

Al-Zn-Mg 合金の破壊特性におよぼす添加元素と熱処理の影響

馬 場 義 雄
高 島 章

住友軽金属工業株式会社

論文

Al-Zn-Mg 合金の破壊特性におよぼす 添加元素と熱処理の影響*

馬場義雄** 高島 章***

Effects of Additional Elements and Heat Treatments on the Fracture Characteristics of Al-Zn-Mg Alloy

by Yoshio Baba and Akira Takashima

The effects of twenty-one kinds of less than 0.5 at% additional elements and heat treatments on the fracture characteristics of Al-2.5at%Zn-2at% Mg alloy were mainly studied by the measurements of tensile properties and resistance to stress-corrosion.

The additions of more than 0.01at% In and 0.03at% Cd weaken cohesivity across grain boundaries of Al-Zn-Mg alloy quenched from 465°C. Higher solution temperature and 0.03~0.1at% Ag also weaken the cohesivity in the fully aged conditions. The additions of Zr, Mo, V, Cr and Mn improve not only grain boundary embrittlement but the resistance to stress-corrosion when these elements are finely distributed as insoluble compounds and are effective for the refining of recrystallized grains. Slow quenching after solution treatment deteriorates ductility as well as strength, but improves the resistance to stress-corrosion. This may be due to the development of mechanically weak, solute depleted zones along grain boundaries and of the associated wide precipitate-free zones.

1. 緒言

Al-Zn-Mg 合金の結晶粒界破壊は、ある熱処理条件下では空気中においてさえ、引張りあるいは曲げ応力を負荷させたときしばしば観察されるが、一般には食塩水霧囲気の応力腐食試験においてもっともよく観察される。この性能悪化は、多分結晶粒界析出あるいは結晶粒界に沿う Precipitate-Free Zones (以下 PFZ と呼称する) によるものと考えられてきた。

たしかに PFZ はある点において結晶粒界破壊の諸性能を変えうると思われるが、その本質についての一一致点は見出されていない。Varley¹⁾, Thomas と Nutting²⁾ および Polmear³⁾ は、PFZ はそのゾーン内での優先的な塑性変形と破壊のために有害であると主張している。しかるに、Ryum ら^{4,5)} は、変形は結晶粒内を通る狭いすべり帶で起ることを示し、そして PFZ の存在は、その幅がじゅうぶんに大きく局部応力がゾーン内での降伏 (Plastic yielding) により緩和されるならば、むしろ割れ発生を起し難くする傾向を有すると提案した。

一方、Al-Zn-Mg 合金の機械的性質と顕微鏡組織におよぼす添加元素と熱処理の影響については、数多くの研究^{6~12)} が行なわれてきたが、これらの研究は、その時効過程がほとんどかたさ測定によって検討されているために、PFZ によりもっとも強く影響されると思われる諸性能、たとえば延性の変化とか、脆性破壊についての直接的な知

識を与えてくれないようである。

したがって、本研究は、Al-2.5at% (6wt%) Zn-2at% (1.8wt%) Mg 合金の破壊特性におよぼす添加元素と熱処理の影響を検討し、結晶粒界破壊の本質をあきらかにするために行なった。

2. 実験方法

本実験に用いた基合金は、Al-2.5at% (6wt%) Zn-2at%

Table 1 Chemical compositions of additional elements to Al-2.5at%Zn-2at%Mg alloys

Groups	Add. elements	Compositions, wt%					
I	Ca	0.016	0.042	0.073	0.13	0.28	—
	Ti	0.021	0.048	0.088	0.18	0.36	—
	V	0.019	0.058	0.093	0.17	0.29	—
	Cr	0.020	0.060	0.095	0.17	0.37	—
	Mn	0.021	0.067	0.12	0.22	0.42	0.63
	Fe	0.021	0.064	0.10	0.21	0.40	—
	Co	0.020	0.060	0.11	0.20	0.41	—
	Ni	0.021	0.059	0.14	0.26	0.46	—
	Zr	0.035	0.10	0.16	0.33	0.52	—
	Mo	0.038	0.10	0.17	0.37	0.60	—
II	Si	0.015	0.037	0.065	0.11	0.21	—
	Ge	0.029	0.080	0.16	0.29	0.55	—
	Sn	0.049	0.13	0.16	0.38	0.81	—
III	Li	0.002	0.005	0.010	0.021	0.045	—
	Be	0.004	0.011	0.016	0.031	0.063	—
	Cu	0.021	0.060	0.13	0.25	0.47	1.12
	Ag	0.030	0.10	0.18	0.37	0.78	1.92
	Cd	0.041	0.13	0.21	0.43	0.81	—
	In	0.051	0.12	0.24	0.48	—	—
IV	Pb	0.072	0.20	0.36	0.72	—	—
	Bi	0.071	0.22	0.36	0.74	—	—
Nominal value, at%		0.01	0.03	0.05	0.1	0.2	0.3
		Zn : 6.03±0.16 wt% ; Mg : 1.81±0.03 wt%					

* Trans. JIM, 11 (1970), 404 に一部発表

** 研究部 工学博士

*** 研究部

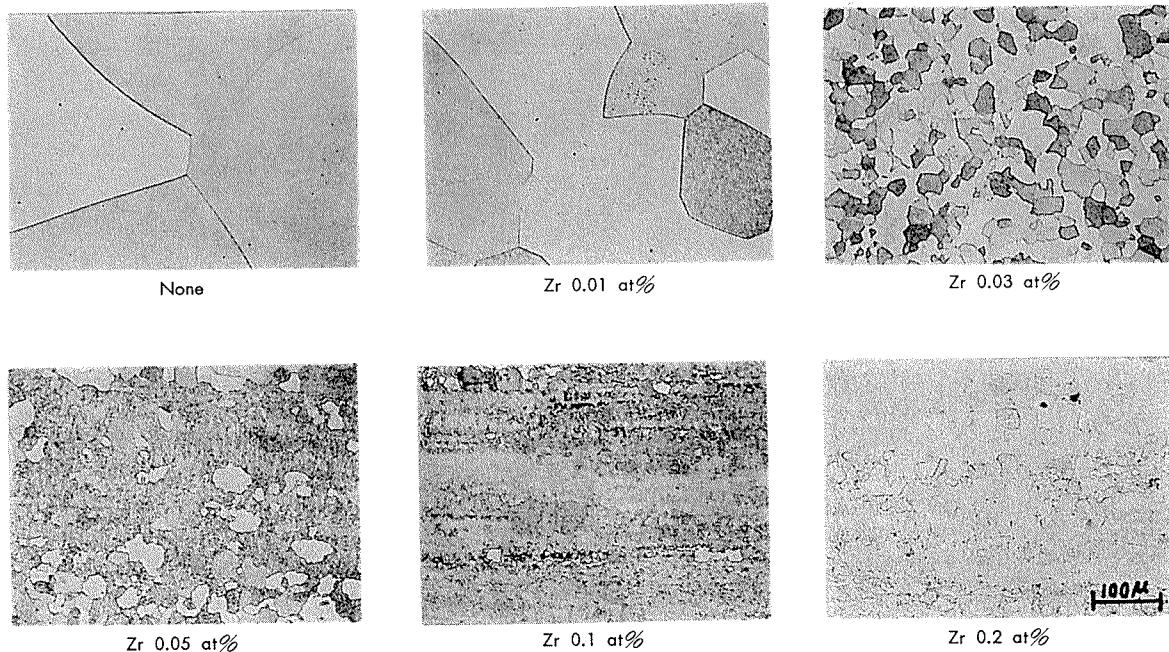


Photo. 1 Effect of Zr additions on microstructures of Al-2.5 at% Zn-2 at% Mg alloy quenched from 465°C.

% (1.8wt%) Mg 合金で、これに微量の Li, Be, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Zr, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Pb および Bi を添加した。試料の化学成分を Table 1 に示す。

これら各合金は、25mm 厚 × 150mm 幅 × 180mm 長さの圧延用鉄塊ならびに 70mm 径 × 200mm 長さの押出用鉄塊にした後、450°C で 48h の均質化熱処理後、板用試験片は 420°C で 6mm まで熱間圧延し、その後最終 1mm 厚まで冷間圧延した。棒用試験片は 420°C で直径 17mm の棒に押出した。このように調整した各試験片は、405~555°C で 3h の溶体化処理後その温度から水焼入れしたが、ある場合には $10^3\sim10^{-1}\text{°C}/\text{min}$ の冷却速度で 150°C まで空冷し、以後水焼入れした。焼入れ後は直ちに 20°C の空气中および 90°C, 120°C, 160°C の油浴中で時効処理した。

引張試験は、平行部幅 12.5mm, 標点距離 50mm の試験片を用いて室温空気中でおこなった。応力腐食割れ試験は、定荷重および定ひずみの条件下室温にて 3.5% 食塩水中でおこなった。定荷重による応力腐食割れ試験は、平行部幅 7mm, 標点距離 25mm の試験片に 0.2% 耐力の 75% に相当する引張応力を負荷した。定ひずみによる応力腐食割れ試験では、幅 20mm, 長さ 200mm の試験片を、内側曲げ半径 12.5mm (塑性変形により U字曲げした試験片) から 250mm の範囲でそれぞれ曲げ、両端を固定治具に保持して応力をかけた。シャルピー衝撃試験は、17mm 押出棒から JIS 4号 シャルピー(Vノッチ)試験片を削りだした。

3. 実験結果

Fig. 1 に 465°C から水焼入れした Al-2.5at%Zn-2at% Mg 合金の引張性能におよぼす添加元素の影響を示す。In 0.01at% 以上および Cd 0.03at% 以上の添加は、焼入状態

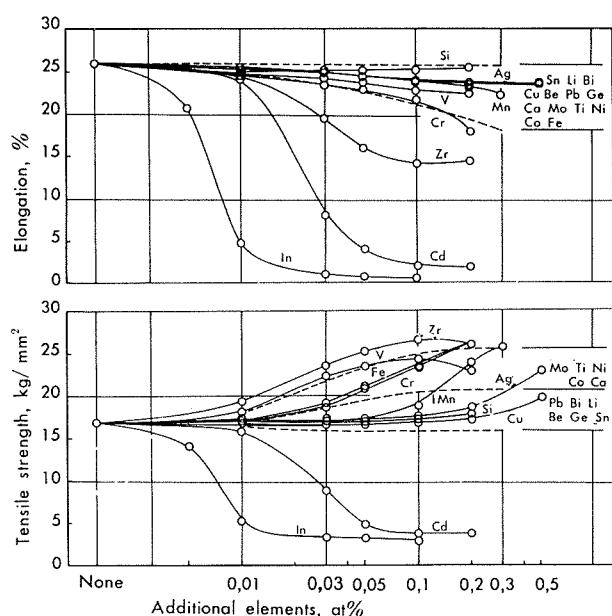


Fig. 1 Effect of additional elements on the tensile properties of Al-2.5at%Zn-2at%Mg alloy as-quenched from 465°C.

における合金の引張強さと伸びをいちじるしく減少する。Zr 0.03at% 以上の添加は伸びを減少するが引張強さは増加する。Cr, Mn, V, Fe, および Mo などの引張性能におよぼす影響は Zr に類似している。各元素の添加量と再結晶粒の粒径との関係は Fig. 2 に示すごとく、Cr 0.05~0.1at% 以上, Mn 0.2at% 以上, V 0.03~0.05at% 以上, Fe 0.05at% 以上, および Mo 0.03at% 以上の添加により、粒径が 0.03~0.06mm の範囲でかなり微細化されている。しかし Photo. 1 に示すごとく Zr 0.05at% 以上を含む合金は、465°C の溶体化処理では完全には再結晶していない。

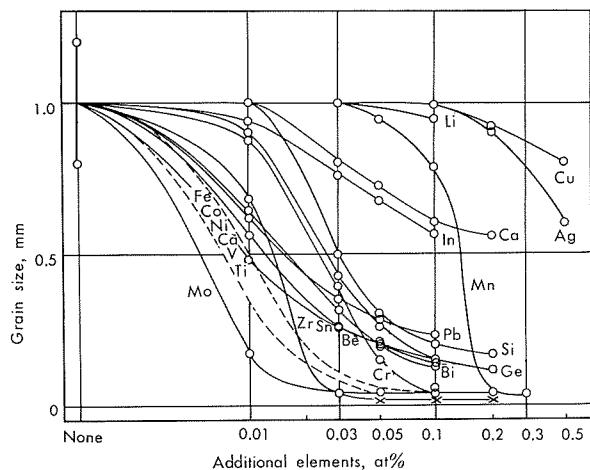


Fig. 2 Effect of additional elements on the grain size of Al-2.5at%Zn-2at%Mg alloy quenched from 465°C. (Specimens containing Zr more than 0.05at% are not completely recrystallized.)

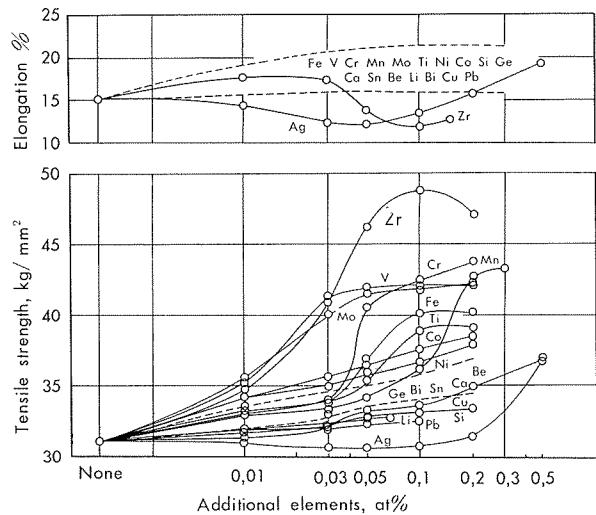


Fig. 3 Effect of additional elements on the tensile properties of Al-2.5at%Zn-2at%Mg alloy quenched from 465°C and aged at 20°C for 30 days.

い。引張試験後の破面を顕微鏡で観察すると、In あるいは Cd を含む合金の破壊は、再結晶粒界に沿って発生した脆性破壊の一種であることが確認された。その他の合金の破壊は完全に粒内貫通である。

Fig. 3 に 465°C から水焼入れ後 20°C で 30 日間時効した Al-2.5at% Zn-2at%Mg 合金の引張性能におよぼす添加元素の影響を示す。(In, Cd は、すでに Fig. 1 に示した結果であきらかに非常に非常に脆性的であったため除外した。) この結果によると Ag 0.03~0.1 at% を除いた他の元素は引張強さを増すが、中でも Zr の効果がもっともいちじるしく、次いで Mo, V, Cr, Mn, Fe, Ti およびその他である。これはこれら元素による結晶粒の微細化と関連があるように思われる。実際、引張試験後の代表的破面観察を、粗大組織（粒径 0.5mm 以上）と微細組織（粒径 0.1mm 以下）についておこなってみると Photo. 2 に示すよ

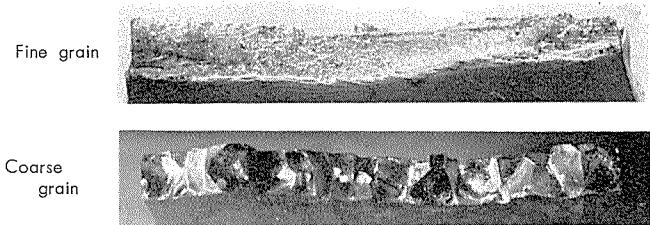


Photo. 2 Fractured surface of tensile test specimens.
うに粗大組織では結晶粒界、微細組織では結晶粒内でそれぞれ破壊しているのがマクロ的手段による観察においてさえ認められた。この点をさらに電子顕微鏡で確認すると、結晶粒度約 0.5mm 以上の合金における破壊様式は、粒径 0.8~1.2mm の純三元系合金と同じく結晶粒界破壊タイプであるのに対し、粒径約 0.2mm 以下の Zr, Mo, V, Cr, Mn, Fe および Ti を含有する合金の破壊は完全に粒内貫

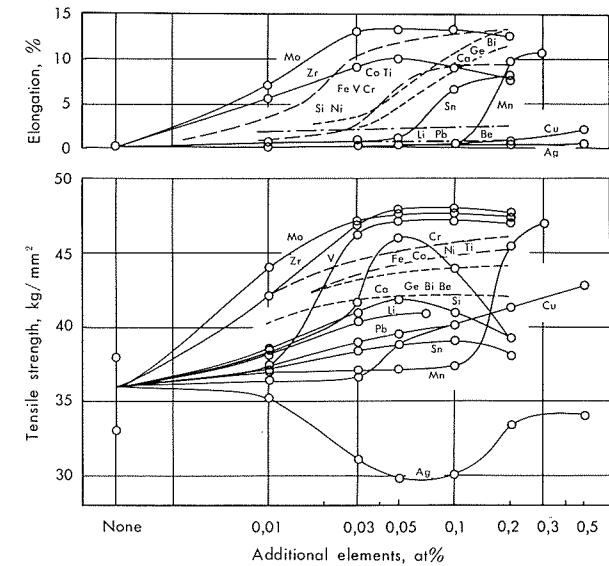


Fig. 4 Effect of additional elements on the tensile properties of Al-2.5at%Zn-2at%Mg alloy quenched from 465°C and aged at 120°C for 48h.

通であった。微量の Ag を添加した合金の結晶粒界脆化は、Fig. 4 に示すように、120°C で 48h 時効した状態においてよりあきらかに観察される。この場合、Ag 0.03~0.1at% の添加によって実質的に引張強さが減少するのに反し、Zr 0.01at%, Mo 0.01at%, V 0.03at%, Cr 0.03at%, Mn 0.2at% 以上の添加によって、引張強さ、伸びとも増加する。人工時効した試料の破壊様式は、自然時効材のそれと似ている。電子顕微鏡観察によると、Cr 0.1~0.2at% を含む合金においてのみ過時効現象が生じていた。

Fig. 5 に Al-2.5at% Zn-2at%Mg 合金、および代表的微量元素を含む合金の引張性能におよぼす溶体化処理温度の影響を示す。純三元合金における 120°C で 48h 時効後の引張強さは、溶体化温度の上昇につれて減少し、伸びはほとんどない。この傾向は、Zr 0.05at% あるいは Cr 0.1at% の添加によりいちじるしく改良され、結晶粒微細化が合金の脆性破壊改善に効果的であることがあきらかにされた。しかしながら、Ag 0.1at% を含む合金でも Photo. 3

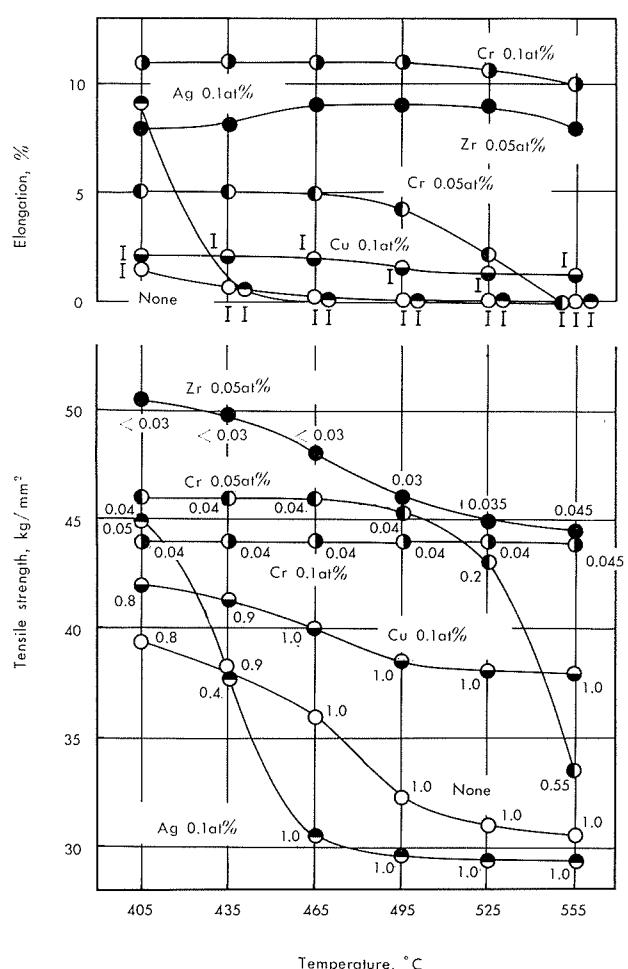


Fig. 5 Effect of solution treatment temperature on the tensile properties of Al-2.5at%Zn-2at%Mg and the alloys containing small amounts of typical additional elements aged at 120°C for 48h.

Mark I : Type of intercrystalline fracture
Numerals in figure : Typical grain size(mm)

に示すとく、405°Cでじゅうぶんに溶体化処理されず0.03~0.06mmの微細結晶粒になったときは、引張強さだけではなく伸びも増加する。一方、Cr 0.05at%を含む合金は、溶体化処理温度を555°Cに上げることによって0.3~0.6mmの粗大再結晶粒になりその結果、引張強さ、伸びとも減少する。

Fig. 6に465°Cから焼入れ後20°Cで30日間時効したAl-2.5at%Zn-2at%Mg合金、およびこの基合金に、Zr、Cr、Ag、Cuをおのおの0.1at%添加した合金の引張性能におよぼす焼入速度の影響を示す。純三元合金およびAg、Cu 0.1at%添加合金は、引張強さのみならず伸びも焼入速度低下につれ減少する傾向がある。Zr、Cr 0.1at%添加合金の引張強さもまた焼入速度低下につれていちじるしく減少するが、伸びはほとんど変化しない。引張試験後の破面を顕微鏡観察すると、一般に0.8~1.2mmの粒径を有するAg、Cu 添加合金の粗大組織の破壊様式は、焼入速度に関

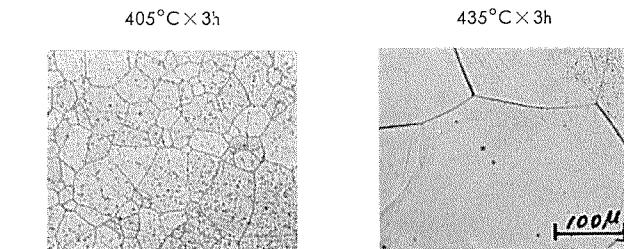


Photo. 3 Effect of solution treatment temperatures on the microstructures of Al-2.5at%Zn-2at%
Mg-0.1at%Ag alloy

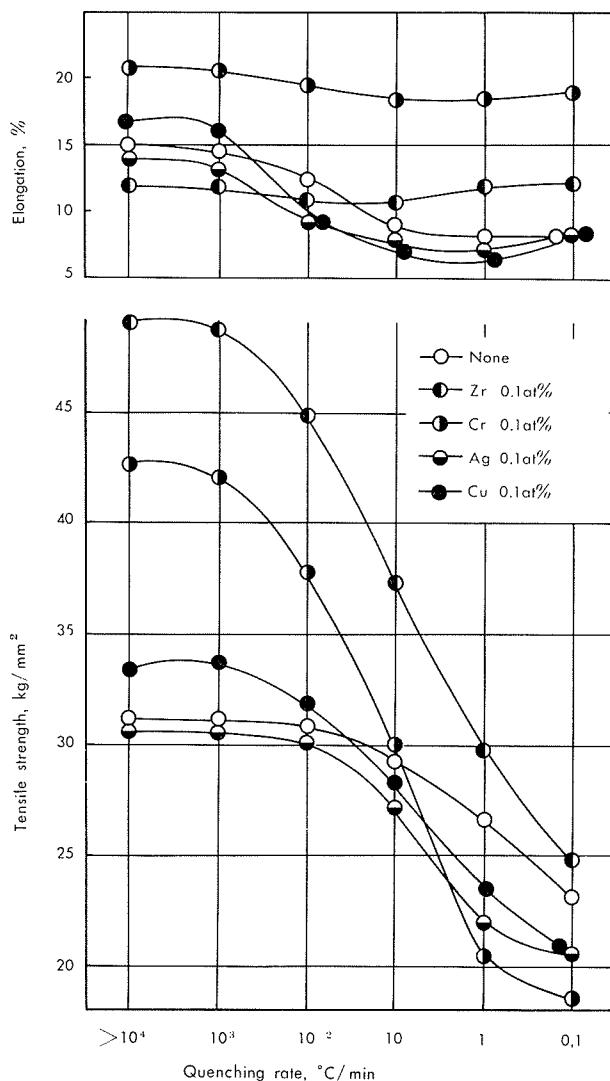


Fig. 6 Effect of quenching rate on the tensile properties of Al-2.5at%Zn-2at%Mg and the alloys containing 0.1at%Zr, Cr, Ag and Cu quenched from 465°C and aged at 20°C for 30 days.

係なく、結晶粒界破断タイプであるのに対し、ZrおよびCrを添加した合金は粒内破断タイプである。

いわゆるポリゴン化組織が、結晶粒界脆化を改善することを期待して、ポリゴン化組織をもつAg添加合金について、465°Cから10°C/minで徐冷後160°Cで時効して引

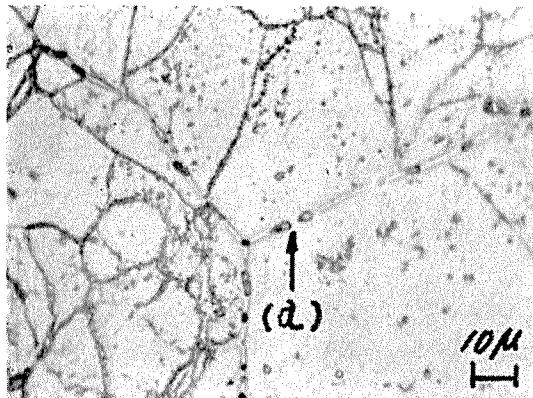


Photo. 4 Shows microstructural features associated with polygonization of Al-2.5at%Zn-2at%Mg-0.1at%Ag alloy
(a) : Grain boundaries.

張試験をおこなった。ポリゴン化組織を得るために、冷間圧延上りの板を用い、450°Cで加熱水冷後室温で2h放置し引張試験機で2%の永久伸びを与え、かかる後465°Cで3hのポリゴン化焼純をおこなった。このとき得られた

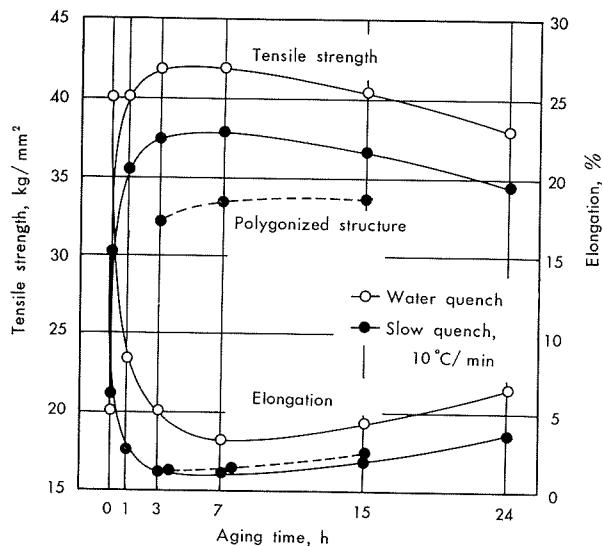


Fig. 7 Effects of quenching rate, aging time and polygonized structure on the tensile properties of Al-2.5at%Zn-2at%Mg-0.1at%Ag alloy quenched from 465°C and aged at 160°C.

Table 2 Effect of quenching rate on the mechanical properties of Al-2.5at%Zn-2at%Mg alloy quenched from 465°C and aged at 160°C for 7 h.

Quenching method	Tensile properties			Charpy impact value, kg-m/cm² (V-notched)	Fatigue strength, kg/mm²			Maximum observed width of PFZ	Size of grain-boundary precipitates
	Proof stress, kg/mm²	Tensile strength, kg/mm²	Elongation, %		10⁵ cycles	10⁶ cycles	10⁷ cycles		
Water Quench	35.9	39.4	11	1.0	19.2	14.6	13.6	700Å	400~1300Å
Slow(10°C/min) Quench	35.4	37.1	3	0.3	14.2	10.9	10.0	3500Å	700~3500Å

代表的顕微鏡組織を Photo. 4 に示す。Fig. 7 に示したのは、465°Cから水冷ならびに徐冷後、160°Cで時効した Al-2.5at%Zn-2at%Mg-0.1at%Ag 合金の引張性能におよぼす焼入速度、時効時間およびポリゴン化組織の影響を

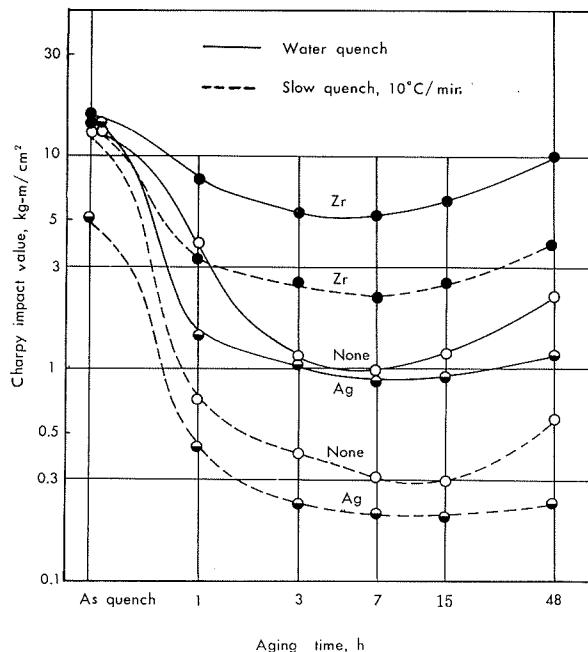


Fig. 8 Effects of quenching rate and aging time on the Charpy impact value of Al-2.5at%Zn-2at%Mg and the alloys containing 0.1at%Zr or 0.1at%Ag quenched from 465°C and aged at 160°C.

示す。その結果は期待に反してポリゴン化組織は結晶粒界が脆化するのを改善せず、むしろ徐冷中に亜粒界への優先析出を助長することにより、引張強さは減少した。

さて、以上の破壊特性と時効程度ならびに焼入速度の関係を一層よく知るために、Al-2.5at%Zn-2at%Mg合金と、それにAgならびにZrを0.1at%添加した合金についてまずシャルピー衝撃試験をおこなった。Fig. 8に示したのは各合金を465°Cの溶体化処理温度から水冷ならびに徐冷後160°Cで0~48h人工時効処理した場合のシャルピー衝撃値と時効の関係を示すものである。Zr 0.1at%の添加衝撃値の増大に寄与するが、Agの添加は効果がなく、冷却速度は遅いよりも速い方が衝撃値が大きい。また時効時間のおよぼす影響は顕著で、時効不足または過時効の場合の方が飽和状態におけるよりも衝撃値が大きいことが認められた。次に焼入速度が諸性能におよぼす影響を、Al-2.5at%Zn-2at%Mg合金を用いて調べた。Table 2には、

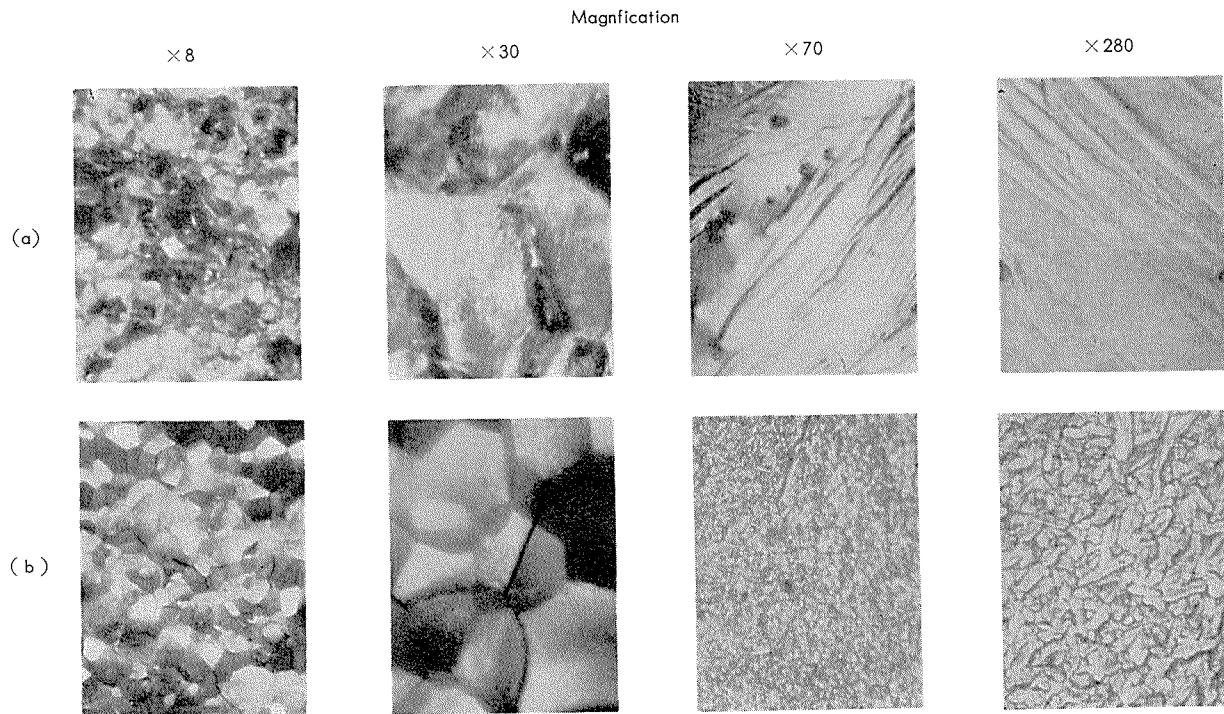


Photo. 5 Effect of quenching rate on the fracture surface patterns of Al-2.5at% Zn-2at% Mg alloy quenched from 465°C and aged at 160°C for 7h

(a): Water quench
(b): Slow quench (10°C/min)

水焼入れ材にくらべて劣っている。すなわち、Table 2 に示したように耐力、引張強さにおいては両者間にほとんど差が認められないが、伸び、シャルピー衝撃値、疲労強度（小野式回転曲げ疲労試験機で実施）については、急冷材の方がはるかに優れた性能をもっていることがわかる。このときの引張破面観察を光学顕微鏡ならびに電子顕微鏡で行った結果を Photo. 5 および Photo. 6 に示した。急冷材、徐冷材とも粒界に沿って破壊が進行しているが、急冷材は徐冷材よりもより延性な破面を提供し実質的に伸びの大きいことを証明している。

Al-Zn-Mg 合金の結晶粒界破壊が、大気中における引張試験よりも食塩水環境下の応力腐食割れ試験でしばしば観察されているので、3.5% 食塩水中で静的引張応力を負荷した際の破壊特性と添加元素、あるいは熱処理の関係をしらべた。Fig. 9 に 465°C から水焼入れ後 120°C で 48h 時効した Al-2.5at% Zn-2at% Mg 合金の応力腐食割れ性におよぼす添加元素の影響を示す。0.2% 耐力の 75% に相当する静的引張応力下における破壊までの時間は、Zr, Mo, Cr, V, Mn, Ag, Cu およびその他の元素の添加により増加する。Zr, Mo の 0.1~0.2at% 添加、および Cr 0.2at% の添加は、500h 後でも破壊しなかった。電子顕微鏡観察によると、Zr, Mo、および Cr を含む合金には、これら添加元素からなる粒径 0.01~0.1μ の不溶性化合物が多く存在している。Mn を含む合金にも粒径 0.1~1μ の不溶性化合物が多く存在する。固溶体中の Ag および Cu も静的引張応力下では同じ程度に応力腐食抵抗を増大し

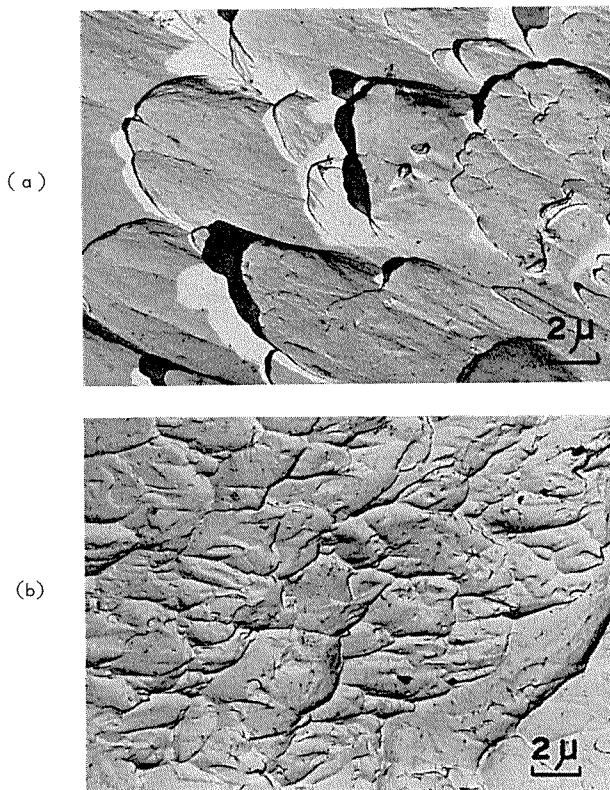


Photo. 6 Electron fractographs of Al-2.5at% Zn-2at% Mg alloy quenched from 465°C and aged at 160°C for 7h.

(a): Water quench
(b): Slow quench (10°C/min)

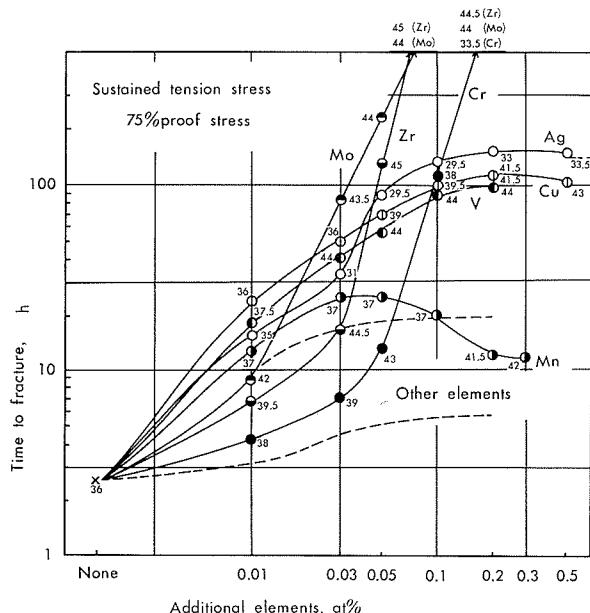


Fig. 9 Effect of additional elements on the stress corrosion property of Al-2.5at%Zn-2at%Mg alloy quenched from 465°C and aged at 120°C for 48 h. Numerals in figure show the values of 0.2% proof stress.

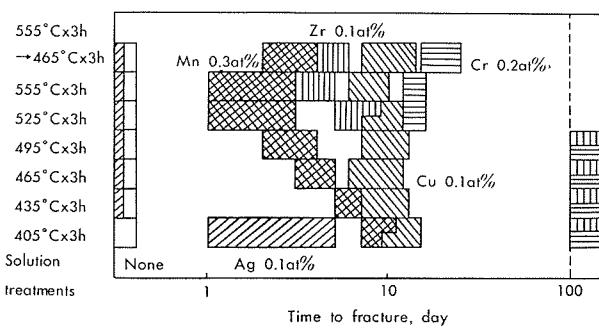


Fig. 10 Effects of some additional elements and solution treatments on the stress-corrosion property under constant deflection at bending radius of 12.5 mm for Al-2.5at%Zn-2at%Mg alloy aged at 120°C for 48h after the quenching.

た。しかしながら、Fig. 9 の数字からもあきらかなごとく、Ag 含有合金の 0.2 % 耐力だけは純三元合金よりも劣っていた。たとえば、Ag 0.1at% 添加によって 6.5 kg/mm^2 低下したが、一方、その他の添加元素は耐力を増大した。したがって、耐力の値が応力腐食割れの抵抗性に影響することも考えられたので、この点の効果を確認するため定ひずみ条件下での応力腐食割れ試験をおこなった。Fig. 10 に、水焼入れ後 120°C で 48h 時効した Al-2.5at%

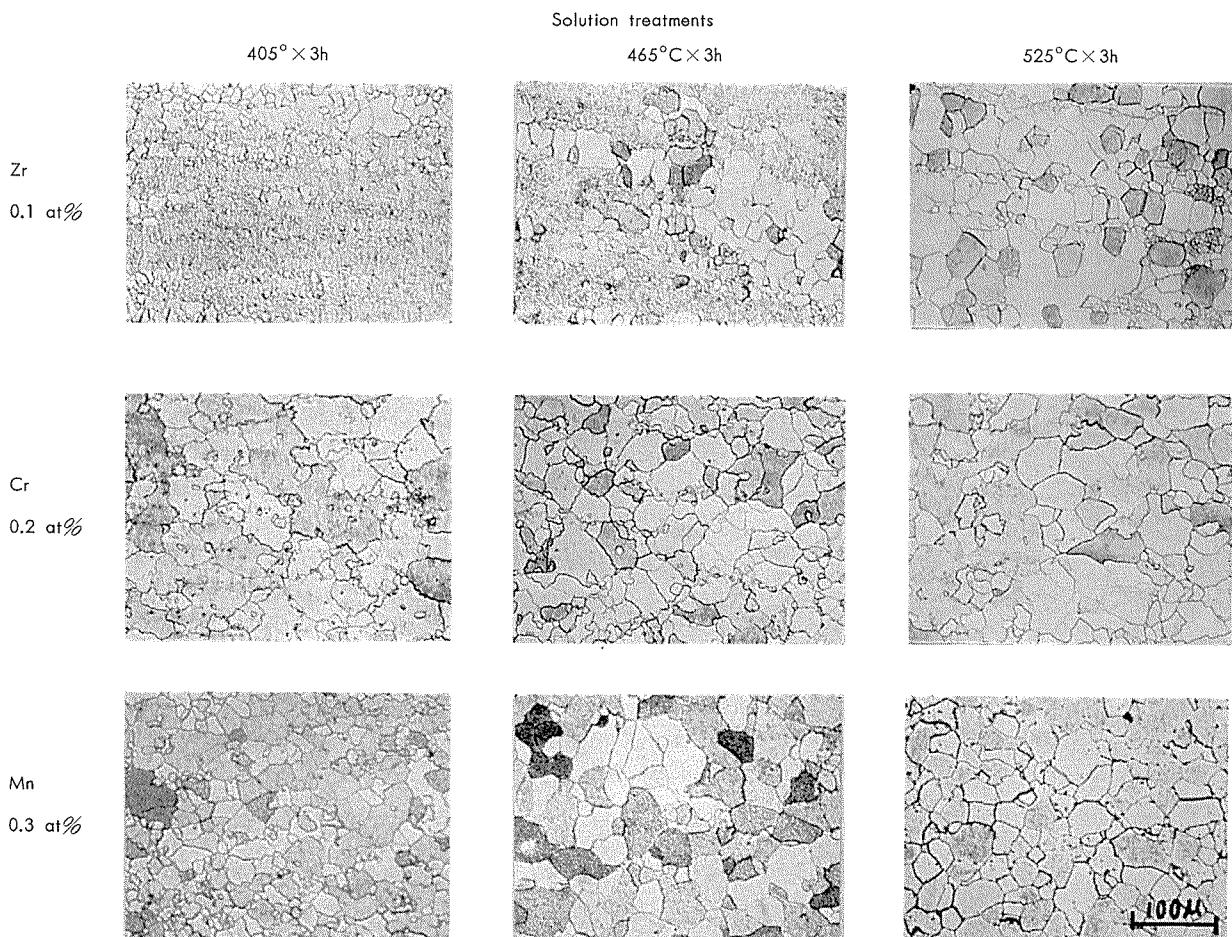


Photo. 7 Effects of some additional elements and solution treatment on the microstructures of Al-2.5 at% Zn-2 at% Mg alloy

Zn-2at% Mg 合金の定ひずみ条件下での応力腐食割れ性におよぼす Ag, Cu, Zr 0.1at%, Cr 0.2at% Mn0.3at% 添加、および溶体化処理温度の影響を示す。この結果は、各合金および各熱処理条件ごとに、内側曲げ半径 12.5mm の U 字曲げ試験片 5 個を 3.5% 食塩水中に最大 100 日間浸漬により得られたものである。Fig. 10 によれば、破壊までの時間は、405°C での溶体化処理試験片を除き、Ag 0.1at% の添加によって減少するようである。一方、Cu の添加は溶体化処理条件に関係なく、定荷重条件下の応力腐食割れ抵抗と同じ効果をもっている。Zr 0.1at%, Cr 0.2at%, あるいは Mn 0.3at% の効果は、溶体化処理温度上昇とともに減少する。このことは Photo. 7 からもあきらかなごとく溶体化処理温度が 525°C でも結晶粒は微細ではあるが、405°C, 465°C の溶体化処理によって得られている結晶粒に比べると粒界が滑らかで割れ伝播に対する抵抗性が小さいような形状である。加えて、これら元素からなる不溶性金属間化合物が、溶体化処理温度を上げることにより凝集したり、分解固溶したりする⁹⁾ことによるものと考えられる。Fig. 11 に 465°C で溶体化処理後 120°C で 48h 時効

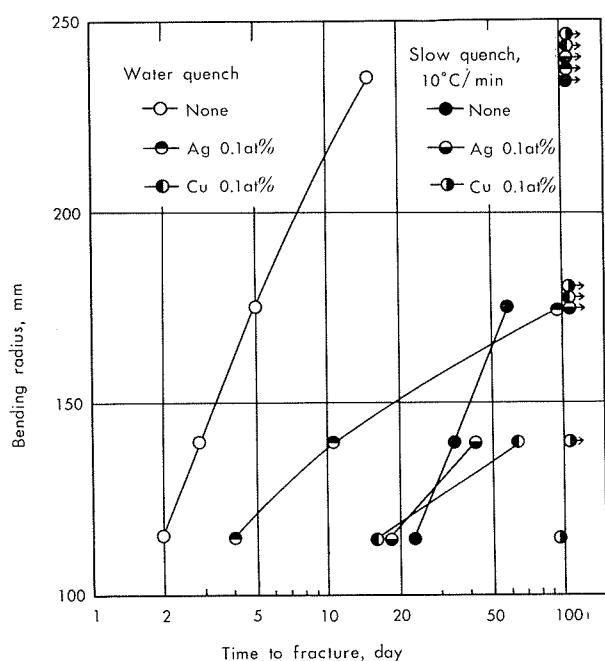


Fig. 11 Effects of some additional elements and quenching rate on the stress-corrosion property under constant deflection at various bending radii for Al-2.5at% Zn-2at% Mg alloy quenched from 465°C and aged at 120°C for 48h.

した Al-2.5at% Zn-2at% Mg 合金について、いろいろの曲げ半径での定ひずみ応力腐食割れ性におよぼす二、三の添加元素と焼入速度の影響を示す。Zr ならびに Cr を含むすべての試験片は本実験では割れなかった。Cu のみならず、Ag もまた応力腐食割れ抵抗に対して、定荷重と同じ効果を持つが、その効果は曲げ半径の減少とともに少なくなる。純三元合金および 0.1at% の Ag ならびに Cu を含

有する合金の破壊までの時間は、10°C/min の徐冷により、1500~3500Å におよぶ幅広い PFZ の形成とともにいちじるしく増大する。顕微鏡観察によると、これら合金の応力腐食破壊は、再結晶粒界に沿って生じていた。

4. 考 察

Photo. 8 に示すごとく、0.1at% Cd を含む合金では、焼入状態においてすら再結晶粒界に沿う割れが観察された。同様な割れが、0.01at% 以上の In を含む合金でも観察さ

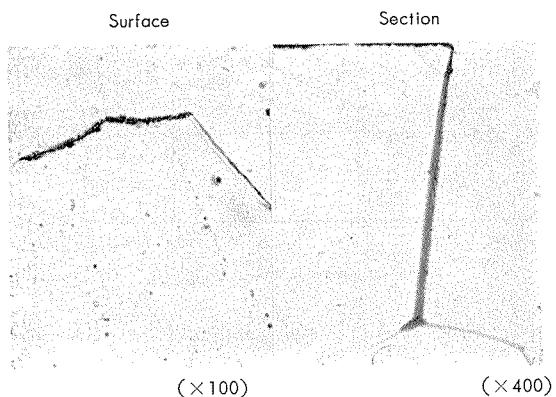


Photo. 8 Grain boundary cracks observed in Al-2.5 at% Zn-2 at% Mg-0.1 at% Cd alloy water-quenched from 465°C

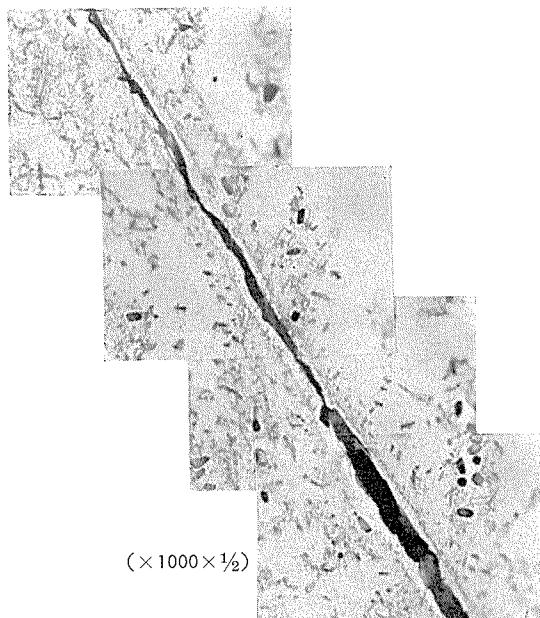


Photo. 9 Propagation of intercrystalline tensile fracture in Al-2.5at% Zn-2at% Mg-0.1 at% Cu alloy slowly quenched from 465°C at the rate of 1°C/min and aged at 160°C for 15h. Crack runs along large precipitates on a grain boundary within PFZ.

れた。したがって、Al-Zn-Mg 合金の微量 Cd, In による結晶粒界脆化は、溶体化処理時、これら添加元素の偏析によって結晶粒界結合力が低下したことと関連があるようと思われる。徐冷による結晶粒界脆化の本質をあきらかにするために、空気中で破壊した引張試験片の顕微鏡観察をおこなった。Photo. 9 に $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で徐冷後 160°C で 15h 時効した Al-2.5at%Zn-2at%Mg-0.1at%Cu 合金の割れ伝播を示す。割れは PFZ 内で結晶粒界上を大きな析出物に沿って走っている。したがって、この場合の粒界脆弱は、主として粒界優先析出の結果生じた、結晶粒界に沿う機械的に弱い溶質渦渦帯の発達によるものと思われる。原子の移動度が高いと結晶粒界に沿う析出物の成長が容易になる。したがって、高い溶体化温度と Ag の添加¹¹⁾は、時効中に結晶粒界ゾーンでの溶質原子の拡散速度を増し、結果的に時効状態での合金の粒界脆弱化に向う。その場合、高い溶体化温度と Ag の添加はやはり空孔渦渦帯の幅の減少にもいちじるしく支配的で、その結果狭い PFZ 内での応力集中が結晶粒界破壊を容易にすることももちろん考慮される。^{5,7)} なお、ポリゴン化組織が結晶粒界脆化を改善しなかったことについては、亜粒界での析出物は結晶粒界にくらべて小さく、そのために亜粒界に沿って機械的に弱い溶質渦渦帯が出現しにくかったためと思われる。

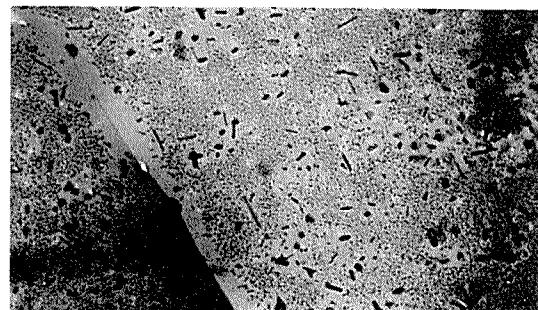
一方、徐冷により生じた結晶粒界に沿う巨大析出物と広い PFZ の存在は、応力腐食破壊（その破壊様式は粒界タイプであるが）に対する抵抗性をいちじるしく高めることは大変興味深い。これは徐冷にともなって生じた幅広い PFZ が結晶粒界での応力集中を緩和し⁹⁾ 陽極溶解速度を減少する¹²⁾ ことによるものと思われる。

Zr, Mo, V, Cr, および Mn の添加は、これら元素が不溶性化合物としてこまかく分布し、再結晶粒の微細化をもたらすとき、引張性能のみならず応力腐食抵抗をもいちじるしく改善する。Table 3 に示すごとく、微細結晶粒を

Table 3 Effect of additional elements and heat-treatments on the maximum observed width of PFZ for Al-2.5at%Zn-2at%Mg alloy quenched from 465°C

Additions	Grain size	Water quench		Slow quench ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	
		$120^{\circ}\text{C} \times 48\text{h}$	$160^{\circ}\text{C} \times 7\text{h}$	$120^{\circ}\text{C} \times 48\text{h}$	$160^{\circ}\text{C} \times 7\text{h}$
None	1.0mm	600Å	700Å	3500Å	3500Å
Zr 0.1at%	<0.03mm	700Å	1200Å	3500Å	4000Å
Cr 0.1at%	0.04mm	700Å	900Å	4000Å	4500Å

有する合金におけるPFZの幅は粗大結晶粒度の純三元合金のものにくらべて小さくはない。さらに、Photo. 10 に示すごとく、不溶性化合物もまた結晶粒界のごとく PFZ として作用する。したがって、この応力腐食割れ性の改善は、おそらく、結晶粒微細化およびとくに不溶性化合物の存在による境界面積すなわち PFZ の増大と関係があるだろう。Mn の効果が、Cr, Mo あるいは Zr にくらべて顕



($\times 12500$)

Photo. 10 Thin foil electron micrograph of Al-2.5 at% Zn-2 at% Mg-0.1 at% Cr alloy quenched from 465°C at the rate of $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and aged at 160°C for 7h. Note preferential precipitation on the insoluble Cr-rich compounds and PFZ around them.

著でない事実は不溶性化合物のサイズが大きく密度が低いことによるものと思われる。Fe, Co および Ni の添加は、Al-Zn-Mg 合金の結晶粒微細化に効果的だが、応力腐食抵抗改善にはあまり効果的でない。これは、その合金には微細な不溶性化合物はほとんどなくマクロ的な共晶化合物しかないという事実によるものと思われる。

5. 結 論

以上の実験結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 0.01at%以上の In および 0.03at%以上の Cd の添加は、時効処理に関係なく Al-2.5at%Zn-2at%Mg 合金の結晶粒界結合を弱くする。この結晶粒界脆化はおそらくこれら添加元素の偏析により粒界結合力が低下することと関係があるだろう。

(2) じゅうぶんに時効した状態においては、結晶粒界脆化は溶体化温度を上げたり、0.03~0.1at%Ag を添加することによってまた起り易くなる。これは結晶粒界への溶質原子の拡散の増大および狭い Precipitate-Free Zones での応力集中の増大によるものと思われる。

(3) Zr, Mo, V, Cr および Mn の添加は、これらの元素が不溶性化合物としてこまかく分布し、再結晶粒の微細化に効果があるとき、結晶粒界脆化のみならず応力腐食割れ性をいちじるしく改善する。

(4) 溶体化処理温度からの徐冷は機械的性質を悪化させるが応力腐食抵抗を改善する。これは、粒界優先析出の結果、結晶粒界に沿って機械的に弱い溶質渦渦帯が生じたためであり、一方、徐冷にともなって生じた幅広い Precipitate-Free Zones が陽極溶解速度を遅くし、すぐれた応力腐食抵抗を与えるためであろう。

文 献

- P. C. Varley, M. K. B. Day and A. Sendorek : J. Inst. Metals, 86 (1957-58), 337
- G. Thomas and J. Nutting : J. Inst. Metals, 88 (1959-60), 81

-
- 3) I. J. Polmear : J. Inst. Metals, **89**(1960), 51
 - 4) N. Ryum, B. Haegland and T. Lindtveit : Z. Metallk., **58** (1967), 28
 - 5) N. Ryum : Acta Met., **16** (1968), 327
 - 6) A. Kelly and R. B. Nicholson : *Progress in Materials Science*, B. Chalmers, Editor, Pergamon Press, **10** (1963), 289
 - 7) Y. Baba : Trans. JIM, **7** (1966), 224
 - 8) A. J. Bryant : J. Inst. Metals, **94** (1966), 94
 - 9) Y. Baba : Trans. JIM, **9**, Supplement (1968), 356
 - 10) 藤川辰一郎, 平野賢一, 馬場義雄 : 日本金属学会会報, **7** (1968), 494
 - 11) 馬場義雄 : 日本金属学会誌, **31** (1967), 507
 - 12) A. J. Sedriks, P. W. Slattery and E. N. Pugh : Trans. ASM, **62** (1969), 238, 815

復水器管の耐食性および清浄度におよぼす各種要因の効果

野世溪精
佐藤史郎
風間公一
山口謙
安井恒政

住友軽金属工業株式会社

復水器管の耐食性および清浄度におよぼす 各種要因の効果*

野世溪精** 佐藤史郎***
風間公一****山口謙*****安井恒政*****

Effects of Various Factors on the Performance of Copper Alloy Condenser Tubes

Tadashi Nisetani** and Shiro Sato***
Koichi Kazama,**** Yoshimi Yamaguchi**** and Tsunemasa Yasui*****

Effects of six factors including ferrous ion, sulfid ion, chlorination, sand, water velocity and alloy on the performance of condenser tubes for sea water service were investigated from the point of corrosion, protection and cleanliness factor for heat transfer. Main effects and interactions of these factors were made clear according to the experimental design L32. The experiment was conducted with Model Condenser installed along the sea coast of Chita Power Station, Chubu Electric Co., for one year.

It revealed following results.

1) Ferrous ion: 0.03 ppm continuous addition to sea water was effective for the protection of general corrosion, but 0.01 and 0.003 ppm addition were not effective. Further, in this experiment the effect of ferrous ion addition to erosion was not so remarkable as in the former test at Tanagawa. Referring to sea water analyses during test, it seemed to be due to the fact that the formation of protective film was retarded in case of minor ferrous ion addition by the unstableness of sea water compositions in salinity, pH and pollution. However, the iron rich film formed by the addition of sufficient ferrous ion revealed to be useful for the protection of corrosion even by polluted sea water for shielding the corrosive media. The increase of inner deposit and the lowering of cleanliness factor were observed with the increase of ferrous ion addition.

2) Sulfid ion: The existence of 0.05 ppm sulfid ion remarkably promoted corrosion, and it produced pitting corrosion on aluminium brass tubes, especially, over the whole length. The increase of inner deposit and the lowering of cleanliness factor resulted from the presence of sulfid ion.

3) Chlorination: 0.1 ppm (residual) chlorination did not practically introduce corrosion, on the other hand it was effective for keeping cleanliness factor.

4) Sand: The suspension of 200 mesh with 300 ppm for one hour per day did not cause erosion practically.

5) Water velocity: The difference of water velocity between 2.0 and 2.7 m/sec did not influence the corrosion behaviour.

6) Alloy: AP2 (Tin bronze with aluminium and silicon) was superior to BsTF2 from the both points of corrosion resistance and cleanliness factor, particularly in the presence of sulfid ion. The good corrosion resistance of AP2 against sulfid ion was thought to be exerted by the existence of the film containing tin on the tube surface.

* 昭和45年10月 創立20周年記念火力発電大会にて講演

** 研究部

*** 研究部 工博

**** 中部電力総合技術研究所 機械研究室

***** 中部電力原子力推進部原子力建設課長 当時総合技術研究所機械研究室室長

1. はじめに

過去30年にわたってわが国の大都市近辺に建設された清浄海水もしくは清浄河海水を冷却水とする火力発電所の復水器管には主としてアルミニウム黄銅管が用いられ、優れた耐食性を示してきた¹⁾。しかし昭和30年頃にはじまる新鋭火力の建設とともに二、三の火力発電所のアルミニウム黄銅復水器管に激しい潰食がみられるようになってきた。

潰食は復水器管の腐食現象のうち最も基本的なものであって、管内面に生成する皮膜の性質が重要であることは自然のこととして認められてきた。そしてその皮膜に対して何らかの鉄分が有効に作用することは古くから指摘されていたが^{2~4)}、比較的最近になって復水器管の潰食防止法として硫酸第一鉄注入の有効性が確認され^{5~7)}、この方法は復水器管の防食法の一つとして広く採用されることとなつた。

しかし、同時に硫酸第一鉄の注入による過剰の皮膜の形成が復水器管の伝熱性能の低下を招くことが新しい問題として提起されることになった。また硫酸第一鉄の注入によって従来からのアルミニウム黄銅管の管内設計流速(2.0m/sec 前後)をかなり増大させ得る可能性は小さくないものと考えられている⁸⁾。

一方、この十数年間における大都市近辺の河川、港湾等公共水域において工業排水、都市下水の混入による汚染が著しくなり、このような汚染河海水を冷却水としているアルミニウム黄銅復水器管には激しい孔食がみられるようになった。その腐食速度は 0.2~0.6mm/Y に達し、この種の腐食が生じた管内には冷却海水からきた汚泥と管の腐食生成物が厚く堆積し清浄度の低下も著しかった^{9~10)}。そこで汚染海水に対するすぐれた耐食性を有する合金を開発するために広範なフィールドテストが行なわれ、その結果清浄海水に対してはアルミニウム黄銅管と同様の耐食性を有し、さらに汚染海水もしくは汚染河海水によっても孔食を受けない復水器管としてアルミニウムとケイ素を含む錫青銅が開発された¹¹⁾。汚染海水を最もよく特徴づけているものは硫化水素またはイオウイオンの存在であるが、この錫青銅の優れた耐食性は金属表面に形成される酸化錫皮膜がイオウイオン存在下においても安定であることによつていると考えられている¹²⁾。

また、復水器管が冷却水中に浮遊している砂などの固体物の作用によって潰食を受けることがありうることは海外において古くから指摘されてきたことであるが、最近になって、わが国においても同様の懸念を持つ必要がある地点に火力発電所が建設されるようになつてき。そのため漂砂の復水器管に対する影響について多くの関心が寄せられているが、それに関するデータはじゅうぶんではない。

さらに、復水器冷却海水の水路における海洋生物の繁殖を防止するために海水に対して塩素処理が広く行なわれている。塩素処理が復水器管の皮膜に影響を与えていた可能性が小さくないことから、塩素処理が腐食と清浄度に影響

を与えていたことが考えられるが、その作用についてはじゅうぶんな検討がなされていない。

このような現状に照合して、中部電力㈱総合技術研究所および住友軽金属工業㈱研究部は共同して復水器管の耐食性および清浄度に大きな影響をおよぼしているとみられる 6 因子、すなわち鉄イオン、イオウイオン、塩素処理、漂砂、管内流速、材質、について実験計画法 L32 分割実験の手法に従いこれらの因子の主効果および交互作用を調査した。

本実験に採用した各要因の水準の設定はつきのようである。

要因：(A) 鉄イオン (Fe^{2+}) の連続注入

関西電力㈱多奈川発電所においてモデルコンデンサーを用いて行なわれた実験⁸⁾（昭和42年）によれば防食効果を有し、かつ清浄度の低下を極力抑制した硫酸第一鉄の最適注入量は連続注入のときは 0.01 ppm 程度であることがわかっている。そこで本実験においては硫酸第一鉄による鉄イオン濃度は次の 4 水準（連続注入）とした。

な し : A ₁	0.003 ppm : A ₂
0.01 ppm : A ₃	0.03 ppm : A ₄

要因：(B) イオウイオン (S^{2-}) の連続注入

汚染海水中に含まれているイオウイオンは通常 $Tr \sim 0.1$ ppm 程度であつて¹³⁾、嫌気性硫酸塩還元バクテリアの増殖が顕著となる夏季の高水温時にはそれよりも多くなる場合も稀ではない。

昭和41年多奈川モデルコンデンサーにおいて行なわれた実験¹⁴⁾によればイオウイオン 0.1 ppm の連続注入により腐食率約 1.0 mm/Y が測定され、さらに鉄イオンとの交互作用が認められた。そこで本実験においては硫化ソーダによるイオウイオン濃度は次の 2 水準とした。

な し : B ₁	0.05 ppm : B ₂
----------------------	---------------------------

要因：(C) 塩素処理の影響

復水器管内面に付着する粘着性のぬるぬるしたスライムは伝熱を阻害する。また冷却水路内に発生した貝や貝殻が復水器管内に詰まって異常な腐食を生じ管の穿孔漏洩を生ぜしめる問題がある。水路内におけるムラサキイガイなどの繁殖を抑制し、スライム付着を減少させるために今日では塩素処理が一般的である。塩素処理は復水器管の腐食量を増大させるが、残留塩素量 1 ppm 以下の塩素の注入は実用上特に問題になるほど腐食量を増大させるものではないといわれている¹⁵⁾。

塩素処理によってムラサキイガイなどを短時間に致死させるためには極めて高濃度（数十 ppm の連続注入）を必要とするが、繁殖を防止し成長を阻害することは少量（0.1 ~ 0.2 ppm）で可能である¹⁶⁾。本実験においては塩素ガス注入による塩素量を次の 2 水準とした。

な し : C ₁	0.1 ppm : C ₂
----------------------	--------------------------

要因：(D) 砂の作用

復水器冷却水の取水に際し海水中に含有される漂砂はそ

の粒径、速度に応じて復水器管（特に入口管端）の摩耗あるいは保護皮膜破壊作用をきたし潰食発生の原因となる。

^{17,18)} 海水中の漂砂の含有量は立地条件や気象条件に大きく依存することは当然であるが、実用上復水器冷却海水に混入してくる量は 300 ppm を超えることは稀であると考えられている。本実験においては粒度 200 メッシュの砂を 50% 以上含有する鉄物砂 7 号-2 を 1 時間 × 1 回/日 の割合で次に示す 2 水準の含砂率で注入した。

なし : D₁ 300 ppm : D₂

要因 : (E) 流速の影響

保護皮膜が冷却水によって機械的に破壊され、その皮膜はく離部において形成される金属イオン濃淡電池による激しい腐食—潰食—は冷却水の流速が過大な場合、構造上水室内や管入口部で海水の流れの乱れが著しい場合、空気泡の混入がある場合に多く発生する。アルミニウム黄銅の限界流速値は通常 2m/sec 前後とされているが^{19~21)}、鉄イオンの注入によって潰食に対するさらに強い保護皮膜が形成されるので限界流速値の上昇が期待される。本実験では流速は次の 2 水準とした。

2.0m/sec : E₁ 2.7m/sec : E₂

要因 : (F) 材質の適性

試験管は復水器管用黄銅継目無管第二種 JIS-H-3632 BsTF2 および汚染海水用として開発された AP2 の 2 種とした。

BsTF2 : F₁ AP2 : F₂

2. 実験

2.1 実験計画

実験は Table 1 に示した要因について直交配列法 (Orthogonal array) L32 に従って計画し、一次因子として A, B, C, D 二次因子として E, F をとりあげ、Fig.

Table 1 Factors and their levels

Factor	Content	Level	
A	Continuous feed of ferrous ion by FeSO ₄ ·7H ₂ O	A ₁	None
		A ₂	0.003 ppm
		A ₃	0.01 ppm
		A ₄	0.03 ppm
B	Continuous feed of sulfid ion by Na ₂ S·9H ₂ O	B ₁	None
		B ₂	0.05 ppm
C	Chlorination by Cl ₂ (Residual)	C ₁	None
		C ₂	0.1 ppm
D	Sand (200Mesh) (Once a day for one hour)	D ₁	None
		D ₂	300 ppm
E	Water speed	E ₁	2.0m/sec
		E ₂	2.7m/sec
F	Tube	F ₁	BsTF2*
		F ₂	AP2**

* Modified aluminium brass specified by JIS H3632 BsTF2

** Anti-corrosion bronze against polluted sea water : Cu-8%Sn-1%Al-0.1%Si

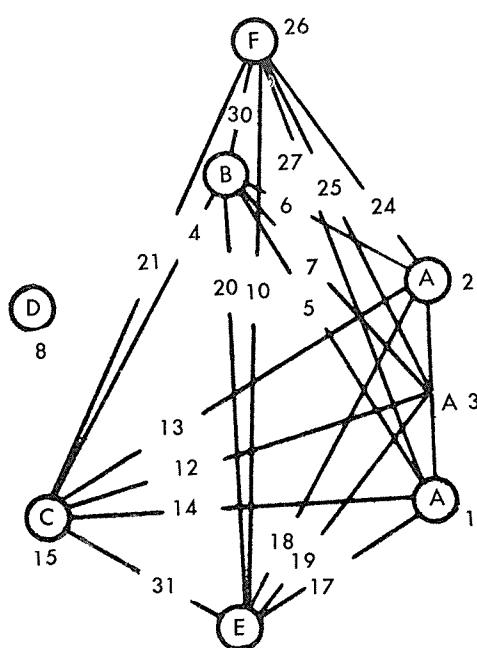


Fig. 1 Main effects (○) and interaction (-).
The numeral corresponds to the column number of the orthogonal array L32(2⁸).

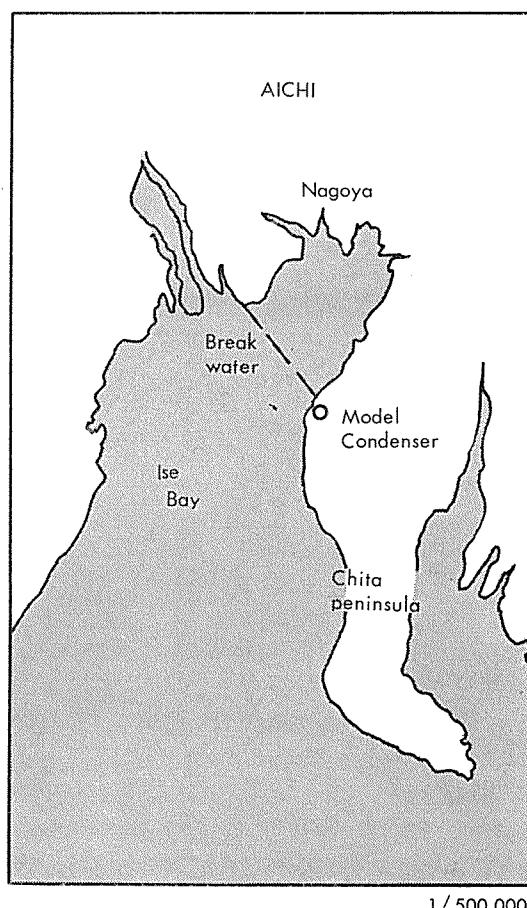


Fig. 2 Location of Model Condenser

1 に示す線点図により直交表にわりつけた。砂の作用に関しては実験の大きさの関係で他の因子との交互作用を検討

Table 2 Plan with orthogonal array

Mixing tank	Factor						Tube No.
	A	B	C	D	E	F	
1	1	1	1	1	1	1	1
					2	2	2
2	1	1	2	2	1	2	3
					2	1	4
3	1	2	2	1	1	1	5
					2	2	6
4	1	2	1	2	1	2	7
					2	1	8
5	2	1	2	1	1	2	9
					2	1	10
6	2	1	1	2	1	1	11
					2	2	12
7	2	2	1	1	1	2	13
					2	1	14
8	2	2	2	2	1	1	15
					2	2	16
9	3	1	2	1	1	1	17
					2	2	18
10	3	1	1	2	1	2	19
					2	1	20
11	3	2	1	1	1	1	21
					2	2	22
12	3	2	2	2	1	2	23
					2	1	24
13	4	1	1	1	1	2	25
					2	1	26
14	4	1	2	2	1	1	27
					2	2	28
15	4	2	2	1	1	2	29
					2	1	30
16	4	2	1	2	1	1	31
					2	2	32

Table 3 Chemical compositions of test tubes, wt%

Tube	Cu	Zn	Sn	Al	Si	As	Pb	Fe
BsTF2	78.3	R	—	2.1	0.2	0.04	<0.01	<0.01
AP2	R	—	7.8	1.2	0.1	—	<0.01	<0.01

することができなかった。試験条件と管マークを Table 2 に、試験管の化学成分を Table 3 に示した。

2・2 実験装置

実験装置は Fig. 2 に示すように知多半島の伊勢湾沿岸の中北部電力(株)知多火力発電所の敷地内に建設され、伊勢湾を横ぎる防潮堤の外洋側より取水した。実験装置を Fig. 3 および Photo. 1 に示した。実験装置は硬質塩化ビニールおよび銅合金を用いて製作されており、配管系には鉄イオン供給源は全くない。Fig. 3 において架台の上にくみあげられた海水は16の調整水槽（たて200×よこ1000×高さ

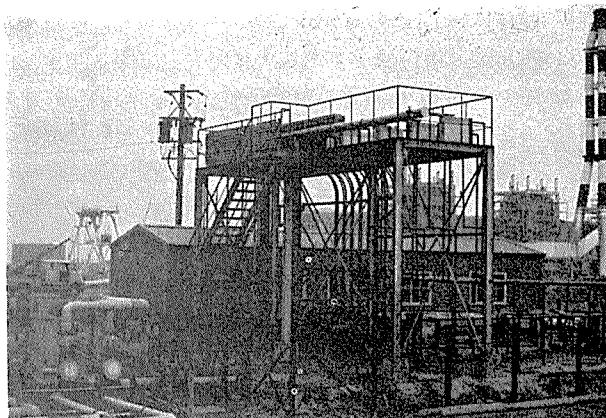


Photo. 1 Model Condenser



Photo. 2 Addition of ferrous ion and sulfid ion

500mm) に分配される。この調整水槽において Table 2 の実験条件の一次因子に関する水処理が行なわれた。この状況を Photo. 2 に示した。処理海水は各調整水槽から配管を経て各1個のネーベル黄銅製の水室 (Fig. 4) に到達し、2本の試験管 (25.4φ×1.25t×9,000l) に分配された。管内流速は出口に取り付けられたバルブによって調整した。試験管を通った海水は流速監視用に作られた三角セキを経て装置外に排出された。調整水槽には必要海水量に対して約20%だけ海水を余分に供給し、その分をオーバーフローさせておくことによって常に一定水位を保ち得るようにした。

鉄イオンの注入は一定量の濃厚溶液を常時調整水槽中に滴下することによった。滴下量はコックによって調整し、毎分1水槽当たり 1.2ml とした。濃厚溶液は鉄イオン濃度 0.003, 0.01, 0.03 ppm の調整水槽につきそれぞれ容量 5l の硬質塩化ビニール製水槽に硫酸第一鉄 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (試薬一級) を鉄イオンとして 460 ppm, 1500 ppm および 4600 ppm 溶解したもので、酸化鉄の沈殿防止のため稀硫酸 (1:4) を各 25ml 添加した。硫酸第一鉄を滴下しない水槽にも実験条件を同一にするため鉄イオンを含まない同一濃度の稀釀硫酸溶液を滴下した。なおこの程度の微量の硫酸は海水の pH に何ら影響を与えないことはいうまでもない。

イオウイオンの注入も鉄イオン注入と同様にイオウイオンとして 6000 ppm の硫化ナトリウム $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (試薬一級) の濃厚溶液を常時調整水槽に滴下することによつ

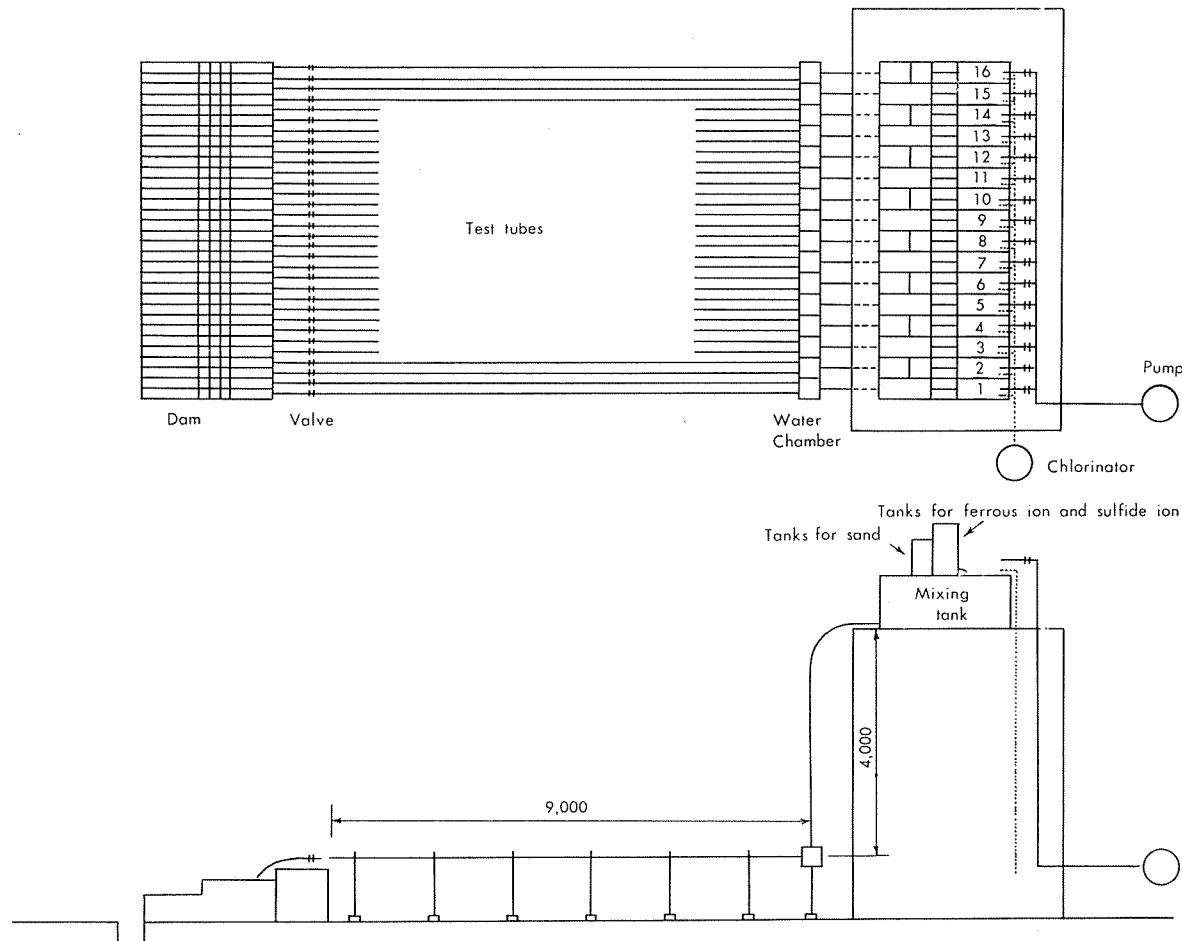


Fig. 3 Schematic diagram of Model Condenser

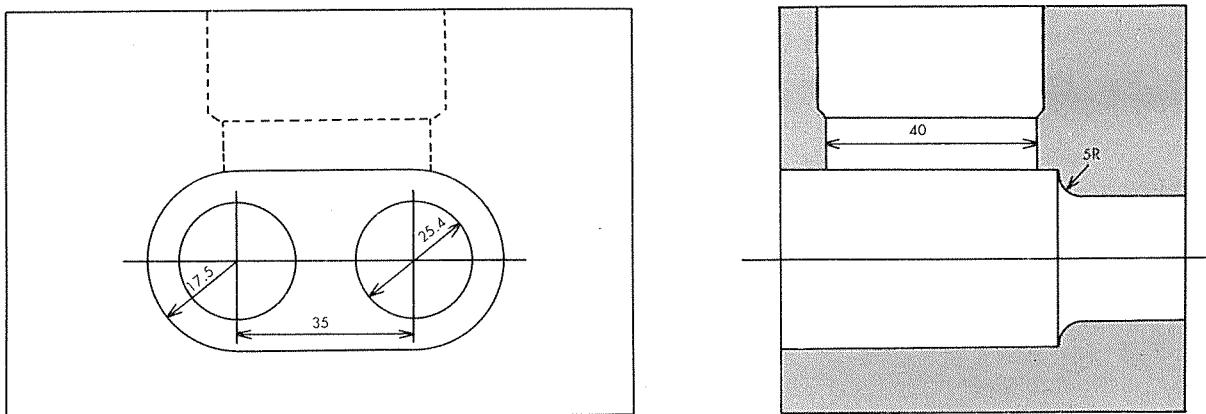


Fig. 4 Water chamber

た。

砂の注入はろうと状のスリット孔を有する容器を用いて毎日 2.5kg を 1 時間で海水に投入させることによつた。

容器は調整水槽の海水出口側の上部に取り付けられ、調整水槽内にできるだけ残留しないようにした。用いた砂は Table 4 に示したように粒度 200 メッシュの硅砂を 50% 以上含有する鉄物砂 7 号～2 であった。塩素処理は磯村産業製の塩素処理器を用いて濃塩素含有海水を調整し、それを調整水槽まで配水した。塩素処理は三角セキの所で残留塩素 0.1 ppm とした。

2・3 実験期間

Table 4 Grain size distribution of sand used in the test

Mesh	Opening, mm	1	2	3	4	5
65	0.210	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%
100	0.149	0.3	0.4	0.3	0.2	0.2
150	0.105	8.6	5.0	5.5	4.0	1.8
200	0.074	68.4	72.7	61.9	58.6	38.0
270	0.053	8.0	6.9	14.8	21.0	38.3
>270		13.3	14.0	17.2	16.0	21.2
Total		98.7	99.1	99.8	99.9	99.6

昭和43年8月19日～昭和44年8月7日

3. 実験結果

3.1 内面状況

イオウイオンの存在しない場合においては 0.003ppm の鉄イオンの注入により内面付着物は褐色を帯びるようになった。そしてその色調は塩素処理材の方が濃厚であるように思われた。イオウイオンの存在によって内面付着物はやや青緑色を呈するようになり、イオウイオンが存在しない場合に較べて厚く付着するようであった。内面付着物の色沢に関しては材質間にめいりょうな差は認められなかつた。なお No. 9, 10, 27 および 28 管の入口側管端は金属面を露出しており、これらの管においては漬食が進行中であったものと思われた。Photo. 3 および 4 に酸洗後の各管の海水入口側管端約 250mm の内面腐食状況を示した。

3.1.1 鉄イオン無注入海水による腐食

No. 1 (BsTF2) および No. 2 の管端はかなり激しい漬食を受けていた。No. 4 (BsTF2) および No. 3 (AP2) には砂の摩耗作用を示すと思われる痕跡があった。これらの管の中央部の腐食は極めて少なく肌荒れ程度であった。

No. 5, 8 管 (BsTF2) および No. 6, 7 管 (AP2) の腐食状況から 0.05ppm のイオウイオンの存在により BsTF2 はかなり深い密在する孔食を、AP2 は浅い孔食を伴った肌荒れ腐食をいずれの材質も全長にわたって受けることがわかつた。

3.1.2 鉄イオン 0.003 ppm 含有海水による腐食

No. 10 管 (BsTF2) および 9 管 (AP2) の漬食は No. 1 および 2 管 (鉄イオンなし、塩素処理なし、砂なし) に較べて軽減されていなかった。中央部の腐食は極めて軽微であった。そこで 0.003ppm の鉄イオン注入では漬食を防止することはできないものと思われた。

Table 5 Average corrosion rate, inside deposit and loss in overall heat transfer coefficient

Tube No.	Average corrosion rate,* mm/Y	Inside deposit, mg/cm ²	Loss in overall heat transfer coefficient, %	Tube No.	Average corrosion rate,* mm/Y	Inside deposit, mg/cm ²	Loss in overall heat transfer coefficient, %
1	0.05	3.5	13.0	17	0.07	1.2	7.7
2	0.08	7.5	24.6	18	0.03	6.1	10.7
3	0.08	3.6	3.8	19	0.05	8.0	25.2
4	0.15	0.7	2.3	20	0.10	9.4	25.6
5	0.32	26.6	30.3	21	0.18	20.2	51.3
6	0.05	4.9	6.6	22	0.05	8.9	30.2
7	0.07	12.2	40.5	23	0.09	8.9	12.5
8	0.31	18.0	41.7	24	0.32	20.8	30.1
9	0.06	3.6	5.4	25	0.11	9.8	39.8
10	0.10	0.9	5.4	26	0.06	8.1	47.4
11	0.04	7.6	21.8	27	0.06	3.5	16.3
12	0.13	9.1	23.4	28	0.05	10.4	18.8
13	0.08	18.6	44.8	29	0.07	8.8	24.3
14	0.24	25.9	53.5	30	0.21	26.7	47.8
15	0.40	23.2	24.9	31	0.11	15.5	47.0
16	0.11	6.1	6.7	32	0.08	7.8	47.0

* : Each 9000mm specimen was divided into eighteen 500mm sections being splitted longitudinally into two portions. The average corrosion depth was obtained by taking an average of maximum corrosion depth of 36 portions.

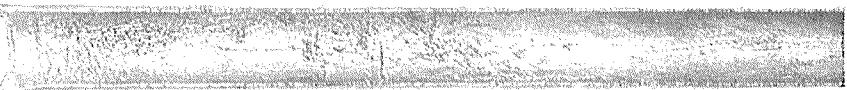
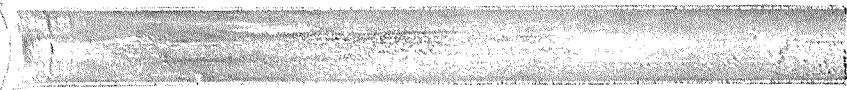
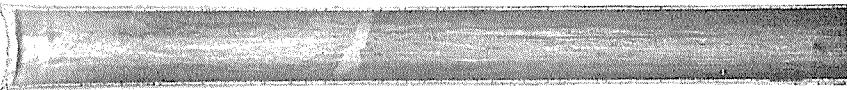
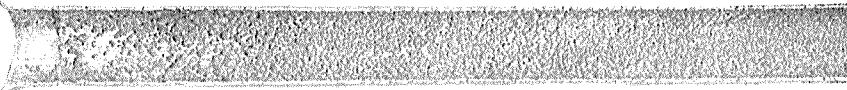
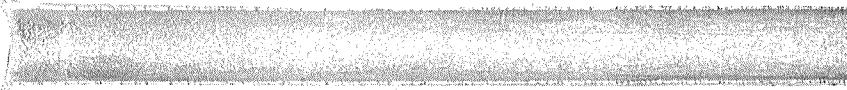
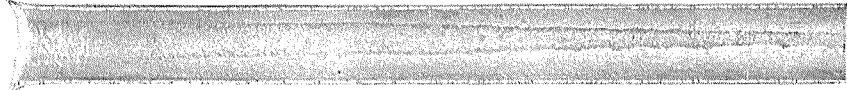
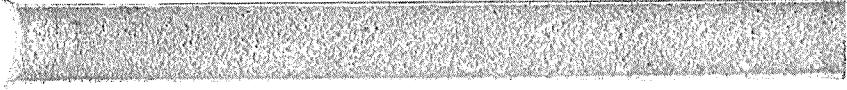
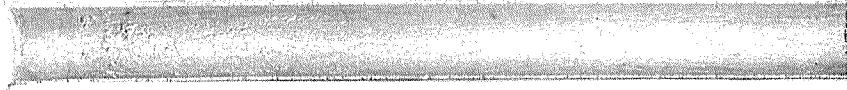
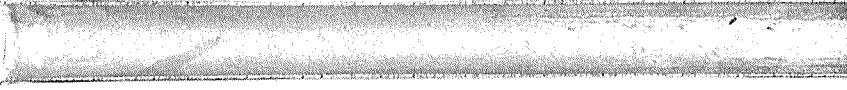
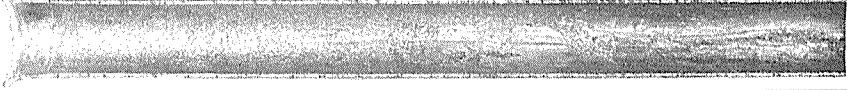
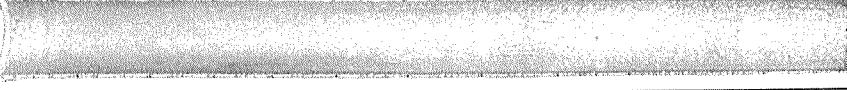
No.	Factor						Inside
	A	B	C	D	E	F	
1	1	1	1	1	1	1	
2	1	1	1	1	2	2	
3	1	1	2	2	1	2	
4	1	1	2	2	2	1	
5	1	2	2	1	1	1	
6	1	2	2	1	2	2	
7	1	2	1	2	1	2	
8	1	2	1	2	2	1	
9	2	1	2	1	1	2	
10	2	1	2	1	2	1	
11	2	1	1	2	1	1	
12	2	1	1	2	2	2	
13	2	2	1	1	1	2	
14	2	2	1	1	2	1	
15	2	2	2	2	1	1	
16	2	2	2	2	2	2	

Photo. 3 Insides of test tubes of No. 1~16

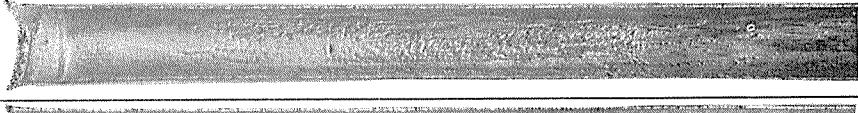
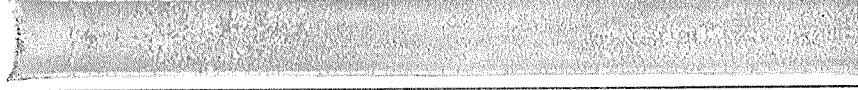
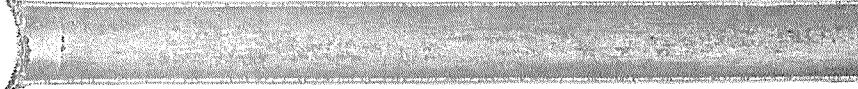
No.	Factor						Inside
	A	B	C	D	E	F	
17	3	1	2	1	1	1	
18	3	1	2	1	2	2	
19	3	1	1	2	1	2	
20	3	1	1	2	2	1	
21	3	2	1	1	1	1	
22	3	2	1	1	2	2	
23	3	2	2	2	1	2	
24	3	2	2	2	2	1	
25	4	1	1	1	1	2	
26	4	1	1	1	2	1	
27	4	1	2	2	1	1	
28	4	1	2	2	2	2	
29	4	2	2	1	1	2	
30	4	2	2	1	2	1	
31	4	2	1	2	1	1	
32	4	2	1	2	2	2	

Photo. 4 Insides of test tubes of No. 17~32

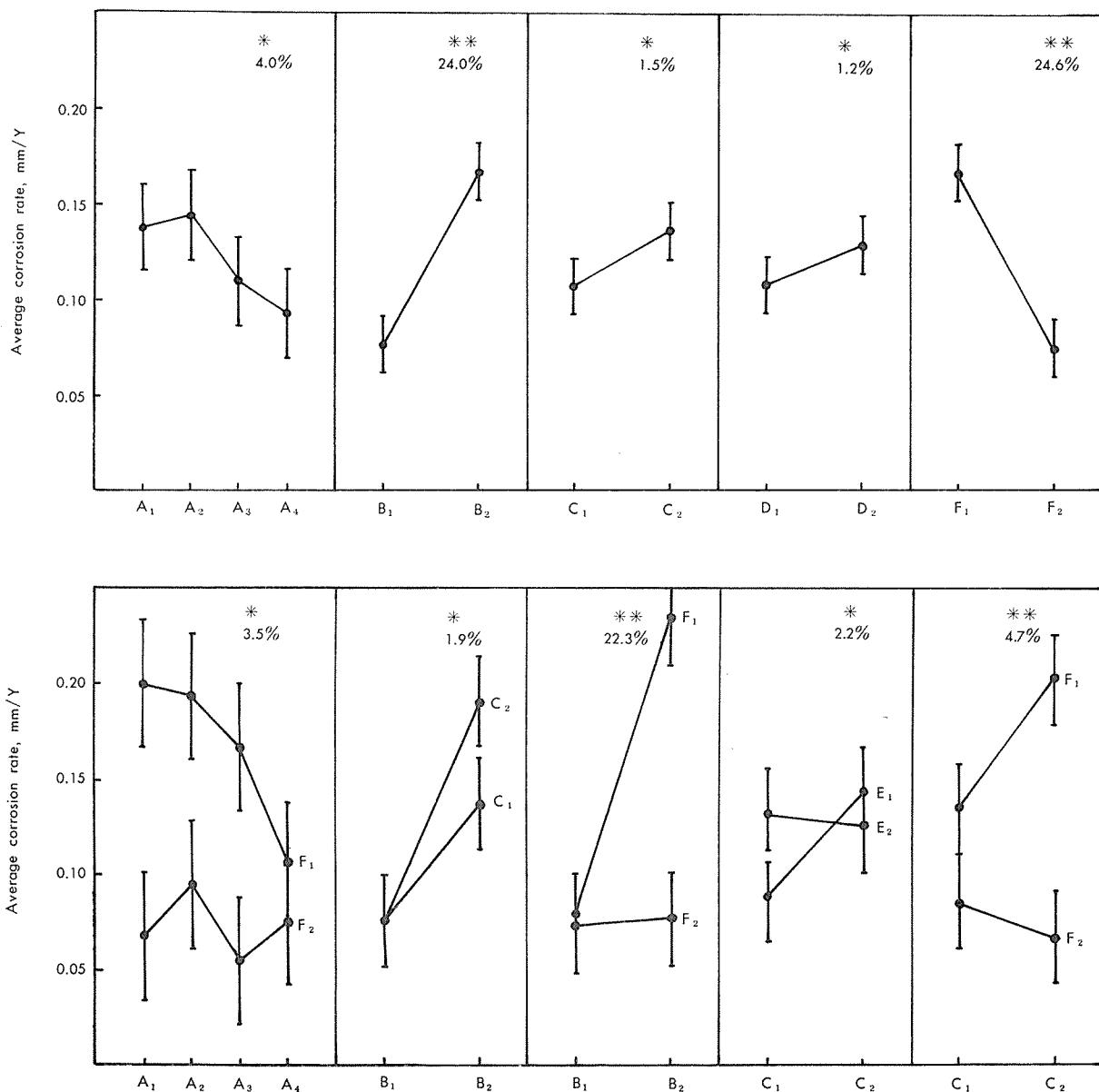


Fig. 5 Results of analysis of variance and average of histogram for the average corrosion rate

Note

*: Level of significance 5%

**: Level of significance 1%

Figure in each graph : Ratio of contribution

$$\frac{\bar{x} + \Delta}{\bar{x}} \quad \Delta = \sqrt{F(1, \phi_e : 0.05)} \frac{V_e}{n}$$

$$\frac{\bar{x}}{\bar{x} - \Delta}$$

た。鉄イオン(A)および塩素処理(C)の主効果は5%の危険率で有意であった。砂(D)および流速(E)は平均腐食深さに影響しなかった。これらのことから、0.05 ppmのイオウイオンの存在は復水器管の腐食を促進せしめるものであり、その作用はAP2に較べてBsTF2に対して顕著であることがわかった。

3・3 内面付着物量および熱貫流率低下率

内面付着物量は入口管端より1000, 2500, 7000および8500mmの4箇所から長さ150mmの試験管を切り取り酸洗前後の重量変化から算出した。また熱貫流率低下率測定用

の試験管はこれら4箇所の内面付着物量測定部にはさまれた部分、長さ1500mmのもの2本とした。

熱貫流率は1kg/cm²Gの飽和蒸気の供給されているFig. 6に示した擬復水器を用いてまず見掛け熱貫流率を求め、ついで次式により熱貫流率低下率を算出した。

$$\text{見掛け熱貫流率 } K = (Q/S)(T_0 - T_i)/(T_s - T)$$

$$\text{汚れ係数 } r = 1/K_0 - 1/K_s$$

$$\text{補正熱貫流率 } 1/\bar{K} = 1/\bar{K} + r$$

$$\text{熱貫流率低下率 } \alpha = (\bar{K} - K)/\bar{K}$$

ここで \bar{K} : 基準熱貫流率

(流速 2.0m/sec, $25.4\phi \times 1.245t$)

$BsTF2 \bar{K} = 3110 \text{ kcal/m}^2 \text{ h}^\circ\text{C}$

$AP2 \bar{K} = 2990 \text{ kcal/m}^2 \text{ h}^\circ\text{C}$

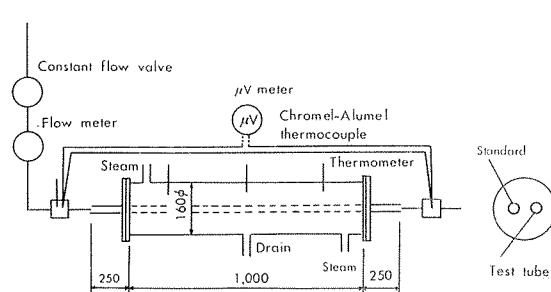
 K_0 : 試験管見掛け熱貫流率 K_s : 基準管見掛け熱貫流率 Q : 冷却水量 S : 管平均表面積 T : 冷却水温度, $T = (T_0 + T_i)/2$ T_i : 冷却水入口温度 T_0 : 冷却水出口温度 T_s : 蒸気温度

Fig. 6 Apparatus for measuring fouling factor on heat transfer

基準管は未使用の試験管と同一寸法の BsTF2 および AP2 とした。冷却水は水道水であって、その管内流速は 2.0m/sec に保持して測定した。冷却水の入口と出口の温度差はアルメルークロメル熱電対温度計によって測定した。

Table 5 に内面付着物量および熱貫流率低下率の測定結果を平均値で示した。またこれらの分散分析結果およびヒストグラムの平均値は Fig. 7 および 8 に示した。

3・3・1 内面付着物量の分散分析結果

Fig. 7 にみるよう主効果としてはイオウイオン(B), 塩素処理(C), 材質(F)が、交互作用としては鉄イオン(A)とイオウイオン(B), 鉄イオン(A)と塩素処理(C), 鉄イオン(A)と流速(E), イオウイオン(B)と塩素処理(C)およびイオウイオン(B)と材質(F)が危険率 1% 有意であった。これらのことから次のことがわかった。

(1) 0.05ppm のイオウイオンの存在は内面付着物を著しく増大させる。

(2) 塩素処理は内面付着物の付着を減少させるのに有効である。

(3) AP2 の方が Bs TF2 より内面付着物が生じにくく、特にイオウイオン存在下においてこの傾向が大である。

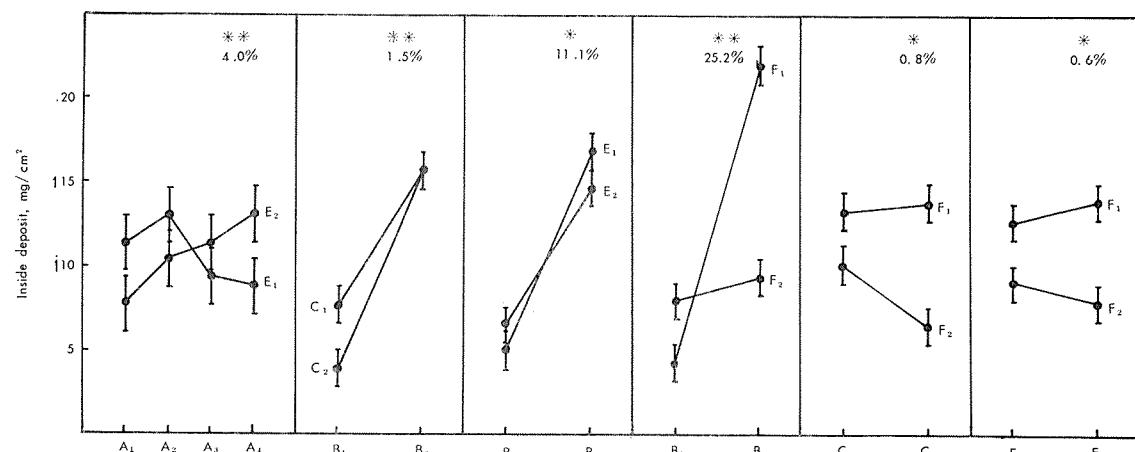
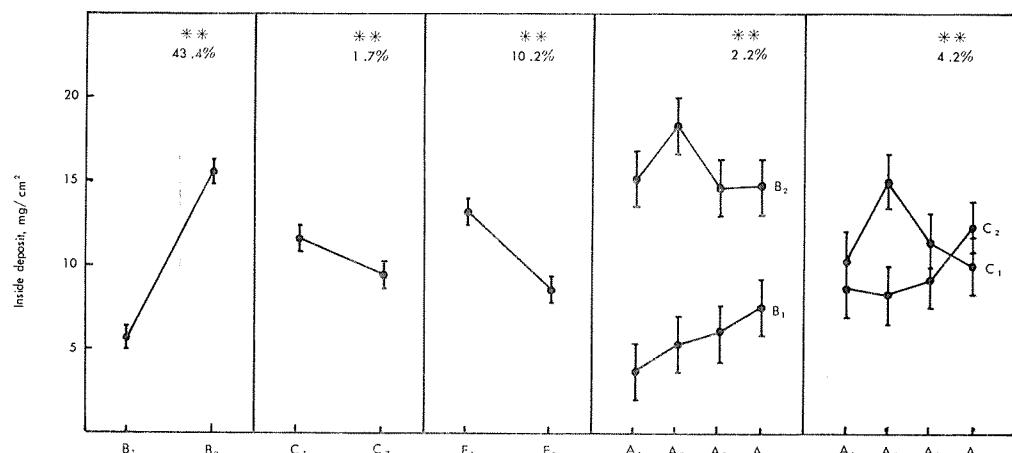


Fig. 7 Results of analysis of variance and average of histogram for inside deposits

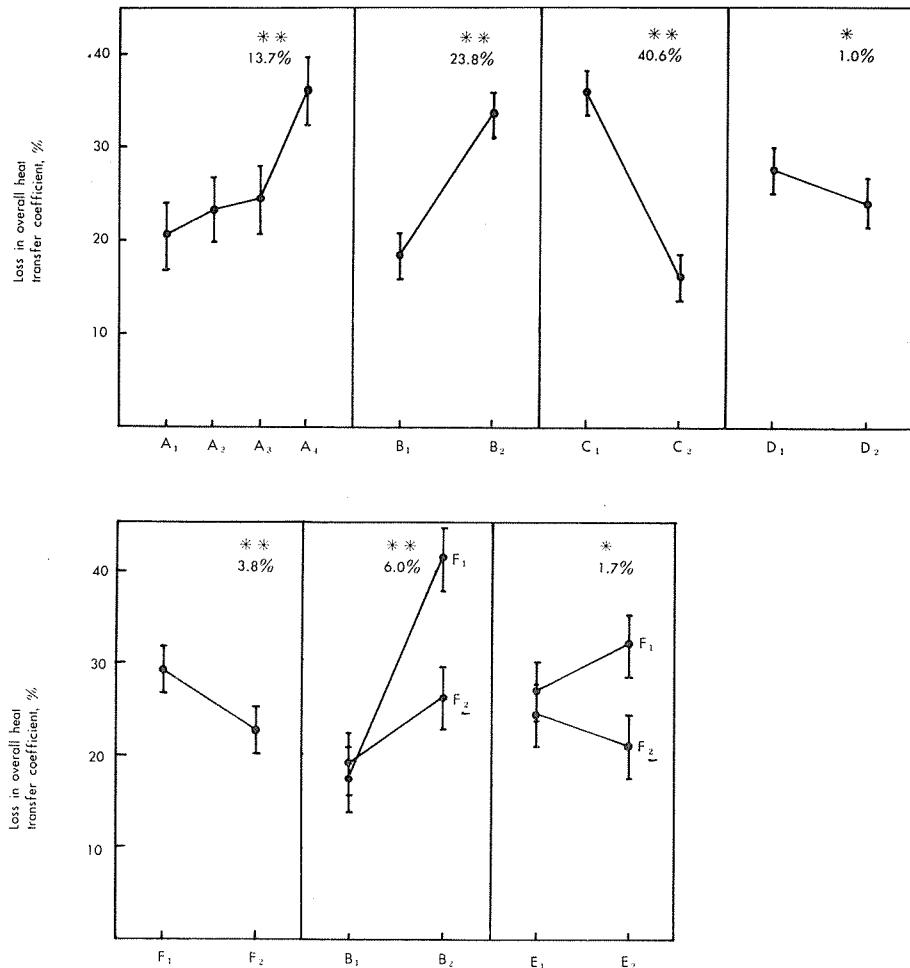


Fig. 8 Results of analysis of variance and average of histogram for loss in overall heat transfer coefficient

3・3・2 热貫流率低下率

Fig. 8 にみるように主効果として鉄イオン(A), イオウイオン(B), 塩素処理(C)および材質(F)が、交互作用としてはイオウイオン(B)と材質(F)が危険率1%で有意であった。これらのことから次のことがわかった。

(1) 塩素処理は熱貫流率の低下防止に極めて有効である。

(2) 鉄イオンの注入およびイオウイオンの存在は熱貫流率をかなり低下させる。

(3) 热貫流率は BsTF2 の方が AP2 より低下しやすく、特にイオウイオン存在下においては AP2 の方が伝熱性能の低下が少なく好ましい。

3・3・3 内面付着物量と熱貫流率低下率との関係

内面付着物量を X, 热貫流率低下率を Y とする両者の相関係数および回帰直線を求め Table 6 に示した。両合金に関する X と Y の相関係数はほとんど同じであったが、回帰直線の傾きは両者で異なり、AP2 の方が BsTF2 より大

Table 6 Relation between inside deposit (X: mg/cm²) and loss in heat transfer coefficient (Y: %)

Tube	Regression line	Correlation coefficient
BsTF2	$Y = 1.31X + 11.8$ $X = 0.43Y + 0.7$	0.75
AP2	$Y = 2.98X - 2.2$ $X = 0.18Y + 4.3$	0.74
BsTF2+AP2	$Y = 1.50X + 9.7$ $X = 0.35Y + 1.7$	0.72

きかった。この差は BsTF2 の腐食が付着物の多い管、すなわち主としてイオウイオンを含む海水による腐食が孔食型であるため、有効伝熱面積が増加し、見掛け上の熱貫流率の低下を阻止する作用と関係しているものと思われた。

3・4 内面付着物化学成分

分析結果は Table 7 に示した。内面付着物中の主要化学成分である銅および鉄に関する分散分析結果およびヒストグラムの平均値を Fig. 9 および 10 に示した。内面付着物中の銅分は主として海水中のイオウイオンの存在によって

増大した。特にイオウイオンと材質に関しては顕著な交互作用がみられ、BsTF2 の内面付着物中の銅分はイオウイオンの影響を受けやすいことがわかった。また銅分は塩素処理によっても増加するようであった。内面付着物中の鉄分は鉄イオンの注入および塩素処理によって増加したが、その程度はイオウイオン存在下においては少なかった。またイオウイオンのない場合には鉄分は塩素処理によって特に増加した。イオウイオンのない場合 BsTF2 の内面付着物は AP2 よりも多量の鉄分を含有していた。

内面付着物中の他の成分（イオウ分およびマンガン分）についても分散分析を行なったが、データの有効桁数が1桁であるため信頼度は小さいものと思われ分析結果を取りあげなかつた。しかし Table 10 よりみていくつかの有意と思われる要因の傾向は次のようである。イオウ分 (SO_4^{2-} 以外の S) はイオウイオンのない場合には 0.3% であったが、イオウイオン存在下において 1.1% に増加した。なおイオウ分は鉄イオンの注入により減少する傾向があるようであった。また内面付着物中のマンガン分は鉄イオンのない場合には 1.0 % であったが、鉄イオンの注入量の増加に伴い減少し鉄イオン 0.03ppm 注入下においては 0.4% であった。

内面付着物中の合金成分である亜鉛および錫分についてはこれまでの解析法を採用できないので、各因子の効果を試料平均値で検討した。その際、各試料の実験条件（わりつけ）は無視した。その結果内面付着物中の亜鉛および錫分はイオウイオンの存在あるいは塩素処理によってこれらのない場合に較べて数倍増加することがわかつた。

3・5 内面付着物のX線マイクロアナライザ分析

内面付着物中の主要成分の管半径方向の分布より、海水に注入された鉄イオンおよびイオウイオンが各材質の防食ないし腐食にどのように作用しているかを知るためにX線マイクロアナライザーによって分析を行なつた。分析に供した試料は全長 9000mm の試験管のほぼ中央部で採取さ

Table 7 Chemical compositions of inside deposits, wt%

Tube No.	Cu	Fe	Total S	SO_4^{2-}	S*	Mn	Zn	Sn	SiO_2	LOI	Fe/Cu
1	4.8	4.3	0.6	1.2	0.2	1.9	1.4	—	29.9	26.3	0.90
2	10.9	3.6	0.6	1.1	0.2	1.3	—	1.3	24.8	27.8	0.33
3	52.2	1.6	0.5	0.7	0.3	2.6	—	8.6	0.7	6.0	0.03
4	2.0	2.9	—	—	—	—	—	—	13.3	—	1.45
5	43.9	0.1	3.6	5.1	1.9	<0.1	7.8	—	1.2	28.5	0.00
6	32.3	1.0	2.5	1.9	1.8	0.1	—	17.3	0.9	19.2	0.03
7	12.0	3.7	0.7	0.8	0.4	0.4	—	1.4	31.4	22.3	0.31
8	31.1	0.4	3.1	4.4	1.6	<0.1	8.2	—	4.6	32.3	0.01
9	37.7	6.7	0.3	0.7	0.1	1.7	—	9.2	1.7	13.6	0.18
10	32.5	22.3	0.8	1.5	0.3	2.6	2.9	—	3.9	24.5	0.69
11	2.0	5.4	0.4	0.6	0.2	1.1	0.9	—	53.8	15.8	2.70
12	3.7	5.2	0.3	0.5	0.2	1.8	—	0.4	33.7	18.2	1.41
13	35.2	1.6	1.5	1.9	0.9	0.2	—	7.2	5.6	33.4	0.05
14	40.1	1.0	1.6	2.3	0.8	<0.1	3.9	—	4.7	39.7	0.03
15	28.8	1.9	4.7	8.0	2.1	<0.1	11.7	—	1.6	26.7	0.07
16	26.3	5.6	2.3	2.7	1.4	0.5	—	16.1	1.4	22.0	0.21
17	9.1	28.1	0.5	1.1	<0.1	1.4	1.1	—	5.8	20.5	3.09
18	23.2	22.3	0.3	0.6	<0.1	0.6	—	3.6	3.2	18.0	0.96
19	13.9	9.4	0.4	0.6	0.2	0.5	—	1.2	26.2	19.4	0.68
20	3.9	10.2	0.4	0.7	0.2	1.3	0.5	—	35.9	21.0	2.62
21	34.1	3.8	1.3	1.7	0.7	<0.1	3.9	—	9.1	34.7	0.11
22	26.2	4.3	1.1	1.3	0.7	0.2	—	4.8	10.1	26.0	0.16
23	27.8	14.5	1.5	1.6	1.0	<0.1	—	9.0	2.8	20.5	0.52
24	25.4	5.6	2.6	6.3	1.5	<0.1	11.4	—	2.0	24.8	0.22
25	19.1	4.6	0.4	0.7	0.2	0.9	—	1.6	12.3	20.6	0.24
26	5.1	19.2	0.5	0.8	0.2	1.5	0.3	—	16.8	24.7	3.77
27	5.8	35.8	0.3	0.6	0.1	0.3	2.6	—	4.5	17.6	6.17
28	16.3	27.5	0.2	0.4	<0.1	0.3	—	2.9	7.4	15.8	1.69
29	23.0	17.2	0.9	1.5	0.5	<0.1	—	5.2	4.9	24.0	0.75
30	35.7	6.6	1.9	3.3	0.8	<0.1	1.2	—	1.9	35.1	0.19
31	20.6	11.8	1.2	1.5	0.7	0.2	1.7	—	14.0	24.1	0.57
32	18.3	15.7	1.1	1.1	0.7	0.3	—	4.0	9.3	22.6	0.86

* S : Sulfur not belonging to sulfate.

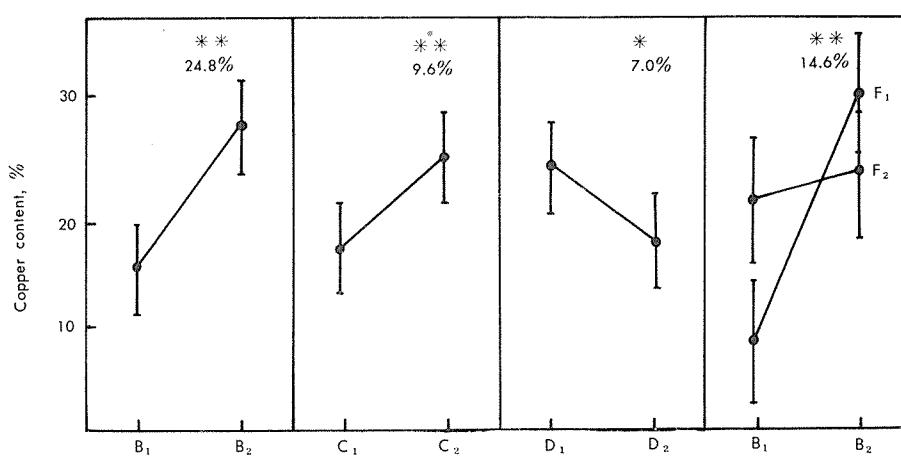


Fig. 9 Results of analysis of variance and average of histogram for copper content in inside deposit

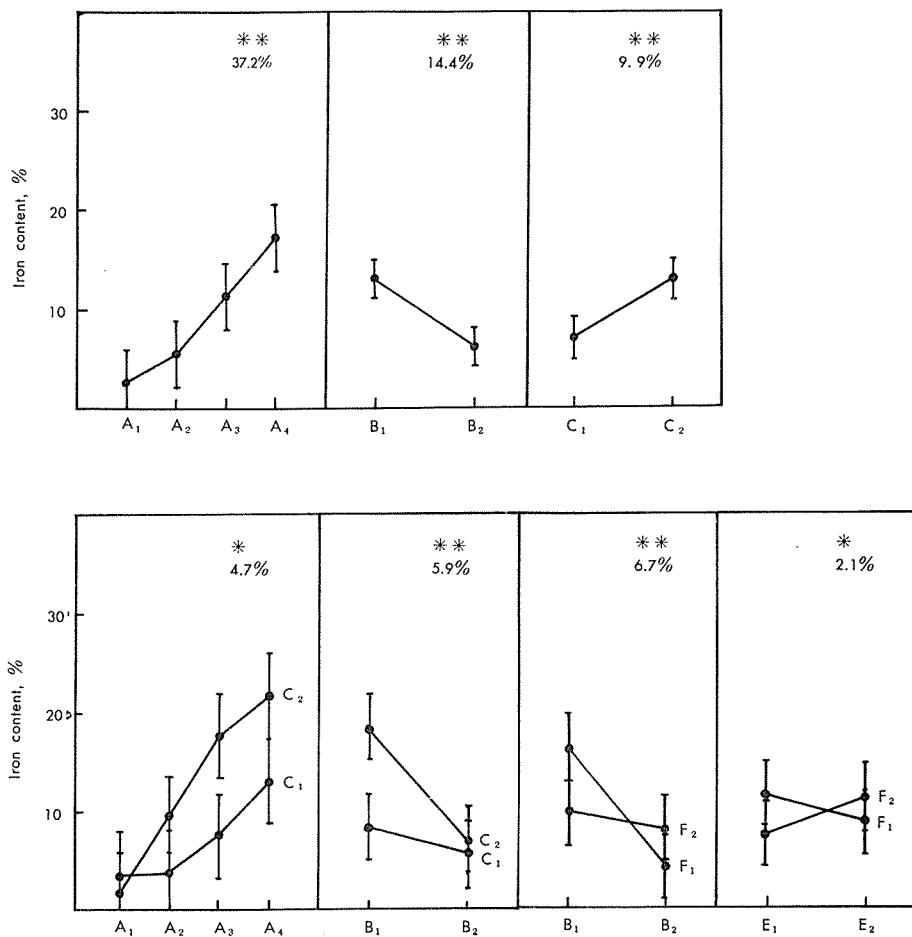


Fig. 10 Results of analysis of variance and average of histogram for iron content in inside deposit

れ、BsTF2 については No. 26 と 30 管 AP2 については No. 28 と 32 管とした。すなわち鉄イオンはいずれも 0.03 ppm、イオウイオンはなしおよび 0.05 ppm 注入された海水を通じた管である。結果を Fig. 11 に示した。

3・5・1 BsTF2 について

イオウイオンを注入しなかった場合には管内面近傍に多量の鉄分がみられた。このことから清浄海水への鉄イオン注入によって管内面近傍に多量に鉄分を含有する皮膜が形成されることがわかった。

一方、0.05 ppm のイオウイオン存在下においては皮膜中の銅分、アルミニウム分、イオウ分は非常に多くなり、特にアルミニウム分、イオウ分は管内面近傍に多量にみられた。鉄分は管に密着したところ（内層）より外層へ移動し、腐食機構上重要である管内面隣接部には少なかった。

3・5・2 AP2 について

各成分の分布はイオウイオン注入の有無にかかわらずかなりよく類似していた。管内面近傍には錫分が多量にみられ、鉄分は錫分よりも外側寄りに分布していた。BsTF2 のようにイオウ分には位置による大差はみられなかった。

これらのことから、AP2 には管内面に合金成分である

錫を多く含有する皮膜が形成されることが確認され、AP2 の BsTF2 に優る耐食性、特にイオウイオン存在下における耐食性はこの皮膜がイオウイオンに対しても安定であることによっているものと思われる。

3・6 水 質

試験期間中 1 週間に 1 回の頻度で行なったモデルコンデンサー通水海水の水質分析結果を Table 8 に示した。海水は全期間を通じてほぼ清浄であったが、末期の約 2 ヶ月間は多量の降雨によりかなり稀釀されかつ濁度の高い日が続いた。海水中の全鉄は平均 0.10 ppm であって、注入鉄分（第 1 鉄イオン：最高 0.03 ppm）に比較して相当多量に含有されていた。イオウイオンは検出されなかった。またマンガンイオンは 0.01 ppm 程度含まれていた。

4. 考 察

本実験においても平均腐食深さの分散分析結果が示すように、鉄イオンの注入は一般的には防食作用を示すことがわかったが、鉄イオンの漬食防止作用は従来の実験から予測された程には明白ではなかった。すなわち、多奈川発電所におけるアルミニウム黄銅管の漬食に対する限界流速に

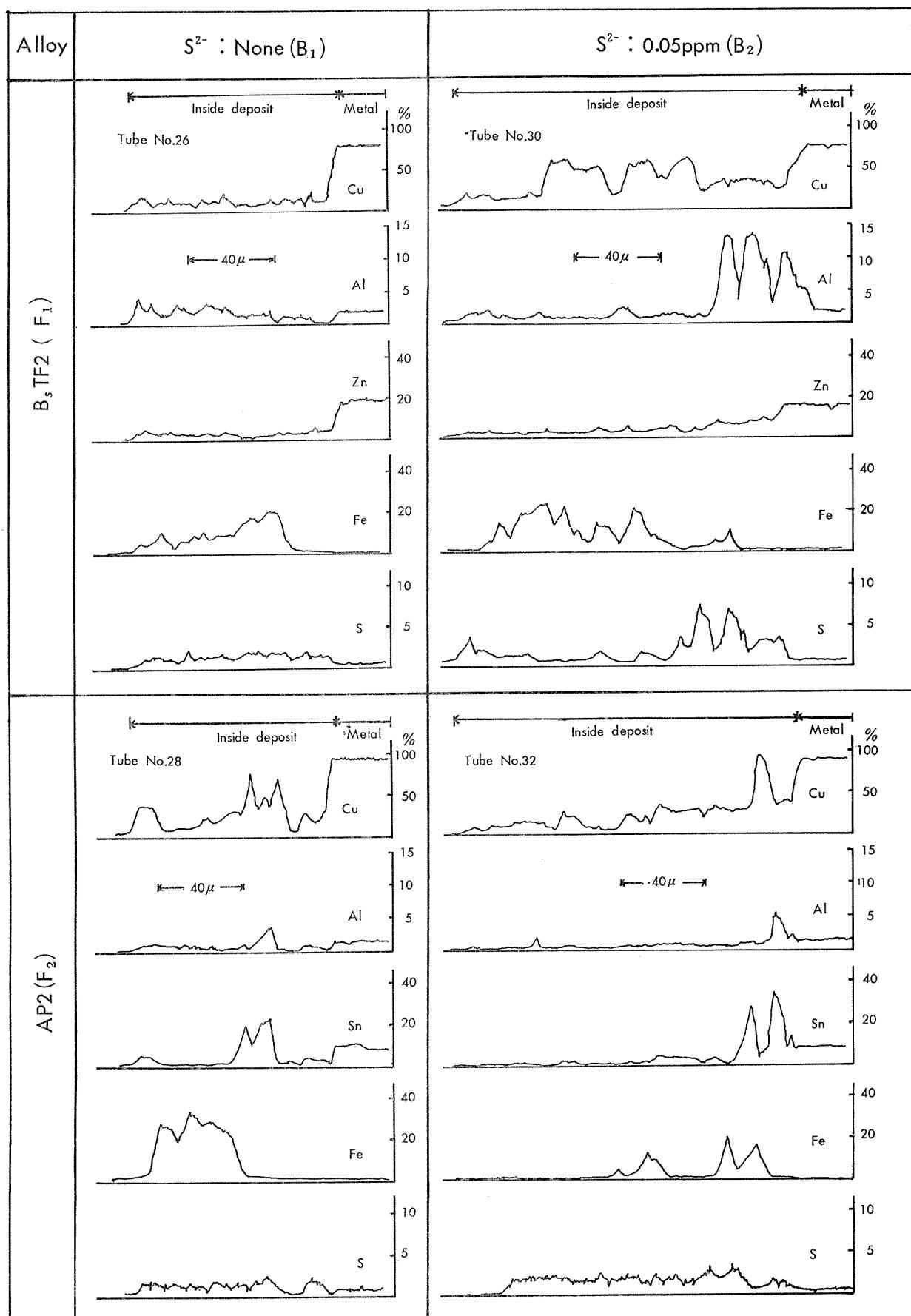


Fig. 11 Analyses of inside deposits of the test tubes by X-ray probe microanalyser showing the distribution of various elements

Table 8 Water analysis during test

Composition	Average	Range
Temperature , °C	17.5	9.0~25.6
pH	8.0	7.3~8.5
Relative conductivity, $\mu\Omega/cm$	42,400	5,000~50,500
C.O.D. , ppm	4.4	2.9~7.5
D.O. , ppm	6.4	3.5~11.6
Chlorine ion , ppm	15,400	1,400~18,500
Ammonium ion , ppm	0.07	Tr~0.35
Nitrous ion , ppm	0.02	Tr~0.10
Sulfid ion , ppm	None	None
Ferric ion , ppm	0.10	0.02~0.44
Manganese ion , ppm	0.02	Tr~0.08
Turbidity	8	2~29

およぼす鉄イオン注入の効果に関する実験⁸⁾によれば、鉄イオンを注入しない海水によって流速 2.0m/sec 以上では冷却水入口部に激しい潰食が発生したが、0.01 ppm の鉄イオンによって潰食は完全に防止されたことがわかつている。

復水器管の耐潰食性は海水中においてその表面に形成される皮膜（保護皮膜）によっているが、この皮膜は流動する海水の機械的な力によりはく離作用を受けているとともに海水中の鉄イオンや管の腐食生成物による皮膜生成作用をも受けている。潰食はこの皮膜の生成速度がはく離速度を下回って直接金属面が露呈された場合に発生するわけであるが、その生成速度は微量鉄イオンの海水への注入により容易にはく離速度を上回るようになり金属面は安定な皮膜に覆われるようになるものと考えられた。

このような考えに従えば本報において潰食に対する鉄イオン注入の効果が多奈川発電所における場合に比して明白でなかつたのは両者の立地条件の差によるものと思われた。すなわち多奈川発電所における実験においては海水がほぼ全期間にわたり清浄かつ正常であったため鉄イオンを含まない海水（原海水）による腐食が知多火力におけるよりも画一的であり、鉄イオン注入による皮膜生成が容易に行なわれたために潰食防止効果が極めてめいりょうに現われたものと考えられる。これに対し、知多火力においては水質の変動が大きく腐食作用が変動しやすかつたため多奈川発電所の実験と同一水準の鉄イオン注入によっても皮膜生成が十分に行なわれない場合、とくに淡水の混入が多く pH が低下したような場合があり、そのために鉄イオン注入による潰食防止効果が明瞭に現われなかつたものと思われる。

BsTF2 の汚染海水による孔食は鉄イオンの注入により若干軽減されたように見受けられ、さらに平均腐食深さに関する分散分析において鉄イオンと材質とには交互作用がみられた。平均腐食深さに関する鉄イオンと材質の交互作用をイオウイオンについて分解し、これらの三因子のヒストグラムの平均値を Table 9 に示した。この表より鉄イオンの注入は BsTF2 の汚染海水腐食の抑制に有効である

ことはほぼ確実であるとみられた。これはX線マイクロアナライザ分析から明らかにされたように鉄イオン注入によって内面付着物の最外層に形成される鉄分を多量に含む皮膜がイオウイオンの侵入に対して大きな抵抗になっていることによつているところが大であると思われた。

汚染海水による復水器管の腐食に関わる最も重要な因子は微量のイオウイオンであることが指摘されてきたが、その問題となる濃度に関しては必ずしも明らかではなかつた。

この点に関して本報において 0.05 ppm という微量のイオウイオンは BsTF2 に汚染海水腐食を発生せしめるとともに内面付着物も増加せしめ伝熱性能を著しく阻害することが明らかになった。またイオウイオン存在下においては内面付着物は SO_4^{2-} 以外のイオウ分を 1 % 程度含有することがわかつた。イオウイオンのない場合の SO_4^{2-} 以外のイオウ分は 0.3% 程度であった。これらのことから耐食性および清浄度の点から問題となるイオウイオン濃度は本実験において用いた 0.05 ppm をかなり下回るものではないかと思われた。なお、本実験から帰納された復水器管の汚染海水対策は材質的には AP2 を使用し、塩素処理を実施することである。

塩素処理は予想されたように伝熱性能上実施した方が望ましいものであることがわかつた。それは注入された塩素ガスより生ずる次亜塩素酸の酸化作用により管内面に付着する有機物の酸化・分解を促進し、スライムの付着を軽減することによつている。さらに、塩素の酸化作用は内面付着物中の鉄分を増加せしめることがわかつた。これは注入された第一鉄イオンを酸化物としてより沈殿しやすい第二鉄イオンに変化させるからであろうと思われた。

本実験においては砂および流速の腐食に関する主効果は有意とされなかつた。海水に含まれる漂砂による復水器管の潰食（サンドエロージョン）は本実験に採用した水準（300 ppm × 1 時間 × 1 回/日）程度では実用上問題とするにたらなものであることがわかつた。しかし、サンドエロージョンに関する実験結果によれば連続的に存在する 160 ppm の漂砂がサンドエロージョンを生ぜしめること²²⁾ は

Table 9 Analysis of average of histogram for the significant A×F two-factor interaction with respect to the B factor (sulfid ion)

Ferrous ion	Tube	Sulfid ion	
		B ₁	B ₂
A ₁	F ₁	0.10 mm	0.31 mm
	F ₂	0.08	0.06
A ₂	F ₁	0.07	0.32
	F ₂	0.10	0.10
A ₃	F ₁	0.09	0.25
	F ₂	0.04	0.07
A ₄	F ₁	0.06	0.16
	F ₂	0.08	0.08

すでに明らかにされているので、本実験結果は 300ppm の漂砂が完全に漬食作用を有しないことを示すのではなく、あくまでも 1 日当り 1 時間のみ漂砂が混入した場合に限り漂砂が漬食作用を発揮しないことを示すものであると思われる。たとえば短時間の皮膜破壊作用が漂砂によって与えられていたとしても、その前後に皮膜の形成および修復期が存在すれば漂砂による漬食が顕著に現われることにはならないこともじゅうぶんありうるものと考えられた。

また復水器管の管内流速は通常 2.0m/sec 前後としてきたが、それが他の要因で変化することは容易に想像されるところである。本実験においては水質に大幅な変動がありその結果水質変動による腐食作用の方が流速の影響を上まわっていたのではないかとみられ、このことが流速の効果を不明なものにしたのであろうと思われた。

耐食性および伝熱性に関する一般的性質について比較した場合、AP2 の方が BsTF2 より優れていた。清浄海水に対しては BsTF2 も AP2 も同様の耐食性、伝熱性を示したが、汚染海水に対しては明らかに AP2 の方が優れていた。しかし BsTF2 も鉄イオンの注入および塩素処理の実施によりかなりの好成績が期待されるものとみなされる。

5. 結論

復水器管の耐食性および清浄度に大きな影響をおよぼしているとみられる 6 因子すなわち鉄イオン、イオウイオン、塩素処理、漂砂、管内流速および材質、について実験計画法 L32 分割実験の手法に従い、これらの主効果および交互作用を調査した。実験は知多半島の伊勢湾に隣接して設置された通水装置を用いて昭和 43 年 8 月から 1 年間実施され、その結果つぎのことがわかった。

(1) 鉄イオン：0.03ppm の連続注入は一般的に防食作用を示したが、0.01ppm および 0.003ppm の注入の効果はほとんどみられなかった。また本実験においては漬食に対する鉄イオンの効果は従来の実験結果ほどには明白ではなかった。これは主として鉄イオンを含まない海水の水質の変動が大きかったため腐食作用が変動し微量の鉄イオン注入によってじゅうぶんな皮膜生成が行なわれなかつたことによるものとみられた。

鉄イオンの注入は BsTF2 の汚染海水腐食防止に極めて有効であるとみなされた。これは鉄イオン注入により管内面に形成される多量の鉄分を含む皮膜のイオウイオンに対するしゃへい効果によるところが大であると思われた。

鉄イオン注入量の増大につれて管内面付着物は増加し、清浄度は低下するようになった。

(2) イオウイオン：0.05ppm のイオウイオンの存在は腐食を著しく促進させ、特に BsTF2 には管全長にわたる汚染海水による孔食腐食を発生せしめた。また内面付着物はイオウイオンの存在によって増加し、清浄度は低下した。

(3) 塩素処理：0.1ppm 残留塩素処理は実用上問題となる程腐食を促進させることなく、他方清浄度低下防止に極

めて有効な作用を示した。さらに塩素処理は第一鉄イオン注入にもとづく管内面への鉄分の付着を促進させる作用のあることがわかった。

(4) 漂砂：300ppm(200 Mesh) × 1 時間 × 1 回/日 という漂砂の混入は実用上問題となる漬食を発生せしめることはなかった。

(5) 流速：管内流速 2.0m/sec と 2.7m/sec において復水器管の漬食に生ずる差はないものと判定された。

(6) 材質：BsTF2 より AP2 の方が耐食性および清浄度の点において優れていた。特にイオウイオン存在下においては AP2 の使用が望ましいものとみなされた。そしてこの AP2 のイオウイオンに対する優れた耐食性は管内面に形成される錫分を多量に含有する皮膜によっているものと思われた。

文 献

- 1) 大津武通：住友軽金属技報，5 (1964), 56
- 2) P. C. Parker : Trans. North East Coast Inst. Eng. Shipbuild, 11 (1923), 74
- 3) 田辺友次郎：機械学会誌, 34 (1931), 538
- 4) P. T. Gilbert : Chemistry and Industry, (1959), July 11
- 5) T. W. Bostwick : Corrosion, 17 (1961), 16
- 6) A. M. Lockhart : Proc. Inst. Mech. Eng., 179 (1964~1965), 495
- 7) 佐藤史郎：火力発電, 21 (1970), 295
- 8) 佐藤史郎, 野世溪精：住友軽金属技報, 11 (1970), 271
- 9) 大津武通, 佐藤史郎：住友軽金属技報, 1 (1960), 260
- 10) 佐藤史郎：住友軽金属技報, 6 (1965), 42
- 11) S. Sato : Extended Abstracts of the 4th International Congress on Metallic Corrosion, (1969), 224
- 12) 深井誠吉, 大津武通, 佐藤史郎：住友軽金属技報, 5 (1964), 317
- 13) 田中礼次：住友軽金属技報, 3 (1962), 225 ; 3 (1962), 242 ; 5 (1964), 188
- 14) 佐藤史郎：住友軽金属工業社内報告, (1966)
- 15) 佐藤史郎：住友軽金属技報, 3 (1962), 276
- 16) 山崎正男：火力発電, 14 (1963), 2
- 17) 東京電力株式会社土木研究室：研究報告, 354-1, (1967)
- 18) 田部善一：住友軽金属技報, 9 (1968), 169
- 19) W. McLaughlin : Metal Ind., 79 (1951), 202
- 20) C. L. Bulow : Marine Eng., (1965), 55
- 21) A. W. Tracy : Trans. ASME, J. Eng. Power, 64-WA /CT-2
- 22) 山口謙, 風間公一：中部電力総合技術研究所研究報告, (1970)

アルミニウムと異種金属の爆発圧接の境界部における合金層の挙動

杉山禎彦
福井利安
難波圭三

アルミニウムと異種金属の爆発圧接境界部 における合金層の挙動*

杉山禎彦** 福井利安** 難波圭三**

Behaviors of Alloying Layers in Explosively Bonded Interface between Aluminum and Other Metals

Yoshihiko Sugiyama, Toshiyasu Fukui and Keizo Namba

A study has been made of the properties of explosively bonded interface between aluminum and dissimilar metals such as copper and mild-steel.

Tests were carried out on the effect of heat-cycle on the structures and mechanical properties of bonds in order to clarify the applicability to the transition pieces.

In the explosive bonding of Al-Cu, alloying layers were considerably formed in the interface, and their constitution was $\theta(\text{CuAl}_2)$ phase mainly. By heat-cycle, the growth of another alloying layers which seemed to be $\gamma_2(\text{Cu}_9\text{Al}_4)$ phase was observed between Cu-matrix and $\theta(\text{CuAl}_2)$ phase.

Alloying layers observed in explosively bonded Al-Fe seemed to be composed of the eutectic of $\alpha(\text{Al})$ and $\theta(\text{FeAl}_3)$ phase. By heat-cycle, $\theta(\text{FeAl}_3)$ phase grew to exist by itself for the most part. However, there was some possibility of existing of another intermetallic compounds such as $\eta(\text{Fe}_2\text{Al}_5)$.

The shear strength of the explosive bonds in Al-Cu and Al-Fe lowered with raise of temperatures of heat-cycles and there was observed a change in their fracture mode. This resulted from the influence of the formation or growth of intermetallic compounds by heat-cycle.

But by heat-cycle of 3 pass welds the growth of an alloying layer was not so often observed as that by $550^\circ\text{C} \times 2$ min. From this result, there can be confirmed the applicability of these bonded materials to transition piece. However, it was necessary to pay full attention to selection of explosive conditions, since the cracks and voids which seemed to reduce the properties of explosive bonds were observed in the alloying layer of bonds.

1. 緒 言

アルミニウムと異種金属の接合は化学機器、船舶、特殊車輌、電導機器あるいは熱交換器などの分野で重要な問題として注目されている。この接合方法としては、直接法あるいは間接法による溶融接合、圧接法、拡散法あるいは超音波法による固相接合、ロウ付けあるいはハンダ付けによる半溶融接合などがある^{1~5)}。

これらの接合法は用途に応じ、種々使い分けられているが、比較的工業的にも適用し易く、かつ継手性能の信頼性が高いものの一つとして異種金属の爆発圧接材を溶接継手の transition piece として用いる方法がある。

アルミニウムと異種金属の爆発圧接あるいはこれらの圧接境界における溶融層の形成についてはすでに種々報告されているが^{6~10)}、これらの爆接材を溶接継手の transition piece として用いた場合の性能あるいは溶接熱サイクルを受けた場合の組織変化などについてはまだ不明な点も多い。

ように思われる。

本研究は transition joint として工業用純アルミニウムとタフピッチ銅および工業用純アルミニウムと軟鋼の爆接材を選び、これらを溶融溶接における transition piece として用いた場合の継手部の性能を明らかにしようとするものである。まず本報では、これらの接合でもっとも問題となる接合境界での合金層の形成および溶接熱サイクルによるこれらの成長について調べた結果を報告する。

2. 供試材および実験方法

供試材には工業用純アルミニウムとタフピッチ銅および工業用純アルミニウムと軟鋼の 20mm (10mm + 10mm) 厚の爆接材をそれぞれ用いた。これらの爆接材はいずれも旭化成工業㈱あいばの工場で製造されたものであるが、薬種、薬量、間隙、配置などの起爆条件の詳細は不明である。

実験は爆接材の機械的性質および接合境界における合金層の確認と種々の熱サイクルによるこれらの変化について行なった。

* 溶接学会誌, 39 (1970), 1315~1321 に発表

** 研究部

熱サイクルとしては加熱による等時焼鉄 ($300\sim600^{\circ}\text{C} \times 2\text{min}$ および $300\sim600^{\circ}\text{C} \times 3\text{min}$) ならびに等温焼鉄 ($400^{\circ}\text{C} \times 1\sim60\text{min}$, および $500^{\circ}\text{C} \times 1\sim60\text{min}$) および実際の MIG 溶接 (アルミニウム側) による 1~4 層の bead-on-plate 溶接である。なお、等時および等温焼鉄の加熱はすべて塩浴炉で行なった。所定温度への到達時間は 5 秒以内である。Bead-on-plate 溶接の状況は Fig. 1 に示す。

機械的性質は主として剪断強度について行なったが、試験片および試験方法は Fig. 2 に示す。

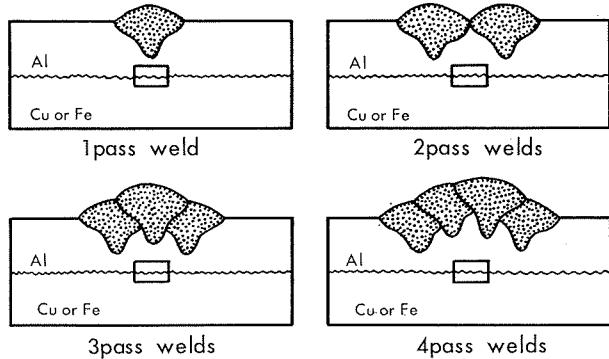


Fig. 1 Schematic cross-sections of bead-on-plate welds of explosive-bonded transition pieces with aluminum-copper and aluminum-mild steel.

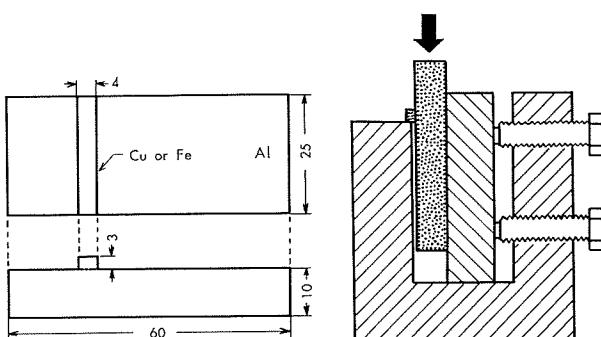


Fig. 2 Shear test specimen and its measuring apparatus.

3. 実験結果

3.1 Al-Cu 接合境界の組織と硬さ

Photo. 1 および 2 に Al-Cu 爆接境界の組織を示す。ただし、Photo. 1 は研磨のまま (no etching) であり、Photo. 2 は同じ部分の etching 後の組織である。これより明らかにごく爆接された時点ですでにかなりの合金層 (no etching で白、etching 後は黒く見える) が形成されており、この合金層は 3 層溶接あるいは 500 および $550^{\circ}\text{C} \times 2\text{min}$ の熱サイクルを与えることによっても変化しない。ただし、 550°C で加熱した場合は Photo. 2 よりも明らかにごく、この合金層と銅マトリックスの間に別の薄い合金層が形成されている。

Photo. 3 に凹凸のある接合境界および比較的平坦な接合境界の組織を示すが、上述の加熱による新しい合金層の形成が明確に認められる。この合金層は 2~3 つの層より

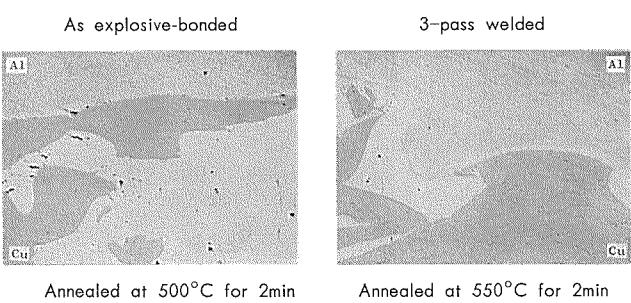
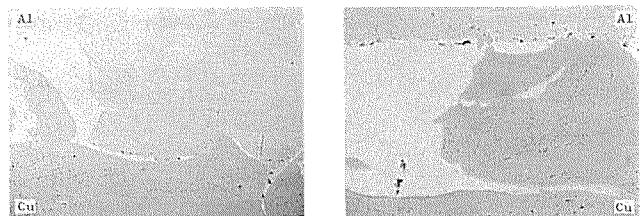


Photo. 1 Micro-structures of explosive-bonded layer in aluminum-copper. Not etched. ($\times 100$) $\times 25$

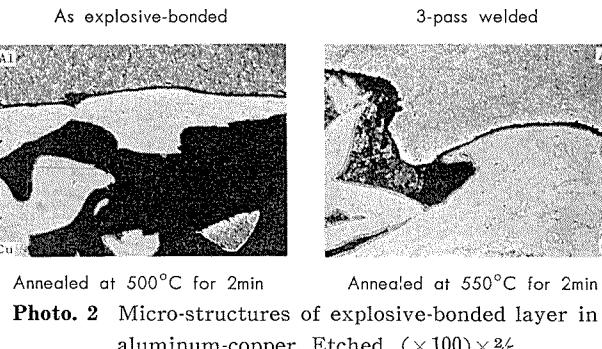
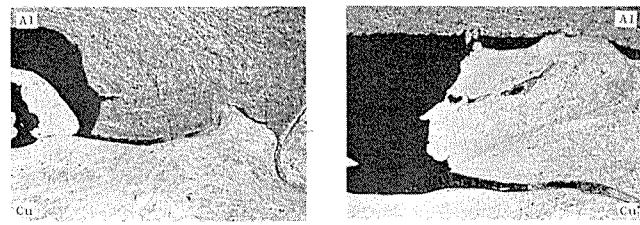


Photo. 2 Micro-structures of explosive-bonded layer in aluminum-copper. Etched. ($\times 100$) $\times 25$

なっている。またアルミニウム・マトリックスでは銅の拡散層と思われる領域も認められる。すなわち、Al-Cu の爆発圧接境界にはかなり大きい合金層 (溶融層) が形成されているが熱サイクルを与えると別の合金層や拡散層も形成されてくる。

Fig. 3 に Al-Cu 接合境界における硬さ分布を示す。

爆接されたままの状態ではアルミニウム・マトリックスは MVH=37.1~43.8, 銅マトリックスは MVH=84.1~118, 合金層は MVH=362~441 となっている。しかし $550^{\circ}\text{C} \times 2\text{min}$ の加熱をしたものではアルミニウム・マトリックスが MVH=30.7~32.1, 銅マトリックスが MVH=80.2~93.4 と軟化しているが、合金層は MVH=303~412, MVH=420~464 および MVH=514~643 の 3 種が認められ、この内後の 2 つは加熱によって形成されたものである。

(これらの合金層の組成については 3.3 項を参照のこと。) また MVH=134~137 の拡散層も認められる。この拡散層はアルミ・マトリックス中へ銅が拡散してできたもので

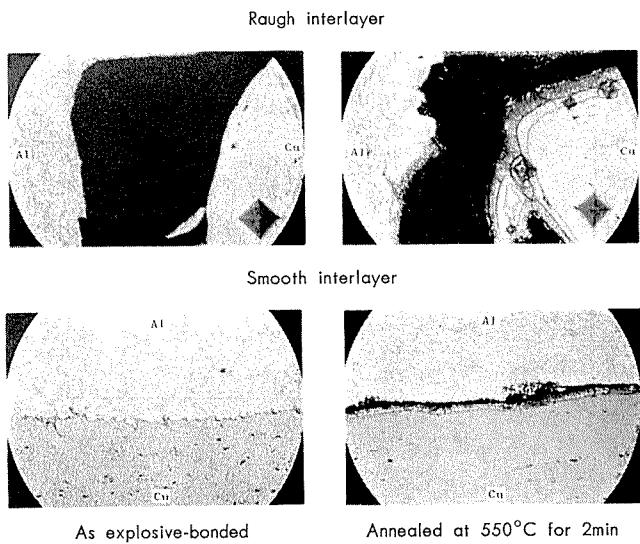
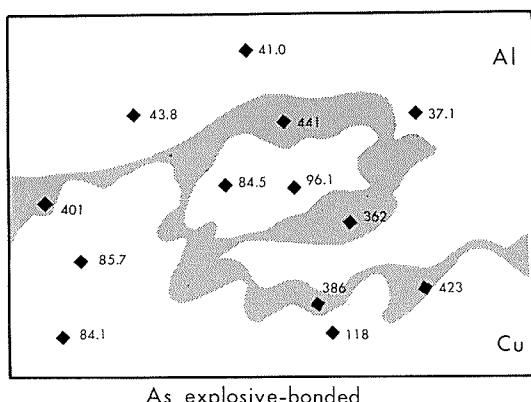
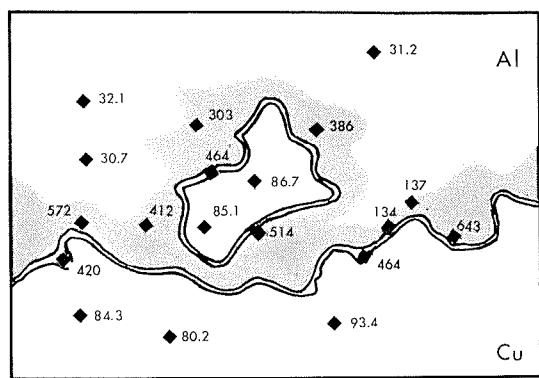


Photo. 3 Effect of short time annealing on formation of intermetallic compounds and their growth in explosive-bonded interface of aluminum-copper. Etched. ($\times 400$) $\times \frac{2}{5}$



As explosive-bonded



Annealed at 550°C for 2min

Fig. 3 Micro Vickers hardness of explosive-bonded layer in aluminum-copper.

あろう。

550°C×2min の加熱材に比べて爆接されたままのものではアルミニウム・マトリックスおよび銅マトリックスの硬さが高い値でかつ広範囲にわたってばらついているが、これは爆発圧接境界ではかなりの強加工による硬化と同時に温度の上昇による軟化が起っているためであると思われる。

る。

3・2 Al-Fe 接合境界の組織と硬さ

Photo. 4 に Al-Fe 爆接境界の組織を示す。これより明らかにごとく、爆接された時点ですでにかなりの合金層（溶融層）が形成されている。この合金層は Photo. 4 で白く見えるが、アルミニウム・マトリックスおよび鉄マトリックス以外の白い領域（主として鉄マトリックス中に混在している。）がすべて合金層とは限らず、アルミニウムの一部が合金層を形成しないでそのマトリックスより逸脱し

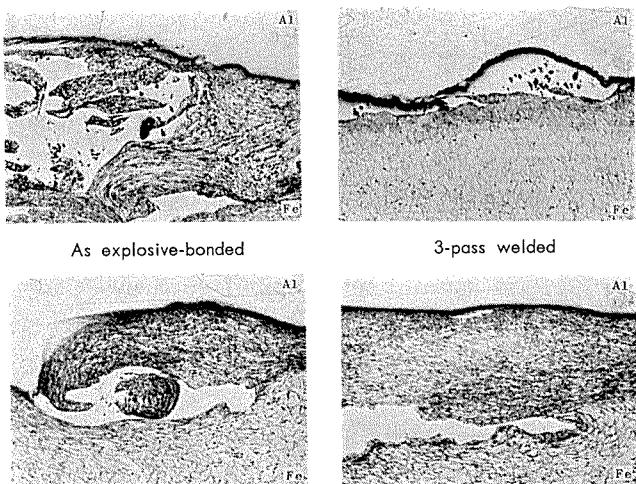


Photo. 4 Micro-structures of explosive-bonded layer in aluminum-mild steel. Etched. ($\times 100$) $\times \frac{2}{5}$

鉄マトリックス中に混在しているものもある。

3 層接合および 500°C, 550°C×2min の加熱による熱サイクルを与えることにより、接合境界に形成されている合金層はやや成長する。しかし Al-Cu に見られたように新しく別の合金層が形成されているような様子はないようと思われる。

Photo. 5 に凹凸のある接合境界および比較的平坦な接合境界の組織を示すが、加熱により合金層がかなり成長していることがわかる。またアルミニウム・マトリックスの端部に鉄の拡散層も形成されていることがわかる。

Fig. 4 に Al-Fe 接合境界における硬さ分布を示す。爆接されたままの状態ではアルミニウム・マトリックスは MVH=42.3~47.9, 鉄マトリックスは MVH=210~244 であり、合金層は MVH=232~286 および MVH=623~766 の 2 種がある。550°C×2min の加熱をしたものではアルミニウム・マトリックスは MVH=27.8~30.7, 鉄マトリックスは MVH=186~208, 合金層は MVH=221~322 および MVH=460~549 である。

これらより明らかにごとく、550°C の加熱によっても生成される合金層の種類にはとくに変化はなく、硬さの値が大きい合金層の形成量が少し増加しているだけであると思われる。しかし、硬さの値には、かなりのバラツキが認められ、このことは、別の合金層が形成されている可能性があることも示している。しかし、この詳細は不明である。

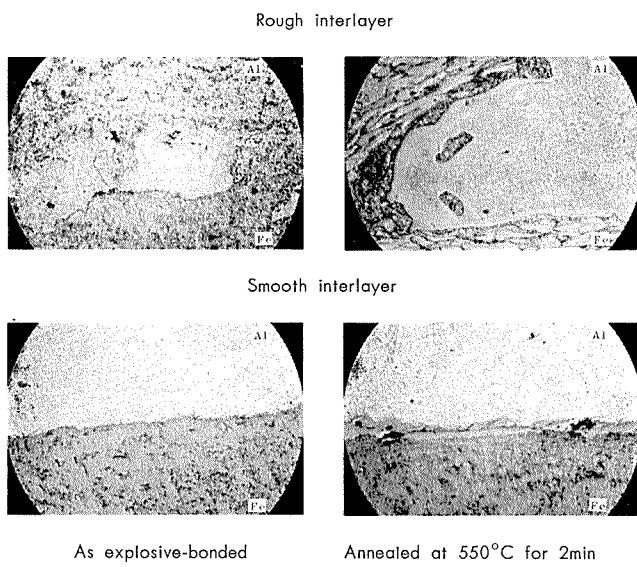


Photo. 5 Effect of short time annealing on formation of intermetallic compounds and their growth in explosive-bonded interface of aluminum-mild steel. Etched. ($\times 400$) $\times 2\%$

3・3 Al-Cu および Al-Fe 接合境界における合金層の確認

Al-Cu および Al-Fe の爆接境界において形成されている合金層の組成を EPMA で調べ、いかなる金層間化合物が形成されているかを推定した。

一般に 2 成分系の合金層の組成は、その合金層中の試料電流と両方の単独金属の試料電流を測定することによりかなり正確に推定することができる。本実験において Al-Cu および Al-Fe の接合境界における合金層中のアルミニウム量は次式より求めた。

$$W_{Al}(\text{wt}\%) = \frac{C_I - C_{Cu,Fe}}{C_{Al} - C_{Cu,Fe}} \times 100$$

Table 1 に Al-Cu および Al-Fe の爆接材および 550°C × 2min 加熱材についてこれらの測定結果とこの組成より推定される金層間化合物を示す。

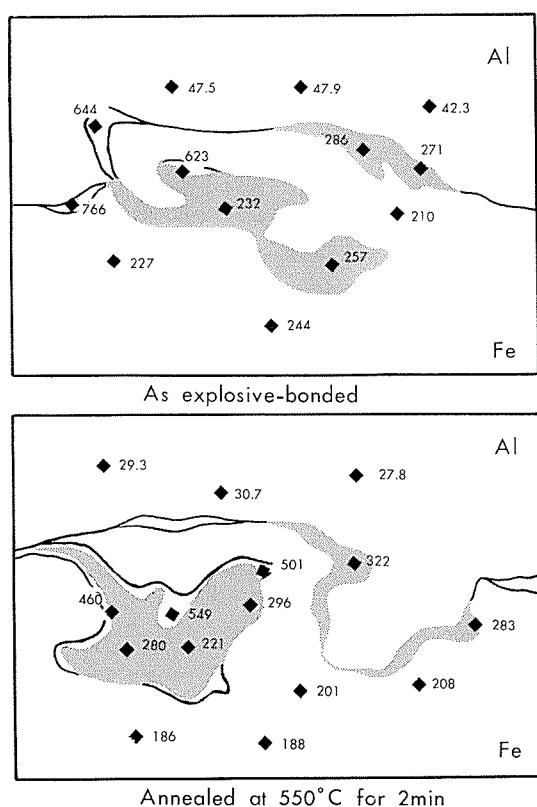


Fig. 4 Micro Vickers hardness of explosive-bonded layer in aluminum-mild steel.

これより明らかにとくまず Al-Cu では爆接時に形成される多量の合金層は θ ($CuAl_2$) 相であり、550°C × 2min の加熱で γ_2 (Cu_9Al_4) 相が形成されてくることがわかる。この内 θ ($CuAl_2$) 相については X 線回折でも確認できた。

いっぽう Al-Fe では爆接時に形成されている合金層は θ ($FeAl_3$) 相であり多くの場合 α (Al) + θ ($FeAl_3$) の共晶となっている。550°C × 2min の加熱では θ ($FeAl_3$) 相が成長し単独で存在しているのが多く認められる。X 線回折

Table 1 Estimation of intermetallic compounds in alloying layer of explosive-bonded specimens (EPMA)

Materials	Heat treatment after exp. bond.	Alloying layers	$\frac{C_I - C_{Cu,Fe}}{C_{Al} - C_{Cu,Fe}} \times 100$	Average contents, wt. % (at.%)	Estimation of compounds in alloying layer	Remarks (X-ray diffraction pattern)
Al-Cu	550°C × 2min	As bonded	I 42.3~50.1 101~107	Al : 44.4(65.4) Cu : 55.6(34.6)	θ ($CuAl_2$)	θ ($CuAl_2$)
		I	79.1~89.9 186~188	Al : 45.2(66.2) Cu : 54.8(33.8)	θ ($CuAl_2$)	θ ($CuAl_2$)
		II	31.3~38.3 187	Al : 18.6(35.0) Cu : 81.4(65.0)	γ_2 (Cu_9Al_4)	γ_2 (Cu_9Al_4)?
Al-Fe	550°C × 2min	As bonded	I 101~113 148~152	Al : 71.1(88.4) Fe : 28.9(16.6)	α (Al) + θ ($FeAl_3$)	θ ($FeAl_3$)?
		I	97.0~109 150	Al : 68.5(82.5) Fe : 31.5(17.5)	α (Al) + θ ($FeAl_3$)	
		II	86.5~94.5 153	Al : 59.2(75.2) Fe : 40.8(24.8)	θ ($FeAl_3$)	

* $W_{Al}(\text{wt}\%) = \frac{C_I - C_{Cu,Fe}}{C_{Al} - C_{Cu,Fe}} \times 100$.

W_{Al} : Content of aluminum in alloying layer

C_I : Sample current through alloying layer

C_{Al} : Sample current through aluminum

C_{Cu,Fe} : Sample current through copper or mild steel

の結果でも θ (FeAl_3) 相は認められている。

3・4 Al-Cu および Al-Fe 接合境界の剪断強度

Fig. 5 に Al-Cu および Al-Fe 爆接境界の剪断強度によより加熱の影響を示す。これより明らかに、Al-Cu, Al-Fe とも加熱温度の上昇とともに剪断強度は低下している。剪断強度は爆接方向に対して剪断方向が平行である場合と直角である場合で少し異なるが、温度の上昇とともに剪断強度が低下する傾向は同様である。

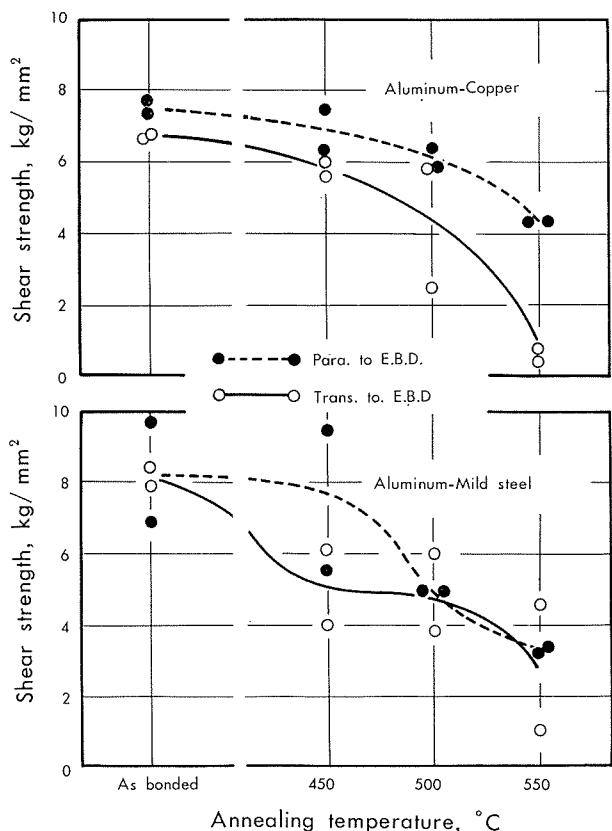


Fig. 5 Effect of short time (3 min.) annealing on shear strength of explosive-bonded interfaces in aluminum-copper and aluminum-mild steel.

Photo. 6 に Al-Cu および Al-Fe 接合境界の剪断試験後の破面を示す。Al-Cu では加熱温度が上昇しても破面はあまり変らないが、Al-Fe では著しい変化が認められる。すなわち、加熱温度が上昇すれば剪断試験材の破面に爆接時の波形 (wavy interface) が現われてくる。これは破断が合金層で生じていることを示すのであり、しかもこの破断に関連するのは、爆接時に形成される合金層ではなく、その時の加熱によって成長していく合金層であると思われる。(なぜならば、Photo. 1, 2 および 4 より明らかに、爆接のままで、すでにかなりの合金層 (溶融層) が形成されているが、Fig. 5 に示すごとく、剪断強度は非常にすぐれている。しかしながら、爆接後、熱サイクルを与えると、ごくわずかの新しい合金層が形成されるだけで、爆接時に形成された合金層はほとんど変化していないのにもかかわらず、剪断強度はかなり低下している

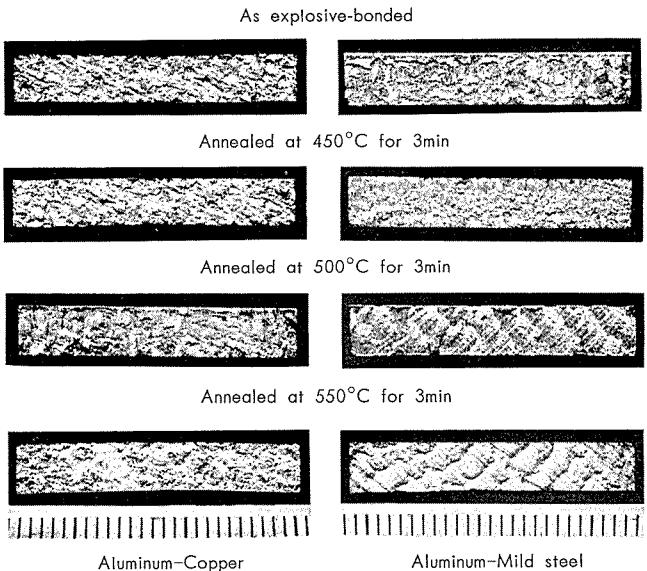


Photo. 6 Fractures of shear test specimens in explosive-bonded aluminum-copper and aluminum-mild steel.

からである。またこれらは剪断試験片の破断部の断面検査や、爆接材そのものの引張試験での破断状況⁵⁾からもある程度確認された。)

4. 考 察

異種金属の接合で最も問題となるのは接合境界における合金層の形成であり、このため異種金属を直接溶融接する一部の例外を除いて不可能な場合が多い。しかしながら、すでに何らかの形で接合された異種金属を transition piece として用いる間接法による溶融接合では実用的にもかなりの期待がもてる。

この transition joint の方法としてはその用途により Fig. 6 に示すような継手形状が考えられる。しかしながらこのような接合方法でも transition joint 自体の性能と

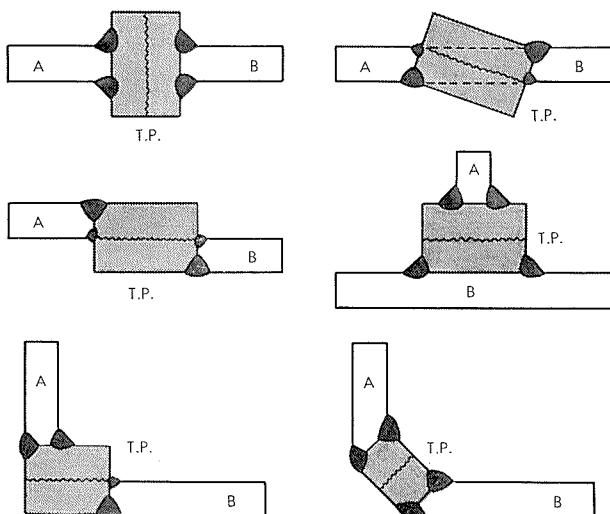


Fig. 6 Several joint designs for welding dissimilar metals using explosive-bonded transition pieces.

溶接熱サイクルによる接合境界での合金層の成長が問題となることが多い。

Photo. 1~3 および Table 1 よりも明らかに Al-Cu の接合では爆接により溶融層としてかなりの θ (CuAl₂) 相が接合境界に形成され、その後の加熱によって新たに γ_2 (Cu₉Al₄) 相が成長している。しかし、石井ら⁹は爆発圧接により形成される溶融層は θ (CuAl₂) 相よりもむしろ γ_2 (Cu₉Al₄) 相の方が支配的であるとしている。Ryabov¹¹ らは Al-Cu クラッド板の加熱でまず最初 θ (CuAl₂) 相が形成され、より高温になると θ (CuAl₂) 以外に γ_2 (Cu₉Al₄) 相が成長してくるとしている。本実験の結果は石井らの結果と少し異なり、部分的にはあるが Ryabov らの結果と一致している。

しかしながら爆接時に形成されるこれらの金属間化合物はその条件により当然変化しうるものであり、 θ (CuAl₂) 相が形成されても γ_2 (Cu₉Al₄) 相が形成されてもなんら不思議ではない。

Photo. 7 は比較的低エネルギーで爆接された Al-Cu 接合境界であるが、爆接のままでは Photo. 1~3 に認められたような合金層（溶融層）はあまり形成されていない。しかも 550°C の加熱で認められる合金層は MVH=119~129 であり、これはアルミニウム・マトリックスへの銅の拡散層である。すなわち、爆接の条件により溶融層の形成量は著しく異なり、またその後の熱サイクルで新たに形成される金属間化合物も異なってくると思われる。

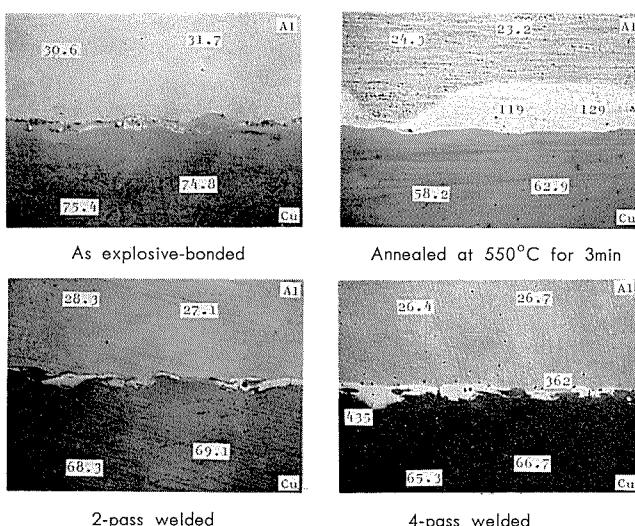


Photo. 7 Effects of short time annealing and weld heat input on formation and growth of alloying layer in explosive-bonded aluminum-copper. Etched. ($\times 100$) $\times \frac{1}{2}$

いっぽう Al-Fe の接合では爆接により θ (FeAl₃) 相が形成され、その多くは α (Al)+ θ (FeAl₃) の共晶となっているが加熱による θ (FeAl₃) 相の成長は著しい。石井ら⁹は η (Fe₂Al₅) 相と θ (FeAl₃) 相のいずれか、あるいはこの両方が形成されるとしており、Rabkin ら¹²や Rjabov ら¹³もほぼ同様の結果を得ている。本実験では

EPMA による組成の推定より、 θ (FeAl₃) 相としたが、Fig. 4 に示した硬さでかなりのバラツキが認められ、これは形成されている金属間化合物が一種類でないことを示唆している。すなわち θ (FeAl₃) 相以外に η (Fe₂Al₅) 相も存在している可能性が強い。

Fig. 5 および Photo. 6 より Al-Cu および Al-Fe 接合境界の剪断強度は加熱により著しく影響されているが、これは実際の transition joint で溶接熱サイクルを受けた場合、同様な挙動を示す可能性があることを示している。しかしながら、Photo. 1, 2 および 4 よりも明らかに 3 層溶接の熱サイクルを与えて 550°C×2min の加熱材に見られるほどの合金層の成長は認められず、この点より溶接熱サイクルによる接合境界の性能の劣化は少ないのではないかと思われる。

Photo. 8 に Al-Cu および Al-Fe 接合境界における合金層での欠陥を示す。Al-Cu の合金層では割れが生じており Al-Fe では空洞が形成されている。これらはいずれも爆接時に形成あるいは導入されたものであると思われるが、接合境界の性能の劣化の原因になると思われる所以爆接時のじゅうぶんな配慮が望まれる。

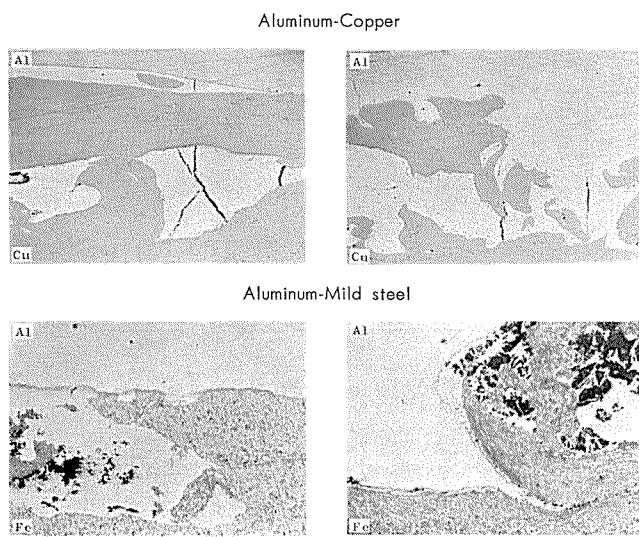


Photo. 8 Defects observed in intermetallic compounds of explosive-bonded layers in aluminum-copper and aluminum-mild steel. ($\times 100$) $\times \frac{1}{2}$

5. 結 言

Al-Cu および Al-Fe 爆接材の接合境界の組織や機械的性質と熱サイクルによるこれらの変化について調べた結果、次の点が明らかとなった。

(1) Al-Cu の爆接材ではその接合境界にかなりの合金層（溶融層）が形成されており、これらは主として θ (CuAl₂) 相である。加熱するとさらに別の合金層が成長するが、これは γ_2 (Cu₉Al₄) 相である。

(2) Al-Fe の爆接材の接合境界に形成されている合金層は α (Al)+ θ (FeAl₃) の共晶である。加熱すると θ (FeAl₃) 相の成長が著しい。

Al_3) 相が成長し、単独で存在する量が多くなる。しかし他の金属間化合物—たとえば η (Fe_2Al_5) 相が混在している可能性もある。

(3) Al-Cu および Al-Fe 爆接材の接合境界の剪断強度は加熱により著しく低下し、破面も変化してくる。これは加熱によって形成あるいは成長した金属間化合物の影響が強いことを示している。

(4) 3 層溶接程度の溶接熱サイクルでは $550^\circ\text{C} \times 2\text{min}$ の加熱で認められる程の合金層の成長はなく、この点より transition joint としてかなり期待がもてる。

(5) しかし爆接材の圧接境界の合金層には割れや空洞も認められる。これらは圧接境界の性能を低下させると思われる所以爆接条件の選定に際してじゅうぶんに注意しなければならない。

謝辞：本研究を進めるに際し、EPMA の測定にご協力いただいた当時研究部現生産本部管棒工場・直江正久氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) M. A. Miller : Weld. J., 32(1953), 730
- 2) R. R. Irving : Iron Age, (1965), April 1, 51
- 3) 杉山禎彦：溶接法研究委員会資料, No. SW-C-3-65
- 4) F. R. Baysinger : Weld. J., 48(1969), 95
- 5) 福井利安, 難波圭三, 杉山禎彦：溶接法研究委員会資料, No. SW-343-70
- 6) C. S. Smith : Tran. Met. Soc. AIME, 212 (1958), 574
- 7) 石井勇五郎：溶接学会誌, 36 (1967), 1287
- 8) 石井勇五郎, 恩沢忠男, 生沼利亮, 村越誠：溶接学会誌, 38 (1969), 601
- 9) 石井勇五郎, 恩沢忠男, 生沼利亮：溶接学会誌, 38 (1969), 1372
- 10) D. J. Rockenbach and T. J. Enright : Light Metal Age, 27 (1969), 10
- 11) V. R. Ryabov, A. V. Lozovskaya and V. Ya. Markiv : Svar. Proiz., (1968), No. 4, 9
- 12) D. M. Rabkin et al : Avt. Svarka, (1968), No. 3, 8
- 13) W. R. Rjabov und A. W. Losowskaja : Schweißtechnik, 18 (1968), 399

R136

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS Vol. 12 No. 2 APR. 1971

アルミニウム合金の疲労強度におよぼす塗装の影響

竹内勝治

田中英司

藤村和夫

住友軽金属工業株式会社

技術資料

アルミニウム合金の疲労強度 におよぼす塗装の影響

竹内勝治* 田中英司** 藤村和夫***

1. はじめに

一般に構造物は繰返応力と腐食作用を同時に受ける環境にさらされることが多く、アルミニウム合金は腐食疲労による疲労強度の低下はかなり著しい。また、アルミニウム合金は防食処理を施さない場合、繰返応力が加わらなくても長期間にわたって屋外大気中に放置すると大気腐食によりその後の疲労強度は25%程度減少し、さらに、食塩水や水道水などの腐食による疲労強度の低下も著しい¹⁾。

このような現象は車輌、橋梁その他の用途においては重要な問題点と考えられ、腐食に対して表面を保護し疲労強度の低下を防止することが必要である。そのための一つの方法として考えられる塗装の効果については水道水および食塩水中における腐食疲労試験により実験が行なわれた

例²⁾はあるが、長期間腐食による疲労強度の低下を防止する効果についてはあまり検討されていないようである。

本資料は3種のアルミニウム合金に9種の塗装を施し、屋外大気中放置および塩水噴霧による長期間腐食後の疲労強度に対する塗装の効果を明らかにするとともに、3%食塩水中における腐食疲労強度について検討した結果をまとめたものである。

2. 供試材および塗装方法

実験に用いた材料は第1表に示す化学成分と機械的性質をもつ3種のアルミニウム合金で、いずれも20mmφ押出棒である。

試験片は小野式回転曲げ疲労試験の標準寸法 (d=10mmφ, D=15mmφ, L=150mmφ) のものを用い、平行部

第1表 供試材の化学成分と機械的性質

材質	化 学 成 分, %									引 張 性 質					か た さ		
	Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al	耐力, kg/mm ²	引張強さ, kg/mm ²	真破断強さ, kg/mm ²	伸び, %	絞り, %	H _B (10/500/30)	H _V (10kg)	H _R F
5052-F	0.04	0.22	0.14	0.03	2.46	0.26	0.01	<0.01	残部	13.4	23.2	46.0	26	63	54	62	54
5083-F	0.02	0.24	0.10	0.68	4.45	0.22	0.03	0.01	〃	20.8	37.8	46.6	15	25	75	88	79
ZG43-T6	<0.01	0.20	0.06	0.36	1.52	<0.01	4.36	0.01	〃	45.4	48.9	62.4	13	29	119	141	B) 76

第2表 塗料および塗装方法

区分 (主目的)	種類	記号	前処理および塗装工程	塗膜厚さ, μ
美 装	アクリルラッカークリヤー	A	バーコクリーナー246処理→アルクロムS-10処理→アルミ用アクリッククリヤー(2回)	25
	ポリウレタン樹脂クリヤー	B	バーコクリーナー246処理→アルクロムS-10処理→レタンNo. 2026クリヤー(2回)	30
	アクリルポリウレタン樹脂クリヤー	C	バーコクリーナー246処理→アルクロムS-10処理→レタンNo. 4026クリヤー(2回)	35
	ポリウレタン樹脂エナメル	D	溶剤脱脂→メタラクトH-5〔ウォッシュプライマー〕(1回)→レタンプライマーブラウン(1回)→レタンサードフェニール〔ポリウレタン樹脂〕(1回)→レタンNo. 2531白〔ポリウレタン樹脂エナメル〕(1回)	90
防 食	ジンクロプライマー～長油性フタル酸樹脂エナメル	E	溶剤脱脂→メタラクトH-5(1回)→Z No. 2〔ジンクロメートプライマー〕(1回)→SDマリンペイント黒(1回)	40
	ビニル樹脂塗料	F	溶剤脱脂→メタラクトH-5(1回)→ビニリヤAC銀〔ビニル樹脂塗料〕(1回)	25
	亜鉛末塗料～タールエボキシ樹脂塗料	G	溶剤脱脂→SDジンクロプライマーZE No. 100(1回)→エボシールNo. 500(1回)	95
	エボキシ樹脂エナメル	H	溶剤脱脂→メタラクトH-15〔長バク型ウォッシュプライマー〕(1回)→ミリオンNo. 1Aエナメル黒〔エボキシ樹脂エナメル〕(1回)	40
	ジンクロ～特殊防食塗料	I	溶剤脱脂→メタラクトH-5(1回)→ジンクロメートプライマー〔フェノール樹脂〕(1回)	100

* 研究部 工学博士

** 研究部

*** 関西ペイント㈱ 尼崎工場

を表面あらさ 1s(Hmax) 以下に旋削仕上げの後、第 2 表に示す種類と方法による塗装を施した。各塗装における塗膜厚さの平均値は第 2 表に併記し、塗膜断面の状態の例を写真 1 に示す。なお、塗料の選定および塗装は関西ペイント㈱が実施した。

塗装

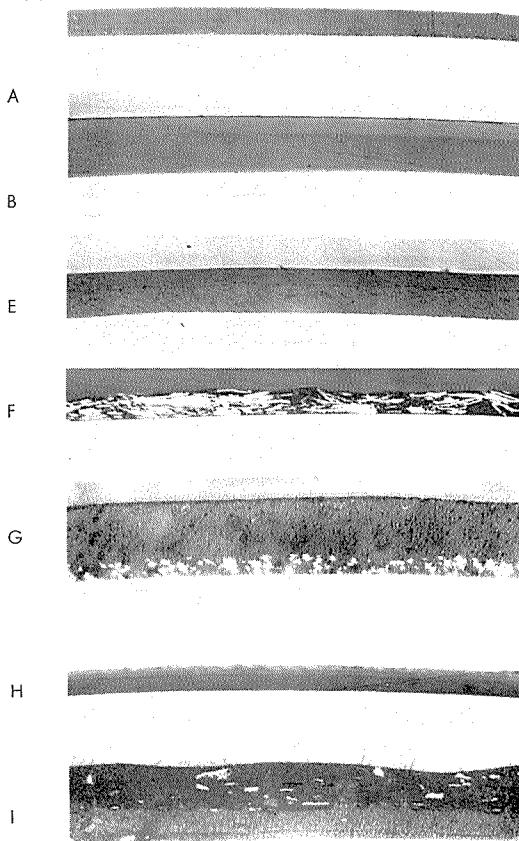


写真 1 塗膜断面の状況

3. 実験方法

3.1 長期間腐食方法

静的に長期間さらす腐食環境は屋外大気中および塩水噴霧の 2 条件を選んだ。屋外大気中の放置場所は関西ペイント㈱尼崎工場（兵庫県尼崎市神崎365番地）内で、試験片を固定した枠を 1か月ごとに裏返し、1か年間継続した。いっぽう、塩水噴霧は第 3 表に示す条件で 1,000h 実施した。

第 3 表 塩水噴霧条件

	噴霧条件
液組成	5%NaCl (比重: 1.026~1.0413) (pH: 6.5~7.2)
液温	35°C
室温	35±2°C, 湿度 95%
噴霧圧力	1.0kg/cm ² (0.7~1.8kg/cm ²)
噴霧採取量	0.5~3.0cc/h
噴霧時間	1,000h
試験片保持	鉛直線より 15° 傾斜

3.2 疲労試験

疲労試験は小野式回転曲げ疲労試験機 (8kg-m, 1700 rpm) を用い、実験は繰り返し数 10^4 ないし 2×10^7 の範囲にわたって行ない、繰り返し数 10^7 における疲労強度を測定した。試験片はつかみ部の直径 D を 18mmφ として塗装を施し、疲労試験前に 15mmφ に旋削した。なお、試験片の応力は塗装前の直径から算出した。

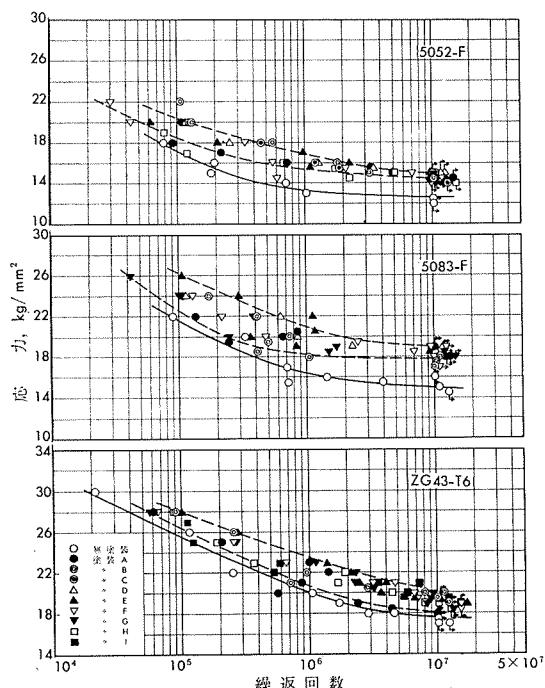
3.3 腐食疲労試験

腐食疲労試験は流下式装置を前述の回転曲げ疲労試験機に設置し、腐食液は 3% 食塩水（比重 1.020~1.023）を循環させて用い、試験片にかかる流量は 150~250cc/min とした。

4. 実験結果および考察

4.1 塗装のままの疲労強度

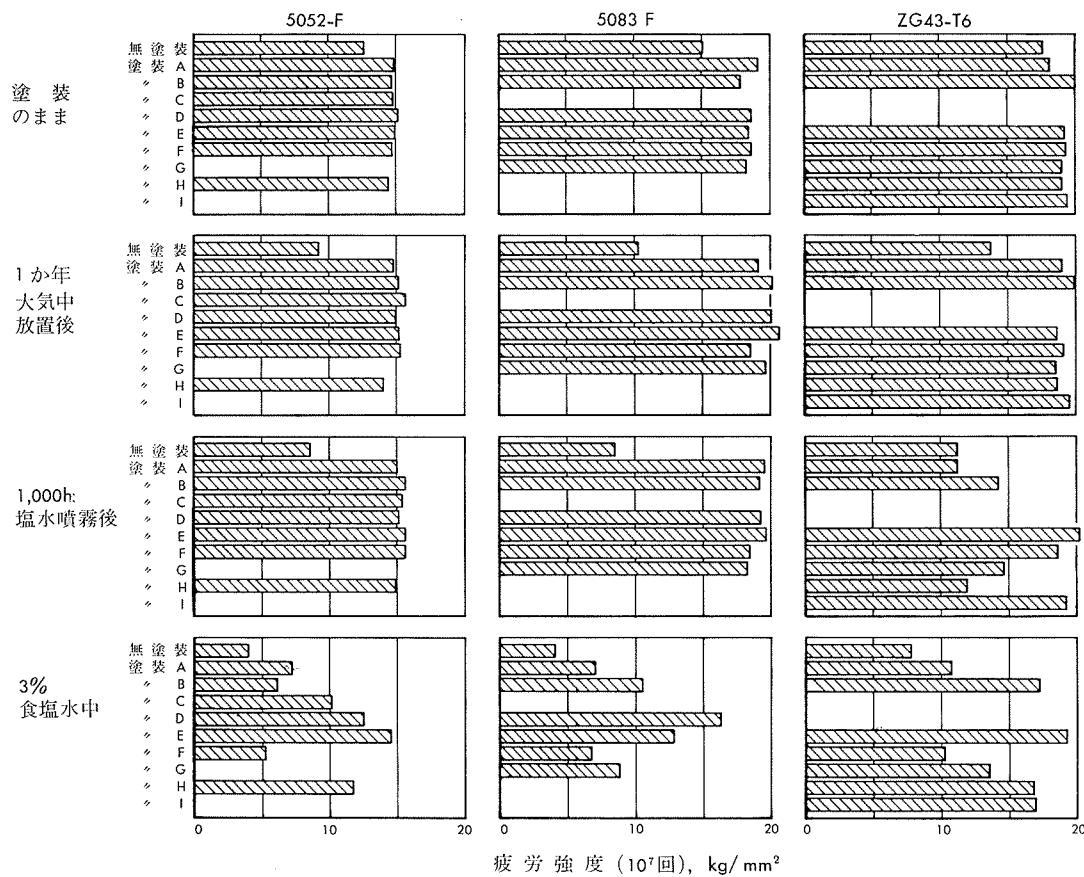
塗装後腐食環境に置かない塗装のままの状態における試験片による S-N 曲線を第 1 図に示す。疲労強度は他の実験結果もあわせて第 2 図に図示した。



第 1 図 塗装のままの疲労試験結果

塗装材は第 1 図に示した範囲のばらつきを示すが、一般的には塗装材の疲労強度は無塗装材に較べ 20% 程度高い。これは塗膜により試験片の直径が増加したことによる影響も幾分あるが、主として試験片製作後試験までの期間および試験中における大気中の湿気による腐食が防止されたためと考えられる。

塗装の種類による疲労強度向上の効果に差はほとんど認められない。いっぽう、ZG43-T6 材は他に比し塗装による疲労強度の増加の割合がやや小さいようである。



第2図 疲労強度の比較

4・2 長期間腐食後の疲労強度

4・2・1 屋外大気中放置後の疲労強度

1か年間屋外大気中に放置した試験片の空気中における疲労試験によるS-N曲線を第3図に示す。

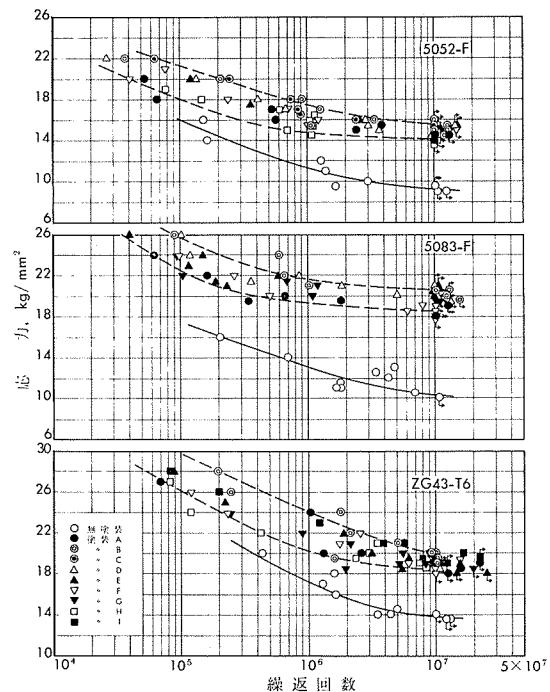
無塗装材は大気中放置により疲労強度が30%程度低下するのに対し、塗装材は腐食前と同程度かじやっかん高い値を示す。したがって、この条件における腐食環境では塗膜が腐食に対する保護の役割をじゅうぶん果していることは明らかである。また、S-N曲線における散らばりは塗装のままに比しやや大きいが、防食効果の塗装の種類による差は極めて小さい。

4・2・2 塩水噴霧後の疲労強度

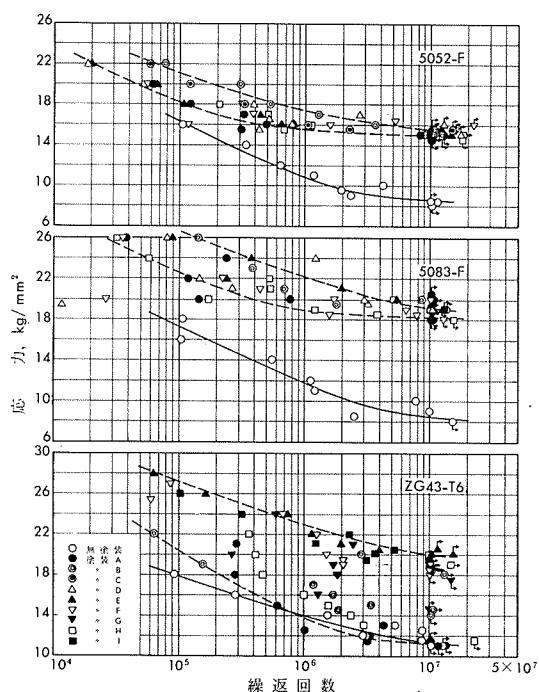
5%食塩水による1000h噴霧後の疲労試験結果を第4図に示す。

塗装を施さないと塩水噴霧により疲労強度はかなり低下し、1か年間屋外大気中放置後の値よりも低くなる。

塗装材の1000h 塩水噴霧後の疲労強度は素材の材質により異なる傾向を示す。すなわち、5052および5083合金塗装材の場合には屋外大気中放置後と同様、塗膜により腐食は完全に防止され、疲労強度の低下は認められず、しかも塗装の種類による差は小さい。いっぽう、ZG43合金塗装材では腐食の影響が現われるものがあり、塗装材全般のS-N曲線の散らばりの幅は非常に大きく、塗装の種類による塗



第3図 1か年屋外大気中放置後の疲労試験結果



第4図 1000h塩水噴霧後の疲労試験結果

装効果に著るしい差を生ずる。

塗装効果に差のみられるZG43合金塗装材の場合についてじやっかん詳しく述べるとつぎのようである。すなわち、塗装E,FおよびI材は塗装の効果が顕著であり、塗装EおよびIは下地塗装にジンクロメートを使用した共通点がある。これに対し塗装B,G材およびH材はS-N曲線における実験点のちらばりが大きく、塩水噴霧による疲労強度の低下が明らかに認められる。散らばりの大きいもののうち塗装G材は塩水噴霧により写真2に示すような「ふくれ」が表面に現われるものがあり、しかもふくれのあるものは小さな繰回事数で破断する傾向が認められ、前述の散らばりと対応している。しかしながら、塗装BおよびH材にはこのようなふくれは観察されなかった。また、塗装A材は無塗装材と同程度の疲労強度となり、塗装による防食効果は全くない。

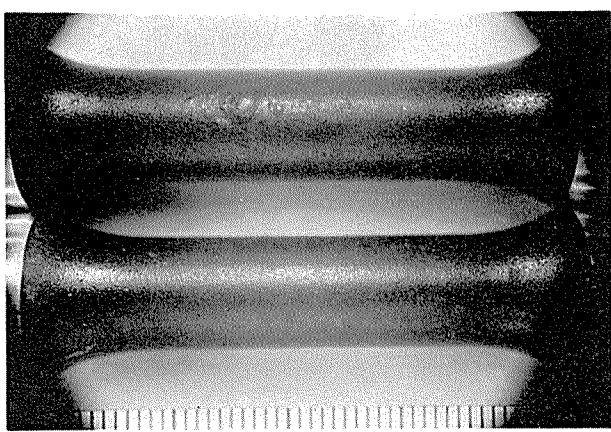
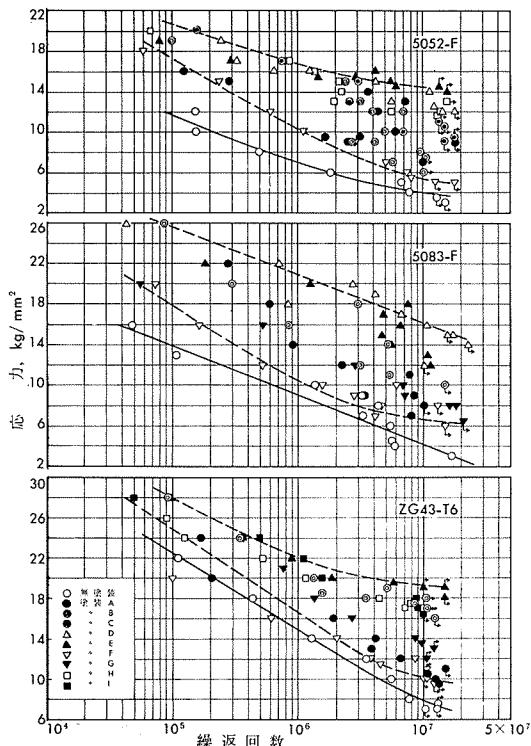


写真2 ZG43合金塗装G材の塩水噴霧後の表面状態



第5図 3%食塩水中における腐食疲労試験結果

4・3 腐食疲労強度

3%食塩水中における腐食疲労試験のS-N曲線を第5図に示す。

無塗装材の3%食塩水中における腐食疲労強度は空気中の疲労強度に比し5052合金が68%，5083合金が77%，ZG43合金が56%と著しく低下する。

塗装材の腐食疲労強度は3材質とも塗装の種類により著るしい差を生ずる。すなわち、5052および5083合金塗装材のうち塗装DおよびE材、またZG43合金では塗装B,E,HおよびI材はすぐれた塗装効果があり、素材と同程度かやや低い値を示すが、他の塗装系はかなり劣っている。これは塗膜の物理的な強度の差が影響し、繰返応力により塗膜が破壊して腐食液が浸入するため疲労強度が低下するものと考えられる。すぐれた防食効果を示したもののうち塗装B,D,EおよびHはいずれもエナメル仕上げであり、塗装EおよびIはジンクロメートプライマーを使用している点は注目すべき結果と考えられる。また、防食効果におよぼす塗膜厚さの影響は比較的小さいようである。

5083合金の塗装DおよびE材は首切れまたはつかみ部での破断が多く、これはつかみ部の塗装を疲労試験前に削除するためその部分からの腐食により破断が生じたものであり、試験方法を改善すればさらにすぐれた塗装効果を示すことが期待できる。

ZG43合金の塗装G材では写真3に示す疲労破断後の状態の例にみられるように破断部の近傍のみでなく、試験片の平行部全般にわたって塗膜が著しくおかされている。これは繰返応力による塗膜の割れに腐食液が浸入した結果

塗装

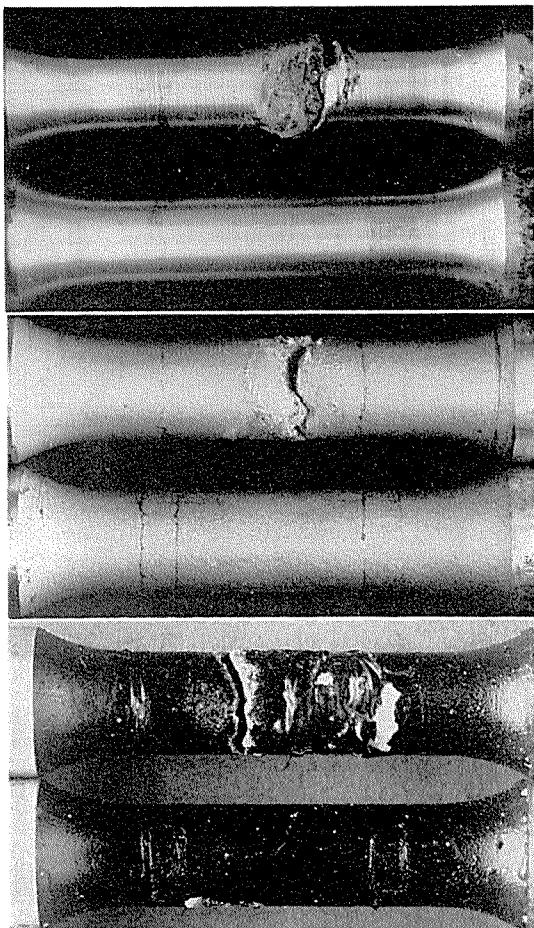


写真3 塗装材の腐食疲労試験後の表面状態

ではあるが、塩水噴霧によりふくれを生ずる場合もあることとあわせ考えると塗料の素材との密着性に関連した現象であろう。

5. むすび

アルミニウム合金の疲労強度におよぼす塗装の効果を9種の塗装について長期間腐食後の疲労試験および腐食疲労試験により検討し、得られた結果を要約するとつぎのようである。

1) 塗装後腐食環境に置かない塗装のままの状態では塗装材の疲労強度は無塗装材に較べ20%程度高い。これは塗膜が大気中の湿気による腐食を防止する結果によるものと考えられる。

2) 屋外大気中および塩水噴霧のような腐食環境下に静的に長期間さらした後の疲労強度は本実験で検討した塗料および塗装方法による差はほとんどなく、いずれも疲労強度の低下を防止する効果は著しい。

しかしながら、ZG43合金の場合には塩水噴霧の疲労強度が低下するものがあり、また塩水噴霧による塗膜のふくれや腐食疲労試験による塗膜のはがれを生ずるものがあることなどからこの合金の塗料の密着性にじやっかん問題があると考えられ、塗料の選定および塗装方法についての検討が必要である。

3) 腐食条件下において疲労試験を実施した腐食疲労度は塗装の種類により防食効果に著しい差がある。この場合、美装および防食という目的別の区分よりはむしろ仕上げの相違による差が顕著で、全般的にエナメル仕上げが効果的である。また、ジンクロメートプライマーの使用も好結果を示す例が多い。

文 献

- 1) 竹内勝治、田中英司、福井利安：本誌、10(1969), 100
- 2) たとえば、H.G. Cole and R.J.M. Payne : Metallurgia, 65(1962), 11

主として復水器エヤークリングゾーン用
アルブラックーステンレス鋼二重管について

佐 藤 史 郎
渡 辺 敏 彦

住友軽金属工業株式会社

主として復水器エヤークリングゾーン用 アルブラック-ステンレス鋼二重管について

佐藤 史郎* 渡辺 敏彦**

1. はじめに

石油精製や化学工業や石油化学工業などのプラントにおいて用いられる多管式熱交換器のなかには、管の外面側と内面側とで腐食環境が著しく異なる場合がある。これらの熱交換器管材としてはそれぞれの環境に最も適する金属材料を組合せた二重管を使用することが望ましく、従来より鋼一銅または銅合金を組合せた二重管が実用に供されてきた。

さらに近年は火力発電所においても、給水のボラタイル処理による pH の上昇と機器構造の大型化などとともに、復水器空気冷却部、いわゆる air cooling zone、におけるアルミニウム黄銅管の外面アンモニアアタックの問題が深刻化してきたので、この分野における管材として、アルブラック管の外側にステンレスの薄肉溶接管をかぶせた二重管を開発した。この二重管は、その優れた特性により復水器空気冷却部の管材としてばかりではなく頭書の各種工業分野において多くの用途が期待される。当方ではすでに一年余り前から、外径 25.4mm 長さ 18,288mm までの SUS27- アルブラックおよび SUS32- アルブラック二重管を火力発電所復水器用に製作し、発電所当局の御賛同を得て 3 発電所にてフィールドテストを実施してきた。今日までに判明しているフィールドテスト結果はいずれも満足すべきものである。

なお、すでに昭和45年6月より本格的に C 発電所復水器空気冷却部へ長さ 13,000mm の SUS27- アルブラック二重管が計 590 本装着され、今まで円滑に稼動している。

2. 二重管製造法の概略

従来、二重管の製造は抽伸法により行なわれてきた。この方法は外管と内管とをはめ合わせ、ダイスとプラグを用いて引抜き、両管を接着させるのであるが、この方法によると二重管自体に大きな残留応力を生ぜしめやすい欠点がある。この残留応力が存在したままで使用すると応力腐食割れ誘発の原因となるので、抽伸後焼鈍を行なって残留応力を除去することが行なわれている。しかし、じゅうぶんな応力除去焼鈍は内外両管の間の密着力の弛緩とともに膨脹係数の違いにより内外管の間にすき間を生ぜしめ伝熱性能の低下をきたす欠点があり、そのためには高い伝熱性能の管を得ようとすれば、応力除去は完全に行なわれ得ないのが実状であった。とくに復水器管は他の熱交換器管に比して、使用時の熱貫流率が著しく大きいため、わずかでも伝熱を阻害する因子が働けば伝熱性能の低下は、他の熱交換器における場合よりも、さらに著しくなる。したがって、

二重管の製造に際しては外管と内管がよく密着しうるように配慮するとともに、有害な大きさの残留応力が存在しないように工夫することが必要である。

今回、当社が開発した二重管の製造方法はステンレス管と黄銅管の弾性および塑性的な性質を勘案して残留応力を生ずることなく、同時に、じゅうぶんな熱貫流率が得られるように工夫したものである（現在、特許申請中）。

3. 二重管の特徴

本二重管はつぎのような特徴を有している。

- 1) 外管にステンレス鋼、内管にアルブラック管を用いているので復水器空気冷却部の管として、外面におけるアンモニア蒸気による腐食によく耐えるとともに内面における海水に対する耐食性についても著しく優れている。
- 2) 薄肉ステンレス管を用いているので軽量であり、かつ、内外両管の密着性の優れることと相まって伝熱性能が高く、復水器用の管としてじゅうぶんに目的にかなうものである。
- 3) 特殊な方法で製作してあるため、残留応力の値が低く、実用上応力腐食割れの心配はない。
- 4) 両管端のカラー取付部も二重管を製造するときと同じ原理で製造されているため密着力に優れ、脱離の心配がなく有害な残留応力を有しない。
- 5) 管板への拡管取付け加工が単一管と同様に可能である。

4. 仕 様

4.1 形 状

薄肉ステンレス-アルブラック二重管は、外管が SUS27 または SUS32 の薄肉溶接管、内管がアルブラック継目無管によって構成され、両者の界面は機械的に接着した状態となっている。

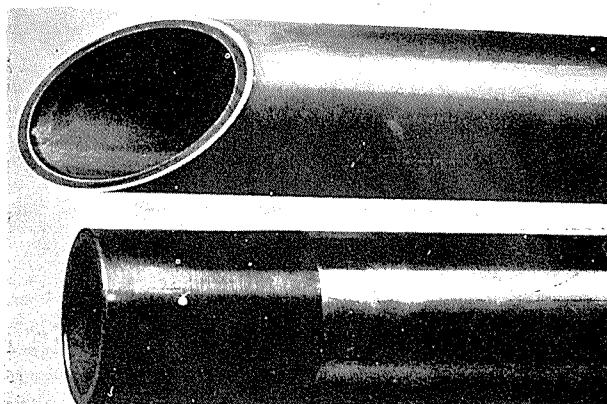
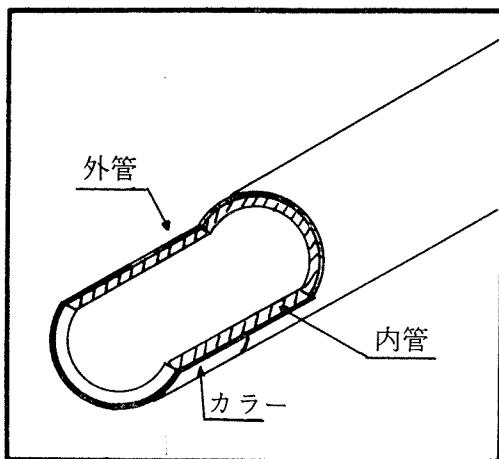


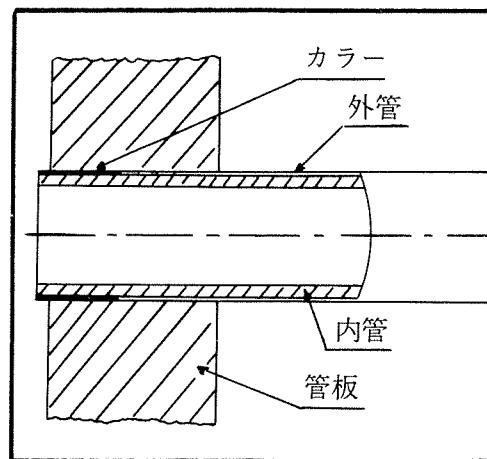
写真1 薄肉ステンレス-アルブラック二重管の外観
外管：ステンレス 25.4φ×0.5tmm
内管：アルブラック 24.4φ×1.2tmm

* 研究部主任研究員 工学博士

** 研究部



(二重管の断面)



(管板への取付部)

図1 二重管の管端部におけるカラー取付部の断面状況

管端部および中央切断部の外観を写真1に示した。なお、ステンレス(外管)とアルブラック(内管)または管板との接触部において電食が生じる可能性のある環境で使用される場合には、写真1および図1に示したごく管端部にアルブラックのカラーが付けられる。

4・2 化学成分

化学成分は第1表に示すごくであり、外管はJIS G4307 SUS 27CS および SUS 32CS の成分規格、内管はJIS H3632 BsTF 2 の成分規格に準拠している。

第1表 化学成分規格 (wt%)

内管	Cu	Zn	Al	As	Si	Pb	Fe	Sb
アルブラック (BsTF 2)	76.0 ~ 79.0	残 ~ 2.5	1.8 ~ 2.5	0.02 ~ 0.08	0.2 ~ 0.5	0.07 以下	0.06 以下	0.68 以下
外管	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
ステンレス鋼 (SUS 27 CS)	0.08 以下	1.00 以下	2.00 以下	0.040 以下	0.030 以下	8.00 ~ 11.00	18.00 ~ 20.00	—
ステンレス鋼 (SUS 32 CS)	0.08 以下	1.00 以下	2.00 以下	0.040 以下	0.030 以下	10.00 ~ 14.00	16.00 ~ 18.00	2.00 ~ 3.00

4・3 尺寸

二重管の製作可能寸法を第2表に示す。将来はさらに広

第2表 二重管の製作可能寸法

		製作可能寸法					
二重管外径		19~30mm					
二重管内厚		1.3~2.0mm					
外管内厚		0.3, 0.4, 0.5 mm					
長さ		5,000~20,000mm					
カラー部長さ		15~100mm					

第3表 二重管の寸法許容差の一例

	外径		長さ, mm		厚さ, mm				
	管端部	管端部以外	全長	管端部以外 カラーカラーワークス外の外管	二重管	外管	内管	カラー	
呼称	25.4	25.4	13,018	21	12,962	1.7	0.5	1.2	0.5
公差	+0 -1.5%	+0 -2.5%	+10 0	±1	±5	±0.17	±0.05	±0.15	±0.05
呼称	25.0	25.0	13,018	21	12,962	1.5	0.5	1.0	0.5
公差	+0 -1.5%	+0 -2.5%	+10 0	±1	±5	±0.15	±0.05	±0.12	±0.05

範囲のものを製作する予定である。また第3表には、二重管各部の寸法許容差の一例を示す。

5. 諸性質

5・1 機械的性質

5・1・1 引張試験およびかたさ試験

試験の結果の一例を第4表に示す。

第4表 引張およびかたさ試験の結果

項目	引張強さ, kg/mm ²	伸び, %	内管内面かたさ, ロックウェルF	外管断面かたさ, マイクロビッカース 100g
供試材	A	48.0	59	86.5
	B	48.8	60	85.4
	C	48.5	55	84.7
SUS 27-アルブ	A	46.7	61	87.6
	B	47.7	56	87.2

5・1・2 押抜け試験

JIS H3632に準じ、頂角60度の円錐形の矢を用いて試験片(ステンレス-アルブラック二重管部)の一端を外径の1.25倍に押抜けたが、いずれにもキズその他の欠陥は生じなかった。試験後の外観を写真2に示す。

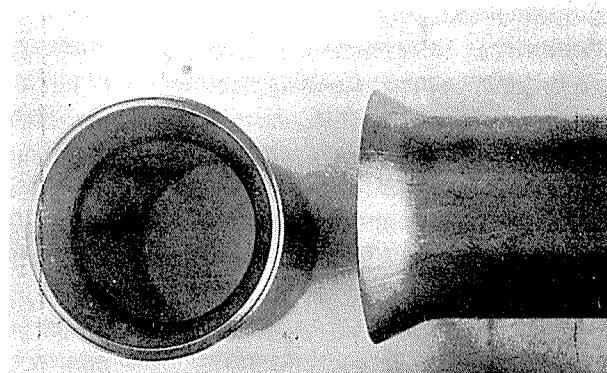


写真2 押抜け試験外観

5・1・3 偏平試験

長さ約80mmの試験片をJIS H3632に準じて外径の70%になるまで押しつぶしたが、管壁にきず、割れその他の欠陥は生ずることなく、内外管の間のはく離も生じなかつ

た。

さらに各 1 個の試験片を用いて外径の 30% になるまで押しつぶした結果、いずれも外径の約 40~50% 程度まで押しつぶしたあたりから内外管の間にはく離（長軸側）が生じ始めたが、管壁に割れその他の欠陥は生じなかった。

試験後の外観を写真 3 に示す。



写真3 偏平試験外観

5・1・4 内応力

各供試管から長さ 100mm の試料を 2 個ずつ採り、切開法によって内応力を測定した結果、第 5 表の測定値を得た。

第5表 内応力測定結果

供試材	円周方向の内応力, kg/mm ²		長手方向の内応力, kg/mm ²	
	外管(SUS)	内管(アル ブラック)	外管(SUS)	内管(アル ブラック)
SUS 27 - アル ブラック二重管	A + 1.4	+ 0.2 - 1.3	0.0 0.0	0.0 0.0
	B + 2.3	+ 1.8 + 1.0	+ 2.7 + 2.0	0.0 + 1.1
	C + 2.0	+ 0.8 + 1.6	+ 2.2 + 1.9	0.0 + 0.5
SUS 32 - アル ブラック二重管	A + 2.2	+ 2.2 - 2.4	0.0 + 1.9	0.0 0.0
	B + 0.5	+ 0.2 + 1.8	+ 3.1 + 2.2	0.0 0.0

注) + は外面側が引張応力、- は内面側が引張応力であることを示す。

実用上の応力腐食割れの観点からはほとんど無視し得る程度の内応力と考えられる。

5・2 内外管の接着状況

二重管の断面を研磨して顕微鏡で観察した結果、写真 4 に示すごとく、ほとんど隙間のない良好な接着状態にあつた。

5・3 伝熱性能

有効長さ 1,000mm の熱貫流率測定装置を用い、管外 100

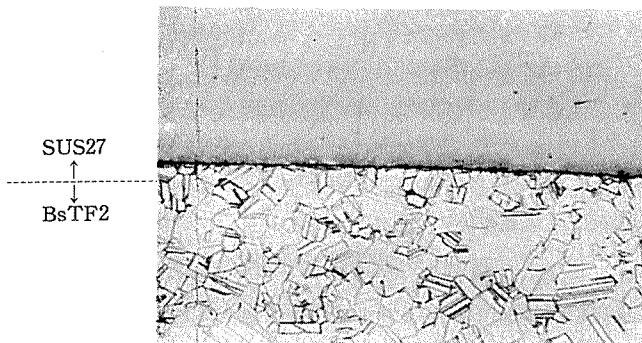


写真4 SUS27-アルブラック二重管の内外境界部断面顕微鏡写真 (×100)

°C 水蒸気、管内 2.0m/sec 水道水の試験条件にて熱貫流率を測定し、その値から発電所復水器の設計基準条件における熱貫流率を換算によって求め、同時に外管と内管との間隙部の熱伝達係数をも算出してみた。なおここでいう発電所復水器の設計基準条件とは外径 25.4mm、肉厚 1.245 mm のアルブラック新管の熱貫流率が 3,110kcal/m²h°C となる値に相当する。結果を第 6 表に示す。

第6表 二重管の伝熱性能 (復水器設計基準条件の場合)

供試材		熱貫流率, kcal/m ² h°C	標準管に対する熱 貫流率の比率, %	外管と内管との 間隙部の熱伝導 係数, kcal/m ² h°C
SUS 27 - アル ブラック二重管	A	2,600	83.6	36,643
	B	2,680	86.2	63,251
	C	2,620	84.3	41,068
SUS 32 - アル ブラック二重管	A	2,660	85.6	53,735
	B	2,630	81.5	43,668
標準管 *		3,110	100	-

* 標準管 = 25φ × 1.245tmm のアルブラック管

上表のごとく、復水器の管材として最も一般的に用いられているサイズ (25.4φ × 1.245tmm) のアルブラック単管に比して、約 80% 程度の熱貫流率が得られている。

5・4 応力腐食割れ試験

図 2 に示す要領により沸点温度の MgCl₂ 溶液および室温のアンモニア水飽和蒸気による応力腐食割れ試験をおこなった結果、第 7 表に示すごとく、いずれにも割れは発生しなかった。試験後の外観例を写真 5 に示す。

第7表 応力腐食割れ試験の結果

供試材	環境 温度、時間		42%MgCl ₂ 溶液	35%MgCl ₂ 溶液	アンモニア雰囲気
	142°C	116h	135°C	260h	室温 24h
SUS 27 - アル ブラック二重管	A	内外面とも 割れなし	内外面とも 割れなし	内外面とも 割れなし	
	B	✓	✓	✓	
	C	✓	✓	✓	
SUS 32 - アル ブラック二重管	A	✓	✓	✓	
	B	✓	✓	✓	

備考) アンモニア試験片は試験終了後管を半裁、偏平して内管を調査する。

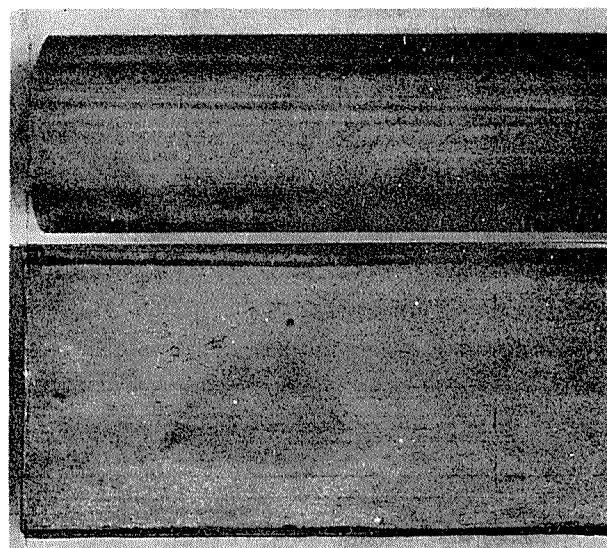


写真5 応力腐食試験後の内外面状況

上：42% MgCl₂ 沸騰溶液 116h 試験後の外表面
下：濃アンモニア蒸気 24h 試験後の内表面

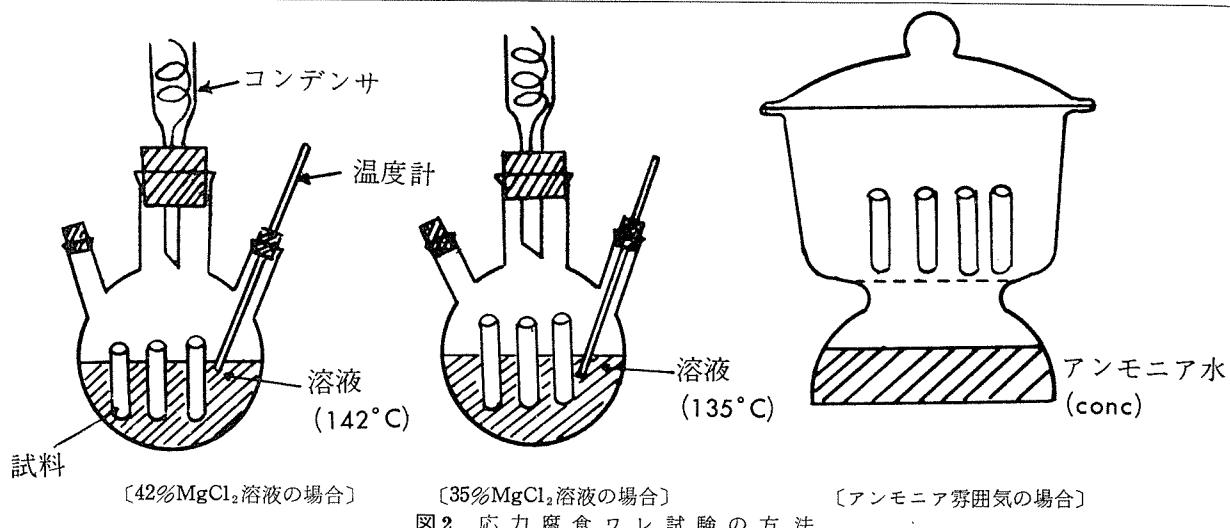


図2 応力腐食ワレ試験の方法

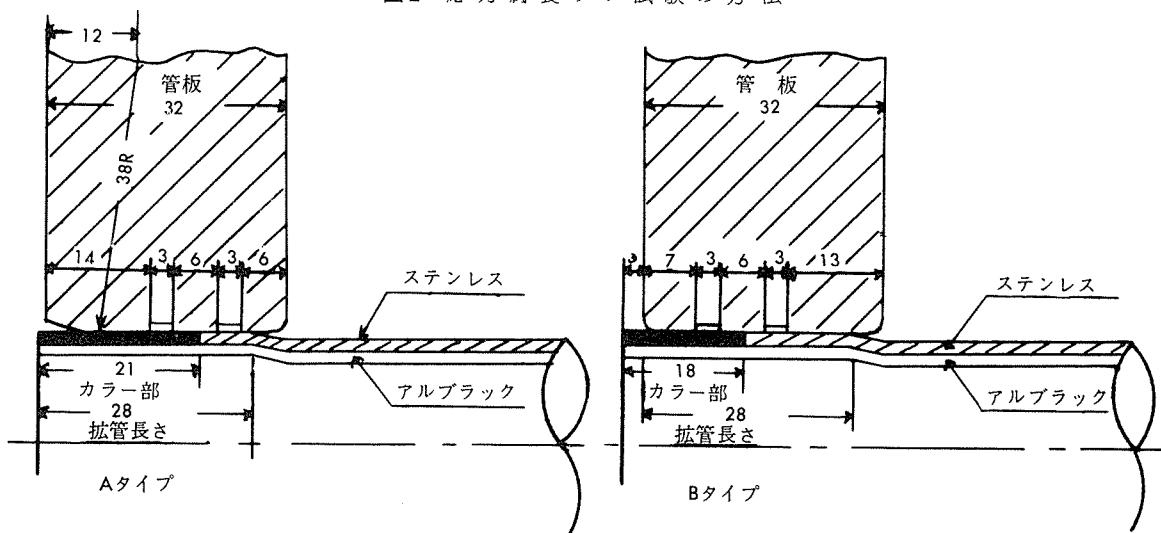


図3 拡管試験における管板孔と拡管部の寸法(mm)

第8表 SUS 27 - アルブラック二重管の拡管試験の結果

管板孔	拡管電流Amp	試料	管板孔径	管外面と管板孔のすきま		拡管率, %	引抜力, max.100kg/cm ² (漏洩水圧kg/cm ²)	水圧テスト, max.100kg/cm ² (漏洩水圧kg/cm ²)
				SUS	カラーベー			
A 入 口 (側)	3.0	A-2	25.54	0.38	0.42	2.15	4.32	480 ×(90)
		A-3	25.53	0.36	0.44	4.52	3.38	475 ×(50)
		A-4	25.53	0.34	0.34	2.45	3.42	505 ×(80)
	3.5	A-5	25.53	0.35	0.41	4.32	6.17	800 ○
		A-6	25.52	0.33	0.44	7.18	5.24	810 ○
		A-7	45.53	0.36	0.44	7.97	5.86	740 ○
	4.0	A-8	25.54	0.33	0.34	9.93	9.25	1100 ○
		A-9	25.51	0.33	0.36	10.77	9.50	1095 ○
		A-10	25.53	0.35	0.40	9.63	8.07	1020 ○
B 出 口 (側)	3.0	B-2	25.53	0.36	0.38	3.31	0.92	550 ○
		B-3	25.53	0.37	0.40	3.61	1.23	575 ○
		B-4	25.53	0.37	0.43	3.31	2.13	550 ○
	3.5	B-5	25.52	0.31	0.36	4.51	2.17	750 ○
		B-6	25.52	0.32	0.41	3.06	3.98	740 ○
		B-7	25.52	0.35	0.45	3.62	3.06	780 ○
	4.0	B-8	25.52	0.33	0.35	5.82	5.24	940 ○
		B-9	25.52	0.30	0.37	4.91	4.62	935 ○
		B-10	25.52	0.34	0.38	4.93	4.93	960 ○

* 図3参照

5.5 管板への拡管取付け

管板への取付けは、通常の拡管方式によって可能である。図3に示すごとく2種類の管板孔を用いておこなった拡管試験の結果を第8表に示す。本試験において拡管機はTR-302Hを用い、エキスパンダはCBNNo.129を用いた。図3におけるAタイプは冷却水入口側のベルマウス部に相当するものであり、Bタイプは出口側に相当する。

なお、拡管率は次式により求めた。

$$\text{拡管率} = \left[\frac{(d_2 - (d_0 + c))}{2t_0} \right] \times 100$$

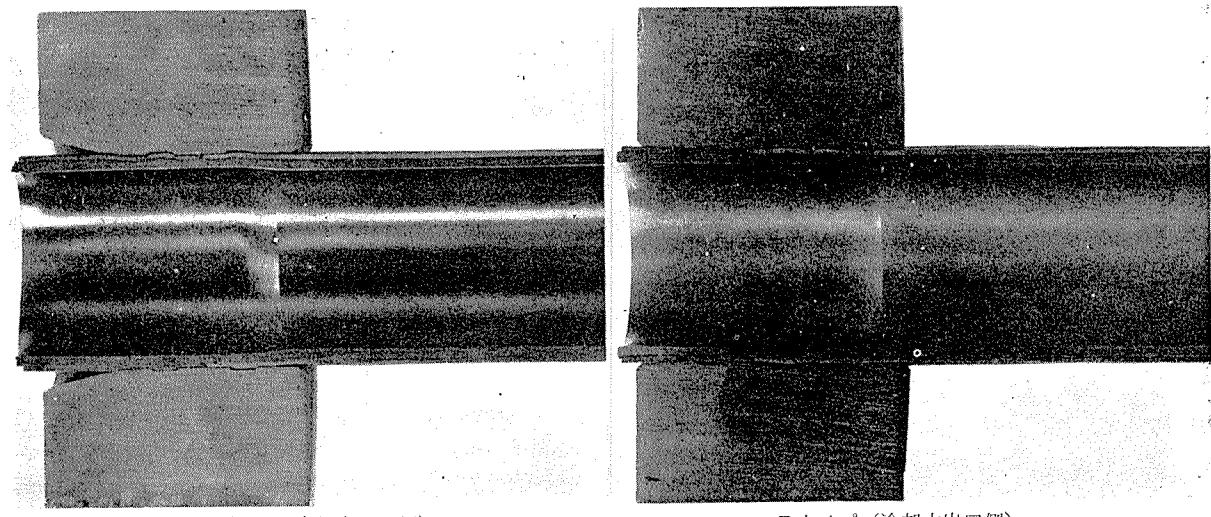
d_0 : 拡管前の管内径 c : 管と管孔のすきま

d_2 : 拡管後の管内径 t_0 : 拡管前の肉厚

拡管電流の増大とともに拡管率が増大し、それにつれて引抜力が増大している。本実験例においては拡管電流指示3.5A以上にて100kg/cm²までの水圧試験における漏洩は生じていなく、実用上支障ないことがわかる。拡管部の断面を写真6に示す。

6. 実地腐食試験の結果

昭和44年10月から3つの発電所復水器空気冷却部において実地腐食試験が行なわれており、このほど1年経過した時点で、そのうち2つの発電所の一部の管を抜取り外面腐



Aタイプ（冷却水入口側）

写真6 拡管後の断面状況（第6表の試験）

Bタイプ（冷却水出口側）

第9表 SUS-BsTF 2 二重管の実地腐食試験における抜取り調査管の明細

発電所	出力 M. W.	給水の pH	材質	寸法	テスト期間	調査本数/ 取付本数
H	250	9.3~9.5	SUS27-BsTF2	25.4φ × 1.7t × 16,320l mm	昭和44年 10月~ 45年10月	4/10 4/10
			SUS32-BsTF2			
Y	350	9.2~9.4	SUS27-BsTF2	25.4φ × 1.7t × 18,288l mm	昭和44年 11月~ 45年5月	1/10 1/10
			SUS32-BsTF2			

食を主体とした調査を行なったので、その結果を報告する。

6・1 調査管

調査に供した二重管の明細を第9表に示す。

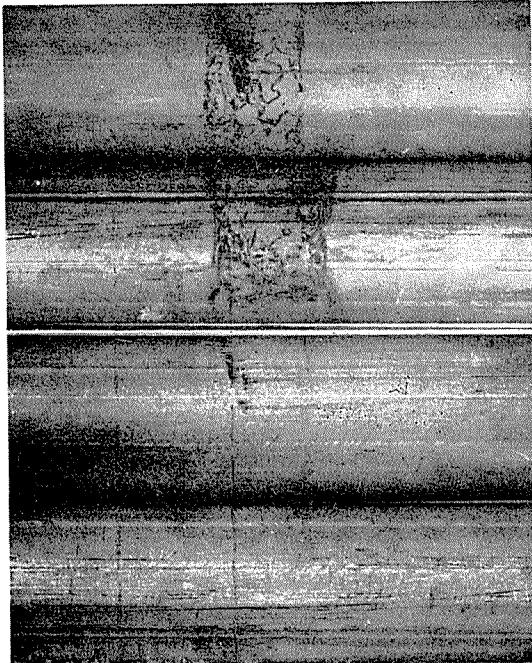


写真7 SUS-BsTF2, 二重管の1年間にわたる実地試験後の外面状況（実寸大, 隔板部）

- (a) SUS27-BsTF2 酸洗前
- (b) SUS27-BsTF2 酸洗後
- (c) SUS27-BsTF2 酸洗後
- (d) SUS27-BsTF2 酸洗後

(a)



(b)



(c)



写真8 隔板接触部の断面状況

- (a) SUS27-BsTF2, $\times 10$
- (b) SUS32-BsTF2, $\times 10$
- (c) SUS27, $\times 100$

6・3 機械的性質

二重管の引張試験、かたさ試験および内応力の値を求めたところ各管とも実地腐食試験前に比較しほんど差異がみられない。

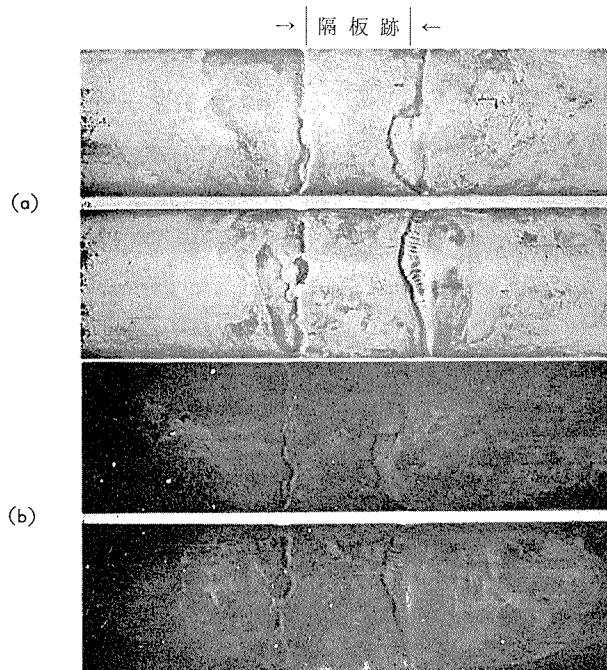


写真9 復水器空気冷却部に位置していたアルブラック管の外面状況。(実寸大、隔板部)

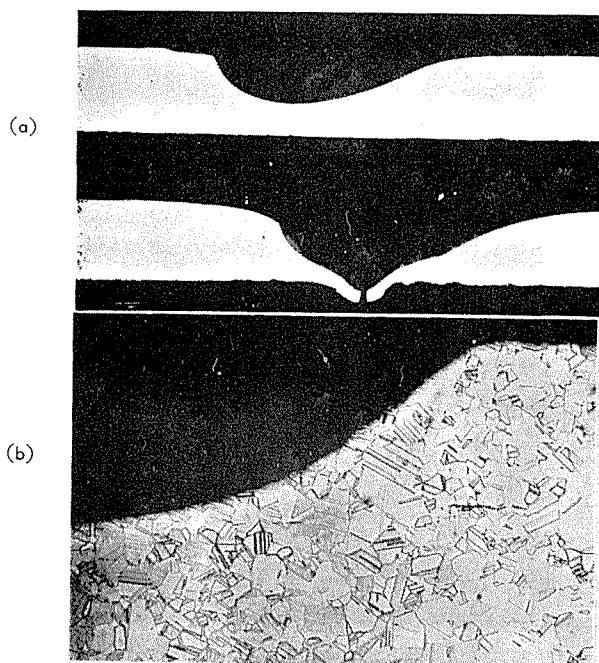


写真10 アルブラック管隔板接触部の断面状況

第10表 SUS-BsTF 2 二重管の実地腐食試験における抜取管の熱貫流率測定結果

発電所	供試材	熱貫流率 kcal/m ² ·h·°C	標準管に対する比率 %
H	SUS 27-BsTF 2	2,510	81.0
	SUS 32-BsTF 2	2,497	80.2
Y	SUS 27-BsTF 2	2,530	81.3
	SUS 32-BsTF 2	2,480	79.6
標準管 : BsTF 2, 25.4φ × 1.245t		3,110	100

7. むすび

火力発電所復水器空気冷却部におけるアルブラック管の外面アンモニアアタックに対処して、薄肉ステンレス(外管 SUS 27 および SUS 32)とアルブラック(内管)よりなる二重管を開発した。これについて諸調査を行なった結果を上に記した。その結果を要約すればつぎのようである。

(1) 本二重管は従来の抽伸法で得た二重管に比べ、残留応力値がきわめて小さく、応力腐食割れ試験においても内外管いずれも割れを生じないので、腐食環境下においてさえも応力除去焼鈍を行なわない状態で使用することができる。

(2) 薄肉ステンレス管を外管に用いているため、熱貫流率は未使用状態のアルブラック単管の80%以上の比較的高い値が得られる。

(3) 二重管の管板取付けは、通常の単管と同様の拡管方式を採用することで可能である。

(4) 二重管の外面は SUS 27 および SUS 32 ともに火力発電所復水器空気冷却部での1年間にわたる実地試験からいずれも全く腐食を受けないことが確認された。したがって実用上は安価な SUS 27 を用いた二重管で支障ないものと考えられる。

以上のように、このたび当社は本二重管の製作に際し、特殊な製造方法を採用することにより、内外両管の密着性を改善し、したがって伝熱性能を向上させ、かつ、残留応力値を実用上応力腐食割れの恐れのない大きさにまで低下させることに成功した。そのため、本二重管は伝熱性能ならびに耐食性能上の要求の厳しい火力発電プラントの復水器管としてじゅうぶん実用性のあるものと考えられる。

また、復水器以外の用途においても、従来の二重管のコストよりも低廉であるので好適な材料として今後広く使用されるものと考えられる。

6・4 熱貫流率

第10表に熱貫流率の測定値の1例を示した。各管とも未使用時に比し大きな低下はみられない。