高温濃厚臭化リチウム水溶液中におけるステンレス鋼用の腐食抑制剤†

上 殿 紀 夫* 野 中 英 正** 坂 口 義 美***

The Development of Corrosion Inhibitor for Stainless Steel in the High Temperature Concentrated Aqueous Solution of Lithium Bromide

by

Norio UEDONO*, Hidemasa NONAKA** and Yoshimi SAKAGUCHI***

The new inhibitor for stainless steel (mainly high purity ferritic stainless steel) in the high temperature concentrated aqueous solution of lithium bromide was investigated. According to the results of the electrochemical measurements, and the immersion tests using autoclaves, the mixture of three chemicals, $\text{LiOH} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{SbCl}_3$, is effective as an inhibitor for stainless steel to prevent hydrogen generation, pitting corrosion and macro-cell corrosion with copper.

The reasons of this result are assumed that the sodium sulfite in this inhibitor remains the free-corrosion potential of stainless steel lower, and antimony in this inhibitor prevents hydrogen generation. This inhibitor also prevents stress corrosion cracking of austenitic stainless steel in the high temperature concentrated aqueous solution of lithium bromide.

Key words: Corrosion inhibitor, Stainless steel, Lithium bromide, Absorption cycle

1 緒 言

オゾン層破壊や温暖化等の地球環境問題、夏期の電力ピーク需要の抑制等を図る意味から、近年、作動媒体としてフロン類を使用しない吸収式冷温水機が見直されている。吸収式冷温水機では、気密下で濃厚な臭化リチウム水溶液 (58 ~ 62mass%) が吸収剤として使用されている。しかも、この溶液は高温、特に2重効用吸収式では433 K程度にまで加熱されて再生されるため、機器材料にとっては腐食性の厳しい環境と言わざるを得ない。

現在実用化されている大型吸収式冷温水機は、主に炭素鋼で構成されている。そのため、高温の腐食性環境から炭素鋼を保護するため、各種の腐食抑制剤 (インヒビター) が使用されている。それらは主に酸化剤であり、炭素鋼に対し不動態化剤として作用する。具体的には、モリブデン酸塩、クロム酸塩、硝酸塩等^{1)~6)}である。

このように炭素鋼に対しては種々のインヒビターが検討されているが、吸収剤中のステンレス鋼のためのインヒビターはあまり検討されていないのが実状である。遊離ヨウ素を発生する可能性があるヨウ化リチウムを含んだ特殊な吸収剤中では、辻川らによって遊離ヨウ素を還元するステンレス鋼のためのインヒビターが検討されている。^{7), 8)}しかし一般的な臭化リチウムのみの吸収剤については十分な研究がなされているとは言い難い。今後の吸収式冷温水機の小型化・軽量化の流れを考慮するとステンレス鋼の使用が増えることが予想される。

著者らの経験からステンレス鋼といえども、十分な耐食性は期待できない。特に機器が真空破壊し、機器内に空気の流入がある場合には、局部腐食や応力腐食割れを

生じやすい。そこで、今回、高温濃厚臭化リチウム水溶液中におけるステンレス鋼、なかでも耐応力腐食割れ性を考慮して、主に高純度フェライト系ステンレス鋼を対象としたインヒビターについて検討を行った。

2 実験方法

高純度フェライト系ステンレス鋼は、一般に応力腐食割れを起こしにくいといわれている。⁹⁾また、著者らも、高温濃厚臭化リチウム水溶液中で、このことを確認しているので、ここでは、すき間腐食や孔食等の局部腐食を抑制することに主眼を置いた。そのためには、高純度フェライト系ステンレス鋼、特に今回用いた SUS444 の自然電位を局部腐食の再不動態化電位より低く保つ必要がある。^{7), 8)}

そこで臭化リチウム水溶液中に還元剤である Na_2SO_3 をインヒビターとして添加することを検討した。

また、還元剤がない時でも SUS444 のわずかな腐食によって水素ガスが発生することを確認しているが、還元剤を添加すると腐食や還元剤と水溶液中の水素イオンとの反応による水素ガス発生が多くなることが予想される。吸収式冷温水機の冷房サイクルは真空中で作動するため、水素ガス発生をできるだけ抑制することが必要となる。そこで水素過電圧が大きな種々の金属元素の化合物も併せて添加し、SUS444 の表面に還元析出させて水素発生を抑制する方法も検討した。また、上記のインヒビターがオーステナイト系ステンレス鋼、特に SUS316L の応力腐食割れに与える影響も併せて検討した。

これらの考え方にに基づき、以下の実験を行った。

† 原稿受理 平成 12 年 7 月 12 日 Received July 12, 2000

* 大阪ガス株式会社 大阪此花区北港白津, Utilization Tech. Dept., Osaka Gas Co. Ltd., Konohana-ku, Osaka, 554-0041

** 正 会 員 大阪ガス株式会社 大阪此花区西島, Res. and Development Dept., Osaka Gas Co. Ltd., Konohana-ku, Osaka, 554-0051

*** 関西新技術研究所分析評価センター 大阪此花区西島, Analysis Center, Kansai Res. Inst., Konohana-ku, Osaka, 554-0051

2・1 試料

以下の実験に用いた試料の化学組成を Table I にまとめて示す。

2・2 分極曲線（再不動態化電位）の測定

内面にテフロン製カップを挿入した、内容積が約 1000ml のパイレックスガラス製セパラブルフラスコに所定量の LiOH と Na₂SO₃ を添加した 600ml の 61mass% LiBr 水溶液を投入した。その中に、試験面以外はシリコン樹脂でコーティングした試験面の大きさ 15 × 15mm の SUS444 製の試験極、大きさ 30^w × 40^l × 0.2^tmm の白金製の対極、および Ag/AgCl/KCl 飽和の照合電極を設置した。

水溶液はマントルヒータにより沸点 (430K) まで加熱し、試験中は絶えず、流量約 150ml / 分の高純度アルゴンガスで脱気した。なお、試験溶液からの水蒸気はコンデンサーにより還流した。試験極を水溶液中で 24 時間自然浸漬後、20mV / 分の電位走査速度で試験極を自然電位からアノード側に分極した。アノード電流が 100μA/cm² に達した電位を局部腐食発生電位とした。また 10 mA/cm² に達したところで電位走査を反転し、同じ速度で電位を降下させ、アノード電流がゼロになった電位を再不動態化電位とした。

2・3 オートクレープを用いた浸漬腐食試験

テフロンコーティングを施した、内容積 約 1000ml の SUS316 製オートクレープに、さらにテフロンカップを挿入し、その中に所定量の LiOH, Na₂SO₃, 水素過電圧が大きな金属元素の塩化物または酸化物を添加した 600ml の 61mass% LiBr 水溶液を投入した。すき間腐食試験用供試材として、つり下げ用の穿孔を行った大きさ 50^w × 80^l × 2^tmm の SUS444 製の平板を一条件につき 5 枚用い、5 枚全部を 1 本のテフロン製の丸棒につり下げた。なお各平板が接触しないように各平板間に短いテフロン管を挿入した。このようにして、平板と短いテフロン管の間にすき間部を形成した。

また、応力腐食割れ試験用として SUS316L 製のダブル U ベンド試験片 2 対と両肩に溶接部を設けたシングル U ベンド試験片 1 対を用いた。各々を LiBr 水溶液中で全浸漬および半浸漬状態に保った。

オートクレープ内の水溶液を、予め、約 200ml / 分の高純度アルゴンガスで 20 分間脱気した後、オートクレープの気相部を真空ポンプで真空に引いた。その後、オートクレープを密閉状態にし、430K まで加熱した。試験

時間は、すき間腐食試験については 720 時間、応力腐食割れ試験については 1000 時間とした。またすき間腐食試験の終了時には、オートクレープの気相中に存在する腐食等による水素ガス量も測定した。試験後、各試験片のすき間腐食深さや応力腐食割れの有無を調べた。

2・4 SSRT 試験（低ひずみ速度引張試験）

内面をテフロンライニングした内容積約 500ml のパイレックスガラス製容器に、所定量のインヒビターを添加した 400ml の 61mass% LiBr 水溶液を入れ、その中に平行部の寸法が 4^w × 20^l × 2^tmm の SUS316L 製の引張試験片を浸漬した。溶液を沸点の 430K まで加熱し、試験中は絶えず、約 100ml / 分の高純度アルゴンガスで脱気した。ひずみ速度を 10⁻⁶/s にして SSRT 試験を行い、その伸びを測定した。また、SSRT 試験前、試験中の試験片の自然電位を Ag/AgCl 電極で測定した。

2・5 異種金属によるマクロセル腐食試験

上記 2・2 節で用いたセルに所定量のインヒビターを添加した 55mass% LiBr 水溶液を入れ、その中にカソードとして試験片の大きさ 15^w × 75^l × 2^tmm の SUS444 製試験片を、アノードとして同寸法のリン脱酸銅製試験片を、コーティングなしで、同一平面上に並べて浸漬した。このように、アノードとカソードの面積比を 1:1 とし、溶液温度は、暖房条件での吸収器を想定して、393K に保った。試験中は絶えず、約 150ml / 分の高純度アルゴンガスで脱気した。アノード、カソードそれぞれの試験片の自然電位とマクロセル電流の経時変化を測定した。なお、試験時間は約 190 時間とした。

2・6 実機（相当）試験

実際の機器の高温再生器を中心とする高温部分のみを取り出して構成した試験機（以下、実機相当試験機と記す）や実機そのものを使用した試験を、約 5000 時間実施してインヒビターの防食性能を調べた。実機相当試験機では、高温高压用 Ag/AgCl 電極を高温再生器に設置し、SUS444 の自然電位の経時変化をモニタリングした。

3 結果および考察

3・1 分極曲線（再不動態化電位）の測定結果

0.08mass% LiOH を添加した 61mass% LiBr 水溶液において、Na₂SO₃ を添加しない場合の SUS444 のアノード分極曲線を Fig. 1 に示す。SUS444 の自然電位は高く、再不動態化電位より貴になっていることがわかる。

それに対し、0.2mass% の Na₂SO₃ を添加した場合のア

Table I. Chemical composition of test piece. (mass%)

	SUS444	SUS316L	C1201
C	0.0031	0.015	-
Si	0.28	0.70	-
Mn	0.18	1.22	-
P	0.027	0.030	0.029
S	0.005	0.001	-
Ni	0.13	12.1	-
Cr	18.9	17.3	-
Nb	0.34	-	-
N	0.0057	-	-
Mo	1.81	2.1	-
O	0.0055	-	-
Cu	-	-	99.94

Fig. 1. The anodic polarization curve for SUS444 in an aqueous solution of 61mass% LiBr (containing 0.08mass% LiOH) without Na₂SO₃.

ノード分極曲線を Fig. 2 に示す. 自然電位は -560mV (vs. Ag/AgCl 基準, 以下電位は全て Ag/AgCl 基準で示す) と低くなり, 再不動態化電位 (約 -400mV) より卑になっている. このように還元剤を入れることにより局部腐食を抑制できることがわかる.

Fig. 3 に Na_2SO_3 添加量と SUS444 の自然電位, 再不動態化電位, 局部腐食発生電位との関係を示す ($0.08\text{mass}\%$ LiOH を添加). このように Na_2SO_3 の添加量を増加させると, SUS444 の自然電位が低下し, 再不動態化電位より卑になることがわかる. Fig. 3 のデータより, 以下の実験では, Na_2SO_3 添加量として $0.2\text{mass}\%$ を用いた.

3・2 オートクレーブを用いた浸漬腐食試験結果

同一試験条件における, SUS444 製の平板試験片 5 枚の中でのすき間腐食深さの最大値に及ぼす LiOH 添加量と Na_2SO_3 添加の有無の影響を検討した. その結果を Fig. 4 に示す. Na_2SO_3 を $0.2\text{mass}\%$ 添加すると, 無添加の場合と比べて最大すき間腐食深さが小さくなる. このことは上記の Fig. 3 の結果とよく対応している. また Na_2SO_3 を $0.2\text{mass}\%$ 添加して LiOH 添加量を増やすと, さらに最大すき間腐食深さは小さくなり, 防食効果が大きくなることが分かる. 以下の実験では LiOH 添加量として $0.08\text{mass}\%$ を用いた.

SUS444 の全面腐食等による水素ガス発生を抑えるために, 各種の水素過電圧が大きな金属元素の塩化物また

Fig. 2. The anodic polarization curve for SUS444 in an aqueous solution of 61mass% LiBr (containing 0.08mass% LiOH) with 0.2mass% Na_2SO_3 .

Fig. 3. Effects of Na_2SO_3 on each potential of SUS444 in an aqueous solution of 61mass% LiBr (containing 0.08mass% LiOH)

は酸化物を添加して, 720 時間後の水素ガス発生量を調べた結果の一例を Fig. 5 に示す. なお, Na_2SO_3 を単独で添加した場合の水素ガス発生量は約 $40\text{mlN}/\text{m}^2$ であった. Fig. 5 から, SbCl_3 が水素ガス発生を抑えるのに最も効果が大いことがわかった.

$0.08\text{mass}\%$ $\text{LiOH} + 0.05\text{mass}\%$ $\text{SbCl}_3 + 0.2\text{mass}\%$ Na_2SO_3 を添加した時の SUS444 のアノード分極曲線 (上記 2・2 の方法を参照) を Fig. 6 に示す. SUS444 の自然電位は -500mV であり, 再不動態化電位 -400mV より卑になっており, 局部腐食を起こしにくいことがわかる.

このことはオートクレーブ浸漬腐食試験でも確認することができた.

Fig. 6 と同じ条件で SUS444 のカソード分極曲線を測定した結果を Fig. 7 に示す. Sb^{3+} の還元限界電流と思われるカソード電流が観測された. このことから SUS444 製の試験片の表面に, Na_2SO_3 の還元力によって, 微量の Sb が析出し, Fig. 5 のように水素ガス発生が抑えられたものと推定された. また, オートクレーブ浸漬腐食試験後の試験片の表面を EPMA 分析した結果において, Sb の存在を確認することができた. また, 長期耐久試験において, 水溶液中の Sb^{3+} が消費されて濃度がゼロにな

Fig. 4. Effects of LiOH and Na_2SO_3 on the maximum corrosion depth of SUS444 in an aqueous solution of 61mass% LiBr.

Fig. 5. Relationship between hydrogen generation and corrosion inhibitors in the aqueous solution of 61mass% LiBr (with 0.08mass% LiOH, 0.2mass% Na_2SO_3)
() : indicates amount of inhibitor addition (mass%)

Fig. 6. The anodic polarization curve for SUS444 in an aqueous solution of 61mass% LiBr. (with 0.08 mass%LiOH, 0.2mass% Na₂SO₃, 0.05mass% SbCl₃)

Fig. 7. The cathodic polarization curve for SUS444 in an aqueous solution of 61mass% LiBr. (with 0.08mass%LiOH, 0.2mass% Na₂SO₃, 0.05mass% SbCl₃)

ると、水素ガスが発生し始めることを確認しており、 Sb^{3+} 自身も水素ガス発生抑制に役立っていることがわかった。

Table II に、SUS316L の応力腐食割れに及ぼす Na_2SO_3 の影響を示す。なお、オートクレーブの気相部分を真空中に引き、空気混入をできるだけ抑えた条件で行った。表の上側が Na_2SO_3 無添加の場合であり、表の下側が Na_2SO_3 を 0.2mass% 添加した場合である。

このように全浸漬では、いずれの条件でも応力腐食割れは発生しなかった。しかし半浸漬では、 Na_2SO_3 無添加の場合に、応力腐食割れの発生が多く見られた。これは、オートクレーブの気相に残存するごく微量の酸素の影響によると思われる。このように、 Na_2SO_3 は半浸漬状態においても、ある程度、応力腐食割れを抑える働きを有する。また、オートクレーブの気相部を真空中に引いた後に、意図的に空気を大気圧まで吸引させた試験も実施した。

その結果は、 Na_2SO_3 を 0.2mass% 添加した場合も、無添加の場合も全浸漬ではともに応力腐食割れは発生しなかったが、半浸漬では、共に全ての試験片で応力腐食割れが発生し、気相中の酸素の影響が大きいことがわかる。

このことより、実機では、SUS316L 部分は半浸漬状態にならないように考慮すべきである。

3・3 SSRT 試験結果

LiBr 水溶液中での SUS316L の電位とその時の SSRT 試験¹⁰⁾での試験片の伸びとの関係を Fig. 8 に示す。なお、横軸の電位は、SSRT 試験直前の試験片の自然浸漬

Table II. Effect of Na_2SO_3 on stress corrosion cracking for SUS316L in an aqueous solution of 61mass% LiBr with 0.08mass% LiOH, 0.05mass% SbCl₃, without air.

Na ₂ SO ₃ : 0 mass%	Double U		Welded U
	Outer	Inner	
Half immersion	×	×	×
Full immersion	○	○	○
Na ₂ SO ₃ : 0.2 mass%	Double U		Welded U
	Outer	Inner	
Half immersion	○	○	○
Full immersion	○	○	○

○ : no stress corrosion cracking

× : stress corrosion cracking

Fig. 8. Relationship between the elongation (SSRT test) and the potential of SUS316L in an aqueous solution of 61mass% LiBr. (with 0.08mass%LiOH, 0.2mass% Na₂SO₃, 0.05mass% SbCl₃)

状態での電位とポテンシオスタットで保持された電位との両方を含む。また、図中の白丸、および点線の矢印は、高純度アルゴンガスバブリング下の試験片の自然電位（白丸）が SSRT 試験開始後の約 100ml / 分の空気バブリングにより上昇したことを示す。図より、応力腐食割れを起こしやすい電位範囲が存在する¹¹⁾ことがわかる。すなわち、SUS316L の電位が約 -250mV より卑な場合は、シリコンオイルの中の伸び 43%（図中の点線）と殆ど変わらず応力腐食割れが生じにくいことがわかる。それに対し、SUS316L の電位が約 -150mV 程度まで高くなると、応力腐食割れが発生しやすくなることがわかる。今回、インヒビターとして還元剤の Na_2SO_3 を添加しており、SUS316L の自然電位は -300 ~ -550mV の低い電位に保たれている。したがって、応力腐食割れは発生しにくいと思われる。このことは前述の Table II の結果とも対応している。

3・4 異種金属によるマクロセル腐食試験結果

393K, インヒビターを添加していない 55mass% LiBr 水溶液中における SUS444 とリン脱酸銅の自然電位の経時変化を Fig. 9 に示す。両者の間に、150mV もの電位差があることがわかる。また Fig. 10 は、SUS444 とリン脱酸銅との間に流れるマクロセル電流の経時変化を示す。

Fig. 9. Time variations of the free-corrosion potentials for SUS444 and copper in an aqueous solution of 55mass% LiBr without corrosion inhibitor. (393K)

Fig. 10. Time variation of the macro-cell current density between SUS444 and copper in an aqueous solution of 55mass% LiBr without corrosion inhibitor. (393K)

このようにリン脱酸銅をアノードとする電流が流れ、その電流密度は $2 \sim 3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に達する。

上記の系に、インヒビターとして 0.08mass% LiOH, 0.2mass% Na_2SO_3 , および 0.05mass% SbCl_3 を添加した場合の SUS444 とリン脱酸銅の自然電位の経時変化を Fig. 11 に示す。

このように、銅の自然電位はインヒビターの有無にかかわらず、ほぼ同じ値を示したが、SUS444 の自然電位は、インヒビター中の還元剤の効果で低い値を示した。そのため、両者の自然電位は、共に約 -600mV を示し、ほとんど電位差がなくなった。その結果、マクロセル電流もほとんどゼロを示した。

3・5 実機（相当）試験結果

実機相当試験機や実機を用いて長期耐久試験を実施した結果、 $\text{LiOH} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{SbCl}_3$ のインヒビターとしての防食性能が確認できた。このように、腐食試験結果と実機での試験結果は良く対応しており、上述のオートクレープを用いた腐食試験時間の妥当性が確認された。

また実機相当試験機の高圧再生器にとりつけた高温高圧用 Ag/AgCl 電極による自然電位測定の結果、機器へ空気が混入した場合、インヒビターを添加しないと、自然電位が 100mV 以上上昇する現象も確認された。この

Fig. 11. Time variations of the free-corrosion potentials for SUS444 and copper in an aqueous solution of 55mass% LiBr with corrosion inhibitor. (393K, 0.08mass% LiOH, 0.2mass% Na_2SO_3 , 0.05mass% SbCl_3)

ように機器への空気混入はできる限り抑える必要がある。また、空気混入が抑制されている場合には、 Na_2SO_3 の消耗速度は大きくなく、長期にわたって系内が還元性に保持されることも確認できた。

4 結 言

臭化リチウム吸収式冷温水機で用いられる高純度フェライト系ステンレス鋼を対象とした還元剤を含む新しいインヒビターを検討し、以下の知見を得た。

(1) $\text{LiOH} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{SbCl}_3$ の 3 成分系インヒビターが高純度フェライト系ステンレス鋼の局部腐食の防止や腐食等による水素ガス発生抑制に有効である。

(2) このインヒビターは、オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れやステンレス鋼と銅とのマクロセル腐食にも有効である。

本研究を遂行するにあたり、ご指導いただいた大阪府立大学工学部助教授西村六郎先生に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 飯塚 弘, 冷凍, **68**, 789 (1993).
- 2) E. S. Snively, Jr. and R. M. Hurd, Tracor, Inc. Document No.64-129-U (1964).
- 3) R. S. Levine, Plant Engineering, 157 (1978).
- 4) 伊藤雅彦, 湊 昭, 相沢道彦, 丹野和夫, 防食技術, **33**, 504 (1984).
- 5) サルジュリ ハルシスト, 岡山 伸, 辻川茂男, 腐食防食講演集, Vol.1998, 121 (1988).
- 6) 小向 茂, 第 81 回腐食防食シンポジウム資料, p.28 (1990).
- 7) 辻川茂男, 第 107 回腐食防食シンポジウム資料, p.1 (1995).
- 8) 亀田治邦, 児島洋一, 辻川茂男, 第 41 回腐食防食討論会講演集, p. 207 (1994).
- 9) 山本勝美, 防食技術, **33**, 587 (1984).
- 10) 春名 匠, 柴田俊夫, まてりあ, **36**, 311 (1997).
- 11) 桑野三郎, 沖 猛雄, 防食技術, **32**, 372 (1983).