

純アルミニウムの鋳造組織の微細化におよぼす
TiB₂ および TiAl₃ 粒子の影響

馬 場 義 雄
浜 田 淳 司

住友軽金属工業株式会社

論 文

純アルミニウムの鋳造組織の微細化におよぼす TiB₂ および TiAl₃ 粒子の影響*

馬場 義雄**・浜田 淳司***

Effects of TiB₂ and TiAl₃ Particles on Refinement of Cast Structure of Pure Aluminum

by Yoshio Baba and Junji Hamada

Effects of TiB₂ and TiAl₃ particles, smaller than 15 μ and 600 μ , respectively, on grain refining of cast structure of 99.75% and 99.99% aluminum were studied. The results obtained are as follows:

1) Grain size of cast aluminum decreased when 0.01 to 0.10% TiB₂ was added. This effect became more pronounced as the particle size decreased. Further, it was found that the refinement effect due to TiB₂ was more effective when the temperature of molten aluminum was raised to 900°C and 0.006% Ti was added in advance.

2) Similarly, grain refining effect due to TiAl₃ became more pronounced as the content of TiAl₃ increased from 0.07% to 0.54% and the particle diameter decreased. This effect was further noted when the holding time and the temperature of the molten metal containing TiAl₃ particles increased.

3) When 0.05% TiB₂ and 0.016% TiAl₃ were added together to the molten metals, the refinement effect was very pronounced if the particle sizes of TiB₂ and of TiAl₃ were less than 2 μ and 100 μ , respectively. This observation was consistent with the refinement effect of the Al-5% Ti-1% B master alloy on the cast structure of pure aluminum.

1. 緒 言

アルミニウムおよびアルミニウム合金の鋳造組織の微細化は、鋳造割れ防止あるいは陽極酸化処理後の筋模様の改善などのために必要であり、その微細化剤としては Al-Ti 中間合金、Al-Ti-B 中間合金および Ti と B を含むフラックスなどが用いられている¹⁾。これら微細化剤の添加方法あるいは添加量と鋳造組織の微細化効果との関係ならびにその微細化機構について数多くの報告がみられるが^{2)~6)}、中間合金そのものの特性と微細化効果の関係をしらべた報告は数少ない。Sevier ら⁷⁾が、同じ組成の中間合金でもその微細化効果が顕著なものとそうでないものとがあることに疑問をもち、Al-Ti-B 中間合金の顕微鏡組織をしらべた

結果、中間合金内に存在する酸化物の量とか TiB₂ 粒子のサイズと分布が微細化効果に影響を与えることを明らかにしたが、定量的な検討は十分でない。

本研究は、Al-Ti-B 中間合金の特性のうち、とくに金属間化合物としての TiB₂ および TiAl₃ 粒子のサイズおよび添加量と純アルミニウムの鋳造組織の微細化の関係を鋳造条件との関連においてくわしく調べることを目的としたものである。

2. 試料および実験方法

本実験に用いたアルミニウム地金は 99.99% Al および 99.75% Al で、それぞれの化学成分を Table 1 に示す。微細化剤としての中間合金は 3 種類の Al-5% Ti-1% B と Al-2.8% Ti で、それぞれの化学成分を Table 2 に示す。一方、微細化剤としての金属間化合物粒子は TiAl₃ と TiB₂ で、それぞれの化学成分を Table 3 に示す。TiAl₃ 粒子は、スponジチタンおよび 99.99% Al を高周波溶解にて 1450°C で溶製後粉碎し、フルイにて 53 μ 以下、74~105 μ ,

*軽金属、24(1974), 71に発表

**研究部 工学博士

***技術部 (当時研究部)

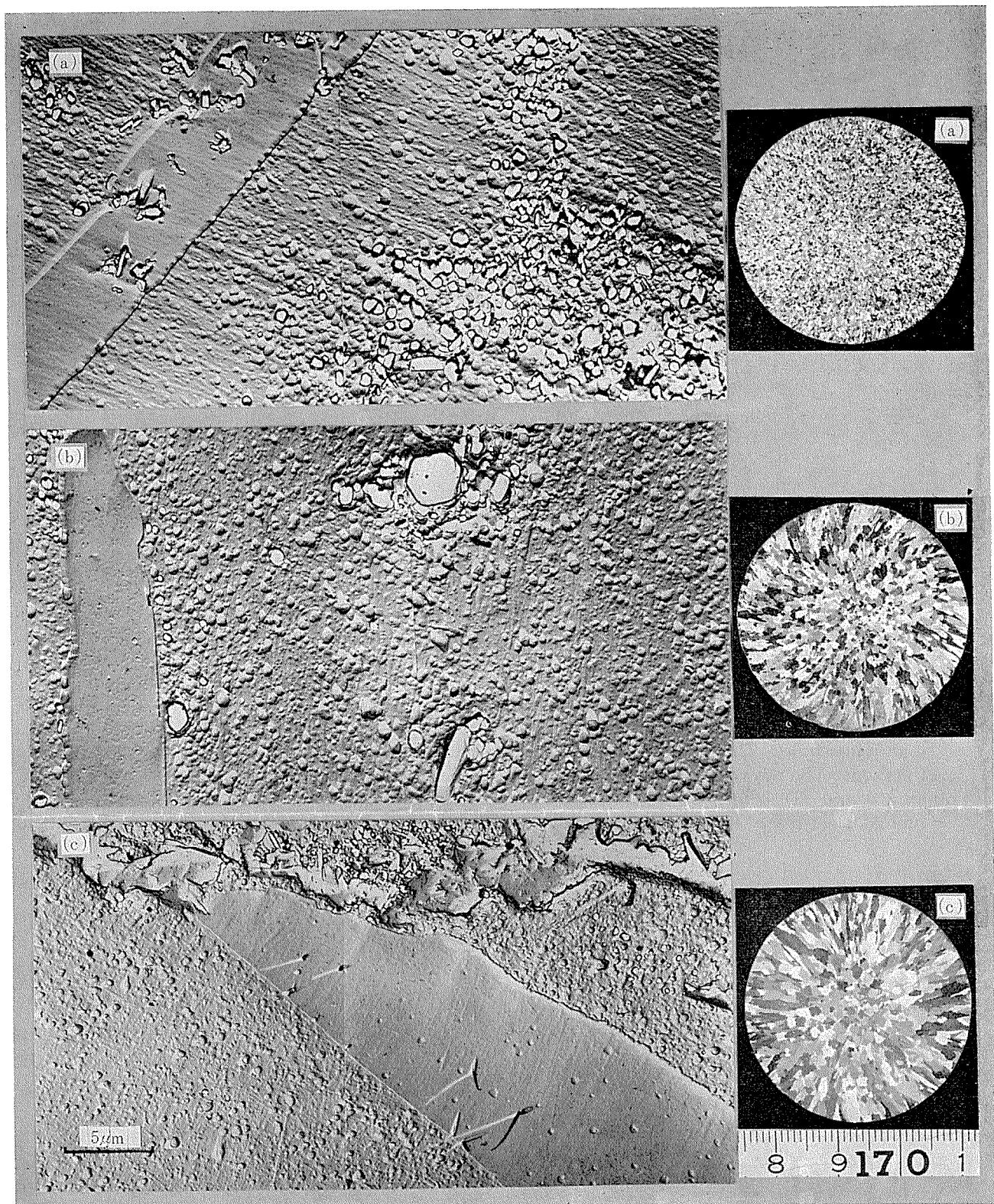


Fig. 1 Replica electron micrographs of A1-5%Ti-1%B alloys (a), (b), (c) and cast structures of 99.75% Al grain-refined by the master alloys.

Table 1 Chemical compositions (wt%) of pure aluminums

	Al	Cu	Fe	Si	Ti	B
99.75% Al	R.	0.002	0.15	0.06	0.0028	0.0004
99.99% Al	R.	0.005	0.001	0.002	0.0003	0.0001

Table 2 Chemical compositions (wt%) of master alloys

	Al	Cu	Fe	Si	Ti	B
Al-5%Ti-1%B(a)	R.	0.003	0.30	0.10	5.13	1.03
Al-5%Ti-1%B(b)	R.	0.004	0.35	0.25	5.15	1.01
Al-5%Ti-1%B(C)	R.	0.005	0.30	0.20	5.16	1.02
Al-2.8%Ti	R.	0.02	0.19	0.09	2.83	—

Table 3 Chemical compositions (wt%) of intermetallic compounds

	Al	Cu	Fe	Si	Ti	B
TiAl ₃	R.	0.006	0.08	0.42	36.61	—
TiB ₂	—	0.003	0.03	0.05	68.58	31.03

105~297μ および 420~600μ の各サイズに分離したもので、 TiB₂ 粒子は、市販のものを超音波振動を利用してフィルターで 2μ 以下、 2~5μ, 5~10μ および 10~15μ の各サイズに分離したものである。

実験方法はつぎのとおりである。99.99% Al あるいは 99.75% Al 地金 100gr をアルミナ製磁製ルツボで溶解し、鋳造温度より 20°C 高い温度でフラックスとして 12gr のチオライト(5NaF3AlF₃)⁸⁾を添加し、通常 730°C 場合により 900°C の鋳造温度で各種サイズの TiAl₃, TiB₂ 粒子あるいは中間合金などを添加後一定時間の攪拌あるいは保温のち、内容積 36φ×35hmm の鉄製鋳型に鋳造した。鋳塊の底から 17.5mm のところを切断し、横断面の肉眼組織から求積法で結晶粒度を測定するとともに、必要に応じてシグマテスタを用いて粒度測定面の電気伝導度を測定した。Al (5%Ti-1% B) 中間合金の組織観察はダイヤモンドペーストで研磨後電子顕微鏡レプリカ法で行なった。

3. 実験結果

3.1 Al-Ti-B 中間合金の組織と結晶粒微細化効果の関係

Table 2 に示した (a)(b)(c) 3 種類の Al-5%Ti-1% B 中間合金を 99.75% Al に 0.1% 添加し、730°C で 3 分間攪拌後鋳造してその結晶粒微細化効果をしらべた結果を Fig. 1 に示す。同時に示した電子顕微鏡組織からも明らかなるとく、中間合金は α-Al, 棒状の TiAl₃ および粒状の TiB₂ からなりたっている⁹⁾。中間合金(a)と中間合金(b)(c)の間に存在する最も顕著な差異は TiB₂ 粒子サイズと分布状態である。すなわち(a)の TiB₂ 粒子は平均サイズ 2μ 以下で (b)(c) の 2~5μ 以上にくらべて微細であるとともによく分散されてい

る。TiAl₃ 粒子のサイズは平均長さ約 100~200μ で (a)(b)(c) 間で大きな差は認められない。これらの中間合金が 0.1% 添加された鋳塊の肉眼組織を観察すると、(a)の方が (b) より (c) よりも鋳造組織の微細化効果が大きいことがわかる。化学成分に大きな差異が認められないことから判断すると、 TiB₂ 粒子サイズの大小が鋳塊の結晶粒度に影響を与える、 TiB₂ 粒子サイズの小さなものほど微細化効果が大きいと考えられる。

3.2 TiB₂ 粒子添加と結晶粒微細化の関係

Al-Ti-B 中間合金内の TiB₂ 粒子サイズが鋳造組織の微細化に影響をおよぼすことが明らかにされたが、ここでは TiB₂ 粒子そのものの添加による微細化効果を検討することとした。Fig. 2 に 0.006% Ti を添加した 99.75% Al の鋳造組織の微細化におよぼす TiB₂ 粒子添加量と粒子サイズの影響を示す。これによると、 TiB₂ 粒子サイズが小さく、しかも添加量が多いほど鋳造組織の微細化効果が大きい。この結果は、99.75% に Al-5%Ti-1% B 中間合金を 0.1% 添加 (0.005% Ti 添加に相当) した際、 TiB₂ 粒子サイズの小さなものほど微細化効果が大きかったことと同様である。つぎに TiB₂ 粒子単独の影響をしらべるために、全然 Ti を添加しない 99.75% Al および 99.99% Al に各種サイズの TiB₂ 粒子を 0.01%, 0.05% および 0.10% 添加し、それぞれの鋳造組織をしらべると同時に電気伝導度を測定した結果を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。99.75% Al における TiB₂ 粒子添加の影響は傾向としては 0.006% Ti

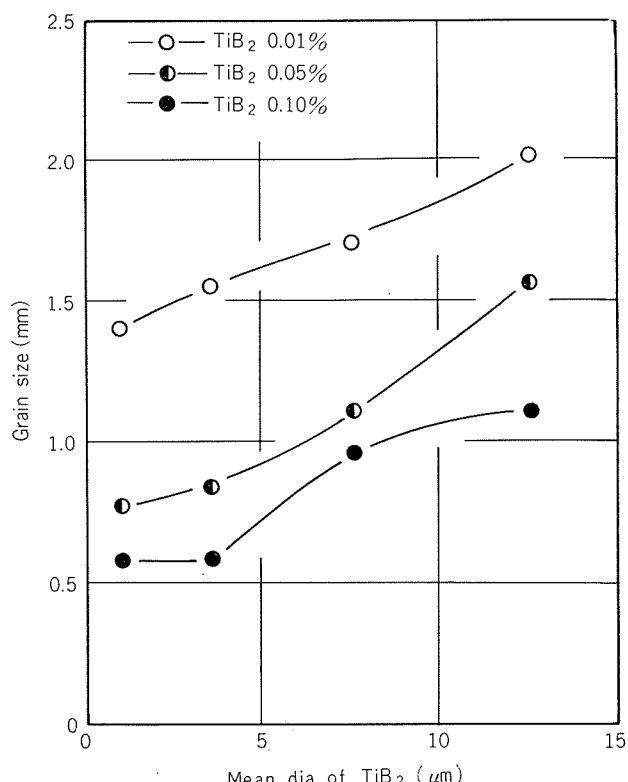


Fig. 2 Effects of TiB₂ addition and the particle size on the grain refining of cast structure of 99.75% Al containing 0.006% Ti.

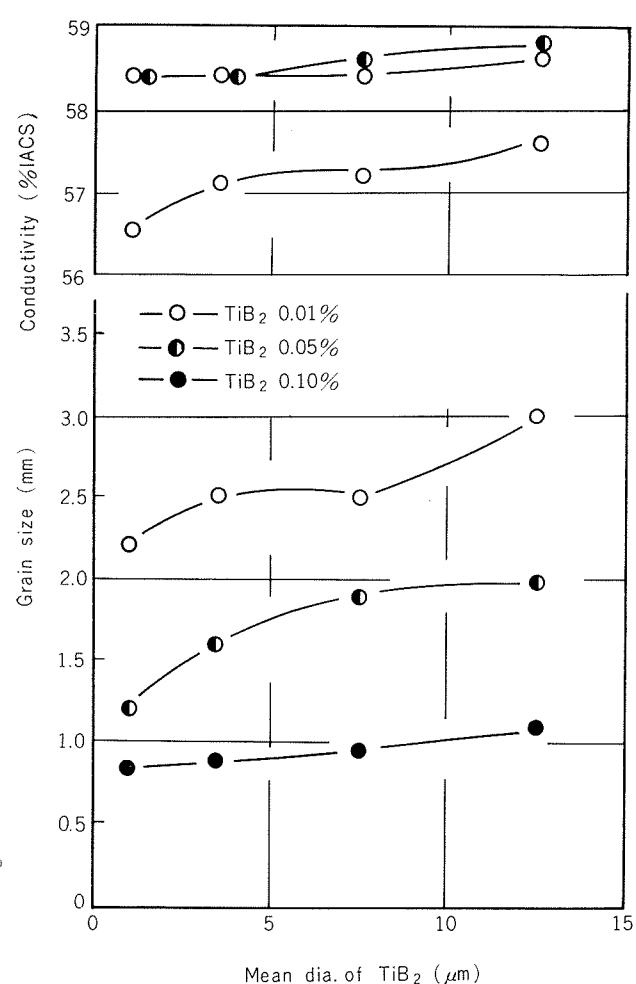


Fig. 3 Effects of TiB₂ addition and the particle size on the grain refining of cast structure and the electrical conductivity of 99.75% Al.

添加の場合に似ている。すなわち、TiB₂ 添加量が多く、しかも粒子サイズが小さいほど铸造組織の微細化効果が大きい。しかしながら、全般的にいって、0.006% Ti 添加の地金を使用して TiB₂ 粒子を添加したものよりも結晶粒度が大きい。99.99% Al に対する TiB₂ 粒子添加の影響は 99.75% Al の場合にくらべてサイズの影響が少ないようである。とくに 0.10% TiB₂ を添加したものは結晶粒径が 1mm 前後にまで微細化しているが粒子サイズの影響がほとんど認められない。なお、99.75% Al および 99.99% Al ともに 0.10% TiB₂ を添加することにより電気伝導度がかなり低下している。

Fig. 5 は、いろいろ添加条件をかえて 0.10% TiB₂ 粒子を添加した 99.99% Al の铸造組織と電気伝導度をしらべた結果である。TiB₂ 粒子添加後の保持時間が結晶粒度におよぼす影響はほとんど認められないが、保持温度の影響は顕著である。すなわち、TiB₂ 粒子を 900°C の溶湯に添加し、その温度で 3 min あるいは 30 min 保持後铸造したものの結晶粒径は 0.5 mm 前後で、730°C 铸造の結晶粒径の半分ぐらいである。電気伝導度も 900°C 铸造のものが低くなっている。

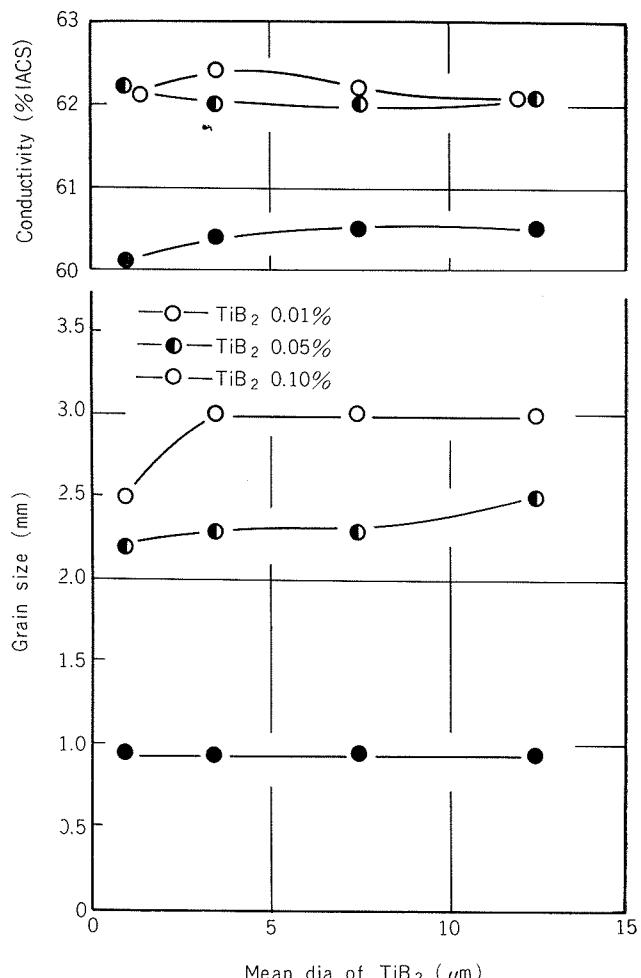


Fig. 4 Effects of TiB₂ addition and the particle size on the grain refining of cast structure and the electrical conductivity of 99.99% Al.

3.3 TiAl₃ 粒子添加と結晶粒微細化の関係

さきに Al-Ti-B 中間合金の組織と結晶粒微細化効果の関係をしらべた際、2μ を境として TiB₂ 粒子サイズの影響は顕著であるが、平均長さ約 100~200μ では TiAl₃ 粒子サイズの影響はほとんど認められなかった。ここでは TiAl₃ 粒子単独の影響をしらべるために、99.75% Al および 99.99% Al に各種サイズの TiAl₃ 粒子を 0.07%, 0.135%, 0.27% および 0.54% 添加し、それぞれの铸造組織をしらべると同時に電気伝導度を測定した。その結果を Fig. 6 および Fig. 7 に示す。いずれの結晶粒度も TiAl₃ 粒子のサイズが小さくしかも添加量の多いほど小さくなるが、全般に、99.75% Al の方が結晶粒度が小さい。電気伝導度は両者ともに TiAl₃ 粒子の添加量が多くなるにつれ低下している。

Fig. 8 は、いろいろ添加条件をかえて 0.135% TiAl₃ 粒子を添加した 99.99% Al の铸造組織と電気伝導度をしらべた結果である。通常の条件、すなわち 730°C で 3 min 保持のものにくらべ、保持時間を長くしたり、保持温度を高くすることによりかなり結晶粒が微細化されるが、粒子サイズの影響はなくなるようである。電気伝導度も保持温度を高く、保持時間を長くすることにより低下する。

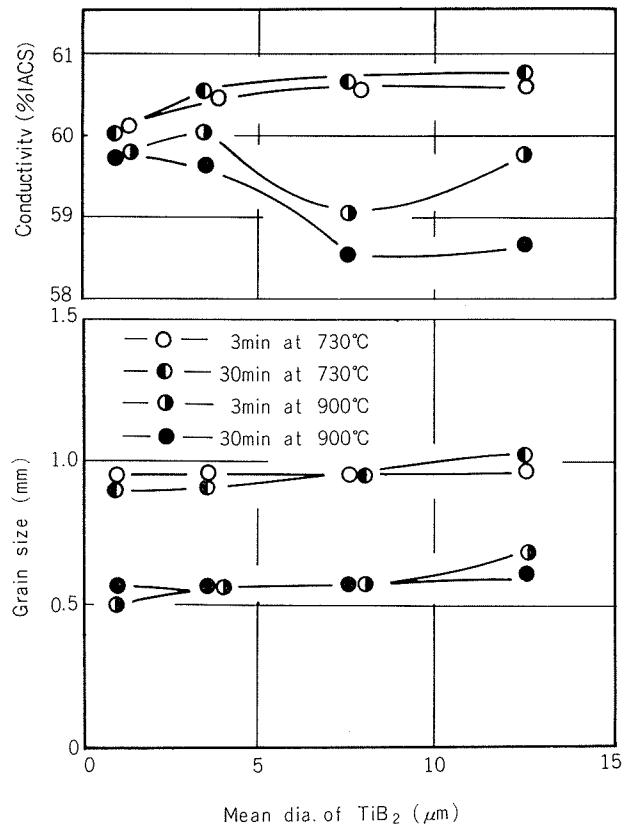


Fig. 5 Effects of additional condition and particle size of 0.10% TiB₂, on the grain refining of cast structure and the electrical conductivity of 99.99% Al.

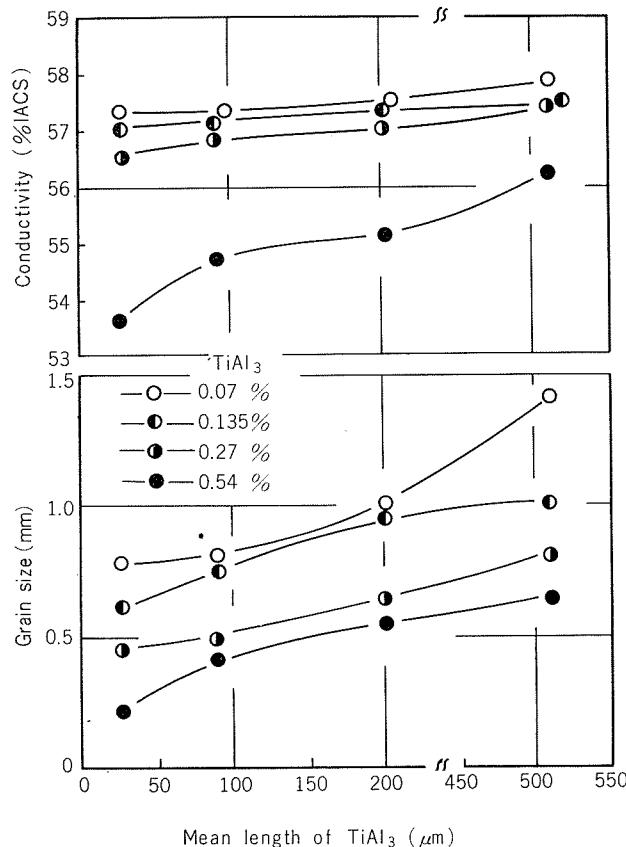


Fig. 6 Effects of TiAl₃ addition and the particle size on the grain refining of cast structure and the electrical conductivity of 99.75% Al.

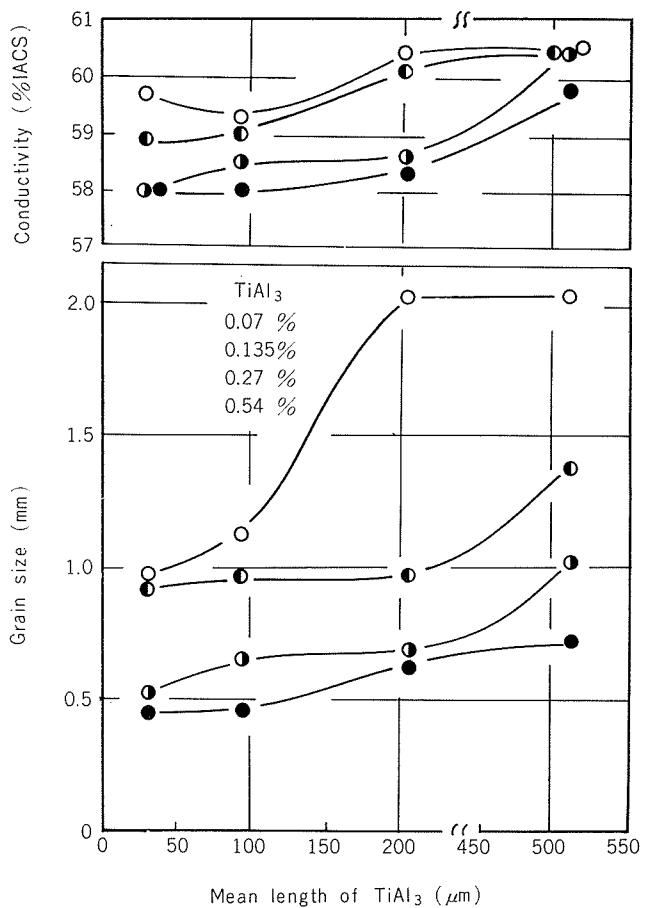


Fig. 7 Effects of TiAl₃ addition and the particle size on the grain refining of cast structure and the electrical conductivity of 99.99% Al.

3.4 TiB₂ と TiAl₃ 粒子同時添加と結晶粒微細化の関係

Al-Ti-B 中間合金には TiB₂ と TiAl₃ の両化合物が含まれているところから、ここでは両粒子同時添加と結晶粒微細化の関係をしらべることとした。Fig.9 は 99.75% Al に 0.05% TiB₂ と 0.016% TiAl₃ を同時に添加して、その鋳塊組織における粒子サイズの影響をしらべた結果である。添加方法は、まず 730°C の溶湯に 0.05% TiB₂ 粒子を添加して 3 分間攪拌し、その後 0.016% TiAl₃ 粒子を添加して 0.5 分間保持後鋳造したものである。両粒子サイズが小さければ小さいほど結晶粒の微細化効果が大きい。この添加条件のもとにおいては、TiAl₃ 粒子サイズが 420~600 μ(平均長さ 510 μ)になると TiB₂ 粒子単独添加の場合と同じ結果になり、事実上添加する意味がなくなる。なお、TiB₂ 粒子サイズが 2 μ 以下の場合は TiAl₃ 粒子の平均長さが 90, 200 および 510 μ でも結晶粒度に大きな差はないが、TiB₂ 粒子サイズが 2 μ 以上になると TiAl₃ 粒子サイズの影響がかなり顕著に現われてくる。

4. 考 察

以上の実験結果より、純アルミニウムの鋳造組織の微細化は TiB₂ 粒子の添加によっても十分可能であるが、より一層の微細化効果を得るためににはごく微量の Ti を含む方

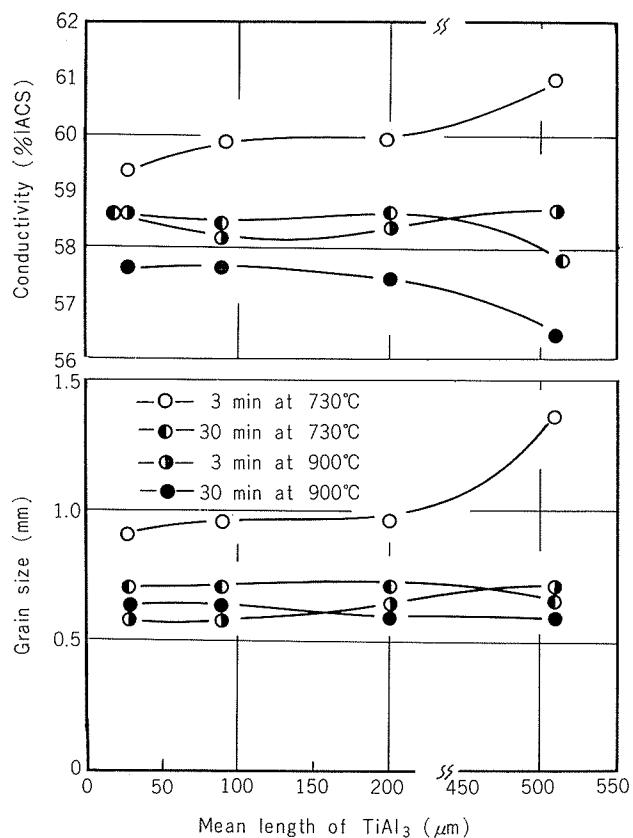


Fig. 8 Effects of additional condition and particle size of 0.135% TiAl₃ on the grain refining of cast structure and the electrical conductivity of 99.99% Al.

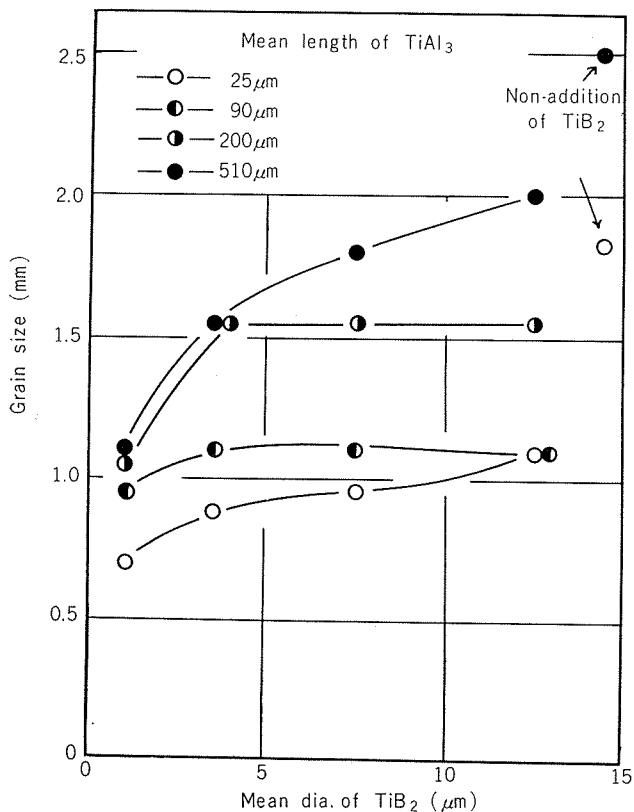


Fig. 9 Effect of particle size of 0.05% TiB₂ on the grain refining of cast structure of 99.75% Al when 0.016% TiAl₃ coexisted.

が好ましいことが明らかにされた。このごく微量の Ti(0.005~0.006%) は単独に添加あるいはフラックスのチオライトと同時に添加してもほとんど微細化効果を持たないことを予備実験より確認している。一方、Fig. 3~Fig. 5 の電気伝導度の測定結果から類推すると、一般に B よりも固溶度の大きい Ti が主として電気伝導度に影響を与えるものと考えられるので¹⁰⁾、添加された TiB₂ 粒子が溶湯中で溶解し、固溶 Ti 量が増すにつれて電気伝導度が低下し、それとともに铸造組織の微細化が促進されるようである。これから直ちに微細化の機構を論ずるわけにはいかないが、TiB₂ 粒子が存在する場合、微量 Ti の微細化効果が助長されるのは、添加された TiB₂ 粒子がいったん溶湯中に溶解して量が増すとともに、同時に溶解した B が Ti の液相線をより低濃度側にずらすことに起因するのではないかと思われる。すなわち、添加した TiB₂ 粒子そのものが核作用をなすことも考えられないことはないが、むしろここでは溶湯中の Ti の挙動が铸造組織の微細化に大きな影響を与えており、TiB₂ 粒子はその補助的な役割を果すすぎないと考えたい。TiB₂ 粒子サイズが小さいほど、また溶湯温度が730°Cから900°Cにまで高くなると微細化効果が顕著になる理由としては、いずれも TiB₂ 粒子が溶湯に溶解しやすくなり、溶湯中の Ti あるいは B 量が増すからと思われる。TiAl₃ 粒子についても、添加量が多く、粒子サイズが小さいほど微細化効果が大きいことは TiB₂ 粒子の場合と変わらないが、この場合は TiB₂ を添加した溶湯のように900°Cまで高温に上げなくとも730°Cで少し長い時間保持すれば微細化効果がかなり顕著になる。これは多分、TiB₂ 粒子に比較して TiAl₃ 粒子の方が 700°C のアルミニウム溶湯中に溶解しやすいためと思われる。なお、TiB₂ と TiAl₃ 金属間化合物を α Al マトリックスに含む Al-Ti-B 中間合金と TiB₂ 粒子と TiAl₃ 粒子を粒子のままで添加した場合の粒子（金属間化合物）サイズとその微細化効果については定性的な一致をみたが、溶湯と粒子のぬれ性などの点で今後検討されるべき点が多い。

5. 結 論

99.75% Al および 99.99% Al の铸造組織の微細化における TiB₂ および TiAl₃ 粒子の影響をしらべ、つぎのような結果を得た。

(1) 0.01~0.10% の範囲内では TiB₂ の添加量が多く、しかも粒子サイズが小さいほど铸造組織の微細化効果が大きい。TiB₂ 粒子添加による微細化効果は、溶湯に前もって 0.006% Ti を添加したりあるいは溶湯温度を 730°C から 900°C へ上昇することにより著しく増大する。

(2) 0.07~0.54% の範囲内では TiAl₃ の添加量が多く、しかも粒子サイズが小さいほど铸造組織の微細化効果が大きい。この微細化効果は、粒子添加後の溶湯保持時間を長くしたり保持温度を高くすることにより増大する。

(3) 0.05% TiB₂ と 0.016% TiAl₃ 粒子を同時に添加する

場合も両粒子サイズが小さければ小さいほど結晶粒の微細化効果は大である。とくに、TiB₂ 粒子サイズが 2μ 以下、TiAl₃ 粒子サイズが約 100μ 以下で微細化効果が顕著であり、これは Al-5%Ti-1% B 中間合金の組織と結晶粒微細化効果の関係と定性的に一致している。

文 献

- 1) K. J. Brondyke and T. F. McCormick: *Aluminum*, Vol. 111, Editor Kent R. Van Horn, ASM, (1967), 1.
- 2) A. Cibula: *J. Inst. Metals*, **76** (1949-50), 321.
- 3) 寺井士郎: 本誌 **3** (1962), 1.
- 4) D. Maritz: *Z. Metallkde.*, **60** (1969), 752.
- 5) I. G. Davies, J. M. Dennis and A. Hellawell: *Met. Trans.*, **1** (1970), 275.
- 6) J. A. Marcantonio and L. F. Modolfo: *Met. Trans.*, **2** (1971), 465.
- 7) P. E. Sevier, J. E. Dore and W. S. Peterson: *J. Metals*, Nov. (1970), 37.
- 8) 中尾善信: 軽金属, **17** (1967), 65.
- 9) I. Maxwell and A. Hellawell: *Met. Trans.*, **3** (1972), 1487.
- 10) 寺井士郎, 馬場義雄: 軽金属, **13** (1963), 3.

チタン製復水器管の使用に伴う問題の実例と対策

野	世	溪	精
下	野	三	雄
田	部	善	一
佐	藤	史	郎
広	瀬	仁	志
恩	田	勝	弘
山	口		誠

住友軽金属工業株式会社

チタン製復水器管の使用に伴う問題の実例と対策*

野世渓 精**, 下野三樹雄**, 田部 善一**, 佐藤 史郎***
廣瀬 仁志****, 恩田 勝弘****, 山口 誠****

Service Experience of Welded Titanium Tubes in Air Cooling Zone of Surface Condensers

by Tadashi Nosedani, Mikio Shimono, Zen ichi Tanabe, Shiro Sato,
Hitoshi Hirose, Katsuhiro Onda, Yoshimi Yamaguchi

With excellent corrosion resistance to sea water and ammoniacal drain and good fabricability, thin wall welded titanium tubes have taken their place as the desirable tubes for air cooling zone of surface condenser. In our country, the titanium tubes were first applied to a condenser in 1969, and to many condensers since 1970. It is roughly estimated that they are used in 50 units and the total installation is 860,000m until now.

During these years, we have experienced the galvanic corrosion on the limited area of naval brass tube sheet with the titanium tubes being installed at the air cooling zone and hydrizing of the titanium tubes. After practical and experimental investigations of these phenomena in connection with the ferrous ion injection into sea water and the cathodic protection, we obtained the following results. These results indicate a limiting condition of using titanium tubes and precautions that can be taken to counter the adverse effect.

1) The occurrence of the galvanic corrosion and the hydrizing in the units with the titanium tubes was closely concerned with the degree of the polarization of the tubes and the tube sheet due to the cathodic protection.

2) The cathodic polarization was considerably promoted by the ferrous ion treatment under the usual cathodic protection. In the unit with the ferrous ion treatment the inlet tube sheet was easily polarized as well as the outlet tube sheet, but in the unit without it the former was remarkably less polarized than the latter. Therefore, it can be said that the cathodic polarization increases with the formation of the protective film, which is effectively formed by the ferrous ion treatment and spontaneously formed under the condition of less impinging action of water such as at the outlet side.

3) In case of the high cathodic polarization, the galvanic corrosion was successfully suppressed but the hydrizing occurred by the cathodic protection. In case of the low cathodic polarization, the galvanic corrosion was unsuccessful to suppress but the hydrizing did not occur.

4) The titanium tube in sea water was hydrizing when the potential was cathodically polarized to the less noble than -0.7V(vs SCE). Therefore, the potential of the titanium tube must be kept at the noble more than -0.7V(vs SCE).

1. はじめに

金属チタンは海水に対する耐食性が極めて優れているので、海水を取り扱う機器の材料としてすでにかなりの用途が開発されている。チタンを蒸気タービンの復水器の管として用いることは以前から提案され、検討されてきた。

かし復水器管には、従来よりアルミニウム黄銅を主体とする銅合金がほぼ満足な状態で使用されてきたことをはじめとして、チタン管の施工上の不安や熱伝導率の低いこと、その他実績が不十分であることなどが障害となって、チタンを復水器管として用いることは普及するに至らなかった。

いっぽう、ボイラの高温高圧化に伴って復水器のドレンには給水処理に起因するアンモニア分の増加—pHの増大—があり、それにつれて復水器の空気冷却器においてアンモニア分の濃縮に基づくアルミニウム黄銅復水器管の腐食が外側から生ずるようになった。この対策として、ニッ

**研究部

***研究部 工学博士

****中部電力総合技術研究所機械研究室

ケルメッキを外面に施したアルミニウム黄銅管もしくは30%キュプロニッケル管が用いられてきた。しかし前者は高濃度のアンモニアを含むドレンに対して十分に耐食性でない場合がみられたことや、後者は汚染した海水によって激しく腐食される場合があるうえに高価であることなどから、復水器空気冷却部の管の代替材が強く求められるようになった。

チタンは海水並びにアンモニアを含むドレンに対する耐食性に問題がないとみられたことから、復水器空気冷却部用の管材としてクローズアップされるところとなった。そしてコスト、製管技術および伝熱性能などを勘案して、純チタンの薄肉溶接管が復水器空気冷却部に採用されるようになった。

純チタンの薄肉溶接管が本格的に復水器の空気冷却部に用いられるようになったのは昭和45年3月からであり、今日までに約50ユニット、60,000本の管が用いられているものとみられている。

本稿においては、純チタン薄肉溶接管を復水器の空気冷却部に用いて経験された問題点としてガルバニックアタックと水素脆化の問題を紹介するとともに、その現象並びに対策について検討した結果をまとめて報告する。

2. 調査

2.1 チタン管とネーバル黄銅板とのガルバニックアタック

2.1.1 腐食状況

チタンは海水中において安定な酸化皮膜を形成し銅合金よりも電気化学的に貴な電位に位置するため、復水器に取り付けられた管群はネーバル黄銅の管板に対してガルバニックアタックの作用をもたらす可能性がある。

チタン管の採用に際しガルバニックアタック対策が検討され、その結果復水器に適用されている程度の電気防食、すなわち電流密度として 150~300mA/m² の電気防食の適用が有効とされた。しかし実ユニットにおける実績の調査によれば、この方法はすべての場合に必ずしも成功していないことが明らかとなった。

調査の対象となった復水器は管板中央部に空気冷却部を有しており、チタン管はこの部分に装着されている。空気冷却部の外側には管密集帯が設けられており、両者の間隙は約15cmである。

Table 1 は実例について、ネーバル黄銅管板にガルバニックアタックが生じているか否かをまとめたものである。

Table 1 Correlation between ferrous ion injection into cooling sea water and galvanic corrosion on the tube sheets (Naval brass) of surface condensers with titanium tubes at the air cooling zone.

Unit	Starting	Inspection	Corrosion depth (Max, mm)	Ferrous ion
A-1	Dec. 1970	Feb. 1972	0.6	None
A-2	May 1971	Apr. 1972	0.4	None
C-3	Mar. 1970	Feb. 1972	2 to 3	None
Y-6	Mar. 1970	Jan. 1972	3.0	None
N-7	Dec. 1970	Feb. 1972	3.0	None
K-4	Nov. 1971	Feb. 1972	0.8	None
K-1	Sep. 1969	Apr. 1971	None	Injected
Y-7	Oct. 1970	Jan. 1972	None	Injected
Y-8	Jan. 1970	Jan. 1972	None	Injected
AN-1	Mar. 1970	1972	None	Injected
AN-2	Jan. 1970	Mar. 1972	None	Injected
I-1	May 1970	Mar. 1972	None	Injected
I-2	Oct. 1970	Mar. 1972	None	Injected
O-2	Dec. 1971	Feb. 1972	None	Injected
T-2	Dec. 1971	Feb. 1972	None	Injected
T-3	Dec. 1971	Mar. 1972	None	Injected
AK-1	Sep. 1970	1971	None	None*

*Sea water supply line is cast iron pipe.

これらの例はすべて外部電源方式の電気防食が実施されており、その電流密度は $150\sim300\text{mA/m}^2$ である。Table 1において17例のうち6例について、海水入口側のネバール黄銅管板の空気冷却部に0.2~3.0mm深さのガルバニックアタックによる損傷が発生していた。

管板のガルバニックアタックは海水入口側の空気冷却部の最外周管から内側または最外周管から数えて2ないし3本目より内側で発生していた。ガルバニックアタックの状況には大別して二つの型がみられた。

その一つの型は空気冷却部の管板面に限って脱亜鉛腐食が生じていたもので、海水通水停止直後に観察すると管板は金属銅状の赤色を呈していた。そして部分的に3~10mm直径の凹部がみられ、青白色の緑青が付着している凹部もあった。このような脱亜鉛腐食が更に進行し、アバタ状になったものもみられた (Fig. 1)。

他の一つの型は空気冷却部の管板、特に管の周囲が水流によってえぐられたように浸食されたもので、潰食現象—Erosion Corrosion—によるものとみられた。この場合腐食面には付着物や腐食生成物が全くみられず、黄銅色を呈していることが多かった。なおチタン管を装着していないかったので Table 1 から除外したが、潰食が空気冷却部に限らず、それに隣接する管密集帯にもみられたものがあった。このことは潰食状の侵食が空気冷却部や隣接部のように管の配列の密度が大きいところで生じやすいことを示すものであり、ガルバニックアタックにおいても管板面における水流の乱れの状態がかなり大きく関与している可能性のあることを示しているもののように考えられる。

いっぽう、ガルバニックアタックがみられなかった他の11例のうち10例は鉄イオン注入が行われており、残りの1例は海水導水管として裸の鋳鉄管が使用されていた。これらのガルバニックアタックの発生していない11例はネバール黄銅管板および復水器内面に茶褐色の水酸化鉄皮膜が生成していた。

以上の調査結果より次のことがわかった。

(a) 管板のガルバニックアタックは海水入口側に限定さ

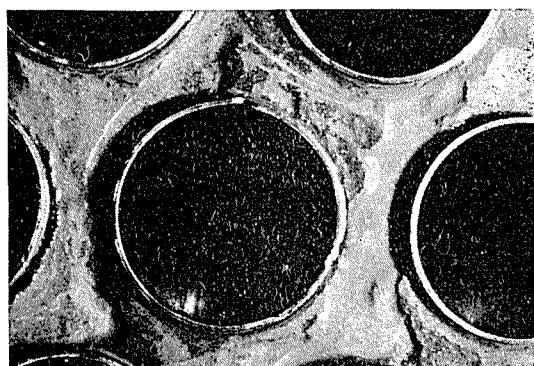


Fig. 1 Galvanic corrosion on the limited area of naval brass tube sheet with titanium tubes being installed for air cooling zone(O-2 unit).

れており、海水出口側では発生していた例は皆無である。チタン管を装着していないユニットでも海水入口側の空気冷却部管板が腐食されることがある。したがって本件のガルバニックアタックの発生においては水流の作用を無視することはできない。

(b) 管板のガルバニックアタックは鉄イオンを注入していないユニットにのみ発生し、鉄イオンを注入しているユニットでは発生していない。後者のユニットでは管板面は褐色の水酸化鉄皮膜におおわれている。

(c) すなわち本件のガルバニックアタックは管板面における水流の乱れと皮膜の形成に密接に関係している。このことは本現象が電気防食の効果と関係のあることを推測させる。

2.1.2 管板面の分極特性

経験によれば、海水中において銅は -0.45V (SCE) より卑に分極されれば防食されることがわかっている。しかし実際の電気防食装置は定電位設定装置ではなく、電流設定装置であるため、実機の管板面は必ずしも銅の防食電位域まで分極しているとは限らない。復水器の分極は水流の向きや水酸化鉄皮膜の有無の他に流速、通水期間などに影響されることが知られている。

Table 2 に示す各火力発電所の復水器4区分のうち1区分の入口、出口の両水室の管板について分極特性を調査した。対象機の選定は次のようにであった。

- (a) ガルバニックアタックの発生していないユニット：T火力3号機復水器D室、鉄イオン注入あり。
- (b) ガルバニックアタックの発生しているユニット：A火力1および2号機復水器C室、鉄イオン注入なし。
- (c) 管板腐食が空気冷却部および密集帯に発生しているユニット：C火力1号機復水器C室、チタン管装着なし、鉄イオン注入なし。

電気防食装置の仕様を Table 3 に示した。

(1) 測定法および基準電極位置

分極測定は海水入口側および出口側の両管板面について行なった。基準電極には高純度亜鉛を使用し、Fig. 2 に示した各位置に固定支持した。基準電極位置は空気冷却部の中央、周辺およびアルミニウム黄銅の装着されている外周部とした。また既設の電極位置においても電位を測定した。Fig. 2 は海水入口側のものであり、出口側では入口側と対称の位置とした。電極取付け状況を Fig. 3 に示した。

(2) 測定結果

T火力3号機：Fig. 4 は循環水ポンプ2台運転（平均管内流速：約 2m/s ）、Fig. 5 は循環水ポンプ1台運転（平均管内流速：約 1m/s ）の場合の分極特性である。T火力3号機においては入口管板も出口管板も同様な分極特性を示し、標準付加電流 17A により銅の防食電位域まで十分に分極された。特にポンプ1台運転時は2台運転時よりもよく分極された。

A火力1、2号機：1号機および2号機の分極特性を

Table 2 Specification of the condenser whose polarization characteristic was examined.

	T-3 unit	A-1 and 2 units	C-1 unit
Type	Single pass Twin shell Divided waterbox	Single pass Twin shell Divided waterbox	Single pass Twin shell Divided waterbox
Condensing surface(m ²)	18800	24400	20000
Condenser load (kcal/h)	405×10^6	513×10^6	406×10^6
Cooling water(m ³ /min)	955	1160	1020
Water speed(m/s)	1.99	1.94	2.0
Cleanliness factor(%)	85	85	85
Number of tubes	19424	23664	20680
Aluminium brass	17904	21868	20680
Titanium	1520	1796	-
Material for air cooling zone	Titanium	Titanium	Ni plated aluminium brass
Tube size(mm)			
Aluminium brass	$25.4^{\phi} \times 1.25^t \times 12930^l$	$25.4^{\phi} \times 1.25^t \times 12198^l$	$25.4^{\phi} \times 1.25^t \times 12129^l$
Titanium	$25.4^{\phi} \times 0.5^t \times 12930^l$	$25.4^{\phi} \times 0.5^t \times 12198^l$	
Tube sheet	Naval brass	Naval brass	Naval brass
Note	Ferrous ion injected (Fe ²⁺ :0.5ppm×2h/d)	Ferrous ion: None Epoxy was coated on the area for air cooling zone of the inlet tube sheet in A-1 unit	Ferrous ion: None

Table 3 Specification of cathodic protection for one waterbox of the condenser.

		Protection area (m ²)	Necessary current density (mA/m ²)	Necessary current (A)
Unit T-3	Waterbox	26.3	10	0.26
	Tube sheet	5.6	150	0.84
	Tube	106.5	150	16.0
	Total	138.4		17.1
Unit A-1 and 2	Waterbox	40.6	10	0.41
	Tube sheet	7.8	150	1.17
	Tube	130	150	19.5
	Total	178.4		21.1
Unit C-1	Waterbox	27.5	10	0.28
	Tube sheet	6.0	150	0.9
	Tube	113.5	150	17.03
	Total	147		18.21

Fig. 6 および Fig. 7 に示した。分極特性は入口側と出口側では大きく異っていた。入口側は非常に分極され難く、空気冷却部は標準付加電流21Aでは銅の防食電位域に到達していなかった。空気冷却部を比較した場合1号機の方が2号機より0.1Vだけよく分極されているのは、1号機の空気冷却部の管板に施工されたエポキシコーティングの影

響ではないかと思われた。空気冷却部と外周のアルミニウム黄銅装着部とでは分極特性にかなりの差がみられ、後者の方が約0.1~0.2Vよく分極された。出口管板は全面が銅の防食電位域まで分極されていた。

C火力1号機：Fig.8に示すように、入口側管板は電流値を最大にしても銅の防食電位域にまで分極され難く、こ

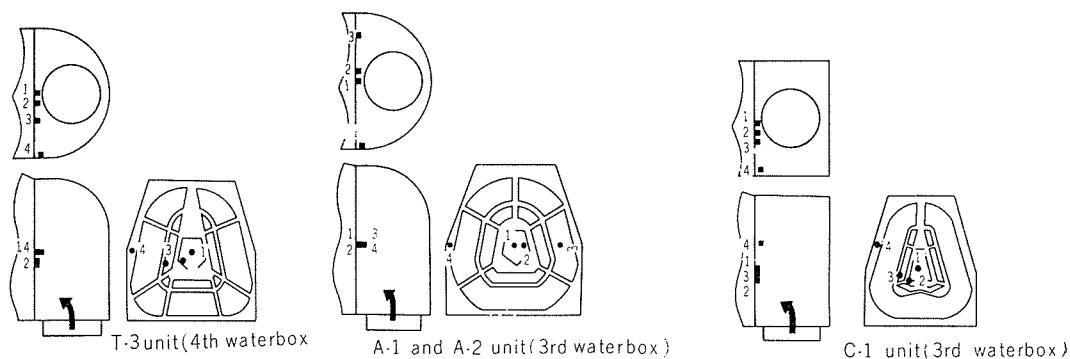


Fig. 2 Positions of Zn-reference electrodes fixed at inlet tube sheets. The positions of the electrodes at the outlet were symmetrical with those at the inlet.

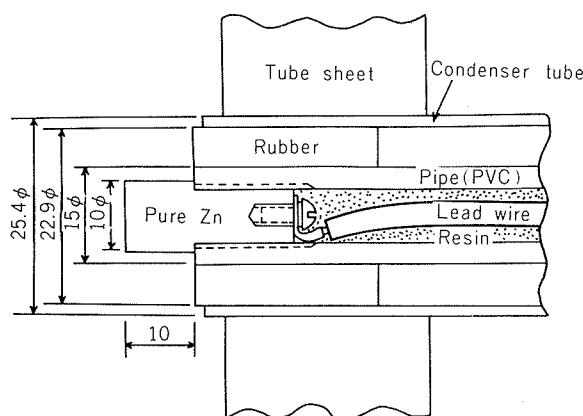


Fig. 3 Installation of Zn-reference electrode.

れに反して出口側管板はよく分極され、その差は著しかった。入口側管板の電位は測定位置によってほとんど変化がなかった。

以上の分極測定結果から復水器の電気防食に関連して次のことがわかった。

(a) 海水入口側管板は出口側管板より分極され難く、かつ各管板の中央部は外周部より分極され難い傾向が認められる

(b) 出口側管板の防食電流は現在採用されている電流密度で十分と考えられるが、入口側については不十分な場合がみられた。すなわち鉄イオンの注入や流速の減少などの分極され易い条件が与えられていた場合は、現在採用されている電流密度で十分である。しかし鉄イオン注入がない場合や冷却水の衝撃が大きく分極され難い条件下などでは、現在採用されている電流密度では不十分である。

上記のことから、チタン管とネーバル黄銅管板とのガルバニックアタックについて次のことが考えられる。

(a) 空気冷却部にチタン管を装着し、かつ鉄イオンを注入することによって出入口管板および管内に水酸化鉄皮膜を生成させた場合には、いずれの管板もその分極特性はほぼ同様となり、現行の電流密度150~300mA/m²で防食電

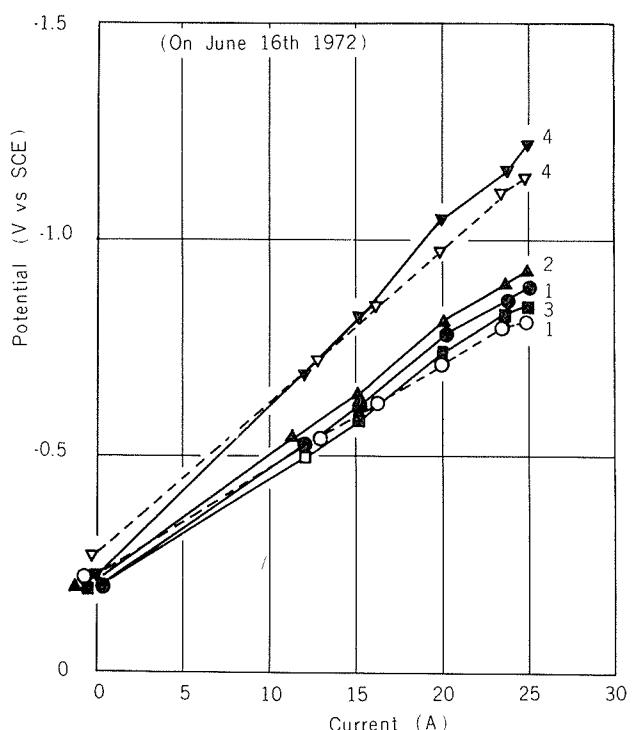


Fig. 4 Polarization of the inlet and outlet tube sheets in the fourth waterbox of T-3 unit. The solid and broken lines are of the inlet and outlet tube sheets, respectively. During measurement two circulating water pumps were driven (Water speed was about 2m/s). The numerals show the positions of the electrodes.

位域にまで分極させることができる。つまりガルバニックアタックを防止できる。

(b) 空気冷却部にチタン管を装着し、かつ鉄イオン注入を行なわない場合には、海水入口側管板の空気冷却部は流入する海水の乱れのために外周部より分極され難く、そのため現行の電流密度では防食電位域まで分極されない。したがってガルバニックアタックが進行する。

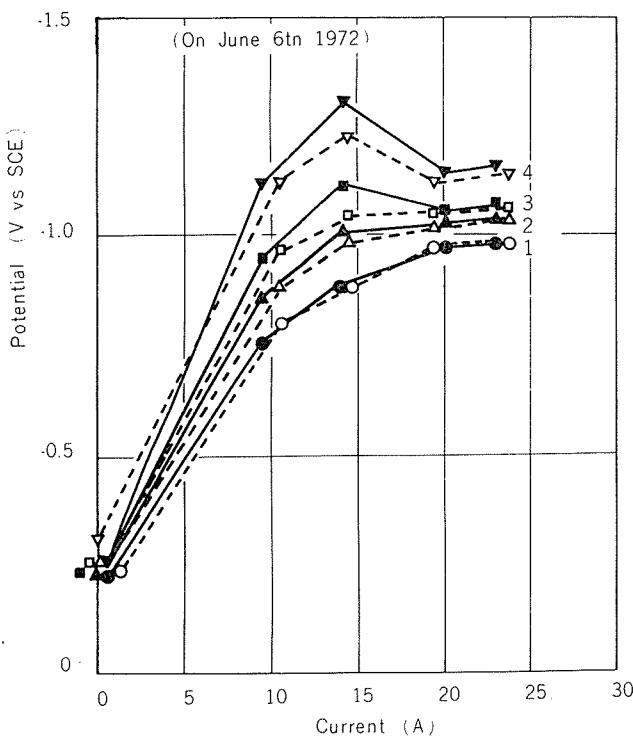


Fig. 5 Polarization of the inlet and outlet tube sheets in the fourth waterbox T-3 unit. The solid and broken lines are of the inlet and outlet tube sheets, respectively. During measurement one circulating water pump was driven (Water speed was about 1m/s). The numerals show the positions of the electrodes.

2.2 チタン管の水素吸収

チタンを高電流密度で陰分極させると水素が吸収され、吸収された水素は表面に層状の水素化物となって析出することが知られている。チタン管の復水器空気冷却部への応用に当っては、陰極電流密度が小さいので水素の吸収されるのに要する電位に到達しないであろうと推論された。しかし海水中の陰分極条件下におけるチタン管の水素吸収現象については詳細は知られていなかったので、チタン管を復水器へ適用するに当って水素吸収の可能性がないとする確論がなかった。

薄肉溶接チタン管を空気冷却部に本格的に採用した数ユニットについて抜管調査した結果、現行の電流密度でも実用上問題となる程度に水素吸収が起きる場合があることが明らかとなった。この現象について検討がなされた結果、吸収条件についてかなり明確となったので結果を以下に報告する。

2.2.1 チタン管の水素吸収量

5ユニットから抜管したチタン管の水素含有量を管の通水方向に沿って分析した結果を Fig. 9 に示した。復水器に使用されているチタン管は元来 20ppm 程度の水素を含有している。Fig. 9 より次のことがわかった。

(a) 水素吸収は各管端から60mm程度のところまでに発

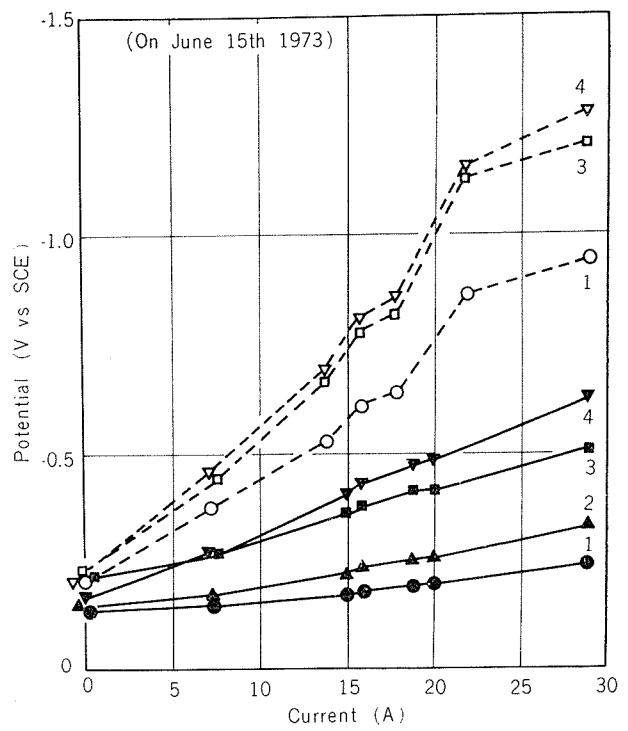


Fig. 6 Polarization of the inlet and outlet tube sheets in the third waterbox of A-1 unit. The solid and broken lines are of them, respectively. During measurement two circulating water pumps were driven. The numerals show the positions of the electrodes.

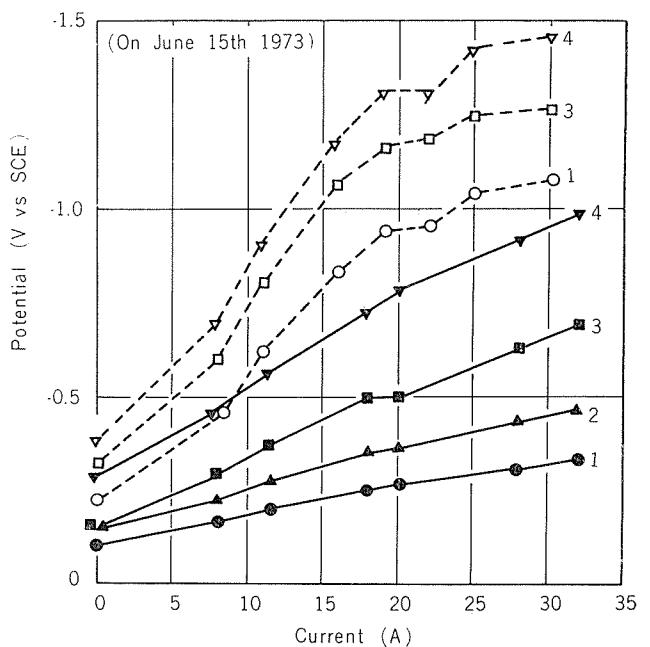


Fig. 7 Polarization of the inlet and outlet tube sheets in the third condenser of A-2 unit. The solid and broken lines are of them, respectively. During measurement two circulating water pumps were driven. The numerals show the positions of the electrodes.

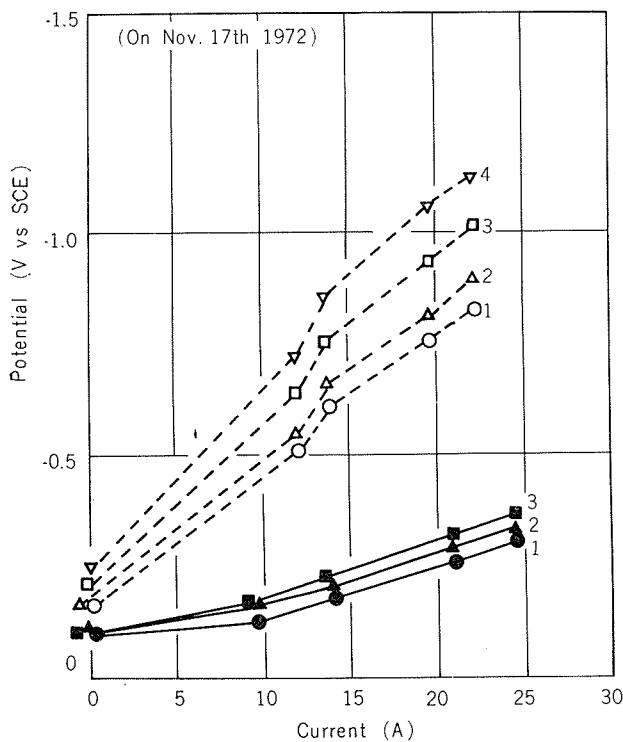


Fig. 8 Polarization of the inlet and outlet tube sheets in the third waterbox of C-1 unit. The solid and broken lines are of them, respectively. During measurement two circulating water pumps were driven. The numerals show the positions of the electrodes.

生し、管端に近づく程多くなる。

(b) 水素吸収は海水入口管端より出口管端の方が多い。特に入口管端で吸収していないくとも、出口管端では吸収しているユニット(C-3)がある。

以上の水素量分析結果および2・1・2に述べた管板面の分極特性から、チタン管の水素吸収は電気防食による陰分極の程度と密接に関係していると推測された。

2.2.2 水素化物の析出

上述したAN-2ユニットのチタン管の海水入口側管端から60mmの範囲内にわたる4箇所の円周断面における水素化物の析出状態をFig. 10に示した。内外面とも海水に接し、分極される管端突出部(観察位置①)では両面に水素化物が析出していたが、それ以外の部分では水素化物は管内面側にのみ析出していた。①の部分について、外面の水素化物は円周方向に小板状に析出していた。内面では小板状の水素化物が連鎖状に半径方向に外面に向かって約0.1mmの深さに生成し、かつ表層には層状の水素化物がやや部分的にかなり厚く生成していた。観察位置②では内面にのみ半径方向に小板状の析出物が連鎖状に観察された。拡管尻(観察位置③)でも半径方向に析出していたが、水素化物の浸入深さは約0.03mmに低下していた。拡管応力が作用していないとみられるところ(観察位置④)では、主として円周方向に小板状に析出していた。海水出口側は入

口側に比べてやや半径方向の小板状水素化物が少ないようであったが、ほぼ似た状況であった。

C-3ユニットでは入口管端には水素化物は観察されなかったが、出口管端には水素化物が観察された。

水素化物に沿って発生した割れをFig. 11に示した。この割れは抜管時に押しつぶした時発生したものである。

以上の観察から、電気防食により吸収された水素は水素化物として析出するが、その析出状況は表面に層状に析出するものや肉厚内部にある種の優先的な方向性をもって析出するものなどがあることがわかった。

3. 実験

チタン管を復水器に使用する場合、銅合金管板のガルバニックアタックおよびチタン管の水素吸収に及ぼす防食電位の影響について行なった実験について報告する。

3.1 実験装置

Fig. 12に示す人工海水を環流させる装置を用いて実験した。テストセクションには7本の薄肉溶接チタン管が装入された。すべての供試チタン管は管板取付部とビニールシート(ヒシチューブ)によって絶縁された。管板は目的に応じて、ネバール黄銅・アルミニウム青銅および硬質塩化ビニールとした。人工海水に接する管板面は直径100mm ϕ とし、この円形内にピッチ32mmで長さ380mmの管7本を配置した。チタン管の長さは電気防食電流の浸入深さや水素吸収分析結果からみてこの程度で適当であるとみなした。水室は人工海水が水室内において十分乱れを生じ得るように直角に屈曲してチタン管に流入する構造とした。管

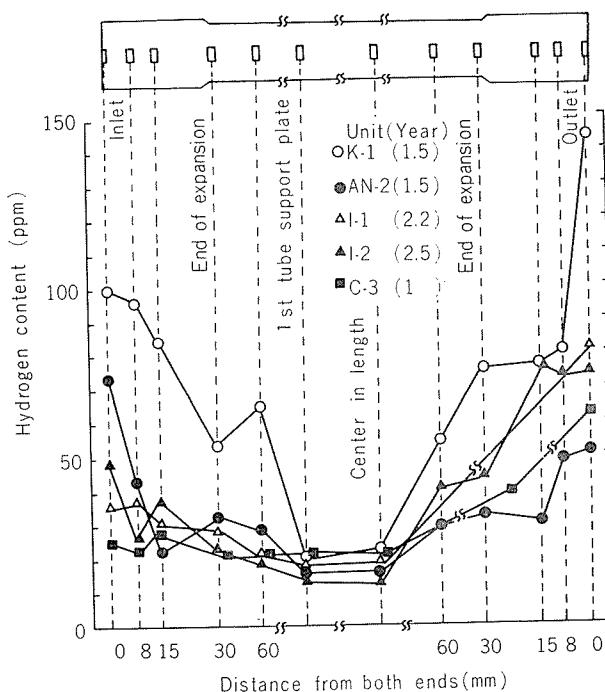


Fig. 9 Hydrogen content of titanium condenser tubes used in five units for 1 to 2.5 years.

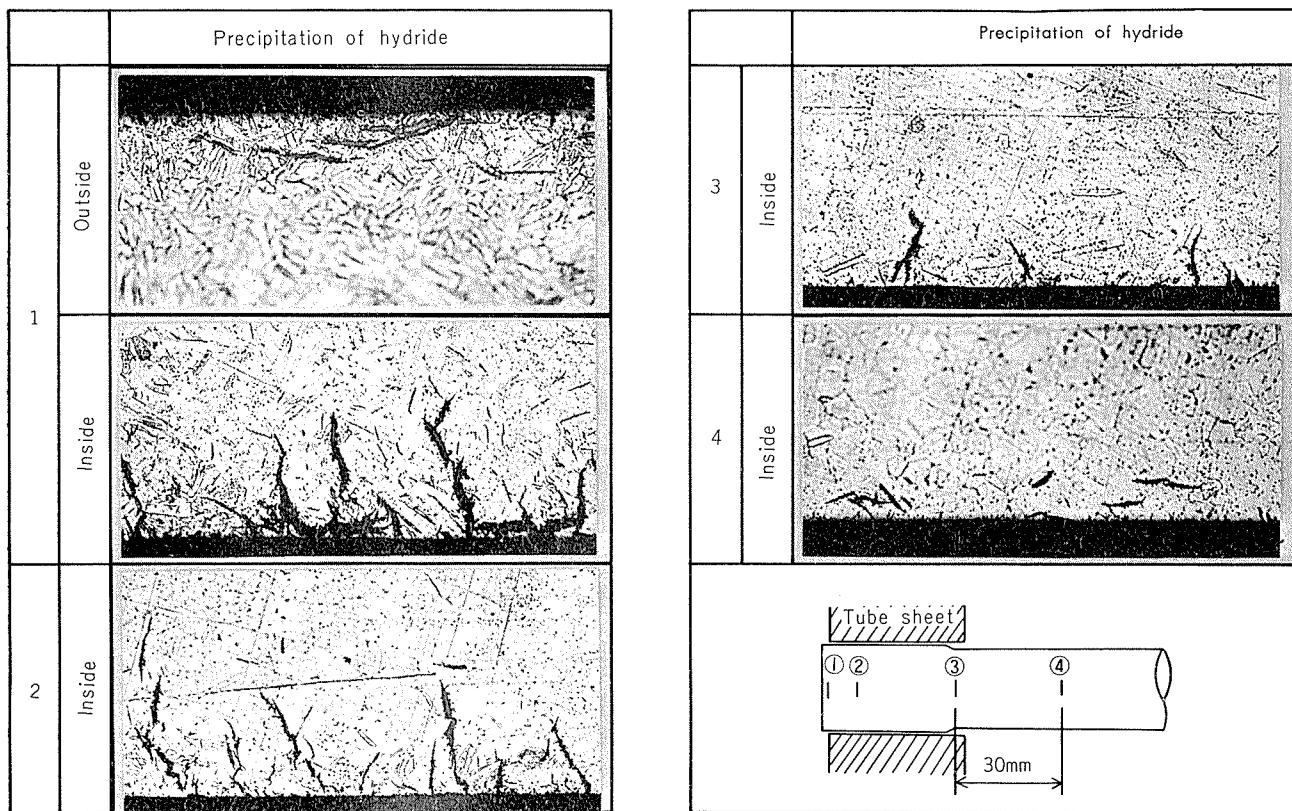


Fig. 10 Hydrating of the titanium condenser tube served for 2 years and 10 months in AN-2 unit (Observed in transversal cross section, Magnification $\times 400$).

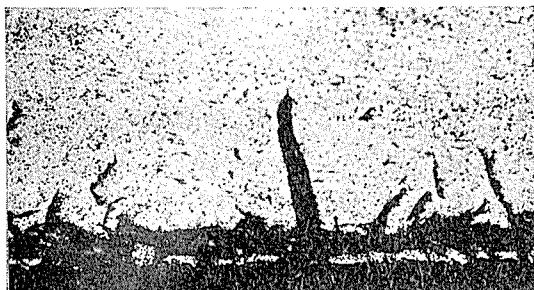


Fig. 11 Crack along hydride platlets which precipitated in radial direction (Observed in transversal cross section, Magnification $\times 400$). The crack seemed to occur when the tube was deformed during removing operation.

内流速は2~3m/sの範囲で可変とした。人工海水の取り替えは1回/週とした。

3.2 管板のガルバニックアタック

復水器の管板にはネーバル黄銅板が専ら用いられているが、チタン管を用いる場合アルミニウム青銅はネーバル黄銅よりもガルバニックに対して有利とする報告がみられる。したがってネーバル黄銅およびアルミニウム青銅2種の計3種の管板(Table 4)についてガルバニック電流を測定し、腐食速度の推定を行なった。なおネーバル黄銅管板エポキシ塗装材についても検討した。ガルバニック電流は管

板とチタン管との間に Zero-Resistance-Ammeter (Witton Electronics Co., 2 A10) を結線し測定した (Fig. 12 (b))。

各種銅合金管板の管内流速2m/sにおけるガルバニック電流の経時変化をFig. 13に示した。

ネーバル黄銅は実験開始直後では $1,300\text{mA/m}^2$ の非常に大きなガルバニック電流が流れたが、1日後には低くなり、その後は $400\sim800\text{mA/m}^2$ の定常値をした。この値はネーバル黄銅が全面腐食したとして $0.5\sim0.9\text{mm/Y}$ の腐食速度に相当する。

アルミニウム青銅のガルバニック電流はネーバル黄銅の1/3程度であり、ネーバル黄銅よりは明らかにガルバニックアタックを受け難い管板材であるとみられた。実験した二種のアルミニウム青銅には明白な差は認められなかった。

エポキシ樹脂で塗装したネーバル黄銅には 100mA/m^2 以下のガルバニック電流が生じたにすぎなかった。このことから管板面に対して行なう塗装はガルバニック電流を非常に小さくする効果があることがわかった。今回の実験ではエポキシ樹脂塗装材は約2ヶ月後にじゃっかんの劣化がみられたが、樹脂塗装を適切に行なうことによって実用上有望な防食法となり得ると思われた。

ガルバニック電流の流速依存性についてFig. 14に示した。測定は管内流速2m/s 40日間通水した時点で行なった。ガルバニック電流は静止状態では管板単位面積当たり40~

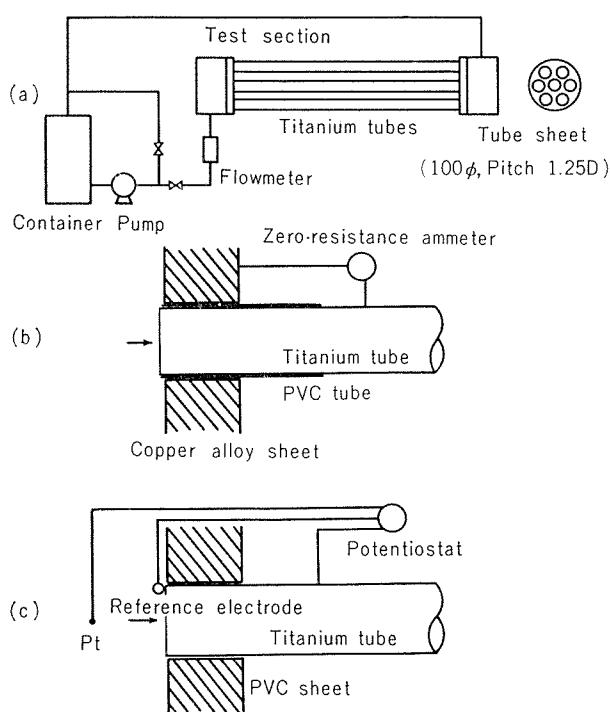


Fig. 12 (a) Test loop used for investigating the galvanic corrosion behaviour between titanium tube and copper alloy tube sheet, and the hydrizing of titanium tube by cathodic protection. (b) Experimental arrangement for measuring the galvanic current. (c) Experimental arrangement for the cathodic polarization of titanium tube. The experiments were made in artificial sea-water (ASTM spec.), which was refreshed weekly.

50mA/m² であって実用上問題となる大きさではなかったが、流速の増加とともに放物線的に増大し、流速 2m/s では静止時の電流値の 10 倍以上であった。

以上のことから、チタン管を装着した復水器のネーバル黄銅管板には年間 1 mm 程度のガルバニックアタックが発生する可能性があることがわかった。またネーバル黄銅管板に代ってアルミニウム青銅を使用した場合でも、年間 0.3mm 程度のガルバニックアタックが発生するものと思われた。

3.3 チタン管の水素吸収に及ぼす電位の影響

Fig. 12 (c) に示した環流装置の入口水室に白金陽極および管板面近傍に高純度亜鉛電極を取り付け、チタン管の水素吸収に及ぼす電位の影響を検討した。

管板の電位と管端の水素含有量（3ヶ月後）の関係を Fig. 15 に示した。装置の都合上電位 -1.5V (SCE) より卑な領域の流速は 0.8m/s, -0.61V より貴な領域の流速は 2m/s とした。

チタン管の電気防食による水素吸収臨界電位は -0.65 ~ -0.8V の間に存在することがわかった。この臨界電位は実機における水素吸収傾向をある程度説明する値であった。

電流密度 1,000mA/m²・流速 0.8m/s で電気防食したチタン管の水素含有量の管軸方向の分布および経時変化を Fig. 16 に示した。水素吸収は管端から約 100mm のところまでにみられた。この結果は大約実機に合致するものである。

4. 考察

管板のガルバニックアタックは海水入口側に限定されており、海水出口側では発生した例では皆無であった。管板のガルバニックアタックは鉄イオンを注入していないユニットにのみ発生し、鉄イオンを注入しているユニットでは発生していなかった。後者のユニットでは管板面は褐色の水酸化鉄皮膜におおわれていた。管板面に対する水室内の乱れの作用は入口側水室の方が出口側水室より激しいことは当然とみられる。したがって入口側管板面における皮膜の形成が、出口側管板面より困難であったことも当然であると考えられる。一方、鉄イオンを注入しているユニットの管内面および管板は皮膜の形成が不十分であったため分極され難く、その結果として現行の電気防食電流密度では防食電位域にまで分極されなかった。

以上の結果として、鉄イオンを注入していないユニットの空気冷却部管板のガルバニックアタック対策として、管板面へのコーティングが考えられる。すでにエポキシ樹脂塗装が数ユニットに実施されている。

チタンの海水中における水素吸収に関する臨界電位は -0.61 ~ -0.8V (SCE) の範囲であることを実験的に明らかにした。このことは実例においてみられた二つの事実、

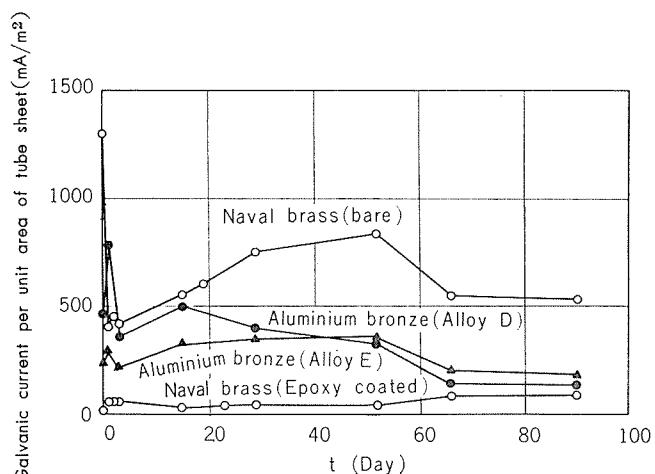


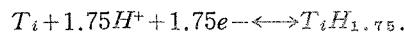
Fig. 13 Galvanic current as a function of time between titanium tubes and tube sheet.

Table 4 Chemical compositions of tube sheets(%).

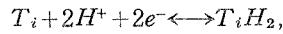
Sheet	Cu	Zn	Al	Fe	Ni	Sn	Mn	Reference
Naval brass	60.01	Rem.	-	<0.01	-	0.76	-	JIS H 3203 NBsP2
Aluminium bronze(Alloy D)	Rem.	-	8.21	2.02	-	-	0.56	ASTM-B171 No. 614
Aluminium bronze(Alloy E)	Rem.	-	9.51	2.48	5.11	-	1.35	ASTM-B171 No. 628

すなわちガルバニックアタックによる腐食を受けた管板に取り付けられていたチタン管は水素を吸収していなかったという事実、並びにガルバニックアタックを受けていなかった管板に取り付けられていたチタン管が水素を吸収していたという事実をよく説明するものであった。この場合チタン管の電位は前者につき約-0.45V (SCE) より貴であったと推測され、後者においては-0.8V (SCE) より明らかに卑であったものと推定されたからである。

Elsen その他¹⁾によればチタン水素化物の電位-pH 関係は次のようにある。



$$E^1 = 0.25 - 0.059pH \quad \dots \dots \dots (1)$$



$$E_2 = 0.016 - 0.059pH \quad \dots \dots \dots (2)$$

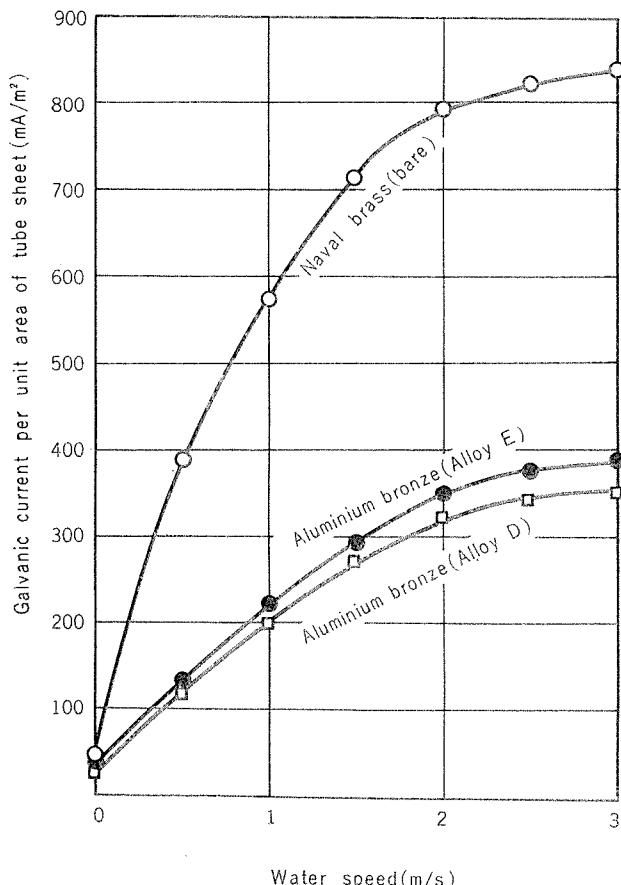


Fig. 14 Effect of water speed to the galvanic current between titanium tubes and tube sheet.

これらの式は E_1 および E_2 (海水中ではそれぞれ -0.47 および -0.71V (SCE)) より卑な電位にチタンを分極させると水素化物が形成される可能性があることを示しており実験結果並びに実機における測定結果となんら矛盾するものではない。

実験試料および実機から抜管した試料の水素化物の H/T_i 比は現在のところ同定されておらず水素吸収の現象が(1), (2)両式のいずれによっているかは決定できていない。

チタンを陰分極させた時生成する水素化物および常温の濃塩酸中で腐食させた時生成する水素化物は一般に層状であると報告されていた。Cotton²⁾はこの層状水素化物中の水素の拡散について実験を行ない、80°C以上では母金属中に拡散するが80°C以下では拡散し難いことを明らかにした。Charlot その他³⁾は純チタンおよび2%Ni合金について3.4%NaCl溶液を用いて60°C, 130°C および199°Cの各温度におけるガルバニックアタックによる水素吸収について実験した。60°Cの場合、Al および Steel と Couple した試料は水素を吸収し表層に水素化物層を有していたが、それは母金属に浸入した針状もしくは小板状水素化物をほとんど伴っていなかった。130°C以上においては多くの小板状水素化物が観察され、特に2%Ni合金の切断面などの冷間加工を受けた部分は小板状水素化物が試料中央部の3~4倍深く浸入していた。またCotton²⁾は250°C高温水素ガスを通してチタン管の断面観察の結果、小板状水素化物は引張応力下ではそれに直角な方向、圧縮応力下ではそれに平行な方向に析出していたと報告した。これらの報告を総合すると、常温において応力が作用していないチタンに吸収された水素はその表面に水素化物層を形成するが、母金属中を拡散し小板状水素化物となって析出することはないとと思われた。

実機に使用されていたチタン管に吸収された水素は管内面側の管板拡管取付部分では主として小板状の水素化物として析出し、連鎖状に半径方向に侵入していた。上述したように、この析出状況は文献調査からは予想されなかった。

チタン管内面の拡管取付部の残留応力は半径方向も円周方向も圧縮応力とみなされている⁴⁾。管軸方向の残留応力は拡管部および拡管かけ尻では圧縮応力であるが、拡管かけ尻から少し離れたところで引張応力に変化し、距離に応じて減少すると報告されている⁵⁾。したがって実機において観察された小板状水素化物の析出が引張応力に対して直角に生じたものであるとするることはできない。

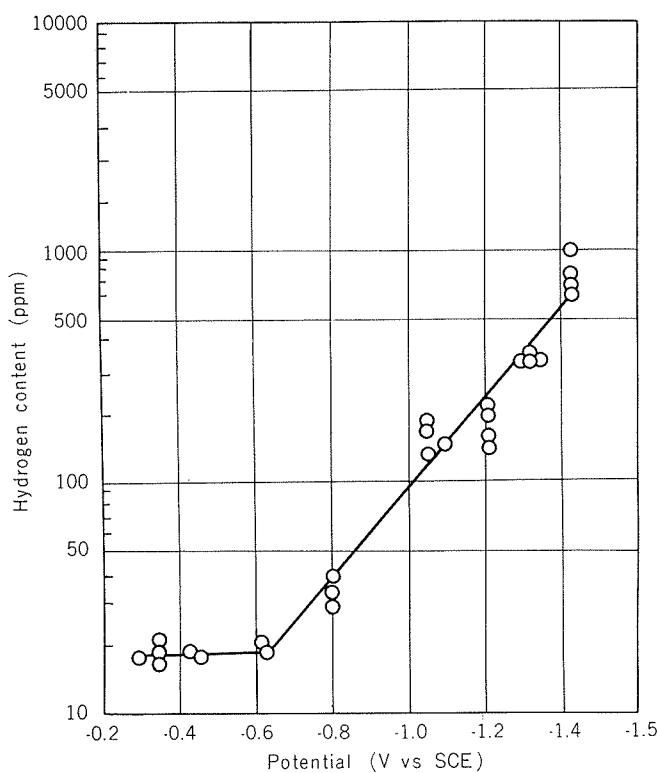


Fig. 15 Hydrogen content at the inlet of titanium tube whose inlet was polarized to each potential for three months.

5. まとめ

純チタン薄肉溶接管を復水器の空気冷却部に用いて経験された問題点として、ネーバル黄銅管板のガルバニックアタックによる腐食およびチタン管の水素吸収について調査した結果、次のことがわかった。

(1) ガルバニックアタックおよび水素吸収の発生傾向は皮膜形成の難易に基づく管および管板の分極されやすさの違いによって大きく変動することがわかった。皮膜形成の難易は鉄イオンの有無および水流の管板に対する作用の強弱に依存している。

(2) 分極されやすい場合には、ガルバニックアタックは抑制されるが、水素吸収は発生する。分極されにくい場合には、ガルバニックアタックは発生するが、水素吸収は起

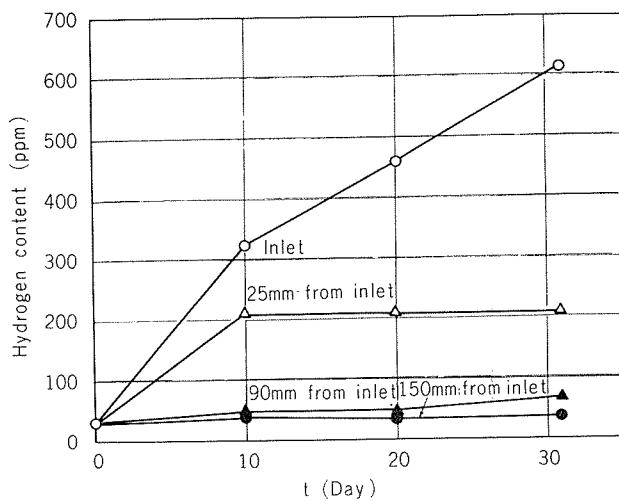


Fig. 16 Increasing rate of hydrogen at different portions in inlet region of titanium tube cathodically polarized at a constant current density of 1000mA/m².

こらない。

(3) 水素吸収発生電位は大約 -0.7 V (SCE) より卑である。

終わりに、復水器管板面における分極測定に際しては東京芝浦電気㈱および中川防錆工業㈱よりご尽力をいただき、またガルバニックアタック等調査に関しては各火力発電所の関係各位並びにプラントメーカーのご協力をたまわった。ここに感謝の意を表する。

なお分極測定のうち T 火力復水器 D 水室に関する結果はすでに火力原子力発電24, (1973) 413に公表されたものである。

文 献

- 1) R.E. Elsen et al: **Some Physical Properties of the Hydrides**, University of California Radiation Laboratory, (1956)
- 2) J.B. Cotton: **The Science, Technology and Application of Titanium**, Pergamon Press, London, (1970) 155.
- 3) L.A. Charlot et al: OSW Research & Development, Pro. Rep., No. 624(1970)
- 4) エキスパンダ加工研究所: エキスパンダ加工技術総合 (1966)
- 5) 鳥羽厚: 石油学会誌, 9 (1966), 368

銅および銅合金の応力腐食割れの事例について

佐藤史郎
永田公二

住友軽金属工業株式会社

銅および銅合金の応力腐食割れの事例について*

佐藤 史郎** 永田 公二***

Case Studies on the Failures of Copper and Copper Alloys by Stress Corrosion Cracking

by Shiro Sato and Koji Nagata

A wide variety of examples of troubles on stress corrosion cracking of copper and copper alloys have been introduced with their various environmental characteristics and have been classified into seven groups in accordance with their responsible corrodents or environments to stress corrosion cracking.

The corrodents or environments classified include those of ammoniacal conditions, of sea water under polluted condition or at elevated temperature, of fresh water, of water or steam at elevated temperature and pressure, of atmosphere, of underground and of molten metals.

Except for the stress corrosion crackings in ammoniacal conditions and in molten metals, no systematic investigation has been made on the phenomenon of stress corrosion crackings. One of the prominent features in the above examples of stress corrosion crackings is that they are, in many cases, accompanied with intergranular corrosion regardless of the existence of tensile stress. Therefore, to understand the stress corrosion cracking of copper alloys, more detailed informations are required regarding the corrosive action to intergranular corrosion of copper alloys under various environments.

Furthermore, it seems important to clarify the characteristics of elastic and plastic properties and also the sensitivity to the rupture of copper alloys around the tips of intergranular corrosion under the tensile stress.

1. 緒 言

銅合金における応力腐食割れの現象は、おそらく他の合金における応力腐食割れの現象よりも古くから認識されてきた現象であり、時季割れ(Season cracking)とも呼ばれて重要視されてきた。

1906年にDiegel¹⁾ならびにSperry²⁾によって、工業材料としての銅合金の応力腐食割れに関する最初の論文が発表されて以来多くの研究がなされ、発表された論文は1917年以前においてすでに50を数えるといわれている³⁾。そして、1918年にはASTMによりseason crackingに関するシンポジウムが開催されている⁴⁾。

それ以来、銅合金の応力腐食割れについて、学問上の基礎研究とともに工業的な研究も、関係のある広範な領域について、行われてきた。その成果はシンポジウムの記録⁵⁾や解説論文など^{6)~10)}により、比較的容易に知ることができる。

銅合金の応力腐食割れは材料、応力および腐食の各因子

の組合せの下で生ずる現象であるから、事例の検討に際しては、これらの諸因子について総合的に検討する必要があることはいうまでもない。しかし、現実の問題に直面したとき、材料および応力に関する理解に対比して、腐食に関する理解ははなはだ不充分であると思われる。腐食に関する因子は、いうまでもなく、使用環境にもとづく因子であり、この環境にもとづく因子が現実問題における支配的な働きをなしている場合が多いように考えられる。

このような考え方から、本稿は伸銅品の応力腐食割れの事例を使用環境にもとづいて述べるものである。なお、これらの事例は著者の経験にもとづくものを主体とするものであるが、参考になるとみられるいくつかの文献における事例も同時に取上げておいた。

2. 使用環境と応力腐食割れ

種々の条件下において生じた応力腐食割れの典型的な20の事例、No. 1~No. 20、を材料が露呈されていた環境別に分類し、合金の種類や応力の発生原因などの特徴とともに一括してTable 1に示す。

2.1 アンモニア環境における応力腐食割れ

銅合金、とくに黄銅、の応力腐食媒としてのアンモニアの

*伸銅技術研究会第12回大会(1972 Nov.)で一部発表

伸銅技術研究会誌、12(1973), 19

**研究部 工学博士

***研究部

Table 1 The list of typical examples of stress corrosion cracking of copper and copper alloy products classified in accordance with the responsible corrodents or environments for stress corrosion cracking.

Corro-dent	NO	Application and environment	Alloy* (CDA NO:)	Morphology		Origin of tensile stress
				Corrosion	Cracking	
Ammoniacal environment	1	Power plant condenser tubes for air removal section in ammoniacal condensate	687	Tarnish layer	Transgranular	Scratch mark during tube insertion
	2	ditto	687	Pitting	Transgranular	Internal stress by tube straightening
	3	Petroleum refinery condenser tubes in overhead condensate neutralized by ammonia	687	Intergranular under alligator	Inter and transgranular	Extension by tube installation
	4	Piping for air conditioner covered with foamed rubber by ammoniacal gas	122	Tarnish	Intergranular	Internal stress by tube drawing and straightening
	5	Confirmation test of above illustration	687	Tarnish	Transgranular	Internal stress by hollow sinking
Sea water	6	Power plant condenser tubes in polluted sea water	687	Intergranular under pitting	Transgranular	Bending by tube alignment in the bundle
	7	Petroleum refinery condenser tubes in side cut liquid of high temperature	687	Intergranular with hard deposit	Intergranular	Thermal expansion and contraction
Fresh water	8	S.C.C test by fresh water	687	Small pitting	Transgranular	Extension by spring
	9	Lubricant oil cooler tubes in fresh water coolant	687	Intergranular under pitting	Transgranular	Extension during expanding of tube ends
	10	Petroleum refinery oil cooler tubes in fresh water	443	Severe intergranular	Intergranular	Extension by tube installation
Water and steam at elevated temperature	11	Power plant heater tubes in boiler feed water at elevated temperature	687	Intergranular	Intergranular	Internal stress by expanding tube ends
	12	Power plant heater tubes in boiler feed water at elevated temperature	706	Intergranular under tarnish	Intergranular	Internal stress by tube drawing and straightening
Atmosphere	13	Atmospheric exposure test in Osaka during 1931-1933	Cu-Zn alloy	unknown	unknown	Internal stress by hollow sinking
	14	Storage in tube mill after cold drawing during tube manufacturing	270	Tarnish	Intergranular	Internal stress by hollow sinking
	15	Sugar refinery cooler tubes during storage before use	270	none	Intergranular (Selective to retained β)	Internal stress by expanding tube ends
	16	Light fixture brass chain in a general purpose of chemical laboratory	260	unknown	Intergranular	Internal stress during fabrication and applied bending stress by weight of light
Under ground	17	Hot water pipe line covered with jute in cinder under the kitchen floor	122	Tarnish	Intergranular	Internal stress by tube drawing
	18	Hot water pipe line covered with glass wool in cinder under the bath floor	122	Tarnish	Intergranular	Internal stress by tube drawing
Molten metal	19	Plate type oil cooler in mercury contaminated sea water	687	none	Intergranular	Stress by fastening by screwed bolts and nuts
	20	Low finned tube contacted with soft solder	687	none	Intergranular	Internal stress by cold finning operation

*CDA Alloy NO; 122: Phosphorous Deoxidized Copper, High Residual Phosphorous

260: Cartridge Brass, Cu-30%Zn

270: Yellow Brass, Cu-35%Zn

443: Arsenical Admiralty Brass

687: Aluminum Brass

706: Copper Nickel, 10%

作用は古くから今日まで種々の観点から論じられてきた。過去の銅合金の応力腐食割れの研究のほとんどすべてがアンモニアを腐食媒とする場合に限ってなされてきたといって過言ではない。

まず、注意されねばならないことは銅合金の応力腐食割れに対するアンモニアの作用がアンモニア単独で起りうるものではなく、水と酸素（空気）またはそれに代る酸化剤の存在下においてはじめて生じることである。

Fig. 1 は各種の 2 元銅合金の成分と応力腐食割れ感受性の関係を求めた一実験結果であり¹¹⁾、この実験の雰囲気には酸素および水蒸気を含むアンモニアガスが用いられた。Fig. 1 からアンモニア雰囲気における応力腐食割れが Cu-Zn 合金ばかりでなく、多くの銅合金において起りうるものであることがわかる。

Table 1 の No; 1, Fig. 2 および No; 2, Fig. 3 の例はいずれも火力発電プラントの復水器の空気冷却部の復水管に関するものである。この場合、アンモニアはボイラの防食のために添加されたアミンや酸素捕集剤として添加されたヒドラジンの分解生成物として生じたものおよび pH 調節のために添加された微量のアンモニア分などが、他の非凝縮性ガスと共に復水器より排出される過程において、特定の部分、すなわち空気冷却部、に濃縮されたものである。空気冷却部においては単にアンモニア分が多いばかりでなく、非凝縮性ガスとして復水器内に微量ながら洩れ込んだ空気（酸素）も濃縮されており、高度に湿潤な条件と相まって、応力腐食割れが生じやすい環境を形成しているものとみられる。したがって、復水器用黄銅管には完全な応力除去焼鉄が必要とされるのであり、工業規格が定めている水銀試験に合格する程度のみでは不充分であるとみられる。

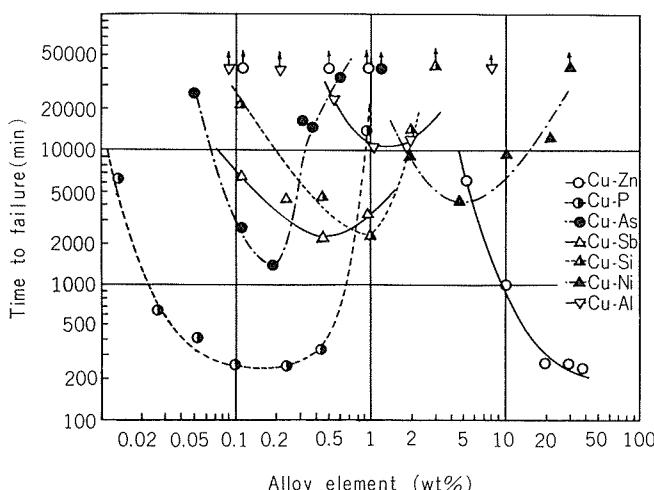


Fig. 1 Relations between alloy composition and stress corrosion susceptibility of various binary copper alloys in ammoniacal atmosphere under tensile stress of 10,000 psi, by Thompson et al.¹¹⁾

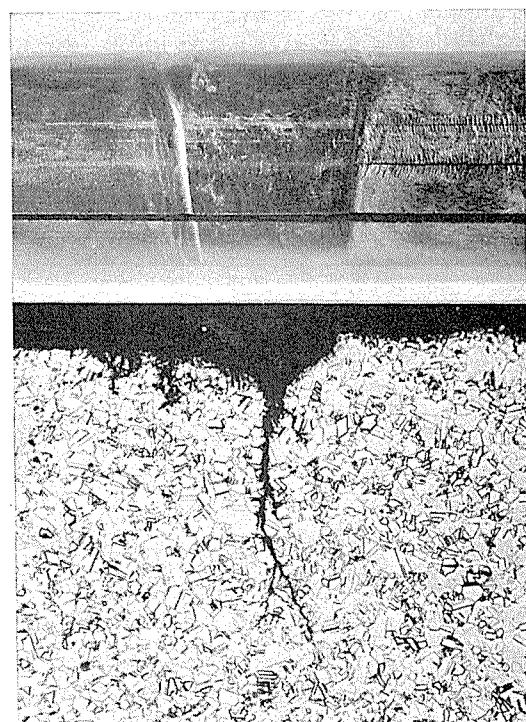


Fig. 2 Stress corrosion cracking of power plant condenser tube of aluminum brass in ammoniacal steam condensate, developing along the scratch mark during tube insertion in condenser.

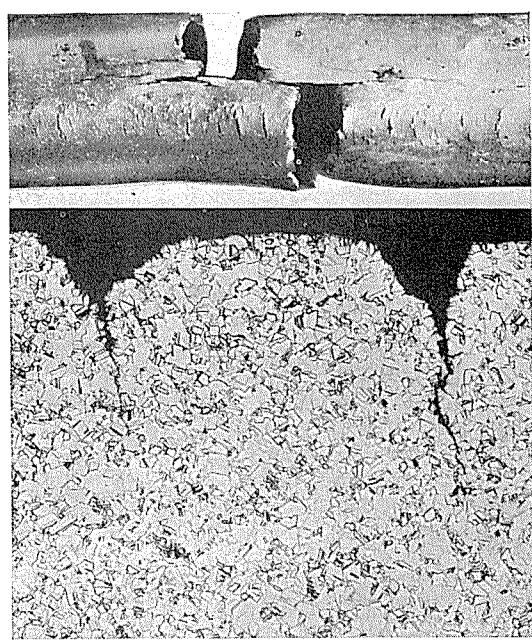


Fig. 3 Stress corrosion cracking of power plant condenser tube of aluminum brass in ammoniacal steam condensate, developing along the distribution of internal stress by tube straightening operation.

No: 1 の事例においては管を復水器に挿入するときに管が支持板と強く擦れ合ってため外傷が生じ、その部分の残留応力により応力腐食割れを生じたものとみられる。

No: 2 の事例では焼鈍後の管の曲りを矯正するために矯正ロールを通したときに管に残留応力が生じ、この残留応力が応力腐食割れを生じたときの応力源となったものとみられる。本事例の割れは微細なもののが多かったため、その分布状態の全貌は容易に把握できなかったが、たまたま引張試験を実施したところ、割れ部が開口し、Fig. 3 にみるような割れの分布状況が明らかになったものである。局所的な変形による残留応力による応力腐食割れの例である。Fig. 2 と、全域にわたる変形による複雑な残留応力による腐食割れである Fig. 3 の間には著しい差がみられるものであることがわかる。

Table 1, No: 3, Fig. 4 の例は石油精製プラントの塔頂コンデンサの熱交換器管に生じた応力腐食割れの例である。応力腐食媒としては塔頂に注入されたアンモニア分が有力視されている。このアンモニア分は原油蒸留プロセスにおいて、原油中に含有されていた塩化物が加水分解して生じた塩化水素を中和する目的で添加されているものである。応力腐食割れの発生に関与したとみられる引張応力は管を熱交換器に取付けるときに必然的に生じたものとみなされるが、その大きさは取付時の施工条件に依存するところが大である。

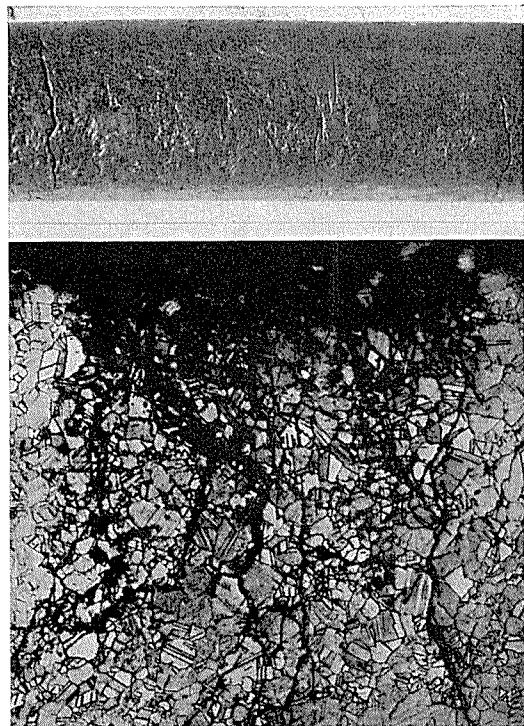
Table 1 No: 4 の例は空調装置の冷温媒体の配管に用

いられたりん脱酸銅管の応力腐食割れに関するもので、管は完全に黒く変色しており、Fig. 5 のように、典型的な粒界割れがみられた。この管の外面は発泡ゴムよりなる断熱材に覆われていた。たまたま断熱材が異臭を発していたので調査したところ、ゴムの発泡工程においてアンモニアを含むガスが用いられていることがわかった。すなわち、この銅管の割れは発泡ゴムの気泡中のアンモニアを含むガスを腐食媒とするものである可能性が極めて濃厚となった。

この点を確認するため、アンモニアによる応力腐食割れ感受性が大きい黄銅管の空抽伸材をこの発泡ゴムの断熱剤の中へ挿入し、放置したところ短時間で管は黒く変色し、Fig. 6 のような割れを生じた。

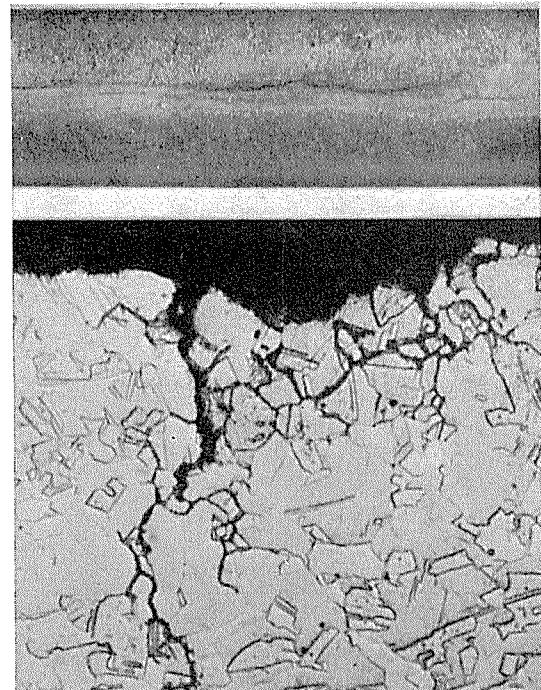
りん脱酸銅管の応力腐食割れは稀有のこととされているが、与えられた条件によっては充分に起りうる現象であることは Fig. 1 のデータからも明らかである。

以上のような検討結果からみて、本管の割れはアンモニア性霧囲気における硬質銅管の残留応力にもとづく応力腐食割れであることが確実視されるに至った。アンモニアは銅合金の応力腐食媒としてよく認識されているばかりでなく、銅および銅合金に対して一般に腐食性が大であるため、アンモニアそのものを扱う機器に銅合金を用いることはまずあり得ない。しかし、アンモニア性の霧囲気は鉄系材料にとって腐食性を有していないばかりではなく、さらに防食上好ましいとされているため、しばしば銅合金材料に対する配慮を欠いた場合に、予期しなかった状態でアンモニアと銅合金が接触している例が多い。そして、これが銅合



(×100)

Fig. 4 Stress corrosion cracking of refinery overhead condenser tube of aluminum brass in petroleum condensate neutralized by ammonia.



(×400)

Fig. 5 Stress corrosion cracking of hard drawn deoxidized copper tube for air conditioner covered with the jacket of foamed rubber containing ammonia gas.

金製の機器の応力腐食割れの有力な一因となっているのである。

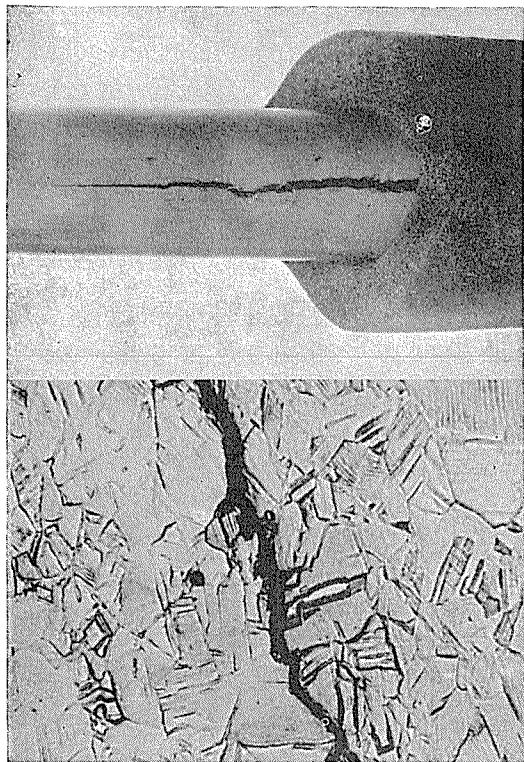


Fig. 6 Confirmation test for aggressive nature of rubber jacket to stress corrosion cracking, using drawn brass tube.

2.2 海水環境における応力腐食割れ

α 黄銅をはじめ α 相よりもなる銅合金は海水中で使用されることが極めて多いにもかかわらず、応力腐食割れを生じた例は、特異な条件が加わった場合を除きほとんど報告されていない。よって常温近傍の清浄な海水中において α 相銅合金は応力腐食割れを生じないものとみなしてよいように考えられる。

α 相銅合金が海水と接する環境で割れを生じた例としては海水が汚染していて硫化物を含む場合および海水温度が沸騰温度に近いほど高温度である場合が挙げられる。

前者の例として、汚染海水を冷却水に使用していたアルミニウム黄銅復水器管の応力腐食割れの例を Table 1 No:6, Fig. 7 に示す。この例において、管は多数の孔食を生じており、孔食の底部には粒界腐食があり、割れはその粒界腐食の先端から粒内貫通割れとして肉厚を貫いている。

後者の例として、石油精製プラントの冷却器に使用されたアルミニウム黄銅熱交換器管の応力腐食割れの例を Table 1, No:7, Fig. 8 に示す。管は外面において高温度(213°C)の油と接し、内面は冷却海水と接していたものである。管には全域にわたり肉厚方向に均等に進行している粒界腐食があり、特定部分において発達した粒界腐食、すなわち粒界割れ、があって、肉厚を貫通していたものである。

これらの例において、引張応力が作用していないところにおいても粒界腐食がみられることが共通している。

β 黄銅の応力腐食割れの事例の中には、 α 黄銅の場合とは異なり、清浄な海水を腐食媒とする環境で生じたものが少なくない。とくに Al を含む高力黄銅の船用部品などに応力腐食割れの事例が多い。この割れは粒界割れが主体であり、少量でも α 相を含む合金には生じ難く、逆に γ 相を含む合金には極めて生じやすいといふ。

2.3 淡水環境における応力腐食割れ

かつて、常温近傍の淡水は銅合金の応力腐食媒とみなされていなかった。しかし、特定の淡水を冷却水に使用している熱交換器のアルミニウム黄銅管に割れを生ずるものが少くないことがわかり、検討が加えられた。この現象は初期には腐食疲労現象によるものと推察されていた。しかし、下平ら^{12),13)} はわが国の特定の河川の水を冷却水に使用している油冷却器のアルミニウム黄銅管が割れによる事故を起した例を検討し、割れがイオウを含む冷却水による応力腐食割れによるものであることを実験により明示した。

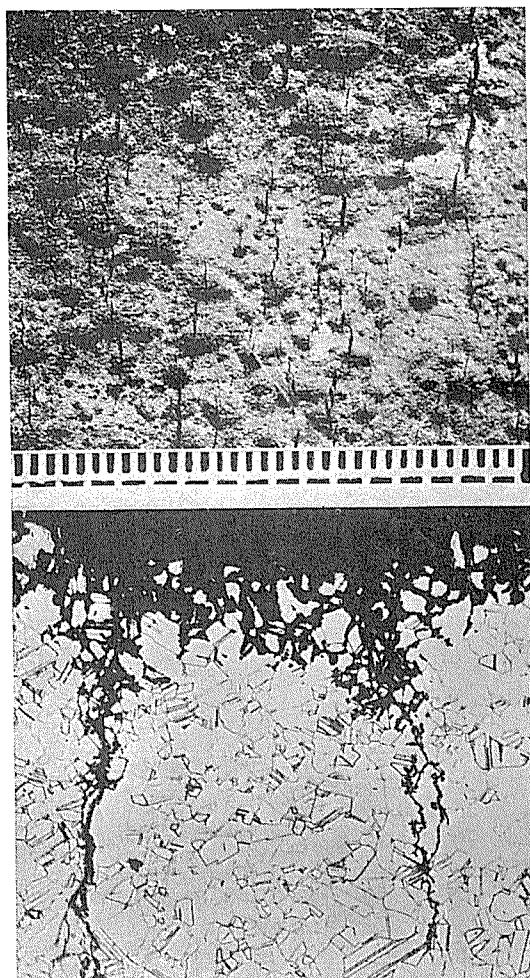


Fig. 7 Stress corrosion cracking of power plant condenser tube of aluminum brass used in polluted sea water containing hydrogen sulfide.

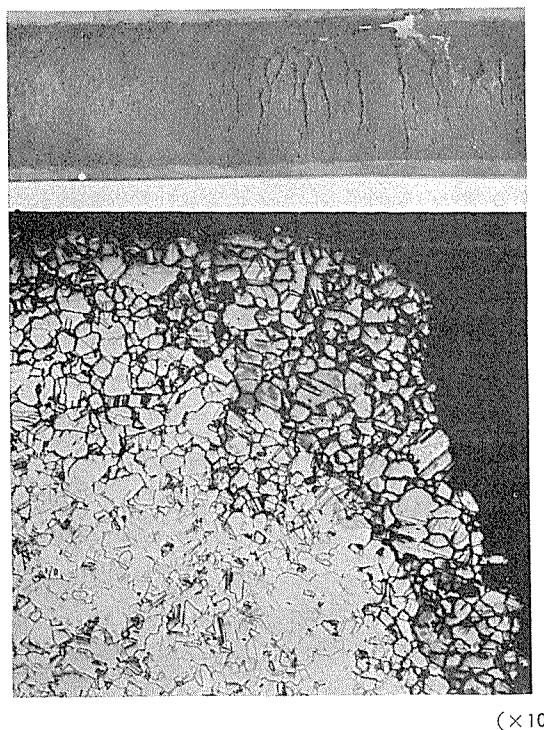
 $(\times 100)$

Fig. 8 Stress corrosion cracking of refinery condenser tube of aluminum brass used for cooling of side cut liquid of elevated temperature by sea water.

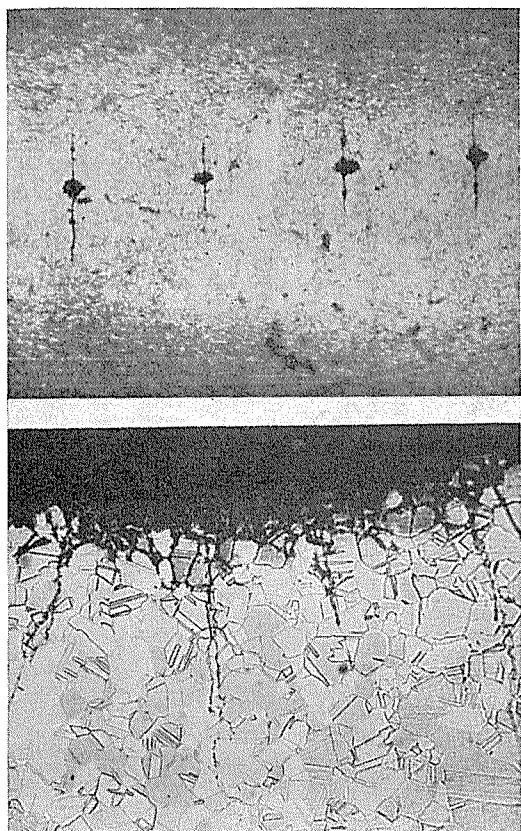
 $(\times 100)$

Fig. 9 Stress corrosion cracking test for aluminum brass tube by fresh water.

以後、淡水による応力腐食割れ現象に関して事例¹⁴や実験結果¹⁵⁾¹⁶⁾が提示され、応力腐食媒としての微量のアンモニア分の作用やイオウの作用等が指摘されてきた。しかし、淡水による応力腐食割れの事例の多くについて腐食媒の正体はよくわかっていないと思われる。

この種の応力腐食割れの形態上の特徴は、Table 1, No:8, Fig. 9 および同No: 9, Fig. 10 に示すように、割れが孔食を起点にしていること、孔食部に粒界腐食がみられることなどである。このような特徴は汚染海水による応力腐食割れの事例の特徴とよく似ている。

割れはアルミニウム黄銅管を淡水中でも用いていることが多いわが国においてかなり生じているようにみられるのに対して、アドミラルティ黄銅管を用いることが多い欧米諸国において一例¹⁷⁾しか報告されていない。その一例もTable 1, No:10, Fig. 11 に示すように、粒界腐食が極めて顕著であり、水質または材質の面から、何らかの異常な条件が存在していたことを類推させるようなものである。

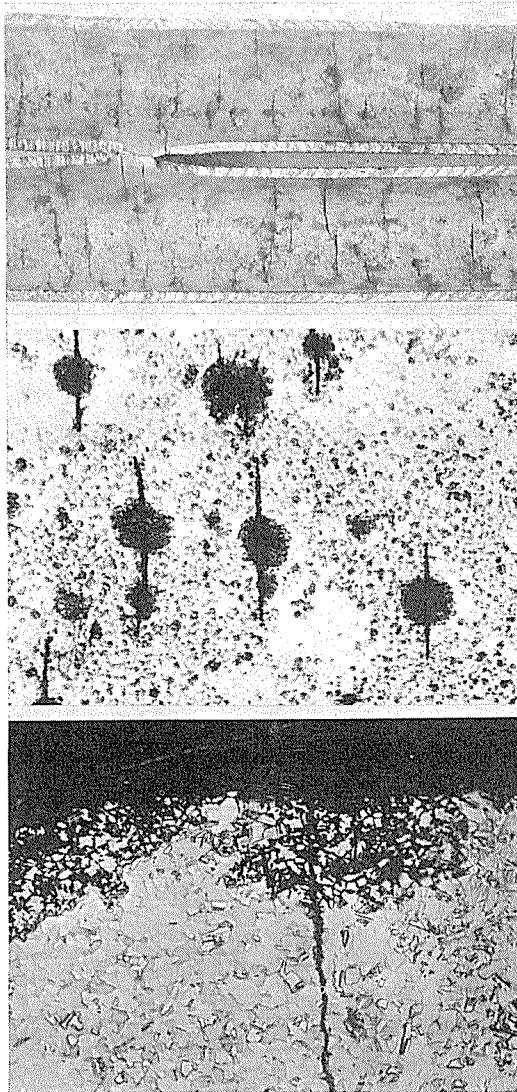
 $(\times 100)$

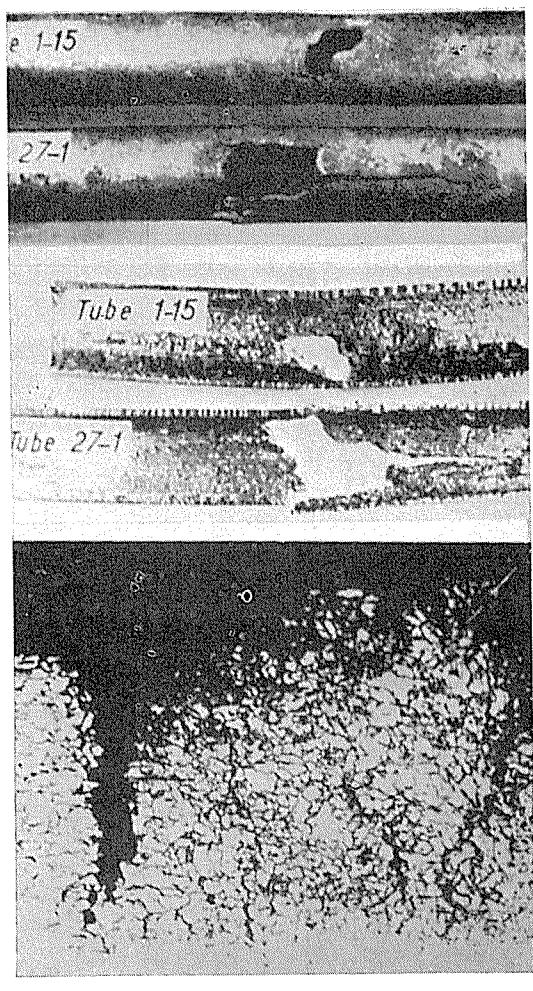
Fig. 10 Stress corrosion cracking of lubricating oil cooler tube of aluminum brass in fresh water.

以上のような事態から判断して、淡水による応力腐食割れの現象は孔食、とくに粒界腐食を伴った孔食の発生や激しい粒界腐食の発生との間に密接な関係があることが考えられる。したがって淡水の応力腐食割れの腐食媒としての水質上の特徴や合金の割れ感受性についても、孔食の発生や粒界腐食の発生との関連において改めて追求される必要があるもののように考えられる。

2.4 高温高圧水および蒸気環境における応力腐食割れ

高温度の水蒸気や高圧水が銅合金にとってかなり強い応力腐食媒として作用することはしばしば経験されているところであり、工業的には重要な問題である。しかし、この現象に関する研究は極めて少ない。

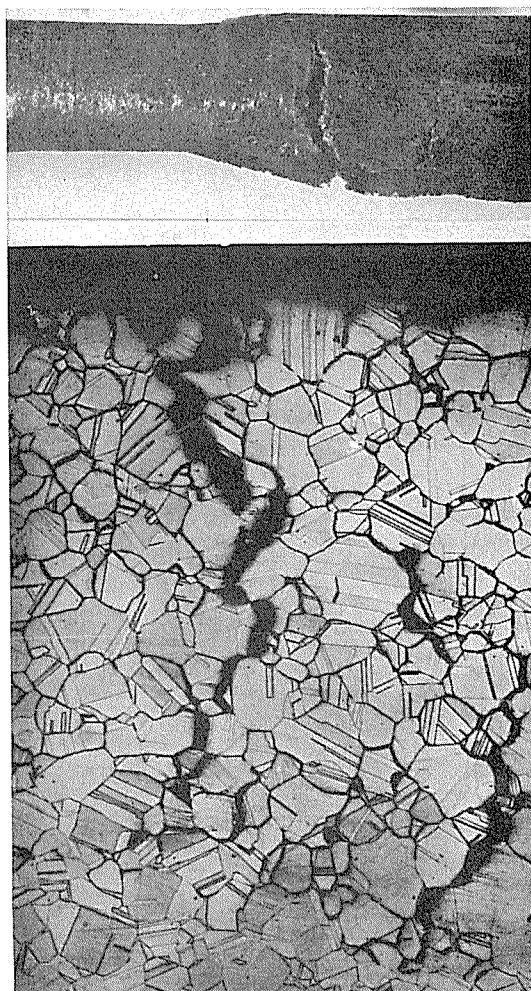
僅に、 α アルミニウム黄銅の蒸気中における粒界応力腐食割れについて、添加元素の効果を検討した研究をみるとあったが、最近になって筆者らが Cu-Zn 合金、Cu-Zn-Al 合金、Cu-Ni 合金等の高温高圧水および蒸気中における応力腐食割れについて研究を行ない、純粋な高温高圧水や蒸気が銅合金の応力腐食媒として作用するものであることを立証した^{18),19)}。



(×67.5)

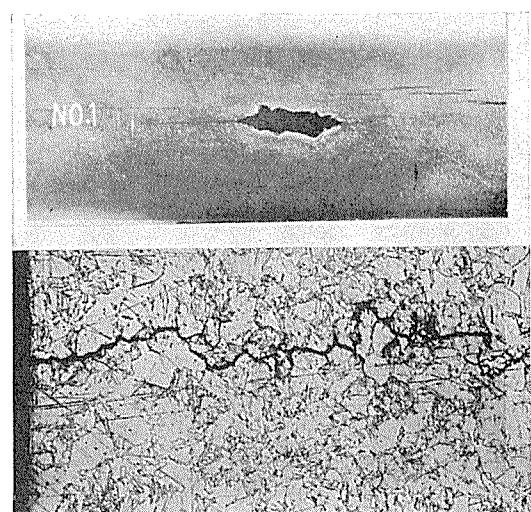
Fig. 11 Example of stress corrosion cracking of refinery condenser tubes of Admiralty brass in fresh water, by Margerand et al.¹⁷⁾

Table 1, NO;11, Eig. 12 および NO;12, Eig. 13 とともに火力発電プラントの給水加熱器管に用いられたアル



(×100)

Fig. 12 Stress corrosion cracking of power plant feed water heater tube of aluminum brass.



(×100)

Fig. 13 Stress corrosion cracking of power plant feed water heater tube of 10% cupronickel.

ミニウム黄銅管および10%キュプロニッケル管の応力腐食割れの例を示すものであって、ともに典型的な粒界割れであることが共通している。高温水および蒸気中における各種銅合金の腐食の研究結果によれば、これら蒸気中における応力腐食割れ事例がみられている合金系はすべて応力を付加しない状態において粒界選択性的腐食を受けることが知られている。このことから水蒸気中における応力腐食割れは粒界腐食が引張応力の作用を受けて著しく加速されたためのものとみなしうる。そして、最も特徴的なことは、アンモニア雰囲気における応力腐食割れ感受性において鉛いグループに入れられたCu-Ni合金(Ni; 30%以下)が水蒸気中において僅かながら粒界選択性的腐食を受ける傾向を有するために、粒界応力腐食割れを生じていることである。

火力発電プラントの高圧給水加熱器管にはニッケル銅合金管、いわゆるモネルメタル管、多く用いられている。そして、これらのモネルメタル管の中には使用後ある時間を経てから応力や腐食割れによるとみられる割れを生じているものが特定のメーカ材に多くみられている。モネルメタル²¹の高温高圧水および蒸気中における応力腐食割れを再現するためのテストを筆者らが行った結果、遂に成功しなかった。最近になって、モネルメタルがアンモニア性の高温高圧水および蒸気中において応力腐食割れを生ずることが報告され²⁰、筆者もこれを確認した。本現象は興味のあるものとみられるが、本稿の範囲一銅合金一を逸脱するので詳細はここでは触れないことにする。

2.5 大気中における応力腐食割れ

黄銅の応力腐食割れが大気中で生ずることは多くの実例が示している。たとえば、田辺²¹は昭和初期に10~30kg/mm²の残留応力を付加したCu-0~40%Zn合金管を大阪市内に放置したところ、Table 1, NO:13, Fig. 14に示すように、Zn含有量30%以上の合金は1か月で割れを生じたと報告している。

Table 1, NO:14, Fig. 15 の例は製管工場において抽

伸加工途上の65-35黄銅管をある期間放置し、再度抽伸を試みたところ、既に進行していた応力腐食割れにより破断した例である。Table 1, NO:15, Fig. 16の例は65-35黄銅管を用いて組立てを終えた製糖プラントの熱交換器を組立て工場内にて検査したところ、管が管板取付部近傍で割れを生じていた例である。

これら、3例はいずれも粒界割れであることが共通しているが、腐食媒について何一つわかっていない。前二者は表面層が完全に変色していたが、後者は変色層を生じていなくて、結晶粒界には微量の残留β相らしいものがみられ、割れはβ相を優先的に通っているようみられた。

ソビエトでは大気中の応力腐食割れに関する詳細な研究が行なわれた。その結果は Klark はつぎのように結論づけている²²。(1) 黄銅は大気中に SO₂ を多く(0.05~0.25mg/m³) 含む工業地帯で最も割れやすく、SO₂ を少量(0.001~0.015mg/m³) 含む農村地帯ではやや割れ難く、SO₂ を含まない海上では最も割れ難い。(2) Cu-32%Zn合金と Cu-28%Zn合金では後者の方が一般に割れやすいが、その相対的の関係は暴露条件、すなわち季節や屋内屋外の差、などによって大巾に変動する。(3) このことは合金の表面皮膜の性質の差によるものであろう。

Mattsson ら²³によれば、このうち(1)の結論はスカンジナビア諸国における協同研究においても確認されており、さらに、季節的に冬期に割れが生じやすいと云う。そしてこのことは金属面における水分の存在および暖房時に生じた廃棄ガス中のSO₂によるものであろうと推察している。

Table 1, NO:16, Fig. 17 上は一般化学実験室に使用されていた蛍光燈の黄銅製の吊り金具の応力腐食割れの例である。この実験室では硝酸が使用されていたため、硝酸が次式によって反応したことにより、最終的にはアンモニアまで還元されて応力腐食割れを起したものと説明されている²⁴。



これに関連した例として、空調装置の電気除塵機におけ

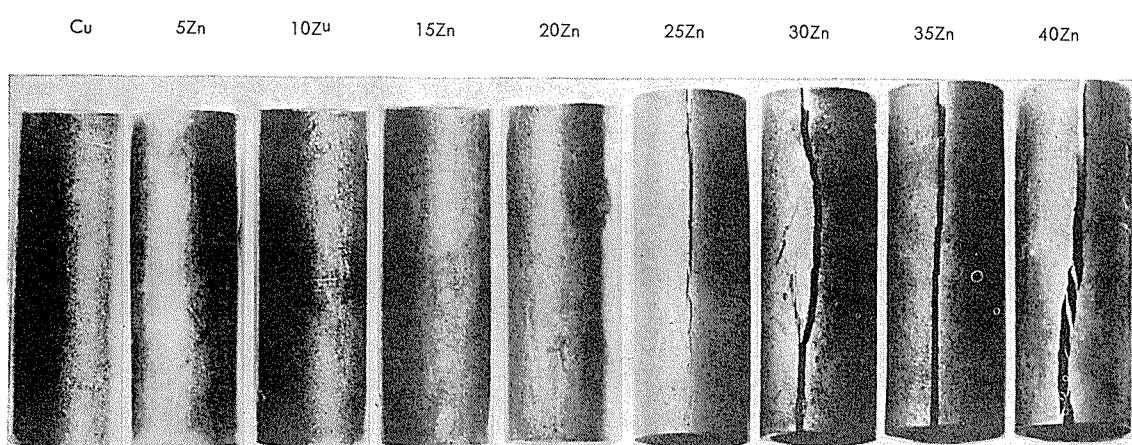


Fig. 14 Atmospheric exposure stress corrosion test on hard drawn Cu-Zn alloy tubes in Osaka, 1931~1934, by T. Tanabe.²¹

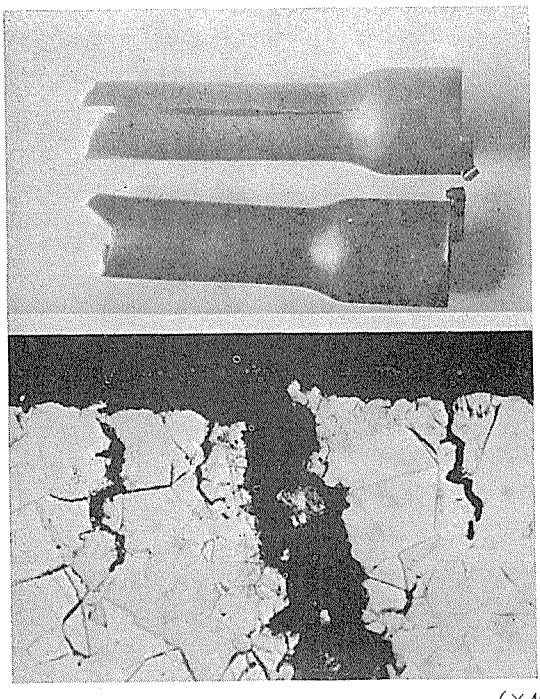
 $(\times 400)$

Fig. 15 Stress corrosion cracking of cold drawn 65-35 brass tubes during storage in tube mill.

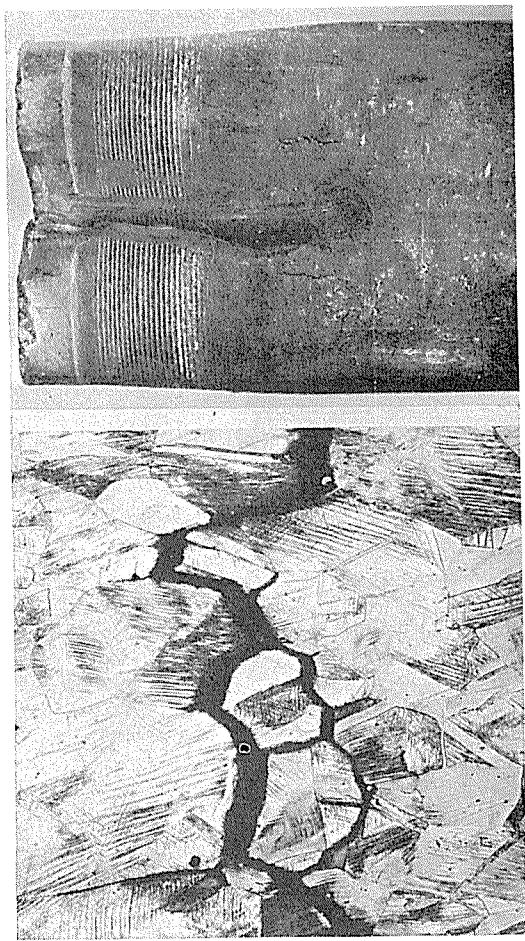
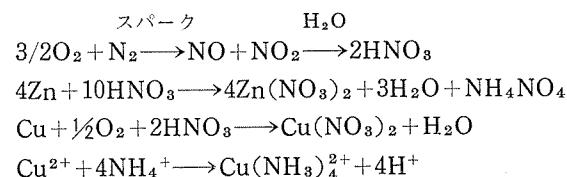
 $(\times 100)$

Fig. 16 Stress corrosion cracking of sugar refinery heat exchanger tube of 65-35 brass during storage after installation in machine shop.

る黄銅の応力腐食割れの例とそれに対する下記の反応式による説明ならびに再現テストについての報告がなされている²³。



すなわち、大気中における応力腐食割れの腐食媒はアンモニアであって、そのアンモニアは空気中の窒素が放電現象によって酸化窒素となり、それが黄銅中の Zn によってアンモニアに還元されたものあると説明されている。割れの顕微鏡組織を Fig. 17 下に示す。

以上のように、大気中の応力腐食割れについては以前より多くの事例の提示があり、その腐食媒について SO_2 であるとする説やアンモニアであるとする説があるが、各事例

 $(\times 100)$

Fig. 17 Stress corrosion cracking of light fixture brass chain in a chemical laboratory, by Fraser²⁴ (above), and of 65-35 brass plate in a reproducing test, by Uhlig et al²⁵ (below).

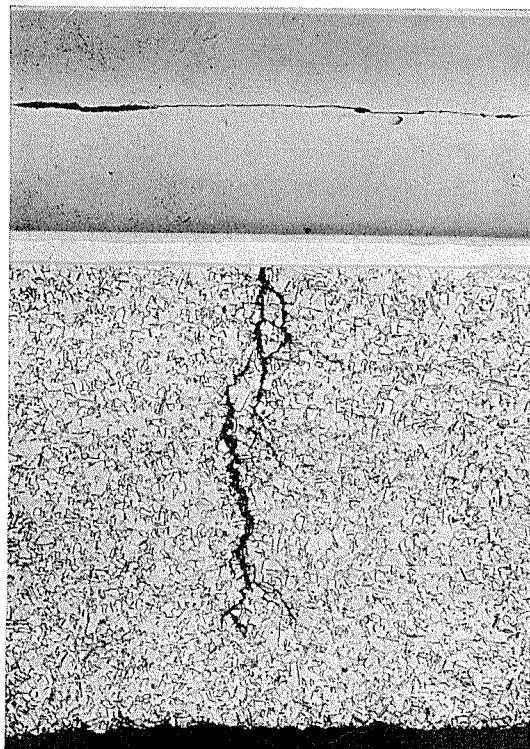
について、実施における腐食媒の分析が容易でないためもあって、必ずしも満足な解明がなされていない。

たとえば、大気中における応力腐食割れの発生の頻度とSO₂ガスの濃度の相関々係が確かに認められたにしても、それから直ちにSO₂が応力腐食媒であるとするることは疑問である。この点について著者らが検討を加えてみたところではSO₂は応力腐食媒として直接作用するものとは到底考えられないような結果を得ている。

2.6 地下埋設環境における応力腐食割れ

最近、給湯をはじめ各種の配管に銅管（りん脱酸銅管）を使用する事例が多くなってきた。その中で厨房の床下に配管された給湯用銅管に応力腐食割れによるとみられる事故が散見されるようになった。

Table 1, NO;17, Fig. 18 および、同NO;18, Fig. 19に例を示す。これらの例の共通事項として、割れが完全な粒界割れであること、管が硬質材であること、使用環境が湿潤であることなどを挙げることができる。応力腐食割れの要因として、管が硬質材であったことによる大きな残留応力の存在と湿潤な使用環境にもとづく腐食性環境の存在が重視されるが、腐食媒の正体は解明されておらず今後の研究課題の一つである。現在のところ、管外面の被覆材と銅管の関係や管をとりまくシンダーと銅管の関係、さらには、コンクリート床面を浸透してきた水分と銅管の関係などが注目されている。



(×100)

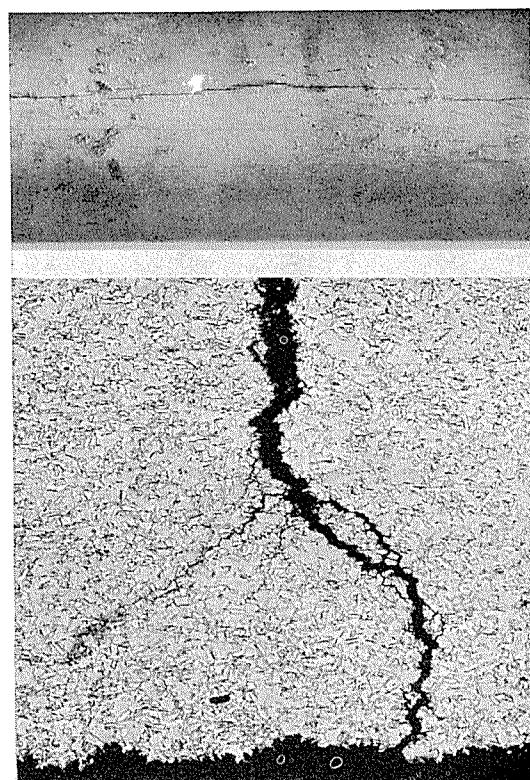
Fig. 18 Stress corrosion cracking of deoxidized copper tube for hot water service under the kitchen floor. The pipe was covered with jute jacket and buried in cinder of wet condition.

2.7 溶融金属による応力（腐食）割れ

溶融金属が引張応力と相作用して伸銅品に割れを生ぜしめることはよく知られており、たとえば残留応力の検出方法として水銀試験が広く採用されているのもこの現象によっている。溶融金属による割れの現象は厳密な意味において応力腐食割れとは異質の現象であり、むしろ応力割れとでも呼ぶのが妥当なもののように考えられるが、応力と環境の相関において割れが生ずることにおいては応力腐食割れと変りがない。

Table 1, NO;19, Fig. 20 は海水を冷却水として用いていた舶用の板型熱交換器のアルミニウム黄銅板に生じた割れの例である。この熱交換器において、たまたま冷却水量を管理するために水銀マノメータが使用されていたが、事故によりその水銀が海水側へ流出し、一部の水銀が黄銅板面上に付着し、熱交換器を締付けているための応力が作用しているパッキングの部分において、割れを生じたものである。割れ部に微量の水銀が付着していたことは分光分析により確認された。

Table 1, NO;20, Fig. 21 は転造によりフィンをつけた黄銅管に軟ロウづけを行なったところ、転造加工時の残留応力と溶融状態の軟ロウとの作用により軟ロウが粒界に拡散し割れを生じたものである。粒界に沿って軟ロウが侵入しているのが観察される。



(×100)

Fig. 19 Stress corrosion cracking of deoxidized copper pipe for hot water service under the bath floor. The pipe was covered with glass wool jacket and buried in cinder of wet condition.

3. 結 論

以上に述べた伸銅品の応力腐食割れの事例の調査結果からつきのことがいえよう。

1) 応力腐食割れが生じた使用環境は多岐にわたる。酸化剤および水分以外で応力腐食割れに作用した腐食媒は使用環境の主体をなす物質である場合よりも、むしろ、微量の不純物である場合が多い。

2) 伸銅品の応力腐食媒として、アンモニアのみが一般に認知されており、他の物質について詳細には知られていない現状にある。しかし、アンモニア以外にも粒界腐食を生ぜしめるような腐食媒、たとえば汚染海水中の硫化物や高温水や蒸気などは応力腐食を生ぜしめうることが事例から明らかであるとみなされる。換言すれば応力腐食媒となりうる腐食媒の一つの条件として、応力の集中を生ぜしめるような腐食部を形成しうる腐食媒であることを挙げることができましょう。

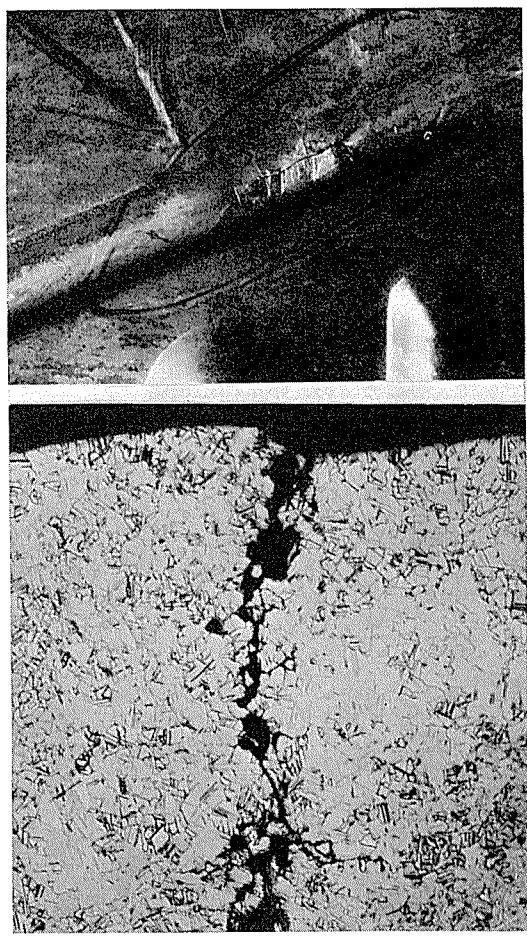
3) 同様の考え方から、腐食媒を物質のみで規定することは不合理であり、温度、圧力その他の腐食環境を支配する

因子も同時に考慮されるべきである。（例えば、応力腐食割れ発生の可能性をその環境のアンモニア濃度のみで判断しようとは必ずしも妥当ではないと考える）。

4) 応力腐食割れを起している銅合金には、黄銅以外に、りん脱酸銅や Cu-Ni 合金も含まれていることが本事例に示されている。このことから、応力腐食割れに関与している合金側の要因として、特定腐食部が引張応力条件下で示す局部的な弾性、塑性および破断等の特性が重要視されるものと考える。しかし、今日の段階では充分な解明がなされていなくて、今後の課題であるとみられる。

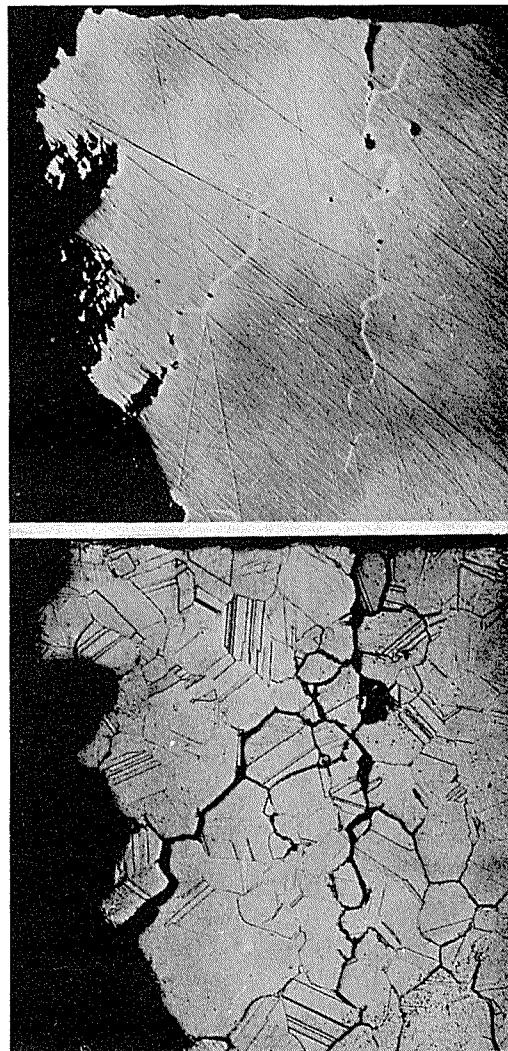
謝 辞

本報文に掲載した事例の多くは多方面にわたる伸銅品の需要家から提起され、調査試料を提供して頂いたものである。需要家各位の御協力と御支援に厚く感謝するとともに今後の御鞭撻をお願いする次第である。



(×100)

Fig. 20 Stress (corrosion) cracking of aluminum brass plate of engine cooler by molten metal (mercury). Mercury has spitted out from broken manometer into cooling sea water.



(×100)

Fig. 21 Stress (corroion) craking of low finned aluminum brass tube by molten metal (solder).

文 献

- 1) C. Diegel : Verhandl. Ver. Bef. Gewerfleiss, **85** (1960), 177
- 2) E. S. Sperry : Brass World, **2** (1906), 39
- 3) Sven Rask : *Recent Advance in Stress Corrosion*, ed. by Åke Bresle, Stockholm, (1961), 81
- 4) Proc. Amer. Soc. Test. Mat., **18** (1918), 147
- 5) *Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals*(ASTM AIME), (1944), ASTM-AIME, Philadelphia-New York, (1945)
- 6) H. Moore, S. Beckensale and C. E. Mallinson : J. Inst Metals, **25**(1921), 35
- 7) A. R. Bailay : Met. Rev., **6**(1961), 101
- 8) J. A. Whittaker : *A Survey on the Stress Corrosion of Copper Based Alloys*, International Copper Research Association, London, (1965)
- 9) 佐藤史郎: 日本金属学会会報, **10**(1969), 729
- 10) 佐藤史郎: 本誌 **11**(1970), 104
- 11) D. H. Thompson and A. W. Tracy: Trans. AIME, **185** (1949), 100
- 12) 下平三郎, 佐藤武明: 本誌**1**(1960), 79
- 13) 下平三郎, 佐藤武明: 防食技術, **9**(1960), 297
- 14) 嘉瀬達: 石油学会誌, **6**(1963), 937
- 15) 平松剛毅, 野中正浩: 石油学会誌, **8**(1965), 451
- 16) 佐藤史郎, 野世溪精: 本誌, **10**(1969), 175
- 17) C. Margerand and J. Tourret: Rev. Met., **60** (1963), 699
- 18) S. Sato and K. Nagata: *Extended Abstracts 5th International Congress on Metallic Corrosion*, (1972), Tokyo, 139
- 19) 佐藤史郎, 永田公二: 本誌, **15**(1974)73
- 20) D. W. Rohoi, R. C. Scarberry, J. C. Crum and P. E. Morris : *ASME Publication*, Paper No. 72-Pwr-1
- 21) 田辺次郎: 住友金属研究報告, **1** (1932), 69; **2**(1934), 311
- 22) G. B. Klark: *Intercrystalline Corrosion and Corrosion of Metals under Stress*, ed. by I. A. Levin, Consultants Bureau, New York, (1962), 311
- 23) E. Mattsson, S. Lindgren, S. Rask, G. Wennström: Reprint, *Scandinavian Corrosion Congress*, Helsinki,(1964)
- 24) J. P. Fraser: Material Protection, (1963), Jan. 97
- 25) H. Uhlig and J. Sansone: Material Protection, (1964), Feb. 21

R181

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS

Vol.15 No.3 July 1974

わが国におけるアルミニウム熱交換器の発達について

赤 山 二 郎

住友軽金属工業株式会社

技術資料

わが国におけるアルミニウム熱交換器の発達について

赤山二郎*

Developement of Aluminum Heat Exchangers in Japan

by Jiro Akayama

1. はじめに

近時、わが国におけるアルミニウム熱交換器の普及はめざましく、世界でもっとも広範囲に採用されているといつても過言でなかろう。このことは、熱交換器のユーザー、メーカーそれぞれの関係技術者の多年にわたる研鑽と努力の賜物であろう。

昭和30年住友金属工業株式会社で開発された航空機用アルミニウムろう着熱交換器が、わが国における国産アルミニウム熱交換器の嚆矢であった。その後住友金属工業株式会社より住友軽金属工業株式会社と住友精密工業株式会社に分離独立したが、両社共に材料と加工をそれぞれ分担しアルミニウム熱交換器の主要生産会社としてそだってきた。

アルミニウム熱交換器の開発に成功して以来約20年の歳月と、そして昭和34年1月月刊誌『住友金属』にアルミニウムろう着熱交換器の紹介をしてから15年余経過した現在、その後の発展に思いをいたしたとき、まことに感慨深いものがある。そしてこの発展の基盤となったものは各種のブレーシング材料の開発とディップブレーシング技術、ならびにエアーファーネスブレーシング技術の開発であったが、そのろう着技術ならびに製品の適用範囲の両面にわたって、ようやく限界に近づいた感があり、かつ当社がアルミニウム熱交換器の開発に進出した機会に、その足跡をふりかえって、発達の経過の概要を報告し、関係技術者のご参考に供したい。本資料がアルミニウム熱交換器の関係技術者の今後の発展の一助ともなれば幸いである。

2. アルミニウム熱交換器の種類

ここで述べるアルミニウム熱交換器は、オールアルミニウム熱交換器に限定した。表1に示したようにアルミニウム熱交換器の種類、用途は広範多岐にわたっている。そし

てその数量は、月産約800トンにもおよんでいる。製品1個あたりの重量も1キログラム前後の製品から2トン以上におよぶものまであり、使用温度もまた200°Cからマイナス265°Cまで広い範囲に用いられている。しかしながら、その加工法は中、大型熱交換器がディップブレーシングであり、小型熱交換器がエアーファーネスブレーシングと括管あるいはロールボンドである。ロールボンド法を除外して考えたとき、過去20年にわたるアルミニウム熱交換器発展の基礎となった技術は、ブレーシング法といえよう。したがって本資料では主としてわが国におけるブレーシング技術開発の歴史を述べ最後に最近の新らしい熱交換器について概説する。

3. ディップブレーシング技術の開発

昭和28年わが国航空機工業の再開にともない住友金属工業株式会社にプロペラ部が発足し、航空機用オイルクーラー（アルミニウムろう着熱交換器）の国産化の開発に着手した。当時開発をすすめるにあたって入手できた技術資料は、米国よりの輸入機に装着されていた現品1個であった。防衛庁より国産化を依託されて調査開発のため輸入現品を切断して、はじめてその接合が特殊なろう着によっていると判明したほど当時は幼稚な知識しか持ち合わせていなかった。今更国産化の辞退が出来る状況ではなかったし、まさに背水の陣でとりくまざるをえなかったのが当時の状況であった。

3.1 ブレーシングシートの開発

輸入オイルクーラーを住友金属工業株式会社名古屋伸銅所において切断分析調査の結果、芯材を6061としたブレーシングシートであることが判明した。検討の結果表2の仕様が決定され、名古屋伸銅所研究課所属の鋳造炉で試作開発をおこなった。組成、クラッド厚さとその一様性、密着度についての試験研究段階を経たあと最初のブレーシングシートの試作に成功したのが昭和30年のはじめであった。

*研究部

表1 アルミニウム熱交換器の分類

熱交換器使用機種	熱交換器の種類	熱交換器の型式	加工方法
航空機	オイルクーラー	二次伝熱面型あるいは管型	ディッププレージング法あるいは真空プレージング法
	ラジエーター	二次伝熱面型	ディッププレージング法
	コンデンサー	ク	ク
	エバボレーター	ク	ク
車両	オイルクーラー	ク	ク
	ラジエーター	ク	ク
	インターフィン	ク	ク
特車	オイルクーラー	ク	ク
自動車	オイルクーラー	ク	ク
	ラジエーター	ク	ク
	コンデンサー	二次伝熱面型あるいは 一体フィン型	ディッププレージング法、エアファーネスプレージング法、機械切削法
	エバボレーター	フィンアンドチューブ型	拡管法
重電機	オイルクーラー	二次伝熱面型	ディッププレージング法
ガスタービン	オイルクーラー	ク	ク
酸素プロパン	リバーシング熱交換器	ク	ク
	リボイラー・コンデンサー	ク	ク
エチレンプラント	各種プロセス熱交換器	ク	ク
ヘリウム液化機	プロセス熱交換器	ク	ク
LNGプラント	エバボレーター	フィン付チューブ	溶接
電気冷蔵庫ショーケース	エバボレーター	ロールボンド	熱間圧延と膨管
		パイプオンシート型	エアファーネスプレージングあるいは接着
		フィンアンドチューブ型	拡管法
風呂釜	吸熱器	二次伝熱面型	エアファーネスプレージング
		ハイフィンチューブ	溶接
パネルヒーター		ロールボンド	
ルームクーラー	コンデンサー	フィンアンドチューブ型	拡管法
	エバボレーター	ク	ク

表2 プレージングシートの組成(昭和30年開発時)

C	Mn	Si	Fe	Zn	Cr	Ni
0.1	0.5	7.4~8.0	0.7	0.1	0.05	0.05

3.2 航空機用オイルクーラーの開発(国産アルミニウム熱交換器の誕生)

前述したように、名古屋伸銅所における分析調査の結果材料はプレージングシートよりできており、その接合は硬ろう着によることが判明したので、名古屋伸銅所におけるプレージングシート試作開発と併行して、プロペラ部においてプレージング技術の開発に着手した。当時わが国においてはプレージングに関する技術資料、文献がなく、プレージングという機械、化学、冶金三工学の谷間にある技術が盲点となっていることと、したがって大学においても産業界においてもまったく関心がはらわれず、その進歩のおくれが痛感された。余談ではあるがわが国において自主技術の開発がとぼしく外国技術に多くを依存していることは、その背景にあって各工学間の連けいの弱さが一つの要因をかたちづくっているのではなかろうか。

結局、莫大な開発費を投入し、試行錯誤による研究開発

を繰返しながら約1年6ヶ月にわたる開発作業がつづけられ、昭和31年はじめようやくその試作に成功し、ただちに防衛庁の認定試験、飛行試験に合格し困難をきわめた開発の幕をとした。その後、本技術は昭和33年「アルミニウム又はアルミニウム合金よりなる構造物の浸漬ろう着法による製造法」として特許が確立した。

1年有余にわたる開発期間を通じて、克服しなければならなかった壁がいくつかあげられるが、その主なものは次の通りであった。苦しく、そしてながい道程ではあったが、この開発の成功はその後のアルミニウム熱交換器発展の礎石となったといえよう。

- (1) プレージング方法の選定
- (2) プレージング炉の設計と構築
- (3) コルゲーション等部品の機械加工
- (4) 溶融塩の配合と組成の決定
- (5) プレージング条件の決定
- (6) プレージング後の洗浄
- (7) アルミニウム合金のヘリアーク溶接
- (8) 熱性能試験装置の設計と設置
- (9) 熱性能試験

このアルミニウム熱交換器は性能面において従来の熱交換器の概念をまったくうちやぶる高性能なものであるとともに、耐圧試験強度も 28kg/cm^2 という接合熱交換器としてはまさに画期的な製品であった。

開発当時住友金属工業株式会社プロペラ部は、発足間もなく、本社機構であったので工場がなく、実際の開発作業は大阪金属工業株式会社（現在ダイキン工業株式会社）の埠製造所でおこなわれた。大阪金属工業株式会社の長期にわたる全面的協力がえられたことは本開発を成功せしめた大きな要因であった。

開発された航空機用オイルクーラーは、形状が $100\times 100\times 80\text{mm}$ 、重量 2kg という小型のものであったが、現在では、断面で 1m 以上、長さで 6m 以上のものが、ディップブレーシングで生産されておりまさに隔世の感がある。

開発当時のディップブレーシング炉は、電気による間接加熱方式で炉体は溶融塩の汚染をさけかつ耐蝕性をもたせるため純ニッケルポットを使用した。形状は、直径 1m 、深さ 1.5m で予熱炉はもうけず炉上で雰囲気予熱をおこなった。炉上予熱のため予熱の不均一、不充分さと間接加熱方式のため、オイルクーラーを浸漬すると炉温が数十度低下し、 610°C のブレーシング温度への回復に時間を要し、ブレーシング作業としてはこのましいものではなかった。しかしながらこの開発期間中蓄積されたデータにもとづき、昭和34年住友金属工業株式会社航空機器事業部内に直接式ディップブレーシング炉が設置された。この炉にはハイアルミナの耐火煉瓦を採用した。開発当時の溶融塩の組成は表3に示した通りである。

表3 溶融塩の組成(重量比)

塩化ナトリウム	30%
塩化カリウム	35%
塩化リチウム	18%
弗化カリウム	9%
塩化カドミウム	8%

4. 热交換器設計技術の確立

航空機用オイルクーラーの開発により確立できたアルミニウムのディップブレーシング技術により、民生用熱交換器を企業としてとりあげようという気運が、住友金属工業株式会社プロペラ部が改組された航空機器事業部で生じたのが昭和32年である。総論賛成、各論反対を繰り返し、結局、設計技術がないこと、市場がつかめないと理由で曲折の末見おくられた。もっとも当時わが国における伝熱工学の水準はきわめてひくく、産業界における熱交換器の設計技術も幼稚なもので試行錯誤的な設計が一般におこなわれていた。以上の背景のもとに航空機器事業部の熱交換器関係技術者は、自力による設計技術の確立にとりくむことを決意し、主として海外の文献と試験風洞による熱性能試験デ

ーターの解析の両面から、徐々に設計を体系化し約1年後の昭和33年末には、無次元解析による熱交換器の設計技術を確立し、これに必要な主要データの整備ができた。この無次元解析法の確立により熱交換器の設計は非常に正確におこなえるようになり、一般的にその差は±5%の範囲であった。わが国において一般熱交換器の設計法としてこの無次元解析を採用したのはこの時がはじめてであったと考える。この設計技術の確立もまたブレーシング技術となるんでその後のアルミニウム熱交換器発展の要因となった。

5. 自動車用熱交換器の開発

昭和34年はじめより自動用オイルクーラー、ラジエーター、カークーラーコンデンサー、エバポレーター、カーヒーターの試作ならびに量産試作を開始した。オイルクーラーは日産自動車株式会社、ラジエーターは日産自動車株式会社と当時のプリンス自動車株式会社、カーヒーターはプリンス自動車株式会社とデーゼル機器株式会社、コンデンサー、エバポレーターは日立製作所、東京芝浦電気株式会社、ならびにデーゼル機器株式会社に主として納入した。

日産自動車のラジエーターは約500台が試作され、一部はロードテストによる耐久、性能試験、残部は全国的にタクシーによる腐食を含む実車耐久試験が実施された。この1年にわたる耐久試験の結果、性能、強度はもとより腐食事故もなくアルミニウムラジエーターの実用性が立証された。アルミニウムラジエーターの寸法、重量は銅製に比べそれぞれ $\frac{1}{3}$ 、 $\frac{1}{2}$ であった。カーヒーターは当時すでに量産がおこなわれその数は数十万台におよんだ。アルミニウムヒーターの寸法、重量は、それぞれ $\frac{1}{2}$ 、 $\frac{1}{2}\sim\frac{1}{3}$ であった。しかしこのアルミニウムカーヒーターは特定地域において原因がはっきりしない腐食事故が発生し、解明されないまま後退せざるをえなかった。カークーラーコンデンサー、エバポレーターは、当時わが国においてはまさに摇籃期で年間数百台といった規模であり、現在コンデンサーのみで年間100万台をこえるといわれることと考えあわせると隔世の感がある。したがってわが国のカーケーラーコンデンサーはカーケーラー国産化と同時に最初からアルミニウムコンデンサーが採用され現在に至っている。ラジエーターのアルミニウム化は一部おこなわれているが、いまだ経済性、耐久性、特に経済性に問題があろう。すなわち経済的生産性の確立の可否がその命運をきめるともいえよう。

6. 冷蔵庫、アイスストッパー用エバポレーターの開発

昭和33年当時の冷蔵庫用エバポレーターは、ほとんどステンレス製であった。昭和34年ブレーシングによるチューブオンシート型アルミニウムエバポレーターの試作開発をすすめて同年には東芝に納入された。チューブオンシート型アルミニウムエバポレーターは、バッチ型電気炉で、大

きな炉内温度差に基因するろう着部の海綿組織にならぬられながらおこなわれた。アイストッカー用エバポレーターの開発も同時におこなわれ、試作品は性能、強度的にも満足できる成果がえられた。バッチ型電気炉で開発されたファーネスブレージング技術をもとに連続式ファーネスブレージング炉が設置され、冷蔵庫、アイストッカー用チューブオンシート型エバポレーターの多量生産が開始された。

一方昭和34年には米国よりロールボンド法とよばれる圧延後膨管して冷媒通路を形成するアルミニウムエバポレーターの技術が導入され、その経済性から、ステンレス製はもとより、アルミニウムチューブオンシート型を漸次駆逐して、現在では一部をのぞきすべてこのロールボンド法によるエバポレーターが使用されている。ロールボンド法以外のエバポレーターとしては、接着剤を用いたチューブオンシート型エバポレーターがある。その外約200ℓ以上の大型冷蔵庫用エバポレーターとしては強制通風型の抜管式フィンアンドチューブ型が採用されている。

また、このロールボンド法は家庭用風呂釜の吸熱器の管材としてブレージング技術と組み合せて広範に使用されている。

7. エアーファーネスブレージング技術の開発

前述のごとく、冷蔵庫アイストッカー用エバポレーターの量産は連続式エアーファーネスで行なわれたが、この間に蓄積されたエアーファーネスブレージング技術と、チューブオンシート型がロールボンド法により駆逐されたことにより遊休化した連続式エアーファーネスの活用の両面から、ようやく量産試作あるいは量産のはじまったカーヒーター、カーカーラーコンデンサーのブレージングを連続式エアーファーネス炉で生産すべく開発に着手した。この開発期間を通じて解決されねばならなかった主なものは次の通りであった。

- (1) エアーファーネス炉の改造
- (2) 連続コルゲーション機械の開発
- (3) ブレージング条件の決定
- (4) ブレージング治具の設計
- (5) エアーファーネスブレージングフラックスの組成の決定

このエアーファーネスブレージング技術の確立により、製品不良率の激減、コストの削減と同時に管内フラックス残留による腐食事故はなくなった。その後10数年にわたりカーカーラーコンデンサー、オイルクーラーの量産がおこなわれている。

もっとも、昭和40年代のはじめ、アルフェーズ法とよばれるZnをベースとしたろう材を用いるエアーファーネスブレージング法が開発され、現在カーカーラーコンデンサーは大部分がこの方法により量産されている。この方法は、

炉温度が、硬ろうによるエアーファーネスブレージングの半分以下であることと、洗浄が簡単なことで有利とされている反面、欠点も有し一長一短である。

8. 国鉄車両用熱交換器の開発

昭和35年度には、住友金属工業株式会社航空機器事業部内に熱交換器部が発足し、アルミニウム熱交換器の企業化に積極的にとりくむことになった。自動車用アルミニウム熱交換器の成果を背景として、国鉄ディーゼル機関車用ラジエーター、オイルクーラーのアルミニウム化を実現すべく国鉄に接触した。

昭和35年夏、国鉄設計関係者の英断と積極的な指導により、国鉄福知山線のDD-13に1車両分アルミニウムラジエーターと、オイルクーラーが装着され、一年にわたり性能、耐久試験が行われた。当時の国鉄ディーゼル機関車のオイルクーラーは銀ろうで接合され、ラジエーターはハンダ付けであり、ハンダ付けラジエーターは熱応力と振動応力による事故が頻発していた。DD-13に装着されたアルミニウムラジエーター、オイルクーラーは、銅製に比べ寸法で約1/2、重量で約1/4に小型、軽量化された。1年にわたる実車試験において、鉄道技術研究所による性能試験の結果、銅製を上まわることがわかり、かつ耐久性においても漏洩、亀裂事故ではなくその優秀性が立証された。もっとも懸念された水によるアルミニウムの腐食は、1年間の耐久試験のあと切断し、当社で腐食調査の結果、腐食は皆無で実用性が立証され、以後国鉄ディーゼル機関車は全国的にアルミニウムラジエーター、オイルクーラーにとりかえられると共に、新設計のディーゼル機関車のラジエーター、オイルクーラーもたますべてアルミニウム化し現在に至っている。しかしながら国鉄ディーゼル機関車用アルミニウムラジエーターおよび水冷オイルクーラーが、全国的に普及し、数量の急増に加え、使用年数の経過と共に、特定地域に1~2年経過後、腐食事故が頻発し、考えられるあらゆる防食処理をほどこすも抜本的対策とはなりえなかった。特定地域の水質調査をはじめ原因の究明を国鉄当局のご協力をえて実施したが、定量的なものが見出せず、一時は、アルミニウムラジエーターおよび水冷オイルクーラーはディーゼル機関車から後退せざるをえないのではないかと考えられたが、国鉄当局の理解と、関係者の努力により腐食抑制剤の投入により大巾に改善された。しかしこの腐食抑制剤も効果のあるものほど濃度管理に正確さを要し、またエンジン部品の腐食の問題などから、鉄道技術研究所の指導の下にさらに改善がはかられた。同時にその後当社で開発したZn拡散法による犠牲陽極処理をほどこすことにより一層の改善がはかられ現在に至っている。

ディーゼル機関車用アルミニウムオイルクーラー、ラジエーターの実績から、昭和39年開通した東海道新幹線の変圧器用オイルクーラーとしてアルミニウム熱交換器が採用さ

れた。このオイルクーラーは、運転当初、設計値通りの性能がえられたが、数ヶ月後には性能が低下するという意外な現象が生じた。原因をしらべたところ、開発設計当初沿線よりの粉塵が空気側通路に入るであろうとの予測で充分な対策をたてたが、実際運転に入ると走行中沿線のワラ屑、羽毛が多量にまきこまれ、オイルクーラー前面に付着し、風量低下による油温上昇であることがわかった。その後1~2年にわたる設計変更と実車試験をくりかえした結果満足できる成果がえられ現在にいたっている。

9. プロセスプラント用熱交換器の開発

9.1 空気分離装置用低温熱交換器の開発

昭和35年アルミニウムの低温におけるすぐれた特性とその接合に機械的なものなく、ろう着と溶接で組立てられた金属の連続性を有する構造物であることから、当時酸素製鋼の普及でよくやく大型化しつつあった空気分離装置への適用を考え、アルミニウム低温熱交換器の開発に着手した。空気分離装置の場合、自動車産業機械および車両用アルミニウム熱交換器ことなり、低温時の伝熱特性など、熱交換器及びプラント周辺のソフトウェアの技術開発に困難をきわめたが、日本酸素株式会社の積極的な指導により、当時の日本レーヨン宇治工場の空気分離装置のリボイラーコンデンサーの試作開発に成功した。その運転結果は仕様値を満足する成果がえられ、これがわが国における低温プラントに採用された最初のアルミニウム熱交換器であった。リボイラーコンデンサーとは、-180°C前後の温度で1~2°Cの温度差で液体酸素が蒸発し、窒素を凝縮する熱交換器で、従来は銅製のパイプでつくられていたが、性能が悪いため液体酸素と窒素ガスとの間の作動時の温度差が大きく、従って、コンプレッサーの圧力があがり電力使用量が大きい能率の悪いものであった。リボイラーコンデンサーのアルミニウム化により、ランニングコストが著しく削減され、現在では100%アルミニウム化されている。プラントの容量も開発当時に比べ10倍以上となっており、これに比例しリボイラーコンデンサーも大型化している。

リボイラーコンデンサーの成功により、昭和39年には、住友金属工業株式会社小倉製鉄所の空気分離装置の主熱交換器として、アルミニウムリバーシング熱交換器が採用されたが、これはわが国空気分離工業界にとってはまさに画期的なことであった。アルミニウムリバーシング熱交換器に対する評価が悲観的であった時代にあえて採用にふみきったプラントメーカーの日本酸素株式会社とユーザーの住友金属工業株式会社の関係者の勇断によるものである。このアルミニウムリバーシング熱交換器のすぐれた運転特性により、漸次空気分離工業界の認識がたかまり現在では100%主熱交換器はアルミニウムリバーシング熱交換器にとりかわった。リボイラーコンデンサーと同様、リバーシング熱交換器も大型化し、1プラントで数十トンにも及ぶもの

が使用されている。空気分離装置の主熱交換器は、従来蓄冷器とよばれる熱交換器が採用されておった。蓄冷器は、一般に大きい直径のステンレス外筒の中に、蓄熱材として石を充填し、高純度ガスがながれるよう銅あるいはアルミニウムパイプを充填した石の中にまきこんだもので、この蓄冷器を2個有し、交互に切換運転されるものである。したがってアルミニウムリバーシング熱交換器に比較すれば性能が劣ることは論を俟たない。

しかしながら、昭和35年わが国最初のアルミニウムリボイラーコンデンサーが採用されてから、その普及と大型化、また昭和39年アルミニウムリバーシング熱交換器が採用されてからその普及と大型化の道は平坦ではなく、約8年の歳月と、設計、製造、運転の未経験による事故を生じ、これらを解決しながら1歩1歩成長してきたと云える。

9.2 エチレンプラント用熱交換器の開発

空気分離装置用アルミニウム熱交換器開発の成果をふまえて、エチレンプラントのプロセス熱交換器の開発に着手した。当時エチレンプラントの設計はすべて外国技術に依存しており、その同意がえられなければ新製品は採用されにくい状態であり、アルミニウム熱交換器の開発においては空気分離装置と比べ比較にならぬほどの困難をきわめた。また設計の側からもハイドロカーボンの物性と挙動に未知の問題を多くかかえ、この解析にたずさわった関係者の努力は大きく実をむすんだ。

斯様な背景下にあってエチレンプラント用アルミニウム熱交換器の開発にくるしんでいた昭和39年、住友化学工業株式会社の好意により、同社大江製造所の1万トンエチレンプラントの水素回収のスタンドバイ熱交換器として、試験的に納入設置することができた。その運転結果は性能、耐久性とも抜群であり、この成果をふまえ、出光石油化学工業株式会社徳山工場の20万トンエチレンプラントに、同社の指導により予冷部から深冷部までほとんど全プロセスにわたってアルミニウム熱交換器が採用された。この時点では世界的にもエチレンプラントにアルミニウム熱交換器が採用されていなかった状態で、出光石油化学工業株式会社の決定は、まさに英断と云えよう。これを契機として以後10万トン、20万トン、30万トンのほとんどすべてのエチレンプラントにアルミニウム熱交換器が採用され順調に運転されている。

ちなみに、従来のエチレンプラント用熱交換器は、約-40°Cから約-150°Cまで、温度により、アルミキルド鋼、3.5%Ni鋼、9%Ni鋼、ステンレスと材質に差はあるが構造はすべて、管型かケトル式管型で、重量、寸法がアルミニウム熱交換器に比べ、比較できぬほど重くかつ大きく反応速度がおそかったことは説明するまでもあるまい。

9.3 ヘリウム液化機用熱交換器の開発

昭和40年に入るとようやくわが国のヘリウム液化機も大型化がすすめられてきた。空気分離装置用アルミニウム熱交換器の成果にもとづき、ヘリウム液化機用アルミニウム

熱交換器の開発に着手した。この開発の過程にあっては極低温（-250°C 以下）における伝熱すなわち縦方向の熱伝導の問題解決に日時を要した。

9.4 LNGプラント用熱交換器の開発

LNGプラント用アルミニウム熱交換器は、LNGの液化基地用と受入基地用に大別できる。しかるにLNG液化基地用アルミニウム熱交換器は、ほとんどエチレンプラント熱交換器と同一であり、かつ深冷部の主熱交換器はハンプソン型とよばれる大型管型アルミニウム熱交換器であって、このハンプソン熱交換器は現在でも輸入に依存しているので本稿では主として受入基地用アルミニウム熱交換器について述べる。

昭和44年9月、東京ガス株式会社の全面的な指導と協力により、同社根岸工場にわが国最初の180トン/hr のLNGベーパーライザープラントが建設された。このベーパーライザーは、アルミニウムのフィン付押出型材を溶接で組立てたパネルよりなりたりたっており、管内を-162°C のLNGが下方より上方へ、管外に多量の海水を上部から自然落下させてLNGを0°C以上 の温度のガスに変化させて都市ガスあるいは発電ボイラーの燃料としている。1パネルの重量は1トン近くにもおよび、1パネルあたり3トン前後のLNGの蒸発が可能である。アルミニウム押出材の海水に対する防食処理は、溶接組立後Zn1~2%を含むアルミニウム合金を溶射したいわゆる犠牲陽極被膜処理によっておこなわれて効果をあげている。また海水中の貝、藻などの微生物に対しては取水時塩素殺菌処理をほどこしている。45年11月アラスカよりのLNG船の入港と相俟って、LNGベーパーライザープラントの運転を開始したところ、東京電力向け低圧ベーパーライザープラントにおいて、アルミニウムパネルに氷結を生じこれにともなう性能低下で仕様値の約1/2しか蒸発できず東京電力南横浜発電所の発電計画に大きな支障を生じた。原因調査の結果、LNGの低圧蒸発時における飛沫同伴現象であることが判明し、東京ガス株式会社の援助のもとに緊急に応急処置の設計変更と改造をおこない危機をのりこえることができたことは記憶に生なましく残っている。その後東京ガス株式会社の好意により同社根岸工場において低圧LNGベーパーライザープラント用アルミニウムパネルの基礎試験を1年間にわたり実施した結果、アルミニウムベーパーライザーに関する貴重な、かつ豊富な技術資料を入手することができて、この資料にもとづき抜本的な設計変更がほどこされ現在にいたっている。このアルミニウムベーパーライザーは構造および運転操作が簡単で安全性にすぐれているため、コストの削減がはかられるならば今後の応用分野はひろい。

10. 産業機械用熱交換器の開発

昭和35年、自動車用、車両用熱交換器の開発成果を背景に、一般産業用アルミニウム熱交換器の開発に着手した。

これらの開発にあたって、設計、製造面では特に問題はなかったが、航空機、自動車、車両、プロセスプラントに比べ一般産業機械にアルミニウム熱交換器を採用するメリットがすくなく、従来の銅、鉄製熱交換器との価格競争であった。古い伝統にささえられたつよい地盤を有する銅、鉄製熱交換器に対し、後発でしたが少額生産で価格競争をしながら市場をひろげるにあたっては、今までとはまたことなった多くの問題を解決しあつその試練に耐えなければならなかつたので、量産にいたるまでには長期間を要したものが多い。それに加え腐食の問題は、自動車車両に比べもっときびしい環境におかれていたので多くの失敗を経験した。例えば開発当初、自動車、車両用アルミニウム熱交換器の水による腐食が皆無であったのでこの浅いかつ乏しい経験のみで、水冷の産業機械用油冷却器にアルミニウム熱交換器を採用したがこれは完全に失敗に終り、ほとんどの機種で使用開始後約1年を経過したころから腐食事故が発生し、それらの分野への進出は断念せざるをえなかつた。この当時の防食処理はM.B.V.法とよばれる化学被膜処理をほどこしたものであった。

昭和35年の開発以来一般産業用アルミニウム熱交換器で現在ひきつづき生産がおこなわれている主要機種には次のものがあげられる。

- (1) 防衛府特車用オイルクーラー
- (2) 地上変圧器用オイルクーラー
- (3) ガスターイン用オイルクーラー
- (4) ロータリーコンプレッサー用オイルクーラー
- (5) バスクーラー用コンデンサー
- (6) 油圧機器用オイルクーラー
- (7) ディーゼルエンジン用オイルクーラー

以上述べたオイルクーラー、コンデンサーも、ながい過程にあってまったく問題がなかったわけではない。特に地上変圧器用オイルクーラーは、開発当初三菱電機株式会社伊丹製作所の積極的な支援のもとに予備試験をおこないながらすめたにもかかわらず、予想外の事故すなわち空気側に腐食事故が発生し、その原因究明と対策には困難をきわめた。結局空気側フィンを目指しにくい構造に設計変更すると同時に、空気側にZn拡散法による犠牲陽極処理被膜をほどこすことにより著しく改善された。

しかしながら、一般産業用アルミニウム熱交換器は、ほとんどディッププレージングによる製品であり、コスト的には現在でも非常にきびしい製品であることにかわりはない。したがっていかにしてこのコストの壁をやぶるかが、一般産業用アルミニウム熱交換器の今後の運命をきめることとなる。

上記以外にアルミニウム熱交換器の潜在需要の大きい市場としてはルームクーラー用コンデンサー、エバポレーターがあげられる。しかし現在はフィン材がアルミニウム、チューブ材が銅よりできており本稿でのべるアルミニウム

熱交換器の対象ではないが、現在アルミニウム熱交換器への開発がすすめられておりその道はけわしいものがある。その成否はアルミニウムチューブの耐食性ならびにこれに関連する7072クラッドチューブが経済的に生産されることと、Uバンドの経済的な接合が可能か否かにかかっている。当社にあっても前者はクラッドチューブの生産性向上あるいは犠牲陽極処理被膜による耐食チューブの経済的生産、後者にあっては超音波ハンダ付けによる接合方法の開発がすすめられているが究極は量産時の安定した技術による経済的生産の可否がその進路をきめることになろう。

11. 真空ブレージング技術の開発

昭和43年航空機用熱交換器の開発を対象として真空ブレージングの技術開発にのりだし45年には開発に成功した。ちなみに真空ブレージング技術は1960年代のはじめに、フラックスの微量の残留も許されぬ宇宙衛星の熱交換器の接合のため開発された技術であるが、その後米国で1960年代の後半になってから、この真空ブレージング技術を用いて、自動車用オイルクーラー、ラジエーター、カーケーラーコンデンサーなどを経済的に生産しようとする開発がすすめられ、真空ブレージング炉もまたバッチ式から連続式のものまでが開発されてきた。わが国においても昭和46年になると急速に真空ブレージングに対する関心がたかまり、真空ブレージング炉がつぎつぎと設置された。特に真空ブレージングはフラックスレスのため公害問題が重要さをますにつれてより一層開発が促進された。真空ブレージングはフラックスレスのため、公害問題もさることながら、高価なフラックスが不要であること、ブレージング後の洗浄が必要な点とフラックス残留による腐食の問題がない事は大きな利点であるが、反面ブレージング炉を所定の真空中度に到達させるのにかなりの時間を要するため多品種生産に問題があること、真空にするためのランニング費用がかかること、それらにもましてすぐれた技術にありがちな感性のたかい作業であり、熱交換器の設計構造とブレージング条件のわずかな変化が作業性とブレージング結果に影響をあたえる点、量産時のコスト削減に問題がのこされておる。これらの解決がはかられたとき、ディップブレージングおよびエアーファーネスブレージングにとってかわることができよう。しかしけわしい道であることにかわりはなく関係技術者のこれらの次元からの努力がのぞまれる。

以上のべたごとく真空ブレージングにも多くの問題をかかえているが、最近真空ブレージングに対抗しうるものとしてイナートガスブレージングが開発されつつある。この方法は炉内を真空にたもつ代りに窒素などで炉内雰囲気を調整し、ブレージングシートに特殊微量元素を添加することによりブレージングできる特徴を有するが、このイナートガスブレージングも要是経済的生産性達成への開発の成否がその鍵をにぎっていることにかわりはない。

真空、不活性ガスブレージングとともに価値のたかい技術

であり、関係者による総合開発が急務である。

12. 1体フィンチューブ熱交換器の開発

アルミニウムフィン付押出チューブ、ハイフィンチューブあるいはロウフィンチューブが、熱交換器チューブとして開発された歴史はふるく、アルミニウム熱交換器発展の一翼をになってきた。フィン付チューブは単位容積内の伝熱面積がすくないこと、ハイフィンチューブは伝熱面積は大であるが、境膜係数がひくい欠点があり、したがってその適用分野に限界があり、結局ブレージングによる二次伝熱面型熱交換器が開発され、アルミニウム熱交換器の主流となってきた。数年前からわが国においても、二次伝熱面型熱交換器にかわる1体型フィンチューブ熱交換器の開発がすすめられてきたが、最近ようやく実用化してきた。この1体型フィンチューブ熱交換器は、単位容積内の伝熱面積が大で、かつ二次伝熱面のルーバーフィンよりも高い境膜係数を有するにかかわらず、摩擦係数がひくいという、理想的な熱交換器フィン形状である。1体型フィンチューブはアルミニウムの押出材を機械切削加工によりフィンを成形せしめたもので、本質的に経済的生産性のたかいフィンである。その上ブレージングによる接合の必要もなく公害対策としても、理想的な工作法といえる。小型アルミニウム熱交換器、たとえばコンデンサー、オイルクーラーなどは急速にブレージングによるアルミニウム二次伝熱面型熱交換器にかわって1体型フィンチューブ熱交換器へと移行してゆくことであろう。

13. ヒートパイプ熱交換器の開発

わが国においても、ヒートパイプを用いたアルミニウム熱交換器の開発がすすめられている。ヒートパイプとは、液体の相変化に伴なう潜熱と毛細管現象を利用した熱伝達機構であり、チューブとウィックと熱運搬媒体としての液体とからなりたっており、チューブ内を真空にし、温度と使用目的により選択した液体を密封したものである。ヒートパイプの一方側を加熱すると、チューブ内に封入された液体は蒸発し、温度差による推進力によってチューブの他端に移動し、そこで低温部へ熱エネルギーを放出して凝縮する。そしてウィックを濡らしながら毛細管現象によって蒸発側にもどる。このサイクルがモーター、コンプレッサーなどの可動部分がまったくなく永久的に作動し、その見掛け上の熱伝導率は、従来一般に知られている固体のなかでもっとも熱伝導率がすぐれているといわれている銀に比べ500倍以上の能力を有する画期的なものである。このヒートパイプをフィンとくみあわせた熱交換器は、外見からのみみた場合、普通のアルミニウムフィンアンドチューブ式熱交換器に酷似しているが、その機能、性能はまったくことなるもので、従来の熱交換器のイメージを完全にうちやぶる今日迄知られている熱交換器のなかでもっとも効率のよいも

のであり、まさに熱交換器の革命といえよう。そしてこの熱移動現象には熱伝導、対流および輻射が総合的に関与している。ヒートパイプ熱交換器は、家庭用熱交換器から原子力工業まで、その応用範囲はきわめて広範でこれらの応用開発がすすめられているがなかでも、工場の排熱回収装置、ビルディングの空調排熱回収装置、一般の冷却用熱交換器としての実用化が急速にすすめられており、その熱回収効率は0.58～0.78とたかく、今後のエネルギー事情を考えると、その需要とそれに伴うヒートパイプ熱交換器の発達は刮目すべきものがあろう。ちなみにヒートパイプは、月旅行の宇宙衛星用に開発された熱交換器である。

14. おわりに

昭和29年にはじまったわが国アルミニウム熱交換器の開発と発達の歴史について概要を述べたが、ロールボンドを除外して考えた場合、その過程は次のとく大別できよう。

- (1) アイディア（米国よりの輸入機に装着されていた航空機用オイルクーラー）
- (2) ブレーシング技術と熱交換器設計技術の開発
- (3) 市場開発と応用開発
- (4) 低温熱交換器のプラント周辺エンジニアリングの開発
- (5) 経済的生産性の確立

このうち過去10数年間の開発は、ユーザーの協力による、市場、応用開発とプラント周辺エンジニアリングの開発ならびに経済的生産性の確立に終始したといつても過言でなかろう。今後ともアルミニウム熱交換器の開発に際し、これらの開発が、創造技術および基礎技術の開発とまったく同様に、重要であることにかわりはあるまい。従来わが国の場合、創造的開発が育成されにくい客観情勢にあった。しかしながら近時、創造性に対する要求がとみにたかまり、急速に改善されつつあるとはいえる、その土壤の改良には、日時を要すると考えられる。そして上述の各項目とも、主要度に優劣はつけがたく、バランスのとれた総合的開発をおこなわれてはじめて成果がえられよう。このことは、一方に偏した技術開発のみでは、アルミニウム熱交換器の企業的開発はのぞみにくいことを意味している。

過去20年にわたって、熱交換器のアルミニウム化とその発展の主流をはたしてきた、ディップブレーシングとエア

ーファーネスブレーシングによるアルミニウム熱交換器も、経済的応用開発において困難な局面をむかえ、したがって市場の伸びなやみをもたらし、加うるに、ブレーシングの公害問題、電力費の上昇がかさなり、今後の発展にかけりを生じてきたといえよう。とは申せ現在では依然アルミニウム熱交換器の主要な加工技術の1つであり、関係者が市場開発と経済的生産性に対し努力し、一層の発展を願うや切なるものがある。

最近、アルミニウム熱交換器関係技術者の努力により、その新しい加工技術すなわち、不活性ガスブレーシング、あるいは、一体フィンチューブが開発されつつある。すでに基礎技術は確立され、あるものは量産化がすすみ、あるものは市場開発、あるいは経済的生産性の確立がいそがれている。また、熱交換器の革命とまでいわれているヒートパイプを用いたアルミニウム熱交換器の開発もすすみ、まさに発展期をむかえようとしている。このほか太陽熱利用機器をはじめ、新しいアルミニウム熱交換器の開発あるいは熱交換器設計の新しい解析に対し、関係技術者のたゆまざる努力がつづけられていることは心強いかぎりである。

今後、これらの新しい創造、加工技術にもとづく熱交換器の基礎開発と市場、応用開発ならびに経済的生産性の確立のバランスのとれた開発が出来るか否かが、アルミニウム熱交換器発展の成否の鍵を握っているといえよう。特に熱交換器のような高度なアルミニウム加工製品に対する分業体制が充分でなく、かつこれらの製品のみを企業としている専業メーカーがほとんど見当らないわが国の場合、材料、加工メーカーにとらわれず、これらを推進しうる体質と体制の企業が、ユーザーの全面的な協力をえて開発をすすめぬかぎり、成果がのぞめないか、のぞみえたとしてもとぼしいものとなろう。そして一連の開発が今ほどのぞまれている時期はあるまい。

今後、アルミニウム熱交換器関係技術者のソフトウェアを含めた一層の研鑽がのぞまれることはもとよりであるが、同時に企業の理解と、その技術を実りのある企業にするための開発体制もまた重要であろう。

「わが国におけるアルミニウム熱交換器の発達」といった題目はまことにいさましかったが、擱筆するにあたり回顧談的隨想になったことを深くお詫びする。

アルミニウム用市販接着剤の継手強度とその応用

入 江 宏
関 谷 仁 司

住友軽金属工業株式会社

アルミニウム用市販接着剤の継手強度とその応用

入江 宏* 関谷 仁 司**

Mechanical Properties of Bonded Joints with Commercial Adhesives for Aluminum and Their Applications

by Hiroshi Irie, Hitoshi Sekiya

1. 緒 言

近年、アルミニウム構造物の接合法として、接着剤による方法が各分野で注目されており、航空機などの複合材および自動車・建材関係などではすでに実用化されている。

接着接合によればアルミニウム相互の接着のみでなく、溶融溶接やろう付けでは接合が困難なアルミニウムと銅あるいは鉄合金などの異種金属およびアルミニウムと非金属材料との接合が可能であり、しかも、作業工程の単純化およびコストの低減が図れるため、種々の構造物への実用化が試みられている。

しかしながら、新たに接着接合を実施する場合、アルミニウムに対して接着に関する技術資料あるいはデータはあまり見当らず、また、多くの市販接着剤の中から使用目的に合致する製品を選び出すためには、あらかじめ基礎データの集積が必要である。

そこで、アルミニウムの接着技術について、接着剤の種類、選択方法および接着継手の試験法の概略を述べ、さらにアルミニウムに適用可能と思われる種々の成分系統の接着剤を市販品およびメーカーの試作品から選び、アルミニウムに対する接着強度、接着強度における表面処理の影響および接着継手の耐候性について検討したので、その結果を技術資料としてまとめてみた。

2. 接着剤の種類

現在、市販されている接着剤には非常に多くの成分系統の製品があるので、まず接着剤を分類してそれぞれの接着剤の性質を理解することが大切である。

接着剤の分類でもっとも一般的な方法は、基材物質の化学組成による分類である。

表1はこの方法に基づいて接着剤を分類し、それぞれの

接着剤の特徴や用途について説明したものである。

これらの多くの成分系の接着剤の中で、現在アルミニウムに実際に適用されているのは、エポキシ系、ゴム系、ポリオレフィン系、酢酸ビニル系、ナイロン系さらにエポキシーナイロンなどの混合系接着剤である。

3. 接着剤の選定

良好な接着接合を行なうためには、接着剤の選定を誤まらないようにしなければならないが、アルミニウムに適した接着剤はそれほど多くないので、それらの性質を理解しておれば、実際の適用はさほど難かしいことではない。

接着剤の選定において注意しなければならないのは、次の5項目である。

1) アルミニウムに対する他の被着体は何か。

木材、紙などの多孔質材料には溶剤揮散型が適するし、金属、プラスチックなどの非孔質材料には完全に硬化する反応型を選ぶ必要がある。また、耐熱性のない材料には加熱硬化型を選ぶことはできない。

2) 接着後の使用条件はどうか。

大きな外力が常にかかるような場合には、高い接着強度を有する高価な接着剤を選ばなければならない。また、温度、湿度等の環境も考慮しなければならない。

3) 継手設計はどうするか。

外力とも関連するが、全面接着であるか、部分接着であるかによって接着強度が変るので、継手の形状を考慮しなければならない。

4) 接着工程はどうか。

接着剤の塗布方法、加圧ならびに加温方法、接着剤のポットライフなどを考慮した上で、製造ラインに適合した接着剤を選ぶ必要がある。

5) 価格は適當であるか。

接着構造物に対して必要以上の性能を要求し、高価な接着剤を使う必要はない。

以上5つの要点があげられるが、これらはそれぞれ個々の問題ではなく、総合的な問題として検討し、接着剤を選

*研究部

**開発部兼研究部

表1 接着剤の分類と特徴

分類		代表的接着剤	一般的な特徴	一般的な用途
有機物質系	合成樹脂系	酢酸ビニル セルロース シアノ・アクリレート ポリアミド(ナイロン) ポリ・オレフィン アクリル ポリ・ビニル・アルコール	加熱により軟化溶融し、冷却すると固化する。 一般には加熱して接着する。 クリープ強度は低いが、樹脂が軟かいため、はく離強度が高い。	外力を受けない接合部に使われ、主に木材、紙などの接着に適する。
	合成樹脂系	エボキシ フェノール 尿素(ニリア) ポリエスチル イソシアネート ポリウレタン アルキッド	加熱あるいは硬化剤の添加により、架橋反応を起し硬化する。 樹脂が硬く、クリープ、せん断強度は高いがはく離に弱い。	構造用に適し、特にエボキシは金属、木材等に広く使用されている。
	合成ゴム系 (エラストマー系)	ニトリル・ゴム クロロブレン・ゴム (ネオブレン・ゴム) ブチル・ゴム SBR	合成ゴムは一般に溶剤溶液型が多く、溶剤が揮散する事により固化する。 ゴム特有の長い分子鎖に帰因するゴム弾性をもち、初期はく離強度は大であるが、長期の外力によりはく離する恐れがある。	種々の材料に対して広い適性を有する。
	混合系	エボキシーナイロン ゴム変性エボキシ エボキシフェノリック ニトリルフェノリック ブチラールフェノール	熱硬化と熱可塑あるいはエラストマーを適当に配合することによりバランスのとれた性質をもたせたもので加熱接着する。 接着強度は他のものより非常に優れているが、価格面で難点がある。	金属に対して良好な接着性を有する。
	天然物質系	でんぶん にかわ 大豆たん白 タール	水あるいは有機溶剤を揮散させ接着する。 性能面でやや劣る。	紙などに限定される。
	無機物質系	セメント類 セラミック	広義の接着剤に属するが、使用はそれぞれちがう。 耐熱性は非常にすぐれている。	—

押しなければならない。

たとえば、外力が小さいアルミニウムの複合材を全面接着するような場合には、さほど接着強度を必要としないので、高い性能を有する接着剤を使わなくてもよい。

また、屋外で使用される部材には接着剤に耐熱性、耐候性などが要求される。

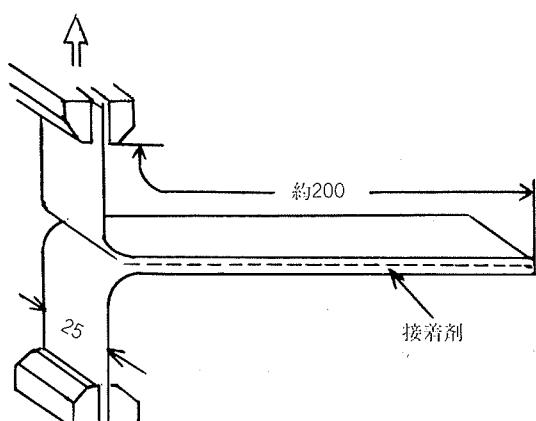


図1 はく離試験片の寸法と形状

4. 接着強度について

4.1 接着継手の試験法

接着継手ははく離、せん断、引張、クリープ、曲げ、疲労、割裂などの各種の試験法があるが接着強度を評価するために主として用いられるのは、はく離およびせん断試験である。はく離試験は図1¹⁾に示す寸法のT-はく離、せん断試験は図2²⁾に示す寸法の試験片で行われる。

はく離強度はゴム、ナイロン、ポリオレフィン系のような「粘り」のある接着剤が高い強度を示すのに対して、せ

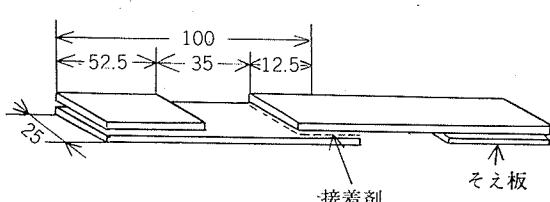


図2 せん断試験片の寸法と形状

表2 接着継手の強度試験に用いた市販接着剤の種類

成 分 系	品 名	メー カー	形 状 ¹⁾	接 着 条 件 ²⁾	適 用
エ ポ キ シ	No. 1500	セメダイン	P2	常温×24hr(6hr)	金属パネル用 建 材 用
	CS-5941改	ク	P2	ク (ク)	
	CS-5960ML	ク	P2	ク (ク)	
	エスダイイン3301	積 水 化 学	P2	ク	
	アラルダイト106	チ バ	P2	ク	
	KBK88	カネ ボー	P2	ク	
	EE-F	住 友 化 学	P2	150°C×10min ³⁾	
	SB-1151	三 井 東 京 化 学	P1	150°C×30min	
ポ リ オ レ フ ィ ン	U-110	セメダイン	F	150°C×20min	
	ア ド ワ イ ン F105	昭 和 電 工	F	180°C×5min	金 属 用 金 属 と プ ラ ス チ ク 用
	ボ ン ド ・ フ ア ー ス T E	住 友 化 学	F	180°C×10min	
ポ リ ア ミ ド (ナイロン)	テ ッ ク ロ ン 22	日本ペイント	F	160°C×10min	
	F A 3001	ダ イ セ ル	F	160°C×5min	金 属 用 木 材 用 プ ラ ス チ ク 用
	No. 24	日本ペイント	F	200°C×5min	
	試 作 品	富 士 フ ィ ル ム	F	200°C×2min	
	B X - 3	積 水 化 学	P2	溶 剤 撥 散 後 150°C×30min	
ゴ ム 系	ニ ト リ ル ・ ゴ ム	No. 545 N	セメダイン	P1	溶 剤 撥 散 後 壓 力 接 着
	ク ロ ロ プ レ ン ・ ゴ ム	CS-4650-3	ク	P1	
		CS-4850	ク	F	
ビ ニ ル 系	ゴ ム 変 性 ビ ニ ル	D K I 1023	日本 油 脂	P1	140°C×20min
	エ チ レ ン - 酢 ピ	No. 641	セメダイン	P1	常 温 で 接 着 後 水 分 を 蒸 発 さ せ る
	ア ク リ ル - 酢 ピ	No. 630	ク	P1	
	塩 ピ - 酢 ピ 共 重 合	No. 201	ク	P1	
		M	A 社	P1	溶 剤 撥 散 後 150°C×30min
シ ア ノ ・ ア ク リ レ ト	No. 3000	セメダイン	P1	瞬 間 接 着	電 子 部 品 用
	No. 321	ク	P1	常温×5hr	紙 用
セルロース	No. 9100	ク	P1	常温×5hr	木 材 用
レ ゾ ル シ ノ ル	No. 700	ク	P1	压 着	
ポ リ ウ レ タ ン	ユ リ ア 104	ク	P1	常温×5hr	
尿 素 (ユ リ ア)					

1) P1: 一液型接着剤

P2: 二液型接着剤

F : フィルム状接着剤

2) () 内はゲル化時間

3) 常温硬化も可能

ん断強度は一般に、エポキシ系のような「硬い」接着剤が高い強度を示す。

はく離およびせん断強度は接着剤の粘りと硬さという相反する性質を示す数値であるから、適用する構造物によって、どちらをより重要視するかを判断しなければならない。

4.2 接着継手のはく離およびせん断強度

アルミニウム用接着剤として、現在市販されているものおよび接着剤メーカーの試作品の中から、種々の成分系統の接着剤を選定して、はく離およびせん断試験を行ない、接着強度を検討した。

今回の継手試験に用いた29種類の接着剤の種類および接着条件などを表2に示す。

接着剤はエポキシ系、ポリオレフィン系、ゴム系、酢酸ビニル系、ナイロン系などである。なお、参考までに木材用の接着剤を数種類選び、アルミニウムとベニヤ板を組合

せて接着強度を試験した。

はく離試験方法はアルミニウム相互を組合せた時はT-はく離、アルミニウムとベニヤ板の場合はベニヤ板に接着したアルミニウムを180°曲げて試験する180°はく離法によった。

適用した試験片は、はく離試験が板厚 0.3mm の 1100-H18材、せん断試験は板厚 1.5mm の 5052-H24 材であり、試験片の前処理はいずれも苛性洗浄である。

なお、試験片のはく離速度は 50mm/min、せん断速度は 13mm/min である。

また、はく離およびせん断強度とともに 5 枚の試料の測定結果の平均値で示した。

これらの試験結果を図3～6に示す。

図3はエポキシ系接着剤の継手強度であるが、常温硬化した接着剤については、エスダイイン3301を除きせん断強度

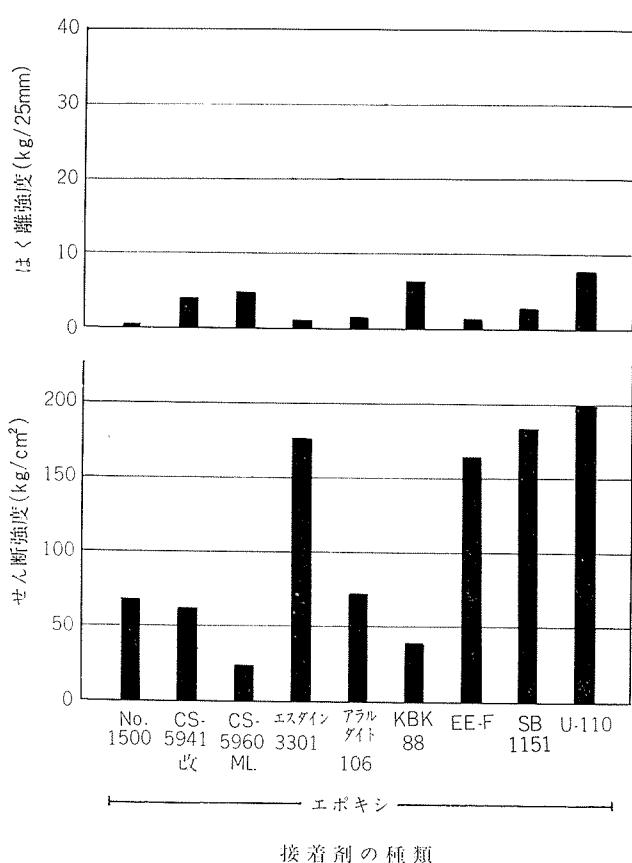


図3 エポキシ系接着剤によるアルミーアルミ接着継手のはく離およびせん断強度
(表面処理:苛性洗浄)

25~70kg/cm²とかなり低いのに対し、加熱硬化した接着剤は165~200kg/cm²と高いせん断強度を示した。

これは加熱硬化によって、主剤と硬化剤の架橋反応が充分に行われたため、完全硬化したためであると思われる。

なお、エスタイン3301は常温硬化にもかかわらず、175kg/cm²の高いせん断強度を示したが、その原因が樹脂の性能に起因するのかあるいは他の理由によるものか明らかでない。

いっぽう、はく離強度は1~8kg/25mmと全般に低いが、U-110、KBK88、CS-5960MLなどのように、ある程度の軟らかさを持たせるために充填剤を添加したタイプは相対的に高いはく離強度を示した。

図4によれば、ポリオレフィン系あるいは混合系などのフィルム状接着剤は、はく離およびせん断強度ともに相対的に高い値を示しており、とりわけ、ナイロン-エポキシ系No.24接着剤ははく離強度29kg/25mm、せん断強度238kg/cm²を得た。この系接着剤は熱硬化性のエポキシと熱可塑性のナイロンのそれぞれの利点によって、バランスのとれた性質を有するためである。

ゴム系、ビニル系あるいはシアノ・アクリレート系の接着剤の中では、図5に示すようにゴム変性ビニル系接着剤を適用した継手がかなり高い接着強度を呈した。

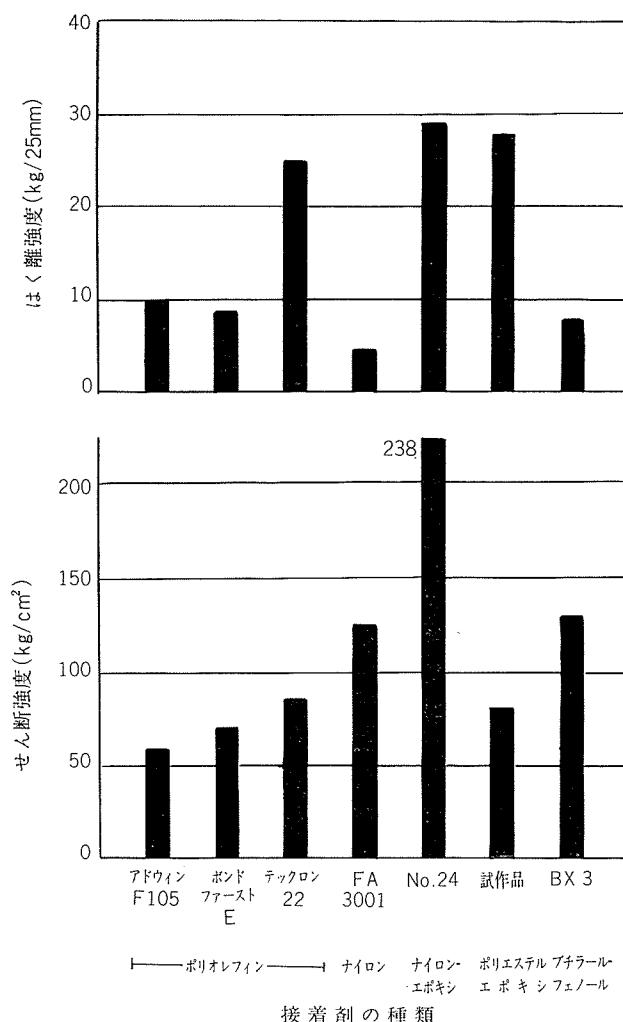


図4 フィルム状接着剤によるアルミーアルミ接着継手のはく離およびせん断強度
(表面処理:苛性洗浄)

なお、ゴム系接着剤は今回のアルミニウム相互を組合せた試験では、はく離強度4kg/25mm以下、せん断強度40kg/cm²以下で当初予想したよりは低い値を示したが、これは接着剤層に溶剤が残留して、充分な接着強度が得られなかつたためである。

したがって、多孔質のたとえば木材などとアルミニウムを組合せた場合は問題ないが、アルミニウム相互の組合せのような非孔質材料の場合には、接着剤を塗布後溶剤を揮散させるオープン・タイムのとり方に充分注意をはらう必要があろう。

図6にアルミニウムとベニヤ板の接着強度について示したが、酢酸ビニル系No.641およびNo.630接着剤を適用した場合に、それぞれ11kg/25mmおよび19.5kg/25mmと高いはく離強度を得た。

また、セルロース、レゾルシノール、ポリウレタンおよび尿素系の各接着剤はアルミニウムに対しては接着強度が低く、アルミニウム用接着剤としては適していないようである。

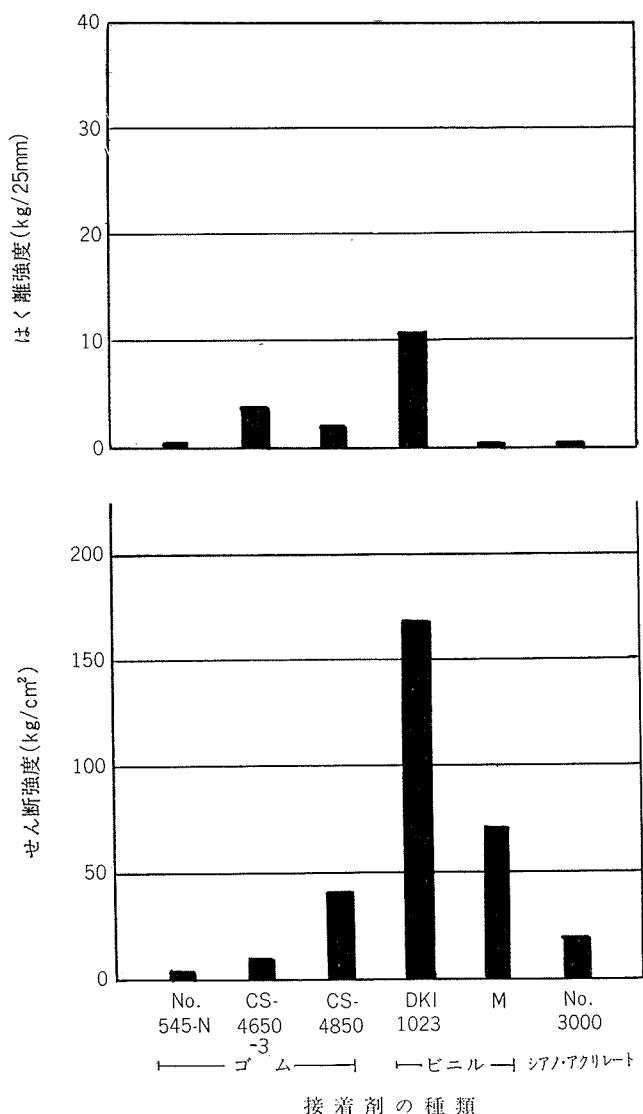


図5 ゴム、ビニル、シアノ・アクリレート系接着剤によるアルミニウム接着継手のはく離およびせん断強度
(表面処理:苛性洗浄)

4.3 接着継手の耐候性

アルミニウム構造物の接着継手を種々の雰囲気において適用する場合、接着部の継手性能の劣化が懸念されるが、実際にどの程度劣化するかは、それぞれの接着構造物がさらされる環境、接着剤の種類および母材金属の表面処理の状態等に影響される。そのため、それぞれの構造物が適用される条件のもとで、個々にフィールド・テストを実施せねばならない場合が多い。

接着継手の耐候性を示すデータの一例として、エポキシ系接着剤を使ったアルミニウム管継手およびゴム変性ビニル系接着剤を使ったアルミニウム板と軟鋼板継手の耐候試験結果を表3および図7～8に示す。

表3はエポキシ系接着剤EE-Fによるアルミニウム管の接着継手を屋外大気中に1カ月から36カ月間暴露したのち、引張せん断試験を行ない、管継手の破断強度の変化を調べ

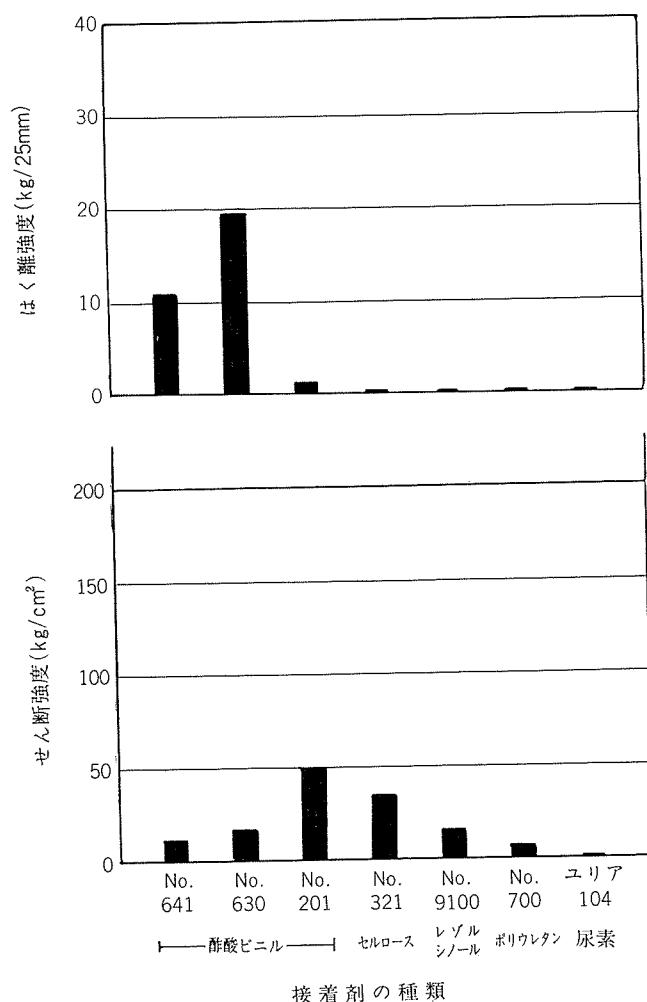


図6 ビニル系などの接着剤によるアルミニウム板接着継手のはく離およびせん断強度
(アルミニウムの表面処理:苛性洗浄)

たものである。

それによれば、1カ月～12カ月間の耐候試験では、いずれの条件でも接着部の強度低下は認められない。しかし、24カ月間および36カ月間の暴露になると、接着部で破断する継手が生じ（いずれも接着面での界面破壊）、破断荷重もいくぶん低下している。

図7は同様に1カ月間から36カ月間の耐候試験を行なった管継手に対して、水圧方式による耐圧試験をおこなって、管継手の耐圧強度の変化を調べたものである。

それによれば、管継手の耐圧強度そのものはさほど低下していないけれども、12カ月間以上の暴露では、耐圧試験の試験圧力(240～250kg/cm²)に達したとき、接着部での継手破断が急激に多くなり、接着継手が経時劣化している現象が認められた。

また引張および耐圧試験のいずれの場合も、住宅地域にさらした場合よりも、工場地域にさらした接着継手の方が強度低下が著しかった。

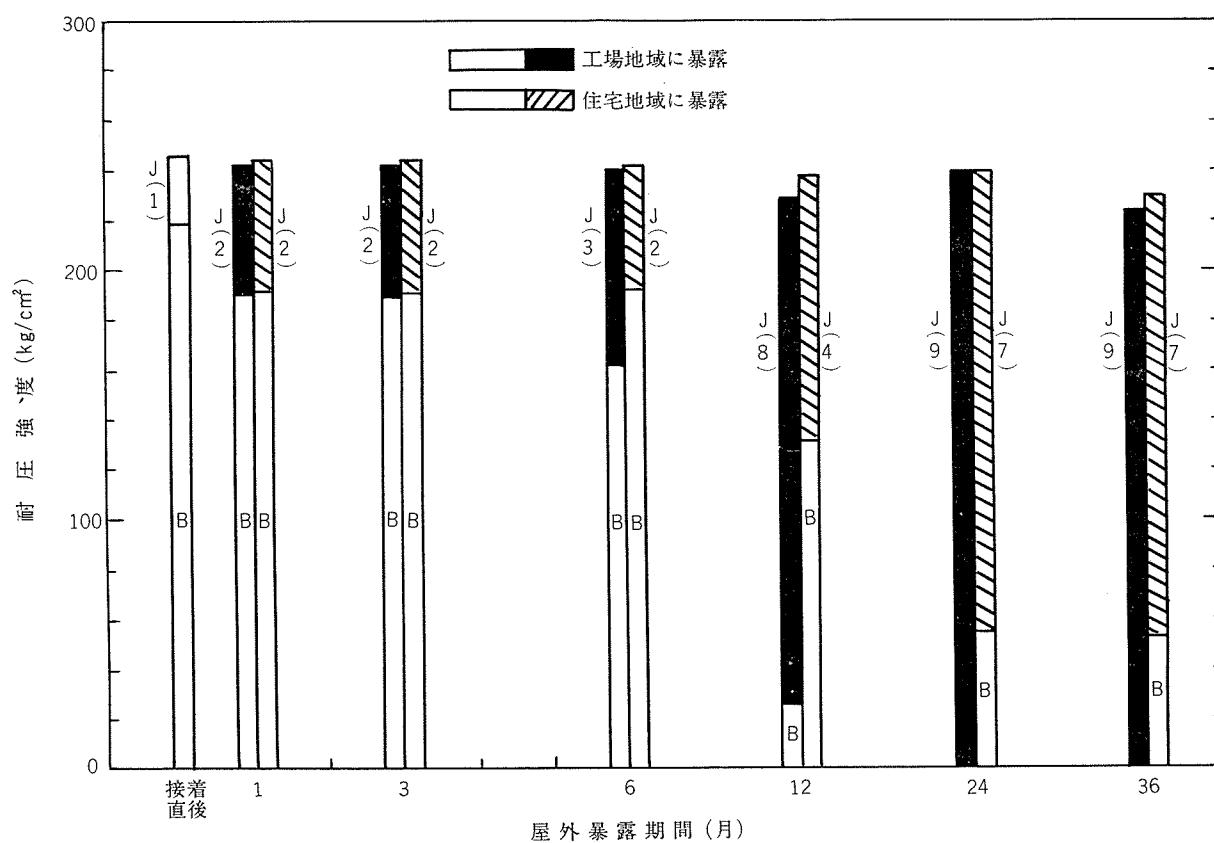


図7 アルミニウム管接着継手の屋外暴露試験後の耐圧試験結果（接着剤：EE-F）

J: 接着部で破壊した継手

() 内は9本の試験片中のJの数

B: 母材で破壊した継手

次に、図8は $1.5^t \times 25^w \times 100^l$ の平板試験片を、重ね代12.5mmに重ね合せて、ゴム変性ビニール系接着剤DKI1023で接着した5052合金相互および5052合金と軟鋼試験片を1カ月から12カ月間屋外に暴露したのち、せん断試験を行ったものである。

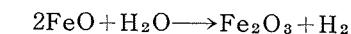
5052合金に化成皮膜処理(B)を施した場合、5052合金相互および5052合金と軟鋼(#100のサンドペーパがけ後トリクレン脱脂した)のいずれの組合せにおいても、接着部の強度低下は認められない。

一方、表面処理を行わない場合は、5052合金相互の組合せ継手が強度低下しないのに対し、5052合金と軟鋼(無処

理で黒皮がついたまま)の接着継手は暴露時間が長くなるにしたがって、せん断強度が低下しており、12カ月間では接着のままの強度の1/3程度にまで低下した。

表面処理を行わないアルミニウム合金と軟鋼の接着継手が耐候試験において著しく強度低下を生じた原因として、図9の破断部の外観写真にも示されているように、接着剤と軟鋼の界面に二酸化鉄(赤さび)が生成されており、これが接着継手の強度低下の原因となったのであろう。

すなわち、これは一酸化鉄(黒皮)が



の反応により、界面が二酸化鉄になったためと考えられる。

表3 アルミニウム管接着継手の屋外暴露試験後の引張せん断強度の変化（接着剤EE-F）

暴 露 空 気	引張せん断荷重(kg)						
	接着直後	1カ月暴露	3カ月暴露	6カ月暴露	12カ月暴露	24カ月暴露	36カ月暴露
工 場 空 気	407	411	401	405	403	389 ¹⁾	379 ²⁾
住 宅 空 気	407	409	404	396	406	409 ³⁾	410 ³⁾

(注) 試験片数10本、母材1100-H材($9.52\phi \times 1t$)、重ね代10mm

1) 2/10本が接着部破断、他は母材破断

2) 3/10本が接着部破断 ク

3) 1/10本が接着部破断 ク

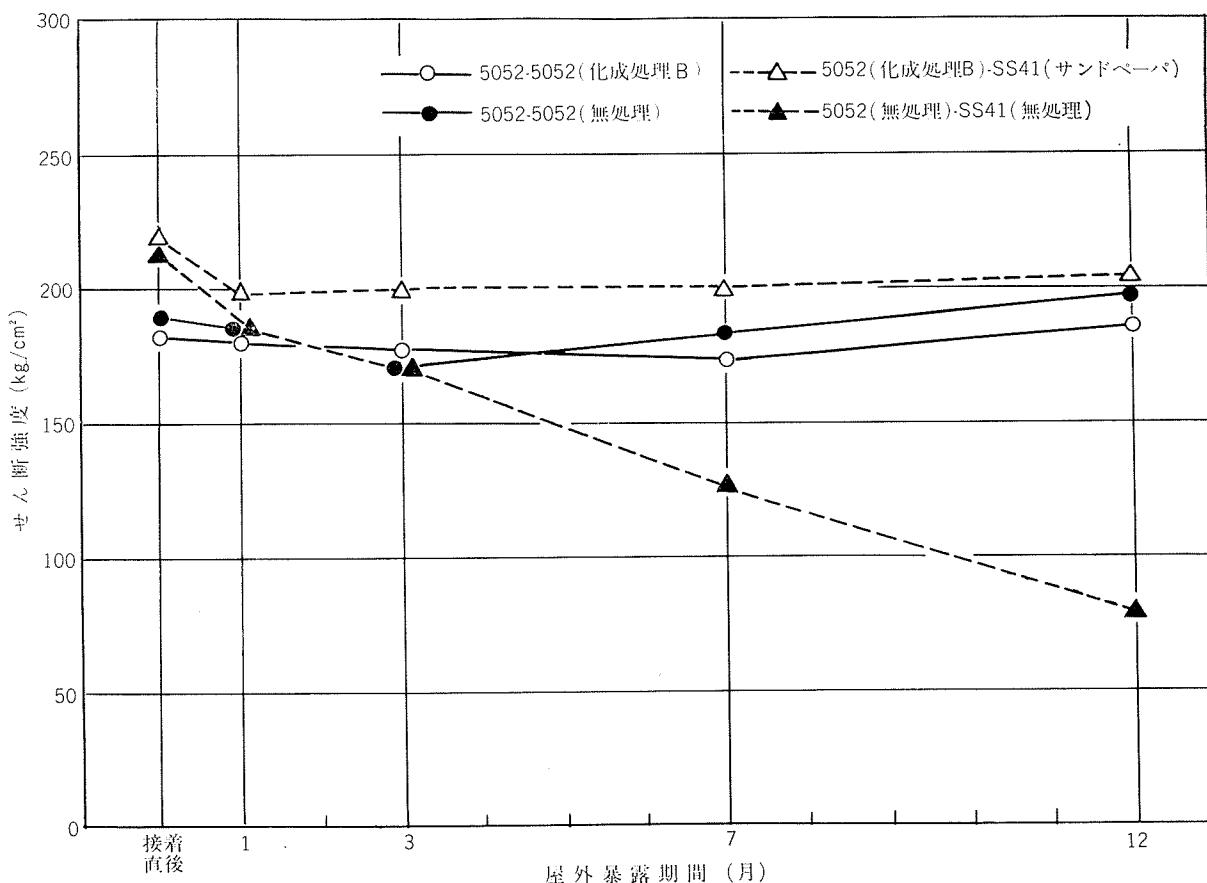


図8 屋外暴露試験後の引張せん断強度の変化（接着剤：DKI 1023）

これに反して、サンド・ペーパーでみがいた場合は軟鋼の接着面に二酸化鉄（赤さび）はみられず、強度低下もなかったことから、軟鋼の場合には黒皮は接着前に完全に取り去らなければならない。いっぽう、アルミニウムの場合に

は前処理の有無にかかわらず、接着強度の低下がみられなかったが、これについてはさらに継続試験をしてみないと表面処理の有無がどのように影響するかは明らかでない。

しかしながら、今回の実験結果は本系接着剤の場合についてのみいえることかもしれない。したがって、他の成分系の接着剤についてはそれぞれ同様の検討を行う必要がある。

5. 接着強度におよぼす表面処理の影響

5.1 表面処理の必要性

アルミニウムの接着においてより良好な接着を得るためにには、接着剤の選定と同時にアルミニウムの表面処理が重要な問題点である。

表面処理はアルミニウム表面に存在する接着に有害な物質を取り除き、かつ表面エネルギーを増大させるという効果がある。さらに、この表面エネルギーの増大によって、アルミニウム表面に対する接着剤のねれ性が向上する。

また、接着後継手の性能を劣化させる要因である水がアルミニウムと接着剤界面に侵入するのを防ぐ意味でも、耐食性のすぐれた陽極酸化、成形皮膜処理、薄い樹脂皮膜をあらかじめアルミニウム表面に塗布しておくプライマ処理等は接着の前処理として適当であろう。

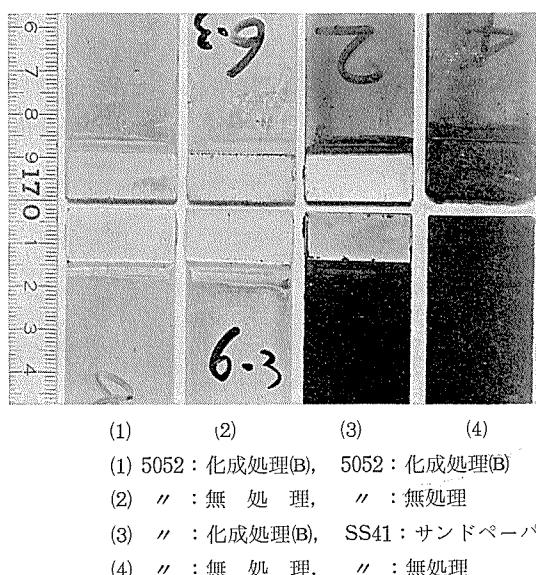


図9 12ヶ月間耐候試験後の接着継手の破断面の状況
(接着剤：DKI 1023)

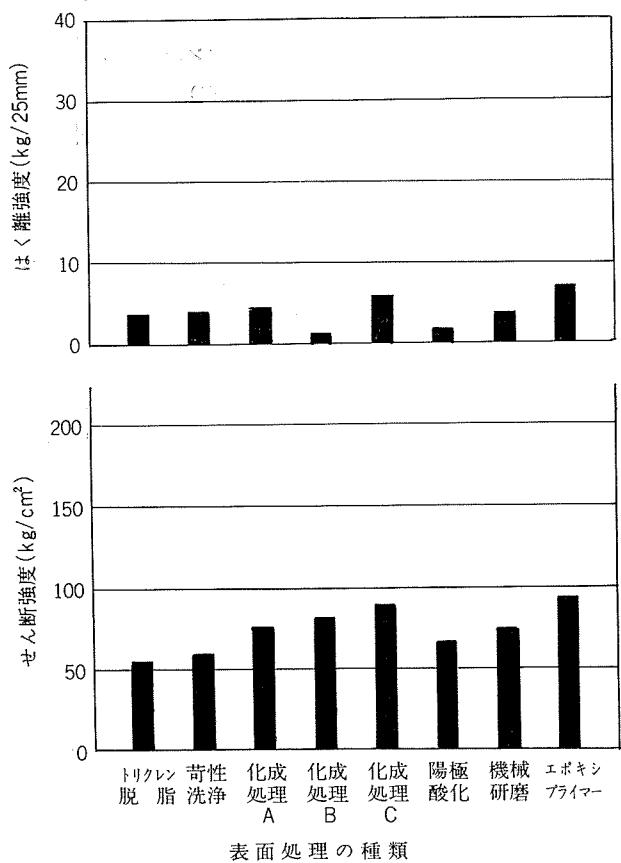


図10 エポキシ系接着剤によるアルミーアルミ接着継手のはく離およびせん断強度と表面処理の関係
(接着剤: CS-5941-改)

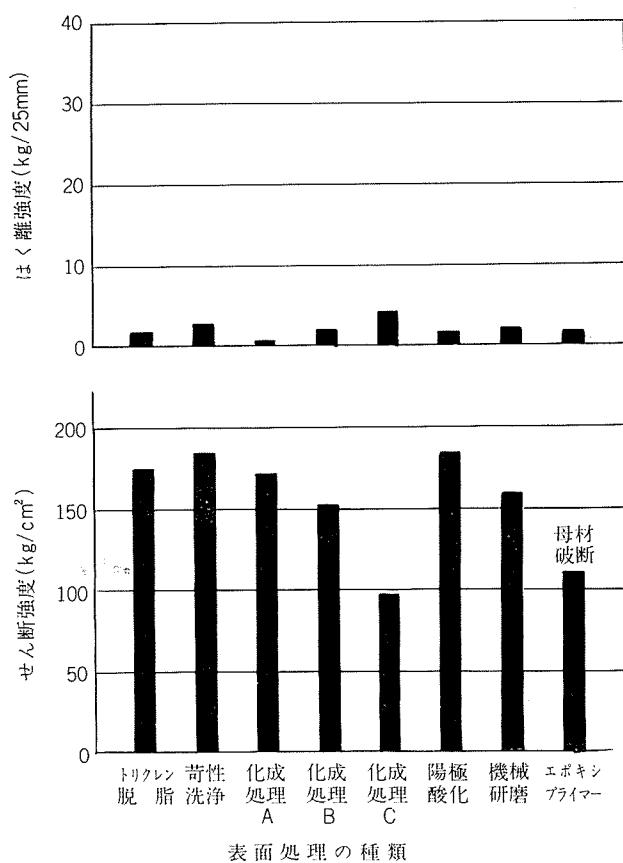


図11 エポキシ系接着剤によるアルミーアルミ接着継手のはく離およびせん断強度と表面処理の関係
(接着剤: SB1151)

5.2 表面処理と接着強度

アルミニウムにあらかじめ各種の表面処理を施したのちに、エポキシ系、ゴム系、ポリオレフィン系、ナイロン系、ビニル系などの各種接着剤によって接合した継手に対してはく離およびせん断試験を行い、接着強度におよぼす表面処理の影響を検討した結果を次に示す。

なお、適用した前処理法は次の8種類である。

- 1) トリクレン脱脂
- 2) 苛性洗浄
- 3) 化成皮膜処理(A)
- 4) " (B)
- 5) " (C)
- 6) 陽極酸化処理
- 7) 機械研磨(サンド・ペーパ)
- 8) エポキシ・プライマー

また、試験片の寸法および材質は4.2項に示したものと同様であるが、エポキシ・プライマ処理材のみは、はく離試験片、せん断試験片とも板厚0.6mmの1050アルミニウムである。

図10～17はこれらの接着継手のはく離およびせん断試験結果を示したものである。

それによれば、各種の表面処理に対して、はく離およびせん断強度とともに、ゴム系、ポリオレフィン系、ゴム変性ビニル系接着剤はさほど影響されておらず、もっとも容易な前処理法であるトリクレン脱脂でも、かなりの接着強度が得られている。

ナイロン・エポキシ系接着剤ははく離強度、せん断強度とも他の接着継手に比べて相対的に高い値が得られている。しかし、化成皮膜処理およびエポキシ・プライマを塗布した場合は、はく離強度が逆に低下しており、この系統の接着剤を適用する場合の表面処理はあらかじめ予備的検討を行ってから接着施工すればより効果的であろう。

エポキシ系接着剤はエポキシ・プライマを塗布した場合にいくらか接着強度の向上がみられたが、相対的に低いこの系統の接着剤のはく離強度をその他の表面処理法によって、いくらかでも高めるような効果はみられなかった。

以上、アルミニウムに対して各種の表面処理を施し、はく離およびせん断試験によって接着強度を検討したが、ゴム系、ポリオレフィン系などのようにトリクレン脱脂程度

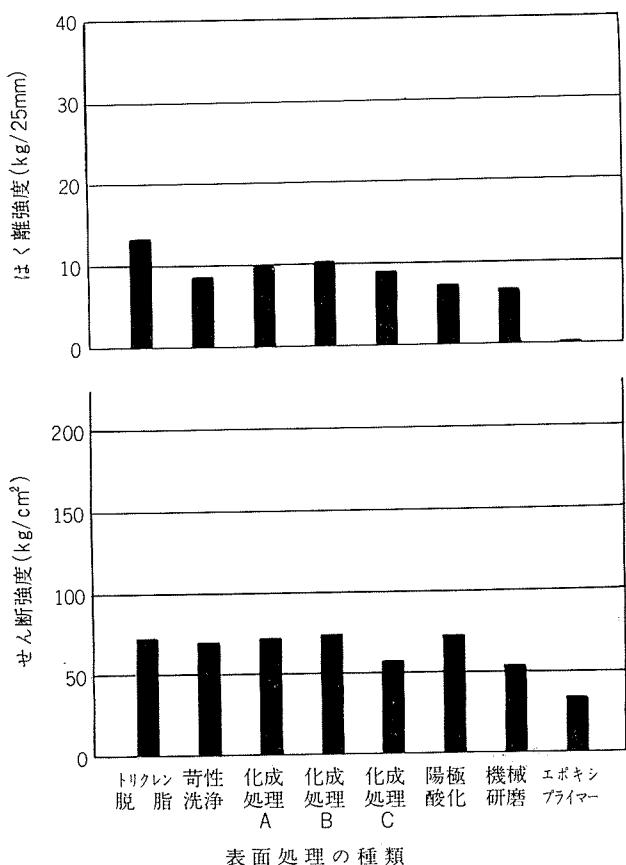


図12 ポリオレフィン系接着剤によるアルミーアルミ接着継手のはく離およびせん断強度と表面処理の関係
(接着剤: ポンドファーストE)

で充分な接着強度が得られる接着剤もあるし、ナイロン系接着剤のようになんらかの表面処理を施した場合の方が、高い接着強度が得られるものもあり、表面処理の必要性は一概にいえないようである。

今回の試験結果は初期接着強度のデータであるので、さらに長期の耐候性、耐水性試験をおこなわなければ、最終的な結論はでないであろう。

6. 接着剤の応用例

6.1 ハニカム構造材

ハニカム・サンドウィッヂ構造材は2枚の表面板の間に蜂の巣状のコア材をはさみ、これらを接着剤で接着し、組み立てた複合材料である。したがって、重量に対して非常に高い強度と剛性を有し、航空機、建築、家具などの構造材料として用いられている。

表面板とハニカム・コアの接着は普通の面接着と異なり、T型接着であるため接着部の面積は非常に小さい。

そのため、接着面積が大きくなるように、フィレット形成の大きい接着剤を使用することが大切である。

ハニカム・サンドウィッヂ構造材に類似したものとして、東大・宇宙航空研究所と当社で共同研究し開発したゼータ

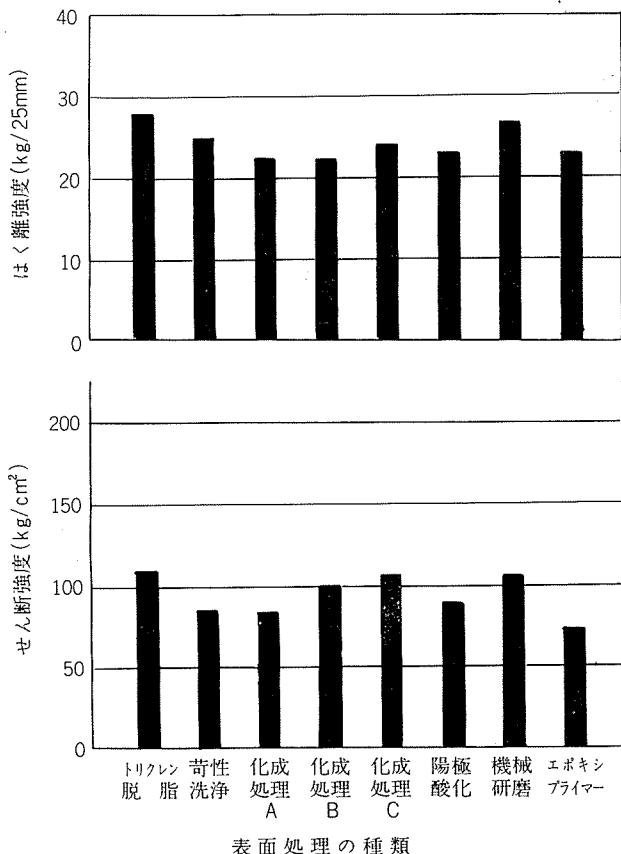


図13 ポリオレフィン系接着剤によるアルミーアルミ接着継手のはく離およびせん断強度と表面処理の関係
(接着剤: テックロン22)

・コアは強度がハニカムに匹敵し、ハニカムよりも容易に加工でき、接着面積が大きいため高い接着強度が得られるところから、建築、車両の床材等への適用が検討されている。

6.2 管継手構造材

アルミニウム管構造物を接着剤で接合し組立てる新しい用途として、熱交換器が注目されている。

熱交換器の管継手を接着剤によって接合する方法は、作業工程の単純化およびコストの低減がはかれ、しかもうう付け接合のように素材が軟化しないなどの利点を有する。ところが、実用化に対して接着作業の自動化が困難であることおよび接着接合に転換するためには、数多くのフィールド・テストを実施しなければならないことなどの問題点から、各メーカーとも接着剤の使用に踏みきれないでいるが、接着剤への関心は非常に高まっている。

最近、スリー・エム社では試験片による接着継手のフィールド・テストをおこなっている。また、当社でも数年前から、アルミニウム製ルーム・クーラーのフィールド・テストをおこなっており、2年間の試験結果³⁾によれば、継手の劣化はそれほど認められなかった。

製品例としては、G.E.社のスパイラルチューブ製アルミニウム・ルーム・クーラーにG.E.社とスリー・エム社が接着法を共同研究して開発したルーム・クーラーがあり、そ

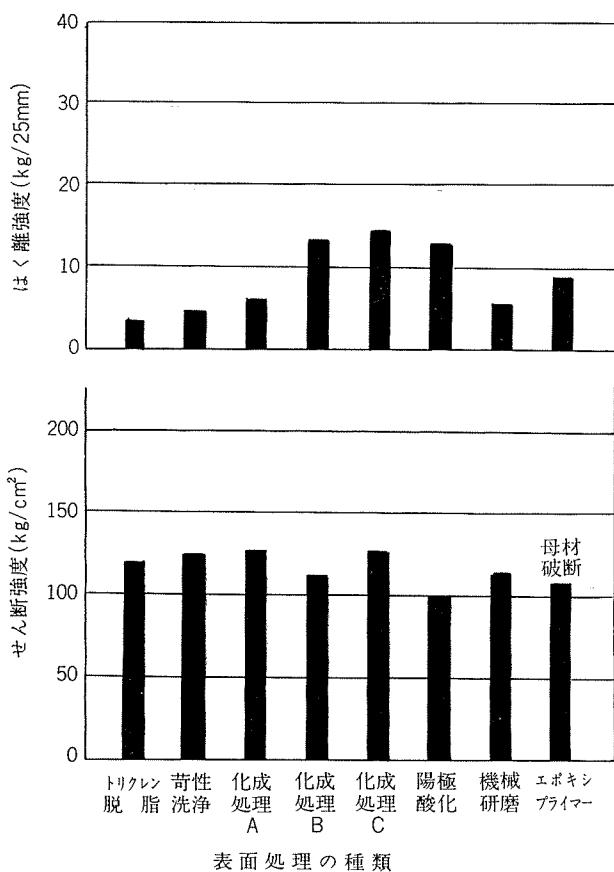


図14 ナイロン系接着剤によるアルミーアルミ接着継手のはく離およびせん断強度と表面処理の関係
(接着剤: FA3001)

の接着にはスリー・エム社のエポキシ系 2214 T.D. が使用されている。

なお、イタリアのイグニス社製冷蔵庫のエバポレータのパイプ・オン・シートの接着にスリー・エム社の接着剤が適用されたのはかなり以前のことであり、また、国内家電メーカーの冷蔵庫のエバポレータのパイプ・オン・シートの接着にナイロン系フィルム接着剤を使用した製品が市販されている。

6.3 アルミニウムと木材の接着

アルミニウムの複合材料には、接着剤が使用されているが、そのなかで、現在もっとも用途の広いのはドアである。

ドアの構造は図18に示すように、一般にカラー・アルミニウムベニヤ板ペーパ・ハニカム・コアベニヤ板カラー・アルミニウムの順に組合せて接着されている。

なお、場合によっては、アルミニウムをいくぶん厚くして、ベニヤ板を省くこともある。

ドア材の接着にはゴム系、エポキシ系接着剤が主として使われるが、場合によっては酢酸ビニル系接着剤も適用されている。

ドアなどの複合材は、接着強度がそれほど要求されない反面、屋外で使用されることもあり、夏期には太陽照射によって構造物の表面温度が80°Cにも達することがあるので、

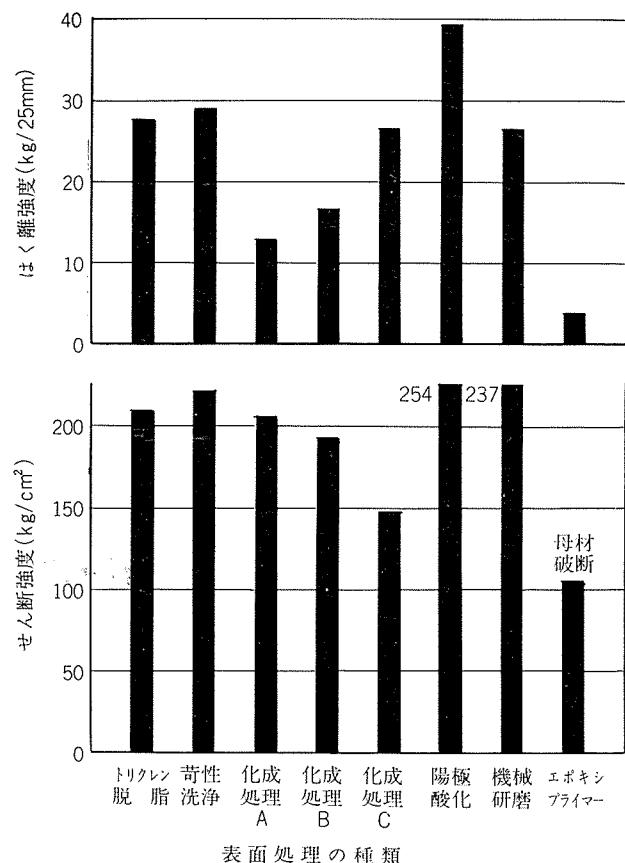


図15 ナイロンーエポキシ系接着剤によるアルミーアルミ接着継手のはく離およびせん断強度と表面処理の関係
(接着剤: No.24)

適用される接着剤には耐熱性さらには耐候性が要求される。このような場合には、ゴム系よりもエポキシ系接着剤の方が適している。

7. 結 び

アルミニウムに適用可能な市販接着剤を選択し、接着継手の強度試験ならびに耐候試験を行なった結果を要約すると、次のようにある。

- 1) エポキシ系接着剤はせん断強度が高い反面、はく離強度が低い。しかし、アルミニウムにエポキシ・プライマーを塗布した場合、接着強度がいくぶん向上した。
 - 2) ポリオレフィンおよびナイロン・エポキシ系接着剤ははく離およびせん断とともに非常に高い強度が得られた。しかし、これらの接着剤はアルミニウム母材に対する表面処理法によって、接着強度にかなりの変化がみられた。
 - 3) 酢酸ビニル系接着剤はアルミニウムとベニヤ板の接着に対して、かなり高いはく離強度を示した。
 - 4) エポキシ系接着剤によるアルミニウム管継手の耐候性はかなり良好であったが、12カ月間以上の暴露では接着継手に経時劣化がみられた。
- いっぽう、板状試験片にゴム変性ビニル系接着剤を適用

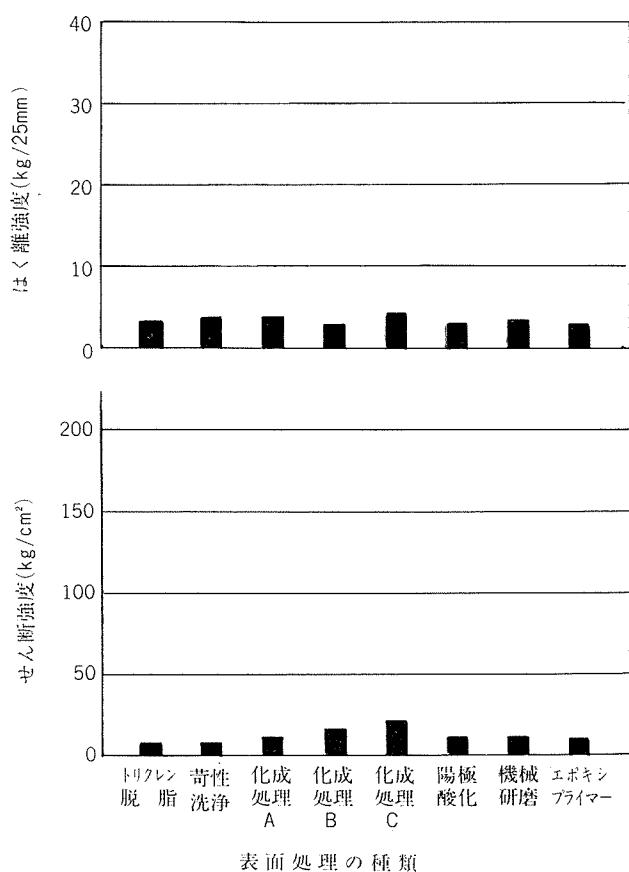


図16 クロロブレンゴム系接着剤によるアルミーアルミ接着
継手のはく離およびせん断強度と表面処理の関係
(接着剤: CS-4650-3)

した場合の耐候性は、軟鋼に表面処理を施さないときにのみせん断強度の著しい低下がみられた。

以上、アルミニウムの接着強度について基礎的データを報告したが、試験結果のなかには、接着剤の塗布方法、硬化条件、オープン・タイムのとり方などの接着条件あるいは母材の組合せなどが、かならずしも適正でなかったために、その接着剤の性能が完全に評価できなかったものもあるかもしれない。

したがって、今回の試験結果はあくまでも一つのデータとして参考にしてもらえば良いと考えている。

接着剤による接合法は今後もその適用が大いに期待されるが、従来の接着剤に関する研究は主として接着剤メーカーの側からの樹脂についての検討が中心となって進められてきた。

しかし、たとえば、アルミニウムに関していえば表面処理法と接着性との関係あるいは接着継手の経時変化など、素材面からの検討が遅れている。

したがって、今後は樹脂と素材両面から、接着性の総合的な検討がなされなければならないであろう。

さらに、別の問題として、熱交換器の接着などにおいて、

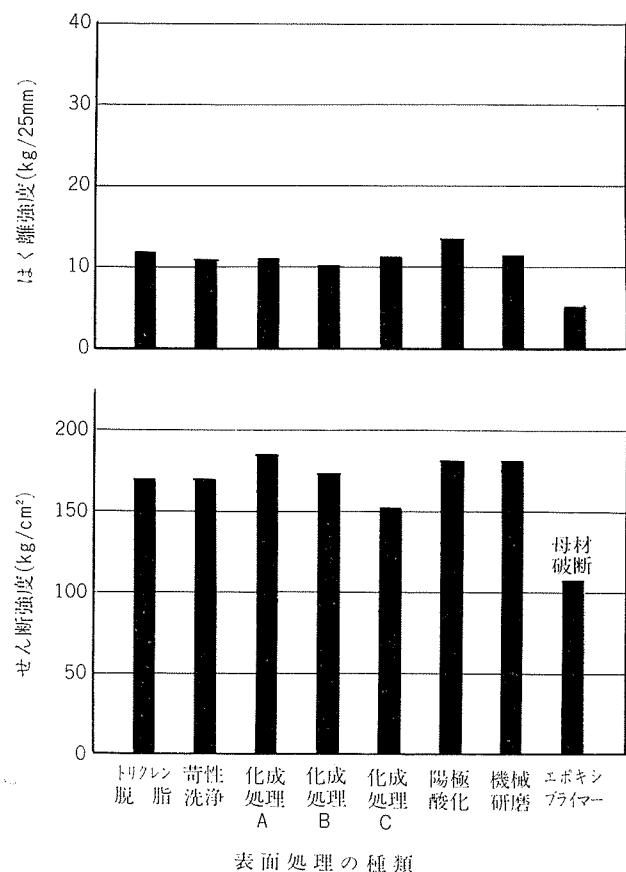


図17 ゴム変性ビニル系接着剤によるアルミーアルミ接着
継手のはく離およびせん断強度と表面処理の関係
(接着剤: DKI 1023)

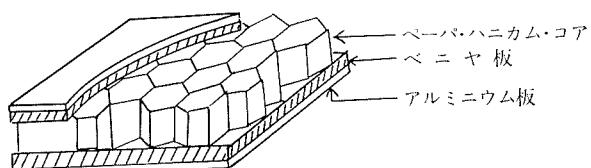


図18 ドア用ハニカム構造材の形状

効果的なアプリケータの開発あるいは接着継手の補修法など応用面でも解決しなければならない問題が残されている。

本報告がアルミニウムの接着に関する技術的なデータとして、その一助になれば幸いである。

最後に、本実験の実施にあたり、試験片の接着および接着剤に関する有益な示唆を賜った、各接着剤メーカーに厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) ASTM : D1876-69(1969), 620
- 2) JIS : K6850(1972)
- 3) 杉山禎彦, 入江宏, 姫野健: 本誌, 14(1973), 162

アルミニウム合金の永久裏当て付きミグ片面
溶接部におけるルート割れと裏当て面からの
割れ防止対策

杉山禎彦

住友軽金属工業株式会社

アルミニウム合金の永久裏当て付きミグ片面溶接部におけるルート割れと裏当て面からの割れ防止対策*

杉山禎彦**

Root Cracking in One-Side MIG Weld with Permanent Backing Strip and the Methods for Preventing It

by Yoshihiko Sugiyama

This experiment was carried out to investigate the behaviors of root crackings in one-side MIG weld with permanent backing strip in accordance with JIS Z 3811-1968, "Standard Qualification Procedure for Welding Technique of Aluminum and Aluminum Alloy".

First, the forms of root cracking were microscopically observed and then its effect on the result of root bending test was evaluated. Secondly, the methods for preventing root cracking were studied using various shapes and sizes of backing strips.

The experimental results showed that on the whole, root cracking occurred irrespective of the joint designs under the Standard, welding conditions and welding positions, and that it had detrimental effect on the results of root bending test.

Root crackings, however, could be prevented practically by using the permanent backing strip with proper shape and size of grooves or providing the proper gap between base metal and permanent backing strip. Though these methods were not permitted under the Standard, when this experiment was carried out, this experiment was of help to the revised standard which accepts to provide proper gap between base metal and permanent backing strip.

1. はじめに

JIS Z 3811-1968, "アルミニウム溶接技術検定における試験方法ならびにその判定基準"によるアルミニウムの溶接技術検定においては、それぞれ Fig.1 および Table 1 に示すように¹⁾、ミグ溶接試験のとくに 2 種(板厚 6 mm) の永久裏当てを用いた中級～上級試験*** の合格率が著しく低い。

その原因としては、現行の永久裏当てを用いた供試板による溶接部では、Fig.2 に模式的に示すように、永久裏当てとこれを溶着する溶接金属の交差部より溶接金属の内部に向ってほぼ凝固方向に発生しやすい微細な割れ(以下ルート割れと呼ぶことにする)を挙げることができ、これが裏曲げ試験に際し、試験片表面に開口して不合格となるのが大部分であるといえる²⁾。

したがって現行の技術検定に対しては、これが実際の溶接施工条件に沿っていないことなどを理由に、多くの批判が出されているのが現状で、軽金属溶接技術会においても、

一部には JIS の見直しを機会に現行の技術検定法を再検討しようという動きも見られる。

そこで、本実験では、現行の検定試験法の是非を論ずる前に、ミグ 2 種についてまず規格で許される範囲内で(規格では、開先形状が一定となっておらず、ある範囲内で、開先角度、ルート間隔、ルート面の高さを受験者が選定できるようになっている)、開先形状を変えて規定供試板の半自動ミグ溶接を行ない、ルート割れの発生状態を観察するとともに、これらの割れと裏曲げ試験結果との相関を求めた。ついで、この種の割れの発生が裏当ての種類や形状によってどのように影響されるかを検討した。

2. 実験方法

以下の 2 項目について実験を行なった。

1) ルート割れの発生状態と裏曲げ試験との関係

供試板の材質および寸法は JIS Z 3811 の規定通り(母材は板厚 6 mm の 5083-0 合金)とし、電極ワイヤには直径 1.6 mm の A5183-WY を用いた。供試板を NaOH → HNO₃

勢溶接が比較的行ないやすいので、受験者の多くは永久裏当てを用いる方法を選んでいる(Table 1)。なお、記号上では永久裏当ての有無は種、級別のあとにそれぞれ A(あり)あるいは N(なし)を付して両者を区別している。たとえば、永久裏当てを用いたミグ 2 種 1 級は MA21A、永久裏当てを用いない場合は MA21N となる。

*軽金属溶接 11-124(1973)165.

**研究部

***現行のミグの検定では、永久裏当ての使用は受験者の任意選択になっている。しかし、同一種目の中では、たとえば下向姿勢で永久裏当てを用いせず、他の姿勢で永久裏当てを用いるといったように、姿勢によって永久裏当ての有無を任意に選ぶことはできないことになっており、また永久裏当てを用いた方が全姿

で洗浄後、開先部にワイヤブラシかけを行なってから、既にティグあるいはミグの検定資格を有する作業者がそれぞれ下、立、横および上向姿勢で半自動ミグ溶接を行なった。この際、開先形状を規格で許容される範囲内でつぎのように変えた。

開先角度 : 70, 80, 90, 100°
ルート面の高さ : 0, 1, 1.5, 2 mm
ルート間隔 : 0, 2, 4, 4.5, 5, 6 mm
なお、運棒法は初層をストリング、最終層の2層目あるいは3層目をストリングあるいはウービングとした。も

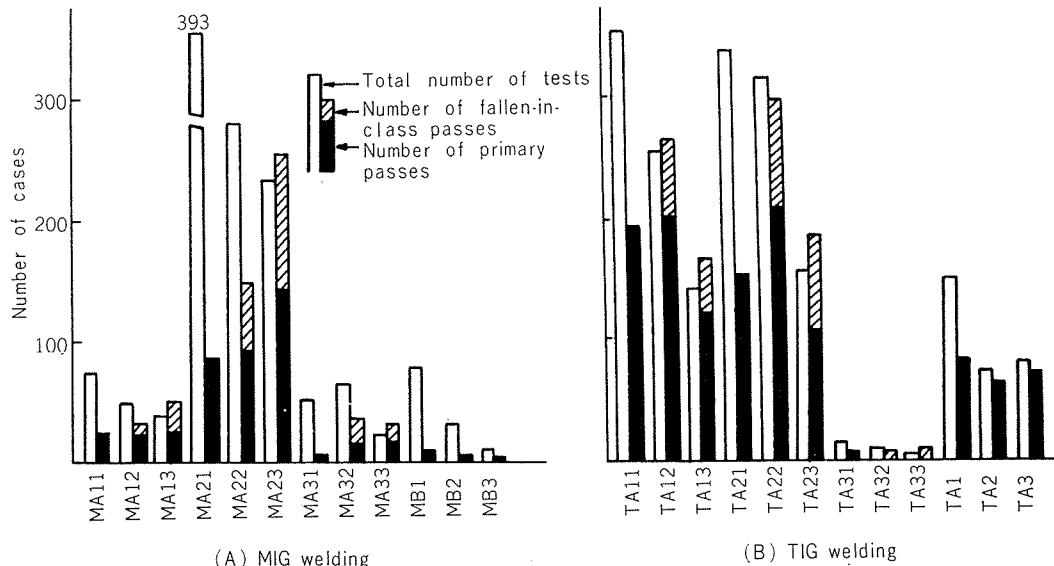


Fig. 1 Total number of tests and passes in 1965 to 1969 (in accordance with JIS Z 3811).

JIS Z 3811による溶接技術検定の1965～1969年度受験件数および合格件数

Total number of tests: Number of cases in which welders took the examinations.

Number of fallen-in-class passes: Number of cases in which welders passed lower class of tests than expected.

Number of primary passes: Number of cases in which welders passed their expected class.

Table 1 Rates of primary pass in MA2 test in 1969 and 1970.
1969および1970年におけるミグ2種溶接技術検定の第一次合格率

Type of test ¹⁾	Details of number of passes in tests						Rate of primary pass (%)	
	Total number of tests	Total number of passes	Number of primary passes	Number of fallen-in-class passes				
				→2nd class	→1st class	→2nd class		
In 1969								
MA21A	81	7	7	—	—	—	8.6	
MA21N	10	—	—	—	—	—	0	
MA22A	72	28	22	6	—	—	30.6	
MA22N	9	8	7	1	—	—	88.9	
MA23A	70	73	46	—	15	12	65.7	
MA23N	4	7	2	—	2	3	50.0	
In 1970								
MA21A	146	70	26	27	17	—	17.8	
MA21N	—	—	—	—	—	—	—	
MA22A	118	85	58	—	—	27	49.2	
MA22N	6	3	3	—	—	—	50.0	
MA23A	66	47	47	—	—	—	71.2	
MA23N	5	1	1	—	—	—	20.0	
In 1969 and 1970								
MA21A	227	77	33	27	17	—	14.5	
MA21N	10	—	—	—	—	—	0	
MA22A	190	113	80	6	—	27	42.1	
MA22N	15	11	10	1	—	—	66.7	
MA23A	136	120	93	—	15	12	68.4	
MA23N	9	8	3	—	2	3	33.3	
Total	587	329	219	34	34	42	35.5	

1) A or N in the end means test panel with or without permanent backig strip respectively.

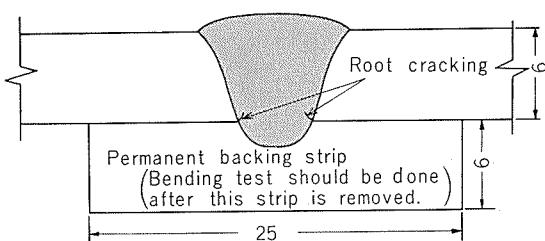


Fig. 2 Schematic diagram showing root cracking encountered in one side MIG weld with permanent backing strip in accordance with Type MA2 Test in JIS Z 3811.
永久裏当てを用いた片面ミグ溶接部に見られるルート割れの模式図
(JIS Z 3811, ミグ2種溶接技術検定による場合)

もちろん溶接条件も記録したが、後述するように、割れの発生状態と実験に用いた溶接条件との間に明らかな関係が認められなかったので、ここでは溶接条件の記録を省略する。

曲げ試験片は、規格では、1枚の溶接パネルより裏表各1枚ずつを採取することになっているが、ここでは1枚の溶接パネルの規定位置より裏曲げ試験片のみ2枚ずつを採

取し、規定の方法に従って曲げ試験を行なった。また各溶接パネルからミクロ組織用の試料を採取してルート割れの発生状態を観察し、ルート割れと曲げ試験結果との関係を調べた。

2) 裏当ての種類および形状とルート割れとの関係

上記の実験と同様に、供試板の材質および寸法はJIS Z 3811の規定どおりとし、電極ワイヤには直径1.6mmのA 5183-WYを用いた。供試板の前処理も上記実験と同様である。

本実験に用いた裏当ての種類と形状および寸法ならびに溶接条件範囲を総括して**Table 2**に示す。なお、本実験では、溶接姿勢の差異によって生ずる欠陥などにより実験結果の整理が複雑にならないよう、溶接姿勢はすべて下向のみとし、1名のミグ1級作業者が全供試板の溶接を行なった。

このようにして得られた溶接パネルの規定位置より裏曲げ試験片各2枚を採取し、規定の方法に従って曲げ試験を行ない、試験片面に開口する欠陥（ルート割れ）の有無を調べた。

Table 2 Shape and size of backing strip and range of welding conditions.

裏当ての形状および寸法ならびに溶接条件範囲

Mark	Type of backing strips	Shape and size of backing strips(mm)		Root opening (mm)	Welding current (A)	Arc ²⁾ voltage (V)	Welding speed (cpm)
		Thickness × width	Gap ¹⁾ or width × depth in groove				
1	As specified in the Standard	6×25	0	4	①240~260 ②220~240	28~30 28~30	53~64 38~43
2	Keeping gap between base metal and flat permanent backing strip	6×25	0.5	4	①240~260 ②230~240 ③220~240 ④220~240	28~29 29~30 28~29 29~30	47 33~37 39~43 33~35
		〃	1.0	〃	①220~240 ②220~240	Not measured	Not measured
		〃	1.5	〃	①230~240 ②210~220	29	43~45
		〃	2.0	〃	①210~220	29	36~38
3	Permanent backing strip with groove	6×25	5×0.5, Square groove	4	①240~250 ②210~220 ③240~260 ④220~230	28 28~30 28~30	47 35~36 45~50 37~41
		〃	5×1.0, Square groove	〃	①240~260 ②220~230 ③230~240	29	33~37 39~43 33~35
		〃	5×2.0, Square groove	〃	①210~220	29	43~45
		〃	10×0.5, Square groove	〃	①250~270 ②220~240	28~29	51~53 29~33
		〃	10×1.0, Square groove	〃	①240~250 ②210~220	28	50
		〃	10×2.0, Square groove	〃	①220~230 ②200~220	28	29~31 39~43
		〃	6×1.0, Square groove	〃	①240~260 ②210~230	29	26~27 37~47
		〃	6×2.0, Round groove	〃	①240~260 ②210~220	29~30	28~31 39~45
		〃	Round groove	〃	①210~220	29	31~33
		t×25 (t:2+4)	0	4	①240~260 ②210~230 ③240~260 ④210~220	29 29 29 29	50~53 32~43 56 37
4	Double permanent backing strip	t×25 (t:3+3)	0	〃	①240~260 ②210~230	29	50~53
		t×25 (t:2+3)	0	〃	①240~260 ②210~220	29~30 30	37~43 32~39
		2×25	0	3	①210~220 ②210~220 ③210~220	28 28~29 28~29	45 37~43 37~43
		3×25	0	4	①220~230 ②210~220	28	45
5	Thinner permanent backing strip	4×25	0	〃	①220~250 ②210~220	28	27
		5×25	0	〃	①250~260 ②210~220	29~30	43~47 29~32
		—	12×1.6, Square groove	0	①230~250 ②200~220	29~30 29~30	56 41~43
		Temporary copper backing with groove	—	—	—	—	—

1) Gap between base metal and permanent backing strip

2) Measured between output terminals of power supply.

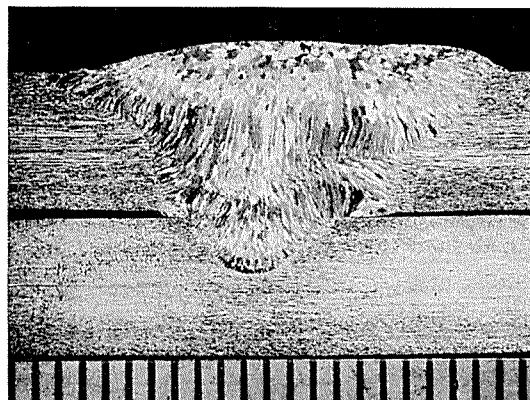
Remarks:- Groove angle: 70°, Root face: None, Flow rate of argon gas: 25 lpm, Welding position: Flat position, Torch manipulation: 1st pass by string bead; 2nd pass and more by weaved bead

3. 実験結果

3.1 ルート割れの発生状態と裏曲げ試験との関係

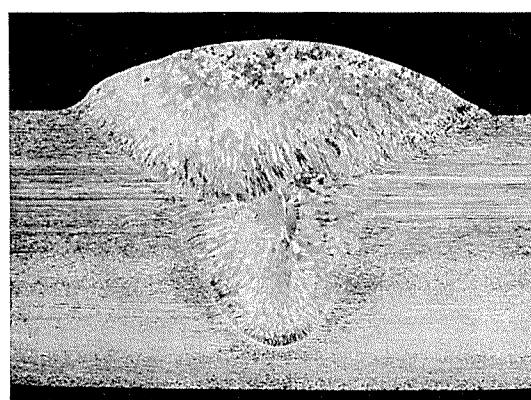
実験結果を述べる前に、まず各姿勢による溶接部の断面マクロ組織の一例を溶接条件とともに Fig. 3 に示す。写真から明らかなように、いずれの溶接部もマクロ的には正常と見なされる。なお、これらの溶接部にはほとんどの試料にミクロ的にはルート割れが認められた。

つぎに各種溶接作業者により得られた溶接パネルの特定断面におけるルート割れの発生状態とその長さを Table 3 に示す。実際には各作業者が複数個の溶接パネルを作成し、それぞれルート割れを観察するとともに多数の裏曲げ試験を行なったが、各溶接パネル間の割れの発生状態にほとんど差異がなかったので、Table 3 にはルート割れの発生傾向を 1 枚の供試板についての結果を以って代表させた。なお、割れの検出は試料の研磨後に実体顕微鏡観察によった。



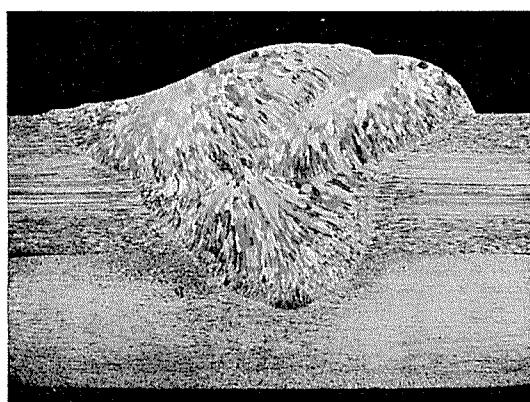
(A) Flat position

1st pass 260~280A, 28V, 45cpm
2nd pass 220~230A, 28V, 35cpm



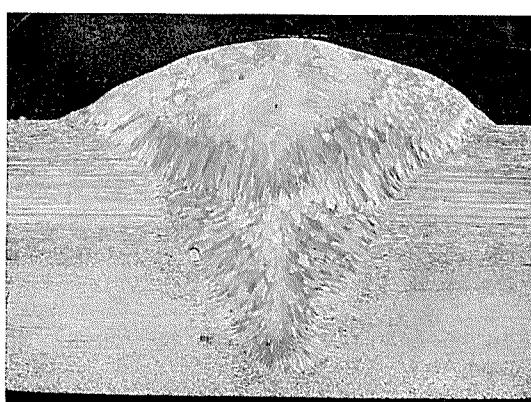
(B) Vertical position

1st pass 240~250A, 25V, 50cpm
2nd pass 190~200A, 25V, 32cpm



(C) Horizontal position

1st pass 280~290A, 28V, 37.5cpm
2nd pass 200~220A, 25V, 45cpm
3rd pass 200~220A, 26V, 45cpm



(D) Overhead position

1st pass 270~280A, 26V, 50cpm
2nd pass 220~230A, 25V, 35cpm

Fig. 3 Typical cross-sections of welds with permanent backing strips in all welding positions. ($\times 4 \times \frac{1}{10}$)
各溶接姿勢による永久裏当てを用いた溶接部断面のマクロ組織例

Table 3 によれば、すべての溶接パネルに開先形状、溶接条件（作業者により異なる）および溶接姿勢にほとんど関係なく、裏当てと溶接金属の交差部（ルート）より溶接金属内部に向って微細な割れ（ルート割れ）が生じていることがわかる。

これらの割れはその方向によって

- i) 斜め上向きに溶接金属内部に入ったもの
- ii) 斜め下向に永久裏当て側の溶接金属内部に入ったもの

iii) ほぼ水平方向に溶接金属内部に入ったもの

vi) 時にはこれらが同時に生じたもの

に分けることができるが、中でも i) がもっとも多く生じている。

割れの長さは長いものでは 1.5mm ほどに達するが、大部分は 1mm 以下である。

しかし、いうまでもなく、これらの割れの中で、 ii) お

Table 3 Positions and lengths of root crackings observed in the transverse cross section of one side MIG weld with permanent backing strip.

永久裏当てを用いた片面ミグ溶接部断面におけるルート割れの発生位置との長さ

Mark of specimens ¹⁾	Positions and lengths of root crackings(mm) ²⁾			
	Flat position	Vertical position	Horizontal position	Overhead position
1	0 0	0.5 0	0.5 0	0 0
	0.8 0.5	0 0.5	0 0.5	0.5 0.5
2	0 0.6	0 0.4	0.6 0.5	0.3 0
	-0.5 0	0.2 0	0 0	0 0
3	0.4 0	0 0.3	0 0	0.5 0
	0 0	0 0	-0.7 -0.5	0 0
4	0.2 0	0 0	0.5 0.3	0.2 0
	0 0	0.8 0	0 0	0 0
5	0.5 0.5	0.5 0	1.3 0.5	0.8 0.6
	0 0	0 0	0 0	0 0
6	0 0.3	0.4 0	0 0.5	0.3 0.5
	0 0	0 0	0 0	0 0
7	0 0.6	1.2 0.7	1.0 0	0.6 1.0
	0 0	0 0	0 0	0 0
8	-1.0 0	1.5 1.5	-0.6 0.6	0.2 0.2
	0 0.7	0 0	0 0	0 0

1) Mark of specimens corresponds to the different operator.

2) Positions of root crackings are as shown in the figure. Figures in the table show the lengths of root cracking measured in the transverse cross section of weld.

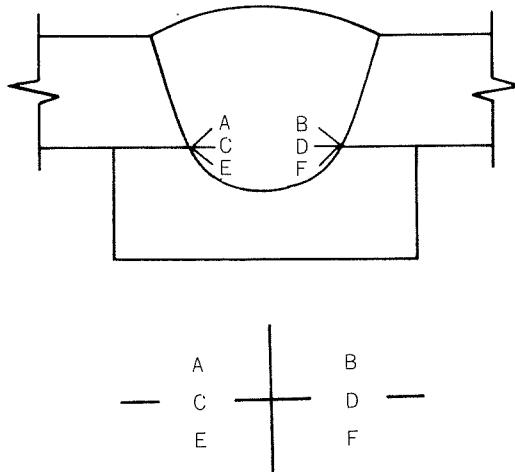
より iii) の形の割れは裏曲げ試験結果には影響しない。規定では、「試験片の厚さは実測された試験材の厚さよりも 0.1mm を越えて仕上げてはならない」ことになっているので、i) の形の割れでも、その長さが極めて短ければ、試験片の成形時に除去されることもありうるが、割れの長さがほぼ 0.1mm を越える場合には、成形後に試験片に割れが内在することになる。

Fig. 4 にルート割れの数例を示す。写真はいずれもそれぞれ一対になっているが、これらはそれぞれ一つの溶接部断面の左右のルート部を撮影したものである。まず(A)は先端にブローホールを伴った例で、とくに A-1 には大きなブローホールが見られる。B-1 は一見、酸化物の巻込みを思わせるような不規則な形をしており、割れはルートから溶接金属内部に上方および水平方向の二方向に生じている。B-2 および C-2 は微細な割れの例で、また C-1 は上述の A-2 に類似して、先端に小さなブローホールのような空隙を伴っている。

この種のルート割れは高温割れの一種で、おそらくミグスポット溶接部の割れと同様な機構^{3,4)}によって生ずるものであろう。

なお、Fig. 5 には明らかなルート割れの存在しない溶接部の一例を示す。

Table 4 は上述の Table 3 に示した溶接パネルから各 2 枚の曲げ試験片を採取し、規定に従って仕上げた後に、裏曲げ試験を行なった結果を示したものである。表によれば曲げ試験における合格率が著しく低いことがわかる。仕上げ後の試験片の外観あるいは曲げ試験後の試験片の表面ないしは破面観察によれば、その原因はブローホールや融



合不良などの一般的な溶接欠陥にあるのではなく、上述のルート割れによることが明らかである。

Fig. 6 にルート割れの内在によって裏曲げ試験で不合格となった試験片の一例を示す。

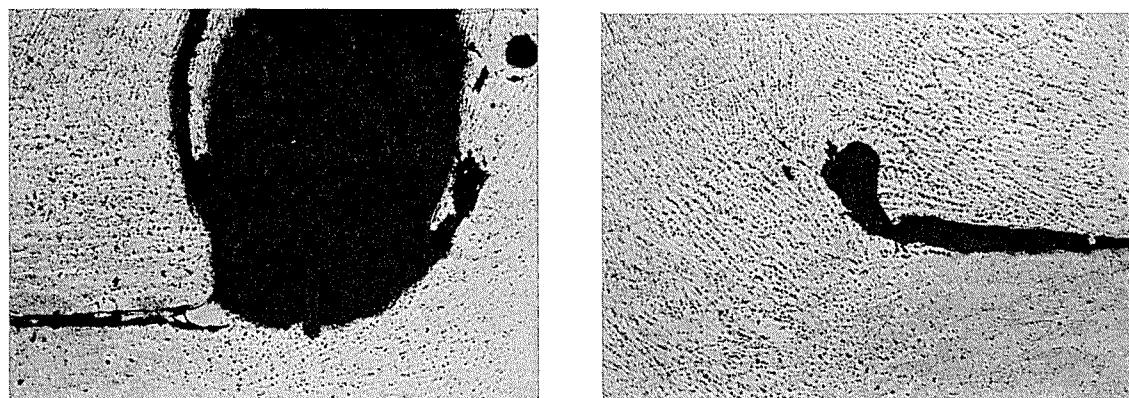
なお、特定断面で観察したルート割れの発生状態 (Table 3) と裏曲げ試験結果 (Table 4) とが必ずしも対応していないのは、主として割れの観察位置と曲げ試験片の採取位置が異なるためである。

溶接姿勢とルート割れあるいは裏曲げ試験結果との関係を明らかにするには、さらに多くの試験片により、ルート割れと溶接技法との関係を細かく検討する必要があろうが、Table 4 の結果から強いていえば、下向 > 立向、横向 > 上向の順に合格率が低い。これは全姿勢溶接においては、下向溶接よりも本質的に高度の技法が要求されることによるものであろう。

3.2 裏当ての種類および形状とルート割れとの関係

規定の供試板に対して、以下のような各種の裏当てを用いて半自動ミグ溶接を行ない、得られた溶接パネルから規定の裏曲げ試験片各 2 枚ずつを採取し、曲げ試験を行なった。

- i) JIS Z 3811 の規定通りの永久裏当て (前掲 Fig. 2 参照)
- ii) 母材と永久裏当ての間に 0.5 ~ 2 mm の間隙を設ける
- iii) 溝付き永久裏当て (幅 5 ~ 10 mm, 深さ 0.5 ~ 2 mm)
- iv) 二重平板永久裏当て (2+4 mm, 3+3 mm, 2+3 mm)
- v) 薄い平板永久裏当て (厚さ 2, 3, 4, 5 mm)
- vi) 溝付き銅板裏当て (幅 12 mm, 深さ 1.6 mm の角溝)



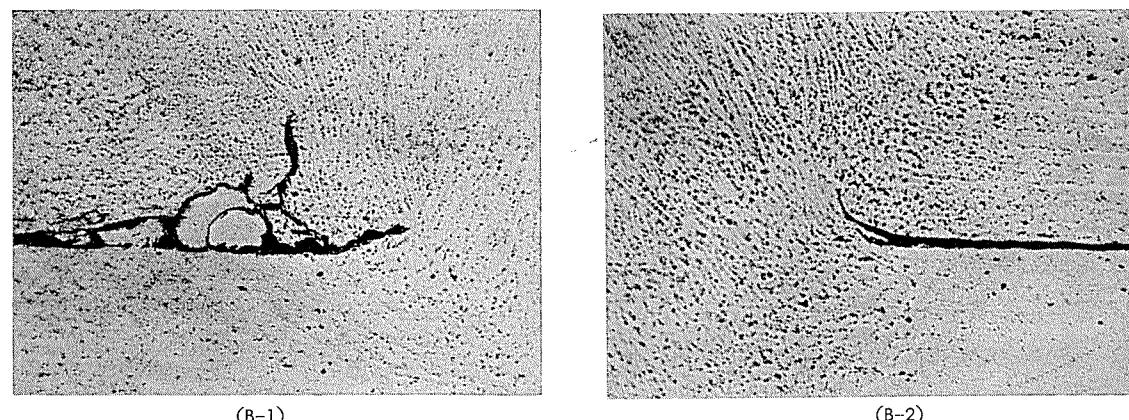
(A-1)

(A-2)

(A) Flat positon

1st pass 240~250A, 26V, 50cpm

2nd pass 200~220A, 27V, 30cpm



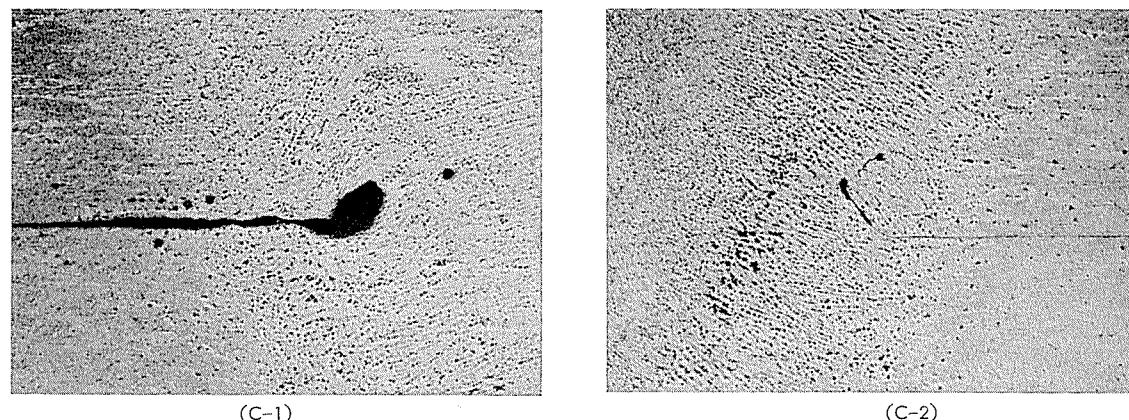
(B-1)

(B-2)

(B) Flat positon

1st pass 240~260A, 27V, 45cpm

2nd pass 220~230A, 27V, 34cpm



(C-1)

(C-2)

(C) Vertical positon

1st pass 240~250A, 25V, 50cpm

2nd pass 190~200A, 25V, 32cpm

Fig. 4 Typical photomicrographs showing root crackings in welds with permanent backng strips. ($\times 100 \times 7/10$)
永久裏当てを用いた溶接部に生じた割れのミクロ組織例

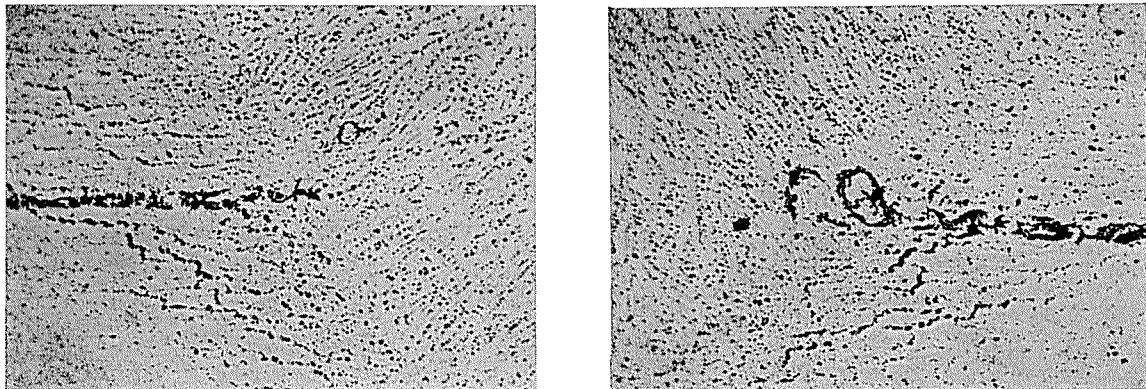


Fig. 5 Microstructures of weld with permanent backing strip in which root cracking was not observed. ($\times 100 \times 7/_{10}$)

Flat position 1st pass 260~280A, 28V, 45cpm

2nd pass 220~230A, 28V, 35cpm

ルート割れを含まない永久裏当てを用いた溶接部のミクロ組織

Table 4 Result of root bending tests (corresponding to Table 3).

裏曲げ試験結果 (Table 3 に対応)

Mark of specimens ¹⁾	Result of root bending tests ²⁾				
	Flat position	Vertical position	Horizontal position	Overhead position	
1	△ ×	○ ×	× ×	△ ×	
2	○ △	○ ×	× ×	× ×	
3	○ ×	× ×	○ ×	× ×	
4	○ ○	× ×	○ ×	× ×	
5	× ×	△ ×	○ ×	× ×	
6	× ×	× ×	× ×	× ×	
7	○ ×	○ △	× ×	× ×	
8	× ×	× ×	○ △	× ×	

1) Mark of specimens corresponds to the different operator.

2) ○: Passed

\triangle : Indistinguishable

x : Failed

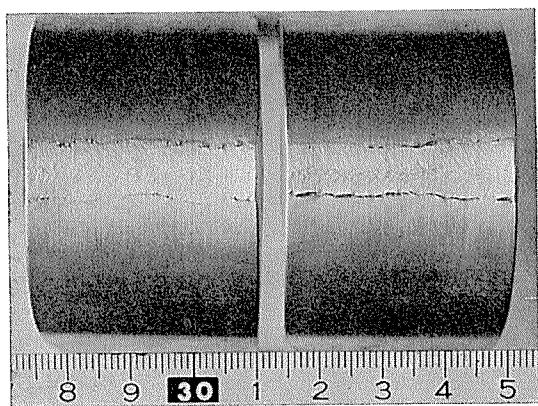


Fig. 6 Typical root bending specimens after test showing openings between base and weld metals caused by root crackings.

ルート割れによって母材と溶接金属の境界が開口した試験後の裏曲げ試験片の例

曲げ試験結果を総括して Table5 に示す。

それぞれの裏当てに対して、曲げ試験片の配分が不均一ではあるが、まず、溝付き銅板裏当てを用いた溶接部では、

Table 5 Result of root bending tests.

裏曲げ試験結果

1) Gap between base metal and permanent backing strip

- 1) Gap between
- 2) ○: Passed

○ : Passed
△ : Indistinguishable

△ : registered
× : Failed

全数が合格している。この場合にはルート割れが発生せず、当然予想された結果である。

つぎに、規格通りの永久裏当てを用いた場合には、合格率は約 60% 程度で、先の Table 4 の下向溶接におけるよりも高率を示している。これには Table 4 の実験では、各作業者がそれぞれ別個に供試板の溶接を行なったのにに対し、

本実験ではミグ1級の有資格者が数多くの供試板を溶接したことによる熟練度と作業上の慣れが影響しているものと思われる。

以上は規定内の結果であるが、規定範囲外に裏当てを変更すると、すなわち、永久裏当ての形状および寸法は同じでも、母材と永久裏当ての間に適当な間隙を設けた場合、および永久裏当てに適当な幅と深さの溝を設けた場合には、ともに良好な結果が得られている。これらの二種類の方法について、比較的良好な結果の得られた範囲を一点鎖線で図示するとFig. 7のようになる。すなわち、母材と永久裏当ての間の間隙あるいは溝付き永久裏当ての溝の深さとともに0.5mm以上になると、良好な曲げ試験結果が得られる。しかし間隙あるいは溝の深さがあまり大きいと初層のビード形状が劣り、また永久裏当て金まで溶込みを貫通させるためには、比較的高い溶接電流を必要とするので、実用的には0.5~1mm程度が適当と思われる。図において、溝付き永久裏当ての溝幅が5mmの場合に曲げ試験結果が劣るのは、落込みが幅広く深い溶接部では、結果的には平板永久裏当てを密着させたと同様なことになり、溝の効果がなくなるからである。したがって少なくとも10mm程度の溝幅が必要である。溝幅6mm、深さ2mmの溝付き永久裏当てによる溶接部の裏曲げ試験結果が悪いのも、

おそらくこのためと思われる。

Fig. 8に母材と平板永久裏当て間の間隙をそれぞれ0.5, 1および2mmに変えた場合の溶接部の断面マクロ組織の一例を示す。写真ではルート割れの有無が明らかでないが、顕微鏡観察によれば、いずれの溶接部にもルート割れは認められなかった。したがってこれらの試料を含む供試板から別に採取した試験片による裏曲げ試験結果は良好であった。

その他の裏当てとして、二重平板永久裏当てや薄い平板永久裏当てでは、試験片の数は少ないが、Table 5に示したようにルート割れの防止には効果がなかった。

4. ルート割れと現行技術検定法について

以上、平板永久裏当てを母材に密着させた片面溶接部におけるルート割れの発生状態を調べるために、JIS Z 3811のミグ2種に準じて実験を行なった。溶接に際しては、規格で許容される範囲内で、開先角度、ルート面の高さおよびルート間隔を変え、各溶接姿勢で溶接条件も適当な範囲で変化させたが、本実験に関する限り、程度の差こそあれ、すべての供試板に微小なルート割れが発生し、このため裏曲げ試験において、多くの試験片が不合格になった。本実験では、永久裏当てを母材に密着させた場合のルート割れ

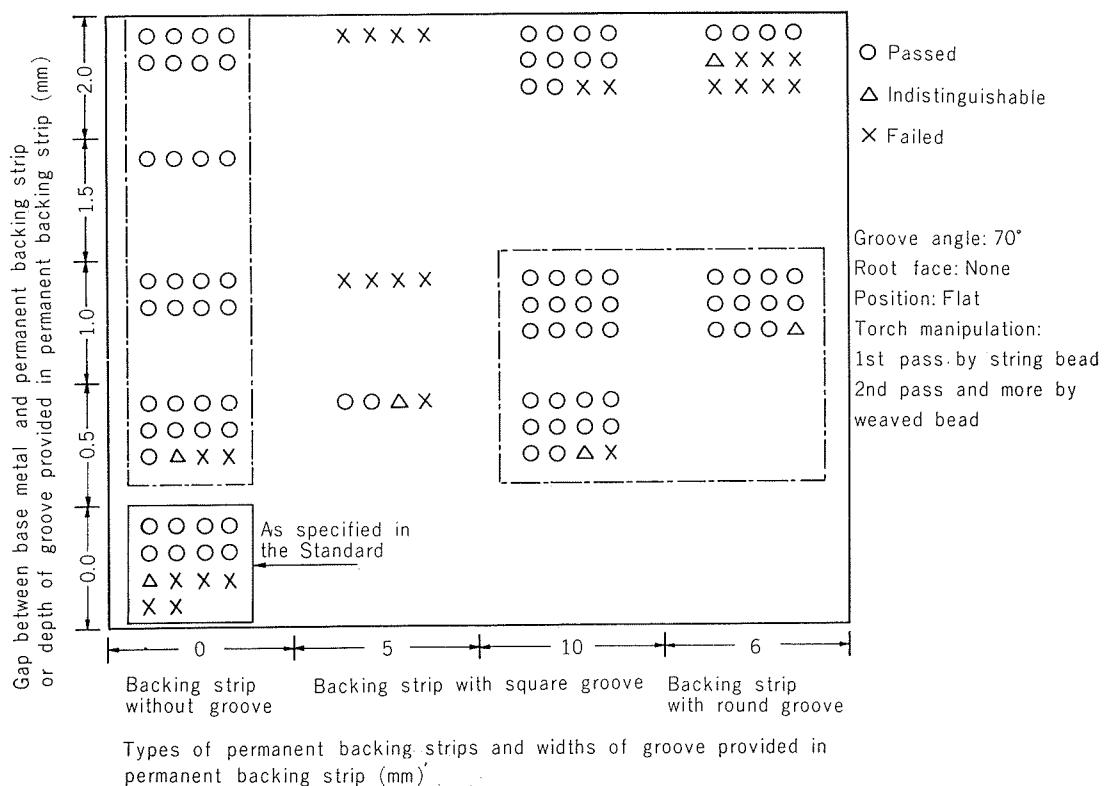
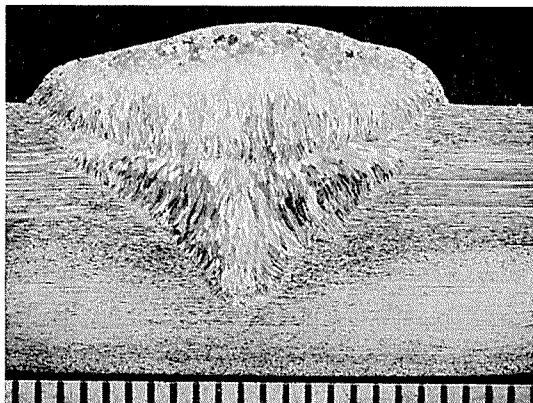
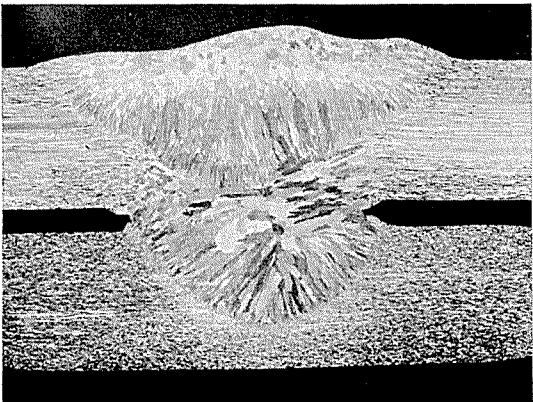


Fig. 7 Effects of gap between base metal and permanent backing strip, and widths of groove provided in permanent backing strip on root crackings in one side MIG welds with permanent backing strip.

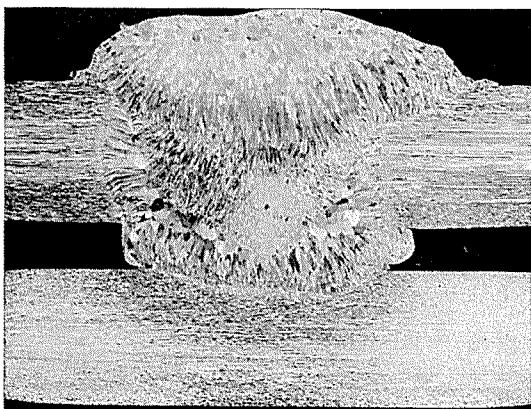
永久裏当てを用いた片面溶接部のルート割れに及ぼす母材と永久裏当て間の間隙および永久裏当ての溝寸法の影響



(A) Gap : 0.5mm
Flat position 1st pass 230~240A, 26~27V, 56cpm
2nd pass 200~220A, 27V, 32cpm



(B) Gap : 1mm
Flat position 1st pass 230~240A, 26~27V, 45cpm
2nd pass 200~220A, 27V, 34cpm



(C) Gap : 2mm
Flat position 1st pass 230~240A, 26~27V, 31cpm
2nd pass 220~220A, 26~27V, 36cpm

Fig. 8 Cross sections of welds with permanent backing strips having different gaps between base metals and backing strips.

母材と永久裏当て間の間隙を変えた場合の溶接部断面のマクロ組織

の防止法についてまでは検討していないが、以上の結果は比較的長い溶接経験を有する作業者が、溶接性のよい5083合金を用いて得られたものであるだけに、永久裏当てを母材に密着させた片面溶接部には、総じてルート割れが生じやすいと見てよいだろう。なお、限られた実験ではあるが、ルート割れは標準的な5083合金に結晶粒微細化元素を添加した母材、永久裏当ておよび電極ワイヤをそれぞれ用いても防ぐことはできず、またティグ溶接部にもルート割れが発生した。

しかし、以上の実験結果のみで現行の試験法が技術検定として不適当であるとは一概にいい切れない。すなわち、そのためには、問題のルート割れがたとえば溶接技法の改善などにより果して防止し得られないものかどうかを、さらに詳しく検討してみる必要がある。そしてもし、ルート割れを防止しうる方法があれば、当事者はその方法に基づいて受験者を指導すべきであろう。逆に、もし適当なルート割れの防止法がないのであれば、すなわち永久裏当てを母材に密着させた片面溶接部には本質的にルート割れが発生するのであれば、現行の試験法は技術検定として妥当性がないということができる。この際、上述のようにルート割れの長さは多くの場合、約1mm以下であるが、現行の規格では試験片の成形時に許される試験片の厚さの切削代は実測厚さより0.1mmを越えてはならないことになっているので、長さが約0.1mmを越えるルート割れを含む供試板では、裏曲げ試験で不合格になり、逆にそれ以下の長さのルート割れを含む供試板では合格となりうることも考慮しなければならない。このように試験片成形時の微妙な差によって、試験結果が左右されることも、現行の試験法が不適当であることの一つの理由に挙げられよう。

一方、実際の溶接施工面では永久裏当てを用いずに、むしろ両面溶接が採用されることが多いが、例えば押出形材をスティーナとして、同時に裏当ての役目をも持たせ、その上で平板の突合せ溶接を行なうような施行法やプロパン容器のように、突合せ端のいずれか一方を折り曲げて永久裏当てとするようなせぎり継手も用いられているので、ルート割れが構造物に与える影響やその防止対策について検討する必要があるものと思われる。このような場合には、本実験で得られたごく、母材と永久裏当ての間に適当な間隙を設けたり、あるいは適当な幅と深さをもった溝付き永久裏当てを用いることも、ルート割れ防止の対策の一つになろう。

以上の実験結果が、実際の溶接施工面での一助になれば幸である。

なお、本実験結果が参考になって、その後新らしく改訂された規格では、母材と永久裏当て間の間隙について規定されなくなったことを付言しておく。

5. 結論

以上 JIS Z 3811 のミグ 2種に準じて、永久裏当てを付した片面溶接部に生ずるルート割れに関し、その発生状態、

裏曲げ試験結果との相関および防止策について検討した結果を要約するとつきのとおりである。

1) ルート割れは JIS Z 3811 の規定どおりの永久裏当てを用いた場合、規格で許される範囲内の開先形状、溶接条件および溶接姿勢にはほとんど関係なく、すべての供試板に発生し、裏曲げ試験に悪影響を及ぼした。しかし溶接姿勢については、限られた試験数ではあるが、強いていえば裏曲げ試験の合格率は下向>立向、横向>上向の順に低かった。

2) ルート割れは永久裏当てと溶接金属の交差部（ルート部）より溶接金属内部に向って、i) 斜め上向き、ii) 斜め下向き、iii) ほぼ水平、およびiv) これらが同時に生じたものなどがあるが、中でも裏曲げ試験結果に影響するi)の形の割れがもっとも多い。

3) これらの割れの長さは長いものでは 1.5mm 程度に達するが、大部分は 1mm 以下であった。

4) 比較的溶接経験の長い作業者が溶接性のよい5083合金を供試板として溶接したのにもかかわらず、開先形状、溶接条件および溶接姿勢にはほとんど関係なくルート割れが生じたことからみて、現行の試験法ではルート割れが生じやすいということができよう。

5) 永久裏当ての代りに一時裏当て（溝付き銅板）を使用すれば、ルート割れは発生しない。

6) ルート割れは母材と永久裏当て間に適当な間隙を設けるか、あるいは適当な幅と深さをもった溝付き永久裏当てを使用することにより防止することができる。本実験では前者の間隙は0.5~1mm程度、後者では溝の幅約10mm、深さ0.5~1 mm程度が適当であった。

7) その他の裏当てとして、二重平板永久裏当てや薄い平板永久裏当ても試みたが、これらはルート割れの防止に効果がなかった。

8) 以上の結果は単に技術検定の対象としてのみならず、永久裏当てを使用する実際の構造物の溶接施工に対しても参考になろう。

参考文献

- 1) 軽金属溶接技術会施工法委員会：WK71-10-3, (昭和1971年10月27日).
- 2) 軽金属溶接技術会施行工法委員会：WK71-10-6, (住友軽金属, 1971年10月27日).
- 3) 内田彰：軽金属溶接, 4-48(1966), 537.
- 4) 杉山禎彦：軽金属溶接8-95(1970), 14.

R184

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS

Vol.15 No.3 July 1974

Sumitone Integral-Color Anodising Process

Shiro Terai
Toshio Suzuki
Yoshikatsu Hayashi

住友軽金属工業株式会社

Sumitone

Integral-Color Anodising Process

by Shiro Terai,* Toshio Suzuki**

and Yoshikatsu Hayashi**

1. Introduction

It has been exactly ten years since Sumitone, an integral-color anodising process, was first patented and commercially produced by Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.¹⁾ In 1964 building trends were moving toward the curtain-wall type of construction; and in this field, aluminum had several advantages over other materials. It is light, easily fabricated, and can be colored by using the anodising method. Integral-color anodising was also the only process available that could protect the aluminum surface to insure that it would maintain its original appearance as long as the life of the building.

Integral-color anodisings are distinguished by the electrolyte employed. These electrolytes consist mainly of sulfonated organic-acids such as sulfosalicilic acid(Kalcolor)²⁾ and sulfophthalic acid(Duranodic 300),³⁾ but recently carboxylic acids have also been used as electrolytes because of their low cost, e.g., Alusuisse's Permalux,⁴⁾ Riken Keikinzoku's KOS process⁵⁾ and the INNOVA process.⁶⁾ The INNOVA process has been especially noted because it saves electric power, chemicals and anodising time. Electrolyte consumption and price are both critical factors to be considered when introducing an integral-color anodising process.

Immel et. al. point out that maleic acid converts to fumaric acid (isomer of maleic acid) even without electrolysis; and that in a practical bath, succinic acid and malic acid are also produced.⁷⁾ It is relatively difficult to preserve the concentration and composition of an electrolyte containing such acids. Therefore, the process must include a reliable technique for controlling the electrolyte in order to obtain stable color matching.

The aluminum fabricating industry in Japan has worked vigorously to lower the initial selling price.

This effort has resulted in the development of many kinds of anodising processes for coloring aluminum and has succeeded in reducing the cost. Among these new processes, electrolytic pigmentation has now become the most popular technique in practice. Through this process, an anodic film, produced in the usual manner, is dyed in an acidic bath containing heavy metal ions with the help of alternating or direct current.

The discharge of wastes during the cleaning, etching, anodising and coloring stages has recently posed an awkward problem for the anodising industry. These wastes, often high in relative volume, but low in toxic chemical contaminants, are generally weak acidic or alkaline. However, wastes that frequently contain a high proportion of toxic metals, both in solution and suspension, are produced while electrolytic pigmentation coloring is being applied.

From our experience we have discovered that the corrosion resistance of anodised materials increases as the anodic film increases; and, that the thickness necessary to give complete protection depends upon the alloy which is chosen.

In Japan's highly corrosive industrial atmosphere, integral-color anodising processes for building materials are especially valuable for architects. The method for producing protective and decorative coatings by the Sumitone process is described here.

2. Problems of conventional integral-color anodising processes

The specific advantages of the integral-color anodising processes are as follows:

- (1) It gives light-fast colors to aluminum without a separate dyeing operation.
- (2) It offers the users various tones ranging from tan, amber and bronze to gray and black.
- (3) The coatings produced are highly resistant to corrosion and abrasion.

*Research Dept., Dr. of Eng.

**Research Dept.

However, most anodisers in Japan have not adopted this type of operation because the integral-color anodising processes cost more than other conventional anodising techniques. The electrolyte is very expensive and consumed fairly rapidly. In addition, the very high voltages and current densities employed result in a proportionately higher cost of production. Finally, the colors produced are often not so uniform throughout the treated piece and impede productivity.

The measures which have been taken to reduce the cost of the Sumitone process are outlined below.

2.1. Preparation of the electrolyte

The Sumitone process employs a special electrolyte consisting essentially of an aqueous solution of 10 to 15 percent by weight of *p*-phenolsulfonic acid, plus sulfuric acid. This electrolyte is produced easily and cheaply by diluting a sulfonation mixture after simple purification. When sulfuric acid reacts with phenol, several substances may be formed depending on the time, temperature, acid concentration, and ratio of acid to phenol employed. Although sulfonation is practically completed after 4 hours in each case, the most common practice involves a treatment of about 8 hours. In general, the temperature is kept at about 95 to 100 °C. When the ratio of phenol to sulfuric acid is 1:1, it is theoretically possible to produce a solution of almost 90% *p*-phenolsulfonic acid, and not more than 10% sulfuric acid and phenol.

The concentration of free sulfuric acid is controlled by diluting the reaction mixtures.

The free-phenol present after sulfonation, which never amounts to more than 10 percent, can be separated by the following purification methods:

1st stage: dilution by addition of an equal amount of water

2nd stage: extraction by cheaper solvent

3rd stage: adsorption by active carbonblack

After the purification described above, the disappearances of phenol perfume will confirm that no free phenol remains in the solution. The mixture usually consists of 50% *p*-phenolsulfonic acid, 5% sulfuric acid and water. Optimum composition of the electrolyte for the Sumitone process is obtained by diluting this mixture 4 times.

2.2. Bath maintenance

During anodising the aluminum content increases in proportion to the surfaces treated, but the

conductivity of the electrolyte can be maintained by regular purification similar to that in the d.c. chromic acid process. As the aluminum concentration increases, the conductivity of the electrolyte is lowered. The anodising operation is affected because peak voltage is reached in a shorter time and a longer time is required to achieve the thickness of the anodic film. When the aluminum content rises to as much as 5 to 7 g/l, the bath must be regarded as exhausted and requires renewal. Our experimental results showed that the anodic film produced in a new bath, e.g. one with an aluminum content of 2 g/l, differs appreciably from that produced in an old bath with an aluminum content of 7 g/l with regard to the uniformity of color, the hardness and the thickness of the film. Reproducible anodic films can be obtained only by employing the electrolyte of the same conductivity and the same aluminum content.

Therefore, continuous bath regeneration is required to control the amount of dissolved aluminum in the electrolyte. This can be accomplished by exposing the electrolyte to a suitable cation-exchange resin, preferably in the hydrogen form. The aluminum dissolved in the electrolyte reacts with *p*-phenolsulfonic acid forming a kind of aluminum chelate, aluminum phenolsulfonate.

This reaction removes free *p*-phenolsulfonic acid from the electrolyte and lowers the conductivity of the electrolyte. When the old bath containing aluminum phenolsulfonate is exposed to the hydrogen form of the cation-exchange resin, the aluminum replaces the hydrogen in the resin and the hydrogen replaces the aluminum in the phenolsulfonate, forming free phenolsulfonic acid, which is returned to the electrolyte flowing through the bed. After the desired amount of aluminum is removed from the electrolyte through the resin, the aluminum is removed from the resin by passing a suitable acid, such as hydrochloric acid, through the resin. The acid combines with the aluminum and reconverts the resin to the hydrogen form.

It has been found that the consumption of the *p*-phenolsulfonic acid in the electrolyte is thoroughly reduced and that operating conditions of anodising treatment can be kept constant to give reproducible results. The most suitable resin is that made of hydrogen form of a strongly acidic

sulfonated co-polymer of styrene and divinylbenzene which is sold by Mitsubishi Chemical Company as "SK1-B".

2.3. Operation of the Sumitone process

The depth of the color depends on not only the film thickness but also the anodising conditions. The operation of the Sumitone process is generally similar to that of the sulfuric acid anodising process. The main differences are the electrolyte and the higher voltage applied. An electrolyte consisting of $12 \pm 1\%$ by weight of *p*-phenolsulfonic acid and $1 \pm 0.25\%$ by weight of sulfuric acid is recommended.

The presence of small amount of sulfuric acid results in a steep drop in the forming voltage. The lower the concentration of the sulfuric acid, the higher the forming voltage. If the forming voltage does not rise as the film expands, it means that the concentration of sulfuric acid is too high to produce a deep color. **Figure 1** shows that the forming voltage decreases as the concentration of sulfuric acid increases, and that it is extremely sensitive to changes in concentration as small as 0.5 g/l .

Higher current densities (and higher applied voltages) lead to higher power costs and require more agitation to avoid local overheating of the work. Deep color films can be produced at rather lower voltages by the following methods:

(1) Current density cycle

The current density must be raised gradually because switching it on suddenly may cause burning. The current density is raised gradually from zero to 1 A/dm^2 for 1 minute, then held constant at 1 A/dm^2 for the next 5 minutes. Following this, it is raised slowly to 2.5 A/dm^2 over the next 1 minute, and kept at this current density until the voltage reaches the value shown in **Table 1**, and then kept at this "Maximum voltage" for the remainder of the specified anodising time. This cycle requires lower voltages and produces good color uniformity without burning.

(2) Super-imposed wave.

It has been found that the anodising conditions, namely the current density cycle of d.c., can be controlled easily by using a.c. superimposed on d.c., because no sharp rise of the forming voltage occurs while growing the film. The a.c. component

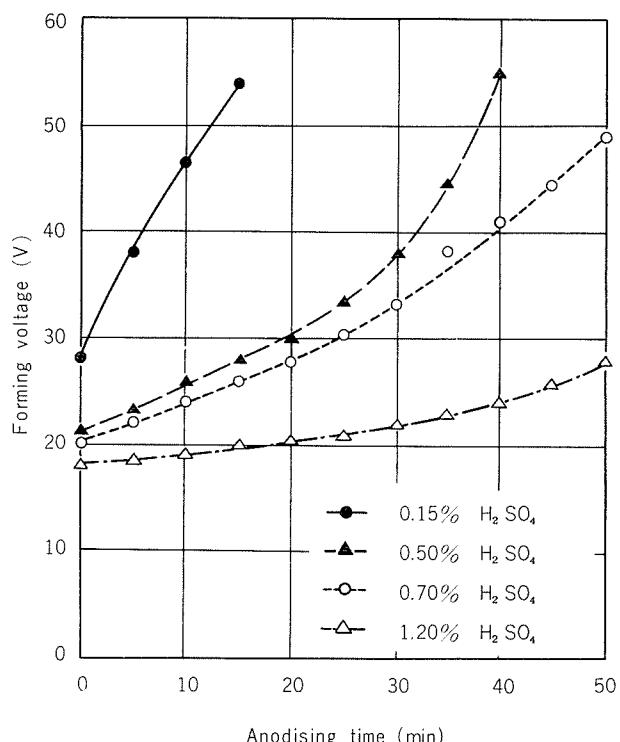


Fig. 1 Effect of addition of sulfuric acid on forming voltage.

in the Sumitone process serves primarily to raise the allowable d.c. current density without burning.

Super-imposed a.c. is essential for Sumitone anodising when the three-phase all-wave rectifier is used, but not when the single-phase all-wave rectifier or three-phase half-wave rectifier is used.

The magnitude of the a.c. component requirement does not vary with the alloy composition and is maintained at a constant level.

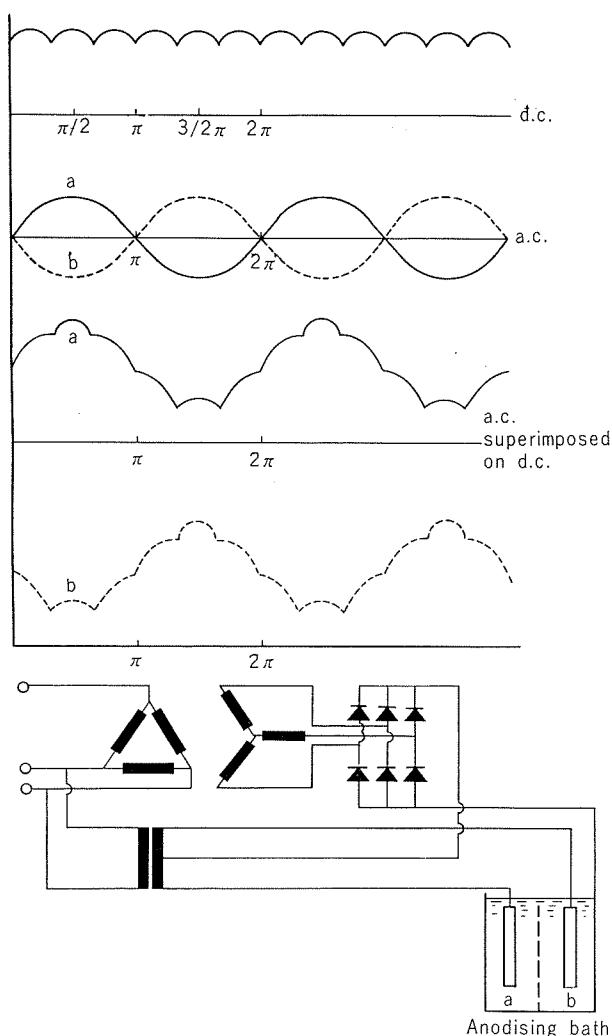
In this process the deep color films are produced by using a starting voltage of 25 to 28 volts at 2.5 A/dm^2 from which the voltage is gradually raised to between 45 and 60 volts.

In operating the Sumitone anodising process with a.c. superimposed on d.c., the figure of the superimposed wave must show a satisfactory ripple. **Figure 2** shows the typical figure of a superimposed wave.

Because of the use of the complex current density cycle and the superimposed wave arrangements for making the power plant automatic are fairly difficult. However, special power units (rectifier plus transformer) have been developed which control current density automatically. These units have been equipped with a timing device to suit the cycle employed in Japan.

Table 1 Sumitone process variables used to produce color on aluminum alloys

Sumitone nomenclature	A.A. spec.	Type of material	Normal composition	Current density (A/dm^2)	Maximum voltage (V)	Total anodising time (min)	Color of anodic film
Sumitone 10	1100	Sheet & Extrusion	99.0% Al	2.5	45	50	Tan
Sumitone 30	3003	Sheet & Extrusion	Al-1.2%Mn	2.5	50	50	Charcoalgray
Sumitone 40	4043	Extrusion	Al-5%Si	2.5	50	50	Gray
Sumitone 41	4043	Sheet	Al-5%Si	2.5	50	50	Gray
Sumitone 50	5052	Sheet	Al-2.5%Mg-0.25%Cr	2.5	45	50	Amber
Sumitone 60	6063	Extrusion	Al-0.7%Mg-0.4%Si	2.5	45	50	Amber
Sumitone 80		Sheet	Al-Mn-Si	2.0	55	50	Black
Sumitone 81		Extrusion	Al-Mn-Si	2.0	55	50	Black
Sumitone 90		Sheet & Extrusion	Al-Zn-Mg	2.5	40	50	ZG-Bronze

**Fig. 2** Typical figure of superimposed wave.

2.4. Color matching

The most important factors to achieve correct color matching after the Sumitone anodising are:

(1) Alloy (for Sumitone)

The alloys employed in Sumitone process are basically the same as those employed in conventional processes, such as Alcoa's Duranodic and Kaiser Aluminum's Kalcolor techniques. However, the surface conditions and metallurgical homogeneity of any alloys produced for anodising purposes should be carefully controlled. Differences in temper have some effect on the degree of etching and can cause differences in appearance after anodising. It is necessary to test samples to be anodised from each production before Sumitone anodising.

(2) Pretreatment

Pretreatment conditions should be carefully controlled in order to give a uniform appearance before anodising. If uneven appearances occur in the etching stage, it will be very difficult to achieve correct color matching after anodising.

(3) Sumitone anodising

The important factors to be controlled in the anodising process are as follows: film thickness, anodising temperature, current density cycle, electrolyte concentration and aluminum content of the electrolyte.

(a) Anodic film thickness

The depth of color depends directly on the thickness of anodic film. The color becomes darker as the film thickness increases. The amount

of total current ($A \times \text{time}$) passing through the electrolyte should be carefully controlled by A-H meter in order to avoid differences in anodic film thickness (preferably within 1 micron). This means that the magnitude of the a.c. component should be kept constant and that the current density cycle of the applied d.c. should be carefully adjusted.

(b) Anodising temperature

The depth of color also depends on the anodising temperature. The color becomes darker as the anodising temperature is lowered. This requires an efficient cooling system with refrigeration equipment.

(c) Current density cycle

This already been described in 2.3.

(d) Electrolyte concetration

This has also been described in 2.2.

(e) Aluminum content of the electrolyte

This has also been described in 2.2.

The concentration of dissolved aluminum during anodising operations is calculated as follows: With a tank having approximately 30m^3 capacity, approximately 10,000 amperes are used. Thus, in an 8-hour period, a total of 80,000 ampere-hours are utilized. Aluminum dissolves in an electrolyte at a rate of about 0.088 g/A.hr.

At this rate, after an 8-hour period, $80,000 \times 0.088$ grams of aluminum are dissolved in the electrolyte. If the dissolved aluminum is not removed by a cation-exchange resin, increased aluminum content will produce slightly darker colors after anodising.

3. Properties of Sumitone anodic films

3.1. Structure

Film structures vary according to the composition of the electrolyte and the nature of the current used for anodic oxidation. It has been found that the use of a.c. superimposed on d.c. particularly alters the structure of anodic films formed in *p*-phenolsulfonic acid on various aluminum alloys. Figure 3 shows the electron-micrographs of cross-sections of colored anodic films produced by the Sumitone process. No regular cylinders can be recognized. As a result, the films seem to act as a kind of optical absorbent.

3.2 Hardness

If a much higher current density is applied,

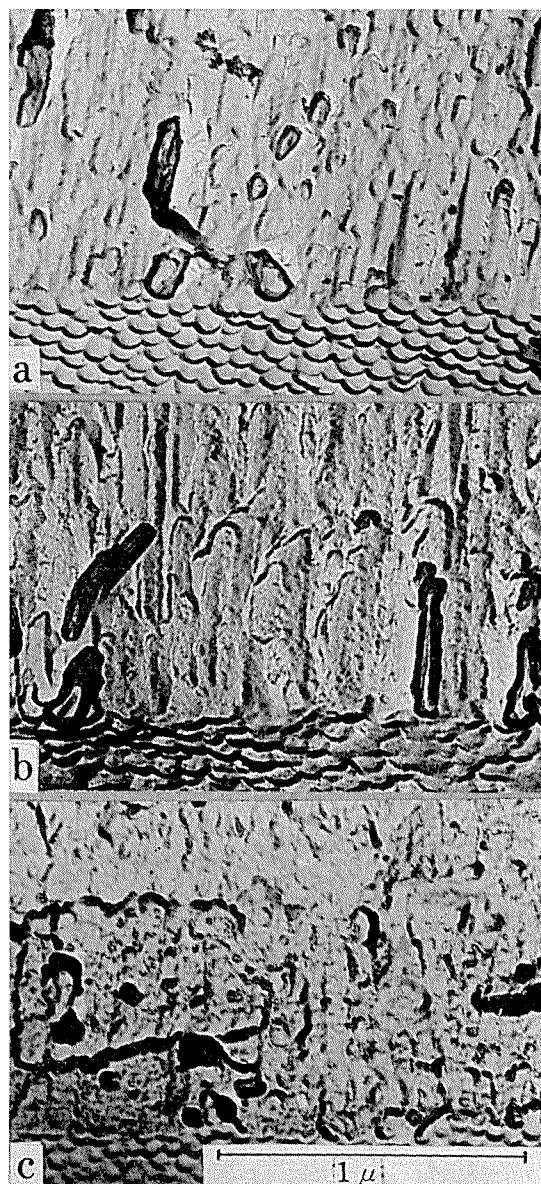


Fig. 3 Electron-micrographs of cross-sections of colored anodic films produced by the Sumitone process.

(a) Al Zn4.3 Mg1.5(bronze)

(b) Al Mg4.5 Mn0.65(black)

(c) Al Mg Si0.5(Amber)

thicker and harder films are formed. Figure 4 shows some comparative figures for the microhardness of different aluminum alloys. These figures indicate that the hardnesses of the Sumitone anodic films always exceeds 400 Hv and do not differ perceptibly over the entire cross-sections of the anodic films. The regular prismatic microstructures also demonstrate an even growth of the hard oxide films.

3.3. Abrasion resistance

In addition to their high degree of hardness,

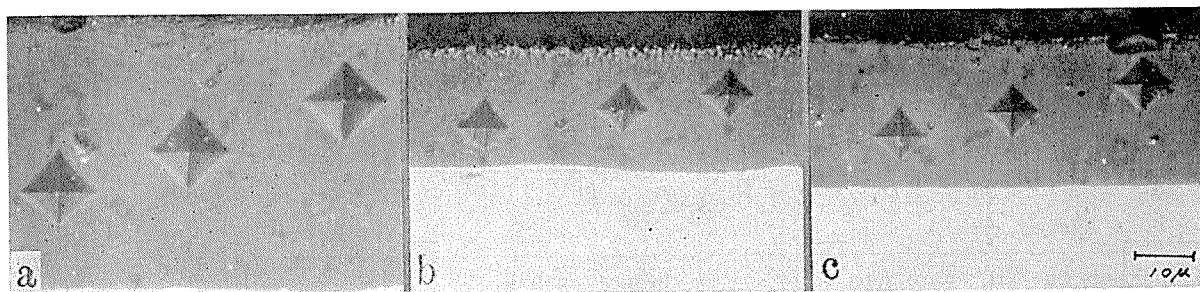


Fig. 4 Micro-hardness of cross-sections of colored anodic films produced by the Sumitone process.

- (a) Al Zn4.3 Mg1.5 (load50g)
- (b) Al Mg4.5 Mn0.65 (load25g)
- (c) Al Mg2.5 Cr0.2 (load25g)

colored oxide films have a high abrasion resistance. The abrasion resistance is defined in JIS H 8682-1973 as the length of time it takes for films to be destroyed when silicon-carbide abrasive material is dropped on them. The specific resistance to abrasion of colored film indicates that they are several times stronger than films produced by ordinary sulfuric-acid anodising. The best protection against abrasion is obtained by using thick oxide films produced on aluminum alloys which contain a low alloying element at lower temperatures.

3.4. Crazing

The oxide film is strongly bonded to the base aluminum, but owing to its brittleness and small coefficient of expansion, it easily develops crazing when bent or sealed. The tendency toward crazing increases somewhat with the temperature of the anodising bath and decreases by increasing the alloying elements.

The presence of crazing leads to poor corrosion resistance when films are exposed to a highly corrosive industrial atmosphere without maintenance, but crazing has practically no effect on the corrosion resistance when maintenance treatment is performed at regular intervals. Figure 5 shows the presence of crazing on the sealed Sumitone anodic film. Figure 6 shows the cross-section of anodic film with crazing, in which no crevice has been formed.

3.5. Fading resistance

The details of the mechanism of coloring have not been clearly determined. In the Sumitone process, however, it has been assumed that the color is introduced into the anodic film as follows: The composition of the electrolyte reacts with

aluminum or alloying elements at the barrier layer of the anodic film during the anodic reaction and forms various chelating chemicals. Or, alloying elements contained in the aluminum, such as manganese, silicon, chromium and iron, produce intermetallic compounds which are entrapped in the film as it grows. These chemicals and alloying elements incorporated in the anodic film are very stable under light and light-fast, unlike films colored by organic dyes.

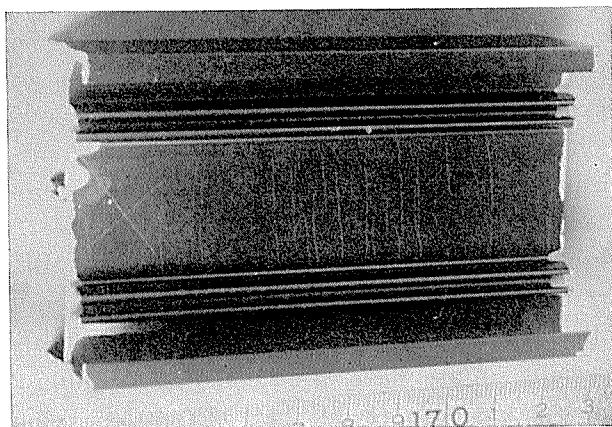


Fig. 5 Crazing of Sumitone anodic film on sealing.

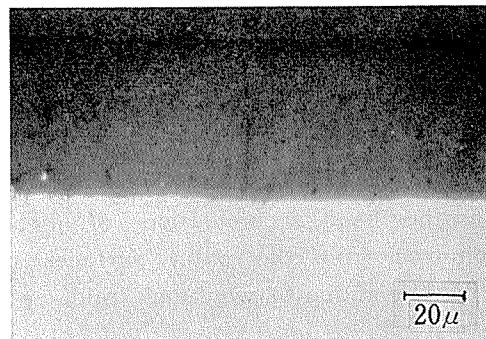


Fig. 6 Crazing of Sumitone anodic film on sealing (cross-section)

Table 2 Chemical analysis of the dirt collected in Tokyo area (wt%)

Sample		Cu	V	Na	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	NH_4^+							
A		0.09	0.02	0.62	10.70	1.32	0.60	0.36							
B		0.05	0.02	0.55	11.36	1.01	0.21	0.28							
Al	Fe	Si	Mg	Zn	V	Ni	Cr	Pb	Ti	Cu	Ca	Mn	Cd	Sn	As
■	■	Very	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	±	—

(1) Elements Cu~ NH_4^+ were detected by spectro chemical analysis.

(2) Remarks: ■ very strong; # strong; + moderate; + present; ± present but not clear; - not detected

Figures 7 and 8 show buildings after 10 years exposure in an urban/industrial atmosphere. Color fading is very slight.

3.6. Corrosion resistance

The Sumitone process produces thick and dense anodic films that are highly resistant to corrosion. However, it is important to realize that even if the anodic film is successful in an alkali dropping test such as that described in JIS H 8681-1973, the anodic film is useless if it offers satisfactory protection for architectural and building application. Therefore, anodic films with large thickness which are properly sealed are most practical. The protective properties of anodic films can be enhanced considerably by coating their surfaces with organic substances such as acrylic resin. The smaller the chances of penetration or contact with moisture and corrosive chemicals, the more effective is the protection provided by the organic coating.

In a recent analysis of dirt sticking to the surfaces of anodic films during outdoor exposure in the Tokyo area, many dissoluble chemicals especially sulfate, have been detected as Table 2 shows. It has been found that pitting corrosion and blooming (a white discoloration appearing on the anodised surface) always occur on the sheltered underside of a building and on the many surfaces where dirt accumulates. These surfaces are adversely affected because moisture condenses from drains and absorbs highly aggressive chemicals from the dirt.

On the other hand, accumulations of dirt are easily removed from the outer surfaces of a building by the action of wind and rain, so the

Sumitone anodic film offers good protection.

Therefore, it is very important to prevent the accumulation of dirt on the anodised surfaces by periodic washing with water or neutral detergent solution.

4. Summary

The Sumitone anodising process provides a colored oxide film which is hard, light-fast and highly corrosion-resistant. The cost of operating the integral-color anodising process is said to be high in comparison with ordinary sulfuric acid anodising. However, in the Sumitone process, costs are reduced because a relatively inexpensive electrolyte is employed. The electrolyte is never actually consumed because it is continuously regenerated by the ion-exchange method. These techniques and the application of lower voltages made possible by the use of a.c. superimposed on d.c. and the current density cycle, serve to lower the cost of production in comparison with other integral-color anodising processes. The bath does not require removal so exhausted and effluent treatment is not so difficult.

References

- 1) Japanese patent 447,478(1965)
- 2) U.S. patent 3,031,387(1962)
- 3) British patent 962,0484 Ernst A. Bloch and Fritz Endtinger: Schweizer Aluminium Rundschau, 6(1968), 173
- 5) Japanese patent application number. 46-95850 (1971) and 47-46487(1972) etc.
- 6) U.S. patent 3,682,790(1972) Chemical & Engineering News, 23 (1973), 12
- 7) W. Immel and L. Laser: Metalloberfläche, 23 (1969), 336



Fig.7 Appearance of building after 10years exposure.
(Tōyō building in Nagoya)



Fig.8 Appearance of building after 10years exposure.
(Hiroshima bank building in Nagoya)

日本トレールモービルの紹介

志水 芳宗* 中川 幸治** 貝谷 満*** 矢部 正利****

Introduction of Nippon Trailmobile-
Pioneer in a New Transportation System
for a New Age.

by Yoshimune Shimizu, Yukiharu Nakagawa, Mitsuru Kaiya
and Masatoshi Yabe

日本トレールモービルの紹介

志水 芳宗* 中川 幸治** 貝谷 满*** 矢部 正利****

Introduction of Nippon Trailmobile- Pioneer in a New Transportation System for a New Age.

by Yoshimune Shimizu, Yukiharu Nakagawa, Mitsuru Kaiya
and Masatoshi Yabe

Anticipating and replying to a new demand for transportation system in manufacturing and sales field of van trucks, trailers, containers, and etc., Nippon Trailmobile Co., Ltd. was established in August 1964.

It has contributed greatly to revolutionizing transportation system as a leading pioneer in the world as well as Japan with an exhaustive research and development program under a technical tie-up deal with A Trailmobile Division of Pullman Inc. of the United States of America.

1. 緒 言

日本トレールモービルは、1964年8月に新しい輸送手段として現在脚光をあびているトレーラ、海上コンテナ等の生産販売会社として設立された。

より合理的な輸送方法を求める斯界の要請に応えるべくアメリカのプルマン社トレールモービル・ディビジョンとの技術提携のもとに、いち早くわが国のトレーラ輸送、コンテナ革命を推進して來た。

製品は主として陸上にて使用されるトレーラおよびバン型トラックボデーと、海上でのコンテナに大別され、構造と使用目的により次の様に類別される。

1.1 セミ・トレーラ

- 1.1.1 バン型セミ・トレーラ
- 1.1.2 平床式セミ・トレーラ
- 1.1.3 タンク・トレーラ
- 1.1.4 コンテナ・シャーシ

1.2 フル・トレーラ

1.3 バン型トラックボデー

1.4 コンテナ

- 1.4.1 海上コンテナ
- 1.4.2 陸上コンテナ（国鉄フレートライナー）

1.5 その他（応用技術製品）

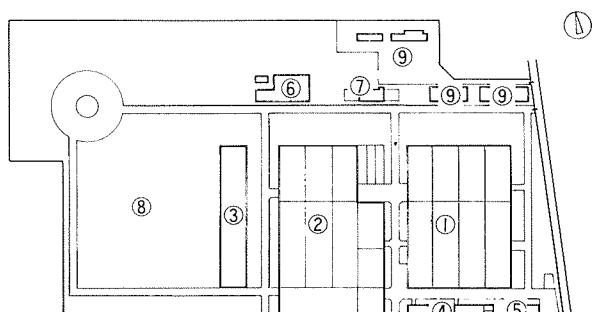
以上述べたこれらの製品は、トレールモービル・ディビジョンの多年に亘る技術に独自の研究開発を加え、監督官庁の諸法規および国際規格のもとで設計、製造されている。

以下に工場配置、関係諸法規および製造工程について述べる。

2. 工場配置

図1に工場配置を示す。

所在地 愛知県宝飯郡小坂井町伊奈字南山新田360
工場敷地 106,200m²
建物面積 27,000m²



①第1製造工場 ②第2製造工場 ③第3製造工場
④倉庫 ⑤事務所 ⑥仕上工場 ⑦検査場
⑧製品ストックヤード ⑨厚生施設

図1 工場配置

*副社長

**常務取締役技術部長

***技術部第一課長

****技術部第三課長

表1 各法令における制限値の比較

	車両制限令の一般的基準		道路運送車両の保安基準	道路交通法による基準
	高速自動車 国道以外の道路	高速自動車国道		
根拠法	道 路 法		道路運送車両法	道 路 交 通 法
所管官庁	建 設 省		運 輸 省	警 察 庁
担当者	道 路 管 理 者		陸 運 局 長	都道府県公安委員会 (牽引) 警 察 署 長 (積載)
幅 (m)	車両の幅 (積載物を含む) は2.5以下	同 左	自動車の幅 (積載物を含まず) は2.5以下	積載物は自動車の左右にはみ出してもよい
高さ (m)	車両の高さ (積載物を含む) は3.8以下	同 左	自動車の高さ (積載物を含まず) は3.8以下	積載物の高さ + 荷台の高さは3.8以下
長さ (m)	車両の長さ (積載物を含む) は12以下 但しセミトレーラ連結車 16.5以下	同 左	自動車の長さ (積載物を含まず) は12以下	積載物の長さは自動車の前後に自動車の長さ × 0.1以下また牽引する自動車 + 被牽引車両は25以下
重量 (t)	総重量 (積載物の重量 + 乗車人員の重量 + 車両の自重) は20以下 但し バン型・コンテナ用セミトレーラ車は27以下で建設省令で定める値	同 左	総重量 (最大積載量 + 乗車人員 × 55キログラム + 車両の自重) は20以下	積載物の重量は最大積載量以下
	軸重は10以下	同 左	同 左	規 定 な し
	輪荷重は5以下	同 左	同 左	規 定 な し
最小回転半径 (m)	12以下	同 左	同 左	規 定 な し
備考	「トラクタ + トレーラ」で1両		「トラクタ」および「トレーラ」を各1両と考える (よって2両)	「トラクタ + トレーラ」で1両

3. 関係諸法規

トレーラ、コンテナを製造、使用するには次の関係諸法規を必要に応じ満足させなければならない。

3.1 トレーラ等

- 3.1.1 道路運送車両法 (保安基準)
- 3.1.2 道路法 (車両制限令)
- 3.1.3 道路交通法
- 3.1.4 消防法 (危険物の規制に関する政令)
- 3.1.5 高圧ガス取締法
- 3.1.6 計量法

保安基準、車両制限令、道路交通法の各法令における制限値をまとめたものを表1に示す。

3.2 コンテナ

- 3.2.1 國際規格 (ISO TC-104)
- 3.2.2 船級協会規則 (LLOYD'S, NK, ABS等)
- 3.2.3 コンテナ規則 (JIS)

3.2.4 国有鉄道構造基準

一例として、現在一般的に使用されている海上コンテナは大きさおよび最大総重量により、表2のとおり5種類に類別されている。

またコンテナは表3に示す荷重に耐える強度を有するものであり、荷重が取り除かれた後、使用上の妨げとなるような有害な変形、又は損傷があってはならないと規定されている。表3に示す以外に、種々様々な詳細規定により、国際流通の目的に合致すべく設計、製造されている。

表2 海上コンテナの大きさ、最大総重量による分類

種別	外のり寸法 (mm)						最大総重量 (R) kg	
	高さ (H)		幅 (W)		長さ (L)			
	寸法	許容差	寸法	許容差	寸法	許容差		
1 A	2,438				12,192	+ 0 -10	30,480	
1 A A	2,591							
1 B	2,438	+ 0 -5	2,438	+ 0 -5	9,125	+ 0 -10	25,400	
1 C	2,438				6,058	+ 0 - 6	20,320	
1 D	2,438				2,991	+ 0 - 5	10,160	

注1. 表に示す寸法は、20°C(68°F)における値であり、これに異なる温度で測定された寸法は、補正しなければならない。

2. 最大総重量とは自重と積載貨物重量との合計重量で、許される最大の重量Rで示す。

3. その他1E, 1F, 2A, 2B, 2Cは削除した。

4. 製造工程

4.1 トレーラ

平床式トレーラの製造工程概略を表4に示す。

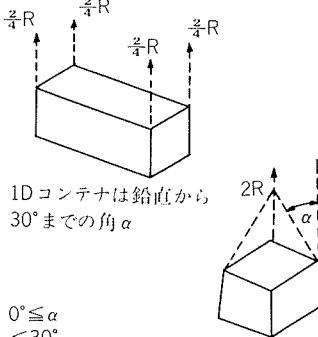
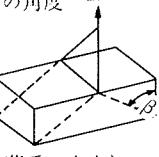
図2, 3, 4に各々組立を示す。

図2はメインレールの組立を示す。高張力鋼板のウェブとフランジを溶接してI型のメインレールを製作する。

図3はメインの組立を示す。2本のメインレールにクロスメンバーを通し、サイドレールと共に電気溶接にて固定枠組され、全体の構造は梯子型の車体となっている。

車体前部下面に、トラクター連結用のピックアッププレ

表3 海上コンテナの構造基準

荷重の名称	荷重のかかる場所	荷重の種類	荷重の方向	設計荷重*
積重ね荷重	上部すみ金具 (ずれ量 長手方向38mm 横手方向25.4mm)	集中荷重	鉛直下向き	9R (上部すみ金具1) (個当たり $\frac{9}{4}R$)
上部つり上げ荷重	上部すみ金具	集中荷重	1A, 1AA, 1B及び1Cコンテナは鉛直  1Dコンテナは鉛直から30度までの角alpha $0^\circ \leq \alpha \leq 30^\circ$	2R
下部つり上げ荷重	下部すみ金具 (つり上げ力中心線とすみ金具測面との距離は38mm)	集中荷重	鉛直からの角度  コンテナ beta(荷重の方向) 1A, 1AA 0度 ≤ beta ≤ 60度 1B 0度 ≤ beta ≤ 53度 1C 0度 ≤ beta ≤ 45度 1D 0度 ≤ beta ≤ 30度	2R
床荷重 (貨物)	床	等分布荷重	床面に垂直下向き	2P
床荷重 (荷役用機具)	床 (任意の場所)	集中荷重	床面に垂直下向き	1軸当たり5,460kg (1車輪当たり2,730kg) 車輪の幅180mm, 1車輪あたりの接地面積 142cm ² 輪距 760mm
緊締荷重	下部すみ金具	集中荷重	長手	$\frac{2.5R}{2}$ (下部すみ金具1個当たり)
端壁荷重	端壁	等分布荷重	壁面に垂直外向き	0.4P
側壁荷重	側壁	等分布荷重	壁面に垂直外向き	0.6P
屋根荷重	屋根 (任意の600mm×300mmの部分)	等分布荷重	屋根面に垂直下向き	300kg
ラッキング荷重	端壁の上部すみ金具	集中荷重	1A, 1AA, 1Bおよび1Cコンテナは横手方向 15,240kg 	15,240kg 上部すみ金具1個当たり
フォークポケット荷重 (1C, 1Dでフォークポケットを設けた場合)	フォークポケット	分布荷重	床面に垂直下向き	1ポケット当たり $\frac{1.25}{2}R$

注: *印の設計荷重は、コンテナの使用中に起る最大の荷重を意味する。

なお、Rは最大総重量、Pは最大積載重量を表わす。

表4 平床式トレーラ製造工程概略

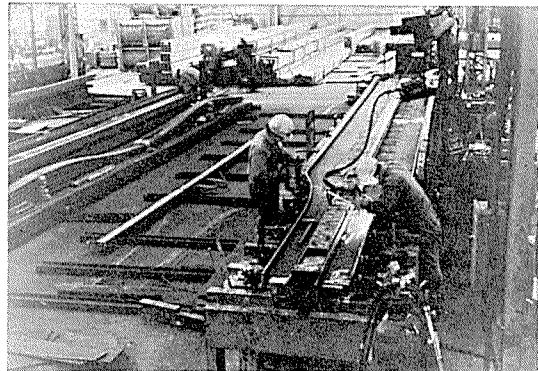
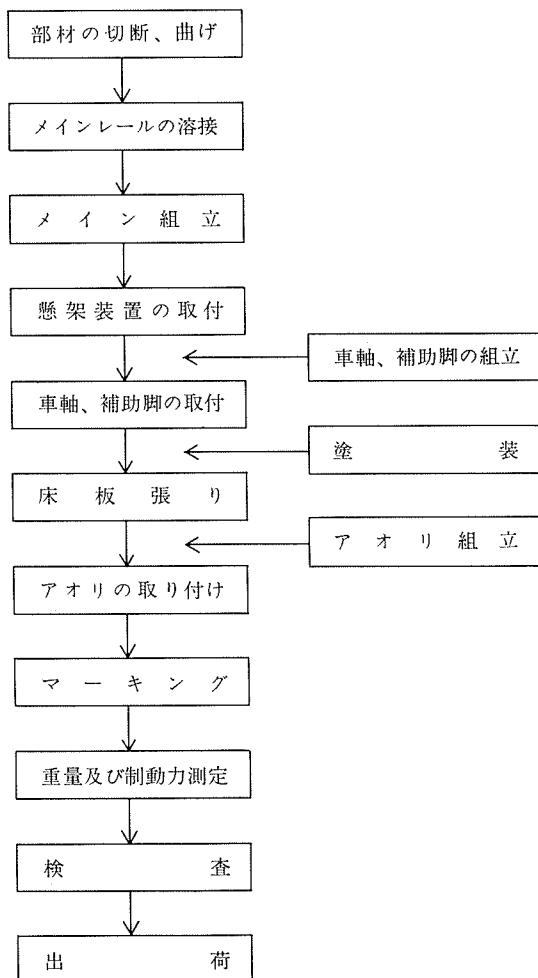


図2 メインレール組立

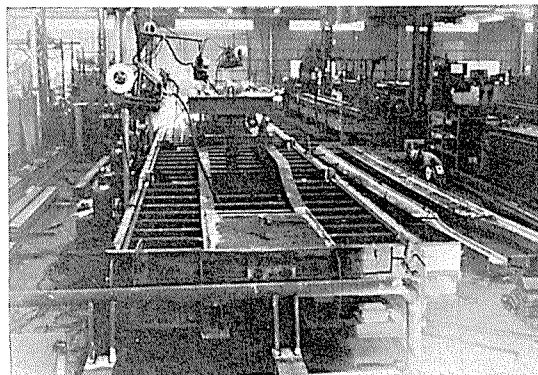


図3 メイン組立



図4 完成品

ートとキングpinを、さらに後部下面には懸架装置を取り付ける。

図4は完成品を示す。車体後部に車軸を取り付け、前部には補助脚を取りつける。さらに制動装置用配管、電気装置を取り付け、塗装し、床張りして平床式トレーラは完成する。

積荷の保護のため、図4の様に、完成された平床式トレーラの前部に“鳥居”と称する壁を、側後部に耐食アルミニウム合金製のアオリを取り付けることも可能である。

完成したトレーラは社内で完成検査を受けた後、各地の車検場で検査を受け、ナンバープレートが取り付けられてトレーラとして使用されることになる。

4.2 コンテナ

一般雑貨用鋼枠アルミニウム合金製コンテナの製造工程概略を表5に示す。

図5、6、7、8に組立中および完成品を示す。

図5はコンテナ分解図を示す。鋼枠アルミニウム合金製コンテナは図5に示す如く、ルーフ、フロント、サイド、アンダー、リヤーの各部により構成されている。

各部の詳細構造について説明すると、

ルーフ：枠組みは耐食アルミニウム合金押出形材の上部側桁並びに天井梁により構成されている。この上に耐食アルミニウム合金板の広幅一枚板をのせ、上部側桁周囲とリベットにより結合している。

フロント：フロント枠は耐候性高張力鋼製の隅柱並びに上下梁を鋳鋼製隅金具に溶接結合して構成されている。フロント壁は耐食アルミニウム合金押出形材のフロントポストと耐食アルミニウム合金板とをリベット結合して壁を構成している。

サイド：耐食アルミニウム合金押出形材よりなるサイドポストと耐食アルミニウム合金製外板とをリベット結合してサイドパネルを成形している。

表5 一般雑貨用コンテナ製造工程概略
(鋼枠アルミニウム合金製)

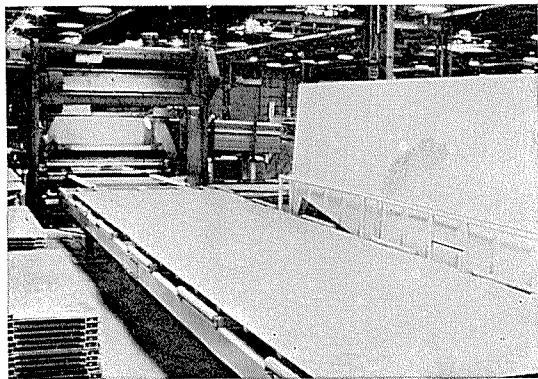
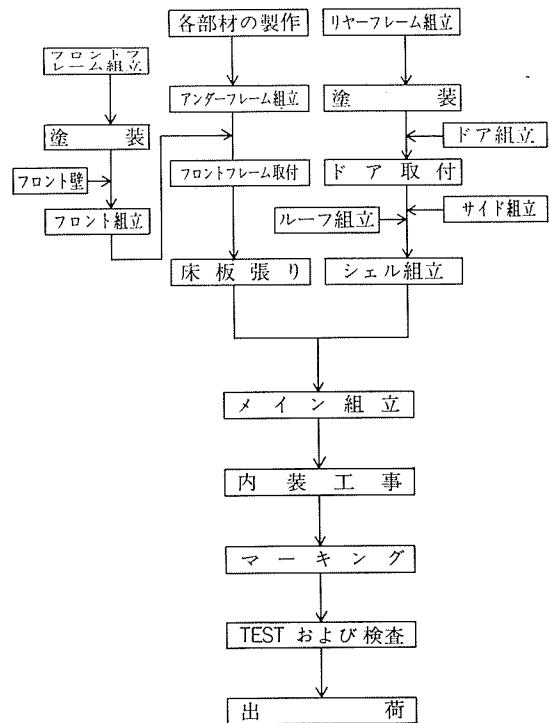


図6 サイドおよびルーフ組立

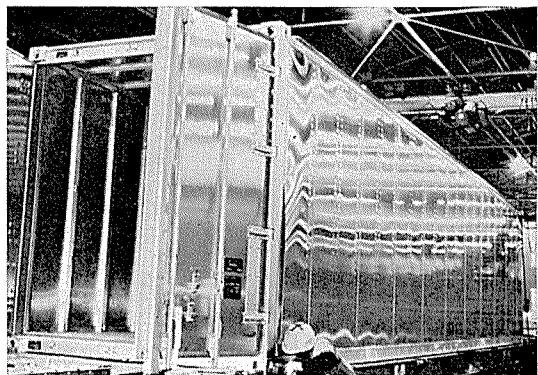


図7 メイン組立

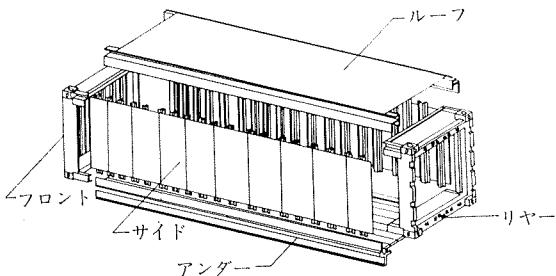


図5 コンテナ分解図

アンダー：床枠は耐食アルミニウム合金押出形材の下部側桁並びに床梁により構成され、室内側になる面に床板を置き、タッピングスクリューにて床枠に床板を固定し、アンダーフレームが成形される。

リヤー：扉を取り付ける枠で、耐候性高張力鋼製の隅柱並びに上下梁を鍛鋼製隅金具に溶接結合している。

図6はサイドポストとアルミ板とを結合するリベットをプレスによりかしめ作業をしている状態を示す。完成されたサイドおよびルーフは図6に示される如く次の組立ラインへの移動まで整然と置かれている。

図7はメイン組立を示す。図5で示したルーフ、フロント、サイド、アンダー、扉付きリヤーの各部を結合して六面体の箱を完成させる。室内は積荷を保護するための合板を取り付け、さらに客先のマーキングを施行し、最終的に各部の検査を実施し、コンテナが完成される。



図8 完成品

図8は完成品を示す。コンテナの完成品は、出荷までの間ストックヤードに2段あるいは3段積みの状態にて保管されている。

又図9にコンテナの強度試験を実施している写真を示す。

図9は、表2に示す1AA(40ft型)コンテナの端壁強度試験を実施している状態である。

端壁（フロント並びにリヤー）が下になるようにして、コンテナの4隅のみを支持台上に置き、室内にビニールシート製の袋をセットする。このビニールシート製の袋の中にホースにて約11tonの水を注入し、11tonの等分布荷重を端壁に負荷するものである。



図9 端壁強度試験

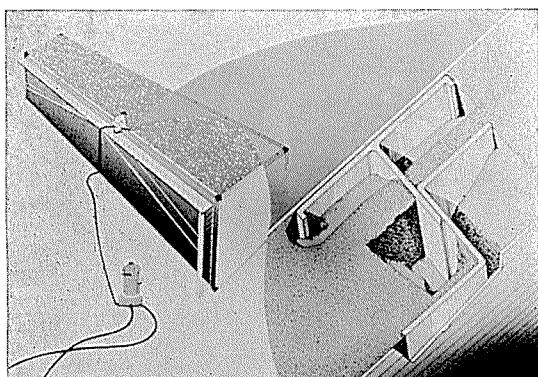


図10 断熱工事

4.3 その他

他の製品も以上の中床式セミトレーラ、コンテナの製造工程の組み合せにより基本的には製造されている。

このほかに断熱を要求する製品に対しては、断熱工事をも実施している。

典型的な断熱施工例を図10に示す。

発泡液をポンプにより圧送し、コンテナ壁の空間部に発泡液を注入している作業状態を示している。この発泡液は時間がたつと約30倍にふくれた後、固形化し断熱材となる。

この断熱材は熱を非常に伝えにくい性質をもっており、コンテナ庫内と庫外の温度を遮断する。この様な断熱工事を施したコンテナ（あるいはトレーラ）に冷凍機を装着すれば庫内は低温に保持され、冷凍食品などの低温輸送に使用されている。

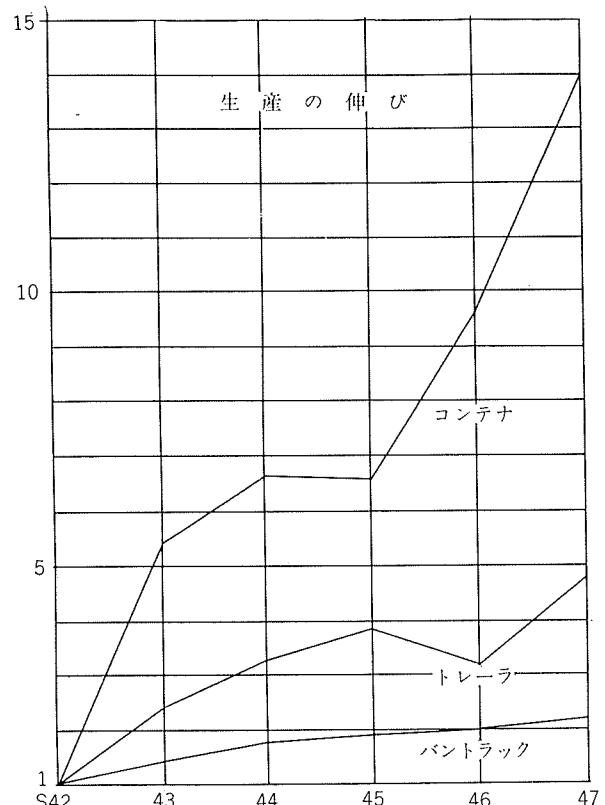


図11 販売実績

表6 生産能力

No.	種類	台数/月
1	トレーラ	150
2	バン型トラックボディ	250
3	コンテナ	750

5. 実績と生産能力

1972年までの販売実績と生産能力を図11および表6に示す。

6. 結言

ここに日本トレールモービルの会社および製品について簡単に述べて来た。輸送革命の嵐の中で毎年着実な発展を遂げており、常に業界のトップメーカーとしての地位を確立して来た。しかし、トレーラ、コンテナともに商品としてはまだ緒についたばかりの段階にあり、今後さらに飛躍的な発展が約束されているだけに、これに対処して、なおさらには品質の向上をはかり、一層の技術改善を加えて行きたい所在である。

文 献

- 1) Nippon Trailmobile : Gijyutsu O dōzo (1973).
- 2) ISO:R668, 2ND Edition (1970).