

表面処理によるアルミ板の海水腐食への影響 (1 か月通水結果の報告)

有馬 博史^{*1}, 熊谷 隼真^{*2}

Effect of surface treatment of aluminum plate on seawater corrosion (Results of one-month sea water circulation)

Hirofumi ARIMA^{*1} and Syunma KUMAGAI^{*2}

^{*1}Institute of Ocean Energy, Saga Univ., 1-48, Hirao, Kubara-aza, Yamashiro-cho, Imari-shi, Saga 849-4256

^{*2}Faculty of Science Engineering, Saga Univ., 1-Honjo, Saga-shi, Saga 840-8502

Abstract

In the ocean thermal energy conversion (OTEC), titanium is used as a heat transfer plate of a plate heat exchanger (PHE). The author proposed the application of aluminum material as a heat transfer plate which changes to titanium. However, due to use an ammonia and sea water as working fluid and heat-source fluid in OTEC, the investigation was required about the corrosion of aluminum material. The author has performed several researches for clarifying durability to an ammonia until now using the aluminum plate which surface treated by the resin-based material, the DLC based material, and anodization. On the other hand, the durability of aluminum in seawater is not clear. In the study, the sea water durability test for aluminum plate were performed using A1050 pure aluminum and A5052 aluminum alloy which surface were no treatment and coated by anodization. All aluminum plates were installed into two PHEs. The PHEs were installed into deep sea water (DSW) circulation equipment at Kumijima satellite of IOES and the DSW was continuously circulated during one-month. After one-month circulation, the no treatment plates were found to have corrosion. On the other hand, the coated plates did not have any corrosion.

Key words : Aluminum plate, Deep sea water, Corrosion, OTEC, Plate heat exchanger

1. 緒 言

海洋温度差発電(OTEC)は、2013年に沖縄県久米島、2015年にハワイ島で100kW級の実証試験プラントが稼働した。OTECの研究は現在1MW~10MWの実用化に向けた研究が進められている。ところで、OTECでは蒸発器、凝縮器としてプレート式熱交換器が使われており、その伝熱面の材料としては一般にチタンが使用されている。これは、熱交換器に流れる流体が海水とアンモニアであるため、その耐食性を考えて選定されたものである。ところで、OTECの材料としては、Kapranosら(1987)により、アルミニウム合金、銅-ニッケル合金、ステンレス、チタンの比較が行われており、チタンが最適であることを明らかにしている。しかし、チタンは高価であることと熱伝導率が金属では比較的小さいことから伝熱プレートでの使用は不利である。そこで、著者は、チタンに替わる材料としてアルミに注目した。これまで、著者らは、アンモニアの沸騰伝熱性能(Arima et al., 2018)、アルミニウムのアンモニア耐性(有馬, 2020)について確認を行い、表面処理として陽極酸化を行った場合はアンモニアでの使用可能性が高いことを明らかにしている。一方で、OTEC材料の海水による影響については、Dexterら(1977)、Panchalら(1990)、Foust(1983)によって検討されているが、熱交換器におけるアルミニウム材料の海水耐性についてはこれまでほとんど行われていない。有馬ら(2016)はPEEK樹脂とDLCでコーティングしたアルミプレートに海洋深層水を5か月連続通水時の腐食の状況について報告している。そこでは、エロージョンによりコーティングが剥がれた場合、そこからアルミの腐食が進行することを明らかにしている。また、Yabukiら(2007)は海水流動環境下における表面処理のないアルミ合金の腐食について実験による検証を行っており、腐食

原稿受付 2023年11月15日

^{*1} 佐賀大学海洋エネルギー研究所 (〒849-4256 佐賀県伊万里市山代町久原字平尾1-48)

^{*2} 佐賀大学理工学部 (〒840-8502 佐賀県佐賀市本庄町1番)

E-mail of corresponding author: arima@ioes.saga-u.ac.jp

の起こるメカニズムについて明らかにしている。それによると 30°Cの海水流動下ではコロージョンとエロージョンが発生することが述べられている。

一方、アンモニア耐性が良好な結果を示した、陽極酸化アルミについては海水腐食の知見が得られていない。そこで、本研究ではアンモニアに対する耐性が最も良好であった、陽極酸化アルミニウム伝熱面を用いて、その海水耐性を明らかにする研究を行った。実験では、アルミ製伝熱面を装填したプレート式熱交換器を海洋エネルギー研究所久米島サテライトの海水循環装置に接続し、熱交換器に海水を長期間連続通水し、通水によるアルミニウム伝熱面の変化について観察を行う。実験に用いる伝熱面は、過去の研究で製作した表面形状の異なる2種類のヘリンボーン型および1種類の平滑面アルミプレートを使用する。さらにプレート表面を①未処理および②陽極酸化処理した2種類を準備し、合計6種類のテスト用の熱交換器を構成する。

2. 実験

2.1 実験装置

図1に実験装置概略図を示す。実験装置は図2に示すプレート式熱交換器(PHE)-2台および海洋深層水(DSW)供給系で構成される。DSW供給系の配管は、久米島 OTEC の凝縮器の海洋深層水出口側の配管に接続されている。それにより、実験装置には DSW を連続して供給できる。DSW供給系の配管は2台のPHEの高温側、低温側流路入口に接続することで、両流路に同時に DSW が流れるようにした。PHEに供給された DSW は、熱交換せずにそのまま排出される。また、PHE各入口出口の DSW の温度および体積流量は、K型熱電対(林電工製 ST6-K-S1.6-150-3KX)及び超音波式流量計(KEYENCE製 FD-Q10C)で測定した。DWS供給圧の確認のため、圧力変換器(横河電機製 FP101-C31)をPHE低温側入口に設置した。各センサーからの測定値はデータロガー(GRAPHTEC製 midi LOGGER GL820)に集められ、1秒ごとに記録した。

2.2 テストセクション・テストプレート

テストセクションであるPHEを図2に示す。テストセクションは、SUS304製の前後フレーム(高さ380mm, 幅140mm, 厚さ15mm)とテストプレートであるアルミプレート(図3)、ガスケットで構成される。

2台のPHEをそれぞれTest section-1, Test section-2と呼ぶ。Test section-1には1か月、3か月通水実験用テストプレート、Test section-2には6か月、12か月実験用テストプレートを各26枚挿入した。

図3にテストプレートの写真を示す。テストプレートは高さ350mm, 幅100mmのアルミ製である。テストプレートは表1に示す材質、形状、表面処理の異なる6種類を用いた。また、TP-1, TP-4はシェブロン角45°のヘリンボーン型、TP-2, TP-4はシェブロン角60°のヘリンボーン型、いずれも厚さは1mm, 材質がA1050純アルミプレートである。TP-3, TP-6は平滑面を持つ厚さ3.5mm, A5052製の平板のアルミ合金プレートである。また、TP-1~TP-3は表面処理を行っていない無処理のアルミプレート、TP-4~TP-6は陽極酸化で表面処理をしたアルミプレートである。陽極酸化はJIS H8601で規定された表面処理が施されている。酸化は硫酸法で行われ、沸騰水金属塩封孔処理で後処理されている。また膜厚はAA15相当(実測で20~25 μ m)である。

以上のテストプレートを用いて、海水通水期間あたり6種類を各2枚、合計12枚を1セットとした。また本実験では2種類の通水期間用のテストプレートの一つのPHEに同時に挿入するため、1台のPHEには、合計24枚のテストプレートが必要となり、さらに1台のPHEにはフロントプレートおよびエンドプレート各1枚を挿入する必要があることから、1台当たり合計26枚のプレートがセットされた。

2.3 実験条件

実験条件を以下に示す。実験ではDSW流速を一定で与えることを想定したが、実際はDSWの供給を受けている沖縄県海洋深層水研究所のDSW汲み上げポンプの出力が周期的に変動するため、供給流量は周期的に変動するものとなり、2.7~3.7 L/min (2.5~3.4 cm/s)で供給された。また、DWS温度も時節により変動があり、PHEの各入口温度はおおよそ17.5~18.7°Cとなった。DSWは実験装置に1か月連続で通水した。また、連続通水は3か月、6か月、12か月と期間を変えて試料を取り出すために、1か月の試験終了後も継続して通水を行う。本報では1か月連続通水後の結果を報告する。

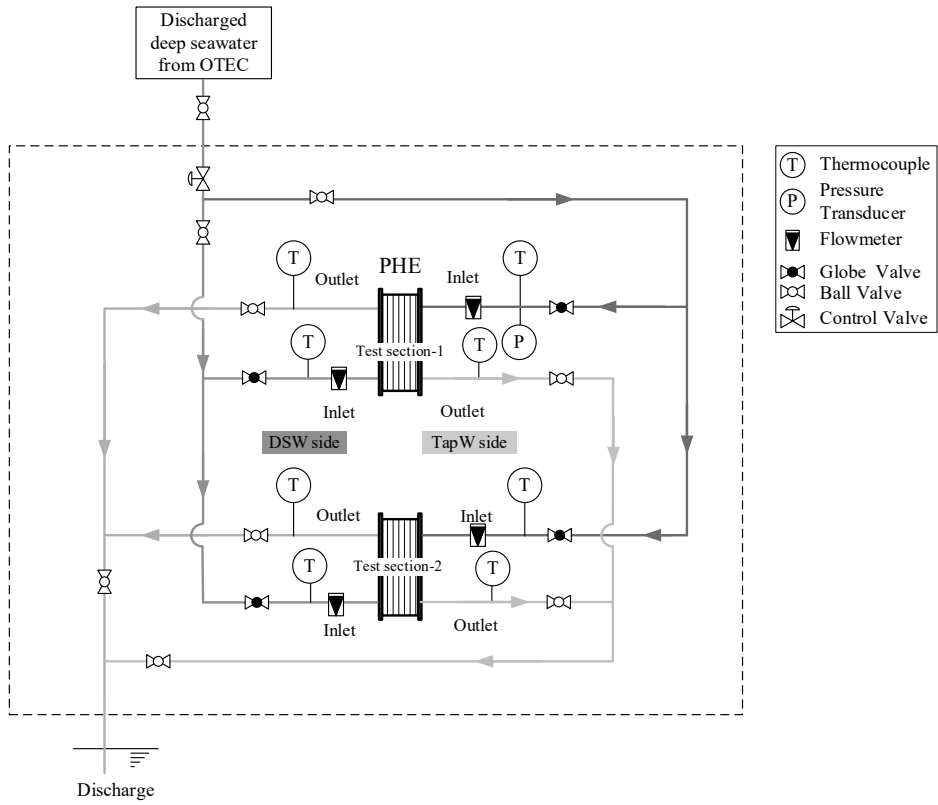


図1 実験装置概略図

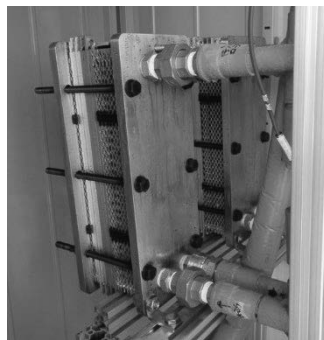


図2 テストセクション (PHE)

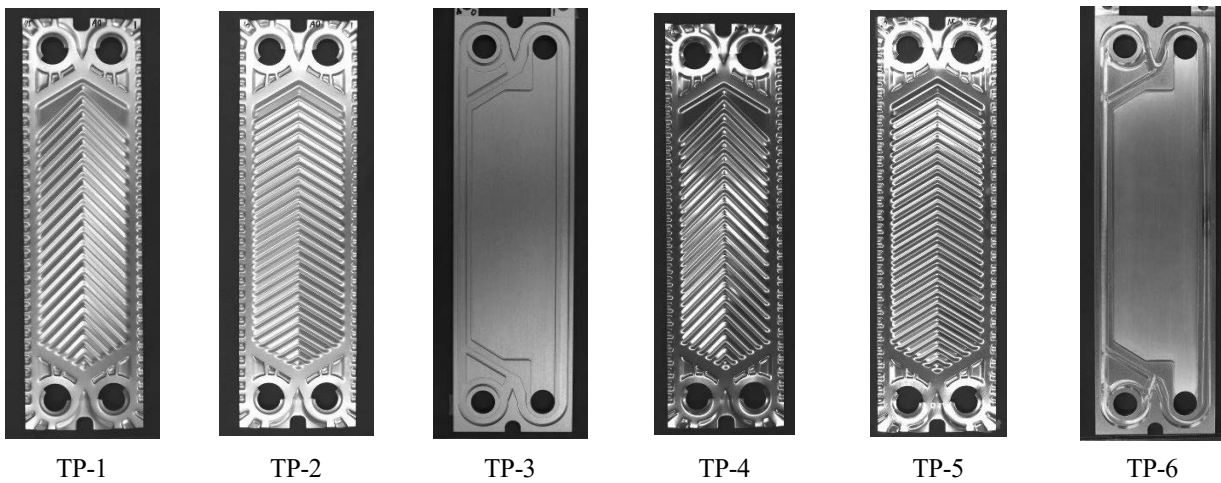


図3 テストプレート

表1 テストプレート材質・形状・表面処理法

Test plate	Material	Thickness [mm]	Surface form	Coating
TP-1	A1050	1	Chevron angle 45°	Anodic oxidation
TP-2	A1050	1	Chevron angle 60°	Anodic oxidation
TP-3	A5025	3.5	Flat	Anodic oxidation
TP-4	A1050	1	Chevron angle 45°	-
TP-5	A1050	1	Chevron angle 60°	-
TP-6	A5025	3.5	Flat	-

3. 結果

3.1 質量変化

アルミプレートの腐食の有無の確認のため、実験前後の質量による比較を行った。表2に連続通水前および1か月通水後の質量、連続通水前と1か月通水後の質量変化を連続通水前質量で比した質量減少率を示す。減少率については以下の式(1)で求めた。

$$\text{質量減少率 [\%]} = (\text{連続通水前質量 [g]} - \text{1か月通水後質量 [g]}) / \text{連続通水前質量 [g]} \times 100 \quad (1)$$

これらの減少は、アルミプレート表面の腐食による金属粉の脱離によるものである。

表2より、TP-1~TP-3の陽極酸化プレートの場合は、質量減少率が0.01%以下とほぼ無視できるレベルであり、腐食はないものと確認できた。一方、表面処理なしのヘリンボーン型アルミプレートTP-4, TP-5の質量減少率は、表面処理ありのTP-1, TP-2の場合に比べて45倍、148倍と増大している。表面処理なしの場合は、減少率は約1%であるが、数年程度の長期間の通水により腐食が致命的なものとなることが確実である。

一方、平板のTP-3, TP-6の比較では、減少率が1/4に減少していることが分かる。A1050とA5025の合金種の違いによる影響が考えられるが、質量減少の絶対量が0.6g前後とごく僅かであることから、今後行われる3か月以降の測定結果により改めて検証を行うものとする。

表2 質量変化

Test plate No.	Coating	Before testing [g]	After 1 month [g]	Mass reduction rate [%]
TP-1	Anodic acid	90.85	90.83	0.0257
TP-2	Anodic acid	91.91	91.91	0.0073
TP-3	Anodic acid	320.89	320.66	0.0738
TP-4	-	91.00	89.93	1.1758
TP-5	-	91.44	90.45	1.0754
TP-6	-	332.04	331.98	0.0181

有馬 (2020) はアルミ試験片を用いた長期間のアンモニアの浸漬実験により腐食への影響を明らかにしている。そこで得られた結果との比較を行った。TP-4, TP-5と同じ表面処理なしのA1050の1か月浸漬後における減少率は、約0.05%であり、海水腐食による質量減少率の方が約20倍大きい。また、TP-6と同じ表面処理なしのA5025の場合の1か月浸漬後における質量減少率についても約0.05%であり、海水腐食による質量減少率の方が約3倍大きい。いずれの合金種においても、表面処理なしの場合はアンモニアによる腐食の影響より海水による腐食の影響が大きいこととなる。

3.2 表面状態変化

図4に1か月通水後に取り出したテストプレートの表面状態を撮影した写真を示す。テストプレートは取り出し直後に全体的に塩分や汚れが付着していたため、一旦水道水で洗浄した後に撮影を行った。目視による観察と

なるが、表面処理のある TP-1~3 についてはほとんど表面の変化が観察されなかった。一方表面処理のない TP-4~6 については明らかに表面が変質していることが分かる。図 5 に通水前後の TP-4~6 の丸穴周辺の拡大写真を示す。まず、ガスケットを挿入する溝に沿って表面が白色に変色している。ガスケット部分には伝熱面に比べて海水が滞留しやすいため、塩分による腐食および塩の結晶化が進んだものと考えられる。波形の伝熱面部分の表面も図 3 で示した通水前の状態に比べ、光沢が失われて茶褐色となっていることが分かる。Yabuki ら (2007) の海水流動環境下での表面処理のないアルミ合金 A5058 の腐食の研究において、アルミ試験片への海水の衝突噴流による腐食は、海水温度によって浸食深さが異なり、またアルミ表面の衝突部分は銀色、周辺は灰色に変色することが示されていることから、同様な結果が得られている。一方、海水が流入、流出する流路である上下左右 4 か所の丸穴の部分では、TP-4, 5 において穴の淵の部分のアルミが一部削られていることが分かる。穴の部分では

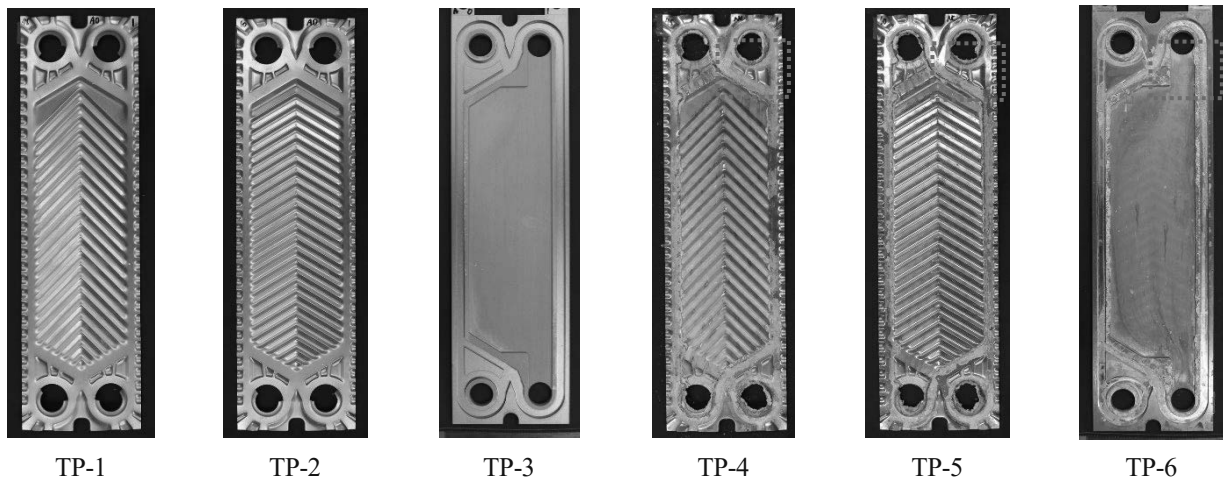


図 4 テストプレート (1か月通水後)

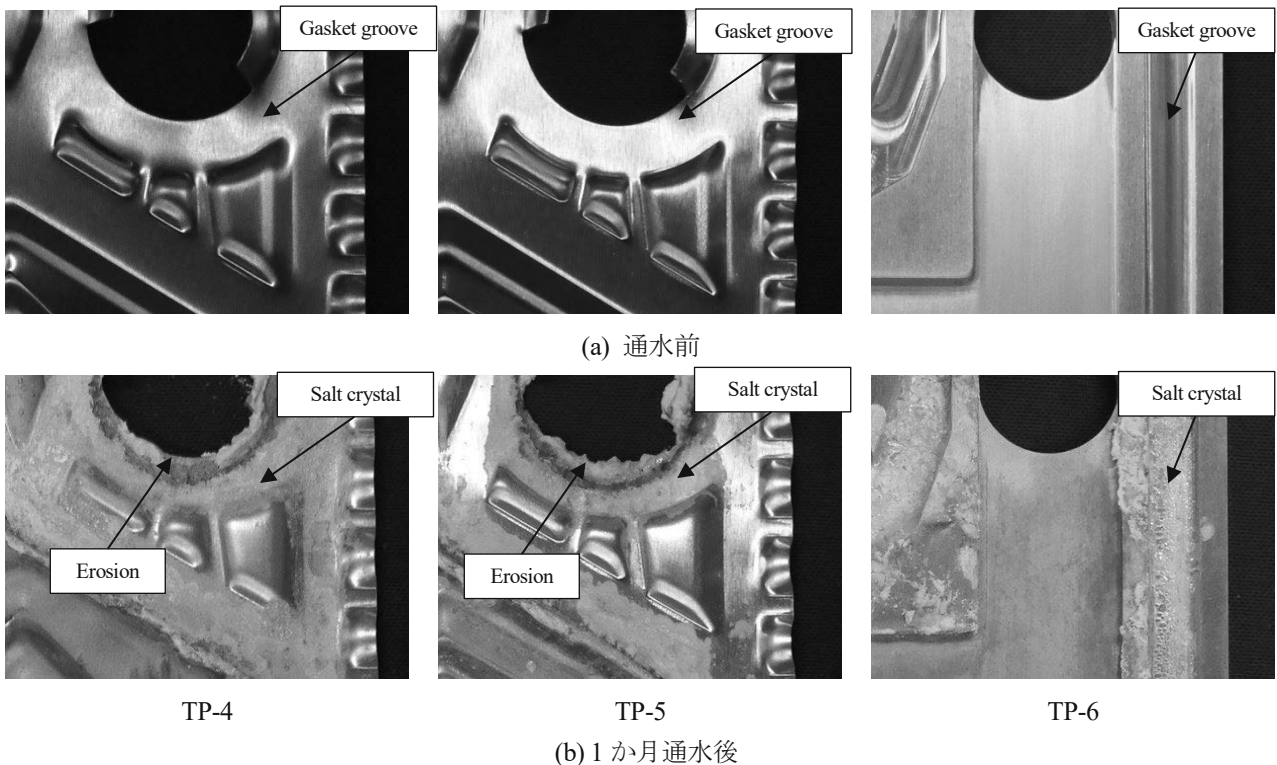


図 5 テストプレートの拡大写真 [図 4 の破線で囲まれた部分]

海水が伝熱面側に流入,あるいは逆に伝熱面側から流出する箇所であり,流速が極端に変化する.特に伝熱面側に流入する際は収縮流となることから流速が増大する.それにより,エロージョンが発生していることが考えられる.エロージョンについては, Arima (2018) の PEEK 樹脂及び DLC で表面コーティングされたアルミ板の海水耐性試験においても観察されており,表面処理がないことで,容易に腐食が進んだものと考えられる.

4. 結 言

久米島サテライトの海洋深層水供給装置を利用して, PHE に挿入したアルミプレートの海水耐性実験を行った. その結果以下のことが明らかになった.

- (1) 表面処理ありのアルミプレートの場合, 1 か月の海水通水では腐食による変質はない.
- (2) 表面処理なしのアルミプレートの場合, 1 か月の海水通水により, 質量は約 1%減少した.
- (3) 表面処理なしでは, ガスケット溝周辺に腐食が観察された. また, 2 種類のヘリンボーンアルミプレートの丸穴周辺はエロージョンにより変質し, 伝熱面部分は灰色に変色する.

謝 辞

本研究は JKA 補助金 (2023M-324) により資金の助成を受けたものである. ここに記して感謝する.

文 献

- S. C. Dexter: Proceeding of the OTEC Biofouling and Corrosion Symposium, (1977), pp. 223-241.
- P. Kapranos and R. Priestner, Overview of metallic materials for heat exchangers for ocean thermal energy conversion systems, *Journal of Materials Science*, Vol. 22 (1987), pp.1141-1149.
- 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).
- D. H. Foust: *Alternative Energy Source III*, 4, Hemisphere Publishing, (1983), pp. 267-276.
- A. Yabuki, D. T. Yasunaga, T. Shibutani and K. Shinkai, Corrosion of an aluminum alloy chilled in flowing seawater and the effect of cathodic prevention, *Materials and Corrosion*, Vol. 58, No. 5, (2007), pp. 340-344.
- 有馬博史, 稲富諒, 松田昇一, 特殊コーティングされたアルミニウム合金伝熱面を用いた海水淡水化用プレート式熱交換器の伝熱性能, *OTEC*, Vol. 21, (2016), pp. 7-15.
- Hirofumi Arima, Shoichi Matsuda, Ryo Inadomi, Yoshinobu Suga, Kohei Yamamoto, Heat transfer characteristic of a heat exchanger using aluminum alloy plate for OTEC, *Proceedings of 6th International OTEC Symposium*, G11, (2018).
- 有馬 博史, 表面処理を施したアルミニウム材のアンモニア耐食性, *軽金属*, Vol. 70, No. 5, (2020), pp. 179-186.
- H. Arima, M. Nishiguchi, S. Suehiro, Effect of the surface form of the herringbone aluminum plate in a plate heat exchanger on the boiling heat transfer performance of ammonia, *The 33rd International Symposium on Transport Phenomena*, (2023).