存性を調査した。佐藤らにより報告された粘度の測定結果と併せて図 3-1-6 に示した。0.46Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.54K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶融塩の各温度での粘度は、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶融塩と同 様、0.46Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.54K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の融点である 503℃より高い 550℃から 850℃の温度範囲で、 各測定温度において 6 分間 36 回測定し、平均値を求めた。0.46Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.54K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶融 塩においても測定温度の上昇に伴い粘度が直線的に減少する変動挙動を示した。また、 550℃および 850℃で測定した 0.46Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.54K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶融塩の粘度はそれぞれ 13.4 mPa•s と 3.5 mPa•s であり、佐藤譲らにより報告された結果とほぼ一致する結果が得られた。



以上の結果より、本研究で高温レオメーターシステム(MCR 502)装置を用いた回転式 により求めた高温における溶融炭酸塩の粘度測定結果は信頼性の高いものであると考えら れる。さらに、正確な溶融塩の粘度を測定するために従来の回転振動式では一週間ほどの 測定時間を要していたのに対し、本研究では3時間程度の短時間で信頼性の高い結果を 得ることに成功した。このことから、本研究における目標の一つである 600℃以上の高温に おける熱媒材料の高温物性評価技術の確立は満たしていると考えられる。

#### 3-2. 高耐熱性熱媒体の提案

3-2-1 炭酸塩系熱媒ーアルカリ土類炭酸塩の添加

硝酸塩系溶融塩は融点が低く、200℃付近で用いることができる溶融体で、比較的低 い金属腐食性を有していることから、現在太陽熱エネルギーシステムの熱媒体として多く利 用されている。しかし、硝酸塩系溶融塩は 500℃以上で分解・蒸発するため、高温型の太 陽熱エネルギーシステムの熱媒体として応用するには不適である。また、高温型の太陽熱 エネルギーシステムの熱媒体として応用が期待されている塩化物系溶融塩は比較的低融 点であり、高い耐熱性を有しているが、塩素を含むことで、配管などの金属部材を腐食させ やすいという問題がある。このため近年では、低融点であり、高い耐熱性を持ち、金属部材 の腐食を抑制できる新しい溶融塩の開発に関する研究が行われている。そこで本研究では、 高温型の太陽熱エネルギーシステムの熱媒体として応用が可能な新規溶融塩の開発を目 指し、炭酸塩系溶融塩に着目した。炭酸塩系の溶融塩は比較的低い融点を持ち、かつ高 い熱耐久性を有している。さらに、塩素などのハロゲンに比べ、金属の腐食を抑制すること が可能である。このため、現在、炭酸塩系の溶融塩は燃料電池の電解質として利用されて いる。本研究では、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>および K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 三者の共晶組成である 0.476Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.270Na2CO3-0.245K2CO3 混合溶融塩の更なる融点低下および粘度低下を目指し、アルカ リ土類金属炭酸塩(CaCO3 および BaCO3)、およびアルカリ金属炭酸塩(Cs2CO3 および Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)を添加し、混合溶融塩を調製し、その高温物性の評価を行った。

#### • $1-x(0.476Li_2CO_3-0.270Na_2CO_3-0.245K_2CO_3)-xMCO_3$ (M = Ca, Ba)

溶融塩の合成は各金属炭酸塩を化学量論比で混合し、アルミナるつぼに入れ、箱型電気炉を用いて、空気中にて 600℃で 2 時間加熱した。加熱時間の途中で、溶融状態の試料を均一化させるため、るつぼを揺さぶって撹拌した。昇温速度は 8℃/分である。600℃で 2時間加熱した溶融体を取り出し、ステンレス製の皿に流し出し、室温放冷させることで、溶融塩を調製した。調製した溶融塩について、熱分析により融点および凝固点を調べると共に、各溶融塩の融点以上の温度領域で粘度測定を行うことで溶融塩の高温物性を評価した。

溶融塩の融点および凝固点の測定手順としては、溶融塩をメノウ乳鉢で十分すりつぶした後、20~30 mg をアルミニウム製試料皿に入れ、精秤した後、示差走査熱量計(DSC、リガク製 Thermo plus EVO2)にセットした。室温から350℃までは10℃/分、350℃から420℃までは1℃/分の速度で昇温し、420℃に達した後は、350℃までは1℃/分、350℃から室温までは10℃/分で降温した。測定は空気中で行った。試料の融点と凝固点は、昇温時の吸熱ピークおよび降温時の発熱ピークのピーク温度をそれぞれの値とした。図3-2-1 に調製した1-x(0.476Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.270Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.245K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)-xMCO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.15、M = Ca、Ba)の融点および凝固点の組成依存性を示す。混合炭酸塩の中で融点が最も低い 0.476Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.270Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.245K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)において、添加するアルカリ土類金属炭酸塩の種類によって融点および凝固点の温度は異なっているが、微量のアルカリ土類金属炭酸塩を添加することによって、融点および凝固点が低下することが確認された。しかし、溶融塩の融点においてはアルカリ土類金属炭酸塩の添加量との相関性は見られなかった。



一方、凝固点においてはアルカリ土類金属炭酸塩の添加量が増加するに従い、凝固温度が低下することが確認された。中でも、0.93(0.476Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.270Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.245K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) - 0.07BaCO<sub>3</sub>の組成の混合溶融塩において、378℃と最も低い温度で凝固点が確認され過冷却が大きくなっていることが分かる。

図 3-2-2 に、調製した 1-x(0.476Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.270Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.245K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)-xMCO<sub>3</sub> (x=0、0.10、 M = Ca、Ba)複合溶融塩の粘度の温度依存性を示す。溶融塩の粘度測定は、各組成の溶 融塩においても融点が 400°C以下であるため、400~700°Cの温度範囲で各測定温度にお いて 6 分間 36 回測定し、平均値で求めた。各組成の複合溶融塩においても、測定温度の 上昇に伴い粘度が直線的に減少する変動挙動を示した。また、450°C以上の温度領域に おいては、0.476Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.270Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.245K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 混合溶融塩にアルカリ土類炭酸塩 CaCO<sub>3</sub> および BaCO<sub>3</sub> を添加することによって、溶融塩の粘度が少し大きくなり、600°Cおよ び 650°Cで測定した 0.90(0.476Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.270Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.245K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)-0.10MCO<sub>3</sub> (M = Ca、 Ba)複合溶融塩の粘度はそれぞれ M = Ca の場合では 12.9 mPa•s と 9.8 mPa•s であり、M = Ba の場合では 13.8 mPa•s と 10.5 mPa•s であった。これは、本研究の目標値である 600°C で 40 mPa・s、650°C で 15 mPa・s より低い 値 である。さらに、0.90(0.476Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.270Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.245K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)-0.10MCO<sub>3</sub> (M = Ca、Ba) 複合 溶融塩は 0.476Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.270Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.245K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 混合溶融塩で安定に粘度測定ができなかった 400°Cにおいても 安定に粘度測定ができ、それぞれ M = Ca の場合では 199.5 mPa•s であり、M = Ba の場合 では 104.9 mPa•s であった。



表 3-2-1 に 1-x(0.476Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.270Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.245K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)-xBaCO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.10)複合溶融 塩の粘度の温度依存性を示す。各組成の複合溶融塩においても、測定温度の上昇に伴い 粘度が直線的に減少する変動挙動を示した。450℃~700℃の温度領域においては、 BaCO<sub>3</sub> 添加量の増加に伴う各溶融塩の粘度変化の相関性はみられず、ほぼ同様な値を示 した。一方、400℃においては BaCO<sub>3</sub> 添加量の増加に伴い、溶融塩の粘度が低下し、 0.93(0.476Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.270Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.245K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)-0.07BaCO<sub>3</sub> 組成の混合溶融塩で 84.98 mPa•s と最も低い値を示した。

表 $3-2-1$ $1-x(0.476Li_2CO_3-0.270Na_2CO_3-0.245K_2CO_3)-xBaCO_3$ (0 $\leq x \leq 0.15$ )複合溶				
融塩の粘度の温度依存性				
測定温度	粘度(mPa·s)			
(°C)	x = 0.03	x = 0.05	x = 0.07	x = 0.10
700	7.33	7.86	7.62	8.28
650	9.12	9.80	9.48	10.43
600	11.87	12.85	12.40	13.80
500	24.36	26.99	25.69	29.59
450	40. 41	45.60	42.86	50.87
400	102.20	91. 55	84.98	105.69

 0.07BaCO<sub>3</sub>-(0.93-x)(0.476Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.270Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.245K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)-xM<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (M = Cs、Rb) 1-x(0.476Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.270Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.245K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)-xMCO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.15, M = Ca、Ba)混合溶 融塩の中で 400°Cにおける粘度が最も低く、かつ凝固点が最も低い温度であった 0.93(0.476Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.270Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.245K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)-0.07BaCO<sub>3</sub> 組成の混合溶融塩について、更 なる凝固点の低下、かつ 400°Cおよび 400°C以下の温度領域での粘度を低下させるため、 アルカリ金属炭酸塩 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を添加し、複合溶融塩を調製した。

表 3-2-2 に 0.07BaCO<sub>3</sub>-(0.93-x)(0.476Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.270Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.245K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)-xCs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0  $\leq$  x  $\leq$  0.07)の粘度の温度依存性および融点と凝固点の温度を示す。0.93(0.476Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.270Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.245K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)-0.07BaCO<sub>3</sub> 組成の混合溶融塩に Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を添加することによっ て、融点および凝固点が低下し、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を添加した各溶融塩においても366°Cの融点を示 した。また、0.07BaCO<sub>3</sub>-0.88(0.476Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>- 0.270Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.245K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)-0.05Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 組成の 混合溶融塩において 326°Cと最も低い温度で凝固点が確認された。さらに、0.07BaCO<sub>3</sub>-0.88(0.476Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.270Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.245K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)-0.05Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 組成の と安定に粘度測定ができ、その値は 142 mPa•s であった。しかし、400~700°Cの温度領域 においては Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を添加することによる溶融塩の粘度に大きな変化は確認されず、各組 成の溶融塩においてもほぼ同様な粘度を示した。

表 3-2-2 0.07BaCO <sub>3</sub> -(0.93-x) (0.476Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -0.270Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -0.245K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )−xCs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0 ≤ x ≤						
0.07)の料	0.07)の粘度の温度依存性および融点と凝固点の温度					
測定温度	粘度 (mPa·s)					
(°C)	x = 0	x = 0.03	x = 0.05	x = 0.07		
700	7.62	7.66	7.60	7.14		
650	9.48	9.61	9.56	9.02		
600	12.40	12.68	12.64	11.94		
500	25.69	27.01	27.17	25.76		
450	42.86	46.28	46.89	43.38		
400	84.98	95.09	97.84	84.68		
380			142			
融点	393°C	366°C	366°C	366℃		
凝固点	378°C	368℃	326℃	328℃		

表 3-2-3 に 0.07BaCO<sub>3</sub>-(0.93-x)(0.476Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.270Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.245K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)-xRb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.07)の粘度の温度依存性を示す。400~700℃の温度領域において、溶融塩の粘度 測定を行った結果、Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を添加した各複合溶融塩においても粘度の大きな変化はみら れず、ほぼ同様な粘度値を示した。

表 3-2-3 0.07BaCO <sub>3</sub> -(0.93-x) (0.476Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -0.270Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -0.245K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )-xRb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0 $\leq$ x $\leq$ 0.07)の粘度の温度依存性				
測定温度	粘度 (mPa·s)			
(°C)	x = 0.03	x = 0.05	x = 0.07	x = 0.10
700	7.62	7.73	7.65	7.30
650	9.48	9.71	9.62	9.15
600	12.40	12.74	12.67	12.01
500	25.69	26.79	26.91	25.31
450	42.86	45.23	45.97	43.05
400	84.98	89.55	94.13	87.63

高温型の太陽熱エネルギーシステムの熱媒体として応用が可能な新規溶融塩の開発を 目指し、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>および K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 三者の共晶組成である 0.476Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.270Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.245K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>混合炭酸溶融塩にアルカリ土類金属炭酸塩(CaCO<sub>3</sub>および BaCO<sub>3</sub>)、およびア ルカリ金属炭酸塩(Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> および Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)を添加した。その結果、0.07BaCO<sub>3</sub>- 0.88(0.476Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.270Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.245K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)-0.05Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 組成の混合溶融塩において 326℃と最も低い温度で凝固点が確認された。さらに、600℃および 650℃で測定した 0.07BaCO<sub>3</sub>-0.88(0.476Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.270Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.245K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)-0.05Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 混合溶融塩の粘度 はそれぞれ 7.60 mPa•s と 9.56 mPa•s であり、380℃で 142 mPa•s であった。

3-2-2 炭酸塩系熱媒-水酸化物の添加

溶融塩の熱媒としての基本的に求められる特性は、融点と分解温度(沸点)であろう。候補としては、硝酸塩、炭酸塩、塩化物、フッ化物、ヨウ化物、水酸化物などが考えられる。これらの中で、硝酸塩と炭酸塩は常圧においては沸点を持たず、高温下の液体状態では徐々に熱分解が進行することになる。そこで、水酸化物に注目してみた。すでに水酸化物は蓄熱材としての検討は以前から行われているが、熱輸送用の熱媒体としての炭酸塩への添加の報告が最近見られる。例えば水酸化ナトリウム NaOH の場合、融点は 318℃、沸点は 1,390 ℃と、融点が低いにもかかわらず熱的に非常に安定していることが分かる。NaOH と KOH の蒸気圧曲線を、比較のための NaCl とともに図 3-2-3 に示した。いずれの水酸化物も NaCl よりも高い蒸気圧を示しているが、NaOH の場合、1mmHg の蒸気圧を与える温度が 739℃であることから、650 ℃において使用する場合は大きな問題にはならないものと思われる。



次に問題になるのは配管材料の腐食である。アルカリ金属の水酸化物では、高温下で は腐食(応力腐食割れ)が起こることが従来より指摘されているが、前記の文献ではそれへ の言及は見られない。今後調査をすすめる必要がある。

#### ● (Na K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 共晶組成への NaOH の添加

アルカリ金属の炭酸塩は比較的安価であり、炭酸塩系熱媒の有力候補の一つである、しかし、炭酸リチウム Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、炭酸ナトリウム Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、炭酸カリウム K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の3者の共晶組成の混合物であっても、その融点は 397℃であり、350℃での熱媒としての使用は不可である。 そこで、この炭酸塩に種類の異なる(陰イオンの異なる)塩の添加を検討した。今回選んだのは、水酸化物である。Li、Na および K の炭酸塩および水酸化物の融点と沸点を、表 3-2-4 に示した。

表 3-2-4 Li、Na および K の炭酸塩および水酸化物の融点と沸点						
化合物	化学式	融点 ℃	沸点 ℃	備考		
炭酸リチウム	$\rm Li_2CO_3$	618(分解)				
炭酸ナトリウム	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	851(分解)		(NaK)2CO3共晶組成*1:695℃ (LiNaK)2CO2共品組成*2・397℃		
炭酸カリウム	$K_2CO_3$	891(分解)		(LINAR)2003 共 相 租 成 397		
水酸化リチウム	LiOH	450	924(分解)			
水酸化ナトリウム	NaOH	318	1390	(NaK)OH 共晶組成*3:170℃		
水酸化カリウム	KOH	360	$1320 \sim 1324$			
* <sup>1</sup> $Na_2CO_3 : K_2CO_3 = 0.6 : 0.4 \pmod{10}$						
* <sup>2</sup> $Li_2CO_3 : Na_2CO_3 : K_2CO_3 = 0.435 : 0.315 : 0.250 \pmod{10}$						
* <sup>3</sup> NaOH: KOH = 0.51: 0.49 (mol 比)						

表からわかるように、水酸化物はいずれも融点が低く、かつ沸点が高く、その効果が期待 される。そこで、共晶組成の(Na K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>に NaOH を添加し、融点と粘度の測定を行った。図 3-2-4 に測定対象とした各成分の組成と融点の結果を示した。また、図 3-2-5 には各試料の DTA 測定結果を示した。これらの図からわかるように、NaOH の添加量にかかわらず、融点 は 280°Cのほぼ一定値を示していることが分かる。これは炭酸塩に水酸化物を添加した時 の共晶組成は水酸化物リッチ(90 mol %)側にあり、この共晶組成以外では、融点がほとん ど変化しないことが分かる。NaOH 添加量 1.0(NaOH 100 %)では、300°C前後に吸熱ピー クが 2 本見られるが、これは用いた NaOH 試薬中にはすでに空気中の炭酸ガスと反応して 生成した Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> が少量含まれていることによることが知られている。





粘度測定の結果を図 3-2-6 に示した。添加した NaOH が炭酸ガスと反応しないよう、測定 雰囲気は N₂ である。NaOH 添加量 0.8 以上では 350℃において粘度が 15 mPa s を下回 るが、それよりも少ない配合量では、添加の効果が大きく現れてはいるが、目的の粘度値 (15 mPa・s)には達していないことが分かった。



● (Na K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 共晶組成への(Na K)OHの添加

上記の結果をもとに、添加する水酸化物を、NaOH (融点:318 ℃)に代えて(Na K)OH 共晶組成(融点:170 ℃)を用いた。DTA 測定の結果を図 3-2-7 に示した。図より、融点を示 す顕著な吸熱ピークは、NaOH 添加では 280℃付近であったのに対し、(Na K)OH 共晶組 成添加ではそれが 240℃まで低下していた。

そこで、粘度測定を行った結果を図 3-2-8 に示した。(Na K)OH 共晶組成の添加により、 NaOH 添加よりも、DTA に見られる主要な吸熱ピークが 40℃も降下したにもかかわらず、粘 度の改善はほとんど認められなかった。このことより、今回の炭酸塩と水酸化物の混合系で の粘度の値は陰イオンの種類によりほぼ決定されていると推察される。また、炭酸塩と水酸 化物の混合において、陽イオンが共通の場合 Li、Na、K の塩においてはいずれも水酸化 物が 95%前後にその共晶組成が存在している。今回添加した水酸化物量 30mol%は共晶 組成から大きくずれているため、低温域では液相中への結晶の析出が起こり、これが粘度 を高くしている原因と思われる。例えば、図 3-2-6 や図 3-2-8 の、粘度の温度依存性のグラ フにおいて、温度に対し粘度が水平に近いほぼ直線の部分は液相を保っているが、温度 の低下に対し粘度が急激に高くなっている部分は液相中に結晶が析出していることを示し ていると思われる。

これらの結果より、炭酸塩への添加剤としての NaOH 単独使用に比べ(Na K)OH 共晶組成を用いる効果は低いことが分かった。





#### ● (Li Na K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 共晶組成への NaOH の添加

そこで、ベースとなる炭酸塩を、これまでの(Na K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 共晶組成[Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 0.6 : 0.4 (mol 比)]に Li を加えた、3元系(Li Na K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 共晶組成[Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 0.435 : 0.315 : 0.250 (mol 比)]に NaOH を添加する系で、粘度低下の試みを行った。(Na K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 共晶組成の融点は 695℃であるのに対し、(Li Na K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 共晶組成の融点は 397℃であり、298℃の差がある。

NaOH 添加量を変化させたときの粘度の温度依存性を図 3-2-9 に、また、各温度における粘度を組成変化に対しプロットした結果を図 3-2-10 に示した。図 3-2-10 より、(Li Na K)の 3元系にすることにより NaOH の添加量が少ない領域において粘度低下の効果は認められたが、NaOH の添加量が多い(0.8~0.6)領域では逆に、2元系の(Na K) 2CO3 共晶組成の場合よりも大きな粘度値を示した。この原因は、共晶組成の炭酸塩に水酸化物を加えることにより、元の炭酸塩の最適組成がずれてしまい、3成分系で低い融点を示しているものをベースにしたとしても逆に粘度が大きくなったものと思われる。また、図 3-2-10 の粘度の組成依存性では NaOH 添加量 0.5 付近に極大を示し、濃度の低い方では 0.3 付近に極小値があることを示していた。

水酸化物を加えた場合いずれも共晶組成からずれてしまっていることから、図 3-2-9 の粘度の温度に対する傾きが低温域で急激に上昇するあたりから(例えば NaOH 添加量 0.8 では 350℃付近)すでに過剰成分の結晶析出がはじまり、粘度上昇の要因になっていると推察される。しかし一方、3元系の炭酸塩に NaOH を 30mol%程度加えることにより、350℃において 500 mPa・s 程度の粘度を示しており、十分流動性を保持させる効果があることが分かる。500 mPa・s の粘度とは、菜種油などの食用油と同程度の粘度であり、目標とする 15 mPa・s には達しなかった。





● (Li Na K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 共晶組成+NaOH による各種鋼材の腐食試験

水酸化物を添加した系では、熱分解により発生する水酸化物イオン OH による鋼材の腐 食が懸念される。そこで、SUS310S、SUS316L、SUS304 および鉄の4種類の試片について 腐食試験を行った。各試片の大きさは 6x20x0.5(0.3)mm であり、30mol%の NaOH を添加 した(Li Na K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 共晶組成の熱媒 2g を入れたルツボ中に浸漬し、650°Cで1日、5日お よび13日間の腐食試験を行った。試験後の試片写真を図 3-2-11 に示した。いずれの試片 も表面は光沢のない黒色でおおわれており、付着熱媒を水洗する際多少赤さび色に変色 したものも見られた。また、鉄材の5日および13日後の試片は変形し、湾曲している様子 が見られた。



図 3-2-12 に各試片の質量変化を示した。図からわかるように、SUS310S、SUS316L および SUS304 はいずれも腐食時間1日で平衡に達しておりその後13日後までは腐食が進行していないことが分かった。表面に生成した酸化物層が保護膜となり、腐食の進行を抑えているものと思われる。それに対し鉄材は13日後においても腐食が進行していることが分かった。腐食速度を算出するにあたり、試片表面のスケール(酸化物層)の除去を試みたが、塩酸や硝酸では容易には溶解しなかった。そこで試片基材の厚みから腐食速度を求めることにした。

腐食後の試片を樹脂中に包埋、研磨して、断面の電子顕微鏡写真により求めた基材の 厚さを図 3-2-13 に示した。図 3-2-14 の質量変化によく対応し、経過時間 1 日ですでに SUS310S、SUS316L、SUS304はいずれも平衡に達しているのに対し鉄は13日後において も基材厚みの減少は続いていた。

この基材厚みの変化から腐食速度の推定を行った。ただし、厚みの変化量が少ないので信頼性は低いことに注意が必要である。SUS316Lの場合、腐食時間1日で14µm、5日で12µm、13日で17µmの減少が認められた。13日後の厚み減少から計算すると腐食速度は0.5 mm/y となるが、腐食は1日後にほぼ平衡に達していることを考慮し、1日と14日後の厚みの差から算出すると0.09 mm/y となった。腐食速度を評価するにはさらに長期の試験が必要である。





次に、腐食の進展が抑制されている要因を解明するため、SUS310Sの13日後の試片断面の表面付近の各元素の分布を EPMA(電子線マイクロアナライザー)により観察した。その結果を図 3-2-14 に示した。試片表面に生成した酸化物層は少なくとも3種類の層で形成されていることが分かる。最表面層①は鉄と酸素が多くクロムはほとんどない、中間層②は最表面層の組成に加えニッケルが多く、最下層③はクロムが濃縮していた。(ただし、詳細に観察するとアルカリ金属が存在する酸化物層などもあり、もっと複雑のようである)このことより、クロムの存在が腐食進行の抑制に大きく影響していることが推察された。



#### 3-2-3 熱媒としての金属の可能性の検討

熱媒に求められる物性の中で、温度安定性および粘度の両面からみると、金属もその条件を満たすものがいくつかある。いくつかの金属の融点及び沸点の表を、表 3-2-5 に示した。Li、Na、K などのアルカリ金属は活性であり、高温状態での空気との接触は重大な事象を引き起こすことが懸念されるので除外されるであろう。スズ Sn は融点が 232 ℃、沸点が2,270 ℃と熱的に非常に安定しており、その粘度は融液の範囲で 10 mPa・s を下回ることが知られている。そこで、Sn の他の金属材料との反応性(合金のできやすさ)を調査した。 650 ℃で溶融状態の Sn 中に鉄、ニッケル、SUS304 および SUS316 を 20 h 浸漬したのちの、腐食の状況を図 3-2-15 に示した。鉄およびニッケルは腐食が進行し、大きく欠損しているが、ステンレス鋼である SUS304 と SUS316 は両者ともに、表面が変色してはいるがエッチングされた様子はなく、質量変化もほとんど見られなかった。つまり、配管などの金属の 材質を選択すれば腐食は抑えられるものと思われる。

表 3-2-5	5 代表的な低融点金属元素の融点と沸点				
	金属元素	融点 ℃	沸点 ℃		
	Li	179	1,317		
	Na	98	883		
	К	63	759		
	Zn	420	906		
	In	156	2,087		
	Sn	232	2,270		
	Sb	631	1,440		
	Pb	327	1,737		
	Ві	272	1,564		



3-3. 発生ガスの測定

高温下で使用する熱媒には、その性質が長期にわたって安定していることが求められる。 その評価には、通常は TG (熱重量測定)が使用されることが多い。つまり、熱媒の温度を一 定速度で上昇させたときに、その質量減少率が基準値(例えば 1%)を超えた時の温度を使 用上限とする方法がある。しかしこの方法では質量減少が、材料の蒸発によるものなのか分 解によるものかの判断は難しい。蒸発によるものであれば系の密閉性や加圧により対処で きるが、分解であれば対策は難しい。そこで、熱媒の安定性を高感度で検出する方法とし て、発生するガスの質量分析を行った。熱媒の蒸発では、蒸発物はガス取り込み口までた どり着かないため検出されることはないが、分解により発生したガスは高感度で検出される ことになる。

図 3-3-1、図 3-3-2 に硝酸塩系熱媒を、図 3-3-3、図 3-3-4 に塩化物系熱媒を加熱した際の発生ガスの温度依存性を示した。それぞれの熱媒について、鋼材 SUS310S が共存しない場合とする場合について行った。硝酸塩系の場合は発生する可能性がある、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、NO、N<sub>2</sub>O、および NO<sub>2</sub> について注目し、グラフ化してある。塩化物系の場合は発生の可能性がある、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、Cl、Cl<sub>2</sub>に着目した。

鋼材が共存しない硝酸塩系熱媒の場合は、NOの発生が350℃付近からはじまり、その量は温度の上昇とともに急激に多くなっているのに対し、SUS310Sが共存することにより、NOの発生はかなり低温の230℃付近から始まっていた。試験後のSUS310S試験片の表面は光沢のない黒色になっていた。これらのことから、硝酸塩系の熱媒は比較的低温から熱分解がはじまることおよび、金属材料が共存するとその(金属の腐食に伴い)分解温度が低くなることが分かった。

塩化物系熱媒の場合は、鋼材の共存の有無に関わらず、H2O、OH 以外は検出されず、 試験後の試片表面は金属光沢を保っていた。このことから、塩化物系は 800℃においても 熱的に安定であり、また、顕著な腐食性も示さないことが分かった。800℃以上の高温でも 使用できる可能性がある。









3-4. 応力腐食の評価

部材に応力が加わった状態で腐食環境にあるとき、腐食環境にない場合より急速に亀裂 が発生することが知られている。これを応力腐食割れという。実際のプラントにおいては配 管の曲げ加工や溶接による残留応力の存在が腐食割れを生じさせる原因となる。そこで、 炭酸塩系および塩化物系の熱媒について応力腐食試験を行った。

JIS G 0576 に準じた方法で試片を用意した。(この規格はステンレス鋼の塩化カルシウム あるいは塩化マグネシウム水溶液による腐食試験方法を規定しているものであり、今回のよ うな溶融塩を対象としたものではない。)。試片は、ひずみが生じないようワイヤー放電加工 により 75 x 10 x 1 mm に切断し、これを半径 8mm のU字型に曲げ、固定し、腐食液体に浸 漬した。U字に曲げることにより発生した応力を X 線回折法により測定した。測定部位と結 果を図 3-4-1 と図 3-4-2 にそれぞれ示した。これより、残留応力はU字の頂点ではなく、曲面と平面の接点付近で大きくなっていることが分かる。



この試片を650℃の熱媒に5日間浸漬して腐食試験を行った。熱媒が炭酸塩の場合は アルミナイズ処理を行ったSUS310Sを用い、塩化物の場合はそのまま使用した。腐食試験 期間終了後、熱媒中から取り出した試片は洗浄後、表面の割れの有無を光学顕微鏡およ び走査型電子顕微鏡で観察を行った。さらに、試片を樹脂中に包埋して切断・研磨し、U 字曲げ外側表面層付近の割れの有無を走査型電子顕微鏡で観察を行った。その結果、い ずれの熱媒を使用した場合も、応力部において特異な割れは認められなかった。応力腐食 割れが発生しなかった要因の一つに、熱の作用が考えられる。650℃の熱により残留する応 力が変化している可能性がある。そこで、U字曲げ後の試片を種々の温度で1時間の熱処 理を行ったのち、再度X線回折法により残留応力を測定した。その結果を図 3-4-3 に示した。これより、650℃ではほとんどの応力が緩和されていることが分かる。このことより、650℃で使用する配管などにおいては曲げ加工や溶接により発生する残留応力が関与する腐食割れは大きな問題にはならないと予想される。



3-5. まとめ

熱媒の粘度を正確かつ速やかに測定する手段として回転円筒法を採用した。カップとシリンダー材に高純度アルミナを使用することにより、多くの種類の熱媒候補液体の粘度を安定して測定することができた。

アルカリ金属炭酸塩(Li、Na、K の共晶組成)へのアルカリ土類金属炭酸塩(Ca および Ba)の添加は、粘度への大きな影響を与えることなく融点、凝固点を低下させる効果が見られた。

融点 398℃のアルカリ金属炭酸塩(Li、Na、K の共晶組成)へ水酸化物(NaOH)を 30 mol % 配合することにより、350℃において 500 mPa・s 程度の粘度を示すようになり、十分 流動性を保持させる効果があることが分かった。

金属 Sn の熱媒としての利用の可能性として、金属材料(配管を想定)の腐食性(合金化) を調査した。その結果、20hの腐食時間で、金属単体(Fe、Ni)では大きく腐食したが、ステ ンレス鋼(SUS316、SUS304)ではほとんど腐食は認められなかった。

熱媒を加熱した際に発生するガスを質量分析法により連続的測定することにより、熱媒の わずかな分解を検出することができた。また、熱媒に金属材料が接触していると分解温度が 低下する傾向が見られた。

材料に応力を加えた状態(試片の U 字曲げ)で熱媒に浸漬して腐食試験を行ったところ、 残留応力による割れなどの腐食促進は認められなかった。X線回折法による残留応力の測 定などから、熱による応力緩和が起こっていることが分かった。

#### 3-6. 今後の課題

- 実際のプラント運転時の予想外の腐食の進行は重大な事故につながりかねないことから、腐食対策(防食)技術の開発、腐食進行の早期の検出技術の開発にも力を入れていくべきと思われる。
- 今回応力腐食割れについての検討を行ったが、曲げ加工や溶接時に発生する残留応力は、使用時の熱により緩和されることが分かった。しかし、実際のプラントでは常にかかり続ける質量や全体の歪みによる継続的な応力が予想される。その影響を調べるためには連続的に応力をかけ続けながらの腐食試験(低歪速度引張応力腐食割れ試験、SSRT)を行う必要があると思われる。
- 将来のさらなる高温熱利用に備え、それに耐え得る熱媒、蓄熱材、配管材等の開発 も進めるべきと思われる。
- 4. 外部発表実績
- (1)論文発表
- <査読付き>

Sun Woog KIM, Kazuyoshi UEMATSU, Kenji TODA and Mineo SATO, "Viscosity analysis of alkali metal carbonate molten salts at high temperature" Journal of the Ceramic Society of Japan 123 [5] 355-358, 2015

- <査読なし(総説等含む)> なし なし
- (2)学会、展示会等発表
- <口頭発表> 国内3件、海外1件
  - 1)金善旭、上松和義、戸田健司、佐藤峰夫、溶融アルカリ金属炭酸塩の粘度測定、日本セラミックス協会 2014 年年会、2014 年3月18日、横浜
  - 2) 金善旭、上松和義、戸田健司、佐藤峰夫、Viscosity Analysis of Alkali Metal Carbonate Melten Salt、IUMRS-ICA 2014、2014 年 8 月 24 日、福岡
  - 3) 金善旭、上松和義、戸田健司、佐藤峰夫、高温における溶融塩の精密な粘度測定、エレクト ロセラミックス研究討論会、2014年10月23日、東京
  - 4) Sun Woog Kim, Kazuyoshi Uematsu, Kenji Toda and Mineo Sato, Development and Viscosity Analysis of Novel Molten Salt for Thermal Energy Storage, 11th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (CMCee 2015), 2015 年 6 月 14 日, Vancouver, BC, Canada
  - 5) Sun Woog Kim, Kazuyoshi Uematsu, Kenji Toda, Mineo Sato, Precise Viscosity Analysis of Alkali Metal Molten Salts at High Temperature, The Electrochemical Society 288th meeting, 2015 年 10 月 13 日, Phoenix, Arizona, USA
- (3)プレス発表なし

- (4)マスメディア等取材による公表 なし
- 5. 特許出願実績

	1 1.15 15 1.15 1			
	出願番号	発明の名称	出願年月日	出願人
1				
2				
3				
4				

6. 参考文献

- G.J. Jang, F. Saegusa, J. Electrochem. Soc., 110 (1963) 452.
- Y. Sato, T. Yamazaki, H. Kato, H. Zhu, M. Hoshi, T. Yamamura, Netsu Bussei, 13 (1999) 162.
- 金善旭、上松和義、戸田健司、佐藤峰夫、第34回エレクトロセラミックス研究討論会講 演予稿集、2014, p.112.
- 「化学便覧 第6版 基礎編」日本化学会編、丸善、2004
- 「金属便覧」日本金属学会編、丸善、2004
- "Desk Handbook, Phase Diagrams for Binary Alloys" The materials Information Society, 2000, September.
- NIST (National Institute of Standards and Technology)のホームページの光子減弱係数、 http://www.nist.gov/pml/data/xraycoef/index.cfm
- 「溶融塩の応用」伊藤靖彦編著、アイピーシー、2003.
- 例えば、「熱量測定・熱分析ハンドブック 第2版」、日本熱測定学会、丸善、2010.
- 「化学便覧 第6版 基礎編」日本化学会編、丸善、2004
- 例えば、化学工学論文集、第17巻、第1号、p.15-21(1991)
- J. Solar Energy Engineering, November 2012, vol.134, 041002-1 041002-8.
- J. Solar Energy Engineering, August 2014, vol.136, 031017-1 031017-7.
- 「化学便覧 第6版 基礎編」日本化学会編、丸善、2004
- 「化学便覧 第6版 基礎編」日本化学会編、丸善、2004
- 「溶融塩の応用」伊藤靖彦編著、アイピーシー、2003.
- 「熱量測定・熱分析ハンドブック 第2版」、日本熱測定学会、丸善、2010.
- Alan M. Kruizenga, David D. Gill, Marianne LaFord, Geoffrey McConohy"Corrosion of High Temperature Alloys in Solar Salt at 400, 500, and 680°C" Sandia Report, Sandia National Laboratories, SAND 2013-8256, Unlimited Release, September 2013.
- K. Vignarooban, Xinhai Xu, A. Arvay, K. Hsu, A. N. Kannan"Heat Transfer Fluids for Concentrating Solar Power Systems – A Review" Applied Energy, 146(2015)383-396.
- United States Patent Application Publication, Pub. No.: US2013/0180520 A1, Pub. Date: Jul. 18,2013