

博士（工 学） 馬 渕 勝 美

学 位 論 文 題 名

吸收式冷凍機の防食技術に関する研究

学位論文内容の要旨

エネルギー消費の増大に伴う炭酸ガスの増加や産業、生活の高度化に伴うフロン使用量の増加により、温暖化やオゾン層破壊などの地球規模での環境破壊が問題となっている。そのためエネルギーの有効利用技術の開発およびノンフロン機器の開発が重要課題となっている。これに伴い、地下鉄、河川、下水等の排熱を蓄熱槽に蓄え、それを熱源として地域冷暖房を行う排熱エネルギー総合利用マクロシステムが検討され、一部新宿副都心などに適用されている。この地域冷暖房をはじめビル、空港等の空調システムとして、吸收式冷凍機が脚光を浴び、この需要が急速に伸びている。吸收式冷凍機はフロンを使用しないLiBrと水を使用した密閉系となっており、しかも蒸気等の排熱を利用することができるため、環境に与える影響は非常に小さい。しかし、その動作条件は広範囲な温度および濃度のLiBrを使用する環境であり、また種々の材料を使用しているために、以下に示すような問題を生じる。

(1) LiBr水溶液は腐食性が高いにもかかわらず、経済性の観点から主として構成材料に炭素鋼が使用されているために、腐食によるトラブルが多い。著しい腐食が生じた場合、構造材料としての損傷に加えて、多量のガスが（そのほとんどが水素ガス）発生するために、冷凍機の性能が低下する。

(2) 銅系材料と構成材料である炭素鋼との異種金属間腐食は詳細には検討されていない。

(3) 高温再生器および熱交換器においてはLiBrは約21mol kg⁻¹の高濃度となるが、この濃度は室温での飽和溶解度を超えており。そのため停止時にはLiBr濃度を低下させる希釀運転が、また逆に起動時には濃縮運転をおこなっている。しかし吸收式冷凍機が希釀運転をする前に停止した場合、装置内部でLiBrが凝固して再起動できなくなる。またこのような凝固が生じると、その部分でのインヒビターの欠乏（インヒビターは溶液側に移行）を生じ、孔食等の局部腐食を生じる原因となる。

この様な背景から、本研究においては、インヒビターによる防食方法に関して検討するとともに、その防食機構を解明すること、インヒビターの消耗量を低下させる高耐食性表面処理法を開発すること、銅系材料と炭素鋼の異種金属間腐食に関して検討することおよび高溶解性のLiBr/LiNO₃/KCl混合吸収液の腐食特性を検討することを計画した。本論文は、7章から構成されており、各章の概要は以下のとおりである。

第1章「緒論」においては、まず吸收式冷凍機の動作機構、動作条件についてふれ、腐食の問題が多く存在することを示した。次いで、LiBr水溶液中における腐食挙動および今までに検討されたインヒビターによる腐食抑制について論じた。また現状の吸收式冷凍機における腐食抑制技術の不充分な点を指摘し、本研究の目的と意義を明らかにした。

第2章「濃厚LiBr水溶液中における炭素鋼の腐食挙動」では、吸収式冷凍機の効率向上を目的とした高温再生器の動作温度の高温化を目的に、473KまでのLiBr水溶液中における炭素鋼の腐食挙動とその抑制方法を検討した。インヒビターが存在しないLiBr水溶液中における炭素鋼の腐食量は、LiBrの濃度の増加とともに腐食量が増加することを明らかにした。LiOHを添加すると、LiBr濃度が10mol kg⁻¹以下ではいずれの温度でも腐食量は十分小さくなつたが、多くの場合孔食が発生した。一方、LiBr濃度が17.3mol kg⁻¹以上ではLiOHによる腐食抑制は不十分で、LiOHのみでは腐食を十分抑制できないことを明らかにし、第2元素として酸素酸塩を添加することを考えた。LiOHと併用する酸素酸塩としては、473Kでもモリブデン酸塩が最も優れた腐食抑制効果を示し、動作条件の高温化が可能であることを明らかにした。

第3章「高温濃厚LiBr水溶液中におけるLiNO₃、Li₂MoO₄およびLiNO₃/Li₂MoO₄混合インヒビターによる炭素鋼の腐食抑制機構」では、LiNO₃/Li₂MoO₄混合インヒビターの腐食挙動を検討するとともに、MoO₄²⁻による腐食抑制機構に関して検討した。Li₂MoO₄とLiNO₃を併用することにより、ガス発生量および腐食量ともに低減することができることを明らかにした。また酸化物／溶液界面ではMoO₄²⁻の吸着によりカチオン透過性を示すために、耐食性が優れていると推定した。

第4章「大気酸化処理による高温濃厚LiBr水溶液中における炭素鋼の腐食抑制作用」では、大気酸化処理によるプレフィルミングを施した鉄鋼材料の高温LiBr水溶液中における耐食性を評価した。673K以上でプレフィルミングすることにより、腐食を約1/10程度に低減することができることを明らかにした。LiOH共存下では、腐食量はインヒビターであるMoO₄²⁻の有無に依存しないこと、またLiOHが0.12mol kg⁻¹以上あれば、腐食量はその濃度に依存しないことを確認した。従って、プレフィルミング皮膜が健全であれば、アルカリ以外のインヒビターは必要でないことを明らかにした。573Kでプレフィルミングした場合には、皮膜の欠陥が原因で腐食量がばらつくが、MoO₄²⁻が共存していればそれが皮膜の欠陥部を補修することにより腐食を低減することを明らかにした。

第5章「高温濃厚LiBr水溶液中における炭素鋼とロウ材との異種金属間腐食」では、高温濃厚LiBr水溶液中における炭素鋼と各種ロウ材との異種金属間腐食に関して検討した。Niロウを炭素鋼の接合に使用した場合、383Kにおいて炭素鋼側に著しい腐食を生じることを明らかにした。銅系ロウ材を炭素鋼の接合に使用した場合には、ロウ材の腐食が加速されることを明らかにした。70/30キュプロニッケルは、検討したロウ材の中ではいずれの温度においても最も耐食性が高いが、炭素鋼側に局部腐食を生じさせるために、薄板の接合には適さないことを確認した。

第6章「高温濃厚LiBr/LiNO₃/KCl水溶液中における鉄鋼材料の腐食挙動」では、LiBr/LiNO₃/KCl/LiOH混合吸収液中における炭素鋼およびステンレス鋼の腐食挙動に及ぼす温度、Li₂MoO₄およびLiNO₃の影響（炭素鋼のみ）に関して検討した。混合吸収液中においては、炭素鋼に関しては腐食量は小さいが、433K以上で100μm程度の深い孔食が生成するために、使用することは困難である。またSUS304、SUS316LおよびSUS430は463Kまでの温度範囲で不動態化し、しかも孔食等の局部腐食は見られないことから、ステンレス鋼は、混合吸収剤中で使用できることを明らかにした。

第7章は、全体の総括である。

学位論文審査の要旨

主査教授 高橋英明

副査教授 瀬尾真浩

副査教授 成田敏夫

副査教授 大塚俊明

学位論文題名

吸収式冷凍機の防食技術に関する研究

エネルギー消費の増大に伴う炭酸ガスの増加や産業・生活の高度化に伴うフロン使用量の増加により、温暖化やオゾン層破壊などの地球規模での環境破壊が問題となっており、エネルギーの有効利用技術の開発およびノンフロン機器の開発が重要課題となっている。この技術開発の一環として、地下鉄・河川・下水等からの排熱を熱源として地域冷暖房を行う排熱エネルギー総合利用マクロシステムが検討されており、一部新宿副都心などに適用されている。この地域冷暖房をはじめビル・空港等の空調システムとして、吸収式冷凍機が脚光を浴び、この需要が急速に伸びている。吸収式冷凍機はフロンを使用しない密閉系であり、しかも蒸気等の排熱を利用することができるので、環境に与える影響は非常に小さい。しかし、その動作条件は広範囲な温度領域を含み、高濃度の LiBr 溶液を使用するので、以下の腐食問題を生じる。

(1) LiBr 水溶液は腐食性が高いにもかかわらず、経済性の観点から主として構成材料に炭素鋼が使用されているために、腐食によるトラブルが多い。著しい腐食が生じた場合、構造材料としての損傷に加えて、多量のガスが（そのほとんどが水素ガス）発生するために冷凍機の性能が低下する。

(2) 銅系材料と構成材料である炭素鋼とのガルバニック腐食は詳細には検討されていない。

(3) 高温再生器および熱交換器においては LiBr は約 21mol kg^{-1} の高濃度となるが、この濃度は室温での飽和溶解度を超えており、そのため停止時には LiBr 濃度を低下させる希釀運転を、また逆に起動時には濃縮運転を行っている。しかし吸収式冷凍機が希釀運転をする前に停止した場合、装置内部で LiBr が凝固し、その部分でのインヒビターの欠乏（インヒビターは溶液側に移行）のため、孔食等の局部腐食を生じる原因となる。

本研究は、吸収式冷凍機の作動条件における炭素鋼の腐食機構を調べるとともに、インヒビターによる防食技術の開発を目的とし、インヒビターの消耗量を低下させる高耐食性表面処理の開発、ガルバニック腐食を引き起こさない銅系ロウ材の選定、高溶解性

LiBr / LiNO₃ / KCl 溶液における防食技術の開発と材料選定を行っており、吸収式冷凍機の信頼性向上のための研究をまとめたものである。

第 1 章は緒論であり、本研究の背景と、目的が述べられている。

第 2 章においては、吸収式冷凍機の効率向上を目的とした高温再生器の動作温度の高温化を目的に、473K までの LiBr 水溶液中における炭素鋼の腐食挙動とその抑制方法を検討した結果について述べている。LiBr 水溶液中における炭素鋼の腐食は、インヒビターとして LiOH を添加することにより抑制されるが、その効果は十分でなく、これにモリブデン酸塩を加えると極めて優れた腐食抑制効果が得られることを見出し、動作条件の高温化が可能であることを明らかにしている。

第 3 章においては、LiNO₃ / Li₂MoO₄ 混合インヒビター系における炭素鋼の腐食挙動を検討するとともに、MoO₄²⁻による腐食抑制機構に関して検討した結果について述べている。Li₂MoO₄ と LiNO₃ を併用することにより、ガス発生量および腐食量ともに低減することができるを見出すとともに、モリブデン酸塩の腐食抑制効果は、酸化物／溶液界面における MoO₄²⁻の吸着により生ずる皮膜カチオン透過性に起因することを推定している。

第 4 章においては、大気酸化処理によるプレフィルミングを施した鉄鋼材料の高温 LiBr 水溶液中における耐食性を評価した。673 K 以上でプレフィルミングすることにより、腐食を約 1/10 程度に低減することができるを見出すとともに、LiOH 共存下では、腐食量はインヒビターである MoO₄²⁻の有無に依存せず、プレフィルミング皮膜が健全であれば、アルカリ以外のインヒビターは必要でないことを明らかにしている。

第 5 章においては、高温濃厚 LiBr 水溶液中における炭素鋼と各種ロウ材との異種金属間ガルバニック腐食に関して検討した結果について述べている。Ni ロウを炭素鋼の接合に使用した場合には、炭素鋼側に著しい腐食がおきるが、銅系ロウ材の場合には、ロウ材の腐食が加速されることを見出している。また、70 / 30 キュプロニッケルは、検討したロウ材の中ではいずれの温度においても最も耐食性が高く、ロウ材として使用可能であるが、炭素鋼側に若干の局部腐食を生じさせるため、薄板の接合には注意を要することを提言している。

第 6 章においては、高溶解性溶液として開発された LiBr / LiNO₃ / KCl / LiOH 混合吸収液中における炭素鋼およびステンレス鋼の腐食挙動に及ぼす温度、Li₂MoO₄ および LiNO₃ 濃度の影響に関して検討した結果について述べている。炭素鋼の場合には、433 K 以上で深い孔食が生成し、この混合溶液系での使用は困難であるを見出した。また SUS304, SUS316L および SUS430 のステンレス鋼の場合には、463 K までの温度範囲で不動態化して腐食量が小さく、しかも孔食も見られないことを明らかにし、ステンレス鋼の混合吸収溶液中での使用の可能性を示唆している。

第 7 章は、全体の総括である。

これを要するに、著者は、LiBr を用いる吸収式冷凍機の作動条件における炭素鋼の腐食機構を明らかにするとともに、混合インヒビターの添加および高温酸化処理により炭

素鋼の新規な防食技術を開発したものであり、腐食防食工学および金属表面処理工学に貢献するところ大なるものがある。

よって、著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。