

表面処理によるアルミ板の海水腐食への影響 (12 か月通水結果の報告)

有馬 博史^{*1}

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

Hirofumi ARIMA^{*1}

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

Abstract

As research on replacement to the aluminum material of the heat transfer plate material of the plate heat exchanger used by an ocean thermal energy conversion (OTEC), an investigative research on the availability in the sea water of an aluminum plate were performed. On this research, to confirm the sea water corrosion proof of the aluminum plate, plate heat exchangers which were installed the aluminum plate processed into the herringbone type were flowed the Kumejima deep sea water by the continuous for 12 months, and observed the state of corrosion at 1, 3, 6 and, 12 months. Moreover, to compare about the effect by the surface treatment of an aluminum plate, and the difference in the shape of a surface type, the aluminum plate of anodic oxidation treatment or unsettledness, and 45 or 60 degree of Chevron angles as a sample were used. As a result, as for corrosion, the aluminum plate with anodic oxidation treatment was not observed except for some samples in 12 months continues seawater flow. On the other hand, as the without surface treatment sample, some corrosion occurred in the 1st month and it also were observed in over 3rd months. Moreover, many corrosions also occurred triggered by erosion around inlet and outlet ports in the aluminum plate with anodic oxidation treatment.

Key words : Aluminum, Anodic oxidation coating, Deep sea water, Corrosion, Plate heat exchanger

1. 緒 言

海洋温度差発電 (OTEC) は、現在、実証実験の次の段階として 1MW~10MW 級プラントの実用化に向けた研究が進められている。OTEC ではプレート式熱交換器 (PHE) が使用されており、そのコストは OTEC の建設コストの約 1/3 を占めるとされている。このことから、熱交換器の性能向上が OTEC の省コスト化につながる。OTEC では作動流体としてアンモニア、熱源として海水を使用して PHE で熱交換を行うことから、耐腐食性のため伝熱面の材料としてチタンが最適 (Kapranos ら, 1987) とされ、現在もチタンが一般に使用されている。しかし、製造コストが高いことから、チタンに替わる材料の検討も行われてきた。著者ら (Arima, 2018) は、チタンより廉価なアルミニウムに注目し、アンモニアでの使用可能性に関する研究を行っている。アルミニウムは生地のままアンモニアで使用すると腐食することが知られている (有馬, 2020) ことから、PEEK 樹脂や DLC コーティングを行うことで耐腐食性を高め、耐久時間について浸漬実験を行っている。また、著者ら (有馬, 2020) は、PEEK 樹脂や DLC コーティングのほか、陽極酸化、陽極酸化塗装複合被膜について複数のアルミニウム合金試料を使ったアンモニア浸漬実験を 1 年間連続で行うことで、陽極酸化による表面処理が最もよい耐腐食性を示すことを確認した。

一方で、アルミニウム材の海水による影響については、Dexter ら (1977)、Foust (1983)、Panchal ら (1990) によって OTEC 用熱交換器を用いた検討がされている。古谷野ら (2020) は、エアコンの室外機で用いられるまた熱交換器におけるアルミニウムフィン-銅配管のフィンチューブ熱交換器の塩害による伝熱性能への影響について調査しており、腐食に伴う伝熱性能への影響について明らかにした。アルミニウム材料の海水耐性の向上に関する研究として、Kim ら (2009) によって、ナノセラミックでコーティングされた A2024 を用いた海水の耐腐食性が

原稿受付 2024 年 12 月 5 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)
E-mail of corresponding author: arima@ioes.saga-u.ac.jp

検討されており、酢酸塩水噴霧試験 (AASS) 法により、コーティング厚さの違いによる孔食発生の違いを明らかにしている。矢吹ら (2017) は、海水耐食性を高めるため、アルミニウムのナノ孔に陽極酸化処理施した後に腐食抑制剤を担持することで自己修復機能を持たせた表面処理を行い、その有効性について検証を行っている。また、著者ら (有馬, 2016) は PEEK 樹脂及び DLC で表面処理されたアルミニウムプレートをプレート式熱交換器に組み込み、海洋深層水を 5 か月連続通水することで、表面処理の違いによる腐食の状態について確認を行った。DLC の表面については変化が観察されなかったが、PEEK 樹脂については局所的に剥離が観察された。一方、海水の入口出口の穴の周辺は、表面が削られることで、いずれも腐食が発生した。これは流速の速い海水とプレート表面との間の摩擦でエロージョンが発生していることが指摘されている。海水によるエロージョンについては、Yabuki ら (2007) によって、表面処理のないアルミニウム合金の海水流動環境下における腐食の検証が行われおり、腐食の起こるメカニズムが明らかにされている。

一方、OTEC 用熱交換器では海水を使用するため、アルミニウム材の使用にはその耐食性の検討が必要である。前述の著者ら (有馬, 2020) は、アンモニア耐性において陽極酸化処理が最も良好であることを示したが、海水腐食についても同様に耐性が期待できる。そこで、本研究では、前報 (有馬ら, 2023) に引き続き、陽極酸化アルミニウムプレートをを用いた海水耐性を明らかにすることを目的とした。実験では、アルミニウム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設置した。実験に用いたアルミニウム伝熱面は、過去の研究で製作した表面形状と表面処理法の異なる計 4 種類のヘリンボーン型を使用し、12 か月の海水通水実験を行うことで、腐食の状態について観察した。本報ではその結果について報告を行う。

2. 実 験

2.1 実験装置

図 1 に実験装置概略図を示す。実験装置はテストセクションであるプレート式熱交換器 2 台と、海洋深層水 (DSW) 供給系で構成される。PHE にある 2 組の流体出入口用ポートの両側の入口ポートに海水供給用配管、出口ポートに排出用配管を接続することで、PHE 内の全ての流路に DSW を流せるように配管した。DSW 供給系の配管および PHE 出入口の配管に温度、流量および圧力センサーを設置することにより状態量を測定した。各センサーの詳細については、前報 (有馬ら, 2023) に譲る。

また、測定結果の分析には、質量測定に電子天秤 (Sartorius 製 TE1502S, 測定精度: Max 1500g, $d = 0.01g$) 及びテストプレートの撮影にデジタルスチルカメラ (RICOH 製 PENTAX K-S1, 解像度: 5472x3648 pixels) を使用した。

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 の外観写真を図 2(a)およびその構成図を図 2(b)に示す。テストセクションは、図 2(b)の構成図に示すように、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 26 枚のアルミニウムプレート (図 3), ガスケットで構成される。テストセクションは 2 台使用し、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挿入した。

図 3 にテストプレートの写真, 表 1 にテストプレートの材質, 形状, 表面処理, 図 4 および表 2 にテストプレートの寸法を示す。テストプレートの外形は高さ 350mm, 幅 100mm, 厚さ 1mm であり、材質は A1050 純アルミニウムである。テストプレートは、表面形状および表面処理の違いのある TP-1 ~TP4 の 4 種類を用いた。TP-1, TP-3 はシェブロン角 45° , TP-2, TP-4 はシェブロン角 60° のヘリンボーン型であり、また、TP-1, TP-2 は陽極酸化で表面処理を行い、TP-3, TP-4 は未処理のアルミニウムプレートである。陽極酸化は JIS H8601 にて処理され、その膜厚は AA15 相当 (実測で $20 \sim 25 \mu m$) 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 (TP-1 ~ 4 の他に平板 2 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る。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 枚が必要なことから、最終的に合計 26 枚のプレートがセットされた。本報では 6 種類のテストプレートの内、4 種類の TP-1 ~ 4 のテストプレートの結果について報告を行う。

2.3 実験条件

実験では DSW 流速と PHE 入口温度を条件とした。DSW 流速は、DSW の供給元である沖縄県海洋深層水研究所の DSW 汲み上げポンプは出力が周期的に変動するため、2.7~3.7 L/min (2.5~3.4 cm/s)の間で与えられた。また PHE の各入口温度は、DSW 温度が時節により変動があるため、おおよそ 17.5~18.7°Cが与えられた。DSW は実験装置に 12 か月連続で通水した。試料は 1 か月、3 か月、6 か月、12 か月で試料を取り出した。前報 (有馬ら, 2023) にて 1 か月通水後における結果の報告を行ったが、本報ではそれ以降の 3, 6, 12 か月連続通水後の結果を報告する。

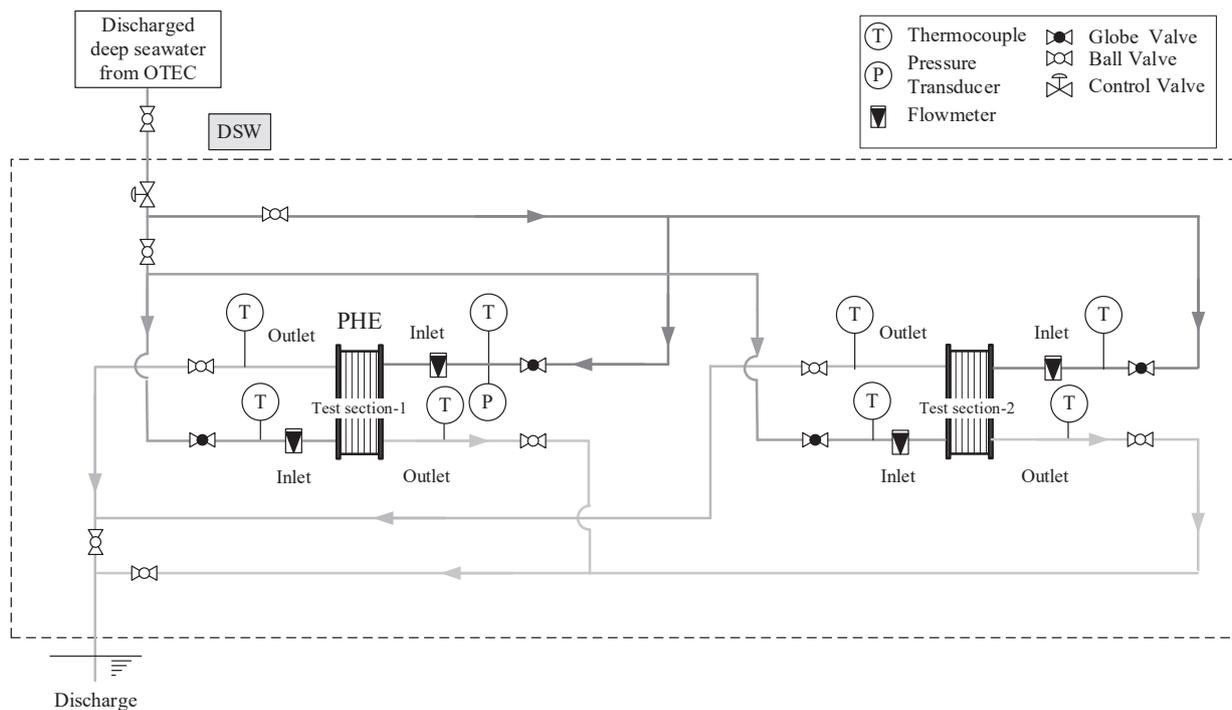
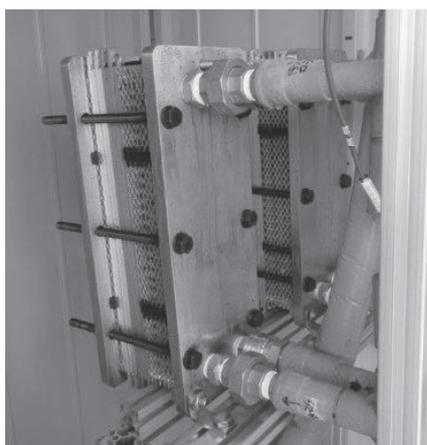
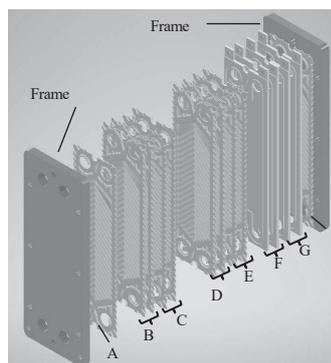


図 1 実験装置概略図



(a) 外観



A	Front plate (TP-1)
B	TP-1
C	TP-2
D	TP-3
E	TP-4
F	Flat-1
G	Flat-2
H	End plate (TP-1)

(b) 構造図

図 2 テストセクション (PHE)

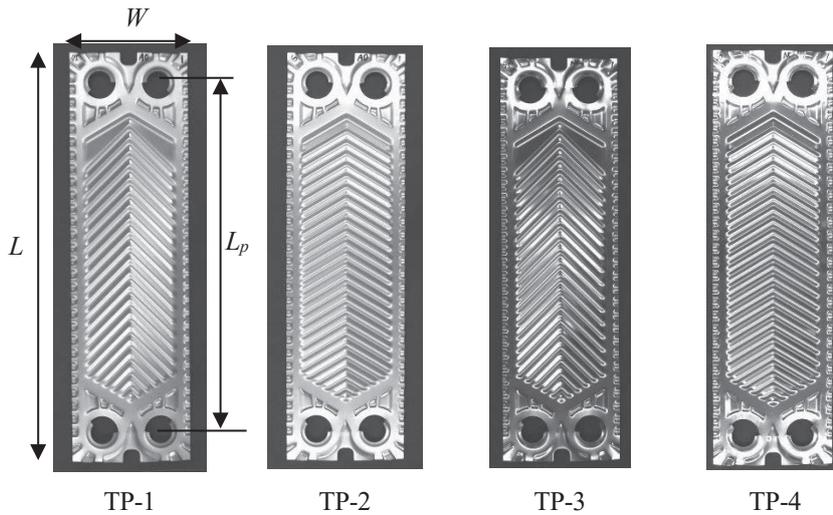


図3 テストプレート

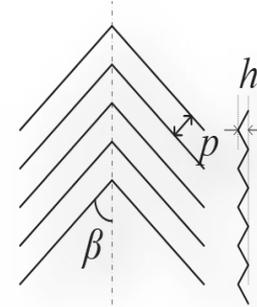


図4 ヘリンボーン形状

表1 テストプレート形状・表面処理法

Test plate	Material	Surface form	Coating
TP-1	A1050	Chevron angle 45°	Anodic oxidation
TP-2	A1050	Chevron angle 60°	Anodic oxidation
TP-3	A1050	Chevron angle 45°	-
TP-4	A1050	Chevron angle 60°	-

表2 テストプレート材質・寸法

		TP-1, 3	TP-2, 4
Plate length L	mm		350
Plate width W	mm		100
Port distance L_p	mm		300
Thickness t	mm		1
Chevron angle β	deg	45	60
Wave height h	mm		2.47
Wave pitch p	mm	8.13	8.23
Heat transfer area	m ² /plate		0.0183
Hydraulic diameter D_{eq}	mm		4.47

3. 結果

3.1 質量変化

テストプレートの腐食の有無の確認のため、3, 6, 12 か月通水後と通水前の質量変化による比較を行った。テストセクションから取り出し後のテストプレートは、前報 (有馬ら, 2023) と同じ前処理を行い、その後質量測定を行った。実験前後の質量変化の比較のため、それぞれの月における質量減少率 R_w [%] を求めた。質量減少率 R_w は、連続通水前の質量 m_B および通水後の質量 m_A を用いて式(1)で定義した。表3~5にテストプレート TP-1~4 における3, 6, 12 か月における質量と質量減少率の結果を示す。また、図5(a), (b)にテストプレート TP-1~4 における月ごとの減少率の比較を示す。

質量減少率 R_w [%]

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

表 3 の 3 か月後の結果において、TP-1, TP-2 の陽極酸化プレートの場合は、TP-1-(a)を除いて質量減少率が最大でも 0.03%とほぼ無視できる値であった。一方 TP-1-(a)の減少率は 3.1%であり、他の表面処理のプレートに比べ最大で約 100 倍の減少率を示した。表 4, 5 に示す 6 か月後, 12 か月後の減少率についても 2.5, 11.3%と高い値を示し浸漬時間が進むにつれて増加している。後述するが、これについては陽極酸化プレートの内、TP-1-(a)のみの表面に腐食による大きな穴が複数観察されており、質量減少は明らかにこの腐食によるものである。

一方、表面処理なしの TP-3, TP-4 の質量減少率は、表 3 に示す 3 か月で平均 1.4%、表 4 の 6 か月で 3.2%、表 5 の 12 か月で 4.8%と浸漬時間の増加に伴って増加しており、海水により腐食が進行していることが分かる。また、表面処理なしの TP-3, TP-4 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。質量減少率は 12 か月で最大で約 7%ではあるが、表面に貫通穴が開いた時点で伝熱プレートとして使用できなくなることから、質量の変化のみではなく目視での表面状態の確認も必要である。

有馬 (2020) は表面処理の異なる複数のアルミニウム試験片を用いた 4 か月から最大 12 か月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た。TP-3, TP-4 と同様な未処理の A10502 プレートの 3 か月後における質量減少率は約 0.13%であったが、海水腐食による質量減少率は表 3 で示すように 0.7~2.1%であり、約 5.3 ~ 16.2 倍高い値を示した。また、TP-1, 2 と同じく陽極酸化処理された A1050 におけるアンモニア浸漬では、12 か月浸漬後で約 0.01%であるのに対し、海水では表 5 より TP-1 (a)を除いて約 0.2~0.5%であった。海水の場合、約 20~50 倍の減少率を示した。表面処理の有無にかかわらず、海水はアンモニアより高い腐食性を持つことが分かる。

表 3 質量変化 (3 か月後)

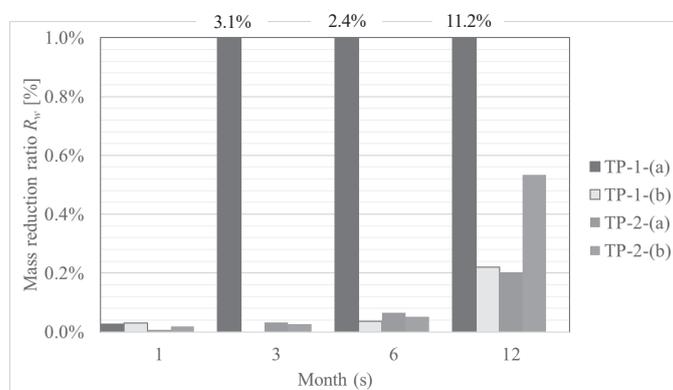
Test plate No.		Before testing	After 3 months	Mass reduction rate
		m_B [g]	m_A [g]	R_w [%]
TP-1	(a)	90.25	87.39	3.165
	(b)	90.40	90.40	0.000
TP-2	(a)	91.78	91.75	0.033
	(b)	91.97	91.82	0.025
TP-3	(a)	90.94	90.20	0.817
	(b)	90.37	89.75	0.682
TP-4	(a)	91.23	89.42	1.988
	(b)	91.59	89.63	2.136

表 4 質量変化 (6 か月後)

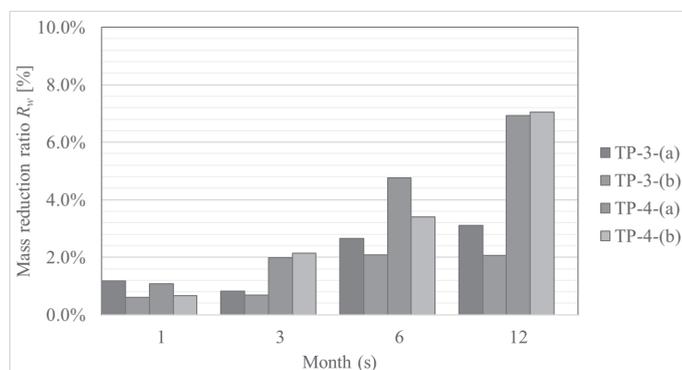
Test plate No.		Before testing	After 6 months	Mass reduction rate
		m_B [g]	m_A [g]	R_w [%]
TP-1	(a)	91.03	88.77	2.476
	(b)	91.05	91.02	0.037
TP-2	(a)	91.79	91.73	0.065
	(b)	91.87	91.82	0.051
TP-3	(a)	91.11	88.70	2.645
	(b)	90.60	88.72	2.075
TP-4	(a)	91.55	87.20	4.755
	(b)	91.38	88.27	3.400

表 5 質量変化 (12 か月後)

Test plate No.		Before testing	After 12 months	Mass reduction rate
		m_B [g]	m_A [g]	R_w [%]
TP-1	(a)	90.91	80.65	11.282
	(b)	90.75	90.55	0.220
TP-2	(a)	91.94	91.76	0.203
	(b)	91.02	90.54	0.535
TP-3	(a)	90.54	87.72	3.111
	(b)	90.86	88.98	2.070
TP-4	(a)	90.97	84.66	6.936
	(b)	91.51	85.06	7.045



(a) 表面処理・有



(b) 表面処理・無

図 5 質量変化

3.2 表面状態変化

表面状態の変化の確認のため、3, 6, 12 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図 6 に示す。また、図 6 の各写真の内、赤色破線で囲んだ A~J で示した部分の拡大写真を図 7 に示す。

図 6 の目視による観察において、表面処理有の TP-1, 2 のテストプレートは、TP-1(a)を除いて 3, 6, 12 か月のいずれの試料においてもほぼ変化がなかった。一方、TP-1(a)では、前報 (有馬ら, 2023) で示したように 1 か月の時点では表面状態の変化がなかったが、3 ~ 12 か月の観察では、腐食による貫通穴が複数観察された。また図 7 の TP-1(a)に示すように、6 か月の試料における腐食は入口出口の穴から成長しており、穴部のエロージョンによる陽極酸化被膜表面の剥離が発生し、その後腐食が発生したものと考えられる。また、表面処理のない

3							I
6	A 				E 	F 	J
12	C 				G 	H 	K
Month (s)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(a)	
	TP-1		TP-2		TP-3	TP-4	

図6 テストプレートの表面状態

3	N/A		N/A			Corrosion	
6							Erosion
	A	B	E	F	J		
12							Corrosion
	C	D	G	H	K		
Month (s)	TP-1(a)		TP-3(a)		TP-4(a)		

図7 テストプレートの表面状態 (拡大写真) [図6の破線で囲まれた部分]

また、表面処理のない TP-3, TP-4 については、図 6 よりいずれの月においても腐食が観察され、また表面が変質していることが分かる。また、ガスケット溝に沿って表面が白色に変色している。これらについては前報 (有馬ら, 2023) の 1 か月の試料でも報告されており、通水時間にかかわらず表面の変色やガスケットの白色の付着物が継続して存在していることが分かる。図 7 に TP-3, TP-4 の腐食部分を示した拡大写真を示す。テストプレートの海水の入口出口となる 4 か所の丸穴の部分では、海水の流速が極端に変化する。それにより表面が海水で削られエロージョンが発生し、その周辺に孔食も発生している。また、入口出口の穴以外の個所の孔食は特にガスケットの溝に沿った場所 (図 7-K) と波形の中央に沿った箇所 (図 7-H) で観察され、海水の滞留及び流速が早い場所が特に腐食しやすいことが明らかになった。

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 に挿入したテストプレートの 12 か月連続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) 表面処理ありのテストプレートの場合、TP-1(a)を除き 12 か月の海水通水による腐食による変質はなかった。
- (2) TP-1(a)は 12 か月の海水通水により表面には腐食による穴が多数発生し、約 11%の質量減少が観察された。これは、腐食の流路入口付近に配置されていることから、海水流速が速く、それによるエロージョンが発生し、その後孔食が進行したものと考えられる。
- (3) 表面処理なしのテストプレートの場合、12 か月の海水通水によって質量は最大約 7%減少した。腐食はガスケットに沿って発生おり、海水のガスケットへの滞留が大きく寄与しているものと考えられる。
- (4) テストプレート入口出口の穴の腐食については、全ての表面処理無のテストプレートで発生しており、また、表面処理有の TP-1(a)においても観察されている。入口出口は流路断面が急に減少することから、流速が増大する領域であり、それによるエロージョンが発生したことが分かる。

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: On the localized corrosion of aluminum alloys for OTEC heat exchangers, 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, OTEC Biofouling and Corrosion Study at the Natural Energy Laboratory of Hawaii, 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.
- Jong-Soon KIM, Tae-Ho KANG, In-Kwan KIM, Surface treatment to improve corrosion resistance of Al plate heat exchangers, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 19, No. 1, (2009), pp. s28-s31.
- 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.
- 矢吹彰広, 永山裕起, 金柿雅仁, 海水模擬環境下におけるアルミニウムの自己修復性高耐食処理, 日本海水学会誌, Vol. 71, pp. 16-21, (2017).

- 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.
- 古谷野起弘, 塩害地域における熱交換器腐食の伝熱性能影響評価, 日本冷凍空調学会論文集, Vol.37, No.3, (2020), pp. 257-266.
- 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).
- 有馬博史, 熊谷隼眞, 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), OTEC, Vol. 28, (2023), pp. 47-52.