高分子樹脂被覆アルミニウムのアンモニアを作動流体とした
海洋温度差発電用プレート式熱交換器への利用可能性

有馬 博史*・小山 幸平*

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 63, No. 4 (2013), 141-146
© 2013 The Japan Institute of Light MetalsAvailability of a high polymer resin coating aluminum to the plate heat
exchanger for ocean thermal energy conversion plant
using ammonia as working fluid

Hirofumi ARIMA* and Kohei KOYAMA*

Ocean thermal energy conversion (OTEC) has attracted attention as a technique to obtain renewable energy. OTEC systems usually use a plate heat exchanger and ammonia as a working fluid. The materials used for manufacturing the heat exchanger are generally "titanium" or "stainless steel" of which contact surface should not be corroded with ammonia. However, the thermal conductivity of these materials is very low. Consequently, the heat transfer performance of the heat exchanger deteriorates. Therefore, the author proposed an advanced plate heat exchanger material with high thermal conductivity for OTEC systems. This plate is made of an aluminum alloy and the surface is coated with a special high polymer material (PEEKTM polymer), which has high ammonia resistance. In this study, two tolerance experiments were performed using the advanced plate at different coating thicknesses of 300 and 20 μm for approximately one month. These experiments were (1) immersion of the plate in a pressure tank containing liquid ammonia and (2) exposure of the plate in the path of a forced convective flow of liquid ammonia. As a result, although the PEEK coating aluminum plate surface deteriorated slightly, it is found that the base of the plate has not influenced by the ammonia.

(Received August 24, 2012 Accepted January 18, 2013)

Keywords: PEEK polymer, aluminum, heat exchanger, ammonia

1. 緒 言

海洋温度差発電 (OTEC) は、海洋の表層にある温海水と深層にある冷海水の最大約 25°C の温度差を使って発電を行う再生可能エネルギーのひとつである。熱サイクルとしてランキンサイクルが用いられ、プラントは熱交換器 (蒸発器、凝縮器) とタービン、ポンプで構成されている。蒸発器と凝縮器に温海水と冷海水をそれぞれ流すことで、作動流体であるアンモニアまたはアンモニア/水混合媒体と熱交換を行い、作動流体の蒸発・凝縮を行っている。ところで、これらの熱交換器の伝熱面にはアンモニアと海水に対する耐腐食性が高いステンレスまたはチタンが一般に使用されている。通常、熱交換器へは熱伝導率の高い材料が選択されるが、ステンレスやチタンの場合、アルミニウムや銅合金に比べて耐海水、耐アンモニア性が高い性質¹⁾を持つためである。そこで、日本における OTEC の熱交換器材料としては、チタン²⁾が積極的に用いられている。しかし、これらの材料は熱伝導率が低いいため、熱交換器の伝熱性能が重要なファクタである OTEC にとって非常に不利な点となっている。よって、アン

モニアと海水に耐え、低コストでかつ熱伝導率の高い新たな材料の開発が望まれている。ところで、米国においてはアルミニウム合金を伝熱面として用いた OTEC 用熱交換器の研究^{3)~5)}が古くから行われている。これらの研究は 1970~80 年代にハワイ州立自然エネルギー研究所で行われた OTEC プラントの実証実験に関連するものが多いが、特に海水による腐食を対象としたものであり、アンモニア腐食については見当たらない。また、現在ハワイにて開発が進められているロッキード社の 10MW-OTEC パイロットプラントの熱交換器においてもアルミニウム合金が使用されている⁶⁾。これらのことからアルミニウムの OTEC 用熱交換器への使用の可能性が残されていると考えられる。

そこで本研究では、アルミニウムの OTEC 用熱交換器の伝熱面への利用可能性について探るため、新たに耐アルカリ・酸性の高い PEEKTM 樹脂 (Poly Ether Ether Ketone) を被膜したアルミニウムプレートの利用について提案を行った。また、この材料のアンモニアに対する耐久性について検証を行うため、新たに熱交換器を応用した簡便な手法を提案し、長期間の実験を行った。実験は、1) 被膜厚さの異なるプレー

* 佐賀大学海洋エネルギー研究センター (IOES) (〒840-8502 佐賀県佐賀市本庄町一番地)。Institute of Ocean Energy, Saga University (1 Honjo machi, Saga-shi, Saga, 840-8502). E-mail: arima@ioes.saga-u.ac.jp

トのアンモニア液への浸漬実験, 2) プレートのアンモニア強制対流下における暴露実験の2種類である。いずれの条件についても実験前後の被膜の変化について観察を行った。

2. 実験

アルミニウム合金板およびPEEK被膜アルミニウム合金板のアンモニアに対する腐食テストを行うため, 浸漬と強制対流の2つの実験を行った。

2.1 実験装置

2.1.1 浸漬実験

Fig. 1に浸漬実験の装置概略図を示す。実験装置は, 主装置である圧力容器, 液体アンモニア供給装置と測定記録装置で構成される。また, **Fig. 2**に圧力容器の外観写真を示す。圧力容器はSUS304製の独自に設計した装置でSUS304製の管径50A (内径49.5mm, 外径60.5mm) 耐圧2MPa規格のパイプとフランジを溶接して組合せた構造となっている。容器は, 左右2つのブロックと, 中央部のフランジに挟まれたテストプレートで構成されている。容器の左側は「水」, 右側は「液体アンモニア」を封入するブロックである。容器には圧力, 温度, pHの測定のため, 圧力変換器 (キーエンス社製: AP-14S, 測定範囲0~10MPa (ゲージ圧), 測定精度

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for immersion.

Fig. 2 Photograph of main pressure tank for immersion.

$\pm 0.5\%$ FS以下), 熱電対 (林電工製: K型, ST6, クラス1, 誤差 $\pm 1.5^\circ\text{C}$), pHセンサ (デルタオーム社製: トランスミッタ部: DO9403T-R1, プローブ部: KPI-10, 測定精度 $0.1\% \text{rdg} \pm 1 \text{digit} \pm 0.01\% \text{pH}/^\circ\text{C}$) を設置した。これらのセンサをデータロガ (グラフテック製 GL800) に接続して測定および記録を行った。また, 液体アンモニアの供給装置は, **Fig. 1**破線部に示すように小型アンモニアタンク, パルプで構成される。

2.1.2 強制対流実験

Fig. 3に強制対流実験の装置概略図を示す。実験装置は, 主装置である圧力容器, 液体アンモニア循環装置と測定記録装置で構成される。液体アンモニアは強制対流の循環系においてマグネットポンプ (スベック社製: N PY-2251MK) によって循環される。系内の温度を一定に保つために, アンモニアタンクに冷凍機からの冷却水を常時循環させた。また, **Fig. 4**に圧力容器の外観写真を示す。圧力容器の左側にある「水」ブロックは**Fig. 2**のものと同一であるが, 右側の「アンモニア」ブロックについては側面に2か所の接続口を設けることで強制循環が可能のように改良を行った。測定用のセンサも浸漬実験と同一であるが, アンモニア循環の流量の測

Fig. 3 Schematic diagram of experimental apparatus for forced convection.

Fig. 4 Photograph of main pressure tank for forced convection.

定のためコリオリ式質量流量計（キーエンス製：FD-SS2ASO，測定範囲0～2L/min，測定精度±1%FS）を新たに設置した。

2.2 テストプレート

Fig. 5 に試験前のテストプレートを示す。テストプレートの母材は直径156mm，厚さ2mmの5052アルミニウム合金の平板である。**Fig. 5(a)**，**(b)**の両面には，PEEK樹脂（VICTREX社製）が被膜されている。樹脂の厚さはそれぞれ片面20および300 μm である。なお，樹脂は母材に吹付けられた後，焼成によって被覆されたもの⁷⁾である。今回使用したPEEK樹脂の熱伝導率は0.25W/mKであり，アルミニウム合金に比べ非常に低い値を示す。**Fig. 5(c)**は被膜なしのアルミニウム合金の母材である。**Fig. 5(d)**にアンモニア液または水が接触する領域を示す。これらの液体は，テストプレート中央の直径60mmの領域にのみ接触する。

PEEK樹脂の表面状態について光学顕微鏡（Dino-Lite社製：Digital Microscope Pro）およびSEM（トプコン社製：SM-200M）による観察結果を**Fig. 6**に示す。PEEK樹脂の表面は多数の穴が観察され，その穴の直径は約100～120 μm 程度である。また，プレート断面について光学顕微鏡（Ishino社製：MI-SSTX1000）による観察結果を**Fig. 7**に示す。**Fig. 7(a)**より300 μm は，ほぼ均一な膜が形成されているのに対し，**Fig. 7(b)**の20 μm については母材の凹凸に沿って膜が形成され，厚みが増えていることがわかる。一方，**Fig. 6**で観察された穴について**Fig. 7(b)**で確認すると，穴は膜表面の窪みとして観察される。しかし，その下部にも膜が存在することから，母材は露出していないことがわかる。

Fig. 5 Photographs of test plate (before testing).

Fig. 6 Enlarged surface condition of 20 μm PEEK plate.

2.3 実験方法

2.3.1 浸漬実験

浸漬実験では，圧力容器に蒸留水約200gと液体アンモニア約300gをそれぞれ封入した。3種類テストプレートを液体アンモニアに曝した状態でそれぞれ約1か月間放置することで，腐食性についてのテストを行った。実験では，圧力，温度，pHの変化について20秒間隔で1か月間連続してデータログへ記録を行った。仮に，経過観察の途中で孔食等による貫通が起きた場合，アンモニアが水側へ移動することで水に吸収され，発熱反応により温度が急激に上昇する。同時に圧力およびpHの上昇が起きる。これらの値の測定は，貫通が起きた場合の発生時間を特定するためのセンサとなる。また，1か月のテスト終了後は膜厚計（フィッシャー社製：デュアルスコープFMP-40，測定誤差±1%，または1 μm のどちらか大きい方）による樹脂膜厚さの精密測定，目視と光学顕微鏡による樹脂の変質の確認，エネルギー分散型蛍光X線分析装置，EDX（島津製作所製Rayny EDX-800HS）による元素の定性定量分析を行った。また無垢のアルミニウム合金板については目視，EDXおよびマイクロゲージによる板厚測定も行った。**Table 1**に実験条件を示す。

2.3.2 強制対流実験

強制対流実験では，テストプレートを組込んだ圧力容器に，マグネットポンプを使ってアンモニア液を500g/minの質量流量で約1か月間連続供給した。浸漬実験と同様に圧力，温度，pHの変化について20秒間隔で1か月間連続してデータログへ記録を行った。またテストプレートは膜厚が20 μm のものを使用した。テスト終了後についても膜厚計にて膜厚の測定を行った。**Table 2**に実験条件および期間を示す。

Fig. 7 Cross sectional view of 20 μm PEEK plate (Optical microscope image).

Table 1 Experimental conditions for immersion.

	Water side	Atmospheric
Pressure	NH ₃ side	Saturation pressure at liquid temperature (0.6–1.1 MPa)
Temperature	Depend on atmosphere temperature	
Run time	A [300 μm] : 2010/03/17–04/22 (36 days) B [20 μm] : 2010/04/23–06/03 (41 days) C [Al alloy] : 2010/06/25–08/04 (40 days)	

Table 2 Experimental conditions for forced convection.

Pressure	Water side	Atmospheric
	NH ₃ side	Saturation pressure at 6°C (at 0.533 MPa)
Temperature	Water side	6°C
	NH ₃ side	Depend on atmosphere temperature (6–14°C)
Mass flow rate of NH ₃	500 g/min	
Run time	[20 μm]: 2011/03/07–04/06 (30 days)

Fig. 8 Time variation of temperature, pressure and pH for three difference plates.

3. 結果および考察

3.1 浸漬実験

2種類のPEEK樹脂被膜板と被膜なしアルミニウム合金板における、浸漬中の温度、圧力、pHの変化について約1か月の観察を行った。**Fig. 8(a)~(c)**にそれぞれの値について経時変化を示す。図よりアンモニア側と水側の温度は一致していることがわかる。装置は温度制御されていないため、室温と装置内温度がほぼ等しくなる。実験時期で室温が異なるため各試料の平均温度は13.0°C, 18.8°C, 27.8°Cとなり、その変動は平均温度に対して約±5°Cの変化であった。アンモニア側の圧力は装置内温度の変化に伴う飽和蒸気圧の変動を示している。**Fig. 8(b)** および **(c)** について、水側の圧力およびpHの緩やかな上昇が観察された。これはアンモニア蒸気がフランジの隙間から少しずつリークし、これが水側に吸収

Fig. 9 Photograph of test plates and measuring points (after testing).**Table 3** Thickness of PEEK film at No. 9 (immersion).

Film thickness	Face (NH ₃ side)/ Back (H ₂ O side)	Before [μm]	After [μm]	
300 μm	Face	387	406	↑
	Back	327	338	↑
20 μm	Face	26.1	25.6	↓
	Back	26	28.2	↑

されたためpHが変化したものである。なお、**Fig. 8(c)**では14日目にpHと水側の圧力の急激な減少が見られるが、これは水試料の確認のため水を入替えたために起こったものである。以上の変化は見られたが、急激な温度および圧力の急上昇は観察されなかったため、いずれの条件についても孔食に伴う貫通は起きなかったと判断した。

次に、**Fig. 9**に実験終了後のテストプレートの写真を示す。**Fig. 9(a), (b)**のアンモニア側については目視で確認する限り浸漬前と後では外観上の変化は見られなかった。しかし、**Fig. 9(b)**の水側については一部斑点のように茶色に変色していることが観察された。

次に、膜厚測定による比較を行った。膜厚は、**Fig. 9(d)**に示す表面上の任意の9点について膜厚計を使用し、浸漬前後の値について比較を行った。その結果、ほとんどの測定点で膜厚の増加が観察された。その理由として、装置には高压のアンモニアを封入するためOリングによるシールとフランジ面とで、テストプレートの両面が強く押付けられている。このとき、Oリング溝の凸部と樹脂膜とが強く接触し押し縮められ、余剰となった樹脂が板の中心に向かってせり上がった。そのため膜厚の増加が起きたと考えられる。そこで圧縮の影響が少ないと考えられる測定点9について比較を行い、その結果を**Table 3**に示す。20 μmの場合はアンモニア側に0.5 μmの減少があったが、他の比較では、2.2~19 μmの増加がみられた。なお、20 μmにおけるアンモニア側の膜厚の減少は測定誤差の範囲内であるので変化はないといえる。なお、元の膜厚の約1割増加したものは他の1~8の測定点と同

Fig. 10 Cross sectional view of PEEK plate (after testing).

Fig. 11 Photograph of Al alloy without PEEK surface (after testing).

様に機械的な変形が考えられる。よって、いずれの測定点でも膜厚の変化は機械的変形によるものが顕著であったため、膜厚の変化による腐食の確認はできなかった。また、光学顕微鏡とSEMによる観察ではFig. 9(b)の水側での斑点以外、樹脂表面の変化は観察されなかった。Fig. 10に示す光学顕微鏡によるプレート断面の観察では、いずれの条件についてもPEEK膜の状態は実験前のFig. 7と比べて変化が見られなかった。よって、温度、圧力、pHの測定と表面および断面の観察から、樹脂の剥離によるアルミニウムの腐食はないと考えられる。

ところで、Fig. 9(c)に示す被膜なしのアルミニウム合金板は、中央のアンモニア接触部において変色が認められた。しかし、光学顕微鏡による観察でも色以外の違いはなく腐食の発生も観察されなかった。一方、Fig. 9(c)の水側の表面には、多量の白色の粉が付着していた。これは水酸化アルミニウムの沈殿物でアルミニウム、アンモニアおよび水が反応したものと考えられる。本来アンモニアは水側に存在しないが、本節冒頭で述べたように、リークによってアンモニアが水に吸収されアンモニア水となり、これとアルミニウムが反応したために白色粉体が生成したものと考えられる。さらに、Fig. 9(c)の水側を拡大したFig. 11で示すように水側ではこの反応に伴う腐食も確認され、光学顕微鏡による断面の観察では深さ約0.2mmであった。また、Fig. 9(b)の水側に見られた茶色の斑点もアンモニア水による影響と考えられるが、SEMや光学顕微鏡による表面の観察では周囲との違いは色以外確認できなかった。本報の目的とは外れるが、以上よりアンモニア水がアルミニウム合金に及ぼす影響も明らか

Fig. 12 Time variation of temperature, pressure and pH for 20μm PEEK plate on forced convection.

Fig. 13 Photographs of test plates (convection).

となった。OTECではアンモニア単成分よりもアンモニア／水の混合媒体が一般に使われるため、アルミニウム合金を熱交換器に使用する場合は改めてアンモニア水に対する影響についての評価が必要である。

3.2 強制対流実験

強制対流実験についてFig. 12に温度、圧力、pHの経時変化を示す。浸漬実験と同様に各値に大きな変化はなかった。次に、Fig. 13(a), (b)に実験前後のテストプレートの比較を示す。まずFig. 13(b)について膜厚計による測定を行ったが、板の反りによる影響が大きく測定不能であった。次に、Fig. 13(b)の目視による観察から、実験後のアンモニア側のプレート表面には膜の表面の一部が盛上がった多数の突起があることが確認された。Fig. 13(c)はFig. 13(b)の破線部分を拡大したものであるが、直径60mmのアンモニア接触部の内、図上部の一部を除いて突起が分布していることがわかる。一方、水側表面にはこのような突起は観察されなかった。またFig. 13(d)に示す光学顕微鏡による観察では、突起の部分は周囲と色が異なっていることがわかる。また、突起部表面における穴は周囲の穴に比べ拡大している。そこで、突起部の断面観察と突起部を削り内部の観察を行った。Fig. 13(e)に光学顕微鏡で観察した断面写真を示す。Fig. 13(e)

Fig. 14 Photograph of peeled PEEK from undulation area (Optical microscope image).

より突起部分は明らかにPEEKが母材から剥離していることがわかる。一方、Fig. 14に突起部処理前後の写真を示す。突起内部は空洞で、その底部は母材が露出しさらにその周囲には黒色の物質が残留していた。なお、この突起は浸漬の場合では観察されず強制対流のみで観察されたことから、強制対流により動圧がPEEK樹脂表面に連続的にかかることで、樹脂の膜厚が薄い部分からアンモニアが侵入し、樹脂が剥離したことで空洞が形成され、同時に突起部表面の穴もその剥離による変形で拡大したものと推測される。また、黒色の物質は表面の状態から腐食生成物と考えられ、アンモニアによりアルミニウムが腐食したものと考えられる。

4. 結 言

PEEK樹脂で被膜されたアルミニウム板と樹脂膜なしのアルミニウム板を用いた1か月のアンモニア浸漬実験を行った。その結果、PEEK樹脂の有無にかかわらず、温度、圧力、pHの経時変化と目視による結果から孔食による貫通はないことが確認された。また、PEEK樹脂ありの場合、光学顕微鏡、SEMとEDXによる観察でも変化は見られなかった。次にPEEK樹脂なしの場合、アンモニア側では顕微鏡による観察で孔食は認められなかったものの、変色が観察された。以上のことから、PEEK樹脂によるアルミニウムの被覆は、アンモニアの浸漬による腐食からの保護に有効であることが確認できた。一方、強制対流の場合も貫通はなかったが、表面の一部が突起状になる変質が認められ、突起の内部にはアン

モニアが侵入しアルミニウム表面と接触していたと考えられる。よって強制対流実験の場合は、部分的に樹脂と母材との界面にアンモニアが侵入して腐食生成物が発生する可能性があることがわかった。一方、本報の目的から外れるが、アンモニアを吸収してアンモニア水となった水側について比較した結果、PEEK樹脂なしの浸漬実験では、化学反応により水酸化アルミニウムが生成した。それに対して、PEEK樹脂ありの浸漬実験では、PEEKの変色のみでとどまっていることから、PEEK樹脂はアルミニウムのアンモニア水からの保護に有効であることが確認できた。今回の手法は、熱交換器に試料を設置して温度、圧力、pHの変化を測定することで簡易的に貫通の有無を確認するものであったが、その他の分析手段による結果との比較により、妥当な方法であることが明らかになった。今後は、PEEK樹脂被膜アルミニウムを伝熱面とした熱交換器を用いて伝熱特性についても明らかにしていく予定である。

謝 辞

本研究は、経費を平成21～22年度「アルミニウム研究助成事業」(日本アルミニウム協会)から受けた。また、EDX分析では佐賀大学 鳥飼紀雄氏の協力を得た。ここに記して感謝する。

参 考 文 献

- 1) P. Kapranos and R. Priestner: J. Mater. Sci., **22** (1987), 1141–1149.
- 2) 岡本明夫, 有馬博史, 池上康之: 神戸製鋼技報, **60** (2010), 60–65.
- 3) S. C. Dexter: Proc. The OTEC Biofouling and Corrosion Symposium, (1977), 223–241.
- 4) C. B. Panchal, H. Stevens, L. Genens, A. Thomas, C. Clark, D. Sasscer, F. Yaggee, J. Darby, J. Larsen-Basse, B. Liebert, L. Berger, A. Bhargava and B. Lee: Argonne National Laboratory Report, ANL/ESD-10, Oct. 1990 (1990).
- 5) D. H. Foust: Alternative Energy Source III, 4, Hemisphere Publishing, (1983), 267–276.
- 6) V. Robert, M. Laurie and C. Dennis: Ocean Thermal Energy Conversion (OTEC), The Material of Lockheed Martin Corp., (2011), 21.
- 7) J. Li, H. Liao and C. Coddet: Wear **252** (2002), 824–831.