多段フラッシュ海水淡水化装置の伝熱管材料に関する研究

(第2報) 銅合金に関する試験結果

中村寿雄*, 渡辺幸健**, 佐藤史郎***, 立石 武****

* (株)神戸製鋼所 **古河電気工業(株)

住友軽金属工業(株) *日本揮発油(株)技術研究本部

Research and Development of Heat Transfer Tube Materials for a Multi-stage Flash Desalination Plant

(Part 2) Testing Results of Copper Alloys

Toshio Nakamura,* Yukiyasu Watanabe,** Shiro Sato***
and Takeshi Tateishi****

*Kobe Steel Ltd. **The Furukawa Electric Co., Ltd.

***Sumitomo Light Metal Ind., Ltd.

****Research & Development Division, Japan Gasoline Co., Ltd.

A study was carried out to seek for cheaper copper alloys than those currently used in MSF desalting plant. 30 kinds of copper alloys were first evaluated by the loop test and then selected alloys by the field test. Finally, the long run field test was carried out on Al-brass as a representative of selected copper alloys to evaluate the applicability to heat transfer tubes for desalting plants. Test results obtained are as follows. 1) 70/30, 90/10 cupronickel and Al-brass currently used in MSF desalting plant exhibited very stable corrosion resistance, and its anti-corrosiveness ranks with the top class among tested alloys. 2) As new alloys, 6Ni-10Zn-2Al-Cu alloy and 35Zn-1Al-0.04As-Cu alloy exhibited good resistance to corrosion. The anti-corrosiveness of the former was comparable to 90/10 cupronickel and the latter to Al-brass. These alloys are cheaper than the comparable alloys. 3) 6% Al-bronze also exhibited good corrosion resistance, but its cold workability is not good. 4) Other alloys seemed to be hopeless because of some problems in the anti-corrosiveness and the material cost. 5) The amount of scale deposition on Al-brass was small and in the same level as Ti and stainless steel, and its heat transfer property seemed to be quite well over the long run. On the corrosion resisting alloys such class as Al-brass, it seems that the scale deposition depends largely on the brine and operational conditions. 6) The corrosion rate of Al-brass was saturated at about 4,000 hr in the long run field test, and was assumed to follow the parabolic law. From these rate of corrosion, Al-brass was recognized to have satisfactory anti-corrosiveness as the heat transfer tube for MSF desalting plant.

1. 供試材料

多段フラッシュ型海水淡水化装置の伝熱管には現在銅合金が使用され、その合金は 70/30, 90/10, キュプロニ

* 千752 下関市長府町港町 1 (1, Minatomachi, Chofu-machi, Shimonoseki 752, Japan)

** 千100 東京都千代田区丸ノ内 2-6-1 (2-6-1, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo 100, Japan)

*** 千455 名古屋市港区千代 3-1-12 (3-1-12, Chitose, Minato-ku, Nagoya 455, Japan)

**** 千133 横浜市南区別所 1-14-1 (1-14-1, Bessho, Minami-ku, Yokohama 233, Japan)

ッケルとアルミニウム黄銅に限られている。

本研究においては、プロジェクトの目的に沿ってこれら実用合金と同性能で、かつ価格的に有利な材料を追求することを主眼におき供試材料を選定した。選定された合金品種は 30 種で、これを合金系で分類すれば、純銅系 2 種、Cu-Ni 系 7 種、Cu-Zn-Al 系 6 種、Cu-Zn 系 8 種、Cu-Sn 系 3 種、その他 4 種となる。ループおよびフィールドテストに供試された材料の組成をそれぞれ Table 2-1, 2-2 に示す。

Table 2-1. Chemical composition of specimens for loop test.

	Specimen	JIS	CDA	Trade name	Sp. No.	Cu	Zn	Al	Ni	Sn	As	Si	Mn	Fe	Others
Cu	P-Cu	DCuP	120, 122		C01, 28 46	Bal					0.37				P 0.006
	As-Cu		142		C27	Bal									P 0.02
Cu-Zn	95/5 Cupro Nickel		704		C13, 31	Bal			5.67				0.34	1.45	
	90/10 Cupro Nickel	CNTF-1	706		C06, 11, 12	Bal	0.1		9.6				0.7		
	70/30 Cupro Nickel	CNTF-3	715		C07	Bal	0.01		30.5				0.69		
	6Ni-10Zn-2Al-Cu				C14, 32	81.93	Bal	1.80	5.87						
	6Ni-3Al-1Fe-1Mn-Cu				C41	88.49		3.00	6.22				0.94	1.30	
	10Ni-1.2Fe-0.6Mn-Cu				C29, 38	Bal	0.1		9.6				0.7	1.4	
	10Ni-1.2Fe-1.2Al-0.5Mn-Cu				C30	86.67		1.33	10.23				0.62	1.15	
	Al-Brass	*BsTF2-4	(687)		C03, 04, 05	78.02	Bal	2.04			0.05	0.26		0.009	Pb 0.01
	Al-Brass-0.5Fe				20		Bal	2.14			0.04	0.28		0.54	
	20Zn-3Al-0.03Cr-0.04As-Cu				C39, 21	78.00	Bal	2.14			0.045				Cr 0.027
Cu-Zn	23Zn-2Al-0.03Cr-0.04As-Cu				C43	Bal	19.6	3.1			0.045				Cr 0.025
					C45	Bal	22.6	2.0							
	30Zn-1Al-0.04As-Cu				C-33	69.02	Bal	1.08			0.038				
	35Zn-1Al-0.04As-Cu				C-19, 37	63.61	Bal	1.10			0.039				
	10Zn-0.04As-Cu				C15	90.17	Bal				0.039				
	20Zn-0.04As-Cu				C16, 34	79.95	Bal				0.04				
	30Zn-0.04As-Cu				C17, 35	69.95	Bal				0.04				
	35Zn-0.04As-Cu				C18, 36	64.98	Bal				0.036				
	30Zn-0.03P-Cu				C22, 40	69.98	Bal								
	30Zn-1.5 Sn-Cu	BsTF1	443		C02	71.21	Bal			1.01	0.034			0.01	
Cu-Sn	8Sn-1Al-0.1Si-Cu			AP-2	C08	Bal		0.96		8.06		0.10		0.01	
	7Sn-5Zn-1Al-Cu			B-KCB	C09	Bal	5.7	1.0		6.7				0.01	
	6Sn-5Zn-1Al-Cu			FHZ	C10	Bal	4.57	0.62		5.32				0.005	
Others	2Fe-Cu		194		C24, 42	Bal								2.3	P 0.02
	5Fe-1Al-Cu				C25	Bal		1.0						5.3	
	6Al-0.25As-Cu		608		C26, 44	Bal		6.0			0.22				
	10Zn-1Al-5Fe-0.04As-Cu				C23	Bal	10.0	1.0			0.04			5.0	

* Composition of BsTF-2 are representatively shown.

Table 2-2. Chemical composition of specimens for field test.

Specimen	JIS	Trade name	Sp. No.	Cu	Zn	Sn	Al	Ni	As	Si	Cr	Mn	Mg	Ti	Pb	Fe
Al-Brass	BsTF2-4		CF02, 05	78.10	Bal		1.95		0.036							
Al-Brass+0.5Fe			CF21	77.87	Bal		1.97		0.05	0.23					<0.01	0.50
30Zn-1.0Sn-Cu	BsTF1		CF01	71.3	Bal	1.0			0.03						tr	
35Zn-0.04As-Cu			CF18	66.3	Bal				0.04						tr	0.01
35Zn-1Al-0.04As-Cu			CF19	63.61	Bal		1.10		0.039							
30Zn-0.03P-Cu			CF04	70.0	Bal										<0.001	<0.01
7Sn-5Zn-1Al-Cu	KCB		CF03	Bal	5.1	7.2	1.0		0.03						0.01	0.03
6Ni-10Zn-2Al-Cu			CF14	80.72	Bal		2.05	5.80								

2. 試験結果

2.1 ループテスト

銅合金については全部で 7 Run のテストが板状試片について行なわれたが、そのうちの 2 Run では管状試片も同時にテストされた。ブライン側の環境因子のうち、濃縮比を 1.1 に、流速を 2 m/sec (1 Run のみ 3 m/sec) に一定とし、温度と溶存酸素量を変えて、1,000 時間単位のテストを行なった。各 Run の試験条件は第 1 報の Table 1-1, 1-2 を参照されたい。

まず、板状試片による試験結果についてのべる。試験後の試片は、接液部全面にわたり、茶褐色の軟質の附着物に覆われており、この附着物を除去して腐食状況を観察すると、りん脱酸銅、耐汚染海水用 Cu-Sn 系合金、Cu-Zn 系合金にはエロージョン・コロージョンの形跡が認められたが、その他の合金は一般に全面腐食の形態を示した。また試験片とホルダーの接触部においても、すきま腐食がまったく認められなかったが、このことは銅合金の特長といえる。1,000 時間テスト後の腐食減量より、腐食速度を求めて、結果を整理すると Fig. 2-1 のようになる。

各合金系についてみると、まず Cu-Ni 系では 70/30 キュプロニッケルの腐食速度が最も小さく、90/10, 95/5 キュプロニッケルと Ni 含量の減少とともに腐食速度は大きくなる。しかし Ni を下げた代わりに Zn, Al を添加した 6 Ni-10 Zn-2 Al-Cu 合金は常温酸素飽和海水の場合を除き、ほぼ 90/10 キュプロニッケルと同等の腐食速度を示した。アルミニウム黄銅系の試作合金の腐食速

度は、アルミニウム黄銅 (BSTF 2, 3, 4 種) とほぼ同等であった。すなわちアルミニウム黄銅の組成を基準とし、多少 Al, Cr, Fe, Si などを変えても耐食性の改善効果はとくに認められなかった。黄銅系合金は Zn 量 10~35% の範囲で As, Al など添加した合金中、35 Zn-1 Al-0.04 As-Cu 合金が比較的良好な耐食性を示した。

復水器の耐汚染海水用 Cu-Sn 系合金の 3 種はいずれも比較的大きな腐食速度を示し、清浄海水には適さないことが認められた。その他りん脱酸銅、Cu-Al 合金、Cu-Fe 合金、アドミラルティ (BsTF-1) の中では、6 Al-0.25 As-Cu 合金が良好な耐食性を示した以外は、いずれも大きな腐食速度を示した。しかし 6 Al-0.25 As-Cu 合金は常温の酸素飽和海水に対しては、90/10 キュプロニッケルの約 3 倍の腐食量を示した。

つぎに管状試片によるテスト結果を Fig. 2-2 に示す。板状試片の結果とほぼ同様の傾向を示すが、腐食速度は管状試片のほうが大きい。この原因は管の管板への固着にフェルール方式を採用したので、管端部の渦流によるインレット、アウトレット腐食が促進されたためと考えられる。板状試片で良好な結果を示した 35 Zn-1 Al-0.04 As-Cu 合金が 120°C、溶存酸素 50 ppb のテストでは多少インレットアタックをうけたことは注意しておく必要があろう。

以上の結果よりループテストの試験条件 (pH 7, 流速 2 m/sec, 温度 100~120°C, 溶存酸素 50 ppb 以下) におけるおもな合金の腐食速度は概略次の範囲にある。

70/30 キュプロニッケル 0.002~0.009 mm/yr

Fig. 2-1. Corrosion rate of copper alloys obtained from loop test by coupon specimens.

Fig. 2-2. Corrosion rate of copper alloys obtained from loop test by tubular specimens.

Fig. 2-3. Corrosion rate of copper alloys obtained from 2,000 hr field test.

90/10 キュプロニッケル	0.005~0.013
アルミニウム黄銅	0.004~0.04
6 Ni-10 Zn-2 Al-Cu	0.005~0.012
35 Zn-1 Al-0.04 As-Cu	0.006~0.025
6 Al-0.25 As-Cu	0.006~0.025
95/5 キュプロニッケル	0.007~0.035

2.2 2,000 時間フィールドテスト

ループテストの結果から材料コストも考慮して、Table 2-2 に示す 8 種の合金が選ばれた。実用プラントに近い条件でテストを行ない、伝熱管としての性能を総合的に評価する目的で、Table 2-3 に示す Run 1, 3 の条件にて試験が行なわれた。

評価項目としては伝熱管の寿命と伝熱性のベースとなる腐食速度とスケール付着性を主眼とした。

2.2.1 腐食速度

2,000 時間後の腐食減量より腐食速度を求め、各材料の各ステージにおける腐食速度を図示すると Fig. 2-3 のようになる。

アルミニウム黄銅を基準合金としてみると、35 Zn-1 Al-0.04 As-Cu 合金が基準合金とほぼ同一の挙動を示した。6 Ni-10 Zn-2 Al-Cu 合金は加熱部において約 3 倍の腐食量を示したが、熱回収部の高温段では多少優れた傾向もみられた。30~35% Zn 量の黄銅系合金、アドミラルティー (BsTF 1)、および耐汚染海水用 7 Sn-5 Zn-1 Al-Cu 合金はアルミニウム黄銅に比し耐食性が劣る。一般に加熱部、熱回収部における各合金の腐食速度は必ずしも大差があるといえないが、熱放出口においてはアルミニウム黄銅の腐食速度は、改良 70/30 黄銅、アドミラルティー、KCB (耐汚染海水合金) 等に比し格段に小さい値を示した。

2.2.2 スケール付着

2,000 時間テスト後の管内面のスケール付着量よりスケール付着速度を求め、各ステージすなわち温度との関係で図示すると Fig. 2-4 のようになる。この場合、各ステージにおける材料間のスケール付着量に有意差が認められなかったため、材料には無関係に付着量を図示した。

Table 2-3. Test condition and specimens for field test.

	Run No. 1			Run No. 3		Run No. 6		
	H. Reject	H. Recovery	B.H.	H. Recovery	B.H.	H. Reject	H. Recovery	B.H.
Temp. (°C)	25→45	55→120	120	55→120	120	25→45	55→120	120
Velocity (m/sec)	1.3-1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.3-1.8	1.8	1.8
Concentration factor	1.0	1.7-1.8	1.7-1.8	1.7-1.8	1.7-1.8	1.0	1.7-1.8	1.7-1.8
pH	8.0-8.3	7.0	7.0	7.0	7.0	8.0-8.3	7.0	7.0
DO (ppb)	Sat.	<10	<10	<10	<10	Sat.	<10	<10
Specimen	Al-Brass (BSTF-4) Admiralty (BSTF-1) Cu-Sn alloy (KCB) modified Brass (70/30 Brass)			Al-Brass (BSTF-4) 6Ni-10Zn-2Al-Cu 35Zn-0.04As-Cu 35Zn-1Al-0.04As-Cu Al-Brass+0.5Fe		Al-Brass (BSTF-2, 3)

Fig. 2-4. Effect of brine temperature on scale deposition in 2,000 hr field test for copper alloys.

スケール付着速度に対する温度の影響は熱放出版、熱回収部の範囲においては比較的少なく、ほぼ一定値を示すが、加熱部の温度域においては非常に変動しやすいことを示した。これは高温域における付着スケールの性状の差によるものと考えられ、付着速度の低かった Run 1 の場合には剝離しやすいスケールであり、したがって付着量も少なく、バラツキが大きい結果となったが、Run 3 の場合は CaO として 30~34% の Ca を含むハードスケールの析出を起したためである。

Run 1 も 3 も運転条件にはほとんど差はないが、加熱部の温度域においてはブライン性状、運転条件のわずかな変動がスケールの析出に敏感に影響をもたらし、付着速度を左右するものと考えられる。したがって良好な伝熱性を維持するためには、ブライン性状、運転条件の厳密な管理が望まれる。

2.3 5,000 時間フィールドテスト

ループおよびフィールドテストの結果から各材料系より代表合金を 1 種ずつ選び、実用プラントへの適用性を 5,000 時間の長期テストにより評価した。銅合金系からは、アルミニウム黄銅が代表合金として選定された。

主要な評価項目は、腐食速度および伝熱性の経時変化である。

2.3.1 腐食速度

各経過時間におけるステージごとの腐食量とスケール付着量を Fig. 2-5 に示す。これらのデータを通してみると、3,000 時間、4,000 時間のデータが 1,000, 2,000, 5,000 時間のデータと異質な値を示している。これは 3,000 および 4,000 時間の供試管が、それぞれ 2,000 時間、1,000 時間の管を抜管したあとに装着したため、これらの管と残りの管の初期条件の差に起因したものかもしれない。Fig. 2-5 にはスケール付着量も同時に図示しているが、腐食量が異常値を示した 3,000, 4,000 時間の管はスケールの付着量が少ないように見受けられる。

これらのデータの異常性を無視して、アルミニウム黄銅の腐食量から腐食速度を求め、ブライン温度および腐食時間との関係を求めると Fig. 2-6 のようになる。

Fig. 2-6 (a) は 5,000 時間での腐食速度とブライン温度の関係で、アルミニウム黄銅は熱放出版、熱回収部の条件においてはきわめて低い腐食速度を示すが、加熱部の条件では急激に腐食速度が増大する。

Fig. 2-6 (b) はステージごとの腐食量と試験時間の関

係を示すもので、時間の経過とともに腐食量は増加するが、3,000 時間を越すと増加傾向がにぶくなり、ほぼ放

Fig. 2-5. Weight loss and scale deposition of aluminum brass in 5,000 hr field test.

Fig. 2-6. Effect of brine temperature and test duration on corrosion rate of aluminum brass in 5,000 hr field test.

物線則に沿うと推定される。

アルミニウム黄銅は 5,000 時間の試験を通じて孔食などの局部腐食は認められず、良好な耐食性を示した。

2.3.2 スケール付着

5,000 時間のフィールドテストでは、アルミニウム黄銅のスケール付着量とブライン温度の関係は Fig. 2-7 の傾向を示し、1,000~5,000 時間の平均値からみても、2,000 時間あるいは 5,000 時間後においても熱回収高温段 (C1, C2) で最大値を示している。この傾向は 2,000 時間フィールドテストの結果を示す Fig. 2-4 にはみられない。この相違は運転条件によるものと考えられる。

付着スケールの組成は加熱部と熱回収部で若干の相違があり、加熱部では酸化鉄と銅分が主成分で、試験時間とともに銅分が多くなっている。また熱回収部では、酸化鉄が主成分で 50~80% を占めている。このように酸化鉄を主成分とした多くのスケールが付着した原因は、5,000 時間のテストでは熱回収部の伝熱面の 50% が低合金鋼の管で占められており、鉄製の缶体、配管よりの溶出と相まって非常に多くの酸化鉄スケールが付着したためと考えられる。

スケールの付着量と時間の関係は Fig. 2-8 に示すように、アルミニウム黄銅の場合加熱部、熱回収部、熱放出口いずれでも飽和曲線を呈し、5,000 時間ではほぼ飽和値に達している。スケール付着量は熱回収部が最も多

Fig. 2-7. Effect of brine temperature on scale deposition of aluminum brass in 5,000 hr field test.

Fig. 2-8. Effect of test duration on scale deposition of aluminum brass in 5,000 hr field test.

く、ついで熱放出版、加熱部の順となっているが、後二者の付着量は著しく低い。スケール付着量は、5,000 時間後ではおよそ下記の値を示している。

加熱部	20 g/m ² (4×10^{-3} g/m ² ·hr)
熱回収部	280 " (56×10^{-3} ")
熱放出版	50 " (10×10^{-3} ")

以上のスケール付着の試験結果から、銅合金のスケールは運転初期にある速度で付着生長するが、5,000 時間も経過すればほぼ一定の付着量となり、以後増加傾向はとまるとみられるので、伝熱特性は、5,000 時間以後あまり低下することはないといえよう。

3. 考 察

3.1 腐食速度と環境条件

腐食速度と温度、溶存酸素、および試験時間との関係について考察する。まず温度、溶存酸素の影響をみるため、ループテストの結果を温度別に溶存酸素との関係で図示すると Fig. 2-9 のようになり、合金により温度、溶存酸素の影響のうけ方に大きな差があることがわかる。

Cu-Ni 系の 90/10 キュプロニッケル (CNTF 1), 70/30 キュプロニッケル (CNTF 3) は温度によって溶存酸素の影響がまったくことなり、100°C では溶存酸素 50ppb までの範囲ではほとんどその影響をうけないが、120°C においては溶存酸素の増加とともに腐食速度は低下する。別のみかたをすれば、溶存酸素の少ない場合は温度の影響を顕著にうけるが、溶存酸素の多い場合は温度の影響が少ない。アルミニウム黄銅系合金 (BsTF 2, 3, 4) に対しては 50 ppb までの範囲で溶存酸素の影響はそれほど顕著ではなく、むしろ温度の影響が大きい。

またりん脱酸銅、アドミラルティー、耐汚染海水用銅合金 (FH, AP ブロンズ, KCB) などの材料は温度、溶

存酸素の影響をとともに大きくうける。とくに温度が高くなると溶存酸素の影響が大きく、エロージョン・コロージョンの傾向が顕著となる。

このような材料による挙動の相違は、与えられた環境において材料表面に形成される保護皮膜の性状の差に起因するものと考えられる。すなわち Cu-Ni 系、アルミニウム黄銅系合金のように緻密な表面保護皮膜を形成しやすい材料は微量の溶存酸素による腐食の増加は少なく逆に 120°C における Cu-Ni 系合金では適量の溶存酸素がかえって腐食速度を低下させる効果を示す。これに対しりん脱酸銅、アドミラルティー、耐汚染海水用銅合金などのように保護皮膜形成能の小さい材料では溶存酸素の影響を強くうけている。

フィールドテストにおいても、たとえば 5,000 時間テスト (Fig. 2-6 参照) では明らかに温度の影響が認められるが、熱回収部の温度域ではその影響が比較的小さい。

OSW-CDA の Freeport での試験¹⁾で、第 1 鉄イオン添加の影響が試験されているが、その結果によると 0.1 ppm の添加で腐食速度が約半分に減少している。上述のように熱回収部において温度の影響が少ないのは、ブラインの高い鉄イオン濃度と多量の酸化鉄を主成分としたスケールの付着による腐食抑制効果とみられる (Fig. 2-8 参照)。

つぎに、腐食速度の経時変化について検討する。これは伝熱管の耐用年数の推定に重要な意味をもつが、本研究ではフィールドテストで 5,000 時間までの経時変化を求めたのみであり、経時変化のデータは不十分である。

OSW-CDA の試験²⁾は 17,000 時間の長期にわたっているもので、この例と熱放出版に相当する 8,000 時間までの火力ラプントの例³⁾と本研究の 5,000 時間フィールドテスト (Run 6) の平均値を図示すれば Fig. 2-10 のようになる。

いずれの場合も時間の経過とともに腐食速度は飽和値に達する傾向を示しているが、OSW-CDA のアルミニウム黄銅では約 4,000 時間ごろから腐食速度は微増傾向に変わっている。本研究の例でも、ほぼ同じ時間で飽和の傾向を示す。熱放出版に相当する常温付近では、約 3,000 時間で飽和している。

以上まとめると、OSW-CDA の傾向が銅合金の経時変化を代表していると見てさしつかえなからう。ただしこの場合は、溶存酸素がやや高く 72 ppb であった。

3.2 材料の耐食性評価

3.2.1 ループテストからの評価

われわれの目標としている多段フラッシュ装置の基準条件とみなしうる pH 7, 流速 2 m/sec, 100°C, 溶存酸素 50 ppb の試験値を基準とし、供試合金の順位付けを行

Fig. 2-9. Effect of dissolved oxygen on corrosion rate of copper alloys in loop test.

Fig. 2-10. Effect of test duration on corrosion rate of aluminum brass.

ない、約 10 種の合金を抽出した。ついで各試験条件で得られた腐食速度 (mm/yr) をリストアップした。一方、伝熱管肉厚を 1 mm とし、耐用年数を 20 年、残存肉厚を 0.3 mm とし、1 年当りの腐食許容量を求めると 0.035 mm/yr となるが、最小位の数値を切り捨て、0.03 mm/yr を基準として各測定値の評点をつぎのとおり決めた。

腐食量	0.005	0.01	0.02	0.03	0.05	0.07	0.10	0.1
範囲	以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下	以上
評点	6	4	2	0	-2	-4	-6	-8

この評点を各測定値につけ合金別に総和を求め、さらに試験値の数で割り、各合金の評価点とした。この結果を評価点順に記すと、下記のとおりである。

順位	評点	試験回数	評価点	合金名
1	16	4	4.0	70/30 キュプロニッケル (CNTF 3)
2	18	8	2.3	90/10 キュプロニッケル (CNTF 1)
3	12	11	1.1	アルミニウム黄銅 (BsTF 2, 3, 4)
4	4	4	1.0	6 Ni-10 Zn-2 Al-Cu
5	0	4	0	35 Zn-1 Al-0.044 As-Cu
6	-2	4	-0.5	6 Al-0.25 As-Cu
7	-6	4	-1.5	5 Ni-Cu
8	-8	3	-2.7	30 Zn-0.04 As-Cu
9	-8	3	-2.7	35 Zn-0.04 As-Cu
10	-12	3	-4.0	30 Zn-0.03 P-Cu

順位 1~3 は現用合金で、その耐食性はすでに実用評価されているところであり、70/30 および 90/10 キュプロニッケル、アルミニウム黄銅の順もきわめて妥当な結果といえる。試作合金の第 1 順位は 6 Ni-10 Zn-2 Al-Cu で、35 Zn-1 Al-0.04 As-Cu が第 2 順位につづき、さらに 6 Al-0.25 As-Cu、95/5 キュプロニッケルの順でこれら 4 合金は、耐食性の面からは実用可能とみなしうる。このほかの合金は長い歴史のある合金であるが、淡水化用材料としては不向きである。以上の合金を 100°C

DO<10 ppb, 120°C DO 50 ppb の腐食速度範囲で図示すれば Fig. 2-11 のようになり、合金の評価順位とよく一致している。

3.2.2 2,000 時間フィールドテストからの評価

2,000 時間フィールドテストの結果に基づき (管状試片によるループテストの結果も考慮して) ループテストの評価上位 10 合金につき検討してみる (Fig. 2-2, 2-3 参照)。70/30, 90/10 キュプロニッケル、アルミニウム黄銅は問題なく採用できる。6 Ni-10 Zn-2 Al-Cu 合金は加熱部への使用は多少疑問があるが実用可能性はある。35 Zn-1 Al-0.04 As-Cu 合金はループテストの管状試片では溶存酸素 50 ppb でインレットアタックがあったが、フィールドテストではアルミニウム黄銅と同じ結果が出ているので実用可能性はあると考える。しかし常にこのような特性を示すかさらに検討の必要があり、また常温海水に対してはデータがないので実用には不安が残る。

6 Al-0.25 As-Cu 合金はフィールドテストはしていないが、板状、管状ループテストでよい耐食性を示しているので、実用の可能性があるかもしれない。

5 Ni-Cu 合金はかなり良い耐食性を示すが、経済的に実用性は乏しい。黄銅系 3 種の合金は他分野での長年の使用経験から淡水化用として局部腐食、応力腐食などの危険性が考えられることと、このフィールドテストの結果から実用は考えられない。

3.2.3 5,000 時間フィールドテストからの評価

銅合金の代表合金としてアルミニウム黄銅を選び、5,000 時間までの経時変化を求めたが、Fig. 2-5 に示すように各ステージごとに腐食速度に著しい差異が認められた。

すなわち熱放出口が最低の腐食減量で、加熱器が最大と温度に対して依存傾向がある。腐食量と時間の関係を見ると Fig. 2-6 (b) のごとく、約 3,000 時間ではほぼ一定

Fig. 2-11. Comparison of corrosion rate of selected copper alloys under standard loop test condition.

値に達し、以後は飽和傾向を示す。

すなわちアルミニウム黄銅においては、初期腐食量は多少多くても、特別な環境条件の変動がないかぎり長期の耐食性があると判断できる。

3.3 伝熱特性

淡水化装置の効率を支配し、また設計時の重要な要素である熱貫流率は、伝熱管自体の熱伝導性と作動中伝熱管上に生成するスラッジなどの熱抵抗に左右される。

MSF 型プラントの伝熱管には現在銅合金が使われているのも、耐食性ととも熱伝導性がすぐれていることによるもので、したがって銅合金の熱特性について問題とする点はとくにないともいえる。しかし銅合金においても、海水よりの析出スケールあるいは腐食生成物によって熱特性が経時劣化の傾向を示す。また作動中にこれら生成物の除去が容易であることも要請されるので、フィールドテストでの銅合金の熱的挙動とともに、伝熱に関連ある事項について検討する。

3.3.1 銅合金の熱伝導性

伝熱管の熱特性を示す熱貫流率 (K 値) は他の条件が一定ならば、材料の熱伝導率の大きい材料ほどすぐれた値を示すことになる。

ループ、フィールドテスト供試合金のうち、耐食性のすぐれた合金の熱伝導率を示すとつぎのようになる。

アルミニウム黄銅	86.5 kcal/m $\cdot$ h $\cdot$ °C
35 Zn-1 Al-0.04 As-Cu	86.4 "
6 Al-0.25 As-Cu	71.3 "
5 Ni-Cu	57.6 "
6 Ni-10 Zn-2 Al-Cu	52.7 "
90/10 キュプロニッケル	36.0 "
70/30 キュプロニッケル	24.8 "
(参考) Al 合金	110~190 "
ステンレス	13~ 20 "
低合金鋼	35~ 40 "
チタン	14 "

アルミニウム黄銅, 35 Zn-1 Al-0.04 As-Cu がすぐれ、Cu-Ni 系はあまりよくない。 K 値は作動中経時変化をするのが普通で、その原因は管内外面の汚れ (スケール付着, スラッジ付着, 腐食生成物) であって、この汚れは合金によって差異があるはずであるが、フィールドテストに供した銅合金間では設備的原因もあって識別はできていない。

3.3.2 スケール付着性

一般に耐食性とスケール付着とは関連性があるといわれているが、本試験研究のフィールドテストでは耐食性のよい材料を供試したためもあって明瞭な関係が認められなかった。

つぎにスケール付着速度とブライン温度との関係をみ

ると、Fig. 2-4, 2-7 にみられるように高温域においては変動がひどく、はっきりした傾向は示さなかった。この変動の理由は不明であるが、操業条件あるいはブライン性状の差によると思われる。

以上のように測定では腐食速度とスケール付着速度、ブライン温度とスケール付着速度について関連は明らかでないが、銅合金と他金属との比較をしてみると下記のとおりである。

	加熱器	熱回収部	熱放出口
	g/m 2 ·h $\times 10^{-8}$		
銅合金	4~ 20	8~ 27	12~28
チタン	48~115	6~200	5
アルミ合金	420~1500	28~72	11~17
低合金鋼	—	23~230	—
ステンレス鋼	0.8~42	—	3

すなわち銅合金のスケール付着性はチタン、ステンレス鋼などの耐食材とほぼ同程度で良好な性質を有すといえる。

3.3.3 銅合金のスケール除去法

銅合金伝熱管の内面に蓄積するスケールは酸化鉄が主であり、加熱器ではときにハードスケール (操業ミスとき) もあるが、このほかに原海水の微粒懸濁物も付着する。銅合金の場合は現在海水をろ過後、酸添加などで pH コントロールし、ときにはスポンジボールを間欠的に通し、熱貫流率をあまり低下させずに操業し、数カ月~1年くらいに1回酸洗いでスケール処理を実施し、とくに問題視されていない。すなわち銅合金の場合、MSF プラントではハードスケールにさえ注意すればスケール除去法についてとくに問題なしとみられる。

4. 総 括

海水淡水化装置用伝熱管として現用合金より安価な耐食材料を見いだすため、まずループテストにより総数 30 種の銅合金につき耐食性の評価を行なった。ついで選定された材料につき 2,000 時間フィールドテストを行ない、さらに代表材料としてアルミニウム黄銅を選び、5,000 時間の長期フィールドテストにより伝熱管としての総合評価を行なった。これらの結果を要約すると、およそつぎのようになる。

1) 多段フラッシュ型淡水化装置の実用合金であるキュプロニッケル、アルミニウム黄銅は耐食性が非常に安定しており、試験した全合金の中で優位にある。

2) 開発合金として良好な耐食性を示したものは 6 Ni-10 Zn-2 Al-Cu 合金と 35 Zn-1 Al-0.04 As-Cu 合金であり、前者は 90/10 キュプロニッケルとまた後者はアルミニウム黄銅とほぼ同程度の耐食性を示した。これらの合金はそれぞれ地金費で安価の側にあり、本研究の

目的であった経済的新合金の手掛りを示している。

3) 6 Al-0.25 As-Cu 合金も耐食性において上位にあるが、地金費はともかく Al 含量の高いことから加工性に難点があり、安価な新合金としての期待は少ない。

4) その他の合金は耐食性、経済性に一長一短があり、また長期信頼性に不安があり期待薄と考えられる。

5) スケールの付着性はアルミニウム黄銅級の耐食銅合金であればチタン、ステンレス鋼なみの低い値を示し、良好な伝熱性が維持される。

このような耐食材においては、スケールの付着量はもっぱらブラインおよび運転条件によって左右されるものと考えられる。

6) 長時間テストの結果によれば、アルミニウム黄銅

の腐食速度は約 4,000 時間で飽和傾向をとり、ほぼ放物線則に従うと推測された。これらの腐食速度より、アルミニウム黄銅は多段フラッシュ型淡水化装置用伝熱管として十分なる耐食性を有することが確かめられた。

(Received Mar. 12, 1975)

文 献

- 1) A. Cohen & P. F. George: *Mater. Perform.*, **13**, No. 8, 26 (1974).
- 2) A. Cohen & A. Whitted: *Mater. Protect. & Perform.*, **10**, No. 11, 34 (1971).
- 3) 平林陽一, 田中通夫: 石川島播磨技報, **12**, 222 (1972).