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・坂本龍二
金成克彦・田中耕太郎・神本正行

電子技術総合研究所^{††}

小沢丈夫

ダイセル化学工業(株)^{†††}

水酸化ナトリウム-硝酸ナトリウム系、水酸化ナトリウム-亜硝酸ナトリウム系の溶融塩は、200～300°Cで最も有望な潜熱蓄熱材料であるが、これを蓄熱材料として用いる上で解決すべき課題の一つは、蓄熱器構造材料との共存性である。本報では、まず10種類の金属材料と溶融塩との共存性について、試験片を用いた浸漬試験による実験的な検討、さらに炭素鋼に的を絞って行った、溶融塩の純度による共存性への影響に関する実験結果について報告を行う。本研究の結果では、炭素鋼が最もよい共存性を示し、蓄熱器構造材料としての利用の可能性が確認できた。また、溶融塩の不純物の影響としては、特に水酸化ナトリウム中の塩化ナトリウムの影響が重要であることを示した。

1. 緒 言

潜熱蓄熱は、原理的に蓄熱材料の相変化温度付近での蓄・放熱を行うことができ、しかも小さい温度幅できわめて高い蓄熱密度を有するのが特色であり、近年70～80°C以下の比較的低温では、一部実用化され始めている。

筆者らは、コジェネレーションにおける蓄熱による電気、熱の供給の調整への応用、さらに将来的には発電所側での蓄熱による軽水炉の負荷追従運転への応用を目的として、220～280°Cでの潜熱蓄熱に着目し²⁾、技術開発のための基礎的研究を進めてきた。220～280°Cでの有望な蓄熱材料は、経済性、蓄熱密度の点から水酸化ナトリウム-硝酸ナトリウム系、または水酸化ナトリウム-亜硝酸ナトリウム系であり³⁾、それぞれ3共融物、2化合物、および2共融物、2化合物を有する⁴⁾。

このような高温での潜熱蓄熱材料として溶融塩を用いた潜熱蓄熱技術を確立する上で、最も重要なポイントは、

- ① 蓄熱容器との共存性、および
 - ② 蓄熱器内での伝熱
- にあると言える。本報では、その共存性に関する著者ら

のこれまでの研究結果を報告する。いかに上記のような経済性の高い蓄熱材料を用いたとしても、蓄熱器全体として見ると特に電力系統への応用の場合厳しい経済性が要求される。この経済性を大きく左右するのは、蓄熱器の構造、製作法、構造材料の種類、および必要な伝熱面積を得るための構造材料の量である。たとえば軽水炉の負荷追従運転への応用では、夜間電力を用いた揚水発電所の代替技術と位置付けされるため、最も厳しい経済性が要求される。この場合著者らの試算によると¹⁾、求められる経済性を満たすためには安価な炭素鋼の使用が必須条件である。したがって、今回の共存性試験の目的は、まず炭素鋼との共存性がよいかどうかを調べる点にある。もし共存性が悪い場合は、どの材料ならばよいのか、あるいは防食効果のある添加材料は何かというところに以降の研究の焦点が変わることになる。

2. 共存性試験

2.1 試験材料

2.1.1 蓄熱材料 Table 1は著者らがDSC(示差走査熱量計)によって測定したこれら一連の溶融塩の融点(T_m)、融解潜熱(ΔH_m)、過冷却度(ΔT)であるが⁶⁾、このうち、経済性、融点の適正(適応する発電プラントの熱バランスの点で)、融解凝固挙動等の観点から最も有望と評価されるのは、水酸化ナトリウム-硝酸ナトリ

[†] 1988年11月1日受理

^{††} 〒305 つくば市梅園1-1-4

^{†††} 〒100 千代田区霞が関3-8-1

Table 1 Thermal properties for NaOH-NaNO₃ and NaOH-NaNO₂

	T _m (°C)	ΔT (°C)	ΔH (kJ/kg)
NaOH-NaNO ₃			
81.5-18.5mol %	259	2	279
59-41	273	34.5	273
28-72	248	46	222
NaOH·NaNO ₃	271.5	41.5	251
2NaOH·NaNO ₃	271.5	60	284
NaOH-NaNO ₂			
73-27mol %	239	15	285
20-80	234.5	3	237
NaOH·NaNO ₂	266.5	44.5	294

Table 2 List of metal materials for compatibility test

Material	Contents (%)							
	C	Si	Mn	P	S	Mo	Cr	Ni
JIS G3101 SS41	0.14	0.19	0.89	0.022	0.005			
JIS G3103 SB46	0.23	0.20	0.72	0.014	0.007			
NAGP*	0.16	0.01	0.59	0.008	0.007			
JIS G3103 SB46M	0.21	0.27	0.85	0.016	0.005	0.52		
JIS G4109 SCM V4	0.10	0.13	0.46	0.007	0.004	0.52	2.19	
JIS G4109 SCM V6	0.06	0.40	0.50	0.009	0.002	0.47	4.54	
JIS G3127 SL3N28	0.06	0.23	0.60	0.008	trace			3.34
JIS G4304 SUS430	0.07	0.46	0.33	0.020	0.007		16.09	0.09
JIS G4304 SUS304L	0.023	0.46	0.84	0.031	0.006		18.25	9.55
JIS G4304 SUS316L	0.018	0.51	0.84	0.028	0.003	2.14	17.62	12.31

* NAGP is the trade name for a carbon steel produced by Nippon Steel Corp.

ウム (81.5-18.5mol %) の共融塩であり、2 番目の候補としては水酸化ナトリウム-亜硝酸ナトリウム (73-27mol %) の共融塩である。

今回の共存性試験では、まず最初に特級試薬の塩 (水酸化ナトリウム: 関東化学 (株), 硝酸ナトリウム, 亜硝酸ナトリウム: 昭和化学 (株)) を用い、次にやや純度の低い塩を用いて純度による共存性の影響について調べた。いずれの場合も、塩を 200°C、数時間真空乾燥させたのち、真空雰囲気のままアルミナ容器内で溶融させてバルクの試料を作成した。あらかじめ真空乾燥させても、塩は真空中で溶融すると始めのうち激しい水分の放出をするが、やがておさまる。これら溶融塩の処理から共存性試験用の容器に充填するまでの一連の操作は、真空電気炉を併設した乾燥窒素雰囲気下のグローブ・ボックス中で行った。

2.1.2 共存性試験材料 今回の試験に使用した金属材料は、Table 2 に示すように、炭素鋼 3 種 (SS41, SB46, NAGP)、低合金鋼 4 種 (SB46M, SCM V4, SCM V6, SL3N28)、高合金鋼 3 種 (SUS304L, SUS316L, SUS430) の合計 10 鋼種である。このうち、NAGP は JIS 規格にない材料であるが、これは溶融亜鉛鍍金に開発した

鉄鋼メーカー独自の規格品であり、炭素鋼の成分のうち特にケイ素とリンの含有量を極力少なく調整されているのが特徴である。これら供試材料は 30 mm 程度の厚板で供給され、これを切削して試験容器、試験片を作成した。したがって、同一溶融ロットであるために、わずかな成分の違いによる試験容器と試験片との間のガルバノ電位による腐食の影響は避けることができる。

2.2 試験方法

2.2.1 4,000 時間試験 Fig. 1 は、試験片を溶融塩中に浸漬した状態を、主要な寸法とともに示したものである。試験は図に示したように、溶融塩を充填した円筒容器に幅 15 mm、長さ 40 mm、厚さ 3 mm の試験片を入れ、一定浸漬時間ごとに試験片および溶融塩を取り出す方法である。これら試験容器と試験片は、前節で述べたように 30 mm 程度の厚板から切削して作成したが、加工後、真空焼鈍によって応力除去し、さらに試験片については #320 のエメリー紙で研磨して表面状態を整えた。

試験片を浸漬した試料容器は実際の使用温度よりも約 100°C 高い 350°C に保った電気炉内にセットし、炉内は乾燥窒素雰囲気に保った。供試時間は、100, 350, 1,000, 2,000, 4,000 時間とし、所定の時間が経過した時点で容

Fig.1 Coupon in container for compatibility test

器を炉から取りだし、さらに塩を抜き試験片を取りだし洗浄、分析を行った。各供試時間に対して、3個ずつ試験容器を用いているが、溶融塩の量による影響を見るため、各々の溶融塩の量は液面高さが5, 6, 7cmとなるように変えてある。

2.2.2 10,000時間試験 前述の4,000時間試験が終了した段階で、基準材料としてSB46を試験材料に選り、純度の異なる水酸化ナトリウム-硝酸ナトリウム共融塩を用いて、共存性に及ぼす純度の影響について調べた。この試験では、特定の不純物を対象とはせず、実用時を想定して、それぞれ精製方法の異なる塩を用いることによって、塩中に含まれる不純物の量を変えている。すなわち、

- ① 特級試薬の水酸化ナトリウムと硝酸ナトリウム
- ② イオン交換膜法による水酸化ナトリウム（純度99%：日本曹達（株））と工業用の硝酸ナトリウム（純度99%：三菱化成（株））
- ③ アスベスト隔膜法による水酸化ナトリウム（純度97%：日本曹達（株））と工業用の硝酸ナトリウムを用い、4,000時間試験に用いたものと同じ試験片を用い、試験容器として高純度アルミナのタンマン管を用いてその中に塩と試験片を共存させた。後述するように、硝酸ナトリウムの純度による影響はほとんどなく、問題となるのは水酸化ナトリウムの精製法によって大きな影響が生じる塩化ナトリウムの量である。

10,000時間試験の手順は4,000時間試験と全く同じであるが、浸漬時間は10,000時間のみとし、試験の途中で

Table 3 Estimated annual corrosion rate

Material	Corrosion Rate (mg/cm ² /year)	
	NaOH-NaNO ₃	NaOH-NaNO ₂
SS41	-6	-3
SB46	+3	-3
NAGP	+5	+2
SB46M	-8	-5
SCMV4	-5	-1
SCMV6	+3	-2
SL3N28	+2	+1
SUS430	-37	
SUS304L	-75	
SUS316L	-84	

の試験片の取りだしは行わなかった。

2.3 評価方法

所定の供試時間を経て、取り出した溶融塩は分析用に真空デシケーターに保存し、試験片および試験容器は、蒸留水でブラシ洗浄し秤量し、さらに試験片についてはSEM（走査型電子顕微鏡）観察後、超音波洗浄を施し、再度秤量して洗浄前後の質量変化を調べた。

試験片および試験容器の試験後評価は、通常は以下に示す10項目にわたる評価項目にしたがって実行し、場合によっては簡単化したり、さらに詳細な検討も行った。

- ① 試験片、容器の質量変化
- ② 容器を切断し、内面のマクロ観察
- ③ 光学顕微鏡による試料片断面のマクロ、ミクロ組織観察
- ④ 表面のSEM観察
- ⑤ X線マイクロアナライザーによる表面分析
- ⑥ X線回折による表面腐食生成物の分析
- ⑦ GDS（グロー放電分光分析法）による含有元素の深さ方向の分布状態の解析
- ⑧ 引張試験による伸び率、引張強度の測定、および破断面の観察
- ⑨ 溶融塩の化学分析
- ⑩ DSCによる溶融塩の熱物性測定

3. 結果および考察

3.1 4,000時間試験

3.1.1 金属材料の総合評価 Table 3は得られた質量変化をもとに算出した年間腐食量であり、-は質量減少、+は質量増加を示している。腐食速度の変化は鋼種によりやや異なり、またばらつきも大きい。4,000時間までの実験結果を見ると、ほぼ一定の速度で質量変化が生じており、これを外挿して年間腐食量を推定した。溶融塩は硝酸ナトリウム、あるいは亜硝酸ナトリウムを含んでいるため酸化性であり、金属材料表面に酸化層を

(a) SS41 in NaOH-NaNO₃ (b) SB46 in NaOH-NaNO₃

(c) NAGP in NaOH-NaNO₃ (d) SB46 in NaOH-NaNO₃

Fig. 2 SEMs for carbon steel surfaces after 4,000 hour compatibility test with molten salts

形成していく反応であり、酸化層、含有元素の溶融塩中への溶出の程度により、質量の減少、増加の差異が生じる。表より、炭素鋼、低合金鋼はわずかな質量変化であるのに対して、高合金鋼はいずれも著しい質量減少を示していることがわかる。

表面の酸化物はいずれの鋼種も、X線回折の結果マグネタイト (Fe_3O_4) であることがわかったが、炭素鋼や低合金鋼の場合は表面が緻密、安定におおわれているのに対して、高合金鋼は同じくマグネタイトが形成されるが安定でなく、オーステナイト系ステンレス鋼の場合、形成しては剥離するといったことを繰り返し、SUS304Lでは粒界腐食も見られた。またフェライト系ステンレス鋼では、表面に細かい溝状の腐食が見られたが、後述の溶融塩の分析結果とあわせて考えるとクロムの選択的な溶出と解釈される。

溶融塩と共存した金属材料の機械的強度は、伸び率、引張強度ともに試験前後の差異は全く見られなかった。例外としてSL3N28にわずかな延性の劣化が認められた。本来SL3N28は低温で使用する材料であり、今回の高温での試験は溶融塩への応用という点では必ずしも十分な意味があるわけではないが、鉄鋼中のNiの影響についてのある程度の指標は得られるものと判断し、供試鋼種に加えている。

3.1.2 炭素鋼の検討 Fig. 2は、4,000時間溶融塩に浸漬した炭素鋼の試験片表面のSEM写真である。(a)～(c)はいずれも水酸化ナトリウム-硝酸ナトリウムと共存させた炭素鋼で、(a)はSS41、(b)はSB46、(c)はNAGPである。これら3種の炭素鋼の中で最も質量減少が大きいSS41では、酸化物の形状が他に比べ小さく、しかも粒状であるのに対して、SB46やNAGPでは形状が大きくしかも柱状である。SB46よりも質量の増加の

大きいNAGPでは、より形状が大きくなっていることがはっきりとわかる。

図中(d)はSB46の表面であるが、これは水酸化ナトリウム-亜硝酸ナトリウムと共存させた試験片のものである。(b)と比べると、(a)との比較に見られたような顕著な表面の酸化物の形状の差異が、この場合も見られることがわかる。(b)は柱状の10 μm 以上の大きさであるのに対して、(d)では高々2～3 μm 程度の粒状であり、(a)のSS41と同様である。このような溶融塩による表面酸化物形状の差異は、硝酸塩と亜硝酸塩の酸化ポテンシャルの差によって生じていると考えられるが³⁾、先の炭素鋼の種類による差異については、今後炭素鋼の酸化反応に関する電気化学的な検討が必要である。しかし、共存性の問題となるのは、酸化のし易さのみではなく、化学的、機械的等様々な面から見た酸化物の安定性である。

Fig. 3はGDS分析結果のうち酸素、炭素、鉄、マンガ、ケイ素の結果を示しており、図中の(a)～(d)は先のFig. 2の(a)～(d)と同じ試料のものである。いずれも縦軸は相対的な分布状態を示しているに過ぎないが、酸化層と素地の状態の差異が明確に現れている。(b)では酸化層の厚さが20 μm 程度となっており、酸化層内では炭素濃度が著しく低く、鉄が一樣な分布状態を示しているのに対して、マンガンは表面から徐々に濃度が増して素地に至る分布状態を示している。特に着目すべきはケイ素の分布状態である。ケイ素は酸化層で濃度が低下しているが、酸化層と素地の境界付近で顕著な濃縮状態を示している。このような分布状態はいずれの結果についても共通しているが、酸化層の厚さは(a)、(d)ともに8～9 μm と(b)に比べ薄く酸化状態の差異がはっきりわかる。また、(c)に示したNAGPでは酸化層厚さが45 μm 程度とさらに厚くなり、図中には示されていないが、水酸化ナトリウム-亜硝酸ナトリウムとの浸漬試料でも酸化層厚さが15 μm 程度であり、(d)のSB46と比べるとやはり2倍程度の厚さとなっている。NAGPではケイ素の含有量が著しく少なくなっているのが特徴であり、溶融塩による炭素鋼の酸化反応において鋼中のケイ素の役割が重要である可能性が考えられる。

3.1.3 溶融塩の検討 溶融塩は、試験開始時点では無色透明であり、水酸化ナトリウム-亜硝酸ナトリウムがわずかに黄色味を帯びている程度であるが、今回の試験に用いたいずれの溶融塩も、試験開始後数十時間で、透明度は変わらないものの青味を帯びた着色を示し始め、時間の経過とともに着色の度合いが強まってくる。着色の度合いは、溶融塩、鋼種によって異なる。一般にクロムを含んだ鋼種と共存した溶融塩では緑色を帯び、モリブデンを含んだ鋼種では青味が濃くなる。また、高

Fig. 3 Element distribution profiles for carbon steels after 4,000 hour compatibility test with molten salts

合金鋼はいずれも熔融塩を著しく濁らせている。同じ鋼種では硝酸塩を含んだほうでは青味が濃く着色の度合いが強いのに対して、亜硝酸塩では緑がかり、着色の度合いが弱い。亜硝酸塩では鋼種による着色の仕方の差異が少ないことも特徴である。

Table 4 は試験前と 4,000 時間経過後の熔融塩の分析結果の例を示したものである。測定法は JIS の試験方法に従っている。数値は異なった 2 つのサンプルを測定した平均値であるが、ばらつきは最も大きい鉄で 40% 程度であり、測定精度はサンプル間のばらつきよりも十分に小さい。(a) に示した水酸化ナトリウム-硝酸ナトリウムでは試験温度が 350°C と高温であったため、硝酸塩の分解による亜硝酸塩がわずかに生成されている。しかし実際の蓄熱器での使用温度では、亜硝酸塩の生成量はきわめて少ないことが予想される。

熔融塩中への元素の溶解を比べると、(a) では SB46 がわずかなマンガンの溶解を示しているだけで、他の鋼種に見られるような鉄、ケイ素の溶解がほとんど見られな

い。Table 2 と比べると、熔融塩中への鉄の溶解量の少ないものは、腐食量が + またはわずかな - の値を示していることがわかる。また各元素の溶解量を相対的に見てみると、SUS430 においてはクロムの溶解は顕著であり、前述の顕微鏡観察結果と合わせて考えると、クロムが選択的溶出をしていると判断できる。

(b) の水酸化ナトリウム-亜硝酸ナトリウムでは、熔融塩中への元素の溶解はいずれの元素も (a) に比べて少なく、また鋼種による溶解量の差異も小さいことがわかるが、唯一の例外は SB46 である。SB46 では鉄、マンガともに (a) よりも溶解量が多い。水酸化ナトリウム-亜硝酸ナトリウムに見られるこのような溶解量の大小の傾向は、先に述べた水酸化ナトリウム-硝酸ナトリウムの場の場合のような、質量変化と対応づけた考え方ができないため、表面酸化物の熔融塩中への溶解メカニズムはより複雑と思われる。

SB46 との 4,000 時間共存試験における、熔融塩の融点および融解潜熱の変化に関しては、水酸化ナトリウム-

Table 4 Contents in molten salts after 4,000 hour compatibility test at 350°C

(a) NaOH-NaNO₃ (81.5–18.5mol %)

Contents (wt%)	Before test	SS41	SB46	SB46M	SCMV6	SL3N28	SUS430
NaOH	66.40	66.22	66.10	65.85	66.39	66.66	64.79
NaNO ₃	31.53	30.02	31.04	31.02	31.54	31.54	31.44
NaCO ₃	0.51	1.28	1.06	1.40	1.00	1.12	2.44
NaNO ₂	0.01	0.82	0.82	0.90	0.47	0.46	0.53
NaCl	0.004	0.007	0.005	0.012	0.004	0.003	0.007
Fe	<0.0005	0.055	<0.0005	0.123	0.0043	0.0019	0.481
Mn	<0.00001	0.0043	0.0017	0.0017	0.0014	0.0016	0.0054
Si	<0.0005	0.0012	0.0006	0.0014	0.0017	0.0008	0.016
Cr					0.0066		0.340
Ni						<0.00001	0.00046
Mo				0.0016	0.0010		

(b) NaOH-NaNO₂ (73–27mol %)

Contents (wt%)	Before test	SS41	SB46	SB46M
NaOH	59.90	61.12	60.78	60.78
NaNO ₂	38.70	37.10	37.42	37.29
NaCO ₃	0.08	0.04	0.06	0.06
NaNO ₃	0	0.56	0.29	0.41
NaCl	0.009	0.013	0.014	0.008
Fe	<0.0005	0.0042	0.015	0.0058
Mn	<0.00001	0.0025	0.0022	0.0028
Si	<0.0005	0.0006	0.0008	0.0007
Mo				0.0009

亜硝酸ナトリウムでは4,000時間経過しても融点、潜熱ともにほとんど変化していないのに対して、水酸化ナトリウム-硝酸ナトリウムでは融点で3°C程度、潜熱で4%程度の低下が生じている。これは、先のTable 4のところで述べたように、試験温度が高いため硝酸塩の分解によって生じた亜硝酸塩の影響と考えられる。

3・2 10,000時間試験

3・2・1 SB46の検討 10,000時間経過後のSB46表面のSEM観察結果からは、溶融塩の純度の低下によって表面の酸化物の形状が小さくなっている様子がわかった。また、(a) 特級試薬の溶融塩に浸漬した試験片は+1.2mg/cm²・年のわずかな質量増加を示したが、(b) イオン交換膜法による水酸化ナトリウム(99%)と工業用硝酸ナトリウム(99%)の場合では-0.2mg/cm²・年、(c) 隔膜法による水酸化ナトリウム(97%)と工業用硝酸ナトリウム(99%)の場合では-0.4mg/cm²・年といずれもわずかな質量減少を示した。

先の3・1・2で述べたように、4,000時間試験の炭素鋼の場合でも、同様な酸化物の形状と質量の増減との関連が見られ、さらに酸化層厚さとの間にもはっきりした

傾向が見られた。しかし、今回の試験では純度による酸化層の影響は見られず、3種の溶融塩に関して、GDSの結果からは差異は現れていない。

3・2・2 溶融塩の検討 試験片に比べ、溶融塩には純度の影響によるより明瞭な差異が、着色の度合い、金属の溶解度、熱物性に現れた。最も純度の高い(a)では濃い青色の着色を呈したのに対して、最も純度の低い(c)では茶色味の濃い青色であり、(b)はわずかに緑がかった濃青色であった。

さらに溶融塩の分析値は、Table 5に示すようにより明確な差を示した。最も顕著な差は鉄の溶解量であり、純度、表中の結果を用いて言い換えれば塩化ナトリウムの含有量の多いものほど鉄の溶解が著しい。一方、マンガンは逆に(a)で溶解量が多く、ケイ素は(b)でやや溶出しているが特に純度と関連があるとも思えない。

Table 6は、溶融塩の試験前後の融点および潜熱の実測値を示したものであるが、融点、潜熱は、純度の低下とともに低下し、(c)は(a)に対して融点で8°C程度、潜熱で5%程度低く、(b)では約3°Cの融点の低下、3%程度の潜熱の低下が測定された。著者らはその後、熱物性

Table 5 Salt analyses before and after 10,000 hour compatibility test with SB46

%	Reagent NaOH+NaNO ₃		99%NaOH+99%NaNO ₃		97%NaOH+99%NaNO ₃	
	Before	After	Before	After	Before	After
NaOH	66.40	66.37	66.55	66.87	64.68	64.79
NaNO ₃	31.53	32.11	32.46	31.63	32.68	31.89
NaNO ₂	0.01	0.44	0.05	0.45	0.05	0.46
NaCl	0.004	0.003	0.036	0.087	1.39	1.11
Na ₂ CO ₃	0.51	0.87	0.45	0.59	0.69	1.06
Na ₂ SO ₄	<0.003	0.023	0.043	0.040	0.048	0.039
Fe	<0.0005	<0.0005	0.0010	0.0026	0.0018	0.0227
Mn	<0.00001	0.0045	0.00003	0.00063	0.00002	0.00063
Si	<0.0005	<0.0005	0.0005	0.0052	0.0092	0.0014

Table 6 Thermal properties of molten salts before and after 10,000 hour compatibility test with SB46

	Reagent NaOH-NaNO ₃		99%NaOH-99%NaNO ₃		97%NaOH-99%NaNO ₃	
	Before	After	Before	After	Before	After
T _m (°C)	255.5	254.8	253.3	251.2	248.8	245.2
ΔH(kJ/kg)	292	280	282	272	276	266

の測定の面からも、融点、潜熱が不純物としての塩化ナトリウムの影響によって低下することを明らかにした⁷⁾。また、10,000時間経過後、融点、潜熱について3・1・3の結果と同様の低下が見られたが、純度による変化量の差異は認められなかった。硝酸塩の分解が同程度に進行したためと考えられる。

4. 結 言

本研究では、熔融塩を用いた潜熱蓄熱における共存性に関し、試験片を用いた浸漬試験について一連の実験的評価を行い、基本的には炭素鋼が蓄熱器として用いる可能性を有することがわかった。

まず350°C、4,000時間におよぶ共存性試験より判断すると、少なくとも静的条件下での全面腐食の挙動については、炭素鋼、低合金鋼ともに耐食性は十分と結論できる。水酸化ナトリウム-亜硝酸ナトリウムは水酸化ナトリウム-硝酸ナトリウムに比べ酸化力が弱く、試験片の質量変化も一般に少ないが、融点の最適性から考えて第二候補である水酸化ナトリウム-亜硝酸ナトリウムが、第一候補である水酸化ナトリウム-硝酸ナトリウムに取って替わる程の有意な差とは認められない。したがって、硝酸塩系を焦点にした研究を進めていってよいと判断できる。しかし、鋼種による腐食挙動の差異が大きく、材料選定にあたっては亜硝酸塩を含む場合よりも一層十分な留意が必要である。

これまでの結果では炭素鋼が最も良い結果を示しているが、SB46とNAGPに見られるように鋼種による差が

顕著である。したがって、熔融塩との共存性に関する今後の課題の一つは、最適な炭素鋼組成の把握であると言える。また、10,000時間におよぶ試験結果より、熔融塩の純度に関しては、特に水酸化ナトリウム中の塩化ナトリウムの影響が重要であることがわかった。特に、塩化ナトリウムの含有により、潜熱の低下、融点の降下、および鉄の熔融塩中への溶出の増加が生じることが明確になった。

[謝 辞] 本研究を進めるにあたり、新日本製鐵(株)、(株)日鐵テクノリサーチ、日本曹達(株)の各社の御協力を受けたことをここに記し、著者らの謝辞とする。

Literature cited

- 1) Abe, Y., M. Kamimoto, Y. Takahashi, R. Sakamoto, K. Kanari and T. Ozawa: *Proc. 19th IECEC*, 1114 (1984)
- 2) Abe, Y., Y. Takahashi, M. Kamimoto, R. Sakamoto, K. Kanari and T. Ozawa: *Circ. of Electrotechnical Laboratory*, No. 213, (1985)
- 3) Asakura, S., T. Yamano and A. Eguchi: *Preprints of 14th Annual Meeting of Molten Salt Chemistry*, 87 (1980)
- 4) Levin, E.M., C.R. Robbins and H.F. McMurdie: "Phase Diagrams for Ceramists", *Amer. Chem. Soc.*, (1964)
- 5) Ozawa, T., M. Kamimoto, R. Sakamoto, Y. Takahashi and K. Kanari: *Bul. of Electrotechnical Laboratory*, 44, 707 (1981)
- 6) Takahashi, Y., M. Kamimoto, Y. Abe, R. Sakamoto,

Latent Thermal Storage Using Sodium Hydroxide- Based Molten Salts — Compatibility of molten salts —

Yoshiyuki Abe, Yoshio Takahashi, Ryuji Sakamoto, Katsuhiko Kanari,
Kotaro Tanaka and Masayuki Kamimoto

Electrotechnical Laboratory, Tsukuba 305

Takeo Ozawa

Daicel Chemical Industries, Ltd., Tokyo 100

Key Words : Corrosion, Energy, High Temperature, Molten Salt, Thermal Storage,
Latent Heat, Sodium Hydroxide

Although binary mixtures of sodium hydroxide-sodium nitrate and sodium hydroxide-sodium nitrite are promising materials for latent thermal storage in the 200~300°C temperature range, one of the most critical problems for application is the compatibility of these molten salts with metallic materials. The present paper first gives experimental results for compatibility tests on ten different metals at 350°C for up to 4,000 hours. The compatibility study further focussed on the effect of impurity on carbon steels in tests performed at 350°C for up to 10,000 hours. The experimental results showed that carbon steels has the best compatibility with these particular molten salts, and that the content of sodium chloride in the salts has a significant influence on corrosion behavior.