

破壊革性にすぐれた新しい Al-Mg-Zn 合金の研究

福 井 利 安
竹 島 義 雄
中 村 場 授
馬 場 義 雄

住友軽金属工業株式会社

破壊革性にすぐれた新しい Al-Mg-Zn 合金の研究

福井利安* 竹島義雄**
中村授** 馬場義雄*

Study on New Al-Mg-Zn Alloy Having Excellent Fracture Toughness

by Toshiyasu Fukui, Yoshio Takeshima,
Sazuku Nakamura and Yoshio Baba

Notch toughness and fracture characteristics of Al-Mg-Zn alloys and their welds were studied by measuring the notched and unnotched tensile properties, Charpy impact value, crack propagation energy in a modified Navy tear test and fracture stress in a deep-notch test.

With increasing Mg content or with decreasing Zn content in the alloys with $Mg + Zn = 6\%$ (constant), ductility and toughness tended to increase, whereas strength tended to decrease. Al-4.5%Mg-1.5%Zn alloy was superior to 5083 alloy in ductility as well as strength.

Al-4%Mg-2%Zn alloy with comparable ductility to 5083 alloy was superior in strength to Al-4.5%Mg-1.5%Zn alloy, while both alloys were inferior to 5083 alloy in toughness evaluated by Charpy impact value and crack propagation energy in the tear test.

However, Al-Mg-Zn ($Mg > Zn$) alloy welds showed comparatively stable fracture with little reduction of fracture stress in the deep-notch test at cryogenic temperature, while the dimple pattern disappeared and intergranular cracking was observed in fractography with lowering the testing temperature.

1. はじめに

Al-Mg-Mn 系 A5083 合金は比較的すぐれた強度、耐食性および溶接性を有し、かつ超低温でも低応力不安定破壊を示さないので、一般の溶接構造材としてのみならず LNG タンクなど超低温用途にも多くの実績を残している¹⁾。いっぽう、Al-Zn-Mg 系合金（たとえば A7N01）は A5083 合金より高い強度を有するので、構造設計の面で有利であり、かつ、他の諸性能も構造用材料としてすぐれたものであるので、これまでにも陸上車両などにかなりの実績を残しているが²⁾、本系合金の低温での切欠革性にはまだ疑問な点もあり³⁾⁴⁾、これまで超低温構造物にはほとんど用いられていない。

しかし Al-Zn-Mg 系合金およびその溶接部の低温革性におよぼす合金元素 (Zn, Mg) 量の影響について系統的に調べられたものはほとんどなく、たとえば、Al-Mg-Zn ($Mg > Zn$) 合金の低温革性およびその破壊特性については不明な点も多い。本報では、従来の A5083 合金より強度的にすぐ

れ、かつ、超低温でも不安定破壊を示さないような低温革性にすぐれた新しい材料を開発する目的で行なった基礎的な研究結果について報告する。

2. 実験材料および方法

実験は Test 1 および 2 の 2 つよりなる。まず最初 Test 1 では微量の Mn, Zr および Cu を含む Al-Mg-Zn 合金の強度、延性および革性におよぼす Mg および Zn 量の影響について調べた。Mg および Zn 量が約 6% (一定) の範囲内で Mg および Zn 量をそれぞれ変化させた材料を金型鋳造し、ソーキング (450°C × 24hr)，熱間圧延 (420°C) および冷間圧延を行なって 2 および 4 mm 板を作成し供試材とした。調質は T4 (465°C から強制空冷後、室温で 60 日間の自然時効)、T6 (465°C から強制空冷後、室温予備時効を施し、130°C × 24hr の人工時効) および T7 (465°C から強制空冷後、室温予備時効を施し、170°C × 8 hr の人工時効) である。なお溶接試験片は共金の溶加材を用いて 1 パスの TIG 溶接により作成した。試験は引張試験 (JIS-5号)，切欠引張試験，シャルピー衝撃試験 (V ノッチ) お

*技術研究所 工学博士

**技術研究所

Table 1 Chemical compositions of test materials.

Materials		Chemical compositions (%)									Note
		Zn	Mg	Mn	Cr	Zr	Ti	Cu	Fe	Si	
Test 1	Base and filler metals	4.60	1.61	0.31	<0.01	0.18	<0.01	0.20	0.07	0.03	Al4.5Zn1.5Mg
		4.11	2.00	0.33	<0.01	0.19	<0.01	0.20	0.09	0.02	Al4Zn2Mg
		3.01	3.14	0.33	<0.01	0.19	<0.01	0.16	0.09	0.02	Al3Zn3Mg
		1.97	4.13	0.34	<0.01	0.16	<0.01	0.17	0.09	0.02	Al2Zn4Mg
		1.54	4.65	0.33	<0.01	0.15	<0.01	0.19	0.09	0.03	Al1.5Zn4.5Mg
		<0.01	4.61	0.68	0.15	—	0.02	0.01	0.15	0.08	Al4.5Mg
Test 2	Base metals	2.91	3.07	0.31	<0.01	0.14	0.05	0.13	0.12	0.05	Al3Zn3Mg
		1.90	3.98	0.31	<0.01	0.15	0.05	0.13	0.12	0.05	Al2Zn4Mg
		1.40	4.58	0.31	<0.01	0.15	0.05	0.12	0.12	0.05	Al1.5Zn4.5Mg
	Filler metal	2.42	4.29	0.30	<0.01	0.14	0.09	<0.01	0.05	0.05	—

T4: 465°C × 1hr A.C. → R.T. × 60 days T6: 465°C × 1hr A.C. → 130°C × 24 hr T7: 465°C × 1hr A.C. → 170°C × 8 hr

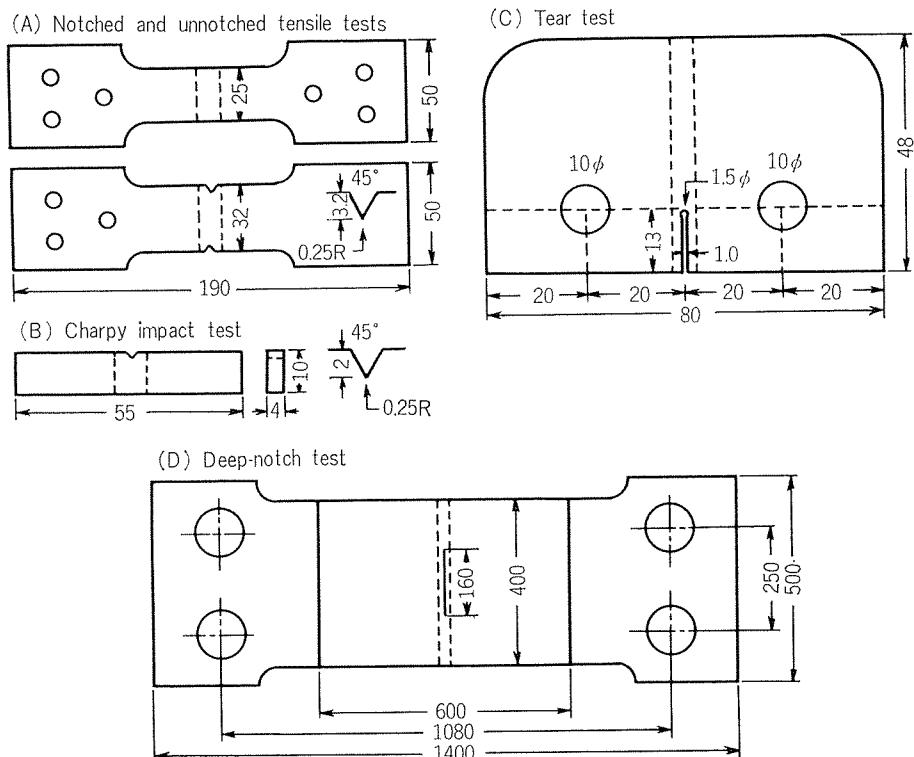


Fig. 1 Shape and size of test specimens. (Unit: mm)

および Navy tear 試験で強度、延性および靭性の変化を調べた。なお比較材として A5083-O 合金も用いた。

次に、Test 2 では、Test 1 の基礎的な実験の結果、従来の A5083 合金より強度的にすぐれ、かつ低温靭性でも有望と思われる 3 種の合金 (25 mm 板) を改めて製作し、A7N11 WY-2.4mmφ の電極ワイヤを用いて大電流 MIG 溶接した。試験は引張試験 (JIS-4 号)、シャルピー衝撃試験 (V ノッチ) および大型 Deep-notch 試験を行なって、その破壊靭性を評価した。

Table 1 に Test 1 および 2 で用いた実験材料の化学成分を示し、Fig. 1 に試験片の形状および概略寸法を示す。

3. 実験結果

3.1 母材および溶接部の機械的諸性質におよぼす Mg および Zn 量の影響 (Test 1 の結果)

まず最初、Mg および Zn 量の異なる材料の時効硬化性について調べた。Fig. 2 に 2 mm 板を 465°C で溶体化処理し強制空冷を行なって、その後の自然時効による引張強さの変化を示す。比較のため、T6 および T7 材の結果も示している。これより明らかなるごとく、Zn 量の多い Al4.5 Zn1.5Mg および Al4Zn2Mg 合金は、約 30 日間の室温時効で著しく硬化し、その後もゆるやかな硬化を示して 60 日間時効で 42~43kg/mm² の引張強さに達している。Al3Zn

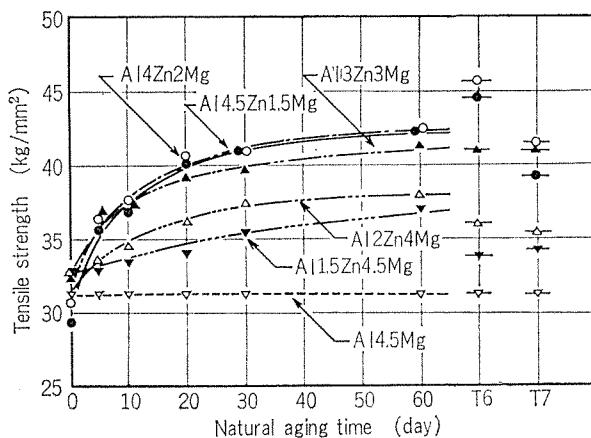


Fig. 2 Effects of Zn and Mg contents on natural aging characteristics of base metals.

3Mg 合金も著しい時効硬化を示しているが、前二者にくらべるとやや引張強さが低い。いっぽう Mg 量の多い Al2Zn4Mg および Al1.5Zn4.5Mg 合金の時効硬化能は、前三者にくらべるとかなり劣るが、60日間の時効で37~38 kg/mm² の引張強さに達し Al4.5Mg 合金 (A5083) より 5~7 kg/mm² ほど高い値を示している。

なお、Al4.5Zn1.5Mg および Al4Zn2Mg 合金では T4 材より T6 材の方がすぐれた引張強さを示すが、Al3Zn3Mg 合金ではほぼ同じとなり Al2Zn4Mg 合金および Al1.5Zn4.5Mg 合金では T6 材よりむしろ T4 材の方がすぐれた引張強さを示している。T7 材ではいずれの合金でも T4 材より少し低い引張強さとなっている。

Fig. 3 は T4 および T6 材 (2 mm 板) の室温における

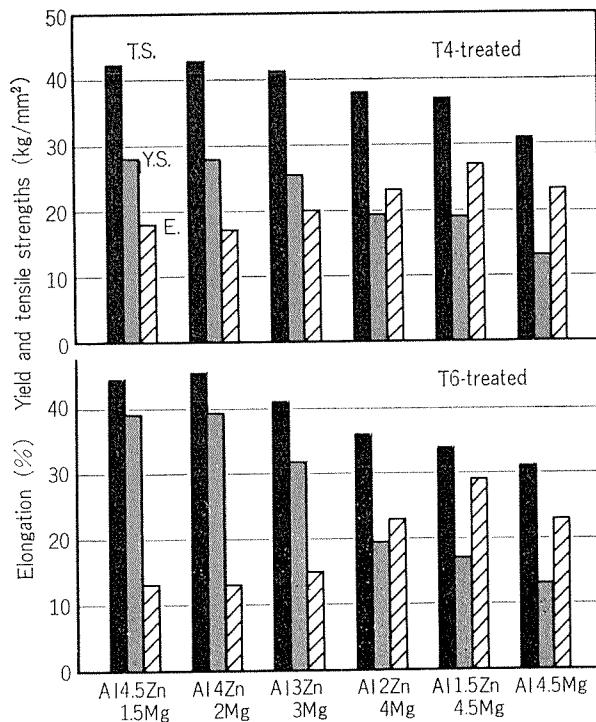


Fig. 3 Effects of Zn and Mg contents on tensile properties of T4 (60 days) and T6-treated sheets.
(Testing temperature : R.T.)

る引張性質を示す。Al4.5Zn1.5Mg および Al4Zn2Mg 合金ではほとんど差はないが、全体的には、Zn 量が減少し、Mg 量が増すと引張強さおよび耐力は減少し、伸びは増加する傾向を示す。このうち、Al2Zn4Mg 合金は T4 および T6 材とも、Al4.5Mg 合金 (A5083) より高い引張強さおよび耐力を示し、伸びはほぼ同じである。Al1.5Zn4.5Mg 合金では Al4.5Mg 合金 (A5083) より引張強さ、耐力および伸びのいずれもすぐれているのが特徴的である。T4 および T6 材では、それぞれ絶対値に差があるが、全体の傾向は同じである。

Fig. 4 は T6 材 (2 mm 板) の室温および -196°C における切欠強度比 (σ_b'/σ_b) および切欠降伏比 ($\sigma_b'/\sigma_{0.2}$) を示す。Zn 量が減少し Mg 量が増加すると、切欠強度比は減少する傾向を示すが、切欠降伏比は逆に増大する傾向を示す。Al2Zn4Mg および Al1.5Zn4.5Mg 合金は Al4.5Mg 合金 (A5083) より切欠降伏比は劣っているが、切欠強度比はほぼ同等である。室温と -196°C では、切欠強度比および降伏比とも前者の方がすぐれている。しかしこの差はひじょうに小さい。

Fig. 5 は T4 および T6 材 (4 mm 板) で、圧延方向に直角 (Trans.) および平行 (Para.) にノッチを入れた試験片の -196°C におけるシャルピー衝撃値 (縮小試験片のため参考値) を示す。Zn 量が減少し、Mg 量が増加するとシャルピー衝撃値は増大する傾向を示している。しかしいずれの合金も Al4.5Mg 合金 (A5083) にくらべるとシャルピー衝撲値は低い。室温と -196°C では、前者の場合にシャルピー衝撲値は高い。

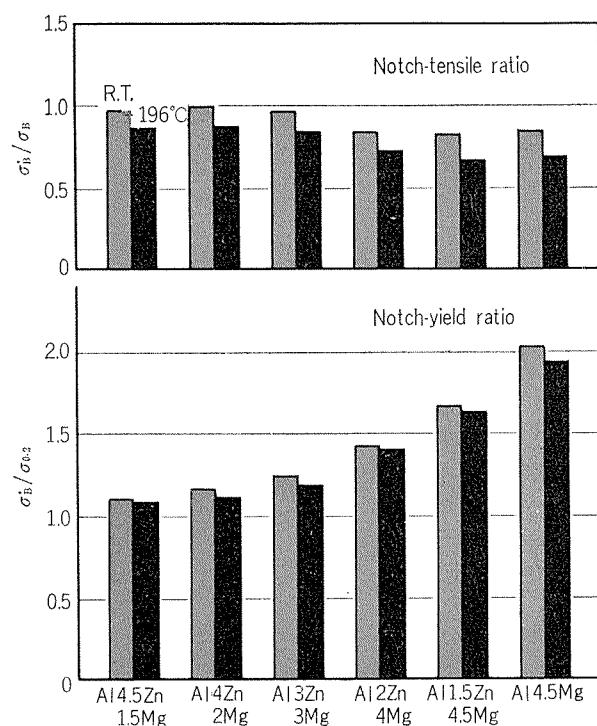


Fig. 4 Effects of Zn and Mg contents on notch tensile and yield strength ratios of T6-treated sheets.

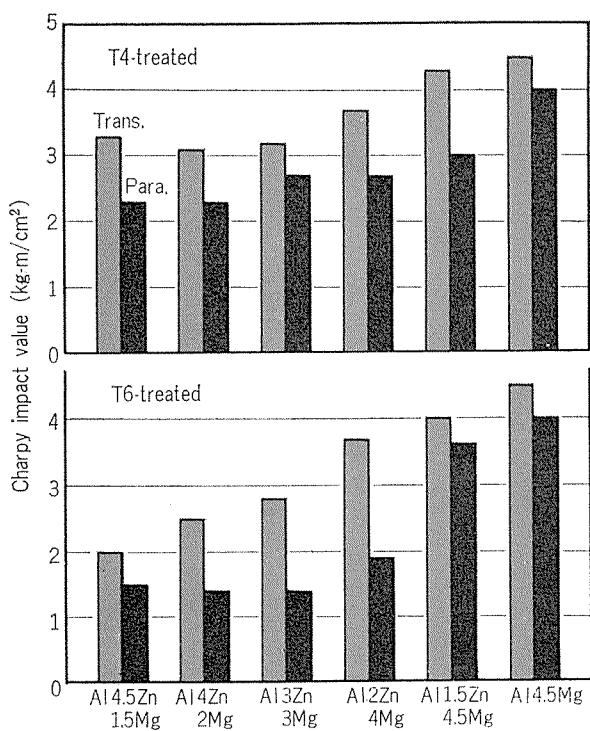


Fig. 5 Effects of Zn and Mg contents on Charpy impact value of T4 (60 days) and T6-treated plates.
(Testing temperature : -196°C)

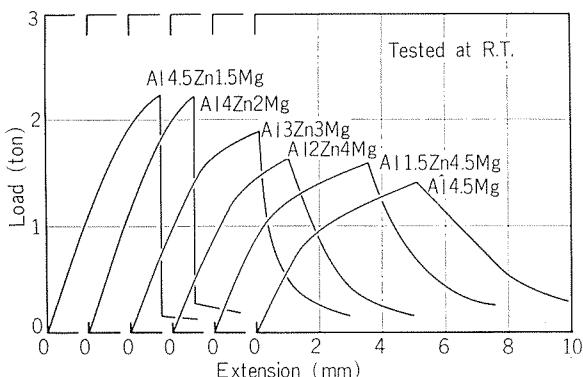


Fig. 6 Effects of Zn and Mg contents on tear properties of T6-treated plate. (Modified Navy tear test)

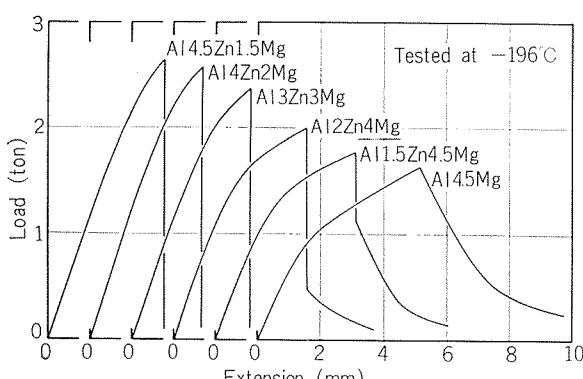


Fig. 7 Effects of Zn and Mg contents on tear properties of T6-treated plate. (Modified Navy tear test)

Fig. 6 および Fig. 7 は T6 材 (4 mm 板) の室温および -196°C における Navy tear 試験での荷重—伸び線図を示す。この図では、き裂の伝播領域での荷重および伸びの変化に応答しきれない記録チャートのずれは補正して示してある。Fig. 6 より明らかなるごとく、Zn 量が減少し、Mg 量が増加するにともない最高荷重は低下する傾向を示している。

Al4.5Zn1.5Mg および Al4Zn2Mg 合金では最高荷重に到達後き裂は急激に伝播し、き裂の伝播エネルギー（荷重—伸び線図で最高荷重点より右側の領域）はほとんど記録されていない。しかし Al3Zn3Mg 合金ではき裂の伝播エネルギーが少し認められるようになり、Al2Zn4Mg および Al1.5Zn4.5Mg 合金では Al4.5Mg 合金 (A5083) とほぼ同等のき裂伝播エネルギーが認められる。ここで、き裂伝播エネルギーが大きいことは、引張抵抗がすぐれていことを示す。

いっぽう、-196°C では、Fig. 7 より明らかなるごとく、全体的にき裂の伝播エネルギーは減少し、Al3Zn3Mg 合金でもほとんど認められない。Al2Zn4Mg および Al1.5Zn4.5Mg 合金ではき裂の伝播エネルギーは少し認められるが、Al4.5Mg 合金 (A5083) にくらべるとかなり少ない。

Fig. 8 は 4 mm 板をそれぞれ共金の溶加材で TIG 溶接した試料の室温における引張性質（余盛削除）および室温ならびに -196°C におけるシャルピー衝撃値（縮小試験片のため参考値）を示す。Zn 量が減少し、Mg 量が増加するに従い引張強さおよび耐力は低下し、伸びおよびシャル

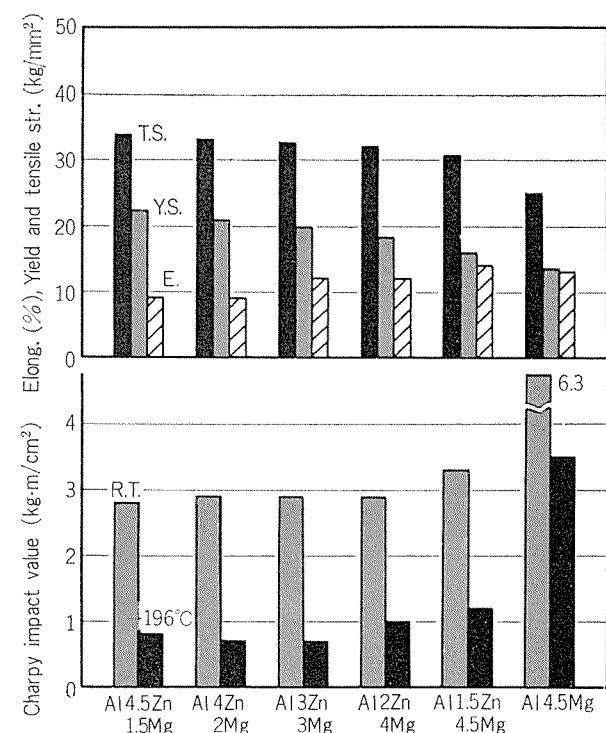


Fig. 8 Effects of Zn and Mg contents on tensile and Charpy impact properties of TIG-weld made with parent metal filler.

ピ一衝撃値は少し増大し、母材と同様な傾向を示している。

しかし、Fig. 3 や Fig. 5 と比較すると明らかに母材に比べ溶接部の機械的性質はいずれも劣っており、また Zn, Mg 量の変化にともなう機械的性質の増減の程度も小さい。Al2Zn4Mg 合金溶接部と Al4.5Mg 合金 (A5083) のそれを比較すると、引張強さおよび耐力は前者がすぐれているが伸びはほぼ同等であり、シャルピー衝撃値は後者がすぐれている。Al1.5Zn4.5Mg 合金溶接部はシャルピー衝撲値以外いずれも Al4.5Mg 合金 (A5083) のそれよりすぐれている。

これらの結果を総合すると、Zn+Mg 量が約 6 % の範囲内で通常の Al-Zn-Mg 合金 (例えば A7N01) より Zn 量を減少させ Mg 量を増加させると強度は減少するが、延性および非性は増大する傾向を示すことがわかる。とくに Al-1.5 ~ 2%Zn-4~4.5%Mg 合金では、A5083 合金より、引張強さおよび耐力が大きいにもかかわらず、伸びも同等あるいはそれ以上であり、tear 試験でも、かなりのき裂伝播エネルギーを有しているのが特徴的である。

3.2 Al-Mg-Zn (Mg > Zn) 合金溶接部の破壊非性 (Test 2 の結果)

前項で述べたごとく A13Zn3Mg, A12Zn4Mg や A11.5Zn4.5Mg 合金は強度的に A14.5Mg 合金 (A5083) よりすぐれ、かつ延性および非性の面でもかなり有望であることがわかった。そこで改めて試作した上記 3 種の合金の厚板 (25 mm) を A7N11 ワイヤで大電流 MIG 溶接し、引張、シャルピー衝撲および大型 deep-notch 試験を行なってその破壊非性を調べてみた。

Table 2 に A13Zn3Mg, A12Zn4Mg および A11.5Zn4.5Mg 合金溶接部の引張性質およびシャルピー衝撲値を示す。これより明らかに、これらの 3 種の材料の内では A13Zn3Mg 合金溶接部がもっとも高い引張強さおよび耐力を示し、逆に伸びおよびシャルピー衝撲値は A11.5Zn4.5Mg 合金溶接部がもっともすぐれている。しかしここで示す 3 種の合金溶接部の機械的性質はかなり接近しており、その差は前項の Test 1 での同等成分材料での差より小さい。これは Test 1 では共金の溶加材で溶接しているため、母材と溶接金属で化学成分の差はほとんどないが、Test 2

では、いずれも同一の溶加材 (A7N11 ワイヤ) で、かつ両面 V 溝 (90°, 7mm 深さ) の開先を取って溶接しているため母材と溶接部の成分が同一でなく、かつ 3 種の試料の溶接金属の化学成分がかなり接近したものになっているためであると思われる。

Fig. 9 に大型 deep-notch 試験の結果を示す。これより明らかに、試験温度が低下しても、破壊応力 (σ_{net}) はあまり変化せず 20~22 kg/mm² の値を示し、また室温での耐力 (16~20 kg/mm²) 以上の値である。なお、母材成分が A13Zn3Mg, A12Zn4Mg や A11.5Zn4.5Mg と変化しても破壊応力にもあまり差がないのは、前述したごとく溶接金属の成分がかなり接近しているからに他ならない。

この大型 deep-notch 試験片の肉眼破面 (ただし片側のみ) を Fig. 10 に示す。室温および -100°C で試験した破面はかなり凹凸を有し ductile であるが、-160°C になるとかなり平坦となり、-196°C ではこの傾向がいっそう顕

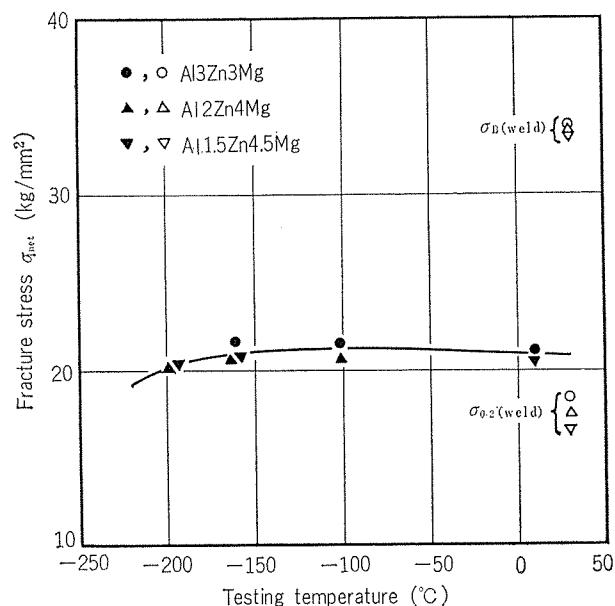


Fig. 9 Effect of testing temperature on the fracture stress of deep-notched specimens in Al3Zn3Mg, Al2Zn4Mg and Al1.5Zn4.5Mg alloy welds made with 7N11 filler metal.

Table 2 Mechanical properties of MIG-welds made with 7N11 filler metal in Al-3Zn-3Mg, Al-2Zn-4Mg and Al-1.5Zn-4.5Mg alloys.

Base metals	Tensile properties			Charpy impact value (kg-m/cm ²)	
	Tensile strength (kg/mm ²)	Yield strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	R.T.	-196°C
Al3Zn3Mg	34.1	18.3	19	2.6	0.9
Al2Zn4Mg	33.8	17.5	20	2.6	0.9
Al1.5Zn4.5Mg	33.6	16.5	22	2.5	0.9

著である。これらの破壊模様は比較的一般の Al-Zn-Mg ($Zn > Mg$) 合金に似ているように思われる⁴⁾。

Fig. 11 は大型 deep-notch 試験材の破断部先端の断面ミクロ組織を示す。室温試験材は貫粒割れであるが、温度が低下するに従い、粒界割れの傾向が明確になってくる。なお低温試験材では局部的に第二相の晶出物にそったデンドライト境界割れらしき部分も認められる。

Fig. 12 は大型 deep-notch 試験材の破断部の走査電顕破面を示す。室温および -100°C では dimple pattern を呈し、かなり ductile な破壊模様であるが、 -160°C より -196°C では dimple は認められず粒界割れとなっている。しかしこれらには cleavage あるいは quasi-cleavage のごとき脆性的な破壊模様は全く認められない。この破壊模様は強いていえば A5083 および A7N01 合金の中間に位置しているように思われる⁴⁾⁵⁾⁶⁾。

以上の結果、Al-Mg-Zn ($Mg > Zn$) 合金の溶接部は A5083 および A7N01 合金の中間的な静的強度を示し、かつ大型 deep-notch 試験で評価した破壊応力でも、低応力不安定破壊は認められず、低温破壊非性もかなり有望である。

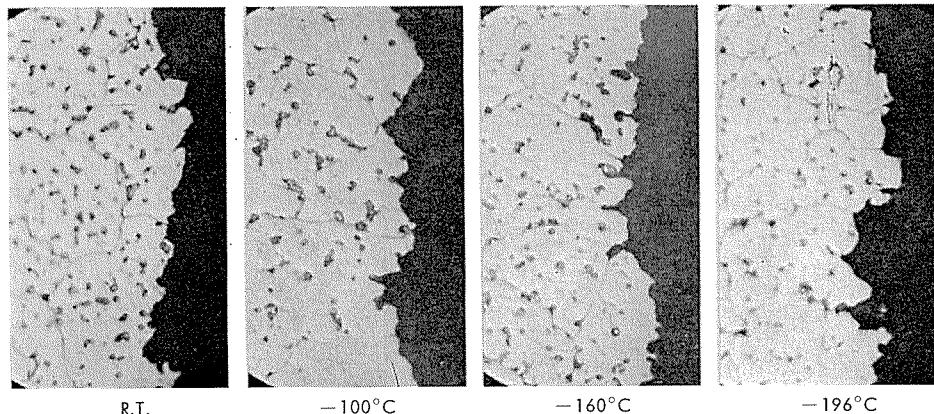


Fig. 11 Cross-sections of fractured-edge of deep-notch test specimens in Al-Mg-Zn alloy welds made with 7N11 filler metal. ($\times 400$)

4. 考 察

Al-Mg-Zn ($Mg > Zn$) 合金はわが国では溶接構造用 A7N01 合金用の溶加材 (A7N11) として JIS 化され⁷⁾、すでに一部使用されているが、本系合金が構造用母材そのものとして用いられたことはほとんどない。これは本系合金が强度的に A5083 合金と A7N01 合金の中間的な性能を示し、構造材として A5083 および A7N01 合金に替わりうるだけのきわだった特長をもたないと考えてきたからであろうと推察される。

しかし最近 Al-Mg-Zn ($Mg > Zn$) 合金はある組成域で A5083 合金よりすぐれた延性を有することが報告されており⁸⁾、本系合金の焼入性や時効特性についても再検討しようとの機運がある⁹⁾。本報でも明らかに Al-Mg-Zn 合金 (ただし $Mg > Zn$ で $Mg + Zn$ は約 6%) では、従

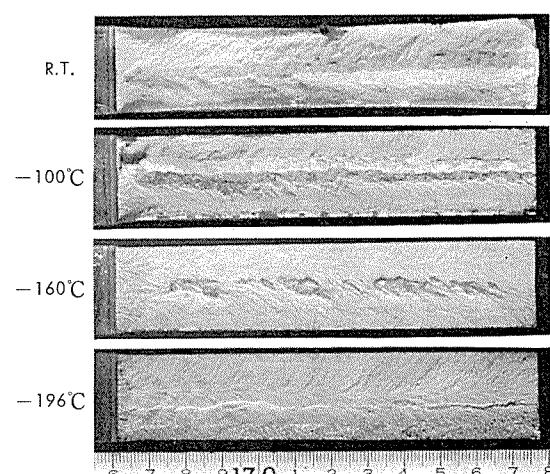


Fig. 10 Fractures of deep-notch test specimens in Al-Mg-Zn alloy welds made with 7N11 filler metal.

ることがわかる。またフラクトグラフィの観点からすれば、本系合金は A5083 および A7N01 合金の中間的な様相を示しているようである。

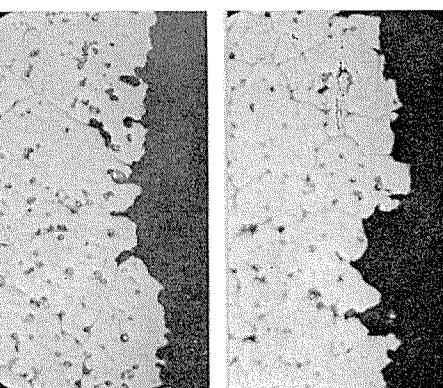


Fig. 12 Scanning electron micrographs of fractured surfaces of deep-notch test specimens in Al-Mg-Zn alloy welds made with 7N11 filler metal.

来の A5083 合金より強度、延性ともすぐれている。A7N01 合金にくらべると強度的にじっかん見劣りするものもあるが、延性や非性の点では逆にかなりすぐれている。

Fig. 13 は Al-Mg-Zn ($Mg > Zn$) 合金溶接部の大型 deep-notch 試験における破壊応力を他の研究によって調べられた A5083 および 7N01 合金の破壊応力と比較したものである⁴⁾¹⁰⁾。A7N01 合金は -130°C ぐらいより破壊応力の急激な低下を示し、LNG タンクのような超低温構造物への使用には特別な配慮が必要とされる。しかし Al-Mg-Zn ($Mg > Zn$) 合金ではこのような遷移現象は認められず、A5083 合金同様の取扱いが可能と思われる。Al-Mg-Zn ($Mg > Zn$) 合金のすぐれた低温破壊非性は、そのすぐれた延性と決して無関係ではないであろう。

Al-Mg-Zn ($Mg > Zn$) 合金は A5083 合金より静的強度が高いので構造設計の面で有利であり、かつ本系合金の溶

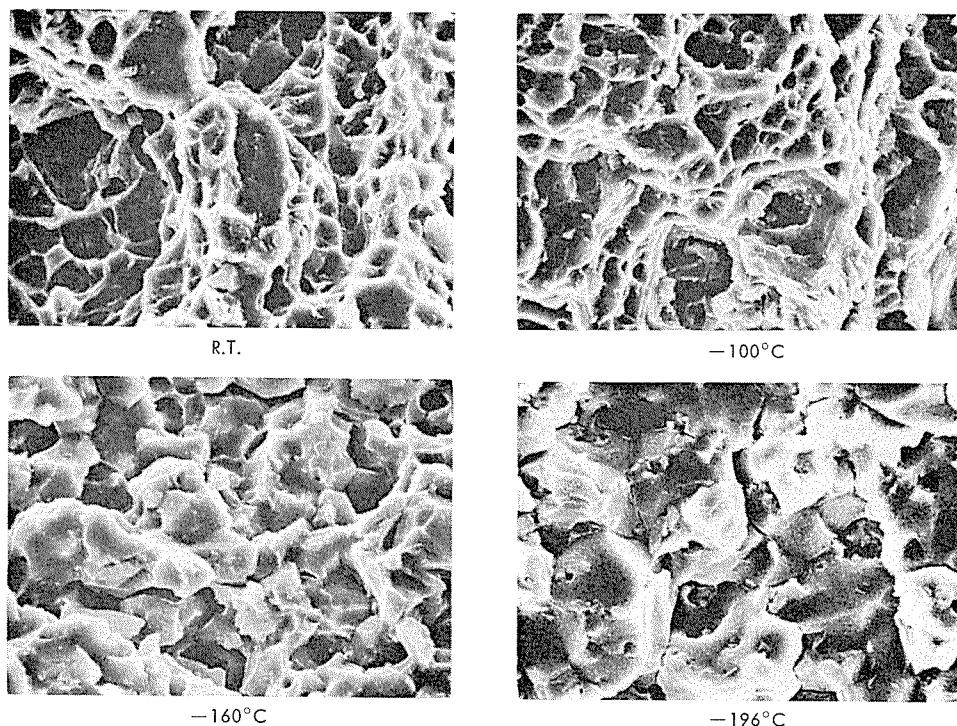


Fig. 12 Electron fractographs of deep-notch test specimens in Al-Mg-Zn alloy welds made with 7N11 filler metal. ($\times 1000$)

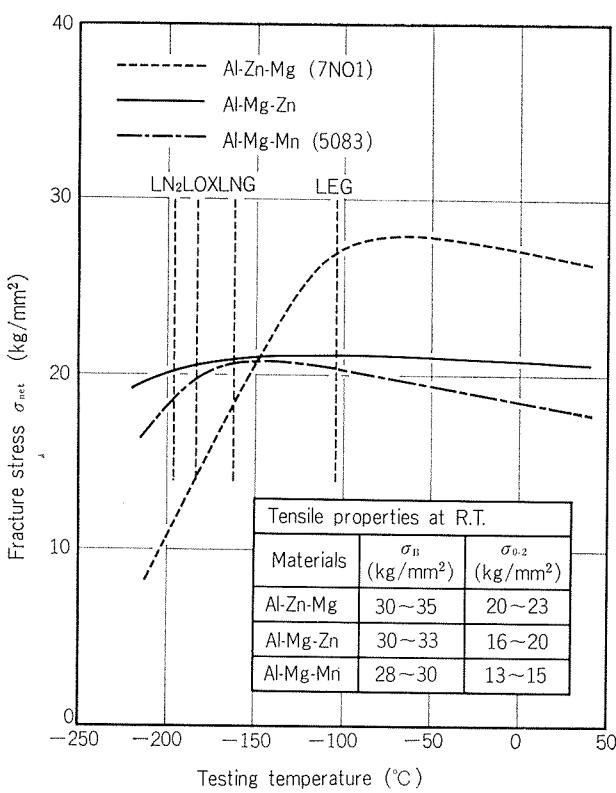


Fig. 13 Comparison of fracture stress in deep-notch test between Al-Zn-Mg, Al-Mg-Zn and Al-Mg-Mn alloy welds.

接性や耐食性（耐応力腐食割れ性も含めて）は A7N01 合金よりすぐれ、溶接構造材として好ましいものである。し

かし本系合金が A5083 合金と同様に LNG タンクのような超低温構造物に適用できるか否かは、応力—COD 曲線、許容されうる限界き裂長さ（許容欠陥）など破壊力学にもとづく充分な解析³⁾とフラクトグラフィの観点からの充分な検討を行なって決められねばならないであろう。今後、本系合金が低温構造材として検討され、実用化されることを望みたい。

5. おわりに

Mg+Zn が約 6 % の範囲内で Mg および Zn 量を種々変化させた Al-Mg-Zn 合金の強度、延性および非性について調べた結果、次の点が明らかとなった。

1) Zn 量が減少し、Mg 量が増加すると、強度は除々に低下するが、延性および非性は向上する傾向にある。なお、Zn>Mg 領域では T4 より T6 処理、Mg>Zn 領域では逆に T6 より T4 処理で、より高強度が得られる。

2) Al-Mg-Zn (Mg>Zn) 合金の内、Al-4.5%Mg-1.5%Zn 合金は A5083 合金より強度、延性ともすぐれている。Al-4%Mg-2%Zn 合金は A5083 合金とほぼ同等の延性を有し、しかも強度はかなりすぐれている。しかし衝撃値や tear 性質で評価した非性の点では両合金とも A5083 合金には及ばない。

3) Al-Mg-Zn (Mg>Zn) 合金厚板の大電流 MIG 溶接部について大型 deep-notch 試験を行なった結果、超低温でも破壊応力の低下は示さず、A7N01 合金とは異なり、

むしろ A5083 合金に類似した結果となった。

なお、フラクトグラフィの観点では Al-Mg-Zn ($Mg > Zn$) 合金の溶接部は $-100^{\circ}C$ では貫粒割れで dimple pattern を示すが、 $-160^{\circ}C$ では粒界割れとなっている。これは A5083 と A7N01 合金の中間的な様相であるように思われる。

文 献

- 1) たとえば、水野政夫：溶接学会誌，38 (1969)，314，44 (1975)，8，簗田和之：38 (1969)，342，土井彌高：軽金属溶接，No. 67 (1968)，304，No. 68 (1968)，360，No. 84 (1969)，539
- 2) たとえば、糸芳一：軽金属溶接，No. 77 (1969)，189，No. 78 (1969)，239，No. 79 (1969)，329，塔本徹，坂口章：溶接学会誌，40 (1971)，506
- 3) 瀗田和之：日本造船学会誌，No. 530 (1973)，414
- 4) 中村授，福井利安，竹島義雄，簗田和之：住友軽金属技報，16 (1975)，75
- 5) 福井利安：軽金属，25 (1975)，88
- 6) 鷹合徹也，大藤晃義：軽金属，24 (1974)，372
- 7) JIS・Z-3232 (1970)
- 8) M. Kato and T. Inoue : 6. Internationale Leichtmetalltagung, Leoben-Wien (1975)
- 9) たとえば、岡本秀仁，浅野和彦，藤原明：軽金属学会第43回秋期大会講演概要 (1972)，63，水野政夫，菊池正夫：未発表 (私信)
- 10) Y. Kuriyama, K. Minoda, T. Irisawa and H. Nagaoka : IIW-Doc. No. IX-88274 (1974)

Evaluation of Various Heat Exchanger Tubes for MSF Plants

Shiro Sato
Koji Nagata

住友軽金属工業株式会社

Evaluation of Various Heat Exchanger Tubes for MSF Plants*

by Shiro Sato** and Koji Nagata***

Statistical survey on the service data has suggested that 90/10 cupronickel tubes are the most popular and favorable ones for heat exchanger of a MSF desalting plant. However, as the cupronickel tubes are relatively expensive, the other alloy tubes of lower cost, for example aluminum brass or aluminum alloys, are attractive enough.

This paper tries to discuss the performance of heat exchanger tubes of copper alloys, aluminum alloys and titanium for a MSF desalting plant based on the available hard data published and the experimental data by ourselves.

Firstly, aluminum brass was compared with 90/10 cupronickel with respect to corrosion resistance to various environments, such as brine at elevated temperature, clean and polluted raw sea water, and condensing steam. Namely, following items were discussed: General Corrosion Rate in brine at elevated temperature, Impingement Attack by raw sea water, Corrosion by polluted sea water, and Stress Corrosion Cracking by condensing steam. It is concluded that aluminum brass can be used in all sections, even in brine heater, instead of 90/10 cupronickel, if deaeration, effectual screen device, suitable venting system and so on are normally made.

Secondary, corrosion resistance of 3,000 series of aluminum alloys was compared with that of 5,000 series. Both alloys which are expected to be the most promising among aluminum alloys are regarded to be vulnerable due to susceptive nature to pitting corrosion. Occurrence of pitting is considered to be closely related with stability of bömite film. Therefore, it is necessary to elucidate the environmental factors affecting the occurrence of pitting and the growth rate of pitting in order to develop an aluminum MSF plant.

Lastly, electrochemical characteristics of titanium was investigated. It is considered that oxide film on titanium tube is not necessarily stable in deaerated brine at high temperature. Titanium has revealed a sign of existence of hazard of absorbing hydrogen, if corrosion potential falls down below -0.75 V vs SCE. Application of titanium is expected to be preferably used under the limited condition of badly polluted sea water containing sulfide and/or a great amount of sand.

1. Introduction

The large scale conversion of sea water to fresh water has been carried out almost exclusively by the multi-stage flash (MSF) distillation process. It is reported by the Office of Water Research and Technology (USA) that about 70% of total plant capacity (1,991,000 m³/day) is achieved by a MSF process, in particular, increasing in plants by this process is clear over a three-year span from 1972 to 1975.

Since one of the major factors which affect the

costs of a MSF plant is the cost of heat exchanger tubes — particularly, that of the heat recovery stages—, it is obvious that the selection of the tube materials as low cost as possible is a matter of great importance.

Among the tube materials for heat exchangers of a MSF plant in service, 90/10 cupronickel has been regarded as the standard material for all sections of a MSF plant due to its stable resistance to corrosion. Aluminum brass has also been used in many MSF plants but it is not necessarily regard as suitable material to all sections presumably due to its lower margin of safety against corrosion resistance, as compared with 90/10 cupronickel. However, as aluminum brass has appreciable cost advantage over 90/10 cupronickel, it seems worthwhile to discuss in detail on the possibility of the application of aluminum

*A part of this work was presented in the form of proceeding at the Fifth International Symposium of Fresh Water from the Sea, held in Alghero, May 16 to 20, 1976.

**Technical Research Laboratories, Dr. of Eng.

***Technical Research Laboratories.

brass to the sections where 90/10 cupronickel is normally used.

From the practical point of view, application of aluminum alloy tubes to a MSF plant has been a matter of great concern for their remarkable cost advantage over copper alloy tubes. The US Aluminum Association has reported the successful results on the application of aluminum to a desalting plant, based on their long term tests under various conditions. Among aluminum alloys, both 3,000 and 5,000 series have been generally regarded as the promising materials for heat exchange tubes of a MSF plant. From cost advantage of 3,000 series over 5,000 series, the use of 3,000 series is considered to be more economical selection. However, the evaluation on both alloy series has not yet established, because of their diversified data on corrosion resistance to pitting. Therefore, it seems necessary to put the corrosion data in order and make clear the corrosion resistance of alloys of both series, taking into account the environmental factors affecting the occurrence of pitting.

This paper tries to discuss on the performance of various heat exchanger tubes of copper alloys, aluminum alloys and titanium for a MSF plant based on the hard data published and by ourselves.

2. Recent trends in tube selection for a MSF plant

Recent trends in heat exchanger tube selection for a MSF plant were estimated based on the commercial inquiries to our company over about a one-year span from 1975 to 1976. During this period, our company had the inquiries on 45 MSF units of 12 projects, having a total plant capacity of about 750,000 m³/day, located in Persian Gulf and Middle East. Since in some cases more inquiries than one for one unit were made, duplication was inevitable and data were obtained for 75 units in total.

Table 1 shows the percent distribution of various tube alloys used in the brine heater, heat recovery

Table 1 Percent distribution of tube alloys based on tube weight, according to our commercial inquiries.

Alloys	Brine heater	Heat recovery	Heat rejection	Total
Aluminum brass	0	46.7	7.7	39.0
90/10 cupronickel	39.7	34.3	49.7	36.7
90/10 cupronickel modified by high Fe, Mn	28.0	16.6	15.2	17.0
70/30 cupronickel	14.7	2.4	19.4	5.4
70/30 cupronickel modified by high Fe, Mn	17.7	0	8.0	2.0
Total	5.2	81.2	13.6	100

and heat rejection. **Fig. 1** shows the comparison of our data with those by the Arthur D. Little survey in 1972¹⁾.

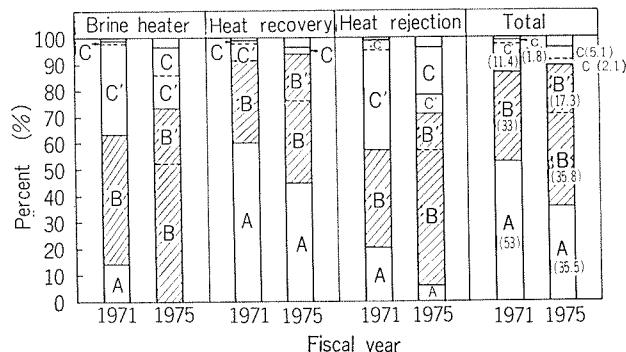


Fig. 1 Trends in tube selection for heat exchanger in a MSF plant.

1971 : A.D. Little survey on 119 units (based on surface area of tubes)

1975 : commercial inquiries to us on 45 units (based on weight of tubes)

A: Aluminum brass, B: 90/10 cupronickel, B': Modified B (high Fe, Mn) C: 70/30 cupronickel,

C': Modified C (high Fe, Mn)

These results show the remarkable changes of alloy selection from aluminum brass to 90/10 cupronickel for each section. Aluminum brass (A) decreases not only in the brine heater and heat rejection but also in the heat recovery where it was prevailing before 1971. Namely, it reduces from 53% in 1971 to 35.5% in 1975, in total. While, 90/10 cupronickel (B and B') increases in all sections, and reaches 53.1% in total. Modified 70/30 cupronickel with high Fe, Mn (C') which was widely used in the brine heater and heat rejection before 1971 reduces from 11.4% to 2.1% in 1975.

From this survey, it is obvious that 90/10 cupronickel is considered to be a standard tube material for all sections. While, aluminum brass is inclined to be limitedly used in the heat recovery, particularly in the relatively low temperature zone.

Table 2 shows the percent distribution of outside diameter and gage of condenser tube for the heat recovery section, as compared with the 1972 survey by the Arthur D. Little.

There is a tendency toward the use of larger diameter and lighter gage tube. Namely, 65% of units chooses more than 1" in diameter and 85% of units chooses less than 1.016mm in thickness (SWG 19), as compared with 37% and 25%, respectively, in the 1972 survey. In regard to tube length, 90% of units chooses less than 20 meter. Judging from tube length and tube diameter, almost all of flash evaporation process are considered to be a cross tube type.

3. Feasibility of aluminum brass in comparison with 90/10 cupronickel

3.1. Corrosion rate in deaerated brine at elevated temperature

This section tries to compare the corrosion rate of

Table 2 Percent distribution of tube size for heat recovery section.

Outside diameter

Range (mm)	This survey	OSW Survey ¹⁾
less than $\frac{3}{4}$ " (19.05)	0	26
$\frac{3}{4}$ " incl. to $\frac{7}{8}$ " (22.23)	30.7	29
$\frac{7}{8}$ " incl. to 1" (25.4)	2.7	8
1" incl. to $1\frac{1}{4}$ " (31.75)	33.3	32
$1\frac{1}{4}$ " incl. to $1\frac{1}{2}$ " (38.10)	16	4.5
more than $1\frac{1}{2}$ " incl.	17	0.5

Gage

Range (mm)	This survey	OSW Survey ¹⁾
SWG 16 (1.626)	0	3
17 (1.422)	0	1
18 (1.219)	14.9	70
19 (1.016)	52.7	7
20 (0.914)	32.4	18

aluminum brass with that of 90/10 cupronickel in deaerated brine based on the hard data published.²⁾⁻¹¹⁾

Test conditions on 11 sources and corrosion data of 83 points obtained from those tests are summarized in **Table 3** and **Fig. 2**, respectively. Although

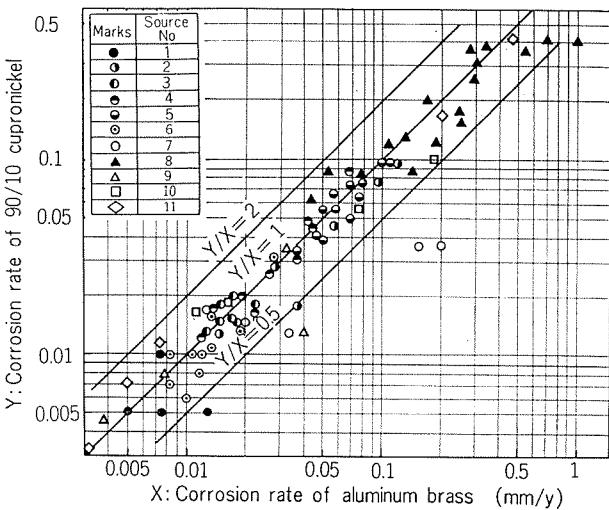


Fig. 2 Comparison of corrosion rate of aluminum brass with that of 90/10 cupronickel in deaerated brine, based on the data obtained from 11 sources shown in Table 3.

Table 3 Conditions of corrosion tests on aluminum brass and 90/10 cupronickel, tested simultaneously in deaerated brine.

No.	Source (Reference No.)	Specimen	Temp. (°C)	DO (ppb)	Vel.(m/s)	pH	Duration (d)	No. of data	Remarks
1	OSW-Freeport-1965 (2)	spool	48~121.1	deaerated	1.8	7.0	156	5	
2	same as the above	spool	56.7~121.1	40~600 (sea water)	moderate	6.2~7.8	156	6	
3	OSW-San Diego-1965 (2)	spool	29.5~107	5	moderate	7.0~7.5	90	6	
4	CDA-Dow Chemical-1971 (3)	tube	121	<5	1.2~4.8	7.4	90~697	9	
5	CDA-Dow Chemical-1974 (4) (Heat Rec. Section)	tube	43.3~98.9	40~75	1.5	7.4	150~870	12	Effect of FeSO ₄ injection
6	Same as the above (4)	Brine Heater	tube	121	0	2.1~2.4	7.4	1620	1
		VTE		104	0	—	7.4	870	3
		Recycle Brine Exch.		104	0	1.5	7.4	150~870	5
7	Same as the above, Side Unit (4)	tube	77,104.4	20~200	—	7.4	30~90	6	
8	INCO-1971, 1975 (5, 6)	coupon	63,107	27~40	0.6~5.1	7.5~7.6	60	17	
9	MITI of Japanese Government-1976 (7)	coupon	100,120	<10,50	2	7	41.7	4	
10	Others in Japan	Tokyo E.P.-MHI 1970 (8)	tube	95~122	—	—	7.0~7.5	432	1
		Chubu E.P.-1970 (9)	tube	100~110	<5~50	1	7.0~7.5	233~317	2
		IHI-1973 (10)	tube	80	<10~95	2	5.0~6.7 (1~4h)	1	
11	Dow Chemical-1976 (11)	coupon	110,121	<25,200	1.8	7	30,101	5	Effect of chromate-phosphate injection

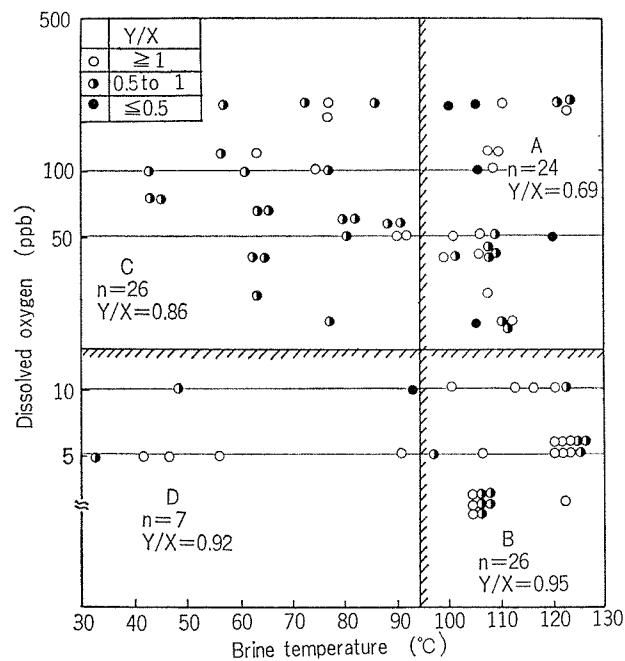


Fig. 3 Effect of dissolved oxygen and brine temperature on the ratio of corrosion rate of 90/10 cupronickel (Y) to that of aluminum brass (X), based on the data obtained from 11 sources shown in Table 3.

wide distribution of corrosion rate in a range of 0.005 to 0.5 mm/y is noticed on both alloys, ratio of corrosion rate between both alloys, corrosion rate of 90/10 cupronickel (Y) / corrosion rate of aluminum brass (X), is found in a narrow range from 0.5 to 2.0 for 77 points out of 83 points. 6 points showing less than 0.5 in Y/X are found in the tests under the condition of high level of dissolved oxygen, as shown in Fig. 3. Moreover, 5 points among these 6 points are distributed in the test conditions of more than 100°C of brine temperature and of more than 20 ppb of dissolved oxygen (zone A in Fig. 3). However, aluminum brass is not necessarily considered to be less resistant to 90/10 cupronickel even in such a

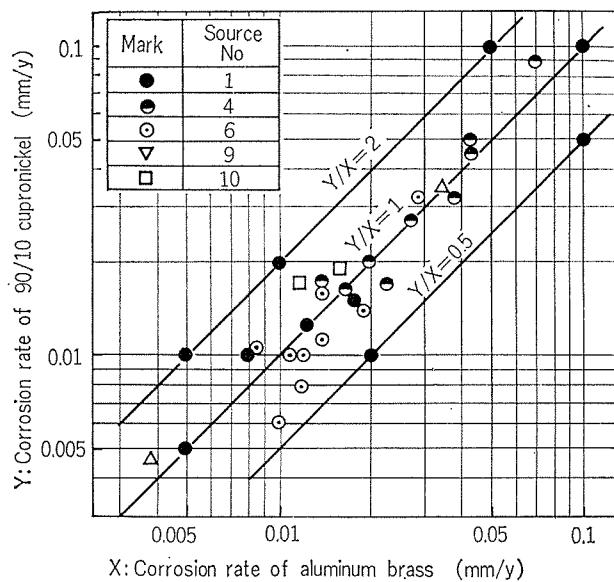


Fig. 4 Comparison of corrosion rate of aluminum brass (X) with that of 90/10 cupronickel under the condition of brine temperature above 95°C and dissolve oxygen below 10 ppb.

condition, because 11 points obtained from tests under the condition of zone A show more than 1 in Y/X.

According to the data of 26 points obtained under the condition of highly deaerated brine above 95°C (zone B in Fig. 3), aluminum brass has almost similar corrosion resistance to 90/10 cupronickel as shown in Fig. 4. This result shows that aluminum brass can be used even in the brine heater section instead of 90/10 cupronickel, if deaeration is normally made.

3.2. Corrosion in raw sea water

3.2.1. General corrosion

Test conditions on 7 sources and corrosion data of 49 points are summarized in Table 4 and Fig. 5, respectively. It is considered that corrosion resistance of aluminum brass is similar or slightly superior to that of 90/10 cupronickel.

Table 4 Conditions of corrosion tests on aluminum brass and 90/10 cupronickel, tested simultaneously in raw sea water.

No.	Source (Reference No.)	Specimen	Temp. (°C)	Vel.(m/s)	Duration (d)	Remarks
1	OSW-Freeport-1965 (2)	spool	15.6~56.7	moderate	156	
2	OSW-San Diego-1965 (2)	spool	11.5~32.2	—	90	
3	INCO-1957 (12)	coupon	—	0.6~2.4	341~605	Polluted brackish water
4	Kansai E.P. -Sumitomo L.M. -1962 (13)	tube	—	2	150	Effect of chlorination
5	Chube E.P. -Sumitomo L.M. -1965, 1968 (14,15)	tube	—	—	1,253~1,686	Polluted sea water
6	Kansai E.P. -Sumitomo L.M. -1976 (16)	tube	8~29	2	90~362	
7	IHI-1972 (17)	tube	—	1.8	82~333	

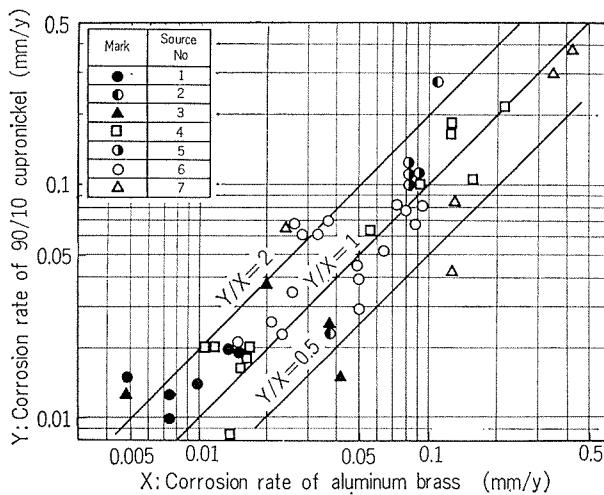


Fig. 5 Comparison of corrosion rate of aluminum brass (X) with that of 90/10 cupronickel in raw sea water, based on the data obtained from 7 sources shown in Table 4.

3.2.2. Impingement attack

Impingement attack is well known as one of the most common types of corrosion for copper alloy tubes using aerated sea water. The main factors causing impingement attack on aluminum brass tubes and 90/10 cupronickel tubes are discussed from our experimental data and our investigations on the condenser tubes of generating equipment in some coastal power stations. Fig. 6 shows the sensitivity to impingement attack of aluminum brass in comparison with that of 90/10 cupronickel, based on model condenser tests¹⁶⁾ carried out under various experimental conditions, such as chlorination (0.2 ppm residual), sponge ball cleaning (10 balls/week), and foreign bodies (fixed and floating types).

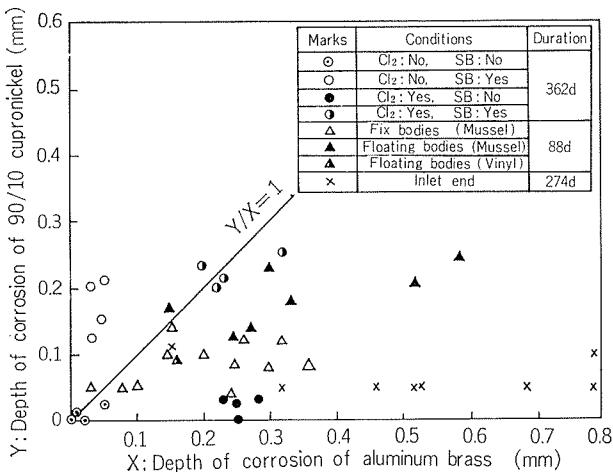


Fig. 6 Comparison of depth of impingement attack of aluminum brass with that of 90/10 cupronickel under various experimental conditions in clean sea water.

Chlorination :

Data in Fig. 6 show that aluminum brass is more sensitive to impingement attack than 90/10 cupronickel under chlorinated flowing sea water. Moreover, statistical examination on the failure rate of aluminum brass condenser tubes in Japan¹⁸⁾ reveals that this alloy tubes have suffered catastrophic damage caused by special malignant impingement attack under the condition of chlorination treatment and existence of manganese ion in sea water. While, cupronickel tubes have been satisfactorily used even in such a condition.

It has been clarified from service experiences that the injection of ferrous ion in sea water has a remarkable effect on the prevention of this type of attack of aluminum brass.^{19),20)}

Spong ball cleaning :

Data in Fig. 6 show that 90/10 cupronickel is more sensitive to impingement attack than aluminum brass under the sponge ball cleaning. It has been proved that excessive use of sponge ball cleaning is detrimental to corrosion resistance of copper alloy tubes because of removal of protective film once formed.²¹⁾

Therefore, sponge ball cleaning system must be restrictedly used only under the condition of decreased heat transfer rate.

Partial blockage :

Data in Fig. 6 show that aluminum brass is likely to suffer impingement attack due to partial blockage two to three times as many as 90/10 cupronickel. It was clarified by another model condenser test²²⁾ that the injection of ferrous ion has a considerable effect to prevent this type of attack, particularly to aluminum brass, as shown in Fig. 7. To prevent this type of attack, it is necessary to install an effec-

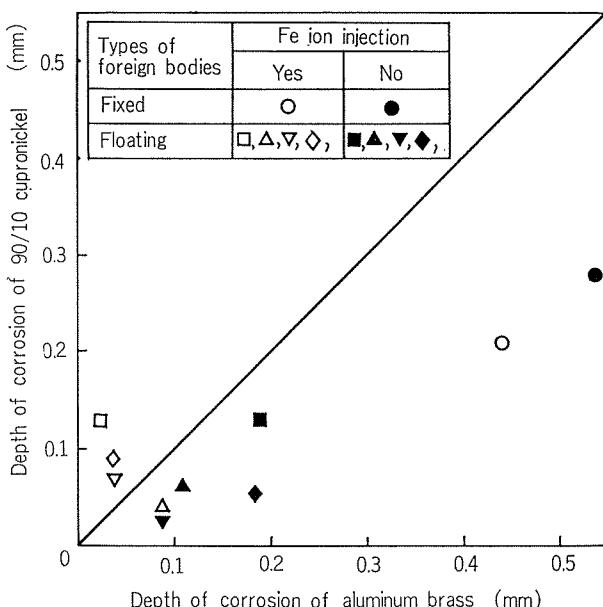


Fig. 7 Comparison of depth of impingement attack by foreign bodies for aluminum brass with that of 90/10 cupronickel.

Fe ion injection : 1 ppm × 1 h/d
Test duration : 92 days

tual screen device and/or further system such as a mussel filter.

Inlet attack:

Data in Fig. 6 show that the depth of corrosion at the inlet portion of aluminum brass tube is several times as many as that of 90/10 cupronickel. Cathodic protection systems together with the injection of ferrous ion are effective to prevent inlet attack.

3.2.3. Corrosion by polluted sea water

Both aluminum brass and cupronickel have, in most cases, been severely corroded by pitting or local corrosion in polluted sea water containing hydrogen sulfide. Comparative data shown in Fig. 8 indicate that corrosion resistance of aluminum brass is slightly superior to that of 70/30 cupronickel. While, OSW

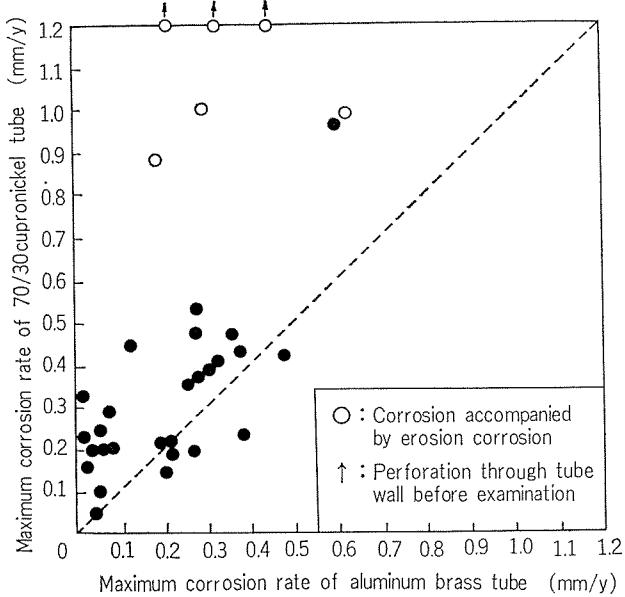


Fig. 8 Comparison of corrosion rate of aluminum brass tubes with that of 70/30 cupronickel tubes, used in polluted sea water containing hydrogen sulfide, in service.

survey²⁴⁾ reports that the failure rate of aluminum brass by polluted sea water was ten and three times as many as those of 90/10 cupronickel and 70/30 cupronickel, respectively. Referring to our experiences in Japan, it is assumed that this survey includes the failures not only by sea water containing hydrogen sulfide but also by sea water containing manganese or suspended abrasive particles.

Our service experiences¹⁹⁾ have made clear that AP Bronze (Cu-6~10%Sn-1%Al-0.1%Si) developed by Sumitomo Light Metal Ind. has good performance in polluted sea water containing sulfide.

3.3. Sensitivity to stress corrosion cracking

Service experiences demonstrate that failure by stress corrosion cracking (SCC) has never occurred

by brine and by raw sea water. While, it is reported that SCC by high temperature water and/or steam has been experienced to occur intergranularly on aluminum brass tubes used in the condenser of desalination plant^{1), 25)} and on cupronickel tubes used in the feed water heater.²⁶⁾ Fig. 9 shows the effect of the steam temperature and the applied tensile stress on SCC.^{27), 28)} These data show that both 90/10 cupronickel and aluminum brass have sensitivity to SCC

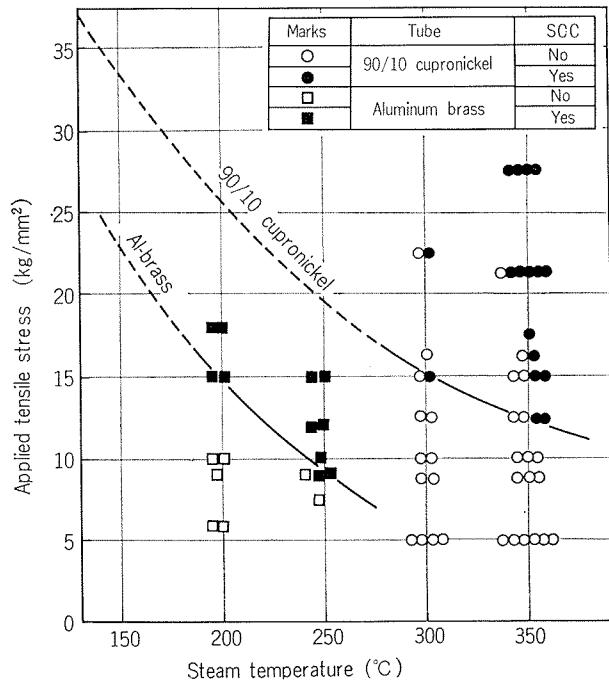


Fig. 9 Effect of applied tensile stress and steam temperature on stress corrosion cracking of aluminum brass, as compared with 90/10 cupronickel.

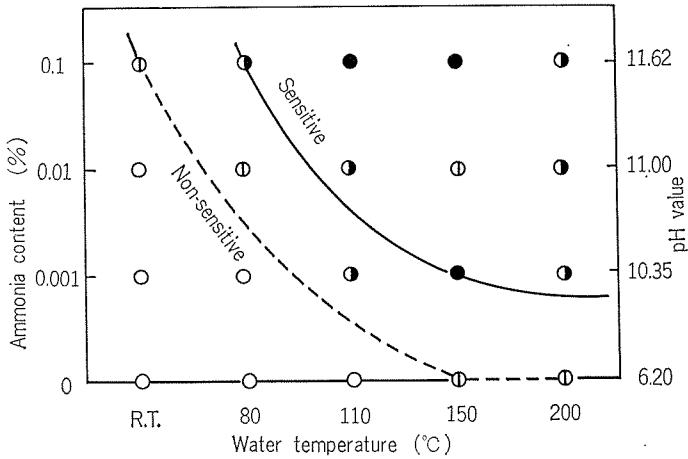


Fig. 10 Effect of an ammonia content on stress corrosion cracking of aluminum brass tube in water at elevated temperature.

Hoop stress : 25.0 kg/mm², Test duration : 300 h.

Marks	○	◐	◑	●
Depth of SCC (μ)	<20	20~50	50~200	>200

in steam at high temperature and their threshold stresses decrease with increasing in temperature.

Fig. 10 shows the effect of a small amount of ammonia on SCC of aluminum brass in water at elevated temperature. These data show that intergranular SCC on aluminum brass is likely to be accelerated by an ammonia. While, SCC on 90/10 cupronickel tested in same condition was not accelerated by an ammonia. It is considered from these data that SCC will rarely occur in service on aluminum brass, much less on 90/10 cupronickel, because of

its high level of threshold stress to cracking, if proper venting system will be applied, even in case using polluted sea water containing a trace of ammonia.

4. Comparison of 3,000 series with 5,000 series

4.1. General corrosion and pitting corrosion

Test conditions and corrosion data are summarized in Table 5 and Figs. 11, 12, respectively. Not only ratio of maximum depth of pit but also ratio of corrosion rate are widely scattered. Moreover, comparative evaluation of these two series is very different according to investigators, as follows.

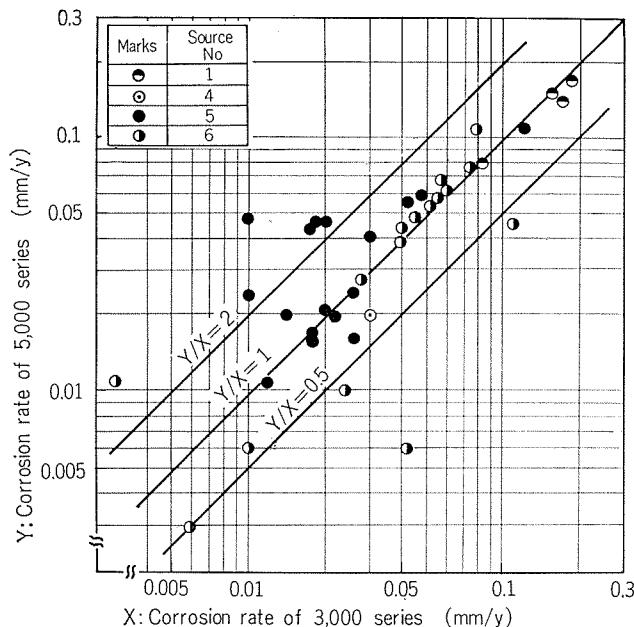


Fig. 11 Comparison of corrosion rate of 3,000 series with that of 5,000 series in desalting environments, based on the data obtained from 4 sources shown in Table 5.

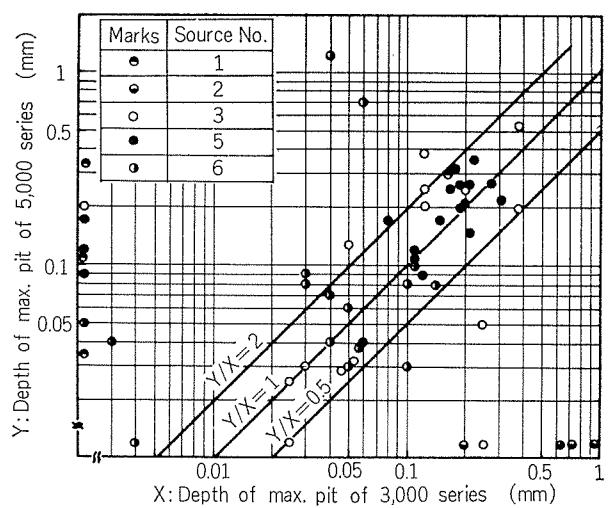


Fig. 12 Comparison of max. pit depth of 3,000 series with that of 5,000 series in desalting environments, based on the data obtained from 5 sources shown in Table 5.

Table 5 Conditions of corrosion tests on 3,000 series and 5,000 series of aluminum alloys, tested simultaneously in deaerated brine and raw sea water.

No.	Source (Reference No.)	Specimen	Temp. (°C)	D O (ppb)	Vel. (m/s)	pH	Duration (d)	No. of data
1	Dow-OSW-1970 (29)	coupon	82~107	<5~150	1.65	7.3	20~30	4
2	USA Aluminum Association-1973 (30)	tube	43~116	26	1.5	6.8	180~1140	17
3	Reynolds-OSW-1970 (31)	tube	34~121	10~100	1.5~1.8	6.5~4.4	120~630	15
4	Inland Steel-1971 (32)	—	121	de aerated	—	7.5	14	1
5	MITI of Japanese Government -Japan Light Metal Ass.-1975 (33)	tube	41~114	12~20	1.5	6.6~7.1	40~208	13
		tube	20~45	Sat.	1.0	8.2	40~208	6
6	MITI of Japanese Government -1976 (34)	coupon	70~120	<10~120	1.5~3.0	7.9	42	11
		tube	60~106.5	<50	1.8	7	84	5

- 5,000 series (5050, 5052, 5454, etc) are superior:

ALCOA (1967)³⁵⁾

Reynolds-OSW (1970)³¹⁾

USSR (1970)³⁶⁾

Inland Steel (1971)³²⁾

National Bureau of Standard USA (1971)³⁷⁾

Israel Engineering (1973)³⁸⁾

- 3,000 series (3003, 3004, 3105, etc) are superior:

Dow-OSW (1970, 1973)^{29), 39)}

Atomic Energy Research UK (1970)⁴⁰⁾

MITI of Japanese Government (1976)³⁴⁾

- Both series are excellent

USA Aluminum Association (1973, 1975)^{31), 41), 42)}

Aluminum Pechiney (1973)⁴³⁾

MITI of Japanese Government-Japan Light Metal Association (1975)³³⁾

Many causes or factors related to the occurrence of pitting in desalting environments have been also pointed out and discussed by several investigators as follows.

- deposit or presence of heavy metals (copper and/or iron)^{30), 35), 44), 45)}
- settling out of silts due to low velocity of brine^{29), 30)} (for example, less than 5 fps)
- deposit of steel corrosion product on outside tube surface³¹⁾
- unfavorable conditioning of tube surfaces as manufactured³¹⁾
- formation of anhydride due to high brine temperature^{30), 40)}
- low pH value (for example, less than 5.5)^{36), 40), 41), 45)}
- brine temperature (for example, 40 to 60°C)³³⁾
- segregation or precipitation of alloy elements to grain boundaries due to welding^{33), 34)}
- crevice beneath the packing at the flange

Therefore, it is considered to be difficult to construct a reliable aluminum MSF plant, until environmental factors affecting the occurrence of pitting will be made clear and preventing method for pitting corrosion will be established.

4.2. Galvanic corrosion

Fig. 13 shows a corrosion potential of some aluminum alloys in deaerated flowing sea water at 103°C measured in a stainless steel autoclave with rotating equipment. Corrosion potential shifts rapidly from positive to negative direction with increasing temperature and then again shifts to positive with immersion time at elevated temperature. Potential difference among alloys is found to be extremely large during several hours after start up and become relatively small after about 80 hours. The stabilized potential of -0.9 V (vs SCE) for each alloy seems to be due to the formation of bömite film. These results mean that galvanic corrosion between aluminum alloys will limitedly occur after initial period of immersion and that pitting corrosion is likely to occur at the places where bömite film will be removed for some causes.

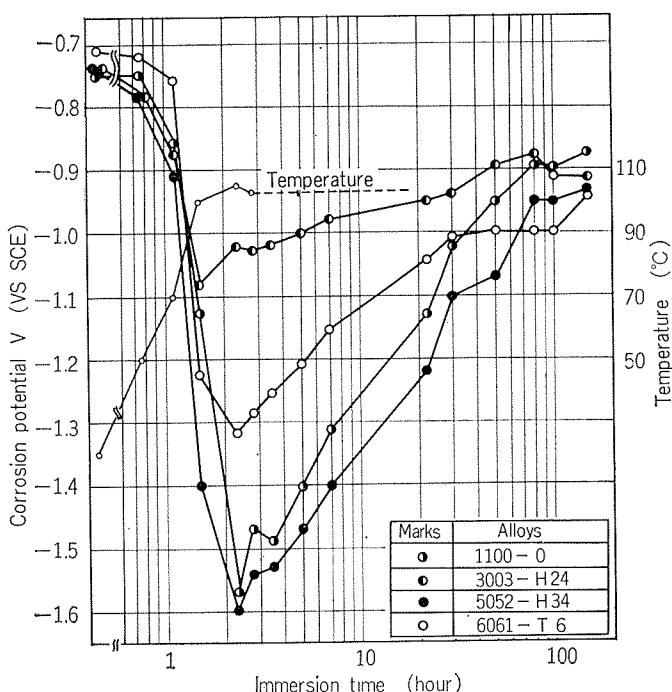


Fig. 13 Changes of corrosion potential in deaerated sea water at 103°C with immersion time.

Fig. 14 shows a change of galvanic current with time between 6061 (anode) and 3003 (cathode) in deaerated sea water at 103°C.

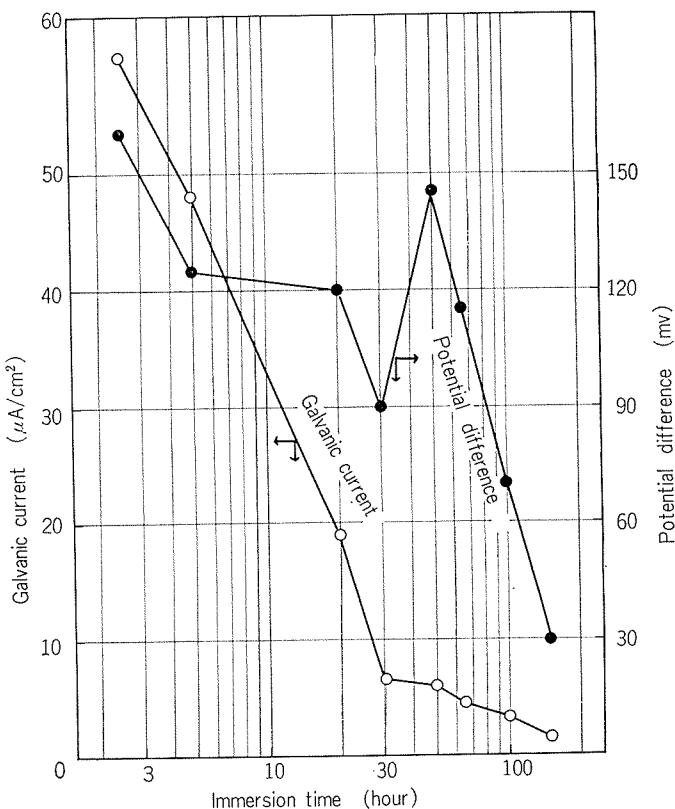


Fig. 14 Changes of galvanic current and potential difference between 6061 (anode) and 3003 (cathode) in deaerated sea water at 103°C.
Ratio of area : 1/1 (10cm²)

Fig. 15 shows a relation between galvanic current and potential difference for some combinations of alloys, measured after 20 hour immersion.

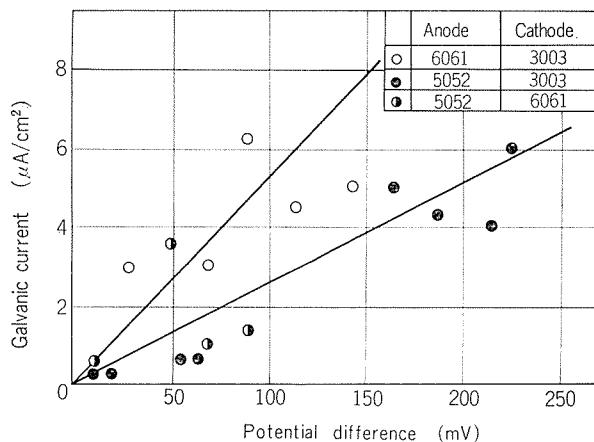


Fig. 15 Galvanic current vs potential difference.

Galvanic current is found to be very small any combination of alloys, in spite of relatively large potential difference.

Therefore, it is considered that galvanic corrosion between aluminum alloys will not become a matter of great concern in service.

5. Application of titanium tube

Application of welded titanium tube of extremely light gauge recently developed is expected to be promising due to its excellent corrosion resistance.

Test results by MITI of Japanese Government⁴⁶⁾ show that hydrogen absorption was observed on the titanium tubes installed in evaporator and brine heater of its test facilities. It also shows that hydrogen content was max. 870ppm after 8,800 hours and hydride was observed as the shape of needle along the grain boundaries and twin boundaries over the total tube thickness. While, those titanium tubes did not accompany the galvanic corrosion of naval brass tube plate nor crevice corrosion.

Potential change in deaerated sea water at 120°C was measured in an autoclave. Corrosion potential remarkably shifts from -0.2 to -0.72V (vs. SCE) with

time, as shown in **Fig. 16**. This result suggests that the oxide film formed on titanium tube is not necessarily stable in deaerated sea water at elevated temperature.

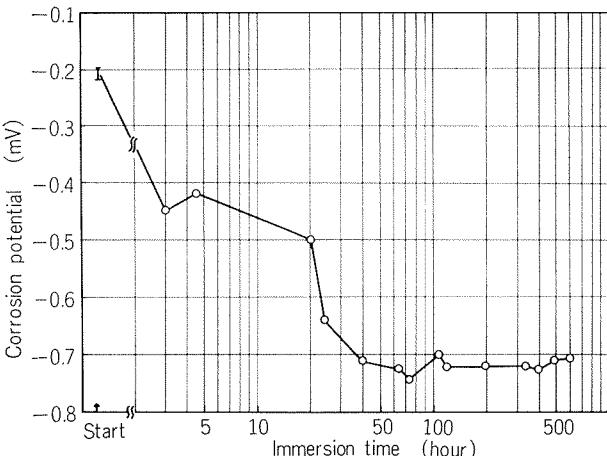


Fig. 16 Changes of corrosion potential of titanium in deaerated sea water at 120°C.

sarily stable in deaerated sea water at elevated temperature.

Table 6 shows the effect of potential cathodically polarized on hydrogen absorption. This data shows that hydride formation occurs below -0.75V (vs SCE).

It is considered that hydrogen absorption experienced in MITI test facilities is related to falling down of potential due to the instability of oxide film. Therefore, it is necessary to elucidate the factors affecting the corrosion potential of titanium in deaerated brine at high temperature, such as tube surface conditions, iron content in titanium, galvanic couple to steel, pH and dissolved oxygen of brine and so on.

6. Conclusions

Following conclusions can be drawn from this research.

1. It is considered that aluminum brass tubes can be used instead of 90/10 cupronickel even in brine heater section, if deaeration is normally made.
2. Stress corrosion cracking on aluminum brass in steam containing a trace of ammonia can be prevented by proper venting system.
3. Impingement attack is not apt to occur under the

Table 6 Hydrogen absorption of titanium under the condition of deaerated flowing sea water at 120°C.

Specimens	Duration (h)	Potential (V vs SCE)	Current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Content of hydrogen (ppm)	Hydride formation
As received	—	—	—	15~25	None
As immersion	624	-0.2~-0.72	—	21~25	None
-750mV impressed	1,500	-0.75	10~150	43	Yes
-1000mV impressed	720	-1.0	250~650	50	Yes

- condition of deaerated brine. Aluminum brass tube is more sensitive to impingement attack by raw sea water than 90/10 cupronickel. However, it can be avoided by dosage of ferrous ion, cathodic protection, effective screen device and so on.
4. Both aluminum brass and 90/10 cupronickel tubes have been suffered premature failure in polluted sea water containing hydrogen sulfide. Special copper alloys—for example, AP bronze (Cu-8%Sn-1%Al-0.1%Si)—and titanium tubes are recommended.
 5. Both aluminum alloys of 3,000 series and 5,000 series have not sufficient reliability due to susceptible nature to pitting corrosion. However, higher reliability will be obtained by preventing the deposits of heavy metals, silt and anhydride scale on the tubes.
 6. The potential data of aluminum alloys obtained in deaerated sea water at high temperature indicate that galvanic corrosion between aluminum alloys is rarely liable to occur.
 7. The potential of titanium in deaerated high temperature sea water is about -0.7 V (vs. SCE). Titanium has a sign of existance of hazard of absorbing hydrogen in desalting environments.

References

- 1) E. H. Newton, J. D. Birkett, and J. H. Ketteringham : *OSW Contract 14-30-2721*, March (1972).
- 2) *OSW R & D Progress Report*, No. 163, (1965).
- 3) A. Cohen and A. L. Whitted : Materials Protection and Performance, **10** (1971), No. 11, 34.
- 4) A. Cohen and P. F. George : Materials Protection and Performance, **13** (1974), No. 8, 26.
- 5) D. B. Anderson : Materials Protection and Performance, **10** (1971), No. 11, 26.
- 6) R. W. Ross Jr. and D. B. Anderson : Materials Performance, **14** (1975), No. 9, 15.
- 7) T. Nakamura, Y. Watanabe, S. Sato and T. Tateishi : Corrosion Engineering (*Boshoku-Gijutsu*), **25** (1976), 299.
- 8) K. Mori and T. Imatake : Thermal Power (*Karyoku Hatsuden*), **21** (1970), No. 1, 48.
- 9) Private communication.
- 10) S. Yamada : Ishikawajimaharima Heavy Industries(IHI) Technical Reports, **13** (1973), No. 6, 704.
- 11) B. D. Oakes : Materials Performance, **15** (1976), No. 1, 44.
- 12) *INCO-Catalogue of Specimens* (Catalogue No. 4-1), *Kure Beach-Harbor Island Museum* (1957), March.
- 13) S. Sato : Sumitomo Light Metal Technical Report, **3** (1962), No. 3, 276.
- 14) T. Otsu, S. Sato, Y. Fukuda and T. Watanabe : *ibid.*, **6** (1965), No. 4, 237.
- 15) S. Sato : *ibid.*, **9** (1968), No. 2, 76.
- 16) A. Kawabe, Y. Ikushima, S. Ijima, S. Sato, K. Nagata and S. Yamauchi : Thermal and Nuclear Power (*Karyoku-Genshiryoku Hatsuden*), **27** (1976), No. 6, 569.
- 17) Y. Hirai and M. Tanaka : IHI. Technical Report, **12** (1972), No. 3, 222.
- 18) S. Sato and M. Okawa : Thermal and Nuclear Power (*Karyoku-Genshiryoku Hatsuden*), **26** (1975), 671.
- 19) S. Sato : *Review on Coatings and Corrosion*, Freund Publishing House Ltd, Tel-Aviv, (1972), 150.
- 20) S. Sato and T. Nisetani : Journal of the Japan Petroleum Institute (*Sekiyu Gakkai Shi*), **17** (1974), No. 11, 961.
- 21) S. Sato, K. Nagata, and A. Ogiso : Sumitomo Light Metal Technical Report, **11** (1970), 187.
- 22) S. Sato and K. Sagisaka : *ibid.*, **11** (1970), 114.
- 23) *Sumitomo Condenser and Heat Exchanger Tubes*. Oct., (1975), 41.
- 24) E. N. Newton and J. B. Birkett : *OSW, R & D Progress Report No. 278*, (1967), Aug., 13.
- 25) A. J. Fiocco : *OSW Seventh Annual Report*, (1969), 241.
- 26) S. D. Reynolds Jr. and F. W. Pement : *Power*, **115** (1971), No. 4, 83.
- 27) S. Sato and K. Nagata : *Proceedings of the Fifth International Congress on Metallic Corrosion*, Tokyo, May (1972), NACE, Houston Texas, (1974), 480.
- 28) S. Sato and K. Nagata : *Sumitomo Light Metal Technical Report*, **15** (1974), No. 2, 72 ; *ibid.*, **15** (1974), No. 4, 269.
- 29) H. C. Behrens, O. Osborn, L. Rice, C. F. Schriber, B. P. Webb, A. L. Whitted, C. Wong, W. S. Gillam and H. C. Coley : *OSW R&D Progress Report No. 623*, Dec. (1970).
- 30) E. D. Verink and P. F. George : Materials Protection and Performance, **12** (1973), No. 2, 34.
- 31) D. A. Fauth and R. I. Lindberg : *OSW R & D Progress Report*, No. 583, Aug. (1970).
- 32) R. A. Legault and W. J. Bettin : Materials Protection and Performance, **10** (1971), No. 3, 9.
- 33) Japan Light Metal Association : *Aplication of aluminum to desalination plants*, June (1975).
- 34) Y. Watanabe, K. Nagata, T. Nakamura and Y. Onimura : Corrosion Engineering (*Boshoku-Gijutsu*), **25** (1976), 323.
- 35) E. T. Wanderer and M. W. Wei : Metals Engineering Quarterly, ASM, (1967), No. 8, 30.
- 36) E. V. Konstantinova, S. I. Spector, L. S. Semenova and B. I. Kursanova : *3rd International Symposium on Fresh Water from the Sea*, Athens, (1970), Vol. 1, 591.
- 37) A. C. Fraka and A. W. Ruff Jr. : Corrosion, **27** (1971), 151.
- 38) M. Pachter, A. Barak and J. Weinberg : *4th International Symposium on Fresh Water from the Sea*, Athens, (1973), Vol. 1, 439.
- 39) C. F. Schriber, B. D. Oakes, A. L. Whitted and F. H. Coley : Materials Protection and Performance, **12** (1973), No. 8, 28.
- 40) J. N. Wanklyn, N. J. M. Wilkins, D. R. V. Silester, C. E. Austing and P. F. Lawrence : Desalination, **9** (1971), 245.
- 41) E. D. Verink : Materials Protection and Performance, **12** (1973), No. 2, 34.
- 42) R. A. Bonewitz and E. D. Verink : Materials Performance, **14** (1975), No. 8, 16.
- 43) C. Vargel and M. Mirable : *4th International Symposium on Fresh Water from the Sea*, Athens, (1973), Vol. 2, 295.
- 44) R. J. Gainey : Corrosion, **17** (1961), 98.
- 45) H. R. Herrigal : Materials Performance, **15** (1976), No. 3, 43.
- 46) S. Sato, K. Nagata, Y. Watanabe, T. Nakamura and T. Hamada : *ibid.*, **25** (1976), 311.

アルミニウム合金構造物における桁材スロット部の疲れ挙動

竹 島 義 雄
伊 藤 正 夫

住友軽金属工業株式会社

アルミニウム合金構造物における桁材スロット部の疲れ挙動

竹島義雄* 伊藤正夫**

Fatigue Behavior around Slot Opening in Girder of Aluminum Alloy Structure

by Yoshio Takeshima and Masao Ito

In hull structure subjected to fluctuating pressure, fatigue crack is sometimes detected around slot opening, where longitudinal crosses girder and they are connected with each other.

This paper deals with the fatigue test conducted to investigate the fatigue behavior around slot opening in girder of aluminum alloy structure. The test was carried out with models having different types of slot opening. Each model was a full scale part of the independent prismatic tank for LNG carrier and was made of aluminum alloy plate 5083-O and extrusion 5083-F, the latter was used as longitudinal.

As the results of the test, the actual behavior of crack initiation and propagation around each type of slot opening was observed and the relationship between the type of slot opening and fatigue life was clarified.

1. 緒 言

桁材と縦通材とが互いに直交して格子構造を形成し、これによって外板を支える構造は、船殻構造のもっとも一般的な形態であるばかりでなく、近年ではLNG船の独立方形タンクにも採用されている。船殻構造としての実績は非常に豊富であるが、き裂損傷は現在でも皆無ではなく、その多くはスロット部、すなわち縦通材が桁材を貫通し、かつそれらが固着される部分に発生する疲れき裂である。同部近傍は溶接変形、残留応力、工作誤差等の存在によって複雑な応力状態にあると考えられ、正確な理論解析がむつかしい。したがって、スロット部の強度を実験的に把握することは意義深いといえる。

アルミニウム合金でこの種の構造物を製作する場合にも事情はまったく同じである。特に、施工上の有利さが加わることから縦通材として押出形材を用いるとすれば、それに伴ってスロット形状も従来までと異なったものとなるため、実物構造の強度を実験的に確認しておくことがなおさら必要となる。

本報は、縦通材として不等辺山形材を用いたアルミニウム合金製のスロット部模型を3種類のスロット形状で製作し、これらを用いてスロット部の疲れ挙動をその形状との関係で調べた結果である。

2. 供試体およびその工作法

2.1 供試体構造

供試体の形状とその概略寸法をFig. 1に示す。スロット部の構造詳細はFig. 2に示す3種類で、それをA型、B型、C型と呼ぶことにする。いずれも縦通材として押出不等辺山形材を用いており、A型は縦通材フランジと桁材ウェブとの埋込型、B型は片側カラー付型、C型はスロットのない押込型である。船殻構造におけるスロット形状はB型と類似なカラー付型が一般的であるが、ここでは調査の主眼をA型におき、供試体の製作個数をA型6体、B型とC型各1体とした。用いた素材は板厚12.7~30mmのアルミニウム合金板 A5083P-O および同押出不等辺山形材 A5083S-F である。これらの化学成分をTable 1に、機械的性質をTable 2に示す。

なお、本供試体は125,000m³型LNG船の独立方形タンク構造の一部を模した実寸模型である。

2.2 工 作 法

供試体はいずれも全溶接構造であり、素材の切断および溶接にはすべて実際上の方法を採用した。すなわち、素材の切断はプラズマによって行ない、溶接は組立の過程において水平すみ肉継手となるところを全自動ミグで、同じく立向すみ肉継手となるところを半自動ミグで、すみ肉継手の端部まわし部をティグでそれぞれ行なった。全自動ミグを用いた主な箇所は、桁材のウェブとフランジとのすみ肉、

*技術研究所

**開発部

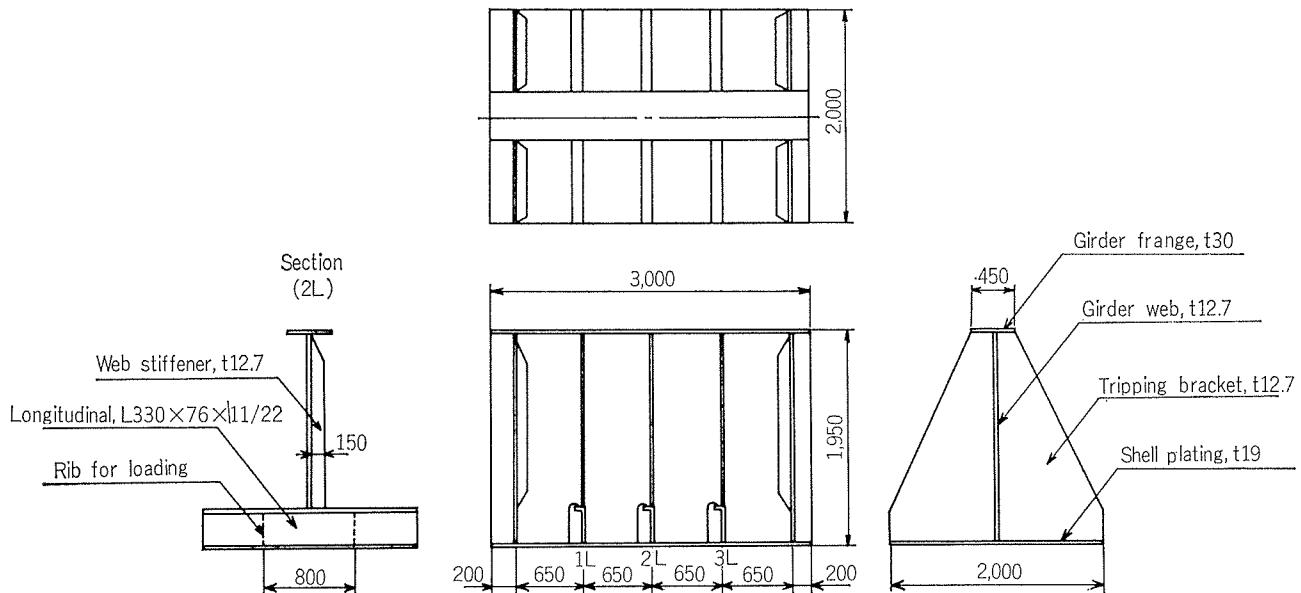


Fig. 1 Form and dimensions of test model.

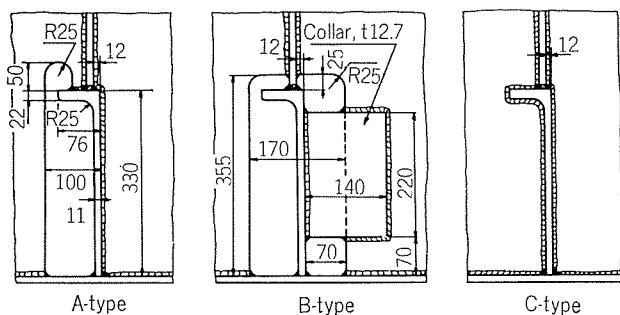


Fig. 2 Details of slot opening.

桁材ウェブと桁付防撓材とのすみ肉、桁材ウェブと倒れ止めブラケットとのすみ肉および外板と縦通材とのすみ肉である。

各溶接法による溶接条件を Table 3 に示す。溶加材は直径 1.6mm の A5183WY あるいは直径 3.2mm の A5183BY であり、これらの化学成分は前掲の Table 1 に併せて示した。すみ肉の脚長は 9 mm を目標としたが、全供試体について実測した結果、溶接線のはとんどの部分で 7 ~ 11 mm の範囲にあり、のど厚は同じく 5 ~ 8 mm の範囲にあった。組立完了後、溶接線の全長にわたって目視検査と浸透探傷検査を行ない、表面欠陥と過度のアンダーカットの検出された部分は補修を行なった。

Table 1 Chemical compositions of used materials.

Material	Thickness or diameter (mm)	Chemical compositions (%)							
		Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Al
Plate	t12.7	0.02	0.08	0.20	0.64	4.7	0.01	0.13	0.01
	t19	0.02	0.08	0.20	0.64	4.7	0.01	0.13	0.01
	t30	0.02	0.14	0.22	0.67	4.7	0.01	0.10	0.02
Extrusion	(L330×76×11/22)	0.03	0.14	0.20	0.60	4.5	0.02	0.17	<0.01
Filler metal	φ 1.6	Tr.	0.06	0.09	0.72	4.9	Tr.	0.10	0.09
	φ 3.2	0.01	0.06	0.07	0.76	5.1	Tr.	0.10	0.02

Table 2 Mechanical properties of base metal.

Material	Thickness (mm)	Yield strength, 0.2% offset (kg/mm ²)	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)
Plate	12.7	16	32	26
	19	18	32	27
	30	17	32	20
Extrusion (L330×76×11/22)	19	34	16	

Table 3 Welding conditions.

Welding procedure	Filler metal diameter (mm)	Welding current (A)	Arc voltage (V)	Welding speed (cm/min)
Full-automatic MIG	1.6	280	29	40
Semi-automatic MIG	1.6	240	27	—
TIG	3.2	—	—	—

3. 試験方法

試験は Fig. 3 に示すように供試体を倒れ止めブラケット下端の位置で支持し、中央の縦通材上で桁材からそれぞれ 400 mm 離れた位置に繰返し荷重を加える。載荷には容量 50ton あるいは 10ton の油圧ジャッキと脈動発生装置（いずれも株式会社東京衡機製造所製）を用いた。荷重繰返し速度は 500 cpm である。最小最大荷重比は 0.1 としたが、A 型供試体のうちの 1 体のみは荷重比 0.33 として、疲れ挙動におよぼす荷重比の影響をみた。試験状況を Fig. 4 に示す。

計測項目はき裂発生の位置とそれに至るまでの荷重繰返し数およびその後のき裂進展である。き裂発生の確認は浸

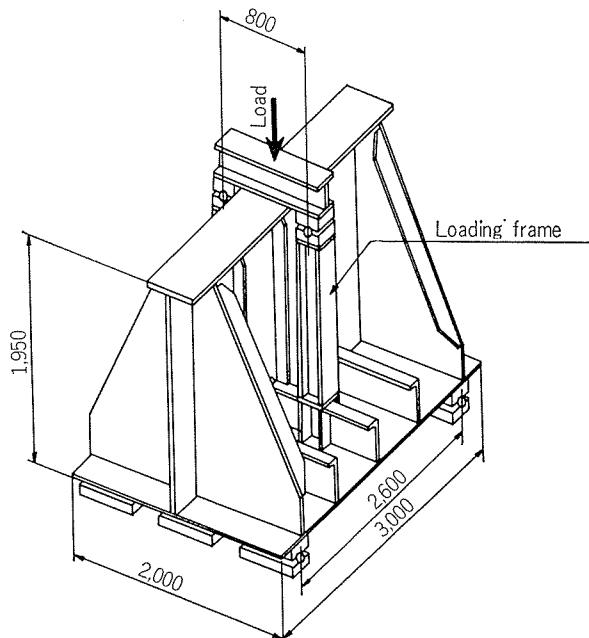


Fig. 3 Method of supporting and loading.

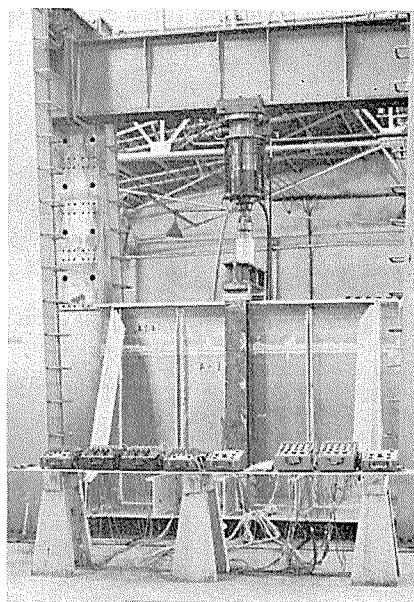


Fig. 4 Appearance of testing.

透検査で行なった。き裂長さは最小目盛 1 mm のスケールで直線距離を測定し、その表示はいかなるき裂についても板の表裏両面における長さの平均値で表わすこととした。したがって、板の片面のみに認められるき裂あるいは片面のすみ肉継手からそのまわし部へと進展するき裂の場合、表示されるき裂長さは実測長さの $\frac{1}{2}$ となる。

なお、疲れ試験に入る前に、スロット部各点にひずみゲージを貼付して静荷重を加え、あらかじめスロット部のひずみ分布を測定した。

4. 試験結果

4.1 P-N 線図

各供試体のき裂発生および部材破断までの荷重繰返し数を、荷重振幅を用いた P-N 線図として Fig. 5 に示す。こ

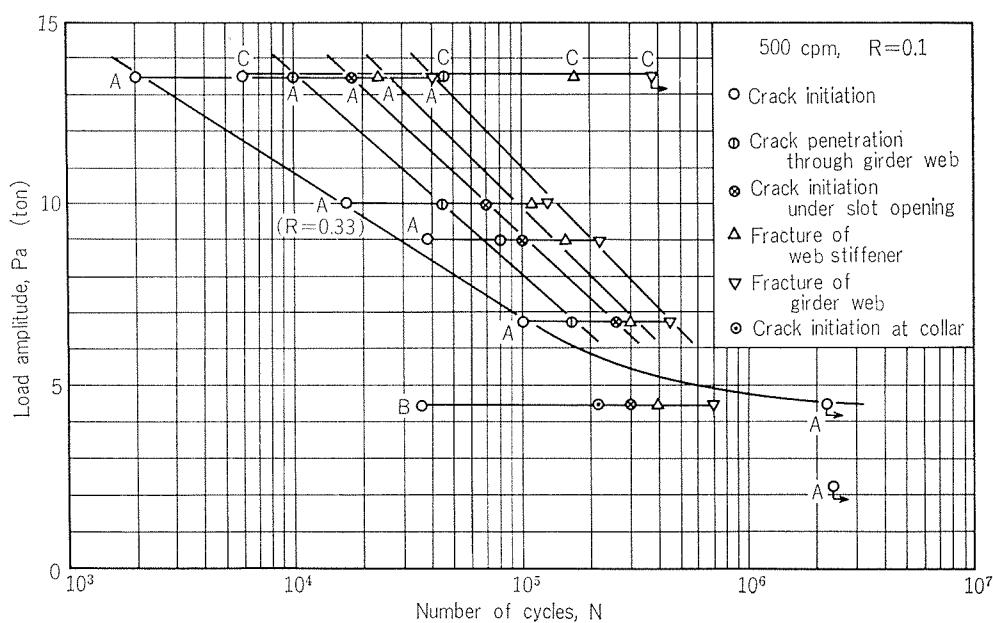


Fig. 5 P-N diagram.

のうち、A型供試体の荷重振幅10tonのデータのみが荷重比0.33(この場合30ton~10tonの繰返し)で、他は荷重比0.1で行なった試験の結果である。荷重振幅4.5tonおよび2.25tonで試験を行なったA型供試体では荷重繰返し数 2×10^6 回までき裂発生がみられず、この時点での試験を打ち切った。なお、図中の各記号については次節で詳述する。

Fig. 5よりスロット形状の違いによる寿命差が認められ、C型がもっとも長く、ついでA型、B型の順である。A型供試体では、各記号で示されるき裂発生および部材破断までの荷重繰返し数は、それぞれ荷重振幅に対して片対数目盛上ではほぼ直線的なP-N線として整理され、荷重振幅で表示した場合、荷重比0.1と0.33とでは疲れ寿命に対して明確な差が認められない。また、最初のき裂発生線を除けば、桁材ウェブ貫通線およびそれ以降の各P-N線はいずれもほぼ平行であり、それらの間での荷重繰返し数、すなわち桁材ウェブ貫通後の各き裂進展寿命を片対数目盛上で横軸にとったP-Np線図も、これらと同じ傾きをもつ直線として表わされることがうかがえる。

4.2 き裂発生位置とその後のき裂進展

き裂発生の位置とその後のき裂進展はスロット形状によって異なる。生じたき裂をFig. 6に示すようにスロット形状ごとに添字1~4で区別すると、各スロット形状のき裂進展はそれぞれつきのように説明される。

A型供試体の場合、き裂はまず縦通材フランジと桁材ウェブとを固着するすみ肉継手のうち桁付防撓材の無い側のど厚部に発生する。このき裂A₁は、その一端がスロット開孔部のすみ肉まわし部から桁付防撓材側へと進み、他端がすみ肉継手部からほぼ一直線上に桁材ウェブの非溶接部に進んでき裂A₂となる。これと並行して、A₁は桁材ウェブの厚さ方向にも進展し、これを貫通してき裂A₃となる(桁材ウェブ貫通)。A₃はスロットと反対の側が先行するが、やがて桁付防撓材を貫通して、スロット開孔部から進展してきたA₁と連結し、さらに縦通材フランジと桁付防撓材とのすみ肉継手のど厚部を進む。このころ、スロット下部の桁材ウェブと外板とのすみ肉継手まわし部にき

裂A₄が発生する(スロット下部き裂発生)。さらに載荷を繰返すと、A₃が進展して縦通材フランジと桁付防撓材とのすみ肉継手が破断し(桁付防撓材破断)、さらにA₂が進展して隣接するスロットに達する(桁材ウェブ破断)。試験はこの段階で終了とした。A型供試体のき裂発生から進展の各段階における状況をFig. 7に示す。

A型供試体は4体についてき裂発生から進展を追った。それぞれの荷重繰返し数とき裂長さとの関係をFig. 8~11に示す。A₁~A₄の長さの相互関係は供試体ごとに多少ばらついているが、定性的にはいずれも前述のように進展しており、荷重比0.1と0.33との違いによるき裂進展の相違は認められない。

B型供試体の場合、き裂は縦通材フランジと桁付防撓材

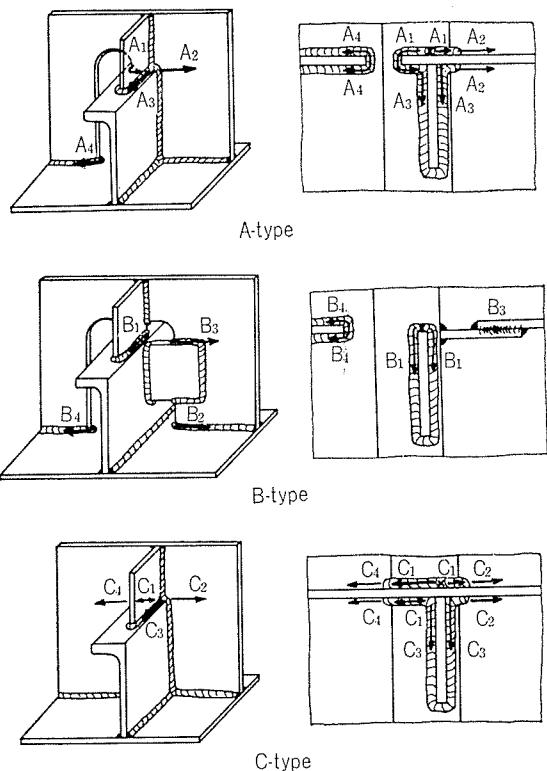


Fig. 6 Discrimination of cracks.

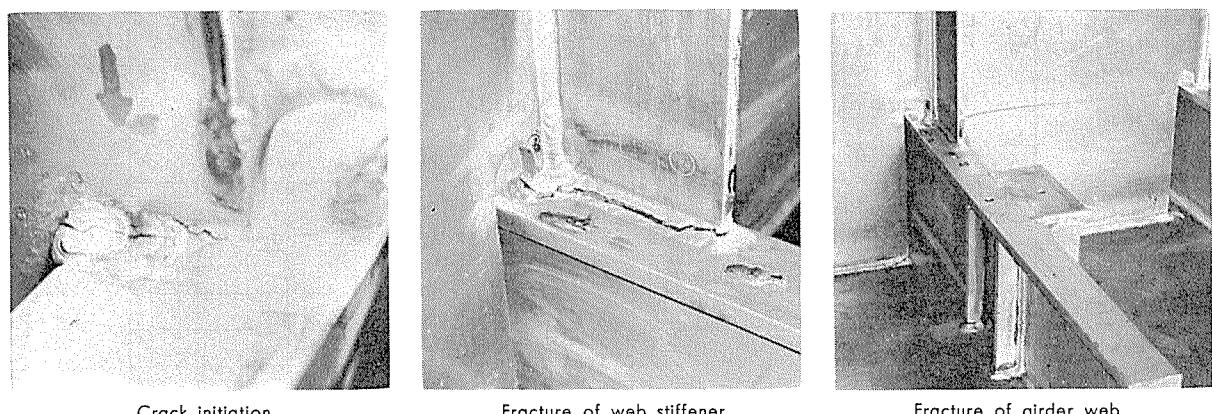


Fig. 7 Appearance of cracks in A-type model.

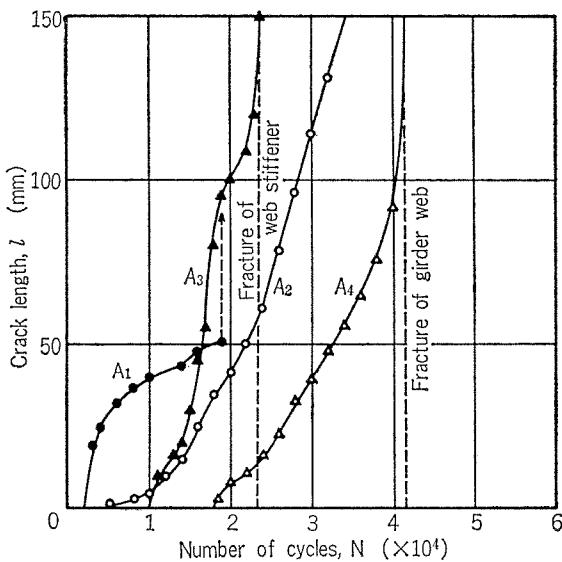


Fig. 8 Crack propagation in A-type model
($P=30\text{ ton} \sim 3\text{ ton}$).

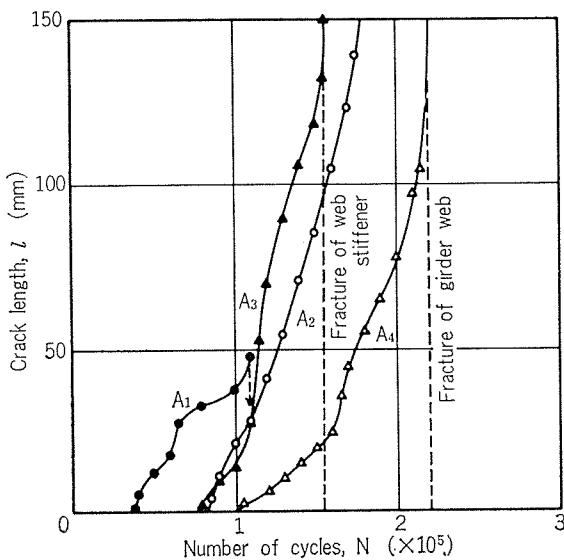


Fig. 9 Crack propagation in A-type model
($P=20\text{ ton} \sim 2\text{ ton}$).

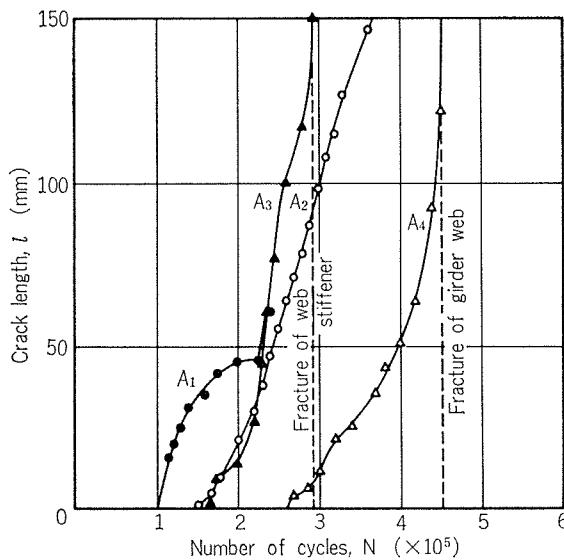


Fig. 10 Crack propagation in A-type model
($P=15\text{ton} \sim 1.5\text{ton}$).

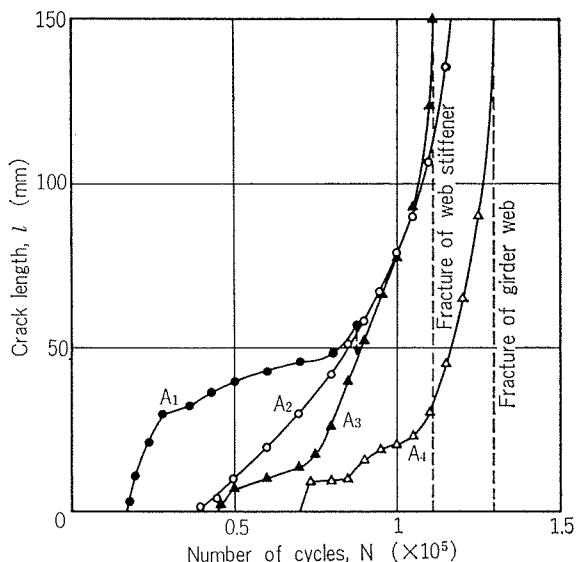


Fig. 11 Crack propagation in A-type model
($P=30\text{ton} \sim 10\text{ton}$).

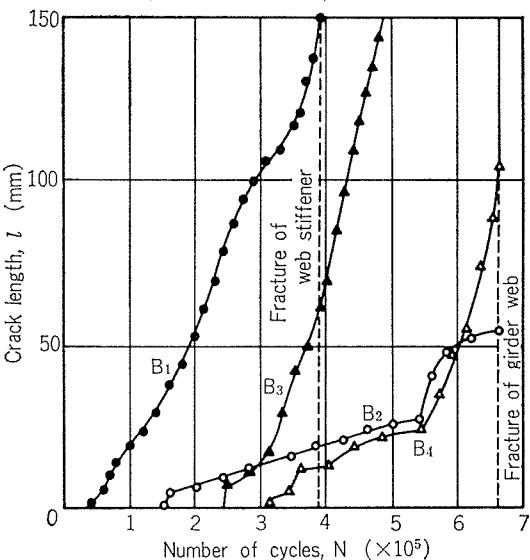


Fig. 12 Crack propagation in B-type model
($P=10\text{ton} \sim 1\text{ton}$).

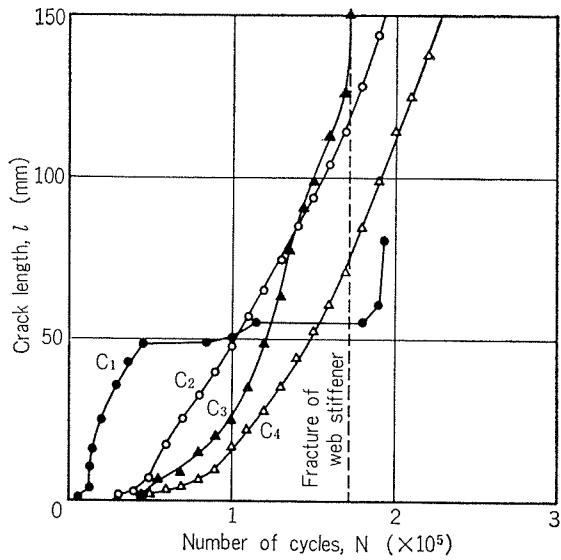


Fig. 13 Crack propagation in C-type model
($P=30\text{ton} \sim 3\text{ton}$).

とのすみ肉継手の桁材側 B₁, カラー下部のすみ肉継手 B₂, カラーのすみ肉継手 B₃ (カラーき裂発生), スロット下部のすみ肉継手 B₄ (スロット下部き裂発生) の順にいずれも端部まわし部に生じ, その後, B₁ の進展による桁付防撓材破断を経て, B₃ の進展による桁材ウェブ破断に至る。荷重振幅 4.5 ton のときの荷重繰返し数とき裂長さとの関係を Fig. 12 に示す。

C型供試体の場合のき裂発生の位置は, A型供試体と同じく, 縦通材フランジと桁材ウェブとのすみ肉継手のうち桁付防撓材の無い側のど厚部である。このき裂 C₁ は荷重の繰返しとともにき裂 C₂, C₃ および C₄ に進展し, その後, C₃ の進展による桁付防撓材破断, C₂ および C₄ の桁材ウェブ両側への進展と続く。荷重振幅 13.5ton のときの荷重繰返し数とき裂長さとの関係を Fig. 13 に示す。

5. 考 察

5.1 き裂発生部の応力と寿命の関係

静荷重試験によって測定されたひずみから, ヤング率 7000kg/mm², ポアソン比 0.33 として各スロット形状の応力分布を求めた。これによるといずれのスロット形状についても, 疲れ試験における最初のき裂発生位置近傍の応力分布形状は比較的滑らかであり, その値は別に行なった有限要素法による応力解析の結果とほぼ一致した。そこで, A型およびC型供試体についてはき裂発生位置を含む幅 50mm の領域における応力実測値の平均値を, B型供試体についてはき裂発生位置にもっとも近い測定点の応力実測値を, それぞれき裂発生部の応力とみなすことにする。30ton 載荷時のこれらの応力は, A型 10.8 kg/mm², B型 14.1 kg/mm², C型 6.8 kg/mm² である。

荷重と応力との関係が決まれば, 疲れ試験の結果は S-N 線図で表わすことができる。Fig. 5 に示した P-N 線図を,

き裂発生部の応力振幅を用いて S-N 線図にすると Fig. 14 となる。図中の各記号の意味は Fig. 5 と同じである。Fig. 14 には比較のため 5083 合金すみ肉横継手の片振疲れ強さ^{1)~3)} を併記した。桁付防撓材破断までおよび C 型を除く桁材ウェブ破断までの両寿命は, スロット形状が異なるにもかかわらず片対数目盛上で一直線上によくのり, かつ, これらはすみ肉横継手の疲れ強さの下限とほぼ一致している。Fig. 14 は A 型の 1 体を除いて荷重比 0.1 で行なった本試験結果とすみ肉横継手の完全片振疲れ強さとを応力振幅を用いて表示しているため, 前者の桁材ウェブ破断が後者の下限とよく一致しているが, 最大応力を用いて表示すれば, 桁付防撓材破断の方が近くなる。ただし, いずれの表示方法を用いても, 本試験におけるき裂発生寿命はすみ肉横継手の下限よりもかなり短い。

疲れを考慮して大形構造物を設計する場合, 小形試験片による疲れのデータをどのように利用するかは大きな問題であるが, 本結果より, Fail-Safe 構造とみなせる構造物については, 各部に生じる応力のうちで最大のものを基準とすることが, 単純ながら有力な手段の一つであると考えられる。

5.2 変動荷重による A型スロット部の被害度

前節で S-N 線図が得られているので, A型供試体については荷重頻度を仮定したうえで Miner の法則を用いることにより, 変動荷重を受けた場合の被害度を計算することが可能である。ここでは本供試体が LNG 船の独立方形タンク構造の一部を模したものであることを考慮して, 変動荷重としては波浪によるタンクの内圧変動を考え, 以下の前提条件のもとに(1)式および(2)式より A型スロット部の被害度 f を算定する。

- i) LNG 満載就航時の静圧荷重 P_F の繰返し数を 1000 回とする。

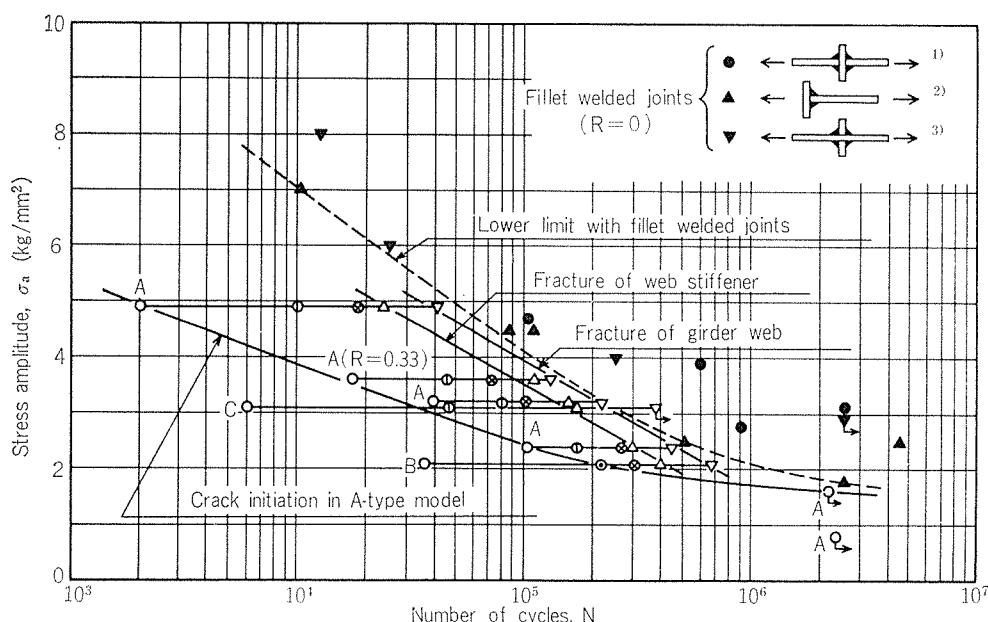


Fig. 14 S-N diagram of test models and fillet welded joints.

- ii) 内圧変動荷重としては P_F に付加される正圧のみを考える。
- iii) 内圧変動の頻度は総繰返し数 10^8 回の片対数直線分布であるとし、 10^{-8} 確率の変動荷重 P_0 を 8 等分する各変動荷重領域の中央値 P_i ($i = 1 \sim 8$) と、それぞれの繰返し数 n_i ($= 0.9 \times 10^i$) を用いる。
- iv) P_F と P_i の組合せから平均応力 σ_{mi} と応力振幅 σ_{ai} を求めるにはき裂発生部の応力を基準とし、これと等価な応力比 0.1 の応力振幅 σ_{ei} への換算には修正 Goodman 法則を用いる。
- v) 疲れ寿命としてはき裂発生寿命をとる。

すなわち、

$$f = \frac{1000}{N_F} + \sum_{i=1}^8 \frac{n_i}{N_i} = \frac{1000}{N_F} + 0.9 \sum_{i=1}^8 \frac{10^i}{N_i} \quad \dots (1)$$

ここに、 N_F : P_F に対するき裂発生寿命

N_i : σ_{ei} に対するき裂発生寿命

$$\sigma_{ei} = \frac{\sigma_B \cdot \sigma_{ai}}{\sigma_B - \sigma_{mi} + \frac{11}{9} \sigma_{ai}} \quad \dots (2)$$

ここに、 σ_B : 引張強さ（本供試体の場合 32 kg/mm^2 ）

その結果、Fig. 15 に示すように、満載時静圧荷重 P_F と最大荷重 $P_{Q=10^{-8}}$ ($= P_F + P_0$) をパラメータとして f が算定される。 $P_{Q=10^{-8}}/P_F$ が 2 以上では、 f はほとんど(1)式の第 2 項で決まるが、この比が 1 に近くなると(1)式第 1 項の寄与が大きくなり、 f は増大する。LNG 船の独立方形タンクの場合、 $P_{Q=10^{-8}}/P_F$ は約 2 ~ 3 であるため、本スロット形状では最大荷重が 35ton 以下であれば f は 1 以下、すなわちき裂が発生しないということになる。

なお、LNG タンクとしての疲れ強さを考えるについては、低温の影響を無視することができないが、5083合金およびその溶接継手の場合、低温における疲れ強さは常温における値よりも向上するので⁴⁾⁻⁶⁾、後者を考慮しておけばよいとされている。

6. 結 言

アルミニウム合金構造物における桁材スロット部の疲れ挙動を調べるために、縦通材として押出形材を用いた A 型、B 型および C 型の 3 種類のスロット形状をもつ模型を LNG 船の独立方形タンク構造の一部を模して製作し、疲れ試験を行なった。得られた主な結果はつきのとおりである。

- (1) 疲れ寿命は C 型がもっとも長く、ついで A 型、B 型の順である。
- (2) A 型の疲れ寿命は荷重振幅に対して片対数直線上ではほぼ直線的な P-N 線図として整理され、荷重比 0.1 と 0.33 では疲れ挙動に大きな差はない。
- (3) き裂発生位置はスロット形状によって異なり、A 型と C 型では縦通材フランジと桁材ウェブとのすみ肉継手のうち桁付防撓材の無い側、B 型では縦通材フランジと桁付防撓材とのすみ肉継手の桁材側まわし部である。これらのき裂は荷重の繰返しとともに進展し、縦通材フランジと桁付

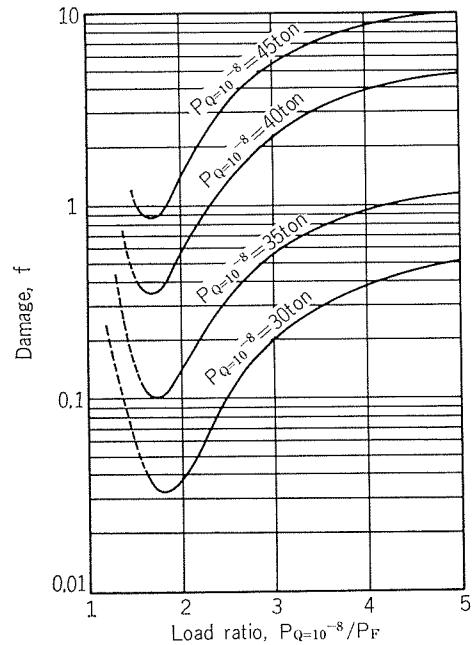


Fig. 15 Damage of A-type model caused by fluctuating load.

防撓材とのすみ肉継手破断を経て桁材ウェブ破断に至る。

(4) き裂発生部の応力を用いて表わした S-N 線図で、縦通材フランジと桁付防撓材とのすみ肉継手破断までおよび桁材ウェブ破断までの両寿命は、スロット形状とは無関係に片対数直線上に一致する。すみ肉横継手の疲れ強さの下限とほぼ一致した。

おわりに、本研究は日本造船研究協会第 8 基準研究部会第 1 分科会第 2 小委員会 (RR812 委員会) における共同研究の一部として行なったものであり、ご指導を賜わった大阪大学名誉教授 寺沢一雄 主査はじめ、有益なご討論をいただいた同委員会の委員各位に対し、深く感謝いたします。また、本研究を実施するにあたって、供試体の製作ならびに有限要素法による応力解析をご担当いただき、試験に際しても多大なご援助を賜わった住友重機械工業株式会社 中村春雄 氏、酒戸恒男 氏および 斎田 正 氏に対し、厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) K. W. Gunn and R. McLester: Brit. Weld. J., 9 (1962), 634.
- 2) N. L. Person: Weld. J., 50 (1971), 77-s.
- 3) 日本造船研究協会: LNG 運搬船の安全基準に関する調査研究報告書、その 1-2 (1974), 109.
- 4) R. J. Durham: Proceedings of the Symposium on the Use of Aluminium in the Transport and Handling of Liquefied Gases at Sub-Zero Temperatures, March (1960), 1.
- 5) F. W. DeMoney and G. C. Wolfer: Kaiser Aluminium Interim Project Report, No. MS PR 60-106 (1960), 1.
- 6) J. G. Kaufman and F. G. Nelson: Space Aeronautics, 7 (1962), 91.

電解除濁におけるアルミニウム電極材料について

西 尾 正 浩
田 部 善 一

住友軽金属工業株式会社

電解除濁におけるアルミニウム電極材料について

西 尾 正 浩* 田 部 善 一*

Aluminum Alloys for Electrode Material in Electrolytic Clarification

by Masahiro Nishio and Zen-ichi Tanabe

This work was undertaken to determine effective aluminum alloys for electrode of electrolysis for drainage. Also, there is a brief description about flocculation performance of electrolytic aluminum. Seven commercial alloys (1080, 1070, 1050, 5052, 5082, ZK41, ZK60) and Al-5%Zn, Al-1%Zn-0.1%Sn (the latter prepared from 99.5% and 99.99% aluminum,) and Al-2.3%Zn-0.02%In alloys were investigated. Electrolysis with aluminum electrodes was carried out in industrial water in Nagoya.

The electrolytic aluminum is a good flocculant as polyaluminum chloride. It is suggested that ZK41 and pure aluminum are effective for electrodes from the point of view of controlling the electrolytic voltage between anode and cathode, furthermore of increasing the amount of electrolytic aluminum dissolution. Electrode performance depends upon its purity in pure aluminum. The largest weight loss of electrodes is found in ZK41 anode and 1070 cathode. The beneficial effect doesn't appear in magnesium-bearing alloys or Al-Zn alloys containing tin and indium.

It is considered that not only anodic dissolution but alkaline etching on cathode is very important factor in selecting aluminum alloys for electrodes.

1. 緒 言

金属アルミニウムを電解して生成せるアルミニウムイオンは衆知の各種凝集剤からも類推されるがごとくすぐれた凝集剤¹⁾であり、一部で使用されている。電解アルミニウムによる除濁の考えは日本においてもそれ程新しくなく、岡本ら²⁾や佐藤³⁾の報告にもみられるごとく除濁および軟化を目的として研究された。それは操作の簡易性と除濁能力の優越性が他の追随を許さぬものとして注目されたが、最大の問題は電解によって電極に付着するスケールであった。そこで、補助板のそう入による電解性能の向上⁴⁾を始め、スケール除去に対して使用後電極板を加熱して再生する方法⁵⁾や通電方式を一定時間変える方法⁶⁾等が考えられたが充分な成果をあげるに至っていない。

このスケール問題と関連する電気化学的溶解についての考察、たとえば流電陽極式陰極防食法においては、アルミニウムの合金化⁷⁾⁻¹¹⁾によってその電気化学的性能および効率の向上を計っている。そこで電解除濁においても電解電流に対する陽極消耗量いわゆる電流効率や電極の溶解形態、極間電圧などはアルミニウム合金によって大きく異なるの

で、電極材料の選択によってスケール付着を防止し、かつ処理能力の向上を目指し電解アルミニウムの特徴を生かすことができると考えられる。しかしながら、このような観点からの報告はほとんどなく、近年電解除濁の実績が増加しつつあるにもかかわらず、電解アルミニウムに関する研究は広く使用されている硫酸アルミニウムやポリ塩化アルミニウムなど無機凝集剤 (Table 1) の研究¹²⁾⁻¹⁶⁾に比べて非常に少ない。¹⁷⁾⁻²⁰⁾

Table 1. Inorganic flocculant¹⁾

Classification	Flocculant
Inorganic salt	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , NaAlO_2 , FeCl_3 , ZnCl_2 , TiCl_4 ,
Acid	H_2SO_4 , HCl , $\text{CO}_2(\text{gas})$,
Alkaline	Na_2CO_3 , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
Metalic electrolytic product	Electrolytic Al(OH)_3 , Electrolytic Fe(OH)_3 ,
Solid powder	Kaolinite, Bentonite, Fly-ash, Carbon-black, Japanese acid clay,
Others	Active silicate

本報告は電解アルミニウムの除濁効果を確認するとともに電解除濁用極板として適当なアルミニウム合金を検討する目的でおこなったものである。

*技術研究所

2. 電解除濁過程と電解アルミニウム

電解除濁は一般に Fig. 1 に示すような過程を有する。処理水を電解に供するため調整する添加混和過程、ついで電解処理をおこない一次フロックを形成する過程、そしてフロックを熟成せしめ凝集・分離をする過程から構成さ

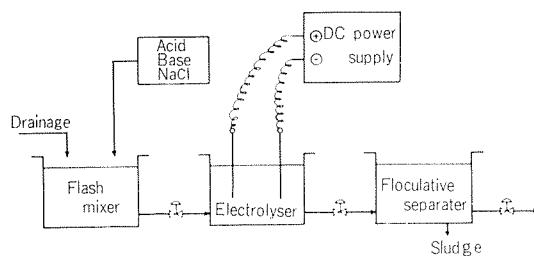


Fig. 1 Schematic process of electrolytic clarification with aluminum electrodes.

れている。添加混和過程においては最適電解条件に処理水を調整するために、酸・アルカリあるいは塩化ナトリウムなどの添加が主におこなわれる。電解処理液の pH は懸濁しているコロイド的粒子の質や濃度、共存イオン、電解アルミニウム量によっても異なるが、除濁能力に最も大きい影響を与えるものである。アルミニウムは両性金属である故、酸性領域ではアルミニウムイオン、アルカリ性領域ではアルミニン酸イオンとして溶解するので溶解度の最も低い中性附近 (pH 5.5~7) が最適pHと言える。Fig. 2 に水溶

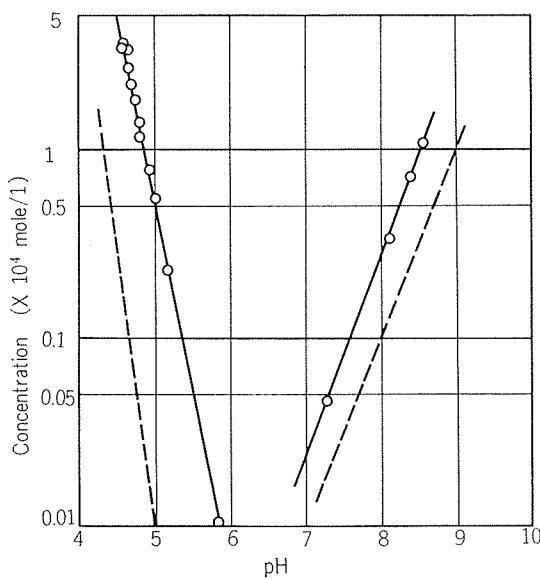


Fig. 2 Solubility of aluminum hydroxide.
Straight line: from data²³
Dotted line: calculated from data²¹

液中におけるアルミニウムの溶解度積²¹⁾ ($K_{sp} = 1.1 \times 10^{-33}$) と錯イオン形成平衡定数²¹⁾ ($K = 10^{-3}$) とから算出したアルミニウムイオンの濃度と pH との関係を示したが、合わせて後藤の分析結果²²⁾も記した。

電解処理過程において金属アルミニウムは $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ となって処理水中に溶出するが、処理水中では OH 基を配位子とした多核アルミニウム錯体として多く存在しているらしい。電解アルミニウムは一般に負に帯電している除去すべき懸濁粒子に対して良好な凝集性能を示すことから正電荷をもつ多核アルミニウム錯体であると予想されるが、 $[Al_6(OH)^{14}]^{4+}$, $[Al_6(OH)^{15}]^{3+}$, $[Al_8(OH)^{4+}]^{23)}$ などの説があり確定していない。

凝集・分離過程では懸濁しているコロイド的粒子に電解アルミニウムが作用し、その電位とブラウン運動による粒子間の反発力を弱めファンデアワールス (van der Waals) 力による結合を生ぜしめ大粒のフロックとして分離がおこなわれる。

3. 除濁性能と電極板適性

3.1 試 料

種々の除濁性能試験には 0.1% NaCl 水溶液に 99.99% アルミニウムを電気的に溶解し、電解アルミニウムの含有量がクロロホルム—オキシン抽出法による定量で 193ppm と測定された原液を隨時希釀して用いた。同時に使用した硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, ポリ塩化アルミニウム (10% as Al_2O_3) はアルミニウムとして 100 ppm の濃度になるよう蒸留水に溶解し試験原液とした。さらに残留濁度の測定にはカオリソ濃度が 100ppm になるように名古屋市水に添加した溶液を用いた。一方、電極板適正試験には実用合金として純アルミニウムの 1050, 1070, 1080, $Al-Mg$ 系の 5052, 5082, $Al-Zn-Mg$ 系の ZK41, ZK60 の 7 種類と試作電極材として $Al-Zn$ 系 2 種, $Al-Zn-Sn$ 系 2 種, $Al-Zn-In$ 系 1 種の合計 12 種のアルミニウム合金を用いた。これら合金の化学組成を表 2 に示す。

Table 2. Composition of alloys tested except commercial alloys.

Alloys	Cu	Si	Fe	Zn	In	Sn
A	0.002	0.002	0.002	4.95	—	—
B	0.005	0.002	0.002	0.98	—	0.11
C	0.01	0.04	0.08	4.95	—	—
D	0.01	0.03	0.07	0.98	—	0.10
E	0.01	0.04	0.06	2.30	0.02	—

3.2 実験方法

3.2.1 電解アルミニウムの存在状態

アルミニウム濃度を 100ppm に調整した電解アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硫酸アルミニウムの 3 溶液各々 50ml に 0.1N-NaOH を適量添加しそれらの中和曲線を測定した。

3.2.2 ジャーテスト

凝集剤を添加した試験液 100 ml をスターラーで急速かくはん 5 分間、緩速かくはん 10 分間おこなった後、10 分間静置してその上澄液の濁度を 50mm セル、波長 660μm にお

ける吸光度にて測定した。

3.2.3 電解における極間電圧と陽極消耗量の測定

塩化ビニール製の槽 ($200\text{L} \times 200\text{W} \times 150\text{D}$, 5ℓ) 内で電極間距離を 8 cm に陽極陰極を保持して、名古屋市工業用水を電極処理水として通水し定電流発生装置により電流密度 $150\text{mA}/\text{dm}^2$ となるよう電流を流した。電解にあたり陽極陰極間の電圧はレコーダーにて記録した。一定時間電解後の電極表面における溶解状況を観察するとともに、85%リン酸 50ml, クロム酸 30g を 1ℓ に希釈した液による洗浄後の電極重量の減少を測定し陽極消耗量を調べた。

4. 実験結果および考察

4.1 電解アルミニウムによる除濁効果

電解アルミニウムの除濁効果を他の一般的凝集剤（硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム—以下 PAC と略す）と比較した結果を Fig. 3 に示した。名古屋市水をカオリ

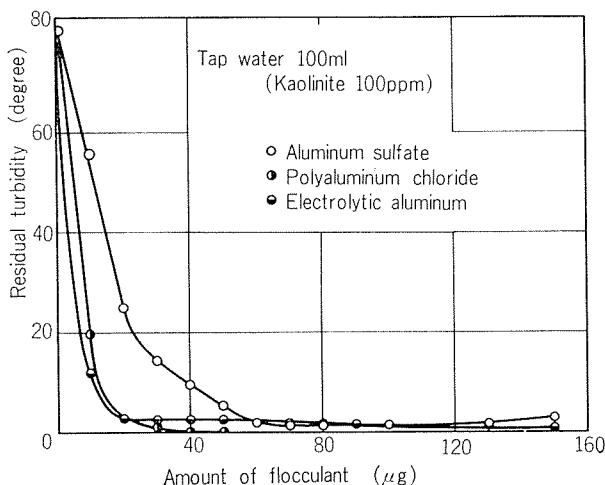


Fig. 3 Relation between residual turbidity and amount of flocculant.

ン 100 ppm に調整した試験濁水 ($\text{pH}=7.45$, アルカリ度 = 16 ppm) へ各々凝集剤をアルミニウムとして $150\mu\text{g}/100\text{ml}$ まで添加したが、電解アルミニウムは PAC とほぼ同様なよい除濁効果をわずか $20\mu\text{g}/100\text{ml}$ で示した。残留濁度 10 度以下にする場合には、硫酸アルミニウムの $\frac{1}{4}$ の添加量で同一凝集効果が期待できる。次に凝集剂量を $5\gamma/100\text{ml}$ と $30\gamma/100\text{ml}$ に一定にして、試験濁水の pH を 4 ~ 9 に変化させた場合の残留濁度測定結果を Fig. 4 に示した。この際も電解アルミニウムは明らかに硫酸アルミニウムに比べてすぐれた性能を示し、PAC とほぼ同じ挙動を示した。この結果から、電解アルミニウムの凝集特性は電解処理水が中性から弱アルカリ性附近において最大の能力が発揮されると予想される。このことは先に Fig. 2 で述べた最小の溶解度領域とずれることになるが、これは言いかえれば水溶液中においてアルミニウムイオンが凝集除濁作用を持

つとき単純な形で存在していないことを裏づけるものもある。除濁作用では電解アルミニウムは PAC と同じようなふるまいを示したが、これら凝集剤の中和曲線を Fig. 5 に示した。これによれば、電解アルミニウムの溶液中における存在状態は PAC や硫酸アルミニウムと非常に異なっていると予想される。各々の凝集剤の酸としての性質は硫酸アルミニウムが最も強く 100ppm 溶液 50ml に対して 5.5×10^{-4} グラム当量であり、次は PAC (2.5×10^{-4} グラム当量) で、電解アルミニウムは 2×10^{-5} グラム当量と最も弱かった。

以上のことから、電解アルミニウムは PAC 同様硫酸アルミニウムよりすぐれた除濁効果が期待できる凝集剤であることが確認された。また、PAC や硫酸アルミニウムのような従来の添加剤と異なって電気的な調整によって電解アルミニウム量が制御できるので、維持管理のコスト面からもすぐれていると思われる。しかしながら、電解アルミニウムの実体はまだ不明な点も多いので今後の研究を待たなければならぬ。

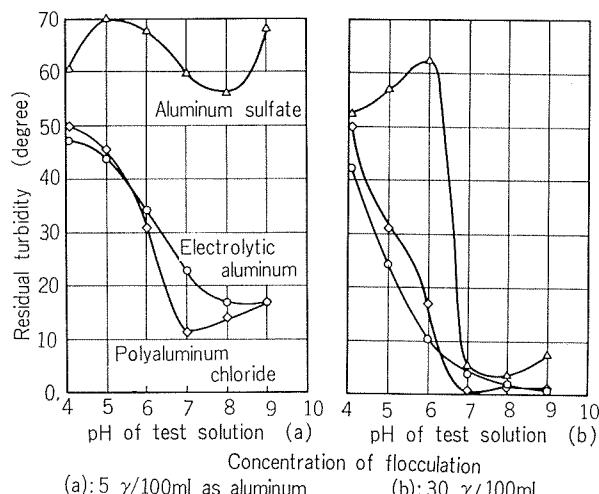


Fig. 4 Relation between residual turbidity and pH of test solution containing 100 ppm Kaolinite.

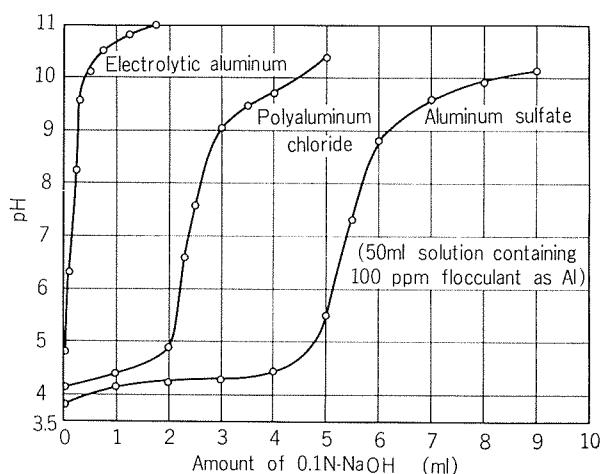


Fig. 5 Neutralization curve of flocculant.

4.2 電極間電圧の経時変化

陽極陰極に同じアルミニウム合金を用いて電解した際の電極間電圧の経時変化を、実用合金については Fig. 6, 試作合金については Fig. 7 に示した。いずれも電解開始時において 4 ~ 5 V の電極間電圧を有し、電解時間と共に上昇していく傾向を示した。48時間後の電極間電圧は電解開始時に比べ 2 ~ 3 割高くなっている。

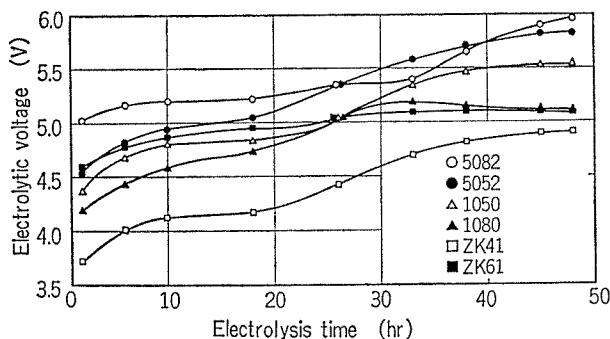


Fig. 6 Time-course of electrolytic voltage on commercial aluminum alloys.

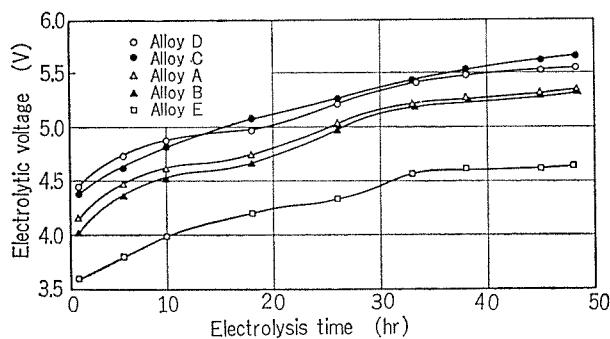


Fig. 7 Time-course of electrolytic voltage on trial aluminum alloys.

これら合金の中で最も電極間電圧の低い電極合金は Al-Zn-Mg 合金 (ZK41) と Al-Zn-In 合金 (合金 E) であり、逆に比較的高い電極合金は Al-Mg 合金 (5082, 5052) であった。それ以外の合金はその中間の電極間電圧をもっていたが、純アルミニウムの場合はその純度の高い方が低い電極間電圧を示した。試作合金 A, B は合金 C, D に比べて電極間電圧が低かったがこの場合も純度の高い方が低いことになる。試作合金 E に添加された 0.02% In は電極材料として分極抵抗を小さくし、電気化学的に卑な表面皮膜をつくるのに十分作用していると考えられる。金属の電気化学的溶解に与える Sn 添加の影響は大^{7), 9)} と考えられるが、試作合金 B, D に添加された 0.1% Sn はその効果が十分現われていない。これは 1% Zn が共に合金化された環境下であるためと考えられる。

Mg は流電陽極用金属として用いられるように非常に卑な電気化学的性質を有するので、それを添加した合金は電極板として有効であろうと予想されたが、本実験で用いた

合金にあっては電極板として不適当と思われる。これは電極溶解生成物に含まれる Mg(OH)₂ が一部共有結合も含まれる高分子状の凝膠状付着物となりやすく電極間電圧を上昇させるためと考えられる。

同様に流電陽極用金属として用いられる亜鉛はその数%を添加しただけでも電気化学的影響は大である。亜鉛を添加した合金は電気化学的に純アルミニウムに比べて陽極的な種々の挙動を示すが、Al-Zn-Mg 合金にあっては常温時効することからさらに溶解しやすくなると考えられる。

電解による電極間電圧の上昇は一般にスケールと言われる電極における付着物によるが、その他に陰極において発生する水素ガスによる分極などにも影響されると考えられる。したがって、電極間電圧の上昇防止に電解槽内のかくはんは有効である。またこれは溶出した電解アルミニウムと懸濁しているコロイド的粒子との出会いを多くし、巨大フロック形成にも有効であることはいうまでもない。電極に付着する物質は電解処理水中に含まれる懸濁物にも依存するが、電極材料側からすれば一般にイオン化した電極金属の電極近傍における加水分解生成物、即ち水酸化物と考えられる。よって電気化学的立場からの電極材料の選択にあたっては電極表面における酸化皮膜の電気化学的挙動と同時に、合金成分の水酸化物の安定性を考慮すべきであると言える。

一方、陰極電極板においてアルミニウム合金以外の材料が用いられることがある。Fig. 8 に鉄を陰極、実用合金を陽極として組合せた電解における電極間電圧の経時変化を示した。アルミニウム合金に代えて鉄や銅を陰極として用いても電極間電圧の顕著な低下には結びつかなかった。鉄—アルミニウム、銅—アルミニウムにおけるそれぞれの電極間電圧の大小の傾向は、初期においていずれも 5082 陽極が最も低かったが 40 時間経過前後から急に上昇し始め、86 時間後においては両極ともアルミニウムの場合のそれと同じ様になった。

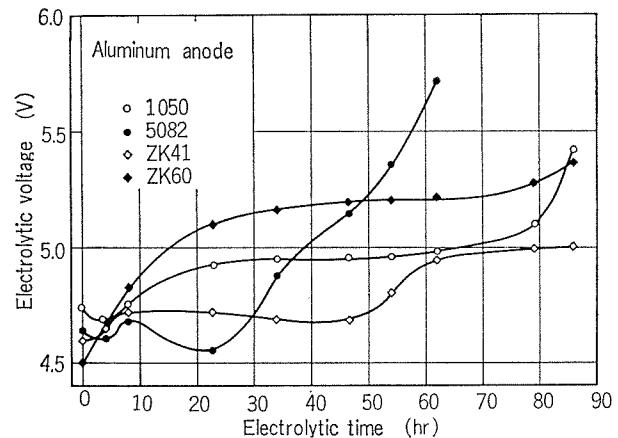


Fig. 8 Time-course of electrolytic voltage.
(iron cathode).

以上のことから電極材料に適するアルミニウム合金は Al-Zn-Mg 合金特に ZK41 と純アルミニウム（純度の高い方が極間電圧が低い）とあることがわかったので、陽極として ZK41、陰極として 1070、および ZK41-ZK41, 1070-1070 の 3 組の組合せをつくって電極間距離 3 cm, 電流密度 35.6 mA/dm², 電極面積 50 cm² の条件で通水状態の名古屋市工業用水を電解した。その電極間電圧の経時変化を Fig. 9 に示した。電極間電圧の最も低かった組合せ

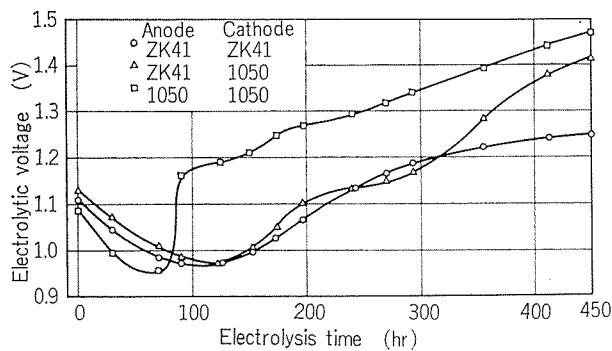


Fig. 9 Time-course of electrolytic voltage between ZK41 anode and ZK41 cathode, ZK41-1070, 1070-1070.

は ZK41-ZK41 であり、1070-1070 の組合せが最も高かった。それぞれの電極間電圧の上昇程度は 450 時間電解後で初期電極間電圧に対して ZK41-ZK41 で 13%, ZK41-1070 で 26%, 1070-1070 で 35% であった。90 時間電解後における 1070-1070 の急激な上昇原因はよくわからない。

4.3 電極消耗量

電解除濁作用に最も関連あり電極間電圧と同様電解能力の寿命を左右する陽極消耗量の測定結果を Table 3 に示した。各種合金の中で最も消耗量の大なるものは ZK41 で

Table 3. Weight loss of aluminum anode.
(mg/cm².100hr)

Anode	1080	1050	5052	5082	ZK41	ZK60	A	B	C	D	E
Cathode											
Same alloys as anode	50.0	51.9	49.0	31.7	88.1	54.9	56.0	49.2	66.5	56.7	49.0
Copper	—	61.5	—	55.9	73.4	77.4	—	—	—	—	—
Iron	—	55.9	—	56.7	69.1	77.3	—	—	—	—	—

Electrolyte; Industrial water in Nagoya.

Current density: 150mA/dm².

Electrode area: 50cm².

Amount of Faradic dissolution: 50.6mg/cm² 100hr.

あり、逆に少なかったものは 5082 であった。純アルミニウムのそれは ZK41 と 5082 との間にあって通電時間と電流とから Faraday 法則によって計算される理論溶解量とほぼ同じであった。これら実用合金における消耗量の大小はこれらの電極間電圧のそれと関連ある傾向を示している。一方、試作合金においては亜鉛の含有量が多い程、含

有される不純物が多い程消耗量は大であった。錫の影響は顕著ではなかった。合金 E は関しては電極間電圧から予想される程には溶解が生じておらず、ほぼ理論値に近かった。これは In 添加によって電気化学的性質は顕著に変化する⁸⁾ もの溶解現象には大きく影響を与えないと思われる。

また、陰極に銅や鉄を用いた場合には同合金組合せの場合よりも ZK41 を除いて消耗量は増加していた。この原因は明確にはわからなかったが、陰極電極材の銅、鉄が何らかの作用で陽極アルミニウムの消耗量(特に自己腐食量)を増加させたと推定される。ZK41 の場合は材料自身が持っているかなりの溶解性が銅、鉄によって減少せしめられたのではないかと思われる。電極間電圧も考慮して陽極消耗量の点から電極材料の選定をおこなうと、ZK41 と純アルミニウムの 2 合金が適当と考えられる。そこで Fig. 9 で述べた実験後における電極消耗量の測定結果を Table 4 に示した。1070 は陽極消耗量として理論量より 5 割多く

Table 4. Weight loss of anode and cathode using ZK41 and 1070.
(mg/cm²)

Anode	1070	ZK41
Cathode		
1070	84.1*	241
	135.1**	141.3
ZK41	—	221
	—	53.7

Current density: 35.6mA/dm²,

Amount of Faradic dissolution: 55mg/cm²,

*Weight loss of anode, **Weight loss of cathode.

溶解しているが、注目すべきことは陰極消耗量が陽極消耗量を非常にうわまわり、陽極が 1070 でも ZK41 でも 1070 陰極消耗量が 135.1mg/cm², 141.3mg/cm² と非常に大きいことと逆に、陰極における ZK41 の消耗量は理論量にはほぼ近いのに陽極消耗量はその約 4.2 倍であることである。これは、電極材料の陽極における溶解性と同時に陰極側においてはその電極材料のアルカリ溶解性に着目する必要があることを示唆するものと考えられる。このようなことから、電極材料を選択するにあたり陽極陰極における電極材料の挙動を考えることによってかなりの省エネルギーが期待できる。つまり、ZK41 を陽極に 1070 を陰極に使用することによって、電極消耗量が即電解処理における凝集作用を有する活性な電解アルミニウム量であると言えないまでも、最大の溶解効果を期待できると予想されるからである。

4.4 電極板の表面状況

Fig. 10 に 1070, ZK41 の組合せによる 450 時間電解後の電極板表面状況を示した。陽極側において 1070 は一部電解前の金属光沢をもった表面が島状に残っていて無数の孔食がつながり合い大きく腐食領域を拡大していく様を呈している。ZK41 は表 4 にも示したごとく電極消耗が著し

く、電極板端部の一部脱落と思われる様も呈していた。陰極側は1070もZK41もアルカリエッチャれたと同様の状況を呈しているが、1070は全面にわたって侵され特に端部にいくにしたがい著しい。ZK41は全面軽くエッチャれた様子ではっきり腐食しているのは吃水部と電極板下方端部であった。

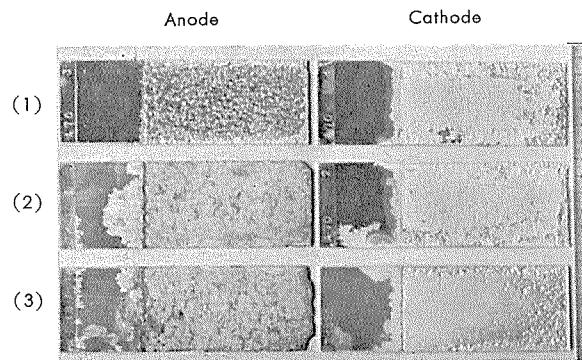


Fig. 10 Surface condition of electrodes (1070,ZK41) after electrolysis for 450 hrs.

Anode - cathode,
 (1): 1070-1070
 (2): ZK41-1070
 (3): ZK41-ZK41

5. 結 言

近年、公害防止の観点から廃水処理が再確認されている中で、アルミニウム電極板を用いる電解廃水処理²⁴⁾が注目されている。よって本報告はアルミニウム電極板における電極間電圧の経時変化、電極消耗量などについて主に検討し、電極板材質選択に際しての一指針を得たので以下にその概要を示す。

- (1) 電解アルミニウムはポリ塩化アルミニウム同様、硫酸アルミニウムよりすぐれた凝集性能を示す。
- (2) 電解用アルミニウム合金としてZK41と純アルミニウムが電極間電圧の低い点からすぐれている。
- (3) 純アルミニウム合金はその純度の高い方がすぐれている。
- (4) 同一電気量による電極板の消耗は、陽極にZK41、陰極に1070の組合せのとき最大となり、同性能の電解処理の場合にはこの組合せのとき消費電力が最もすくなくすむ。

文 献

- 1) 野田道宏：用水と廃水，9(1967)，341.
- 2) 岡本剛，大蔵武，須藤登：電気化学，19(1951)，289.
- 3) 佐藤守男：火力発電，6(1955)，388.
- 4) 岡本剛ら：特許公報，昭30-1638(1955).
- 5) 山本利夫，小山創：特許公報，昭31-340(1956).
- 6) 赤上陽出男：特許公報，昭37-877(1962).
- 7) R.A. Hine, M.W. Wei: Mat. Protection, 3 (1964), 49.
- 8) J.T. Reding, J.J. Newport: Mat. Protection, 5(1966), 15.
- 9) B.M. Ponchel, R.L. Horst: Mat. Protection, 7 (1968), 38.
- 10) 柳田清実，波多野郁夫，河合正純：軽金属，17(1967)，12. よび 76.
- 11) 村井東助，三浦周敏，田村祐一：防食技術，23(1974)，191.
- 12) 前田稔：水道協会雑誌，310号(1960)，49.
- 13) 奥村均：水道協会雑誌，404号(1968)，11.
- 14) 伴繁雄，幡野昭五，小林高根：水道協会雑誌，404号(1968)，18.
- 15) 井出令爾：用水と廃水，9(1967)，763.
- 16) 伴繁雄，幡野昭五，中谷英夫：第27回全国水道研究発表会要旨集，(1976)，361.
- 17) 横関善三，八木下一任，八田武：火力発電，22(1971)，282.
- 18) 市木実，石井正人：特開昭48-5257(1973).
- 19) 佐藤行正：PPM, 3-7 (1972), 38.
- 20) 石井正人：PPM, 3-7 (1972), 46.
- 21) 通商産業省立地公害局監修：公害防止の技術と法則，新版，社団法人産業公害防止協会，東京，(1974)，144.
- 22) 後藤克己：日本化学雑誌，81(1960)，349.
- 23) 後藤克己，四ツ柳隆夫：工業用水，47号(1962)，18.
- 24) 軽金属ダイジェスト，No.302，軽金属出版，東京，(1976).

アルミニウム製DR缶の製造とその特徴について

高 谷 鉄 郎

吉 田 左 千 雄

住 友 軽 金 属 工 業 株 式 会 社

アルミニウム製 DR 缶の製造とその特徴について

高 谷 鉄 郎* 吉 田 左千雄*

Manufacture and Characteristics of Aluminum DR Can

by Tetsuo Takatani and Sachio Yoshida

1. まえがき

1.1 アルミニウム製 DR 缶とは

現在一般市場に出回っている食品用の缶詰容器には各種のものがあり、夫々は構成方式による呼称と製造方式による呼称とに大別できる。2ピース缶、3ピース缶と言われるものは構造方式による呼称法であり、シーム缶、シャロードロー缶、D I 缶、そしてDR 缶、等は製造方式によるものである。

DR 缶はシャロードロー缶や打抜き缶と同様プレスによる絞り缶の一種であるが、これらの多くは一回の絞り加工で目的とする缶高さを得ているのに対し、ドロー アンド リドロー (Draw and Redraw) と2回の深絞り加工によって目的とする比較的高い缶高さを得ている。

このようにDR 缶の胴体は側壁と缶底とが同一の金属であり、これに蓋を加えることから、2ピース缶とも分類され得る。

1.2 アルミニウム製 DR 缶の特徴

一般にアルミニウム合金板に2回、3回と絞り加工を行なうことはそれ程むずかしいことではないが、今回、当社が製造を開始したアルミニウム製DR 缶（今後これを単にDR 缶と称す）は、予め塗装されたアルミニウム合金条を用いて缶胴を成形し、この成形後には重ねてエナメルを塗布しないことに最大の特徴を有している。

これは缶胴の製法から見れば画期的な方法と言え、簡略された製造ラインは非常に短く、しかも高品質の缶を大量生産するに最適な高速連続プレス方式の採用を示唆するものである。

以上のように、サイドシームおよびボトムシームを必要としないことから得られる缶詰容器としての利点は、缶壁および缶底のシーム部での漏洩を無くし気密性が向上すること、ハンダ付けに伴う金属の溶け込みの回避、フレーバー

ーや味覚を保持する等、多くのものがあげられる。

一方当社のDR 缶の蓋は缶胴と同じ材質の塗装済みアルミニウム合金を使ったイージーオープン式とした。ところで、通常イージーオープンエンドの最大の欠点はその切口が時によって非常に鋭利であり、缶詰利用者に切り傷等の危害を与えることである。これを回避し、安全なものにするために、前記の缶胴の製造技術同様アメリカの食缶用アルミニウムDR 缶メーカーであるセントラル・ステーツ・カンパニー (Central States Can Company) から技術導入したトリプル・フォールド (Triple Fold) 式のセーフティーエンドを採用している。

以上から、缶切り不要のイージーオープン式で、しかも負傷することがない、加えて、軽量かつリサイクルの可能な缶ということができる。

2. アルミニウム DR 缶の製法

前述のようにDR 方式によって優れた缶が出来るようになったのは、卓越したプレス技術とそれに見合うアルミニウム合金板製造技術、ならびに、高速再絞り加工を加えてもなお優れた密着性と耐食性を持つ塗装技術の確立に依るものである。ここでは以上の技術を紹介したい。

2.1 製法と製造設備概要

2.1.1 食缶用塗装コイルの製法

DR 缶の素材のアルミニウム合金コイルは、図1で示したように中間焼鈍後の調質圧延で、その機械的性質とプレス性が最終的に仕上げられる。この後、塗装の前処理としての表面処理が行なわれるが、最終用途が食品容器ということから、塗膜密着性、耐食性、加工性にすぐれ、なおかつ、食品衛生上無害なものでなければいけない。これには、現在広く利用されているリン酸クロム酸系化成皮膜処理が最適と思われ、当素材にも本化成皮膜処理がその標準条件に従った条件にて処理されている。

*板製造部

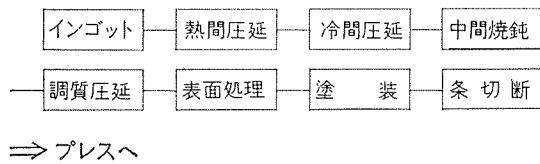


図1 塗装コイルの製造工程

塗装ラインにおいては、コイル塗装としては比較的膜厚の小さい数ミクロンから10ミクロン以下の厚さでコイルの表裏を同時に1コート1ペークする方式が用いられる故、その塗装技術も一流のものが要求される。このDR缶においては、缶の内面側にはビニールオルガノゾル系白色塗料を、缶の外面側にはサーモセッタビニール系無色透明塗料を塗布し、200~220°Cのオーブンにて焼付けている。このように塗装は連続ラインにて行なわれるためシート塗装に比べてかなりの高能率が期待出来、原価の低減を可能ならしめよう。

2.1.2 製缶工程

条割り切断された塗装コイルは図2のように、夫々、プレス加工他を受け製品となる。

(1) 缶 脇

塗装コイルはドロープレス入側に取付けられたピンチホールにて間歇的にダイセット内に送り込まれる。ダイセット内では、4セットのブランキング・エンド・ドロー金型が組み込まれており、いわゆる抜絞り加工が行なわれる。このとき、ドロー缶にフランジを残すことが重要で、この

(缶 脇)

(缶 蓋)

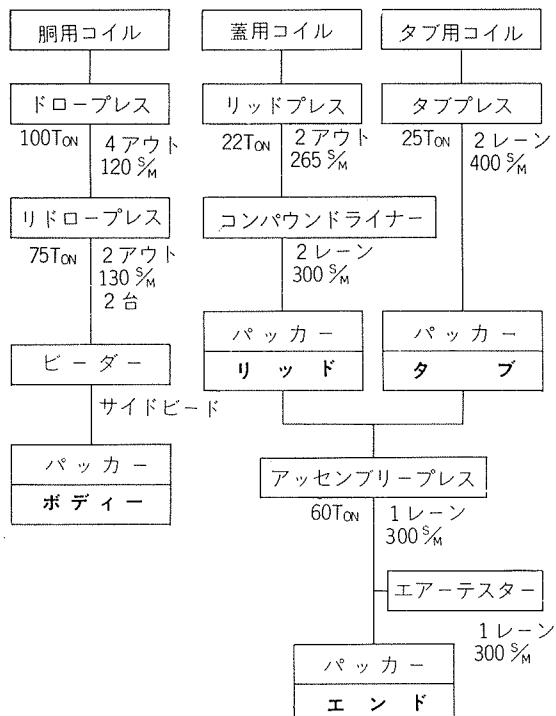
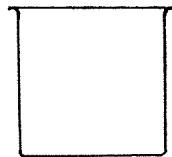


図2 製 缶 工 程

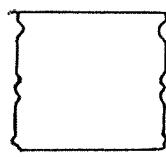
a. ブランク



b. ドロー缶



c. リドロー缶



d. 完成缶

図3 缶 脇 成 形 工 程

フランジによりドロー缶の正・倒立を区分けし、全てを正立に揃えることを可能ならしめている。また、フランジを残さずに抜き落とすことは、缶内・外面に塗膜剝離等の欠陥を生じせしめ、この脱落した塗膜が次のドロー缶内面をキズつける等の欠陥を多々生む故好ましくない。

図3で示したドロー缶はスクランブラー→整列機→エレベーターを経てリドロープレス前のアキュムレーターに貯えられる。このアキュムレーターから出る2列のドロー缶は各リドロー金型へ送り込まれる。これにはボックスアクションを行なうトラバーシング・フィード・フィンガーをプレスに運動させ、自動チャージしている。底エンボスも同時に加工されたりドロー缶はこのフィードフィンガーでさらに1ステージ送り出されて、フランジ部のトリミングを受ける。

この後、再びエレベーターで運ばれたリドロー缶は、ビーディングマシンに送られてサイドビード、ネックビードを加えられて完成缶となる。完成缶の呼称寸法は208×203(直径63.5mm×高さ55.6mm)である。

以上の加工工程を図4のボディラインレイアウト図で示し、図5~7で機械の一面を示した。

(2) 缶 蓋

第2図で示したようにリッドと呼ぶプレーンエンド(タブもスコアも付けていない素蓋)と開缶のための手道具となるタブが夫々別プレスで製作される。この両者をアッセンブリープレスで組合せ、さらに、スコアーライン加工等を加えてイージーオープンエンド(以下EOエンドと略す)が作られる。

リッドは2アウトのリッドプレスで抜き絞り加工して作られる。この後カーリングマシンでリップをカールし、コンパウンド・ライニング・マシンでシール材を塗布し乾燥後梱包される。

タブは13ステージを持つプログレッシブダイにて連続加工を受けて完成する。復レーン加工が可能で、毎分400ストロークで製作される。この様子を図8で示す。

アッセンブリープレスでは、バブル加工金型、リベット加工金型、スコア加工金型、フォールドとエンボス加工金型、タブリベッシング加工金型と、順次ステーションダイヤルフィードでリッドを回転移送しながら加工を加えてEOエンドを製造している。この様子を図9に示す。

2.2 アルミニウム合金材料とプレス加工

2.2.1 缶用アルミニウム合金

アルミニウム合金が缶詰用素材として使用されだして久しいが、初期のシャロードロー缶以来、飲料缶に使用されてからは目覚しいものがある。当社の82S(AA5082)がEOエンド用アルミニウム合金として初めて使用されたのは1965年であった。さらに、アルミニウム製DI缶がアメリカで開発されて、缶用素材としてのアルミニウム合金は確固たる地位を占めるに至っている。

ここに紹介しているDR缶は1963年セントラル・ステン・キャン社が製造を開始したもので、当初は5052材が使われた。その後5151材も使われているが、当社では、DR缶用素材としてGF14の開発に成功した。材料強度、絞り性、耳率ともに優れた材料で、缶性能の向上に一役を荷っている。

表1に製缶用アルミニウム合金の組成とその代表的な機械的性質および主用途をあげた。

なお、DR缶の蓋用素材は、胴用素材と同じく、GF14-H19でその板厚は0.24mmであり、また、タブ用素材は82S-H39 0.56mmである。

2.2.2 プレス加工

ここで、当社製DR缶のプレス加工状況について述べる。

(1) ブランク径と絞り比

ブランク径 D_0 、ドローパンチ径 d_1 、リドローパンチ径 d_2 とすると、しばり比 DR_1 、再しばり比 DR_2 、全しばり比 DR は次記のようである。

$$DR_1 = \frac{D_0}{d_1} = 1.78 \quad \text{ここで } D_0 = 134.9\text{mm} \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$DR_2 = \frac{d_1}{d_2} = 1.25 \quad \text{ここで } d_2 = 60.6\text{mm} \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$DR = DR_1 \times DR_2 = \frac{D_0}{d_2} = 2.23 \quad \dots\dots\dots(3)$$

以上のようにアルミ素材のプレス性という面から見た絞り比にはまだ余裕のある状況である。しかし塗膜の加工性

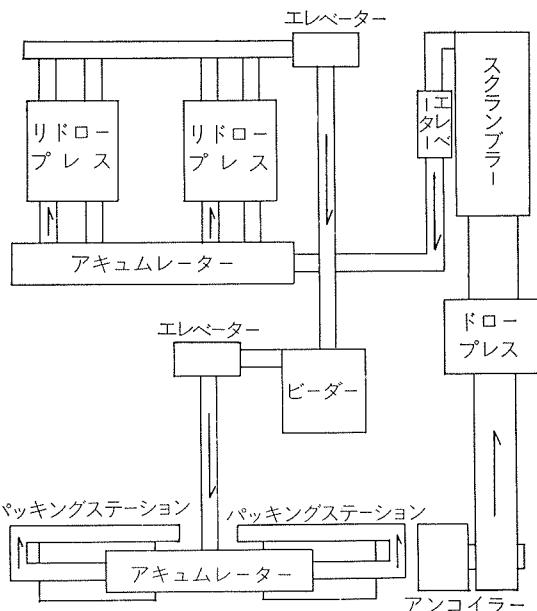


図4 ボディーラインレイアウト

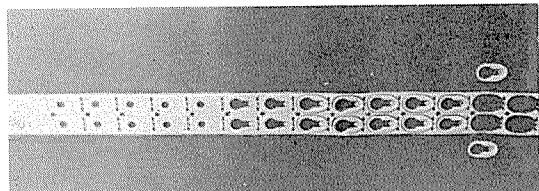


図8 タブ加工工程

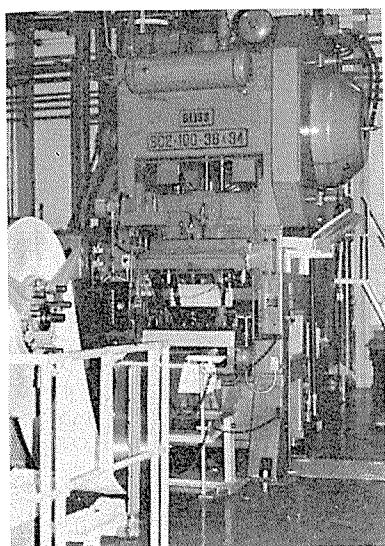


図5 ドロープレス

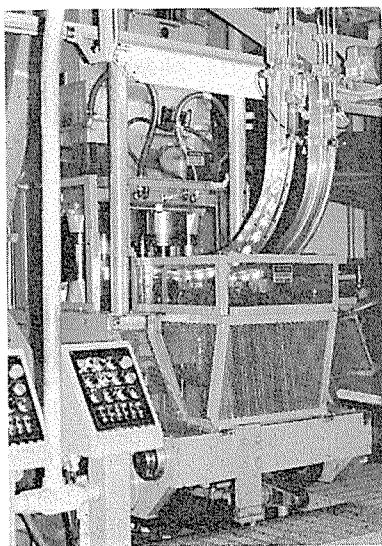


図6 リドロープレス

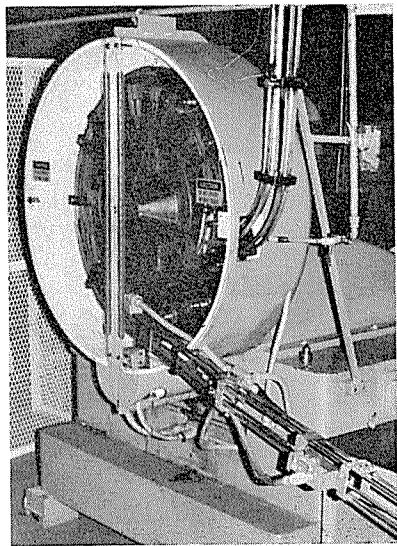


図7 ビーダー

が今一步という所であり、絞り比をあまり上げると塗膜に破断が生じて、缶詰工程での耐熱性および缶詰容器としての耐食性に悪影響を与える。

(2) プレスに必要な力

薄板のしづらに関する研究は幅広く行なわれており、プレス工程中のプレス力の解析は、種々の塑性加工に関する理論解析の中でも、最も現実に近い値を示すものといわれている。ここでは、本稿の主旨からおおよそのプレス力としわ押え力がどれ程であるかを紹介することに留めることとして、(4)式で最大絞り力 P_m を福井らの実験式¹⁾から求めることとした。

$$P_m = 3(\sigma_b + \sigma_s)(D_0 - d - r_d)t_0 \quad \dots\dots\dots(4)$$

ここで、 σ_b は材料の引張り強さ、 σ_s は 0.2% 耐力、 D_0 はブランク径、 d はダイス穴径、 r_d はダイス肩半径、 t_0 はブランク板厚である。そこで、表 1 から $\sigma_b = 24 \text{ kg/mm}^2$ 、 $\sigma_s = 22 \text{ kg/mm}^2$ を、また、 $D_0 = 134.9 \text{ mm}$ 、 $d = 76.8 \text{ mm}$ 、

$r_d = 1.4 \text{ mm}$ 、 $t_0 = 0.24 \text{ mm}$ を(4)式に用いると、 $P_m = 1.9 \text{ t}$ となる。また、しわ押え力 H はしわ押え圧力 h_s を 0.07 kg/mm^2 ぐらいになると²⁾

$$H = \frac{\pi}{4} h_s \left\{ D_0^2 - (d + 2r_d)^2 \right\} = 0.7 \text{ t} \quad \dots\dots\dots(5)$$

となる。ドロープレスは 4 アウト式であることから、夫々の 4 倍の和から大よそ 10 トンが絞り加工に必要な力といえる。

なお実際のプレス作業においては、この他に、プランギングのための剪断力およびスクラップカッターでの切断力等も必要である。これらは絞り加工に必要な力と同程度の大きさとなるが、絞り加工とタイミングをずらせている。

(3) 加工の実際

図 10 は缶胴の加工工程中に発生する耳の状況と材料の流れ状況を見たものである。耳の発生もごくわずかであることが推定出来る。

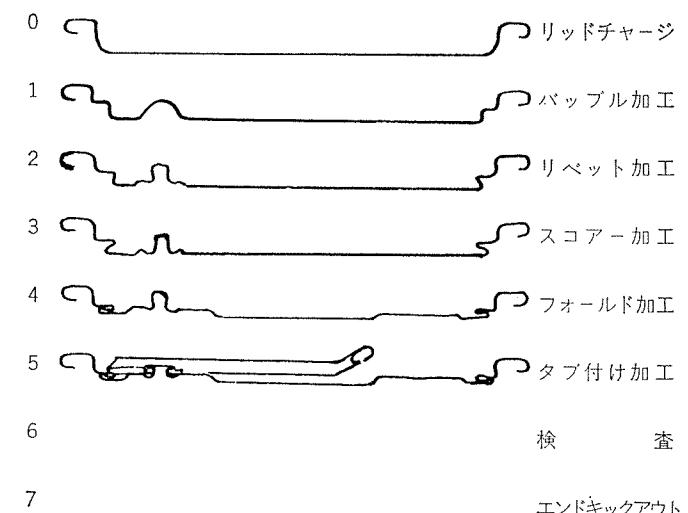
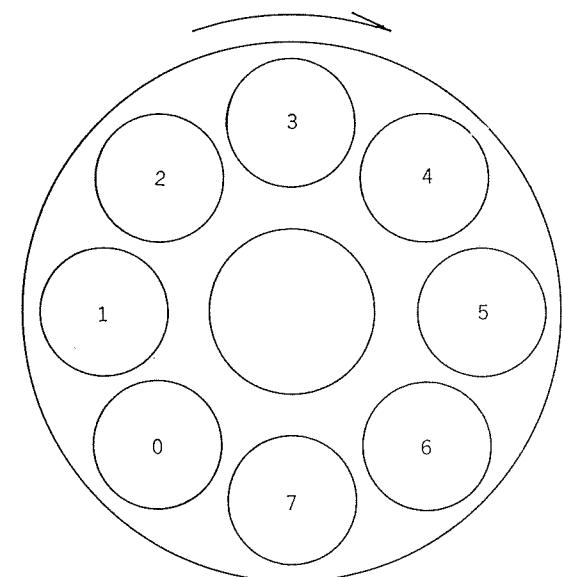


図 9 E O エンド 製造工程

表 1 缶用素材一覧表

材質			化成分 (%)										機械的性質			使用例	
当社記号	AA呼称	質別	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	その他 各 計	Al	耐力 kg/mm ²	引張強さ kg/mm ²	伸び %		
82S	5082	H39	0.20	0.35	0.15	0.15	4.0~5.0	0.15	0.25	0.10	0.05	0.15	R	32.0~38.5	37.0~43.0	4~	タブ
282S	5082	H39	0.20	0.35	0.15	0.15	4.0~5.0	0.15	0.25	0.10	0.05	0.15	R	26.0~31.0	34.0~39.0	7~	E O エンド
182S	5182	H25	0.20	0.35	0.15	0.20~0.50	4.0~5.0	0.15	0.25	0.10	0.05	0.15	R	18.0~25.0	28.0~33.0	8~	タブ E O エンド
52S	5052	H261	0.25	0.40	0.10	0.10	2.2~2.8	0.15~0.35	0.10	—	0.05	0.15	R	23.0~26.0	26.0~29.0	7~	E O エンド ドローキャボーデー
G F14	—	H19	0.40	0.30~0.45	0.20	0.30~0.40	1.1~1.8	0.10	0.25	0.03~0.07	0.05	0.15	R	17.5~24.0	21.0~26.0	3~	D R 缶ボーデー D R 缶エンド
304S	3004	H19	0.30	0.7	0.25	1.0~1.3	0.8~1.3	—	0.25	0.03~0.08	0.05	0.15	R	26.0~	28.0~	1~	D I 缶ボーデー

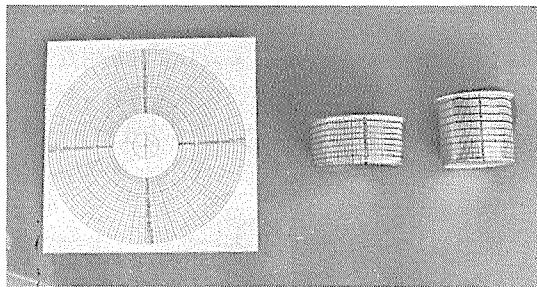


図10 製缶工程における材料変形状態

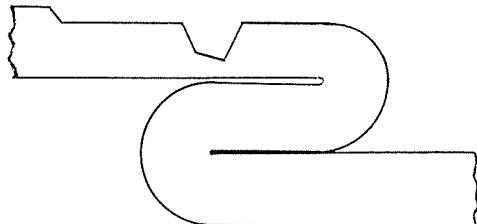


図11 トリプルフォールドとスコアー

2.3 缶仕様とスーパーーセーフ

2.3.1 缶仕様

本DR缶の容器仕様を表2にて示す。

表2 アルミニウム製DR缶仕様

(mm)

区分	品質特性	標準値	限界値
缶胴	缶内径	60.96	±0.15
	空缶高さ	55.96	±0.51
	壁厚	参考0.24	—
	ネック部内径	56.39	±0.38
	空缶重量(gr)	8.75	±0.7
缶蓋	蓋外径	70.10	±0.20
	リッド枚数/2インチ	28	±1
	蓋重量(gr)	4.30	±0.25
缶	内容積(ml)	145	±3.0
	外圧(kg/cm²)	—	1.6
	缶内真空圧(cmHg)	—	50.0
	缶内圧力(耐缶底変形 kg/cm²)	—	1.4
	缶内圧力(耐缶蓋変形 kg/cm²)	—	2.1

2.3.2 スーパーセーフ

次にこのDR缶の他の特徴をあげるとすれば、一般ユーザーである消費者が手・指・舌等に受傷しないように安全設計がなされていることで、これを我々はスーパーーセーフと呼んでいる。即ち図11、図12で示したように、蓋の開缶部周辺を三重折り（トリプルフォールド）にして、スコアーラインでの破断エッジがこれに隠れて直接指に触れないように設計してある。この結果、幼児が開缶後に蓋の内面をなめることがあっても切り口にて舌を受傷することが避けられ、きわめて安全であるといえる。

一方、缶胴側に残った蓋の外輪部の破断エッジも、缶胴

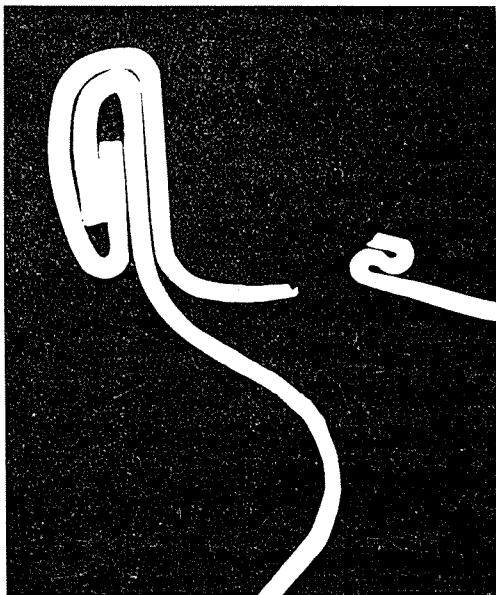


図12 スーパーセーフ缶 (×10)

蓋に残った破断部はトリプルフォールド部に隠れ、胴に残った破断部はネックビードで保護されている。

側に与えた深いネックビードで保護され、やはり指・手等は受傷からきわめて安全に守られる。

以上のトリプルフォールドスーパーーセーフキャンの製造に関する技術はすでに公開特許、特開昭48-98989および特開昭49-73285他で発表されている。

3. DR缶の性能

3.1 缶詰容器として求められる性能と評価

通常、缶詰容器として求められる性能は、大きく物理的な要素と化学的な要素とに分けられる。物理的性能には、缶容器の内外圧に対する破壊あるいは変形強度、ならびにEO缶であることからの開缶力に関するものが主である。また、缶詰はその内容物を外部の細菌から守る必要があるが、これを評価する気密性もこれに含まれよう。一方、化学的性能には缶詰内容物により化学的に侵されることなく気密容器として耐える耐腐食性を持つことと、内容物の食品としての性質を損わない即ち缶詰構成部品の衛生面での安全性を持つことといえる。さらに、内容物を缶詰に加工した直後の風味、色、形状を保つことも含まれよう。

3.1.1 物理的性能とその評価

(1) 内外圧強度

このDR缶はその主用途を食品缶詰容器としている。従って、常温常圧において充分な剛性を持っているが、特に缶詰プロセス中でもレトルト殺菌工程における内圧ならびに外圧に充分耐える必要がある。これらの最大値を表2に示した。

(2) 缶内真空圧

後述するように缶内に空気即ち酸素を残存させることは

内容物の腐敗・変質の立場から評価しても、さらに、容器の耐食性の立場からも好ましくはない。このため、内容物を充填した直後容器内から脱気することが行なわれるが、缶詰容器としての気密性が不充分であると缶内の真空圧を保持し得なくなる。DR缶における保持可能な缶内真空圧の最大値を表2で示した。缶詰容器として充分であることがわかる。

(3) 落下輸送テスト

内容物を充填後も適当な剛性を保つことが必要で、特にトラック輸送や荷扱い中にカートンケースを地上に落させた時も、缶が変形しないことが好ましい。この点においては従前のブリキスリーピース缶の方が優れていることは否めない。

なお、缶詰プロセス中の外力、例えばシーミング時の軸荷重等には 110kg 以上の力に耐える等、充分な剛性を持つのはいうまでもない。

(4) 開缶性

E O式の蓋であることから開口力 (Pop value) と開缶力 (Tear value) がこの開缶性の評価項目となる。これらの力は人間が大きな抵抗と危険を感じない程度の大きさであることが好ましく、通常この値はフルオープン式の場合では開口力で 0.8~1.5Kg、開缶力で 3.0~6.0Kg のようである。このトリプルフォールドセーフティエンドの場合、スコアーラインの破断においてフォールド部の変形力も必要なことから、他のフルオープンエンドよりも 2~3 割大さめの値となっている。

3.1.2 化学的性能とその評価法

(1) 耐食性

人間の食する物は実に多種多様で水産物、畜産物、農作物ならびに人間が作り出した炭酸飲料やビール等の飲料品等々、夫々の化学成分を抽出し化学的性質およびアルミニウムに対する腐食性を知る事は膨大な労力を要する。しかし幸いなことに、腐食の発生と防止にはいくつかの要因および対策と手段があることが知られている。即ち腐食は缶詰容器の金属が水の存在によってイオン化し水中に溶け込むことから始まる。従ってこの化学反応を助長する成分である塩素イオン³⁾ や銅イオン³⁾ の存在を出来るだけ少くし、さらにアルミのイオン化を容易にする酸性の程度を小さくする事およびアルミニウム合金材に特徴的に発生する穿孔腐食を避けることが重要である。^{3), 4)}

ところがやっかいなことに、人間は酸性食品を好み水素イオンは充分多く、味付け上食塩を欠かせないことや水産物にはどうしても塩分を含むことなどから、多量の塩素イオンが存在する。従って、裸の金属ではこれらの腐食性成分から耐え切れないので、金属表面にラッカーや塗料を塗布して容器が侵されないように配慮するとともに、内容物を塗膜で包み込むことが好ましい。

このDR缶には、すでに述べたように、塩ビゾル系塗料を塗膜として用いている。従って、DR缶を耐食性の立場から評価する時は、塗装板の塗膜性能状況から始まり、塗膜厚み分布、塗膜密着性および耐溶剤性も配慮されている。缶成形後には金属露出および耐レトルト性等が評価される。

なお、このDR缶は前述のように蓋胴とともに同一のアルミニウム合金を使用しているため、いわゆるガルバニックコロージョンを避ける効果がきわめて大きく、この点においては従来の金属容器には見られなかった優位性が与えられるよう。

個々の食品に対する耐食性の評価には、実缶試験 (テストパック) を行い、滴定酸度、pH、食塩濃度、金属イオン含有量等を経時調査する。さらに、ヘッドスペース内のガス分析も腐食の進行を調査・判断するのに有効である。また、容器に腐食が発生した場合には、その腐食形態および生成物の調査が必要である。

(2) 内容物の保護

缶詰内容物の保護として最も重要なものは缶詰内の細菌を死滅させ、かつ、細菌から内容物を隔離し、万が一にも缶詰内に細菌を再発させないことである。これには残存空気を少くしたり密封性を上げることが望ましいが、この他にも内容物の風味や色を損わないことも重要である。特に風味においては、いわゆる缶詰臭というものがあるが、これはブリキスリーピース缶などで溶出した金属イオンの味である場合が多い。⁵⁾ 幸いDR缶は鉄や鉛の溶け込みはなく、仮にアルミニウムが溶けたとしてもこのような味の変化は無く、缶詰直後の風味を長く保つことが出来る利点を持っている。この点に関しては現在数多くのアルミ製の容器に入った飲料缶が市販されていることからも理解されよう。

一方、アルミニウムという金属が毒性を持たないことは衆知のことであるが、DR缶内面を被覆している塗膜が各



図13 DR缶缶詰例

種の食品衛生法規⁶⁾に合格するとともにフタル酸エステルや多環芳香族系の有害物を含まないことが確認されているのはいうまでもない。

3.2 実際の缶詰例

缶詰直後からの追跡調査を3.1.2項で述べた手法およびさらにその他の若干の手法⁷⁾にて、数ヶ月から3年間行いそのシェルフライフを究明してから一般市場への製品化がな行われる。この実缶試験に関してはすでに田部・西尾らが本誌にて述べている⁸⁾ので詳細は参照されたい。ここでは西尾⁹⁾によるシェルフライフ試験において、すでに12ヶ月を経過後まだDR缶が健全な状態を保ち、かつ、食品としても健全で商品価値のある缶詰内容物の例を表3にて紹介することとした。この中にはさらに14、18ヶ月後にも健全な状態を保持しているものもある。

表3 アルミニウム製DR缶詰例

分類	缶詰食品例	
菓子	水ようかん—あずき	ゼリー—メロン
	〃—あんず	〃—グレープ
	〃—いちご	ゼラチン—白
	〃—パイン	〃—茶色
	生クリーム	プリン
果物	みかん	ジャム—イチゴ
	さくらんぼ	〃—ママレード
	びわ	はちみつ
おかず	ウィンナーソーセージ	サバのみそ煮
	焼とり	あさりのくん製漬
	味付ひき肉	赤貝の有明煮
	サケ	
調理済食品	カレー—ドライ	スープ—コーン
	〃—カレー	〃—オニオン
	シチュー—ビーフ	〃—ビーフ
	〃—ボルシャン	ミートソース

4. まとめ

4.1 缶市場におけるDR缶の市場性

今回当社で技術導入・開発したDR缶はオールアルミニウム缶のもつ優れた性能を一般食缶にも適用し、アルミニウム薄板の新たな需要分野を喚起すべく取り上げられたものである。

食缶分野での胴・蓋の組合せは表4の如く種々のものがあり、この状況は諸外国に於ても同様である。

表4 食缶品種と用途

胴	蓋	使用例
鉄・サイドシーム	鉄・プレーン	果実、魚缶等
〃	鉄・EOエンド	調理缶にわざか
〃	アルミ・EOエンド	デザート、飯缶等
鉄・絞り	鉄・プレーン	オイルサーデン用角缶等
〃	アルミ・EOエンド	水ようかん用テーパー缶等
アルミ・絞り	〃	チーズ用テーパー缶等

食缶に使用されるEOエンドはフルオープンタイプであって、缶切り不要、ギザギザのない開け口等の特徴から缶詰のイメージをインドアからアウトドア製品へ、保存食からコンビニエンスフードへ、容器についても保存容器からそのまま食べられる容器へと変え、もっと市場に受け入れられるべきものであるが、従来のブリキ缶では鉄・鉛・錫イオンによる缶臭、外面のさび易さ、内面腐食の為の内容物制限等によってあまり使われていない。

当社が開発したDR缶はこれらの不都合な点を解消し、清潔感・コンビニエンス性を一段と増しており、更にスーパーセイフティキャンを採用し缶詰への一つの不満材料である指を切る不安をなくしている。

我が国の缶詰・ビン詰市場の概要は表5¹⁰⁾の通りであり、この分野がアルミニウムDR缶の参入可能分野である。

表5では業務用大型缶詰、ジュース・炭酸飲料・ビール等の飲料缶詰は除いており、いわゆる一般個人、家庭向の消費量であって内容物重量で87万トン、缶数で30億缶である。この内特に食肉・調理缶詰、水産・果実・ビン詰の一部がアルミニウムDR缶を採用する事によってコンビニエンス性、味・フレーバー、安全性等を高めた食品として市場に受け入れられる事になろう。

表5¹⁰⁾ 一般用缶・ビン詰生産数量 (昭和50年度)

品名	内容重量(トン)	缶数(千缶)	缶数(百万缶)
水産	371,337	34,407	1,651
果実	257,115	20,294	487
野菜	98,542	8,407	202
ジャム	1,631	81	4
蓄肉	21,510	3,266	157
調理・特殊	33,285	4,881	243
各種ビン詰	87,093	13,650	327
計	870,513	84,986	3,071

注 1. 業務用缶詰は除く。

2. ジュース、ネクター、炭酸飲料、ビール等飲料は除く。

3. 缶数の算定に当っては、水産・ジャム・食肉・調理は一函4ダース入り、果実・野菜は一函2ダース入りとした。

4.2 その将来性

米国に於ては既に年間10数億缶のアルミニウムDR缶が食缶市場に出ており畜肉・調理・乳製品・果実等に使用されている。

ブリキ缶での鉛、錫溶け込みによる人体への影響問題はハンダ使用の制限、ハンダの改良、接着缶・溶接缶の開発等幾多の技術的改良を生み今日なお技術的進歩を続いているがGood Bye 3 Piece, Hallo 2 Piece, の流れは動かし難く各国・各社でTFS、アルミニウムによる2ピース化が検討されている。

TFSの胴とアルミニウムの蓋の組合せはガルバニックコロージョンの見地から見て妥当でなく、食缶として残って行くのは保存性・経済性を追求するTFSの胴とTFSのプレーンエンドの組合せ、食品の味・フレーバー・コンビ

ニエンス性を追求するアルミニウムの胴とアルミニウムのEOエンドの組合せの2種類に収斂して来るものと思われる。グッドバイ3ピース及び2ピースでの胴蓋に同材質使用の動きは経済環境の動きによりそのスピードは変るであろうが食缶分野はアルミニウム板利用の新たな分野として大きく期待される。

文 献

- 1) 塑性加工研究会編; *プレス便覧*, 丸善株式会社, 東京, (1973), 133.

- 2) 塑性加工研究会編; 同上, 139.
- 3) Wranglēn著, 吉沢四郎ら; *金属の腐食防食序論*, 化学同人, 京都, (1973), 94.
- 4) 野口雅敏; *食品と容器*, 16, (1975), 227.
- 5) 太田静行; *食品調味の知識*, 幸書房, 東京, (1975), 61.
- 6) 厚生省告示, 第178号 (1973), 第434号 (1966).
- 7) 谷川英一ら; *缶詰製造学*, 恒星社厚生閣, 東京, (1969), 313.
- 8) 田部善一, 西尾正浩; 本誌, 17 (1976), 46.
- 9) 西尾正浩; 未発表
- 10) 日本缶詰協会資料, 昭和50年度

アルミニウムDI缶の成形加工について

木 村 紘
斉 藤 菅 爾
岡 本 庄 司

住友軽金属工業株式会社

アルミニウム DI 缶の成形加工について*

木村 紘** 斎藤 菅爾**
岡本 庄司**

Drawing and Ironing Process for Aluminum DI Can

by Hiroshi Kimura, Kanji Saito and Shoji Okamoto

1. まえがき

円筒容器を絞りとしごきによって成形する方法は、古くから工業生産に利用されている。歴史的にみると薬きょうがこの方法の応用例の最初であろうが、最近ではDI缶をはじめとして、万年筆のケース、化粧品のキャップおよび消火器のケースなどがこの方法によって大量生産されている。特にDI缶は、ツウピース缶（胴と底が一体になった部分とふたの2部分からなる）とも呼ばれ、ビール缶や清涼飲料缶に用いられて急速に普及した。

DI缶は、Drawn & Ironed Can の略称で、缶ボディの製造工程よりきた名称である。素材として、アルミニウムまたは鉄を用い、深絞り後しごきによって壁厚を70%近く減ずることにより所定缶高さにするのが通常であり、塑性加工的みてかなりむずかしい部類に属する。

アルミニウムDI缶は通常2回の絞りと3回のしごきによって成形される。成形機としては、図1の工具を用いて素板の抜きおよび絞りを行なうカッパーと呼ばれるプレスと、図2の工具で再絞りと3回のしごきを1ストロークで行なうボディメーカーと呼ばれるプレスからなる。実生産においては、成形後連続的にトリミング、洗滌、塗装、焼付、ネックインおよびフランジングが行なわれ、1ライン

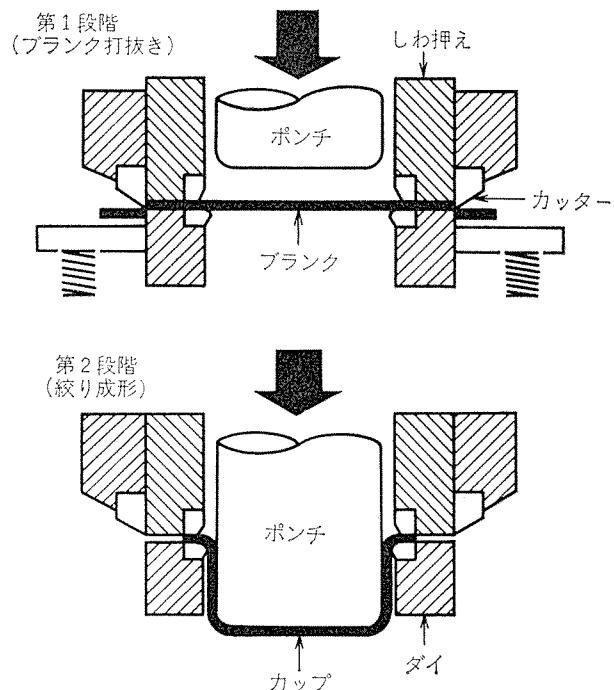


図1 カッパー用工具

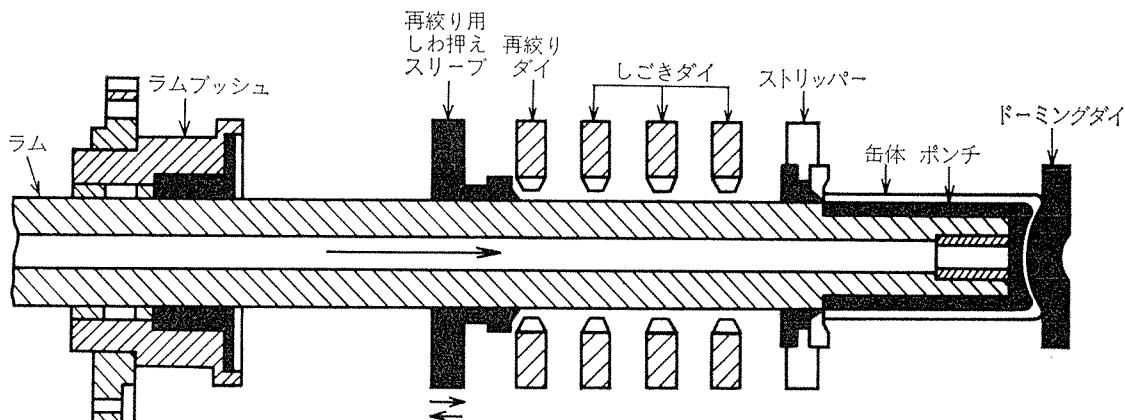


図2 ボディメーカー用工具

*精機学会、日本塑性加工学会主催 第6回塑性加工学会講習会

(昭和51年10月)に発表

**技術研究所

表1 市販缶の商品名、寸法、化学成分¹⁾

商 品 名	缶径×缶高さ (mm) 内 容 積 (ml)	位 置	板 厚 (mm)	硬 度 (MHV)	主 な 化 学 成 分 (Wt%)					
					Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Ti
アサヒビール	66.1×122.3 350	缶底 缶壁	0.51 0.17	65 80	0.12	0.43	0.20	1.08	0.98	0.02
エビスビール	65.5×122.8 350	缶底 缶壁	0.45 0.15	86 98	0.13	0.46	0.15	1.22	1.22	0.02
キリンビール	65.7×122.3 350	缶底 缶壁	0.44 0.15	84 110	0.09	0.29	0.14	1.16	1.14	0.06
サッポロビール	65.5×122.6 350	缶底 缶壁	0.45 0.15	90 102	0.14	0.44	0.17	1.24	1.24	0.02
サントリービール純生	66.2×122.2 350	缶底 缶壁	0.43 0.15	83 87	0.12	0.38	0.17	1.13	1.04	<0.01
清酒 黄桜	57.1×96.2 180	缶底 缶壁	0.40 0.24	75 81	0.11	0.41	0.13	1.05	1.16	0.04
清酒 白鹿	57.3×96.1 180	缶底 缶壁	0.40 0.24	76 82	0.12	0.41	0.13	1.06	1.15	0.04
清酒 月桂冠	56.7×99.5 180	缶底 缶壁	0.50 0.28	50 70	0.12	0.50	0.16	1.08	1.02	0.05
清酒 菊正宗	56.8×98.5 180	缶底 缶壁	0.41 0.27	84 92	0.12	0.44	0.16	1.00	1.30	0.05
キリンレモン	55.1×122.6 250	缶底 缶壁	0.44 0.15	87 91	0.15	0.45	0.16	1.13	1.21	0.02
チェスター グレープ	55.1×122.5 250	缶底 缶壁	0.44 0.15	83 85	0.14	0.47	0.15	1.11	1.28	0.02
チェスター グレープフルーツ	55.1×122.6 250	缶底 缶壁	0.44 0.15	80 83	0.13	0.38	0.19	1.19	1.27	0.02
三ツ矢 フルーツソーダ	52.6×132.0 250	缶底 缶壁	0.41 0.14	82 85	0.13	0.40	0.13	1.05	1.15	0.04

あたりの生産量は毎分 600 個、あるいはそれ以上にもおよんでいる。このようなきびしい加工度や高速生産に耐えるように、材料、工具および潤滑油に対する要求にはきびしいものがあり、成形工程を検討する場合、絞り比としごき率の選択は慎重に行なわなければならない。以下これらの問題について順次述べることにする。

2. 材 料

2.1 現在使用されている材料

現在、わが国で市販されている缶の商品名、寸法および化学成分などを表1¹⁾に示す。これからみると使用材質はすべて3004合金で、調質は缶底硬度から推定して半硬質ないし硬質である。素材厚は 0.4~0.5 mm、仕上げ缶厚は 0.14~0.28 mm である。現在使用されている 3004 合金の化学成分および引張性質などの標準値を表2 に示す。

表2 3004合金の化学成分、引張性質、限界絞り比の参考標準値
主 要 化 学 成 分

Si	Fe	Cu	Mn	Mg
0.03以下	0.7以下	0.25以下	1.0~1.5	0.8~1.3
質別	引張強さ (kg/mm ²)	耐力 (kg/mm ²)	伸び (%)	限界絞り比
H19	28~32	27~31	1~3	1.85~2.00
H34	23~27	18~22	5~8	2.05~2.13

2.2 材料に要求される事項

材料に要求される事項は成形破断しないこと、耳の低いこと、加工きずやしわを発生しないことおよび製品として必要な強度を保証できることなどである。

2.2.1 成 形 性

D I 缶の成形加工における成形不良例を図3 に示す。(a)

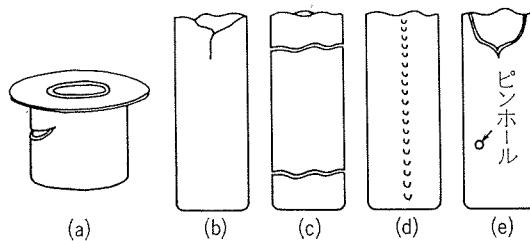


図3 D I 缶の成形不良例²⁾

は絞り破断、(b) 以下はしごき破断(あるいは不良)である²⁾。
(a) は材料の絞り性不足の場合、(b) は絞りとしごきにより材料がせい化した場合、(c) は最も一般的なしごき破断であり材料のいわゆるしごき性不足の場合、(d) は工具と材料の局所的潤滑不良の場合(まれには材料の欠陥を起点として生ずる場合もある)、(e) は材料欠陥に起因するピンホールおよびそれを起点とするフローラインに沿う割れの場合である。このうち、(a)の絞り破断と(c)のしごき破断に関しては理論解析がなされている²⁾。その結果を要約すると、

a) 素材の r 値が大きい程成形性が良い。

b) 素材の K 値、n 値が小さい程成形性が良い。

ただし、素材の引張曲線を $\sigma = K\epsilon^n$ とし、(a) は実験的に検証されているが、(b) は未検証である。

図4 は低速における成形性に関する実験結果である。材料は 3004-O, H34, H19 の 0.4mm 板で、缶内径は 50mm^φ である。試験はエリクセン 140 型試験機を用い、1 回絞りによって得られたカップを 1 回しごきする場合の限界を求めた。なお、ポンチ速度は約 4 mm/sec、潤滑油は絞り時に通常のアルミニウムプレス油、しごき時に高粘度油(50

℃で約250cSt)を用いている。

図5は高速における成形性に関する実験結果である。材料は3004-O, H14, H34, H19, H39の0.4mm板で、缶内径は52.6mm ϕ である。試験はカッパーにより抜き絞りを行ない、さらにボディメーカーにより再絞りと1回のしごきを行なった。これは缶の破断位置高さより成形可能プランク径を推定することにより、調質による成形性の比較を行なつたものである。ポンチ速度はカッパーで約

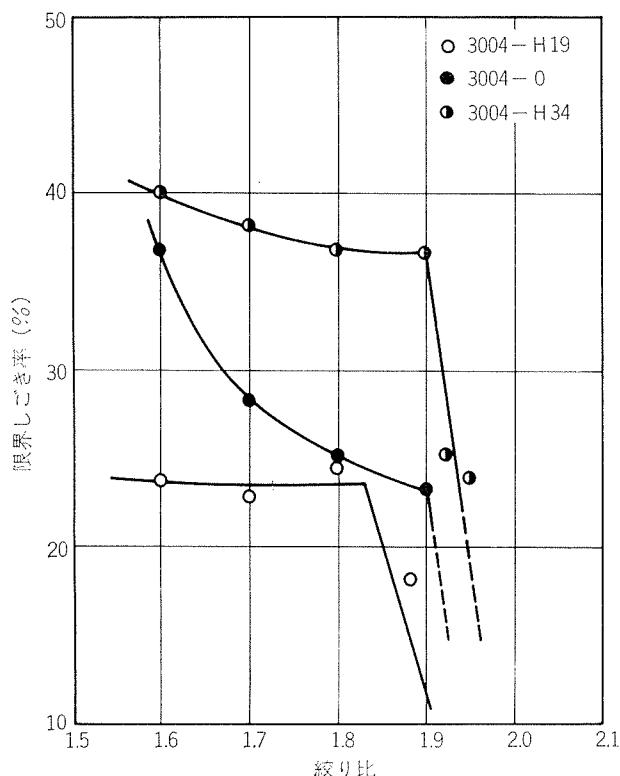


図4 成形性比較(低速成形)

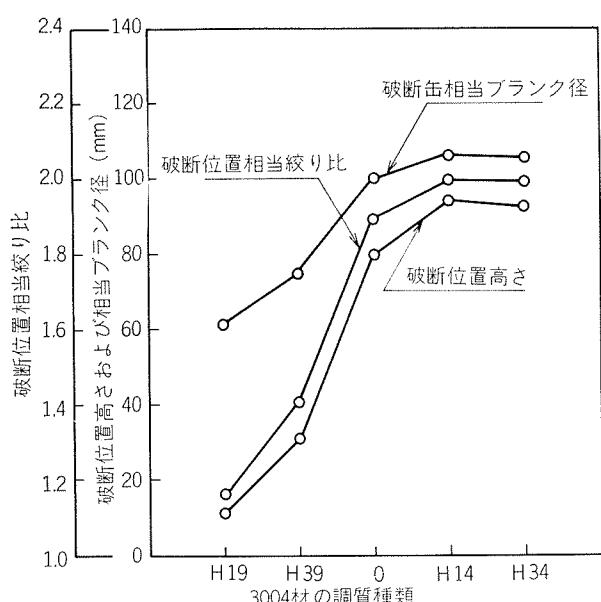


図5 破断缶による成形性比較(高速成形)

250mm/sec, ボディメーカーで約2000mm/secにて行ない、潤滑油として水溶性油を用いている。

図4, 図5の実験結果から、3004合金では半硬質材が最も成形性の良いことがわかる。

2.2.2 耳

絞りによって生じた耳は、しごきを加えることにより、{(しごき前壁厚)/(しごき後壁厚)}の割合で拡大される。

図6は市販の250ml缶の耳高さの推移を示す。絞りにお

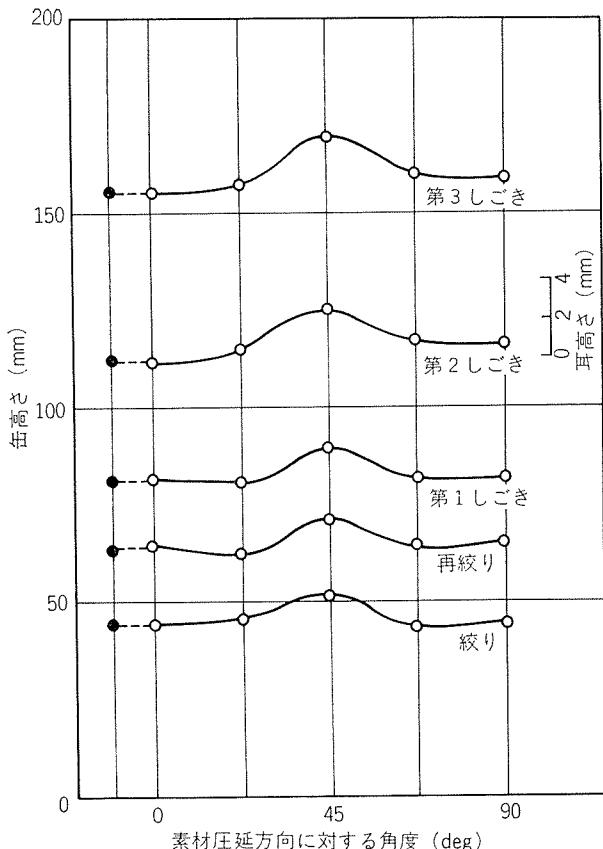


図6 耳高さの推移

いてはおよそ1.5mmの耳が製品缶ではおよそ3.0mmとなっている。生産現場においては、耳高さが高いことは非常に嫌われる。その主な理由を下記する。

- 耳切れが起こりやすく、ちぎれた耳片が工具と材料間にかみ込まれ、ピンホールや胴切れの原因となる。
- 缶をポンチからはがしにくい。
- トリミングの歩留まりを低下させる。
- カッパー、ボディメーカーおよびトリマー間の缶移送のトラブル(ガイドへのひっかかりなど)の原因となりやすい。

したがって、現状の材料には耳率が3%以下であることが要求されている。ただし、ここでいう耳率とは、絞り比=1.67、工具クリアランス=板厚の1.2倍で成形した容器の耳高さ、容器高さを測定し、

耳率 = {耳高さの平均値}/(容器高さの平均値) × 100(%)
で計算した値である。

2.2.3 加工きず、しわ

絞りとしごきによって、缶内外面にきずやしわの発生することがある。加工きずは、材質的には純アルミ、アルミ・マグネ合金に発生しやすい。また、3004合金でも素材製造条件によっては発生することがある。しわは素材の粒度によって影響され、 50μ 以下ならば問題ない。

2.2.4 強度

内圧のかかる缶に対してはドーム部の対座屈強度が要求される。図7は素材の引張強さと、塗装、焼付前の缶の座屈内圧の関係である。また、表3は製缶前後、表4は塗装焼付前後の引張性質の変化を示す¹⁾。なお製缶後の引張性質は、缶側壁より切出した試験片の引張性質によっている。

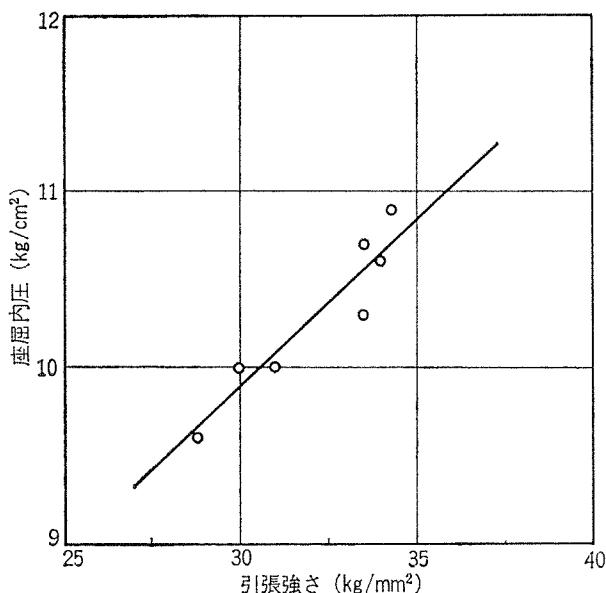


図7 素材引張強さと座屈内圧

表3 3004合金板の製缶による引張性質の変化¹⁾

質別	製缶前			製缶後			硬化度 **
	引張強さ (kg/mm²)	耐力 (kg/mm²)	伸び (%)	引張強さ (kg/mm²)	耐力 (kg/mm²)	伸び (%)	
H19	29.3	27.2	2.0	33.6	32.2	0.5	1.18
H39	28.9	25.5	4.0	34.5	32.9	0.8	1.29
H16	24.3	23.7	2.5	30.8	30.1	0.4	1.27
H36	24.0	21.9	5.0	30.8	30.0	0.5	1.37

*: いずれも圧延方向に対して $0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ の平均値

**: (製缶後の耐力)/(製缶前の耐力)

表4 製缶後の焼付による引張性質、F値およびn値の変化¹⁾

焼付条件	引張強さ (kg/mm²)	耐力 (kg/mm²)	伸び (%)	F値*	n値
処理なし	33.6	32.2	0.5	—	—
185°C × 10min	31.5	28.9	3.0	35.0	0.03
205°C × 10min	28.7	26.3	4.0	32.5	0.03
225°C × 10min	27.0	24.4	5.0	30.8	0.05
245°C × 10min	24.4	22.6	6.0	20.0	0.06

*: $\sigma = F \epsilon^n$ と定義する。 σ は応力、 ϵ は歪を表わす。

F値n値は(1~2)%の歪範囲で決定した。

製品強度を保証するための素材の選択にあたっては、成形による硬化とその後の焼付による軟化を考慮する必要がある。

2.2.5 その他

材料の局所的欠陥や偏析が原因で、ピンホール、フローマーク(フローラインが周囲と区別されすじ状に見えるもの)、フランジ・クラック(缶頭部をフランジングする時生ずるクラック)が生ずることがある。

2.3 製造条件との関係

一般に、造塊→表面切削→均熱処理→熱間圧延→中間焼鉄→冷間圧延→矯正→切断という工程をとる。造塊をはじめとして全工程が成形性に影響を及ぼすが、強度や耳に大きな影響を与えるのは均熱処理、熱間圧延、中間焼鉄および冷間圧延である¹⁾。

3. 工具および潤滑油

3.1 工具

3.1.1 絞りおよび再絞り用工具

ダイス肩半径は板厚に比べて小さ過ぎると曲げ破断のおそれがあり、大き過ぎるとしわ発生をまねく。一般に板厚の4~6倍程度が推奨される³⁾。ポンチ肩半径は曲げ破断を避けるため板厚の4倍以上が望ましい³⁾。工具クリアランスは後のしごき加工の負担を軽減するため、板厚の(0.9~1.1)倍程度である⁴⁾。

3.1.2 しごき用工具

テーパダイスおよびRダイスを用いた場合のしごき限界の比較を図8に示す⁵⁾。ただし、テーパダイスはダイス半

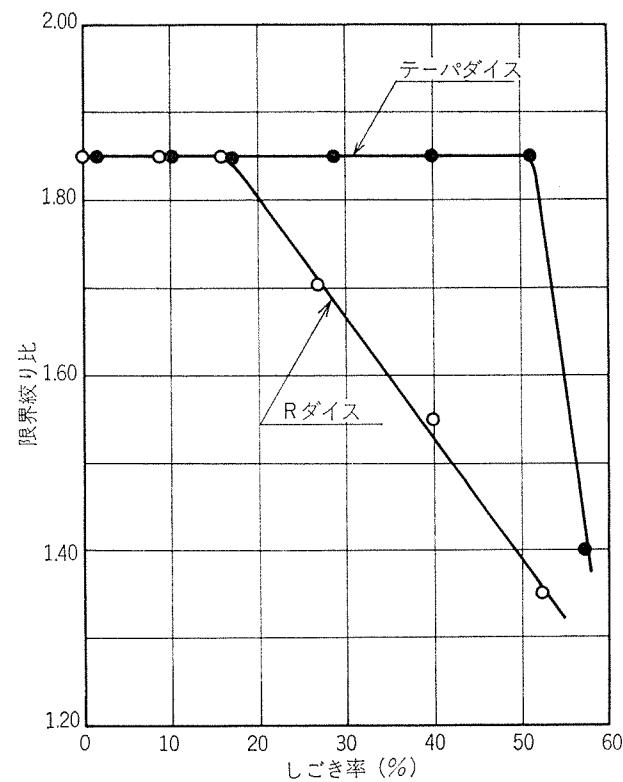
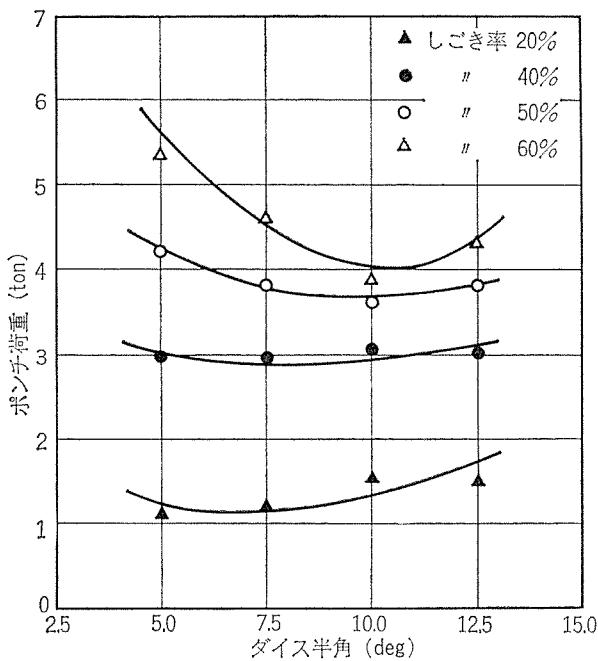


図8 ダイス形状比較⁵⁾

図9 ダイス半角の影響⁶⁾

角 10° 、ペアリング長さ 10mm 、Rダイスはダイス肩半径 3mm 、ペアリング長さ 5mm である。素材として板厚 2mm の純アルミを用い、1回絞りして得られたカップを上記2種のダイスでしごき、しごき破断を生ずる限界素材径より求めた限界絞り比を示している。カップ内径は $50\text{mm}\phi$ 、成形速度はおよそ 3mm/sec である。図よりテーパダイスを用いる方がしごき限界を向上しうることが明らかである。

次に、図9にテーパダイスのダイス半角としごき荷重の関係を示す⁶⁾。テーパダイスのペアリング長さは 2mm である。実験においては、黄銅製葉きょうの内外面を切削して内径 $30\text{mm}\phi$ 、壁厚 2mm に仕上げたものを用いている。図より、ダイス半角は $7\sim10^\circ$ が適当であることがわかる。同じ条件でペアリング長さを変えた場合を図10に示す⁶⁾。ペアリング長さはダイス寿命に差しつかえない範囲で短くするほど良いことがわかる。

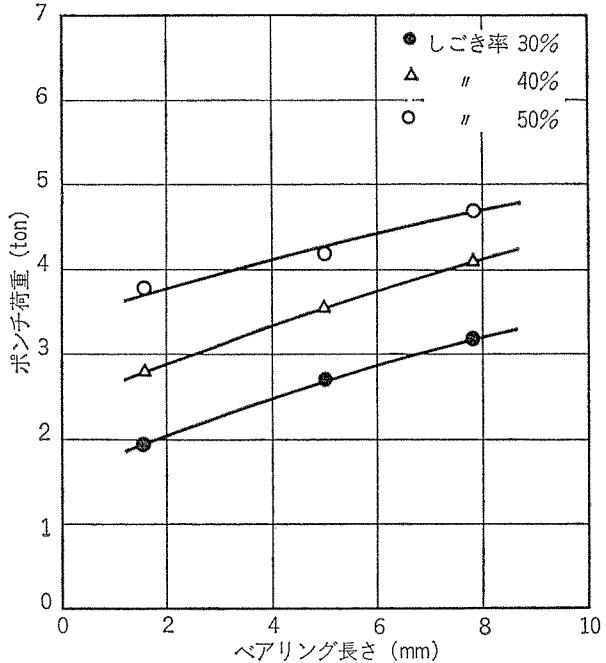
なお、絞り、再絞り用工具およびしごき用工具は、寿命、焼付きによる加工きず抑制から考えて、高速生産する場合は超硬合金を用いるのが望ましい。

3.2 潤滑油

絞りに用いる潤滑油は通常のアルミニウム用プレス油で良い。しごきに用いる潤滑油は低速成形(速度 400mm/sec 以下)においては、高粘度油(50°C における粘度 150cSt 以上)が望ましい。高速成形(速度 1000mm/sec 以上)においては、水溶性の低粘度油(50°C における粘度 10cSt 以下)が用いられる。

4. 絞り比、再絞り比、しごき率

缶形状が図11のごとく決まっていると仮定する。素材径

図10 ペアリング長さの影響⁶⁾

を D 、素材厚を t_0 、缶底厚を t_A とすると、 $t_A=t_0$ だから、体積計算により D は図11の記号を用いて次式で求められる⁷⁾。

$$D = \sqrt{d_1^2 + 4d_2(t_B l_1 + t_C l_2)/t_A}$$

また定義より 絞り比= D/d_1 、再絞り比= d_1/d_2 、総しごき率= $\{(t_0 - t_B)/t_0\} \times 100\text{(\%)}$ である。

4.1 成形性との関連

4.1.1 絞り比、再絞り比

絞り比、再絞り比はそれぞれ絞り、再絞りにおける余裕率が等しくなるように決めるのが合理的である。すなわち、

$$\text{余裕率} = (D/d_1)/\text{LDR} = (d_1/d_2)/\text{LRR}$$

となり、ゆえに

$$d_1 = \sqrt{\text{LRR} \cdot d_2 \cdot D/\text{LDR}}$$

より d_1 が決定され、したがって絞り比、再絞り比が決定される。ただし、LDR、LRRは次のように定める。

LDR(限界絞り比)：素材径 D を固定し、ポンチ径

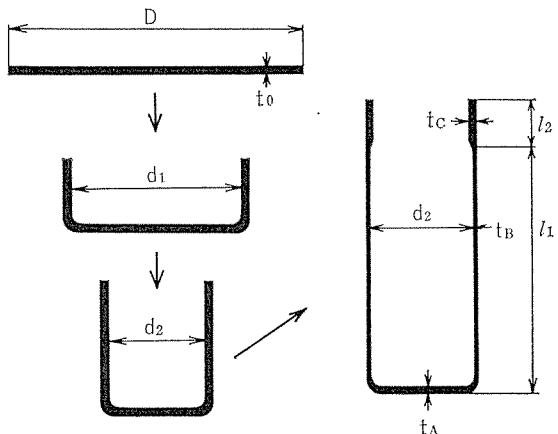


図11 素材および容器形状

を変化させて求めた最大絞り比

LRR(限界再絞り比)：ポンチ径 d_2 を固定し、絞り

後の容器径を変化させて求めた最大絞り比

通常、絞り比は 1.5~2.0、再絞り比は 1.1~1.5 の範囲で選ばれる。

4.1.2 しごき率

必要な圧下量を一回でしごくと限界圧下量を越えるような場合には、多回しごきが必要となる。この場合のしごき率の配分は以下のようにする²⁾。図12は多回しごきする場合の限界総しごき率と、前工程までの総しごき率の関係を示す。この図は実験的に求めればよい。ただし、総しごき率とは素材厚基準のしごき率をいう。一例として、合計70%のしごきが必要な場合のしごき率配分を求める、図において A→B→……G と追跡すればよい。安全のため限界線を0.9倍して、破線を限界線とみなせば、A→B'→……G' とたどればしごき率配分が決定される。すなわち、第一しごき率=40%，第二しごき率=60%，第三しごき率=70%である。

4.2 耳との関連

図13に総絞り比(=絞り比×再絞り比)と耳の関係、図14に総しごき率と耳の関係を示す。素材として純アルミ

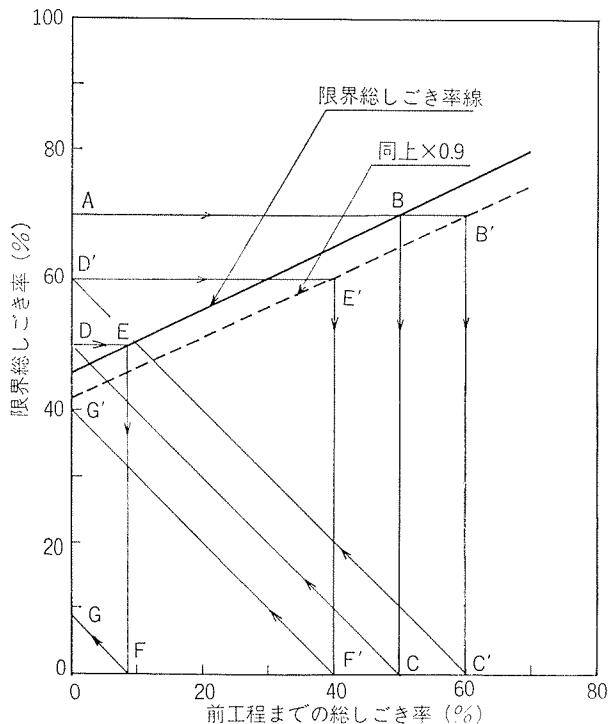


図12 しごき率の決定²⁾

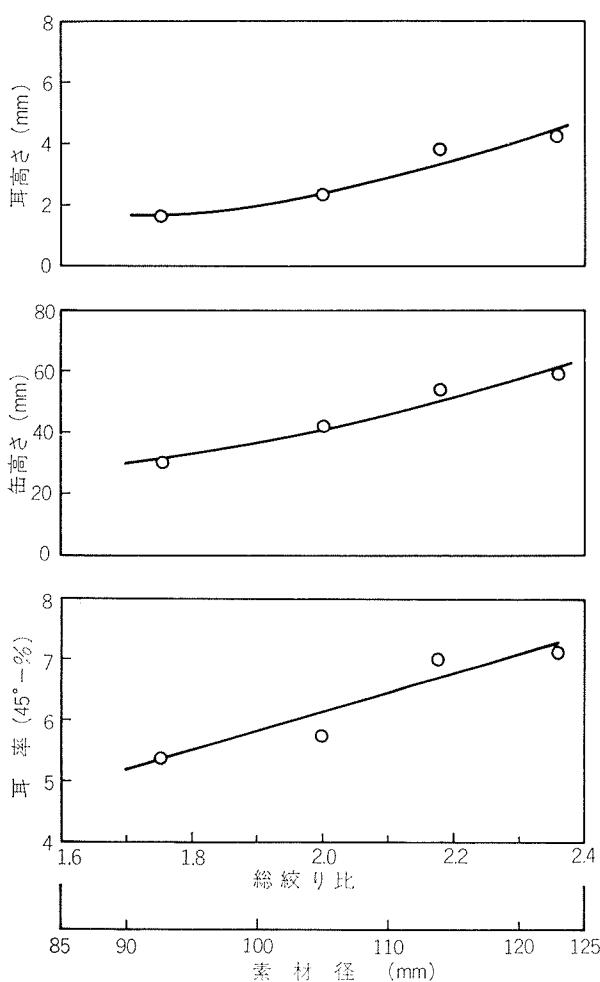


図13 絞り比と耳高さ

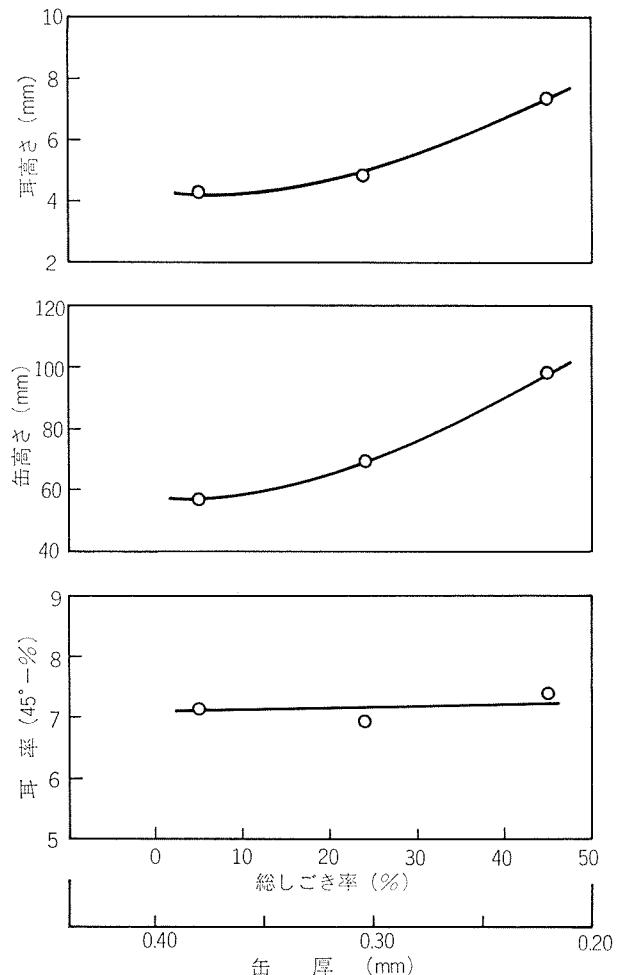


図14 しごき率と耳高さ

の H18、厚さ 0.4mm の板を用いた。耳率でみると総絞り比に対しては、わずかに増大するが、総しごき率に対してはあまり変化しない。耳高さが問題となる場合はこれらの傾向を考慮する必要がある。

4.3 加工きず、しわとの関連

加工きず、しわの発生が問題となり、材料、工具や潤滑油の改良で解決しない場合は、問題が発生する成形工程における成形量を減らす必要がある。

4.1~4.3 に述べた事項を総合的に考慮して、絞り比、再絞り比およびしごき率を決定する。表 5 にその一例を示す⁴⁾。

表 5 成形工程例

	工程 1 ^{a)}	工程 2 [*]
缶 径 (mm)	65.5	65.5
缶 高 さ (mm)	122.5	158.5
内 容 積 (ml)	350	480
材 質	3004-H19	3004-H34
素 材 径 (mmφ)	134.4	156.0
厚 (mm)	0.43	0.42
絞 り 絞 り 比	1.51	1.74
頭 部 厚 (mm)	0.43*	0.42
再 絞 り 再 絞 り 比	1.40	1.36
頭 部 厚 (mm)	0.381	0.423
第 1 しごき しごき率 (%)**	29.1	27.1
厚 (mm)	0.305	0.306
第 2 しごき しごき率 (%)**	49.8	49.5
厚 (mm)	0.216	0.212
第 3 しごき しごき率 (%)**	67.4	66.7
厚 (mm)	0.140	0.140

*推定値

**素材厚基準

5. あとがき

アルミニウム D I 缶の材料、工具、潤滑油および成形工程に関する問題について概略を述べた。前にも述べたように、D I 缶は成形加工後連続的に、トリミング、洗滌、塗装、焼付、ネックインおよびフランジングが加えられてはじめて完成する。したがって、成形加工における問題も、トリミング以降の工程と関連して論すべき点が多いが、ノウハウ的な問題も多く細部にわたって述べ得なかった。本報告がこの方面に携わる技術者の何らかの参考になれば幸いである。

文 献

- 1) 馬場義雄、木村紘、斎藤莞爾、河合三弘：本誌、16 (1975), 124.
- 2) 阿部英夫、北村邦雄、申川吉左衛門、久々淵英雄：川崎製鉄技報、8 (1976), 42.
- 3) 日本塑性加工学会編：プレス加工便覧、東京、(1975), 347.
- 4) R. Rakowski : Modern Metals, 27 (1972), 31.
- 5) 西村嘉彦：本誌、12 (1971), 186.
- 6) G. S. A. Shawki : Sheet Metal Ind., 47 (1970), 855.
- 7) 金丸吉夫：第47回塑性加工シンポジウム資料、May (1974), 58.

陽極酸化皮膜及びその上に施されたクリヤー塗膜の吸水性

長 谷 川 義 文

住 友 軽 金 属 工 業 株 式 会 社

陽極酸化皮膜及びその上に施されたクリヤー塗膜の吸水性

長谷川 義文*

Water Absorption by Anodic Coating of Aluminum and Non-Pigmented Paint Film Applied Thereon

by Yoshifumi Hasegawa

1. 緒 言

アルミニウム押出し形材の大半は、ビル用或は一般住宅用の建材として使用されている。これらアルミニウム建材の表面処理方法の中最も代表的なものは、硫酸浴陽極酸化処理を行った後、水洗、湯洗の工程を経て、クリヤー塗装、焼付けが行われる一連のプロセスである。この様な表面処理を施したアルミニウム建材製品の仕様については、JIS A 4706-1976 「鋼製及びアルミニウム合金製サッシ(引違い及び片引き)」が定められている。なお、この様な表面処理方法が汎用されるに至った経緯については、既に解説が述べられているのでここでは省略する¹⁾。

ところで、この様にして製造されたアルミニウム製建材に時として「水滴跡」と呼ばれるウォータースポットが発生する事がある。以下、この「水滴跡」現象を中心に、まず、有機塗膜全般に対する吸水性を、次いで陽極酸化皮膜上に施された塗装皮膜の吸水性について、考察を行ってみる。

2. 「水滴跡」現象

アルミニウム建材の代表的な表面処理工程を図1に示す。この様な表面処理工程を経て製造された製品は、一般的には、JIS(前出)に定められているごとく、少くとも陽極酸化皮膜 6μ +塗装皮膜 7μ 以上、必要に応じて $9\mu+12\mu$ の膜厚の皮膜が施されている。この製品の表面に水滴を一滴載せ、30分程度の時間放置した後この水滴を除去すると、水滴の置かれていた場所に明瞭なウォータースポットが認められる。これが所謂「水滴跡」現象である。この現象は何もこの種の製品に限った事では無く、一般的な塗装品に於ても多少は見られる現象であるが、陽極酸化皮膜+クリヤー塗装という組合せに於て、特にこの現象が著しく目に着き易いという理由から、時として問題にされるものであると思われる。以下にこの現象の特徴を述べる。

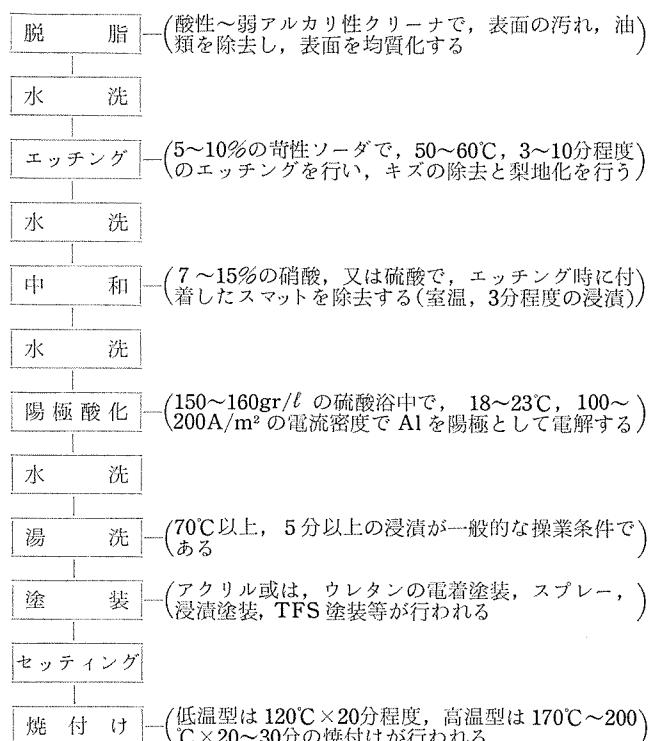


図1 アルミニウム建材の表面処理工程

i) 陽極酸化皮膜が厚いと発生し易い。

この事はこの現象に対して、下層の陽極酸化皮膜が密接に関与している事を示している。

ii) クリヤー塗膜が薄い程発生し易い。

この事はクリヤー塗膜内の水分の透過がこの現象の律速となっている事を示している。

iii) 「水滴跡」現象の発生している部分のクリヤー塗膜をかみそり等で剥離して陽極酸化皮膜を露出させると、「水滴跡」はそのまま陽極酸化皮膜上に発生している。

この事はクリヤー塗膜上に置かれた水分が比較的速やかに塗膜を透過し、陽極酸化皮膜に吸収される事を示している。

iv) 発生した「水滴跡」は水分を拭き取った後空気中に

*技術研究所

放置すると30分程度で消失する。

これは、この現象が可逆的なものである事を示している。

v) 陽極酸化処理後の湯洗工程は、この「水滴跡」現象発生防止に対し有効である。

工業的に本工程が多くの陽極酸化処理ラインに組込まれているのは、湯洗を行う事により、現象的には得られたクリヤー塗装品が透明感に富んだものとなり、「水滴跡」現象が発生し難く（見にくく）なるからである。本工程は上記効果の他に、

- ① クリヤー塗膜の白化現象を防止する^{2),3)}。
 - ② 陽極酸化→2次電解発色（浅田法）→湯洗→電着塗装という処理工程に於て、湯洗により2次電解発色の電着塗装時の脱色を防止する⁴⁾。
- 等の効果も知られており、殆んどの実ラインはこの工程を組んでいる。

vii) 陽極酸化皮膜厚さ、電着塗膜厚さ、湯洗の効果と「水滴跡」との関係を図2に示す。

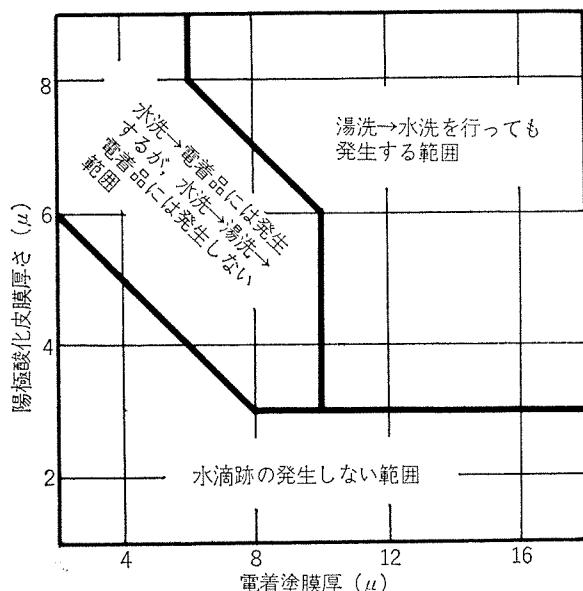


図2 「水滴跡」現象の発生する範囲

viii) 「水滴跡」が発生する製品を80°C以上の熱湯中に30分程度浸漬すると、製品全体の外観が透明感に富む様になり、「水滴跡」現象は発生し難くなる。

この方法は、ある陽極酸化処理業者が、クレームとなつた「水滴跡」現象の発生する製品を救済するために採った緊急の対応策であるが、陽極酸化皮膜と水との反応性の強さを示す興味深い現象である。

ix) 「水滴跡」現象は、塗膜性能とは関係無い事は経験的に知られている。又、塗料のタイプ或いは塗装の方法、焼付け条件等を変更しても「水滴跡」現象の発生を止める事はできない。又、例えば、シリコン系の撥水剤の様な塗料添加剤を加えても、「水滴跡」対策としては効果的ではない。

以上の如く、この現象は塗膜の透水性及び陽極酸化皮膜の吸水性が、実用上の問題を生じる程に大きい事を示唆しているので、以下にその機構の考察を行った。

3. 陽極酸化皮膜、クリヤー塗膜の吸水量

3.1 塗膜の吸水量

塗膜の吸水量を、塗膜が被塗物上に塗布された状態で時間等の関数として測定した例としては、Brasher⁵⁾らは、塗膜の吸水量と静電容量の関係について検討を行い、 $X_V = 100 \log(C_m/C_{m,0})/\log 80$ の関係式を見出し、下記の結論を示した。ここで、 X_V は塗膜の吸水量（体積%）、 C_m は時間 t に於ける試験片の静電容量、 $C_{m,0}$ は $t=0$ に於ける試験片の静電容量である。

i) 重量法による吸水量と静電容量法から計算される吸水量は大体に於てよい一致が得られるが、大きく外れる場合もある。

ii) これら両者の一致の程度と塗料組成の間には、明瞭な関係は見られない。

iii) 両者の結果の一致が事前に確められた塗料系に対しては、静電容量法による吸水量の測定は有用で正確である。

iv) 静電容量法の利点は、スピード、簡単さ、連続性、非破壊である事等である。

v) 重量法は、労多く、時間を喰い、多数の試験片を必要とする。

vi) 静電容量法値が重量法値より大きい場合には、表面に対し垂直な微孔中に水が分布している事を示している。

vii) 静電容量値の方が小さい場合には、表面に対して平行な層中に水分が分布し、即ち、表面に垂直な方向に濃度勾配を持つ場合に相当する。

典型的な吸水曲線の例を図3に示す。又、吸水量の測定結果を表1に示す。表1から当時の耐食性塗料と呼ばれていた塗膜の吸水量が、2.6vol.%から多いものでは18%にも及ぶものであった事が判る。No.666系塗料等は、両方法の測定結果が全く一致していない。

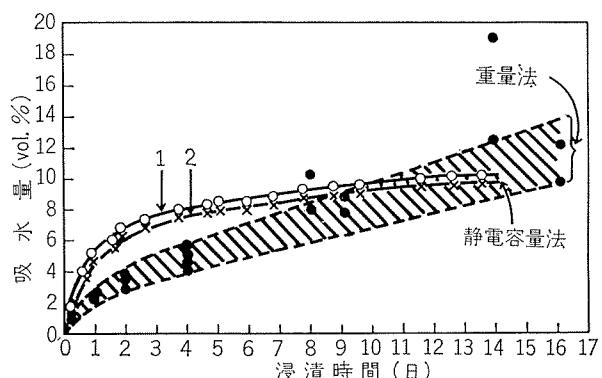


図3 重量法及び静電容量法による吸水量（耐食塗料 No.665）⁵⁾

表1 人工海水中に14日間浸漬した塗膜の重量変化
(21°C, 人工海水中)⁵⁾

塗料No.	膜厚(μ)	塗膜密度(g/c.c.)	重量法による吸水量(体積%)	静電容量法による吸水量(体積%)
204	85	2.0	9.8~8.0 (往20日後)	8.0
173	80	2.35	16.7~15.6	10.5
665	115	1.7	13.7~9.6 (往16日後)	10.0
666	110	1.85	2.6	13.5
667	90	1.9	4.2~4.8	4.3
28H	60	2.25	17.4~18.3	15.0

但、塗料は全て常温乾燥型のものである。

又、吸水量と塗膜の破壊の関係については、図4に示す如く塗膜の吸水率が12~13%に達すると急速に早められるとして、この吸水率の測定に静電容量法を利用した例を示した⁶⁾。

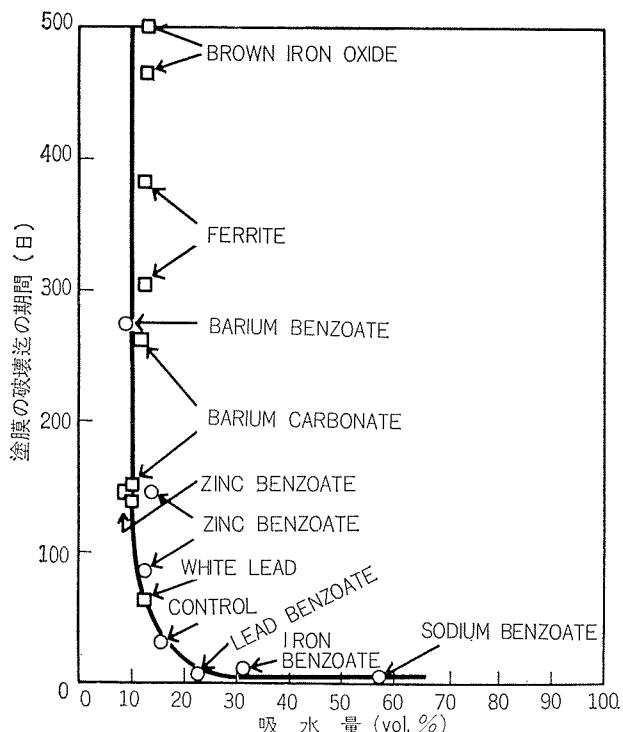


図4 桐油/エスチルガムメジウム系塗膜における吸水量と塗膜破壊の日数の関係⁶⁾

電気容量法による塗膜の吸水速度の測定については、諸住ら⁷⁾が更に検討を加え、吸水過程に於てはBrasherらが仮定した如く、塗膜内に於ては濃度分布は存在しないとする考え方を用いると、実際の系との差異は吸水初期を除いて僅少である事を示し、表2に示す如く塗膜の水分拡散定数と平衡含水率を定めた。

中戸ら⁸⁾は、檜柾目板に各種塗料を塗布し吸水量と塗膜の内部歪との関係について検討し、図5に示す吸水曲線と共に、下記の結果を得ている。

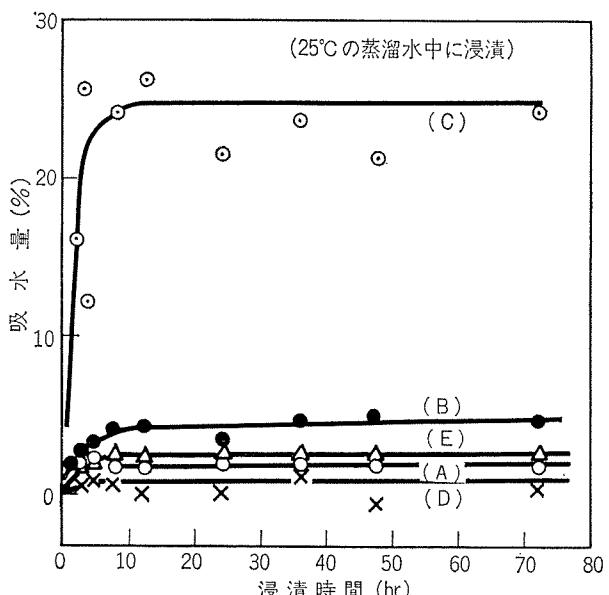


図5 塗装木材の塗膜の吸水量⁸⁾

i) ポリエスチル及びポリウレタン塗装木材の塗膜部に生じる歪は、木材繊維及び半径方向では弾性限度内歪であるが、接線方向では塑性変形域に達している。

ii) アミノアルキッド塗膜は、その塗装木材よりも吸水膨潤が大きく吸水率は24%にも達する。

iii) ラッカー塗膜内には、大きな収縮歪を生じておりこれが塗膜割れの原因となり、又付着性を悪くしている。

表2 種々の塗膜の水分拡散定数と平衡含水率(30°C)⁷⁾

塗膜番号	塗料の種類	膜厚(μ)	水分拡散定数(cm ² /sec)	平衡含水率(vol.%)	備考
1	タールエポキシ樹脂	440	1.12×10^{-9}	6.60	1回塗り
1'	タールエポキシ樹脂	135	1.90×10^{-9}	26.0	3ヶ月曝露
2	フェノール樹脂系	39	3.10×10^{-10}	15.4	1回塗り
3	油性サビ止め	74	1.87×10^{-10}	18.0	"
3'	油性サビ止め	147	3.00×10^{-10}	12.2	2回塗り
4	アルキド型上塗り	33	1.89×10^{-11}	25.0	1回塗り
4'	アルキド型上塗り	102	6.92×10^{-11}	17.2	2回塗り
5	アルキド型サビ止め	60	1.43×10^{-11}	13.0	1回塗り
6	ビニル樹脂系	60	2.55×10^{-11}	5.19	2回塗り

iv) アマニ油塗膜内にも大きな収縮歪を生じるが塗膜の延性は高い。

田沢⁹⁾は、塗膜の付着性に及ぼす吸水量との関係について図6に示す如く湿度の影響の大きい事を強調しているが、同時に付着の低下と塗膜の吸水性、或は透過性とは完全な相関性はみられなかったという結果も紹介しており必ずしも明確な結論は得られていない。

塗膜と湿度との関係については、佐藤¹⁰⁾も塗膜の力学的性質に関して、塗膜は、一般高分子に比べて分子構造中に

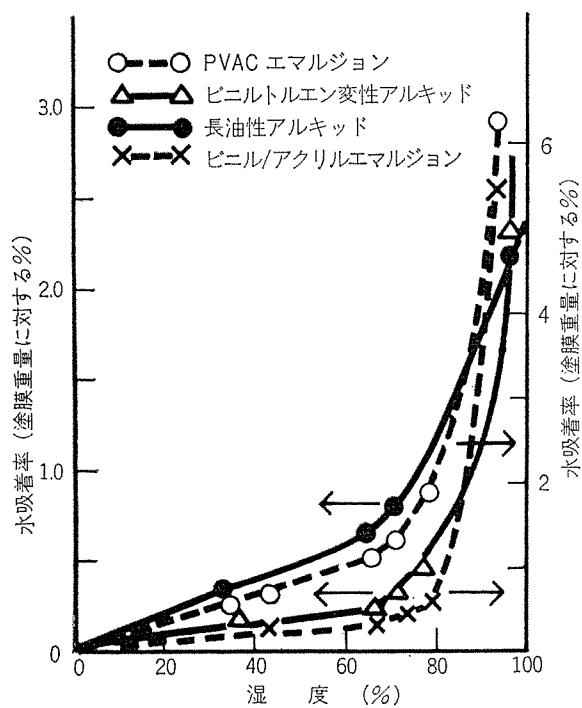
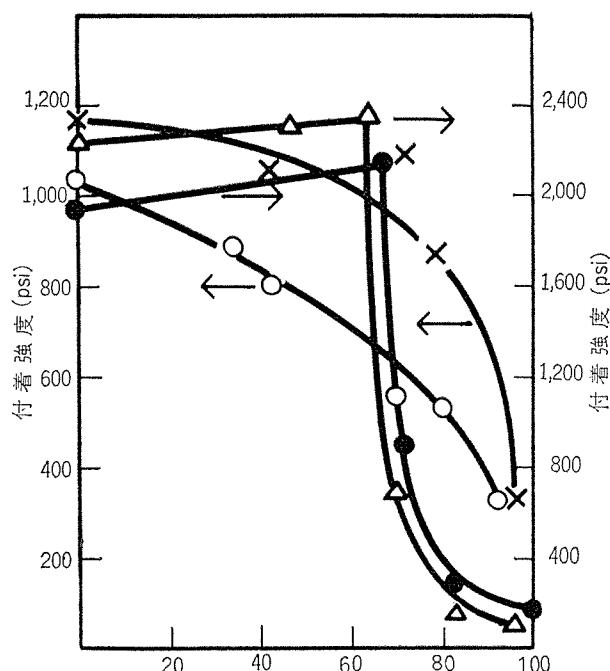
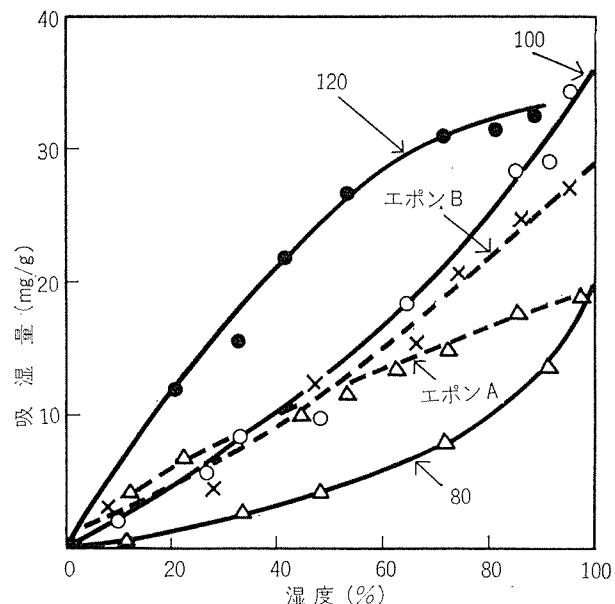


図6 各種塗膜の吸着等温線と付着強度⁹⁾

極性官能基を含有する事が多く、1~6%の水分を吸収し(図7に一例を示す)この水分は、塗膜の粘弾性、内部応力、或は劣化に大きな影響を与えるので塗膜の性能を考える場合には水分の影響を充分に考慮する必要があると述べている。



図中の数字はポリウレタンのNCO/OHの比率(%)を表す。
図7 ポリウレタン及びエポキシン/ポリアミド樹脂塗膜の吸湿量¹⁰⁾

岸本¹¹⁾は、塗膜の拡散、透過に関する総説の中で、無定形高分子に対する有機物蒸気、水蒸気の拡散は、Fick型である事を述べており、図8に示す如く厚みの異った3種のポリアクリル酸メチルに対する酢酸メチルの換算吸着曲線を例にFick型拡散である事の諸条件、即ち

- 吸収脱着の初期には、吸収量 $M(t)$ は時間 t の平方根に比例する。吸収の場合、直線性は $M(t)/M_\infty = 0.6$ 以上迄成立する。(M_∞ は平衡吸収量)
- 直線領域から上では、吸脱着曲線共時間の平方根を横軸とすれば \sqrt{t} 軸に対し凹である。
- 初期条件、境界条件を一定にして ℓ (膜厚) だけ変

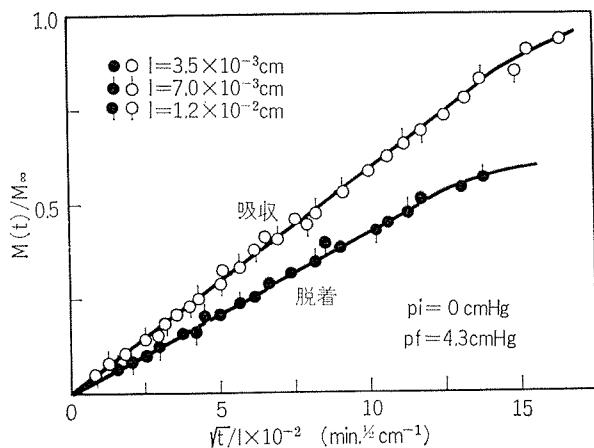


図8 ポリアクリル酸メチル-酢酸メチル系の換算吸着脱着曲線(35°C)¹¹⁾

えた実験では、換算吸着曲線 $M(t)/M_\infty$ 対 \sqrt{t}/ℓ を作ると一本の曲線に重なる。等を満たす事を示している。

塩水浸漬条件下で極めて安定な塗膜として知られるタルエポキシ樹脂を用いて諸住ら¹²⁾は、500μの塗膜に対して表3に示す様な平衡吸水量を得ると共に、拡散定数 D_{H_2O} を求め更に、

表3 タルエポキシ塗膜の平衡吸水量及び、塗膜内の水の拡散定数¹²⁾

温度(℃)	拡散定数 D_{H_2O} (cm ² /sec)	塗膜の平衡吸水量(vol. %)
20	3.9×10^{-9}	4
25	8.8×10^{-9}	5.2
30	1.5×10^{-8}	6.3
35	2.7×10^{-8}	8.8

i) 塗膜の電気伝導性には、塗膜吸収水分が支配的な影響を与える。

ii) 塗膜内の $D_{H_2O^+}$, ($D_H + D_{OH^-}$) は共に自由水のほぼ 10^{-4} 倍程度の値となる。

等の現象を定性的に説明した。(後述の Fast change を巧く説明する事ができる。)

塗膜の吸水量とフクレの関係については、Kirk Hay ら¹³⁾が相対湿度と吸湿量の関係から、Vernon の主張する臨界湿度(無処理の鉄や銅の腐蝕が加速される湿度で、相対湿度で65%を指す)に於ける塗膜の吸湿度は、ラテックス、オイルプライマー、アルキッド樹脂に於ては7~10 vol.%程度の値に相当する事及び、塩素化ゴムに於ては、相対湿度が70%になっても吸湿量が5%を越えず、これがこの塗料が良好な耐蝕性を示す理由であると述べている。

塗膜の吸水量を測定し、拡散係数を求めた例は Ikeda ら¹⁴⁾の実験がある。彼等は、相対湿度100%の雰囲気中に置いた塗膜の吸湿性を重量変化及び試験片(自由塗膜)の長さ変化から測定し、 $M(t)/M_\infty = \frac{1}{2}$ となる $t = t_{1/2}$ が比較的よく一致する事を見出し、拡散係数を求める計算式¹⁵⁾ $D = 0.04919 \times \ell^2 / t_{1/2}$ を用いて算出している。吸湿性の時間変化を図9に、得られたDを表4に示す。

表4 塗膜吸湿量及び拡散定数¹⁴⁾

塗膜の種類	膜厚(μ)	透水性	平衡吸水量(cm ² /sec)	D(min)	$t_{1/2}$ (min)
ポリ(m-フェニレンイソテレフタルイミド)	84	58.7	10.2	0.0604	270
ナイロン 66	51	305.5	9.54	0.239	4.9
ポリカーボネート	137	105.5	0.378	5.30	2.9
セルロース アセテート	27	808	7.57	1.23	0.73
ポリ(エチレンテレ フタレート)	25	115	1.1	0.254	1.2

透水性(gr H₂O/100m²·hr·4.4cmHg(H₂O))

平衡吸水量(wt%, 2.38cmHg(H₂O) 25°C)

○筆者注) Dの値は×10⁻⁸が欠落しているものと思われる

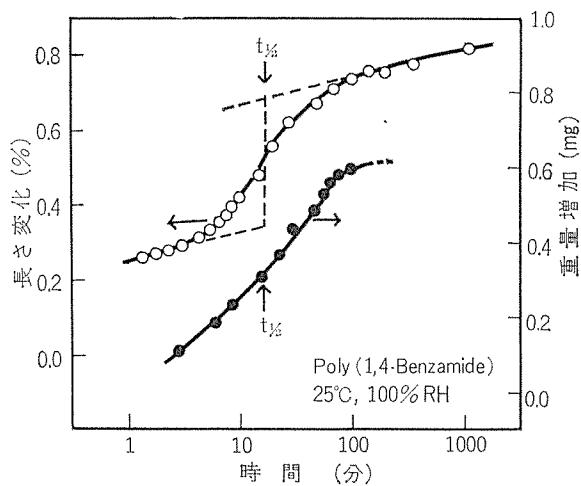


図9 塗膜の吸水量及び長さ変化¹⁴⁾

アクリル脂樹の吸水量に関しては、スチレン/ブチルアクリレート/アクリル酸エマルジョンを用いた Anžur 等の測定がある¹⁶⁾。彼等は、このエマルジョンの自由塗膜の吸水性は、膜厚、皮膜の生成時間、エマルジョン粒径に大きく影響される事を述べている。吸水量は、浸水120時間後の吸水量は12~30%にも達しているが未だ平衡に達していない。測定結果の1例を図10に示す。

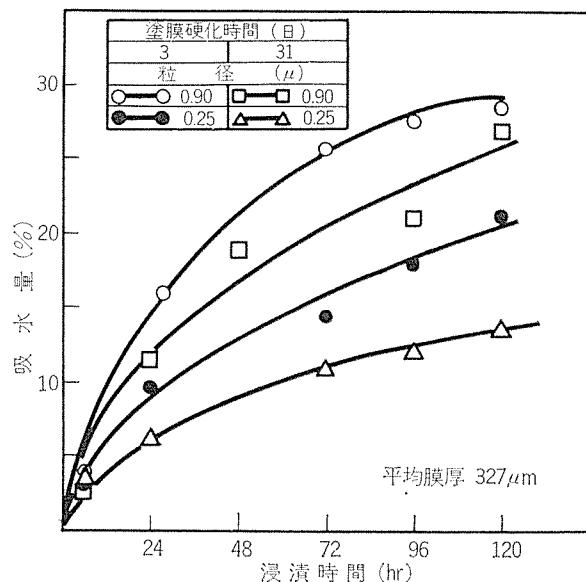


図10 アクリルエマルジョン塗膜の吸水量¹⁶⁾

以上述べて来た如く、塗膜の吸水量は種々の塗膜性能と関係付けて多くの測定例が発表されているが、各々の測定結果を有機的に結びつけて論じる事は殆んどなされていない。これは、塗料が塗布され塗膜となった状態に於けるミクロ的な構造の解明が余り進んでいないために、個々の研究者が、例えばオバーオールな吸水性、透水性、拡散性定数等を定めても、結果を殆んど分子構造との関係ではなく塗膜性能との関係に於て議論せざるを得ない状態にある。

らである。それでも、自由塗膜及び鋼板上の塗膜については報文も比較的多く見られるが、アルミニウムを素材として吸水性と種々の塗膜の物理的、化学的特性を検討した例となると皆無に近いといって良い状態である。そこで、下地として陽極酸化皮膜を施したアルミニウムを用い、その上に現在アルミニウム表面処理業界で汎用されている熱硬化型アクリル系脂樹を塗布した系について以下に我々の実験結果と考察を紹介する。

3.2 無処理アルミニウム板上の塗膜の吸水性

先ず、無処理のアルミニウム板に市販の熱硬化型アクリル樹脂を塗布し、塗膜の吸水量を測定した。実験条件を次に述べる。

素材としては、6063-T5 押出し形材を板状に切り出したものを使用した。試験片の大きさは $7.5\text{cm} \times 10\text{cm} \times 2\text{mm}$ とした。試験片は、先ず溶剤で脱脂した後、10%苛性ソーダにてエッティングを行ない (60°C 2分間浸漬) 次いで水洗 → 中和 (10%硝酸、室温、1.5分間浸漬) → 水洗を行ない、塗装を施した。塗料は市販の電着塗装用熱硬化型アクリル樹脂(東亜合成製アロン ACL)を用い、電着塗装 → 水洗 → 焼付け(熱風循環式加熱炉、雰囲気温度 200°C 、30分)を行った。ここで電着塗装を用いたのは、アルミニウム建材の塗装にはこの塗装方法が汎用されているからであり、一方実験的には膜厚のコントロールを正確に行えるからである。電着浴は、固形分 7%，pH7.68、浴の比電導度 $773.5\mu\Omega/\text{cm}$ 、電着条件は 28°C 、 200V 、膜厚調整は、直流積算電流計(津田特殊電気社製クーロンメータ)により行った。焼付けの終った塗膜は直ちにデシケータ中に保管し、順次吸水試験を行った。吸水試験は、 20°C に保った脱イオン水中に浸漬することにより行ない。吸水量は重量変化を測定する事により算定した。尚、これらの実験条件は、後述する他の試験に於ても全て共通である。無処理アルミニウム板に 20μ のクリヤー塗装を施した場合の吸水量を図11に示す。

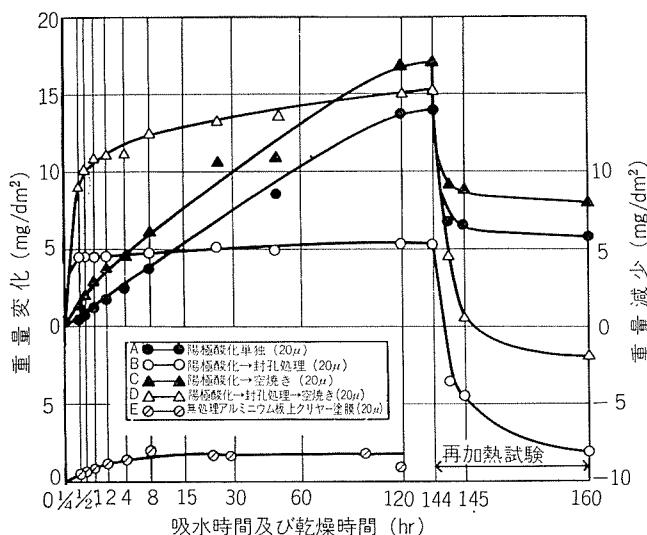


図11 無処理アルミニウム板上のクリヤー塗膜及び陽極酸皮膜の吸水量

す。図11より次の事が判る。

i) 本系には平衡吸水量があり、その値は 20μ の塗膜に対して $1.8\text{mg}/\text{dm}^2$ である。この値は $0.9\text{vol}\%$ に相当し、前述した諸文献の値に比べて相当小さい値である。(塗膜 1μ 当りの吸水量は $0.09\text{mg}/\text{dm}^2$ となる。)

ii) 吸水初期に於ては、吸水量は浸漬時間の平方根に対して直線的に増加し、その範囲は $M(t)/M_\infty = 0.7$ 迄伸びている。又 $t_{1/2}$ は 54 分となる。

iii) 本系が Fick 型の吸水であると仮定すると、拡散定数は前出の算式から $D = 6.07 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となる。この値は、前出の種々の D 値と比較すると低目の値であるという事が出来る。

そこでこれらの値を検討するために、以下に高分子膜中の水の拡散の機構に関する考え方の幾つかを挙げてみる。

塗膜内の水の拡散は、常に腐蝕の観点から検討されて来た。従って水の透過は、常にイオン(主として Na^+ , Cl^-)との比較に於て議論されて来た。しかしながら、例えば煮アマニ油中に於ける 1N 塩化ナトリウム水溶液中に於ける Na^+ , Cl^- の拡散定数は、 $D_{\text{Na}^+} = 9.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $D_{\text{Cl}^-} = 5.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 又、同種塗膜中の水の拡散定数は、 $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ のオーダーである事を考えると、イオンと水は、互に別の機構で塗膜中を拡散する事は明らかである^{17), 18)}。

Mayne¹⁹⁾は、この差異について “Fast Change”, “Slow Change” の概念を提出し両者の拡散機構の違いを説明した。即ち、アルキド樹脂、アマニ油等を用いた塗装鋼板を塩の水溶液中に浸漬した場合の直流抵抗値の測定から、一つは試験片の浸漬と共に速やかに変化し数分間で一定値に達する変化がある事を見出し、Fast change と呼んだ。更に、塗膜の直流抵抗は、Fast change により一たん一定値迄変化した後今度は徐々に変化していく事を認め、これを Slow change と名付けた。そして Fast change による抵抗値の変化は、浸漬する溶液の溶質の種類には関係せず溶液の浸透圧によって定まる(非イオン性物質による浸透圧変化も含めて)事から、溶液中の水の活量のみが支配的な要因となるので、塗膜が水を吸収する事により塗膜中の親水基が解離して抵抗値が低下する現象として説明した。Fast change の例を図12に示す。図12は、 0.001N 塩化カリウ

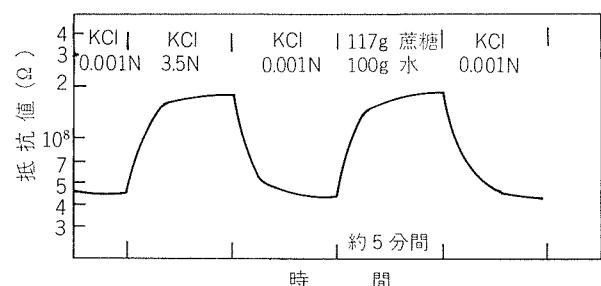


図12 Fast Change による抵抗値の変化¹⁹⁾

ム溶液→3.5N 塩化カリウム溶液→再び 0.001N 塩化カリウム溶液→(117g 砂糖+100g 水) の砂糖水溶液→もう一度 0.001N 塩化カリウム溶液の順に塗膜を各々の溶液に5分間づつ浸漬した場合の抵抗値の変化を表したもので、Fast change が可逆的に5分間で生じる事を示している。又、3.5N 塩化カリウム溶液と砂糖溶液の浸透圧が同じであるので、抵抗値の変化も同じであるという事は、Fast change が溶液の浸透圧のみによる事を示している。

一方 Slow change は、溶液中のイオンの塗膜内への浸入によるイオン交換反応であると説明されている。図13は

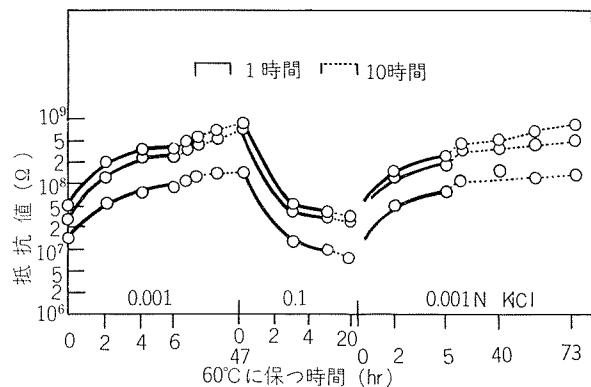


図13 塩化カリウム水溶液による Slow Change¹⁹⁾

Slow change による抵抗値の変化を示している。今度は、抵抗値の変化は数10時間に及んでおり、Fast change とは反対に規定度の高い塩化カリウム溶液に浸漬する事により抵抗値は低下する。又この変化も図から明らかのように可逆的である。この事は、Slow change は予め Fast change により解離した塗膜中の親水基が水溶液中のカチオンとイオン交換反応を超こし、H⁺より解離度の高い K⁺が塗膜中に浸入し抵抗値を下げるという考え方で説明される。

この Fast change に於ける抵抗値の挙動については、先に述べた諸住らの定性的な実験及び考察からもより確かに説明される。

ところで、イオンが塗膜中を拡散するのは、塗膜分子セグメントの熱運動によって生じる空間を伝わって予め塗膜中に侵入し、親水基を中心にして凝集した水から水へと移動して行くモデルが妥当なものとして認められているが、水がどの様にして塗膜中を移動するかについては未だ確立した説は無く盛んに議論が行われている。

Brasherら⁵⁾の静電容量法による吸水量の算定や諸住ら⁷⁾の検討は、塗膜内の水の移動は塗膜の重直方向、水平方向に対して、濃度勾配を作らず拡散するモデルが多くの系に対して重量法による吸水量変化との一致が得られる事から妥当であるとした。

一方、位相差顕微鏡による観察から、水分が塗膜中で独立な水滴として分散しているという報告もある²⁰⁾。含水した親水性高分子膜が、含水しない状態に比べて気体分子を通常 100~10000 倍もよく通すという事は、水が単に高分子

膜を可塑化しているだけであると考えるとどうい説明できず（可塑化による気体透過係数の増加は通常 2~3 倍程度である）この事は、間接的に親水性高分子膜中で水は凝集して気体透過のための「水の橋」を作っている事を示している²¹⁾。（気体の水中で拡散係数は著しく大きい。）

又、大藪ら²²⁾は、塗膜の誘電損失に関する実験から Maitland らのいう Fast change と Slow change との間で塗膜可溶部の溶出や、高分子鎖の緩和現象等によると考えられる脱膨潤が生じる事を塗膜の並列等価抵抗 (R_P) の増加より予想している。

3.3 陽極酸化皮膜の吸水量

水滴跡の問題は、単に塗膜の透水性の問題だけでは無く、例えば湯洗工程がこの現象に大きな影響を与える事から考へても、下層の陽極酸化皮膜も又大きな要因である事は明らかである。そこで次に、陽極酸化皮膜単独での吸水量の測定結果を示しクリヤー塗膜との比較について述べる。吸水試験の結果を図11に示す。尚、本実験の素材、前処理法及び吸水試験の条件は前述の吸水試験の場合と同じである。陽極酸化処理は10%の硫酸浴で行い、電解条件は浴温 20°C、電圧 20V、電流密度 1.5A/dm² である。試験試料としては、陽極酸化皮膜単独の他に封孔処理（脱イオン水、煮沸、30分間）塗膜焼付けと同じ条件の加熱（熱風循環炉中、200°C、30 分）等の及ぼす影響及び、吸水試験後、再乾燥 (120°C) による重量減について併せて検討した。尚、皮膜厚は 20μ 一定である。図11からは、

i) 陽極酸化皮膜単独の場合は吸水は除々に進行する。吸水量は吸水試験開始後 120~140 時間に於て飽和の傾向が見られる。尚、吸水後 120°C に再加熱しても 5.8mg/dm² (20μ) の水分は吸収されたままである。図の吸水曲線が Fick 型かどうかについては、尚今後の検討を要する。200°C × 30 分の空焼きを行ったものは 2~3mg/dm² 吸水量が多く、この傾向は再加熱後も変わらない。

ii) 封孔処理を施したもののは、極めて短時間に 4.5mg/dm² の吸水があった後ほぼ一定値で留まる。この値は水膜に換算すると 0.45μ に相当する。この初期吸着が、試料保管中デシケータ内で脱水するものか、試料のミクロ的な凹凸によるものかは定かでない。再加熱により重量は -8 mgr/dm² 迅速減少する。封孔後空焼きを行ったものは両方の効果が交絡してしまっているが、封孔処理のみのものに比べて約 10mgr/dm² 多く吸水する。

iii) 陽極酸化皮膜の吸水量は、クリヤー塗膜の吸収量 (20μ の塗膜で 1.8mgr/dm²) に比べて 10 倍近い値に及ぶ。陽極酸化皮膜の吸水機構はそれ単独でも興味深いテーマであるので、評細な検討は別の機会に行いたい。

3.4 複合皮膜の吸水量

次いで陽極酸化上にクリヤー塗装を施した場合の吸水量に関する考察を述べる。

先ず、陽極酸化クリヤー電着塗装複合皮膜 (20μ+20μ) を空中に放置しておくと、80時間後には 7~9mg/dm² 程

度の重量増加が見られ、吸水して重量が増加した塗膜を空中に放置しておいた場合にも吸水試験前の重量に比べて7~9mg/dm²程度の重量増の所迄(多分水分を放出しつつ)減少して来る。これらの値はこれだけでも前出のクリヤー塗膜単独の平衡吸水量より多く、一方デシケータ中に放置した試料は80時間後にも重量変化が観られない。これらの現象から、この複合皮膜は、通常の使用状態に於て、外気の湿度に応じて恐らくは可逆的に、クリヤー塗膜を通じて陽極酸化皮膜があたかも呼吸する如く、吸水脱水を繰り返しているものと思われる。又、クリヤー塗膜の方は多くの場合、平衡吸水量程度の水は含んだままになっているのであろう。そして水滴跡現象の場合には、水滴が直かにクリヤー塗膜上に置かれるので更に吸水量は増すものと思われる。図14に種々の膜厚の複合皮膜の吸水量を示す。

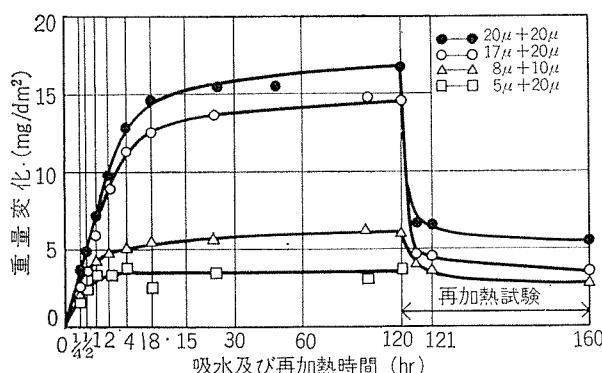


図14 (陽極酸化+クリヤー電着塗装) 複合皮膜の吸水量

図14より

- i) 吸水量に、より大きな影響を及ぼす要因は、下層の陽極酸化皮膜の膜厚である。
- ii) 120時間程度で大体平衡状態になる。複合膜の平衡吸着量から前出の塗膜の平衡吸着量(1μ当たり0.09mg/dm²)を差引いた陽極酸化皮膜の平衡吸着量という量を仮定して図14の吸水量を塗膜と陽極酸化皮膜に分配すると表5の如くなる。

iii) 表5は、陽極酸化皮膜の平衡吸水量が17~20μに於て1μ当たり0.75mg/dm²での値は、膜厚の減少に伴ない減少する事を示している。又、20μの膜厚に於ける吸水量は15.0mg/dm²となり図11の単独陽極酸化皮膜の吸水量

表5 複合皮膜に於ける陽極酸化皮膜の平衡吸水量

No.	膜厚 ^{*1)} (μ)	全平衡吸水量 (mg/dm ²)	電着塗膜の 吸水量 ^{*2)} (mg/dm ²)	陽極酸化皮膜の平 衡吸水量 1μ当たり(mg/dm ²)
1	20+20	16.8	1.80	0.75
2	17+20	14.5	1.80	0.75
3	8+10	6.2	0.90	0.66
4	5+20	3.4	1.80	0.32

*1) 膜厚表示は、陽極酸化皮膜+クリヤー電着塗膜

*2) 1μ当たり0.09mg/dm²として計算

と一致する。これは吸水現象に於て、吸水量は単純に各々単独で求めた塗膜の吸水量と陽極酸化皮膜の吸水量との和で表され交互作用の存在しない事を示している。

iv) 図14の陽極酸化皮膜20μに於ける120°C加熱減量曲線は、図11の未封孔陽極酸化皮膜の曲線と一致しており、複合皮膜に於ける陽極酸化皮膜は、未封孔の状態にあるものと推定される。

v) 平衡吸水量に達する時間が約120時間であるという事は、図11の陽極酸化の未封孔の場合に相当する事からも、iv)の推定が妥当なものであると思われる。

3.5 湯洗の効果

アルミニウム建材の表面処理は、実ラインに於ては種々の理由から塗装工程の前に湯洗が行われる事を述べた。

以下に湯洗の効果について我々の実験を紹介し検討を加える。図15は湯洗工程を加えた場合の複合皮膜の平衡吸水量を示したものである。図15に於て、陽極酸化皮膜平衡吸水量に関して下記の傾向が認められる。

i) 湯洗を行わない場合に比較すると、60°C, 80°Cに於ける湯洗は却って吸水量を増大させる。特に工業的に採用される事の多い80°C×15分の湯洗は、皮肉にも、吸水性が最大となる条件である。

ii) 煮沸迄温度を上げても15分の浸漬では、尚吸水性は湯洗無しに比べて大である。30分の煮沸を行えば、(これは工業的には封孔処理に相当する)吸水量は低下する。但今度は、電着塗装の付着量が低下する上コスト的にも湯洗がかなりの負担となろう。

iii) 平衡吸水量が80°Cの湯洗に於て最大値を示す事は湯洗という操作が2つの相反的な作用効果から成り立っている事を示唆している。即ち1つは、温度と共に増大する本来の意味での封孔効果であり80°C以上で進行するものである。他方は比較的弱い水和反応(加熱と共に脱水し、水分が吸着し易い活性点を残すもの)を生じさせる作用であり温度と共に反応は大となるが80°Cを限度に封孔反応に代られるような反応である。

4. あとがき

我々が日常経験する水滴跡現象を発端に塗膜の透水性に対する過去の報文の幾つかを紹介し、又我々の実験を中心に水滴跡現象に対する考察を行った。

親水基を多く持つ高分子、例えば、水溶性塗料皮膜が吸水性に富んでいる事は当然といえば当然であるが、アルミニウム建材の表面処理の場合、下層となる陽極酸化皮膜が一層吸水性に富んでいる上に上層がクリヤー塗膜であるという事が水滴跡現象の直接の原因となっている。本文中からも予想され又経験的に知られている如く、水滴跡現象で塗膜中に含まれる程度の吸水量では、塗膜性能に対しては影響を及ぼす事は無いので、メーカー、ユーザー共いたずらに過敏になる必要は無いと思われる。

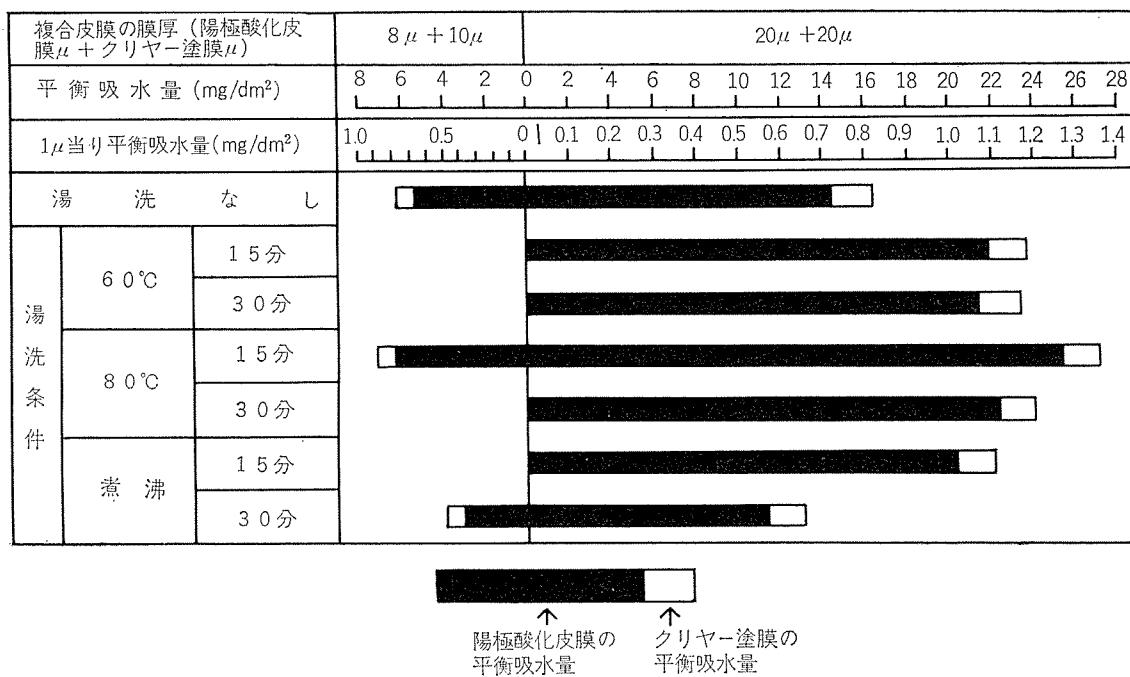


図15 複合皮膜に於ける陽極酸化皮膜の平衡吸水量に及ぼす湯洗の効果

高分子物質の分子・原子オーダーでの構造と吸水の機構とを結び付ける試みは纖維の吸水性を中心に検討が行なわれているが、塗装膜の様な無定形高分子に対しては未だオーバーオールな検討に留まっている。

陽極酸化皮膜の吸水性と水和に対する問題は、今回の実験に於ても極めて興味深い問題を提起している様に思えた。又別の機会に検討を加えたい。

文 献

- 1) 一柳昭成, 鈴木敏夫, 林 美克: 本誌, 14 (3) (1973), 1
- 2) 大田敏行: 日本特許, 特公昭48-9926
- 3) 大日本インキ: 日本特許 特公昭50-19290
- 4) ナニワ工機: 日本特許 特公昭46-21836
- 5) D.M. Brasher, A.H. Kingsbury: J. Appl. Chem., 4 Feb. (1954), 62
- 6) D. M. Brasher: Electroplating and Metal Finishing, (1956), 280
- 7) 諸住 高, 藤山千弥子: 色材, 44 (4) (1971), 162
- 8) 中戸 荘, 白石信夫, 梶田 熙: 本材学会誌, 9 (6) (1963), 217
- 9) 田沢孝俊: 塗装技術, 1966年8月, 34
- 10) 佐藤弘三: 塗装技術, 1974年8月, 155
- 11) 岸本 昭: 色材, 39 (12) (1966), 636
- 12) 諸住 高, 村尾篤彦, 大橋弘士: 電気化学 37 (1969), 431
- 13) T. Kirk Hay, G. G. Shurr: J. of Paint Tech., 43 (566) (1971), 63
- 14) R.M. Ikeda, F.P. Gay: J. of appl. Poly. Sci., 17 (1973), 3821
- 15) J. Crank, G. S. Park: *Diffusion in Polymers*, Academic Press, New York, (1968), 15
- 16) I. Anžur, U. Osredkar, I. Vizovišek: J. Oil Col. Assoc., 57 (1974), 170
- 17) 佐藤 端: 電気化学, 28 (1960), 538
- 18) 佐藤 端: 色材, 39 (6) (1966), 297
- 19) C.C. Maitland, J.E.O. Mayne: Official Digest, 34 (1962), 972
- 20) J.E.O. Mayne: J. Oil. Color Chem. Assoc., 40 (1957), 183
- 21) 伸川 勤: 表面, 11 (6) (1971), 354
- 22) 大藪権昭, 川井 均, 池田承治: 色材, 37 (3) (1969), 90

プリゾールチューブ——住友軽金属の空調用被覆銅管——

宮 田 勝 夫
中 森 邦 夫
野 世 溪 精

住友軽金属工業株式会社

プリゾールチューブ —住友軽金属の空調用被覆銅管—

宮田勝夫* 中森邦夫*
野世溪 精**

Pre-Isolated Tubes for Air Conditioning

by Katsuo Miyata, Kunio Nakamori and Tadashi Nositani

1. はじめに

プリゾールチューブは Pre-Isolated Tube の略称である。セントラルヒーティング・クーリング、パネルヒーターイングや床暖房などの空調用設備の多用化に対応して、住友軽金属ならびに住軽伸銅は各種のプリゾールチューブを開発してきた。本文の目的は、各々のプリゾールチューブの技術資料を一括して紹介することである。

2. プリゾールチューブ

2.1 プリゾールチューブ P (プラスチック)

2.1.1 構造

プリゾールチューブ P は、パネルヒーター、ファンコイルユニットなどへの暖房用および給湯配管を目的として開発されたものである。プリゾールチューブ P (図 1 参照)

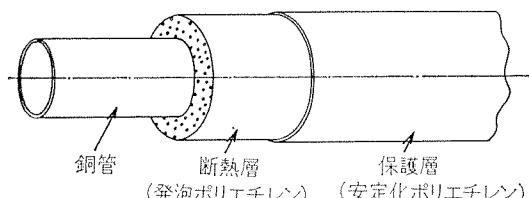


図 1 プリゾールチューブ P の構造および被覆材の物性

密度	0.5 g/cm ³
発泡倍率	2 倍
気泡	独立
耐熱温度	90°C (連続)
熱伝導率	約 0.1 kcal/mh°C
安定化ポリエチレン	
密度	1 g/cm ³
耐候性	大気暴露 5 年間 異状なし
色調	白
熱収縮率	1.1%以下 (90°C)

図 1 プリゾールチューブ P の構造および被覆材の物性

*住軽伸銅工業株式会社 製造部 加工課

**技術研究所

は軟質銅管を独立気泡の発泡ポリエチレンで被覆し、放熱量の低減、表面温度の低下および配管施工性の向上を意図した被覆銅管である。また、室内露出配管としての適用を考慮して白色の安定化ポリエチレンをさらに被覆し、美観のみならず難燃性および耐薬品性を付与した。

2.1.2 種類

プリゾールチューブ P の製品種類 (表 1) は、銅管肉厚 2 種類 (L および M タイプ)、銅管サイズ 5 種類 (ただし M タイプは 3 種類) 計 8 種類である。標準製品は 25m 長さのコイルである。暖房および給湯規模に応じて最適なものを選択することが出来る。

表 1 プリゾールチューブ P の製品寸法

(a) プリゾールチューブ P-L

呼び径 (in)	銅管外径 (mm)	銅管肉厚 (mm)	被覆厚さ (mm)	製品外径 (mm)	長さ (m)	単重 (kg/m)
1/4	9.52	0.76	2.5	14.5	25 (コイル)	0.3
3/8	12.7	0.89	3.0	19	25 (コイル)	0.4
1/2	15.88	1.02	3.5	23	25 (コイル)	0.6
5/8	19.05	1.07	4.0	27	25 (コイル)	0.7
3/4	22.22	1.14	4.5	31	25 (コイル)	0.9

(b) プリゾールチューブ P-M

呼び径 (in)	銅管外径 (mm)	銅管肉厚 (mm)	被覆厚さ (mm)	製品外径 (mm)	長さ (m)	単重 (kg/m)
3/8	12.7	0.64	3.0	19	25 (コイル)	0.3
1/2	15.88	0.71	3.5	23	25 (コイル)	0.4
3/4	22.22	0.81	4.5	31	25 (コイル)	0.7

2.1.3 保温性

プリゾールチューブ P の保温性について、図 2 ~ 4 に示した。放熱量の低下度合は 10% 強であり必ずしも大きくなれば、表面温度は十分低くなり、瞬間的な接触による熱傷の危険はほとんどない。0°C 以下の外気の際、管内温水の

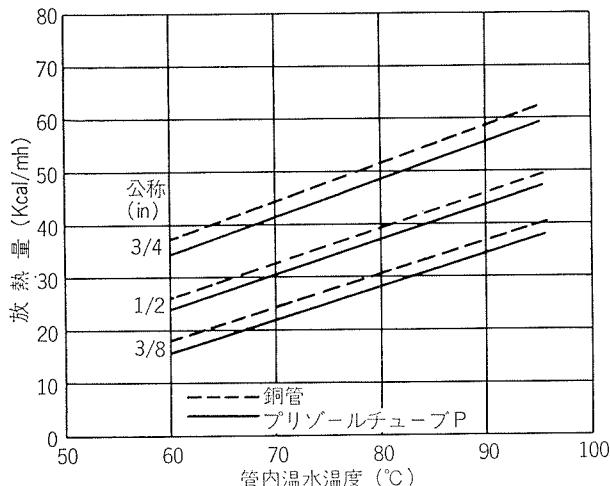


図2 プリゾールチューブPの放熱量
(条件) 外気温度 20°C, 自然対流

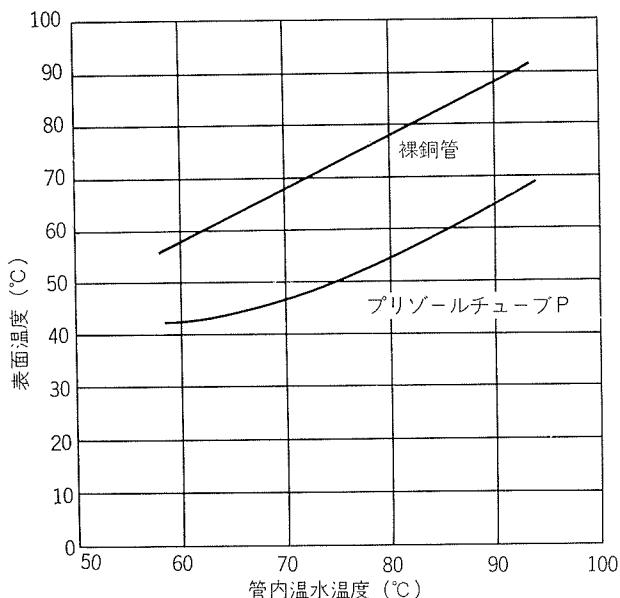


図3 プリゾールチューブPの表面温度
(条件) 外気温度 20°C, 自然対流

循環を停止すると、水温が低下し凍結することがある。特に屋外配管の場合には10~20mm厚さの凍結防止カバーの使用もしくは、後述するプリゾールチューブR(寒冷地用プリゾールチューブ)の使用が望ましい。なお、暖房回路は密封系であるので、不凍液を使用してもよい。また、寒冷地で一日以上放置する場合は、水抜きするのが安全である。

プリゾールチューブPを冷房用冷水配管に使用することは避けなければならない。耐結露性をほとんど有していないためである。防露のためには、さらに25mm厚さ程度の保溫カバーが必要である。

2.1.4 曲げ加工

プリゾールチューブPの曲げ加工は容易である。手曲げは可能であるが、専用ベンダーの使用は最小曲げ半径でか

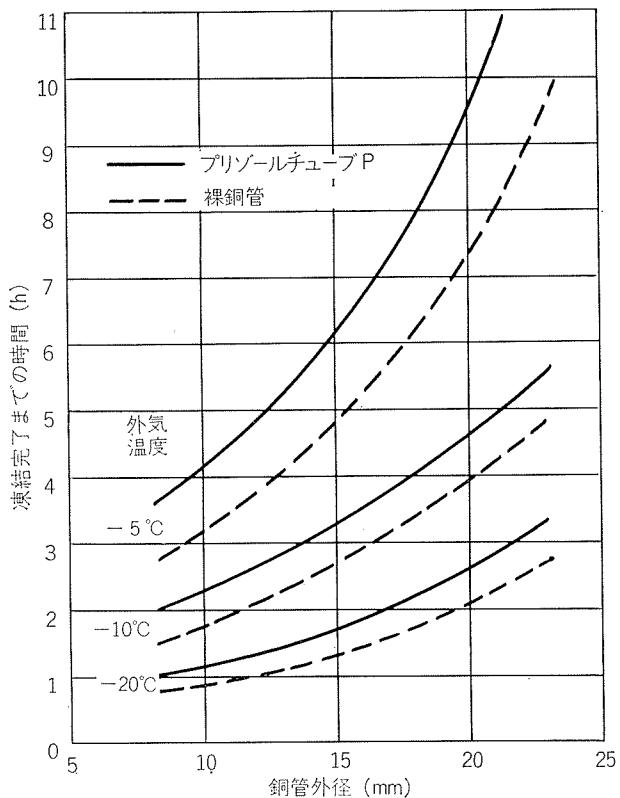


図4 プリゾールチューブPの耐凍結性
(条件) 初期管内温水温度 80°C, 自然対流

つ均一な仕上げを確実にする。曲げ半径は曲げ部の偏平率20%以下が望ましい。偏平度を考慮した最小曲げ半径を表2に示した。最小曲げ半径は製品外径の約4~5倍である。より小さな曲げ半径は偏平度を急激に増大させ(図5),このため管がつぶれやすくなり,さらに水頭損失も増加させる。

表2 曲げ部の断面形状と曲げ半径(曲げ角 90°)

真円度	管の断面形状	曲げ半径 (mm)							
		プリゾール チューブ P-L				プリゾール チューブ P-M			
		1/4	3/8	1/2	3/4	3/8	1/2	3/4	
10%		60	90	130	150	200	250	500	
20%		50	75	100	130	80	120	300	

2.2 プリゾールチューブ PA(ペア)

2.2.1 構造

プリゾールチューブPAは複管式あるいはヘッダー式の暖房用温水管として開発された。プリゾールチューブPA(図6参照)は、平行な2本の軟質銅管を発泡ポリエチレンおよび安定化ポリエチレンで被覆したもので、温水の往復配管を同時に施工出来るという省力被覆銅管である。

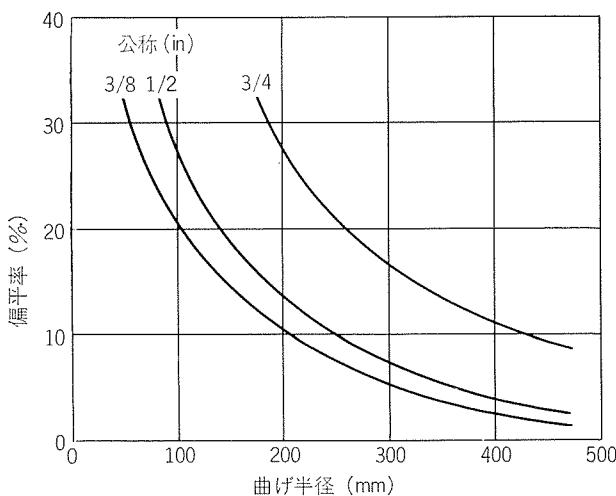


図5 プリゾールチューブP-Mの曲げ加工(90°曲げ)

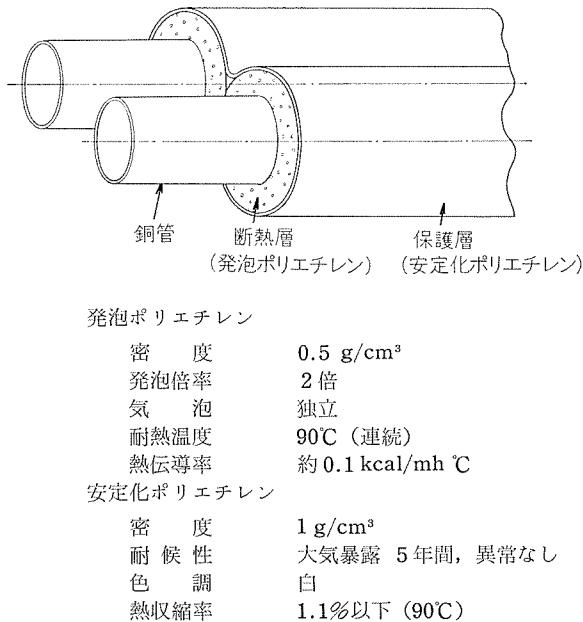


図6 プリゾールチューブPAの構造および被覆材の物性

2.2.2 種類

プリゾールチューブPAの製品種類(表3)は6種類であり、製品は25m長さのコイルである。

表3 プリゾールチューブPAの製品寸法

呼び径 (in)	銅管外径 (mm)	銅管肉厚 (mm)	被覆厚さ (mm)	銅管中心間距離 (mm)	長さ (m)	単重 (kg/m)
—	6.35	0.6	3.5	14	25 (コイル)	0.33
—	7.94	0.7	3.5	15	25 (コイル)	0.45
—	8	0.5	3.5	14	25 (コイル)	0.36
1/4	9.53	0.76	3.5	14	25 (コイル)	0.49
3/8	12.7	0.64	3	18	25 (コイル)	0.60
3/8	12.7	0.89	3	18	25 (コイル)	0.76

2.2.3 保温性

現在多用されている銅管外径8mmのプリゾールチューブPAの放熱量は約35kcal/mh(管内温水併流、温水80°C、外気20°C、4~10l/min)であり、これは公称3/8inのプリゾールチューブPと大体同じである。表面温度は上・下面平均約60°Cであり、プリゾールチューブPと同様の性能である。

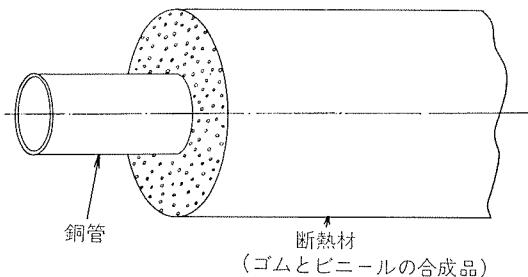
2.2.4 曲げ加工

プリゾールチューブPAの曲げ加工は前述のプリゾールPと同様に容易である。ただし、2本の管が一組になっているため、一方の管を外側に、他方の管を内側にする曲げの場合には曲げ半径をやや大きくする必要がある(各々の管を折重ねる方向に曲げる場合に比較して)。

2.3 プリゾールチューブR(ラバー)

2.3.1 構造

プリゾールチューブRは、プリゾールチューブPと同様に暖房用および給湯配管を目的として開発されたものであるが、保温性が一層改良されており、寒冷地や屋外配管への適用によって性能が発揮される。プリゾールチューブR(図7参照)は軟質あるいは硬質銅管にゴムとビニールの化合物よりなる発泡体を被覆したものである。この発泡体は独立気泡構造のため断熱性、耐水性に優れており、なおかつ自己消火性を有する難燃材である。さらに、プリゾールチューブRはプリゾールチューブPより耐熱性に優っており、100°Cの連続使用が可能である。



断熱材	断熱材	
	密度	密度
発泡倍率	約10倍	0.14 g/cm³
気泡	独立	約10倍
耐熱温度	100°C (連続)	約100°C (連続)
熱伝導率	約0.03 kcal/mh °C	0.14 g/cm³
耐候性	ウェザーメータ1000h (50~60°C)	約10倍
熱収縮率	異常なし	独立
耐炎性	自己消火性	約10倍
色調	灰	約10倍

図7 プリゾールチューブRの構造および被覆材の物性

2.3.2 種類

プリゾールチューブRの製品種類(表4)は、銅管サイズ7種類、被覆厚さ2種類(R-1, R-2)、管長2種類(コイル:軟質銅管25m、直管:硬質銅管5m)計26種類である。直管仕様のプリゾールチューブRは、ボイラーア

りなどの屈曲の多い部分の配管に便利である。プリゾールチューブRの被覆材の除去（継手とのロウ付のため）はプリゾールチューブPに比して極めて容易であり、かつその除去被覆材は継手部の被覆に再利用することができる。この被覆材の除去および再利用というのが、保温性の改良と共に、プリゾールチューブRの利点である。その反面、プリゾールチューブRはプリゾールチューブPより外部からの衝撃、たとえば物体の落下や工事中の踏み付けなどに對して偏平しやすいという弱点を有している。プリゾールチューブRとプリゾールチューブPとの併用により、より低価格でかつ低熱損失の給湯・暖房が可能となる。

表4 プリゾールチューブRの製品寸法

(a) プリゾールチューブ R-1-M

呼び径 (in)	銅管外径 (mm)	被覆厚さ (mm)	銅肉厚 (mm)	製品外径 (mm)	長さ (m)	単重 (kg/m)
5/8	12.7	8	0.64	29	25(コイル) 5(直管)	0.29
1/2	15.88	8	0.71	32	25(コイル) 5(直管)	0.39
3/4	22.22	8	0.81	39	25(コイル) 5(直管)	0.61
1	28.58	9	0.89	47	5(直管)	0.84

(注) Lタイプおよび2inまでの製造可能

(b) プリゾールチューブ R-2-M

呼び径 (in)	銅管外径 (mm)	被覆厚さ (mm)	銅肉厚 (mm)	製品外径 (mm)	長さ (m)	単重 (kg/m)
5/8	12.7	14	0.64	41	25(コイル) 5(直管)	0.38
1/2	15.88	15	0.71	46	25(コイル) 5(直管)	0.51
3/4	22.22	16	0.81	55	25(コイル) 5(直管)	0.76
1	28.58	17	0.89	63	5(直管)	1.0

(注) Lタイプおよび2inまでの製造可能

2.3.3 保温性

プリゾールチューブRの保温性について、図8～11に示した。プリゾールチューブR-1およびR-2の断熱性はP

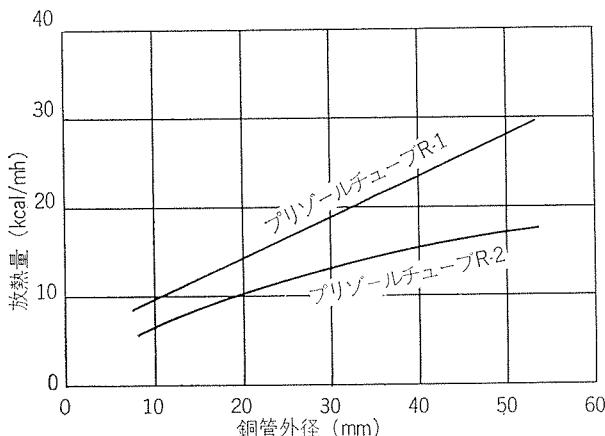


図8 プリゾールチューブRの放熱量

(条件) 管内温水温度 80°C
外気温度 20°C, 自然対流

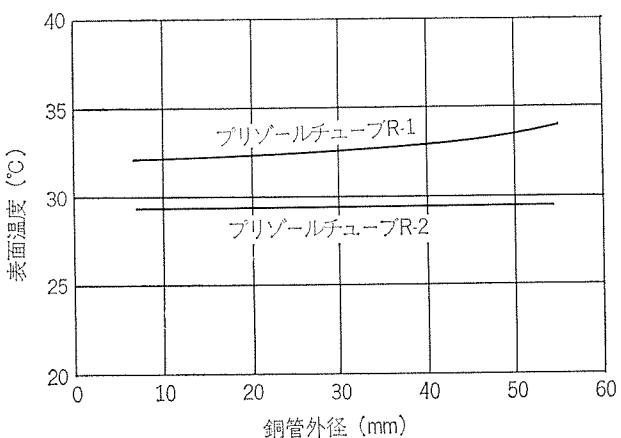


図9 プリゾールチューブRの表面温度

(条件) 管内温水温度 80°C
外気温度 20°C, 自然対流

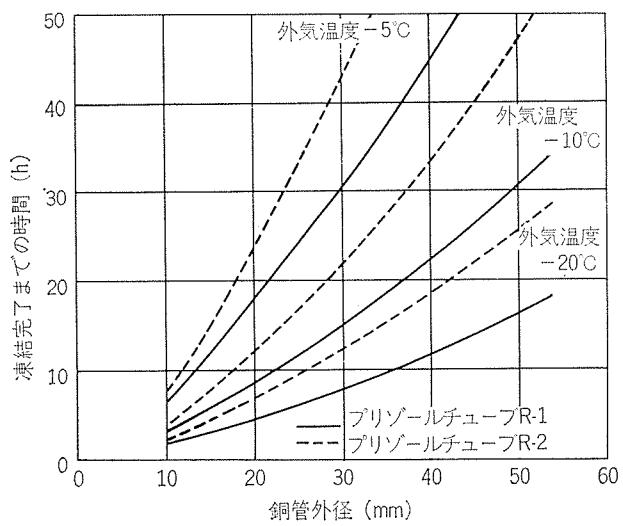


図10 プリゾールチューブRの耐凍結性

(条件) 初期管内温水温度 80°C, 自然対流

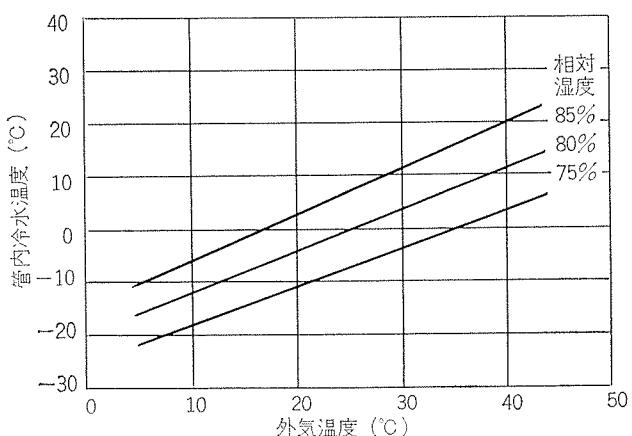


図11 プリゾールチューブR-2の結露性

(条件) 横配管, 自然対流

リゾールチューブPに比して十分大きく、床下、屋根裏、ボイラー回りなどの暖房用配管に最適である。管内温水の停止時における凍結対策はリゾールチューブPの場合と同様である。リゾールチューブR-2はかなり優れた防露性を有している。しかし、この特性はJIS A9501の保冷基準を満足する程十分ではない。冷水配管としての使用可能範囲を図11に示した。リゾールチューブRにさらに防露のための被覆をほどこすことは有利ではない。リゾールチューブRの冷水配管としての能力が不足していると判断された時は、次章に紹介するリゾールチューブEを採用すべきである。

2.3.4 曲げ加工

リゾールチューブR(コイル材)の曲げは容易である。曲げ半径と偏平率との関係を図12に示した。最小曲げ半径を表5に示した。リゾールチューブRの最小曲げ半径は銅管外径の約10~15倍であって、リゾールチューブPよりかなり大きい。これは、リゾールチューブRの被覆材がリゾールチューブPより軟く、このため曲げ加工によって偏平しやすいからである。曲げ加工後には触診による偏平具合の確認が必要である。というのは、リゾールチューブRの被覆材は銅管と密着していないので、偏平程度を外観から判断することが出来ないからである。

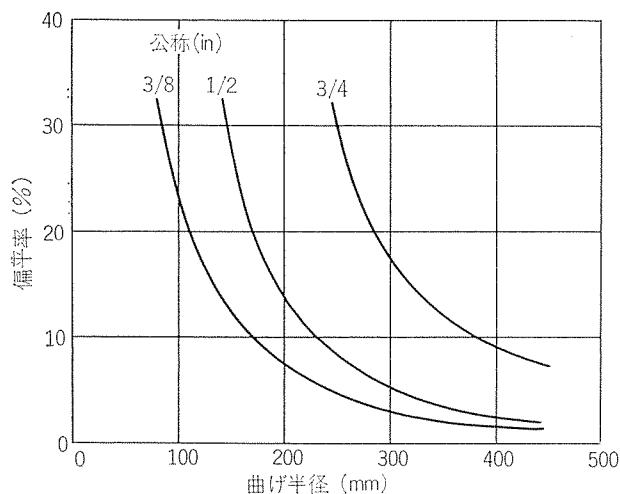


図12 リゾールチューブR-Mの曲げ加工(90°曲げ)

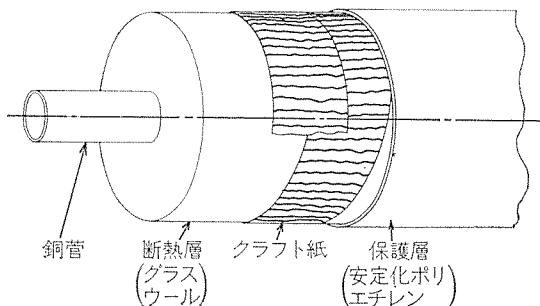
表5 曲げ部の断面形状と曲げ半径(曲げ角度 90°)

真円度	銅管の断面形状	曲げ半径 (mm)					
		リゾールチューブ R-L			リゾールチューブ R-M		
		3/8	1/2	3/4	3/8	1/2	3/4
10%	○	100	160	300	150	220	390
20%	○	70	120	220	120	160	290

2.4 リゾールチューブE(エキストラ)

2.4.1 構造

リゾールチューブEは冷房用冷水管として開発された直管仕様の被覆銅管である。グラスウールを断熱材としており、耐熱性および保温性はリゾールチューブPやRより一段と優れている。このため、冷水配管のみならず高性能の温水配管としての用途を有している。リゾールチューブE(図13参照)は、硬質銅管をやや密度高いグラスウールで被覆し、さらに安定化ポリエチレンの防水膜を有する被覆銅管である。グラスウールの充填密度は管支持などの機械的な圧迫力に耐えるべく決定されている。グラスウールの被覆厚さはJIS A9501保冷工事施工標準において規定されている保冷工事に使用する保温材の厚さを十分満足している。



グラスウール	密度	0.1 g/cm ³
	常用温度(最高)	150°C
	熱伝導率	0.03 kcal/mh °C
安定化ポリエチレン	密度	1 g/cm ³
	耐候性	大気暴露 5年間 異状なし
	色調	白
	熱収縮性	なし

図13 リゾールチューブEの構造および被覆材の物性

2.4.2 種類

リゾールチューブEの製品種類(表6)は銅管サイズ7種類で、すべて直管仕様(長さ 5 m)である。被覆厚さは管径によって少しづつ異なっている。

表6 リゾールチューブEの製品寸法

呼び径 (in)	銅管外径 (mm)	銅管肉厚 (mm)	被覆厚さ (mm)	製品外径 (mm)	長さ (m)	単重 (kg/m)
3/8	12.7	0.64	20	55	5	0.7
1/2	15.88	0.71	25	68	5	1.0
3/4	22.22	0.81	25	74	5	1.4
1	28.58	0.89	25	80	5	1.6
1 1/4	34.93	1.07	30	97	5	2.1
1 1/2	41.28	1.24	30	103	5	2.5
2	53.98	1.47	30	115	5	3.5

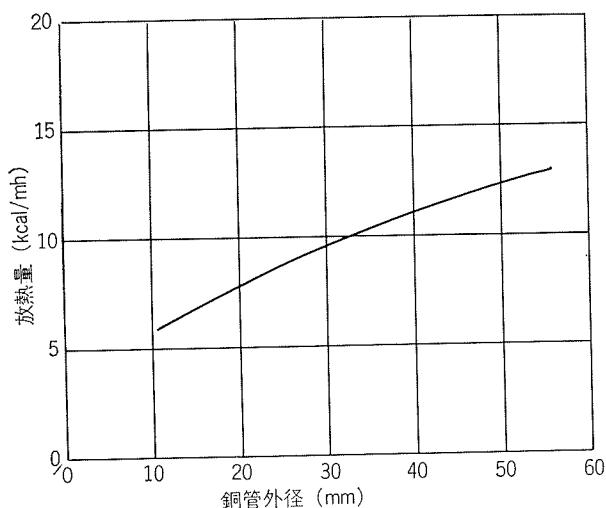
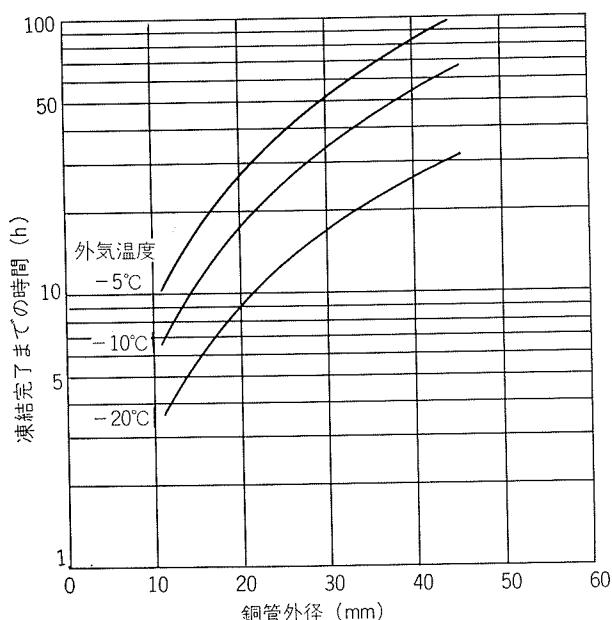
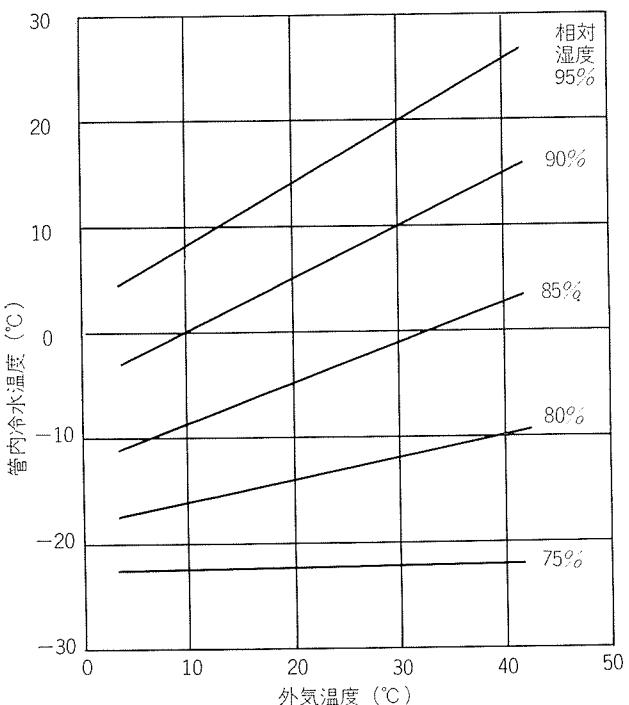


図14 プリゾールチューブEの放熱量

(条件) 管内温水 80°C
外気温度 20°C, 自然対流図15 プリゾールチューブEの耐凍結性
(条件) 初期管内温水 80°C, 自然対流

2.4.3 保温性

プリゾールチューブEの保温性について、図14～16に示した。暖房温水通水時の断熱性および冷房冷水通水時の防露性のいずれにおいても、プリゾールチューブEは他の被覆銅管の追随を許さない優秀な性能を有している。図15のプリゾールチューブEの凍結性に関するデータは、通水停止時における被覆カバーによる凍結防止策の限界を示したものと云える。というのは、市販されている被覆カバーの被覆厚さはほとんどがプリゾールチューブEと同様に25mm以下である、この値を上まわるものは高価でありかつ入手が極めて難かしいからである。

図16 プリゾールチューブEの結露について
(条件) 横配管, 自然対流

3. 配管施工

3.1 プリゾールチューブの適用

プリゾールチューブには、暖房、給湯および冷房用配管として4種の被覆銅管が用意されており、その目的、地域、施工場所、機器の性能やシステムの特長に応じて最も経済的なものを選択することができる。プリゾールチューブの特性を最大限に発揮させる配管施工上の要点を次に列挙する：

(a) プリゾールチューブP：暖房および給湯用配管として最も普及しており、外気に直接さらされることの少いダクト内や室内配管施工が主である。床下や屋根裏における施工も少くないが、寒冷地におけるこの種の施工は望ましくない。

(b) プリゾールチューブPA：暖房用配管として普及しつつある。小管内径のため、放熱器の仕様は温水循環量が小さくかつ温水出入口温度差のものが必要である。

(c) プリゾールチューブR：暖房用配管として寒冷地で普及している。断熱効果が大きく、さらに被覆厚さの異なるR-1およびR-2が用意されており、寒冷地でなくとも床下、屋根裏、戸外のボイラー回りなどに使用されている。

(d) プリゾールチューブE：冷房用配管のみならず暖房、給湯配管としても屋内および屋外を問わず広く利用されている。

3.2 管内流速と水頭損失

プリゾールチューブの寸法選定にあたっては、管内流速

を 1.5m/s 以下にすることが望ましい。

プリゾールチューブの水頭損失を図17に示した。継手およびバルブの損失水頭を表7に示した。

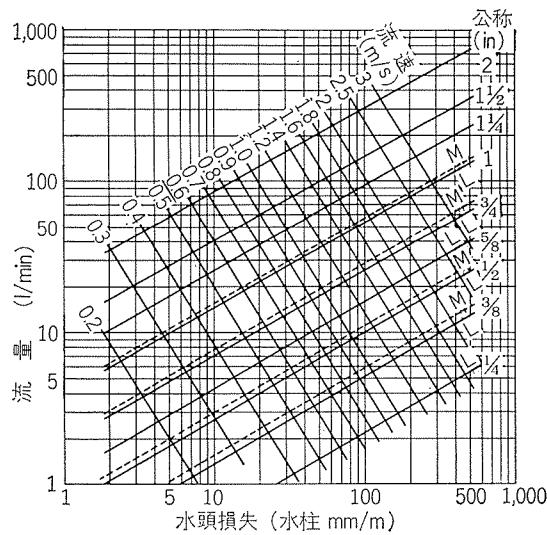


図17 プリゾールチューブの水頭損失
(条件) 管内温水 80°C

表7 銅管継手およびバルブの水頭損失(常温, 水柱m)

呼び径 (in)	銅管継手						バルブ
	90° エルボ	45° エルボ	チーズ	チーズ	ソケット	玉型弁	
$\frac{3}{8}$	0.15	0.1	0.05	0.2	0.05	1.2	0.03
$\frac{1}{2}$	0.3	0.2	0.1	0.5	0.1	2.3	0.06
$\frac{5}{8}$	0.4	0.2	0.11	0.6	0.1	2.6	0.07
$\frac{3}{4}$	0.4	0.2	0.12	0.6	0.12	3	0.08
1	0.5	0.3	0.15	0.8	0.15	4	0.1
$1\frac{1}{4}$	0.6	0.4	0.18	0.9	0.18	5.5	0.12
$1\frac{1}{2}$	0.8	0.5	0.25	1.1	0.2	7	0.15
2	1.1	0.6	0.3	1.5	0.3	8.5	0.2

3.3 常用圧力

標準のろう付継手(日本銅センター規格 JCDA-0001 もしくはこれに準ずる規格を満す継手を指す)を使用し、軟ろう付もしくは硬ろう付した継手の常用圧力を表8に示した。ただし、この表の適用にあたっては、膨脹、収縮など管に加わる外部応力を除去した状態としなくてはならない。図18に銅管(Mタイプ)の常用圧力を示した。表8および図18より、温水あるいは蒸気の温度および圧力に応じてろう材を選定しなければならないことがわかる。一般的なろう材の選定基準としては、 120°C までの給湯細管であれば軟ろう(主として Sn-Ag)、給湯主管および蒸気配管には硬ろうを使用する。

表8 ロウ付銅管継手の常用圧力(kg/cm^2)

ロウ材	使用 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	給水および給湯管		蒸気配管	
		呼び径 (in) $\frac{1}{4} \sim 1$	$1\frac{1}{4} \sim 2$	$2\frac{1}{2} \sim 4$	$5 \sim 8$
50Sn-50Pb	40	14	13.3	10.5	9.1
	65	10.5	8.8	7	6.3
	90	7	6.3	5.3	4.9
	120	6.0	5.3	3.5	3.5
96Sn-4Ag	40	35	28	21	10.5
	65	28	24.5	19.3	10.5
	90	21	17.5	14	10.5
	120	14	12.3	10.5	9.8
硬ロウ (銀ロウ (リン銅ロウ))	40~90	*	*	*	*
	120	21	14.7	11.9	10.5
	180	18.5	13.0	10.5	10.5
					8.4

(注) *: 常用圧力は接続した銅管の常用圧力に等しい。

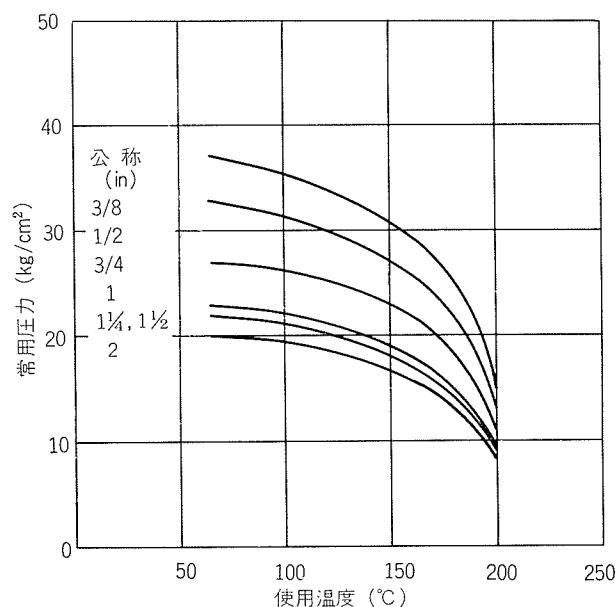


図18 プリゾールチューブMタイプ銅管の常用圧力

3.4 ろう付部の機械的性質

3.4.1 軟ろう付継手

上述したように、銅配管に最もよく使用される軟ろうは Sn-Ag であり、Sn-Pb の使用は望ましくない。これらの軟ろうの作業温度は $250^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ までであるので、軟ろう付継手による銅管の機械的性質の劣化はほとんどない。軟ろう付継手部のクリープ強度を図19に示した。この場合のクリープ破断は銅管あるいは継手の破断ではなく、ラップ間のろう材のクリープ破断である。一方、銅管の許容応力は 150°C 以下では、 $3.5\text{kg/mm}^2 \sim 4\text{kg/mm}^2$ であるから、図19の実験に使用した銅管($\frac{3}{8}\text{in}$, Lタイプ)の場合、外部引張荷重は 100kg までが望ましい。暖房および給湯用温

水の温度は大多数の例において、80°C以下であるから、この程度の荷重に対するSn-Agろう付継手のクリープ強度は十分安全である。

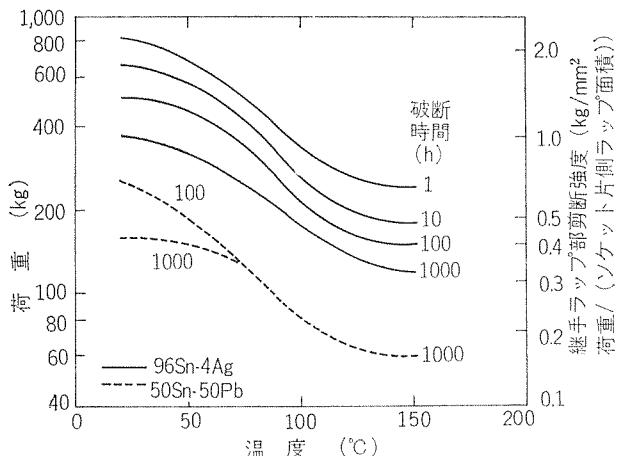


図19 Sn-Ag(実線)およびSn-Pb(破線)ロウ付継手部のクリープ強度(ロウ付接合面のスリップ)
(実験)公称 $\frac{3}{8}$ in銅管および日本銅センター規格ロウ付継手(ソケット)を使用した。

3.4.2 硬ろう付継手

銅配管によく使用されるリン銅ろう(たとえばBCuP3, BCuP5)あるいは銀ろう(BAg1, BAg-2)の作業温度は、それぞれ700~800°C, 650~800°Cである。このため硬質仕様の被覆銅管、たとえばプリゾールチューブEの硬ろう付継手近傍は再結晶し、その機械的性質は軟質材のものとなる。硬ろう付継手の機械的性質は優秀であり、軟ろう付継手にみられたようなクリープ破断の心配はない。

3.5 プリゾールチューブの配管施工

3.5.1 被覆の除去

ナイフ、ヒートカット、ハサミなどを用いて切斷除去する。標準除去長さを表9に示した。

表9 プリゾールチューブの被覆除去長さ (mm)

プリゾール チューブ	呼 び 径 (in)								
	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{8}$	$\frac{3}{4}$	1	$1\frac{1}{4}$	$1\frac{1}{2}$	2
P	50	50	50	60	60				
PA	50	50							
R		60	60		70	70	80	80	80
E		50	50		60	60	70	70	80

3.5.2 切断および面取り

銅管の切断にはこまかい歯のついた金切鋸あるいはパイプカッターを使用する。金鋸による切断は切口にばりが出来たり、切粉が管内に残ったりするので出来るだけパイプカッターの使用が望ましい。面取りにはリーマを使用する。

3.5.3 管端の成形および清浄

コイル巻銅管から切断された銅管や、運搬中や切断によ

って変形した管の管端を、サイジングツールを用いて管端を矯正し、管の内外面の断面を規格通りの寸法に戻さなければならない。また継手は正しい寸法のものを用いることが必要であり、このことが接合強度にすぐれた気密性のある接合部を得るための必要条件である。

管端外面をワイヤーブラシやスチールワールによりきれいにする。また継手は保護被覆して納入されている場合でも、その内面を検査してきれいになっているかどうか調べる必要がある。

3.5.4 溶剤(フラックス)の塗付

溶剤は銅管や継手およびろうの表面に存在する酸化被膜を除去し、ろうを隙間部に侵透しやすくさせる作用を発揮する。溶剤を挿入管の接合部に筆を使って全円周に塗付し、さらに溶剤が一様に分布するように軽く管と継手をねじり合わせるのがよい。

3.5.5 加熱

継手の入口部を加熱し、ろう材をあてがうと、ろうが溶解するようにする。そして継手の管との入口接觸部に沿って、溶解したろうの円がきれいにできあがった時、ろうをあてるのを止める。このあと数秒間は、管を動かさないように保持し、ろうを完全に固めるようにしなければならない。

3.5.6 後処理

ろうが固まってから、濡れた布で接合部のフラックスを拭きとる。

3.5.7 洗れ検査

水圧もしくは空圧によって接合部の漏れを検査する。

3.5.8 被覆補修

専用のカバー(プリゾールチューブやEの場合)あるいは除去材(プリゾールチューブRの場合)を用いて仕上げ(図20参照)る。

3.5.9 管の取付け

プリゾールチューブの配管取付けにはつきのことに注意しなければならない。

(a) 管の重量は支持点で受けるようにし、継手部に重量がかからないようにする。

(b) 温度の変化によって管が自由に収縮および膨脹できるようにする。

(9-1) 支持具

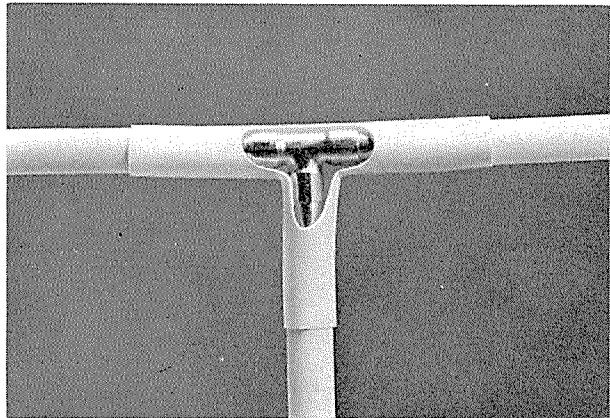
銅管を壁に沿って固定するには、専用の支持具(図21参照)を使用する。

水平銅管の支持は、管径1"以下の場合1~2mおき、これ以上の大径管の場合は2~3mおきに支持する。

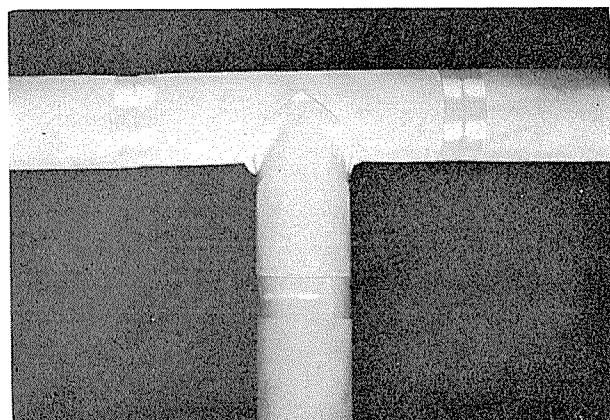
垂直配管の支持は、管径1"以下の場合各階ごとに1点、これ以上の大径管の場合は各階ごとに2点で固定する。

(9-2) 膨脹継手

温度の変化によって管は自由に伸縮できるように取付け



(a) プリゾールチューブP : 専用カバーによる



(b) プリゾールチューブR : 端材の再利用による

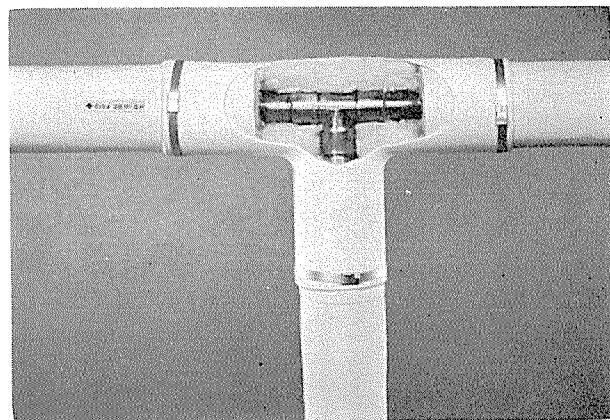
(c) プリゾールチューブE : 専用カバーと端材の
グラスウールによる

図20 プリゾールチューブの継手部の仕上げ被覆

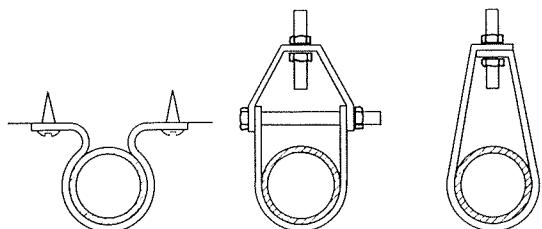


図21 プリゾールチューブ取付金具

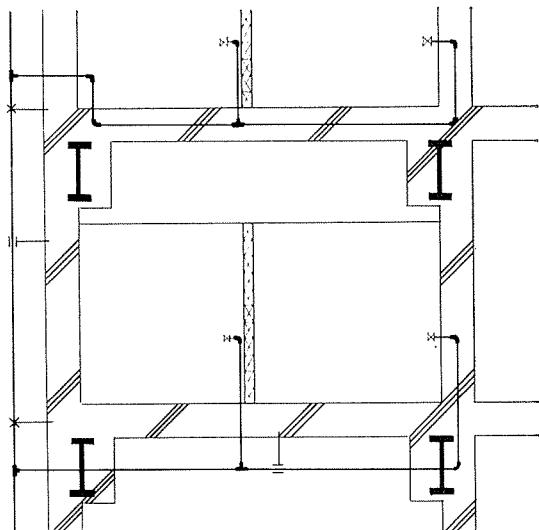
ておく必要がある。一般に、温水用配管には1mあたり2mmの余裕をみておけば十分である。

長い銅管の膨脹は銅管をループ状にして吸収することができる。ループの取付位置は配管状況により適宜とすればよい。

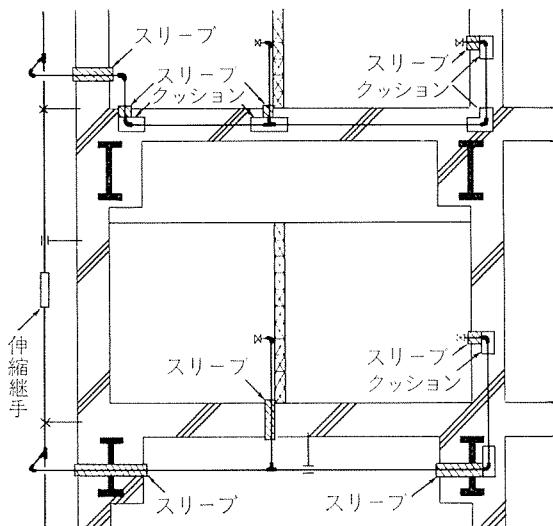
長いまっすぐの配管に短い支管を取付けた場合には、分歧点の前にベロー型などの伸縮継手を取付ける。

(9-3) 埋め込み配管

銅管は大部分の建築用材料と接触しても腐食するということはない。腐食が懸念されるのは、アンモニア化合物を含有している特殊軽量コンクリート、イオウやアンモニア質を含む土壌、たとえば家畜の糞や有機物質が埋積している場所や鉱滓が土壌に含まれている地区である。この場合には、耐薬品性に優れたプリゾールチューブの使用が最適である。



(a) 座屈や疲労による漏洩を起しやすい配管例



(b) 座屈や疲労による漏洩対策を施した配管例

図22 プリゾールチューブ埋設配管

給湯および暖房用配管としてプリゾールチューブ、特にプリゾールチューブP、をコンクリートや土中に埋設する際には、熱膨脹による配管の破損（座屈や疲労破壊）を避けるために、配管が伸縮できる空間を設けなければならぬ（図22）。短い配管（5m程度以下）の伸びはエルボーやチーズなどの部分にグラスウールや発泡ポリエチレンなどをクッション材として詰めることによって吸収することが出来る。充填長さは管直径の10倍位が望ましい。

(9-4) 接触腐食

銅管と鋼管あるいは亜鉛メッキ鋼管とを直接ろう付することはよくあることであるが、銅管と鋼管との間に接触腐食が生じたという事例は今のところ経験されていない。

4. まとめ

冷暖房空調設備の普及に伴ない、その配管材に被覆銅管が広く採用されるようになった。そして、この被覆銅管の多用化に対応して、住友軽金属および住輕伸銅はプリゾールチューブP、PA、RおよびEを開発してきた。

これらの被覆銅管の各々が有する独自の断熱性能および施工性を利用することによって、使用目的、施工場所、システムや機器の特性などに応じて、熱的にもコスト的に最も経済的な空調配管が達成されることを希望する。

押出性のすぐれた Al-Zn-Mg 系三元合金

馬 場 義 雄
吉 田 英 雄

住友軽金属工業株式会社

押出性のすぐれた Al-Zn-Mg 系三元合金

馬 場 義 雄* 吉 田 英 雄**

Al-Zn-Mg Alloys with Excellent Extrudability

by Yoshiio Baba and Hideo Yoshida

1. はじめに

押出性のすぐれた Al-Zn-Mg 系三元合金として当社の ZK60 合金^{1)~3)}が世界に先がけて開発されてからはや 10 年になる。この間当社では、さらに押出性のすぐれた ZK61^{4)~6)}あるいは自動車バンパー用として光輝性を兼ね備えた ZK160 合金なども新たに開発されかなりの実績を納めている。

最近わが国他のアルミニウム製造会社もこの押出性のすぐれた三元合金の開発に力を入れ、1973年には神戸製鋼より Z5H 合金⁷⁾が発表されたのに続いて、古河アルミニウムの K73 合金⁸⁾、日本軽金属の W74S 合金⁹⁾、1976年になってから昭和アルミニウムの G73 合金¹⁰⁾および G74 合金¹⁰⁾があいついで発表されている。これらの合金は G74 が ZK61

類似合金であることを除いていずれも当社の ZK60 類似合金である。すなわちこれらの合金は、微量添加元素において少しづつ違いはあるが 5~6% の亜鉛と 1% 未満のマグネシウムを含む三元系合金をベースとしたもので、図 1 からも明らかなるごとく、通常の三元合金にくらべて亜鉛量が多くマグネシウム量が少ないのが特徴である。

一般に三元合金ではマグネシウム量が多いほど強度が向上し溶接構造材としても望ましい。¹¹⁾ しかしながら、マグネシウム量が少ないほど押出性がすぐれているので、あまり強度を必要としない場合には、マグネシウム量が少なくて生産性のすぐれた実用合金として使用しうる用途がかなり広いと思われる。事実当社が開発したこれらの新三元合金は、鉄道車両はもちろんのことコンテナー、バンおよびトレーラー等の強度メンバーとして、またオートバイおよび自転車のリム、自動車の安全バンパーに広く利用してきた。そしてこの実績が認められ、1974年には住友軽金属工業(株)の新しい Al-Zn-Mg 系三元合金の研究開発に対して第 9 回小山田記念賞¹²⁾が授与された。また 1974 年には第 6 回軽金属国際会議でこれらの成果が発表され¹³⁾、ついで 1976 年には、最も実績のある ZK60 相当合金が AA (Aluminum Association) に 7003 国際合金として登録された。わが国から国際合金として登録した合金はこの 7003 合金が最初である。本資料では、当社の押出性のすぐれた三元合金の研究開発経過、他社の最近の押出用三元合金ならびにわが国から初めて国際合金として登録された 7003 の材料基準などについて概説する。

2. 基礎的研究

2.1 予備実験

昭和 39 年 (1964) に開始した基礎的研究では、まず予備実験として図 2 の白丸印で示す 1~5% Zn および 0.3~1.5% Mg 配合量で、微量添加元素として 0.25% Cr, 0.25% Zr, 0.25% Mn, 0.25% Cu をそれぞれ単独に添加した合計 125 種類の試作合金について、主として強度と押出性を調べた。使用したアルミニウム地金は純度 99.7% のもので 67mm ϕ × 150mm ℓ のチル小型鋳塊を作成し、450°C 24hr

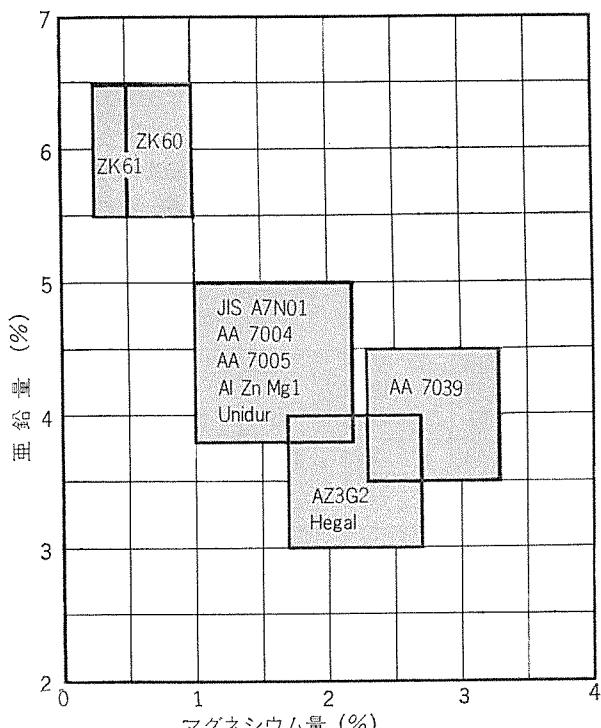


図 1 代表的 Al-Zn-Mg 系三元合金の組成範囲

*技術研究所 工学博士

**技術研究所

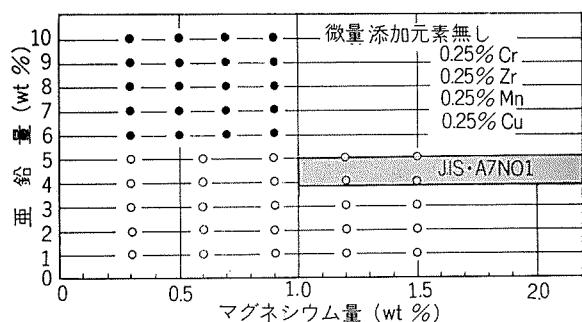


図 2 基礎的研究に使用した Al-Zn-Mg 系合金の亜鉛とマグネシウムおよび微量添加元素の配合値

での均質化処理後 460°C で断面形状 $3 \times 25\text{mm}$ の 4 孔押出しにより押出した形材を強度試験用とした。押出性試験は、代表的組成の 4%Zn 合金 8 種類のみについて、 $152\text{mm}\phi \times 320\text{mm}l$ のチル鋳塊を作成、同上の均質化処理後、工場の 1,500 トンプレスで図 3 に示すホローセクションの形材を

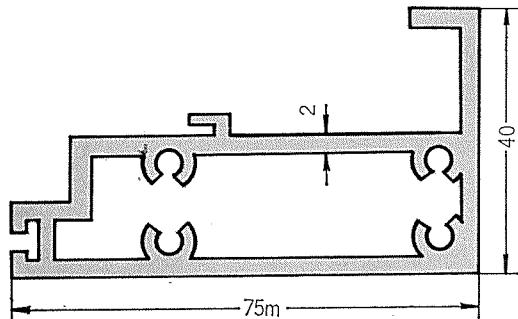


図 3 基礎的研究で押出性の試験に用いたホローセクションの断面図

15, 20, 25m/min の速度で押出し、外面の割れおよび内面ビス孔の割れ状況を観察することにより行なった。通常の 6061 合金および 6063 合金を押出性の比較合金として選んだ。写真 1 は 6063 合金を 25m/min で押出した際に形材の先端で外面に割れが発生し、中央部から後部にかけて内面のビス孔に割れが発生した状況を示したものである。このような割れのみで判断した各合金の押出性を 6063 合金あ

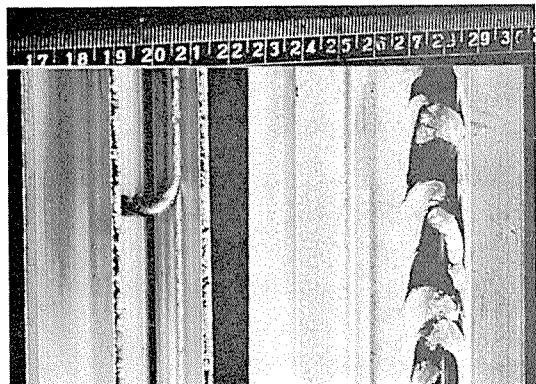


写真 1 基礎的研究でホローセクション押出材に発生した外面および内面ビス孔部の割れ

表 1 Al-Zn-Mg 系合金の成分と押出性の関係
(図 3 および写真 1 参照)

合金成分と微量添加元素 (wt%)							押出速度 (m/min)		
Zn	Mg	Cr	Zr	Mn	Cu	15	20	25	
4	0.3	—	—	—	—	○	○	○	
4	0.6	—	—	—	—	○	○	割れ	
4	0.9	—	—	—	—	割れ	割れ	割れ	
4	1.2	—	—	—	—	割れ	割れ	割れ	
4	0.3	0.25	—	—	—	○	○	割れ	
4	0.3	—	0.25	—	—	○	○	○	
4	0.3	—	—	0.25	—	○	○	○	
4	0.3	—	—	—	0.25	○	○	割れ	
比較 6063合金							○	○	
比較 6061合金							割れ	割れ	

○押出材全長に割れ発生なし

るいは 6061 合金と比較して表 1 に示した。4%Zn の場合、0.3%Mg では 25m/min 以下の押出速度では全然割れは発生せず 6063 合金よりも押出性がすぐれている。0.6%Mg では 6063 合金とほぼ同等の押出性を有しているが、0.9%Mg 以上になると押出性はかなり悪くなり、1.2%Mg では 15m/min の押出速度でも割れが観察され、6061 合金と同等あるいはそれ以下と思われる。微量添加元素では 0.25%Cr および 0.25%Cu が 0.25%Zr および 0.25%Mn よりも押出性に悪い影響を与えるようである。

押出後室温で 1 ケ月時効して得られる引張性質と亜鉛およびマグネシウム量の関係を図 4 に示した。これによると、6063 合金相当あるいはそれ以上の押出性を有すると思われる 0.3~0.6%Mg 量では引張強さが 30kg/mm^2 未満で構造材としては少しもの足りない。引張強さを増す方法としてはマグネシウム量を増すことともさることながら、あまり押出性に悪い影響を与えないと思われる亜鉛を増すことが良い結果を与えるのではないかと考えられる。そこで基礎的

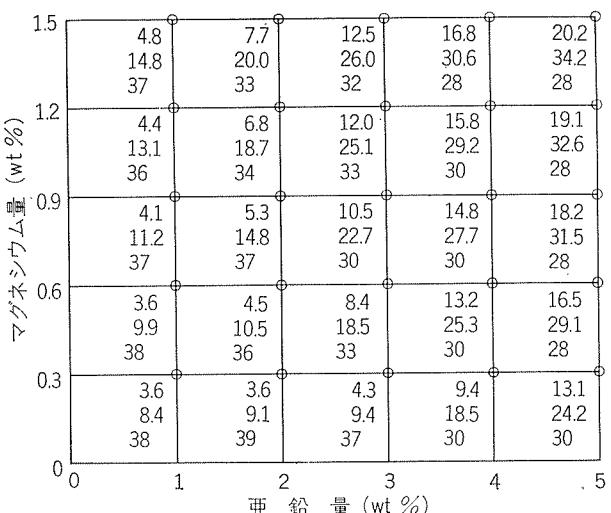


図 4 押出後室温 1 カ月時効で得られる引張性質と亜鉛およびマグネシウム量の関係、図中の数字 上段：耐力 (kg/mm^2)、中段：引張強さ (kg/mm^2)、下段：伸び (%)

研究の本実験として、高亜鉛、低マグネシウム合金系について検討を行なうこととした。

2.2 高亜鉛低マグネシウム三元系合金の実験

予備実験と同じく、純度99.7%のアルミニウム地金を使用して、第1図の黒丸印で示す6~10%Znおよび0.3~0.9%Mg配合量で微量添加元素として0.25%Cr, 0.2%Zr, 0.25%Mn, 0.25%Cuをそれぞれ単独に添加した合計100種類の試作合金について、主として時効後の強度と応力腐食割れ性を調べた。67mmφ×150mmℓのチル小型鋳塊を450°Cで24hrの均質化処理後、460°Cで断面形状3×25mm(4孔)形材を押出して空冷し、2mm厚さに成形して引張試験と応力腐食割れ試験に用いた。応力腐食割れ試験は、試片を460°Cで溶体化処理後水焼入れし、室温で1ヶ月時効処理したもの内半径25mmのループに曲げ、3.5%食塩水中に100日間浸漬して行なった。

図5は押出後室温で3ヶ月時効した各試料の引張強さを

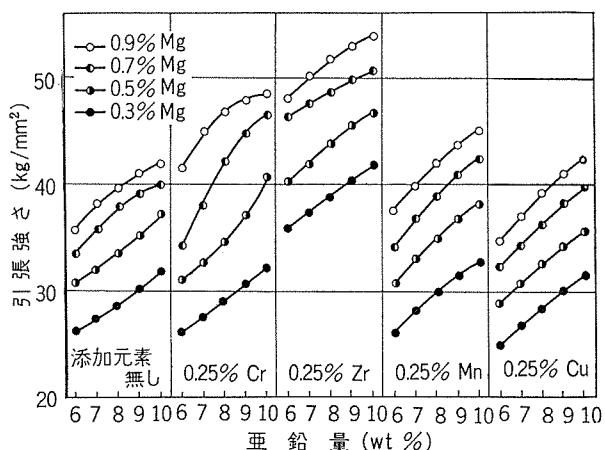


図5 押出後室温で3ヶ月時効したAl-Zn-Mg系合金の引張強さにおよぼす亜鉛とマグネシウムおよび添加元素の影響

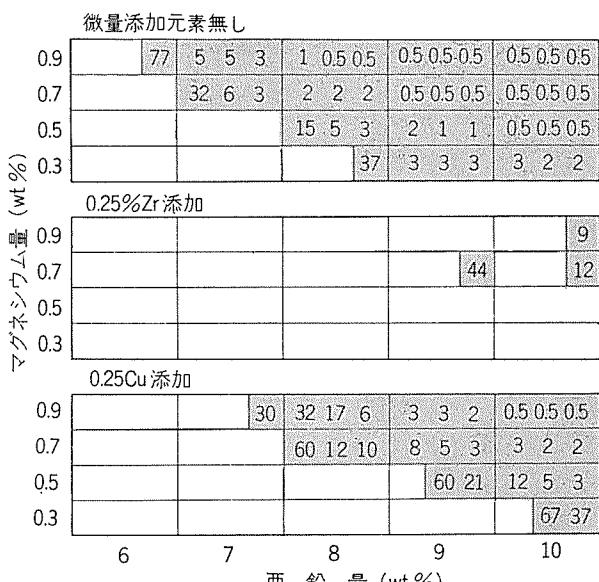


図6 Al-Zn-Mg系合金-T4材の応力腐食割れにおよぼす亜鉛とマグネシウム量および微量添加元素の影響、3.5%食塩水中に100日間浸漬、黒色部割れ日数

一括して示したものである。亜鉛およびマグネシウム量の増加とともに引張強さも増加している。0.3%Mg量でも亜鉛の量さえ多くすれば引張強さを30kg/mm²以上にすることは可能である。また微量添加元素としては、とくに0.25%Zrが強度増加に顕著な効果を示している。いっぽう、耐応力腐食割れ性は亜鉛の増加とともにかなり低下する。図6に代表的試料の応力腐食割れ試験結果を示した。微量添加元素なしの試料では、6~7%Znと0.3~0.5%Mgの範囲で応力腐食割れを起こさなかったが、8~10%Znと0.7~0.9%Mgの範囲では半日から2日以内に応力腐食割れが発生した。0.25%Zrを添加した場合は、9~10%Znと0.7~0.9%Mgの範囲のごく一部の試料で応力腐食割れが発生したのみで、ジルコニウム添加による耐応力腐食割れ性改善効果の著しいことが確認された。0.25%Cuを添加した場合も、その効果はジルコニウムほどではないが、かなりの耐応力腐食割れ防止効果が認められた。0.25%Crと0.25%Mnの効果はほぼ0.25%Cuの効果と同様であった。

以上の結果から、微量元素としてジルコニウムを添加することにより、従来より実用化が困難と考えられていた高亜鉛、低マグネシウム域のAl-Zn-Mg系合金の実用化の見通しが得られたので、引続いてその工業化研究を開始した。

3. 工業化研究^{2),14)}

3.1 実験材料および方法

3.1.1 実験材料

実験材料は6%Zn, 0.2~0.8%Mg, 0.17%ZrのX1~X4合金、8%Zn, 0.7%Mg, 0.2%Zr, 0.25%CuのY1合金、9%Zn, 0.3%Mg, 0.2%ZrのY2合金ならびに実用合金としてのZK60合金、ZK61合金、ZK160合金である。このうちX1~X4合金はとくにマグネシウム量の影響を調べるためにもので、Y1, Y2合金は亜鉛量がさらに多くなった場合のとくに応力腐食割れに対する影響を調べるためのものである。微量添加元素としては、強度と耐応力腐食割れ性のみならず溶接改善にも効果のあるジルコニウムを主とし、場合によりこれにマンガンあるいは銅を同時に添加した。これらの実験材料の化学成分を表2に示す。そのほか比較材料として市販の5083, 6061, 6063および7N01合金を用いた。

表2 工業化研究で用いた実験材料の化学成分

合 金 名	化 学 成 分 (wt%)				
	Zn	Mg	Zr	Mn	Cu
X1	6.08	0.23	0.17	—	—
X2	6.10	0.39	0.17	—	—
X3	6.17	0.56	0.17	—	—
X4	6.05	0.70	0.16	—	—
Y1	7.65	0.68	0.19	—	0.25
Y2	9.10	0.32	0.21	—	—
ZK 61	6.10	0.35	0.16	—	—
ZK 60	5.95	0.76	0.16	0.18	—
ZK160	6.01	0.91	0.10	—	0.39

3.1.2 実験方法

実験は、押出性、時効と強度特性、耐応力腐食割れ性、溶接性などの項目について行なった。

押出性および押出材の時効と強度特性は、直径 8" (203 mm)、長さ 350mm の押出用半連続鋳造塊を 450°C で 24hr 均質化処理後押出した幅 150mm、肉厚 3mm のスパンドレル形状のもので主として調べた。耐応力腐食割れ性も同じ試料を用いて、3.5% 食塩水中で定荷重の交互浸漬法とシャー切断および穴あけ張出し後クロム酸煮沸液中に浸漬する方法とによって行なったが、Y 1 および Y 2 合金については、直径 43mm、肉厚 1.3mm の縫目有管についてもとくに残留応力との関係で調べた。溶接性については溶接割れ感受性と溶接継手の諸性能について調べた。溶接割れ感受性は $150^{\prime} \times 100^{\prime\prime} \times 3^{\prime\prime}$ mm (スリット 9 本) の大型 Fish-bone 割れ試験片を用い TIG 溶接で調べた。割れ率は全割れ長さ / 全溶接長さ (%) で示した。溶接継手の機械的性質は TIG および MIG 溶接部について、静的強度 (JIS 5 号引張試験) と動的強度 (シェンク型平面曲げ疲労試験) について求めた。溶加材はいずれも 5356 合金で、余盛ありと余盛削除の両方について調べた。そのほか溶接構造物の施工でしばしば問題になるひずみ取り加熱による強度低下については、加熱温度 150~400°C、加熱時間 0.5~10min の範囲内でいろいろ検討した。

3.2 実験結果

3.2.1 とくにマグネシウム含有量の影響

図 7 は X 1 ~ X 4 合金を 450°C で肉厚 3 mm のスパンドレル形状に押出したときの押出ストロークと圧力の関係である。この押出圧力からのみすれば、6063 合金の圧力 140~120kg/cm² よりも低い X 1 合金 (0.23% Mg) および X 2 合金 (0.39% Mg) の押出性はかなりすぐれたものといえ

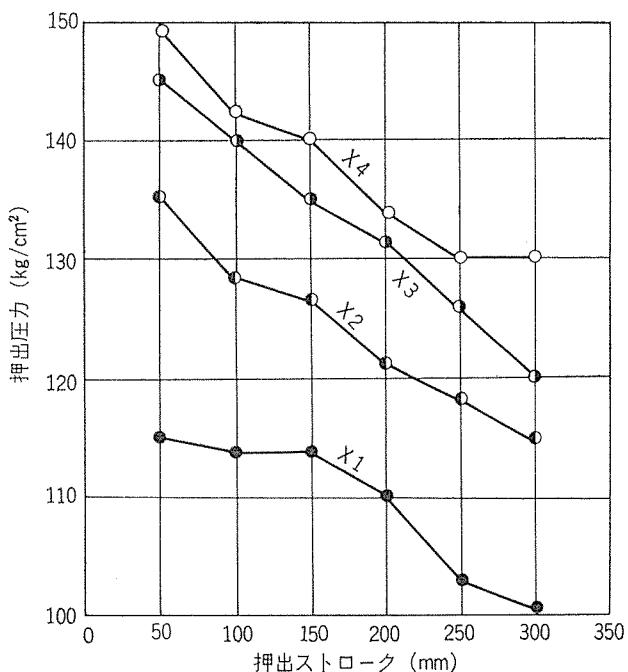


図 7 低マグネシウム域の Al-Zn-Mg 合金 (X1~X4) を押出したときのストロークと圧力の関係

よう。X 3 合金 (0.56% Mg) および X 4 合金 (0.70% Mg) の押出圧力は 7N01 合金の圧力 200~150kg/mm² はもちろんのこと 6061 合金の圧力 180~140kg/mm² よりも低い。表面状態を考慮した限界の押出速度は押出圧力とほぼ反比例の関係にあり、したがって X 1 ~ X 4 の合金はいずれも 6061 合金よりも押出速度を大きくすることができ、マグネシウム量を少なくすればこれを 6063 合金並にすることも可能である。

図 8 にこれら X 1 ~ X 4 合金押出材の自然時効特性を示す。押出空冷後室温時効のみでいずれも著しい硬化を示し、1 ヶ月の室温時効によりほぼ 90% 時効硬化を完了してい

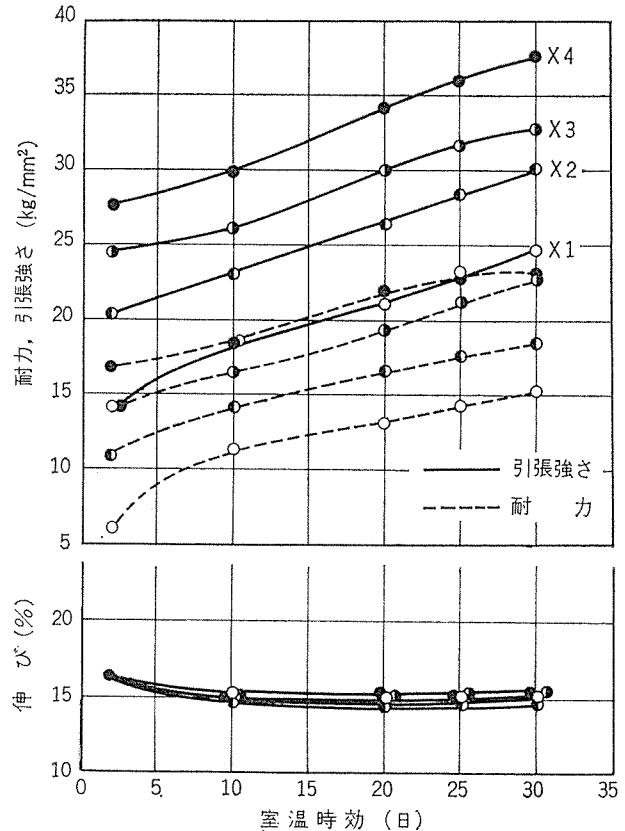


図 8 低マグネシウム域の Al-Zn-Mg 合金押出材の自然時効特性

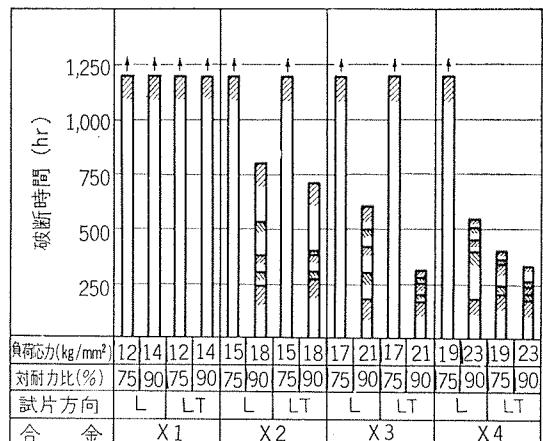


図 9 低マグネシウム域の Al-Zn-Mg 合金押出材の耐応力腐食割れ性、1 カ月室温時効後 3.5% 食塩水中で定荷重交互浸漬試験

る。X2合金の引張強さ 30kg/mm^2 、耐力 19kg/mm^2 は 5083 合金並であり、X4 合金の引張強さ 37kg/mm^2 、耐力 23kg/mm^2 は 7N01 合金並である。図 9 に 1 ヶ月室温時効した X1~X4 合金の長手 (L) および横 (LT) 方向の定荷重交互浸漬による応力腐食割れ試験結果を示す。X1 合金では耐力の 90% の負荷応力でも割れは生じていない。X2 および X3 合金の場合、90% の負荷応力では割れが発生しているが、75% の応力では全く問題はない。ただ、X4 合金の場合は 75% の応力でも LT 方向で割れが発生した。したがって、実用的な観点から、X1~X3 合金は室温時効 (T1 熱処理) で使用しうるが、X4 合金のみ銅あるいはマンガン等の微量元素の同時添加とか高温時効 (T5 熱処理) を施す必要があろう。なお、亜鉛量を多くした Y1 および Y2 合金は比較的押出加工性もよく強度もすぐれていたが、とくに管材で押出後リーラ矯正加工し、しばらく室温に放置しておくと継目の圧着部で割れ（一種の応力腐食割れ）が生じたので、一時実用化を見合わせることとした。

図10は大型フィッシュボーン割れ試験で X1~X4 合金

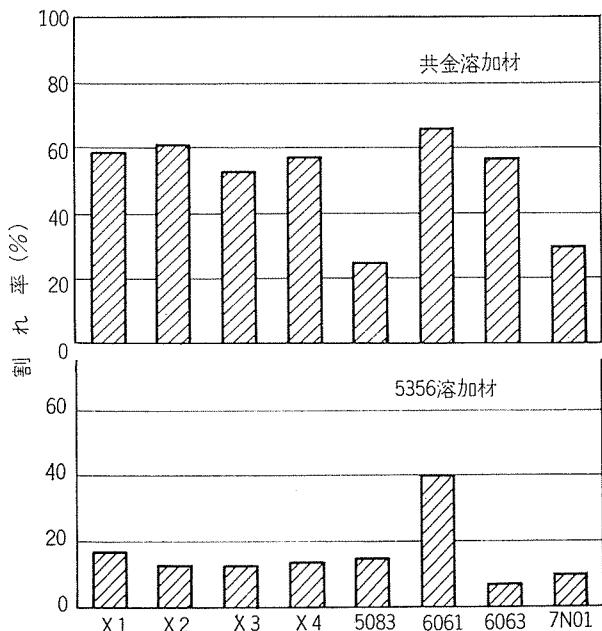


図10 低マグネシウム域の Al-Zn-Mg 合金と市販合金の溶接割れ感受性 (大型フィッシュボーン割れ試験)

と市販の実用合金の溶接割れ感受性を比較検討した結果である。これによると、共金で溶接したときは X1~X4 合金は 5083 や 7N01 合金より高い割れ率を示し、6061 や 6063 合金とほぼ同じである。しかし 5356 合金の溶加材を用いれば割れ率はかなり減少し 5083 や 7N01 合金と比べてもほとんど差はなくなっている。また、MIG 溶接時の断面組織からも良好な溶込み状態および融合状態が認められている。其晶融解および微小割れ発生の傾向はマグネシウム量の多い一般の三元合金と比較的よく似ている。図11 に X1~X4 合金を TIG および MIG 溶接で溶加材として 5356 合金を使

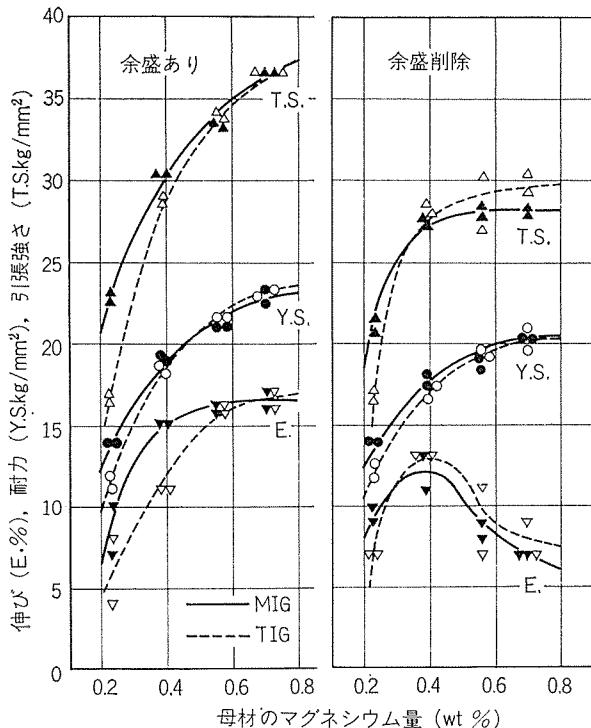


図11 Al-Zn-Mg 合金の TIG および MIG 溶接継手の引張性質におよぼすマグネシウム量の影響

って 1 パス溶接した試料の余盛ありおよび余盛削除のときの引張性質を示す。当然のことながら、引張強さおよび耐力はマグネシウム量とともに増大している。余盛ありではほとんどの試料が熱影響部破断であるが、余盛削除では X1 合金を除いてすべて溶接金属破断である。したがって、X2~X4 合金では溶加材の影響が強く、母材による引張強さの差はあまりない。TIG 溶接と MIG 溶接では余盛ありの場合低マグネシウム領域 (X1, X2 合金) でかなりの差があり、MIG 溶接の方がすぐれている。しかし、比較的マグネシウム量の多い領域 (X3, X4 合金) では TIG 溶接と MIG 溶接の差は少ない。

3.2.2 新合金の諸性質とその特徴

これまでの研究結果からも明らかなるごとく、亜鉛量を約 6% と一定にしても、マグネシウム量が 1% 未満で変動すると押出性と強度とに顕著な変化が認められるので、実際に低マグネシウム領域で三元合金を工業化するには、その目的と用途に応じて 2, 3 種類考えた方が便利である。そこでまず、もっとも早く昭和 43 年に工業化されたのが ZK60 合金であり、その押出性は一般の 7N01 合金よりもはるかにすぐれ、かつ強度、耐食性、溶接性等は 7N01 合金とほぼ同等である。つづいて工業化された ZK61 合金はさらに押出性がすぐれており、ほぼ 6063 合金に匹敵し、かつ強度は 5083 合金と同等あるいはそれ以上である。そして耐食性は 7N01 合金にくらべてなんら遜色ない。最近工業化された ZK160 合金は高純度のアルミニウム地金をベースにしており、その押出性は 7N01 合金とほぼ同等であるが、強度および光輝性は 7N01 合金よりはるかにすぐれている。

これらの新合金の実用化に際しては、とくに微量のジルコニウムとマンガンあるいは銅の添加とともに鋳塊の熱処理によるジルコニウム系化合物の微細析出が焼入性を阻害せずに耐応力腐食割れ性を改善するのに不可避であることなど、製造技術上にもいろいろ検討すべき点があった。以下には、これらの問題点を解決しながら順次実用化した各合金の諸性質とその特徴についてまとめてみよう。

表3 ZK60, ZK61 および ZK160 合金の標準押出速度と広幅形材最小肉厚

合 金 名	標準押出速度 (m/min)	350~450 mm 広幅形材最小肉厚 (mm)
ZK 60	21	3.5~4
ZK 61	28	2.5~3
ZK160	14	4.5~5
JIS・7N01	14	4.5~5

表3は新合金ZK60, ZK61 および ZK160と一般的な7N01合金について実際の工場生産における押出性を比較検討した結果である。ZK60合金の押出速度は7N01合金の1.5倍, ZK61合金にいたっては2倍の速度で押出しが可能であり、工場生産性のうえから多大のメリットを有している。また、大型広幅形材の押出しにおいてもかなりの薄肉化が可能であり軽量化の特徴を発揮しやすい。ZK160合金は強度と光輝性を増すために少量の銅を添加した関係上、押出性は7N01合金とほぼ同等である。これらの新合金はいずれも通常の7N01合金に比べてマグネシウム量が少なく、微量元素としてクロームを含まないので押出性のみならず焼入性がすぐれている。図12に代表例として、ZK60合金の

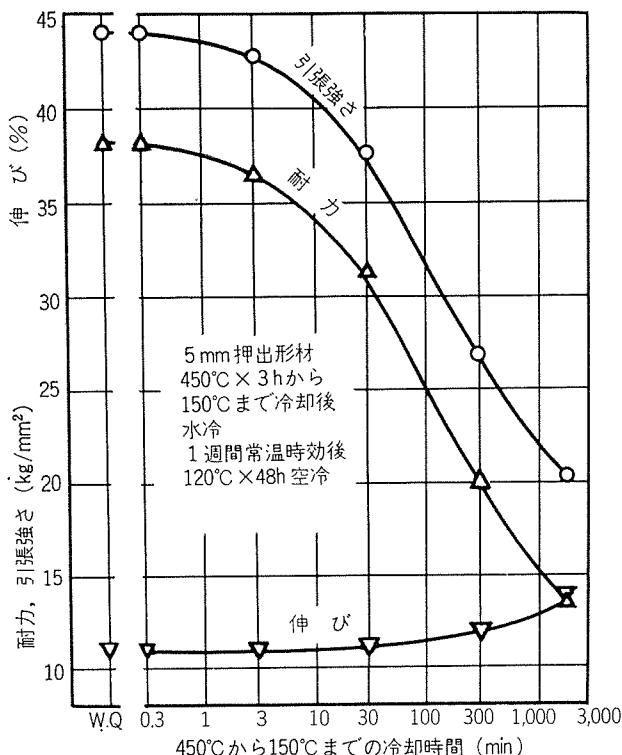


図12 ZK60合金の引張性質に及ぼす焼入れ速度の影響

引張性質におよぼす焼入速度の影響を示す。これからも明らかなるごとく、ZK60合金の押出材は通常の空冷(30°C/min)でも水冷の場合とほぼ同等の強度が得られる。また、ZK60合金は高温時効硬化に対する低温での予備時効の影響が大きいので、T5熱処理の焼もどしとしては90~100°C × 3~5hr → 140~170°C × 4~24hrの2段時効が適している。図13にZK60とZK61合金の耐力および引張強さと時効条件の関係を示す。ZK61合金は押出後室温時効のみ(T1熱

合 金	時効条件	耐力, 引張強さ (kg/mm²)						
		5	10	15	20	25	30	35
ZK61	R.T. × 7days	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■
	R.T. × 15days	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■
	R.T. × 30days	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■
	R.T. × 60days	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■
	R.T. × 30days	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■
	R.T. × 60days	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■
	120°C × 48hrs.	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■
	140°C × 24hrs.	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■
ZK60	150°C × 10hrs.	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■
	150°C × 20hrs.	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■
	170°C × 4hrs.	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■
	170°C × 6hrs.	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■

* 室温(R.T.) ~ 100°C で予備時効後高温時効

図13 ZK60 および ZK61 合金の耐力および引張強さと時効条件の関係

処理)で十分な強度が得られ、むしろ通常の三元合金と異なり、120°C 高温時効処理では過時効になる。なお、この合金の押出形材は、押出方向に平行に採取した試験片よりも直角に採取した試験片の方が、引張強さ、耐力、伸びともにすぐれているので、広幅の押出形材として使用する場合には有利であろう。ZK60合金は押出後室温時効するだけでもかなりの強度増加が認められるが、耐応力腐食割れ性の点で必ずしも十分でないので高温時効を施すことが望ましい。通常上記の2段時効処理を行なうが、2段目の処理温度として強度を重視する場合は150°C ぐらい、生産性を重視する場合は170°C ぐらいが適している。表4にZK60,

表4 ZK60, ZK61 および ZK160 合金の実用押出材の引張性質

合 金 名	代 表 値			最 低 値		
	引張強さ (kg/mm²)	耐 力 (kg/mm²)	伸 び (%)	引張強さ (kg/mm²)	耐 力 (kg/mm²)	伸 び (%)
ZK 60-T5	35	31	14	32	24	10
ZK 61-T1	30	18	16	28	15	10
ZK160-T5	43	38	15	38	34	10
7N01-T5	37	33	14	33	25	10

ZK61 および ZK160合金の実用押出材と比較の7N01合金について、引張性質の代表値と最低値を示す。ZK61合金はT1熱処理材であるが、他の3合金は2段時効のT5熱処理材である。ZK61合金の引張強さは5083合金並で耐力はそれ以上である。ZK60合金の強度は6061合金よりもすぐれており7N01合金にほぼ近い。ZK160合金の強度は7N01合金よりもかなりすぐれており軟鋼である。表5にはZK60-T5 および ZK61-T1 押出材およびその溶接継手の疲れ強さを総括して示す。ZK61合金ではTIG およびMIG溶接継手とも、余盛削除すれば10回で約10kg/mm²

表5 ZK60合金とZK61合金およびその溶接継手の疲れ強さ

合 金	試験片の状態	疲れ強さ (kg/mm ²)		
		10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷
ZK60-T5	押出母材	19.3	14.9	12.7
	TIG溶接 余盛あり	18.1	12.2	10.1
	余盛削除	18.5	13.3	11.6
	MIG溶接 余盛あり	18.2	11.0	9.4
	余盛削除	18.3	12.5	11.5
	押出母材	18.3	12.4	9.8
ZK61-T1	TIG溶接 余盛あり	13.2	9.0	5.8
	余盛削除	14.8	12.0	10.0
	MIG溶接 余盛あり	13.7	8.5	6.5
	余盛削除	17.0	12.0	10.5

の疲れ強さを有しており、母材と同等あるいはそれ以上の性能である。いっぽう、余盛ありのままでは10⁷回で約6kg/mm²の疲れ強さで、これらは5083合金溶接継手とほぼ同等の性能である。ZK60合金の10⁷回の疲れ強さは、母材で12~13kg/mm²、溶接継手余盛削除で11~12kg/mm²、余盛ありで9~10kg/mm²であった。これらの値は一般的の7N01合金とほぼ同等である。表6にはZK60-T5およびZK61-T1押出材の低温および高温における引張性質を比較して示す。ZK60合金は-196℃から200℃の範囲で7N01合金とほとんど大差のない引張性質を示しているが、ZK61合金とくに100℃を越える高温強度において劣っている。しかしながら、低温においてはかなりすぐれた引張性質を示し、Navy tear試験などからは通常の三元合金よりも低温韌性のすぐれていることが確かめられている。

さて、これらの三元合金を実際に使用するにあたって依然問題として残ったのが、とくにZK60とZK160合金の曲げ、張出しあるいはパンチングなどの冷間加工性と応力腐

表6 ZK60合金およびZK61合金の低温および高温における引張性質

温 度 (℃)	ZK60-T5			ZK61-T1		
	引張強さ (kg/mm ²)	耐力 (kg/mm ²)	伸び (%)	引張強さ (kg/mm ²)	耐力 (kg/mm ²)	伸び (%)
-196	48.5	31.6	17	48.9	29.8	17
-75	38.6	29.3	15	33.8	22.5	18
室温	34.6	28.8	15	32.8	21.4	15
100	31.2	25.7	17	27.2	19.2	17
125	—	—	—	23.0	16.2	20
150	28.3	24.9	21	18.1	14.0	20
200	15.1	14.2	27	—	—	—

食割れ性である。この両者は微量元素の添加である程度まで改善することが可能であるが、鋳塊の均質化処理、押出条件、熱処理などが適当でないとこれら微量元素の効果が十分に発揮されずに問題となることがある¹⁵⁾。たとえば、写真2は異常組織を有するZK60-T5押出材を冷間で曲げ



写真2 異状組織を有するZK60-T5押出材の冷間曲げ加工割れ組織(×100)

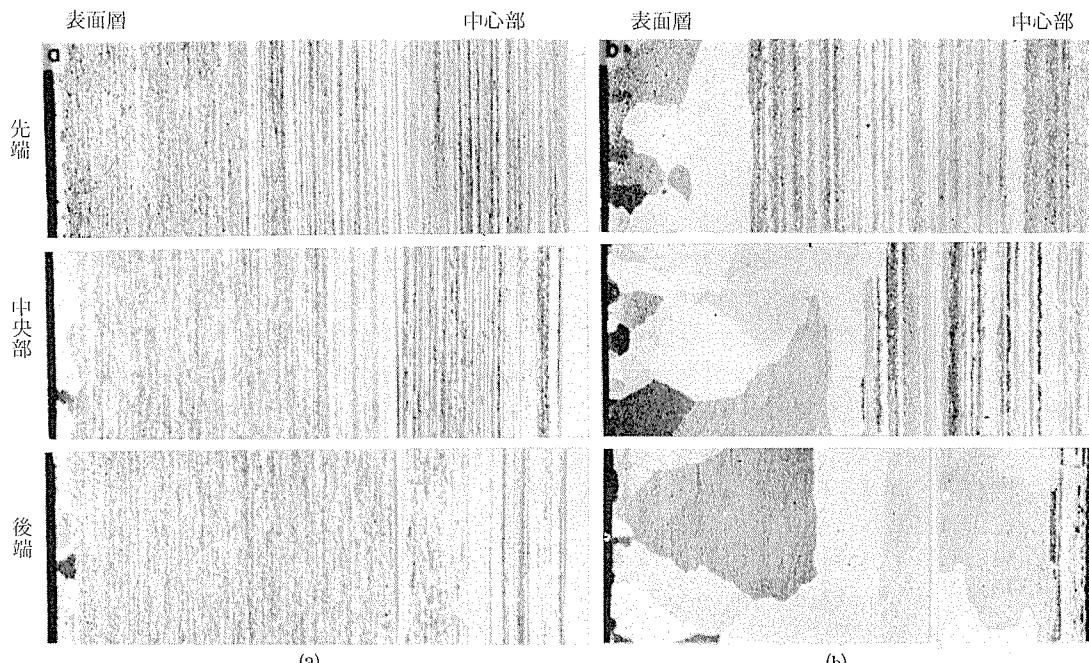


写真3 押出条件の異なるZK60合金押出形の先端、中央部、後端の断面顕微鏡組織(×100×½)

加工した際に発生した割れ部分の直角断面顕微鏡組織である。割れはいずれも異常に粗大化した結晶粒界に沿っており、サブ粒界を有するファイバー組織を残すように製造条件がきめられている。写真3はZK60合金の鋳塊を450°Cで均質化処理後440°Cで押出した形材と560°Cで均質化処理後520°Cで押出した形材の先端、中央部、後端の断面顕微鏡組織である。440°Cで押出材は全長にわたって適正な組織を示しているが、520°C押出材は中央部から後端にかけて著しい結晶粒の粗大化が認められ、好ましい組織とはいえない。以上のような適正な押出条件におけるファイバー組織の残存は主としてジルコニウムの微細析出によるものと思われる¹⁶⁾。写真4はZK60合金押出材の透過電顕組織

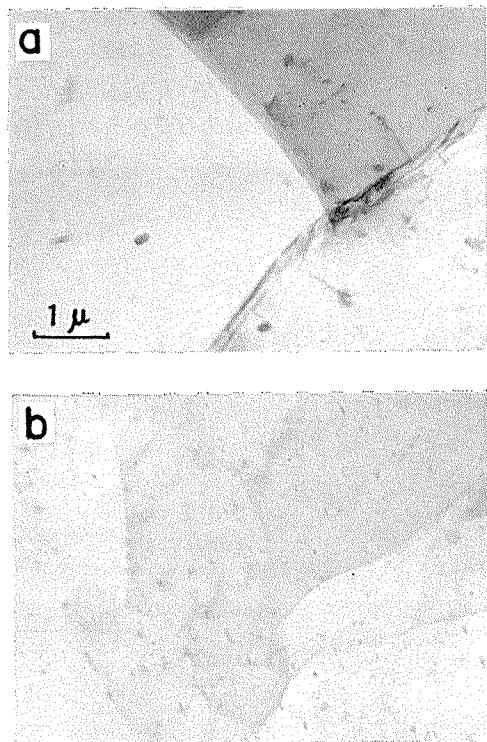


写真4 ZK60合金押出材 室温時効後の透過電顕組織

- (a) 鋳塊の均質化処理なし
- (b) 450°Cで均質化処理後押出し

である。鋳塊を均質化処理せずにそのまま押出した場合にはわずかの析出粒子と大傾角粒界組織が認められるが、鋳塊を450°Cで均質化処理後押出した場合には数多くのジルコニウム系化合物¹⁷⁾と思われる微細析出物とサブ粒界組織が観察される。このようなサブ粒界組織をもつ材料は大傾角粒界組織の材料にくらべて耐応力腐食割れ性のすぐれていることが確かめられているが^{18), 19)}、実際の使用にあたってはなお応力腐食割れの懸念が残る場合がある。たとえば写真5に示すオートバイリムのスペーク穴のように、張出し後パンチング加工で穴あけした場合、あるいはパンチング加工のみでリベット穴、ボルト穴をあけた場合で、これらの穴の周囲はもっとも応力腐食割れを起こしやすい状態になっている。これを防止する方法は、じゅっかん過時効気味ではあるが2段目の時効を150~170°Cで行なうT5熱

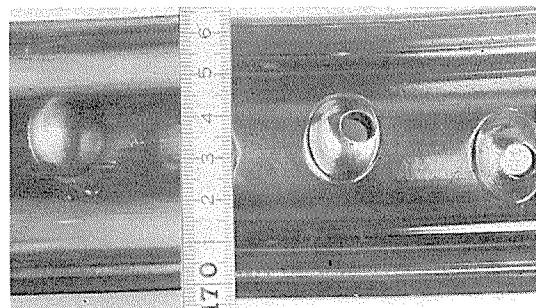


写真5 張出し後パンチング加工したオートバイリムのスペーク穴部分

表7 ZK60, ZK61およびZK160合金の応力腐食割れ試験結果
(シャー切断および穴あけ張出し後、クロム酸36g、重クロム酸カリ30g、食塩3g/l液で30min煮沸)

合 金 名	調 質	シャー割れ試片肉厚		5mm穴あけ 張出し高さ	
		4 mm	8 mm	3 mm	4 mm
ZK 60	T1	合 格	割 れ	合 格	割 れ
	T5	合 格	合 格	合 格	合 格
ZK 61	T1	合 格	合 格	合 格	合 格
ZK160	T1	合 格	割 れ	合 格	割 れ
	T5	合 格	合 格	合 格	合 格

処理が非常に効果的である。表7はZK60, ZK61およびZK160合金押出形材について、シャー切断法と穴あけ張出し成形法（肉厚3mmの材料の中心部に直径5mmの穴をあけエリクセン試験機で高さ3および4mmまで張出す）による耐応力腐食割れ性を比較検討した結果である。マグネシウム量のもっと少ないZK61合金は室温時効材でも実用上問題はないが、ZK60とZK160合金はT1熱処理では厳しい条件下では不十分と思われる所以、実際にはT5熱処理が採用されている。現在までのところ、実用のZK60-T5, ZK61-T1およびZK160-T5各押出材で応力腐食割れ事故は皆無である。

なお、以上の諸性能のほかにZK60合金とZK61合金について抵抗スポット溶接性、ひずみ取り加熱による強度低下あるいは溶接部の耐食性などについてくわしく調べた。抵抗スポット溶接性に関しては、ZK60-ZK60, ZK61-ZK61合金の組合せはもちろんのこと他の合金との組合せにおいても、その点溶接部の引張剪断強さはJIS-Z3612に示す最小および最小平均強さをすべて満足しており、なんら問題はない。ひずみ取り加熱後の強度回復は、ZK60合金は150~300°Cの領域で、ZK60合金は150°C近傍で少ないとある。しかし加熱時間が30秒以内のように短くすると強度の低下も非常に少ない。したがって、ZK60とZK61合金に関する限り、加熱温度と加熱時間の条件設定をあやまなければ、ひずみ取り加熱による強度低下の心配はほとんどないといえよう。溶接部の耐食性は、TIG溶接材を大気暴露して比べてみると、ZK60合金は一般の7N01合金並でややピット状の腐食が発生しているが、ZK61合金は表

面状況にあまり変化がみられず、5083合金あるいは6063合金とくらべても遜色ない。両合金とも裸のままで約1年間大気暴露しても強度の減少率は1%以下でほとんど問題にならないが、汚染海水中に浸漬した場合には、7N01合金などの他の三元合金と同様に強度低下が著しく、なんらかの表面処理を施す必要があろう。

4. 応用開発

高亜鉛、低マグネシウム域で工業化に成功した3種類の新しいAl-Zn-Mg系三元合金の主な用途としては、鉄道車両をはじめコンテナー、バンおよびトレーラー、キャリアカー、オートバイおよび自転車のリム、自動車のバンパー、トラックアオリ、スノーモービル、スキーストックあるいは橋梁などがその実績として挙げられる。このうち、工業化以来すでに6年経過したZK60合金の用途開発がもっとも進んでおり、生産量も月間数百トンにのぼっている。

写真6および写真7は海上コンサートおよびバンの強度メンバーZK60合金の押出形材が用いられている例である。

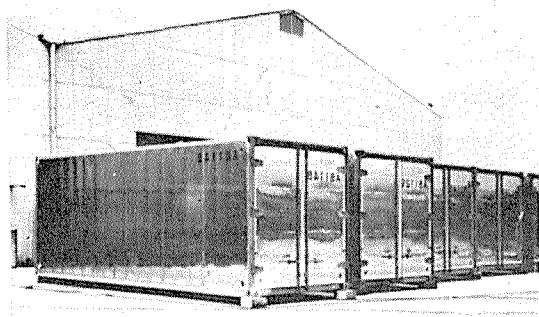


写真6 海上コンテナー (ZK60合金)

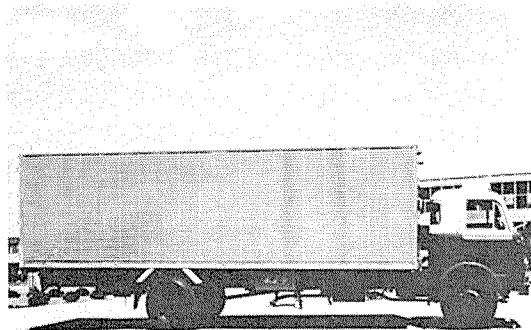


写真7 バン (ZK60合金)

従来は主として、6061-T6材が用いられていたが、強度と押出性にすぐれ、しかもあらためて焼入処理を行なう必要のないZK60-T5材を用いることによりかなりの素材コストの低減が可能になった。これらの用途では主としてリベット接合が採用されており、当初リベット周辺部の応力腐食割れと一般的の腐食が懸念された。しかし、長期間にわたる実地腐食試験の結果、リベット周辺部の応力腐食割れ性は全く問題ではなく、また一般的の耐食性も6061合金とほとん

ど差のないことが確かめられ、現在まで6年間の実用に際しても問題は生じていない。

写真8はオートバイのリムにZK60合金が用いられている

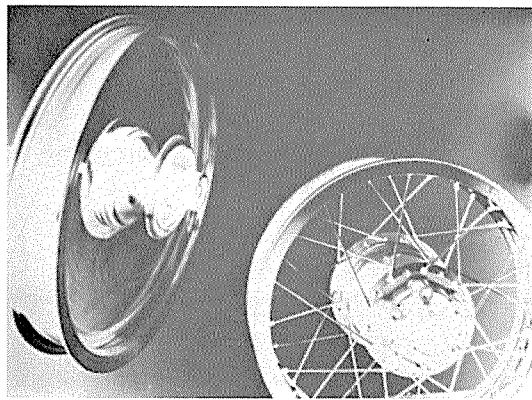
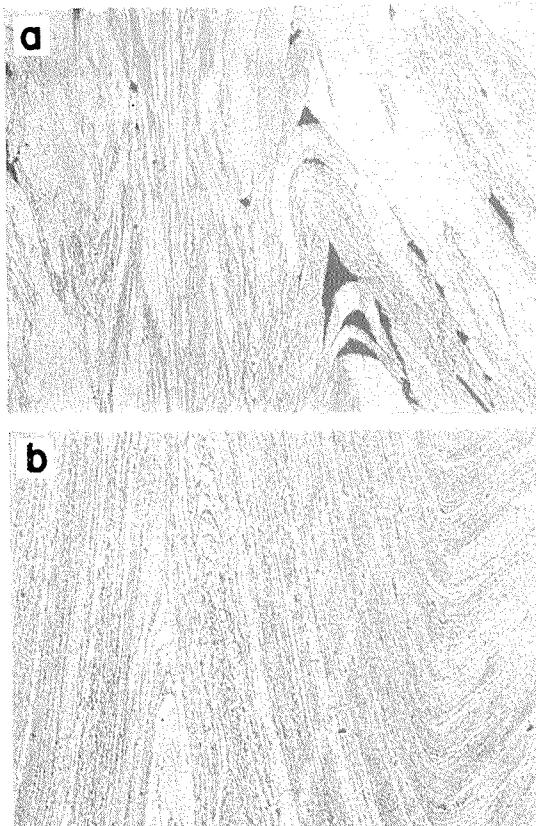


写真8 オートバイリム (ZK60合金)

る例である。従来の鉄製リムに比較して、断面形状の関係で強度的にもすぐれており、また軽量化にも役立っている。この用途では押出材を長手方向に円形に曲げてフラッシュバット溶接を行なうことが不可避であるが、当初は写真9(a)に示すような溶接近傍でのラメラー割れや融合不良が問題となった。しかし、溶接条件(電流、アプセット圧、フラッシュ量など)、溶接機の容量などを詳細に検討した結果、上記の欠陥をほとんど防止しうることがわかった。写真9(b)に示すように非常に良好な接合組織がえられてお



(a) 溶接不良組織, (b) 溶接良好組織

写真9 オートバイリムのフラッシュバット溶接部の顕微鏡組織 ($\times 100$)

り、外観的にもほとんど溶接部の見分けがつかないほどである。そのほか、前にも述べたようにスパーク穴部の割れも問題となつたが、素材の調質、結晶組織あるいは張出し加工条件などをいろいろ工夫することにより完全に解決できた。同様な用途に自転車のリムがあり、当初は同じような問題が生じたが、現在ではすべて解決済みであり、この方面でも ZK60 合金は非常に好評をはくしている。

通常の溶接構造材として ZK60 合金を用いた例として、鉄道車両、橋梁、スノーモービルのほかにキャリアーカーがある。この用途ではすべて溶接構造であるが、組立て時の TIG および MIG 溶接でも問題はなく、また施工後の荷重試験、走行時の応力測定でもほぼ満足すべき結果²⁰⁾を得ている。従来の鉄製のキャリアーカーにくらべてももちろん軽量であり、輸送費の軽減および走行運転の容易さなどにより好評を得ている。

ZK61 合金はとくに押出加工性がすぐれているので、薄肉で大型広幅材の製作が可能であり、鉄道車両の施工上多大のメリットをもたらしている。写真10は鉄道車両の軒桁（カントレール）に使用された ZK61-T1 材の断面形状である。通常の三元合金あるいは5083合金では最低肉厚 5 ~

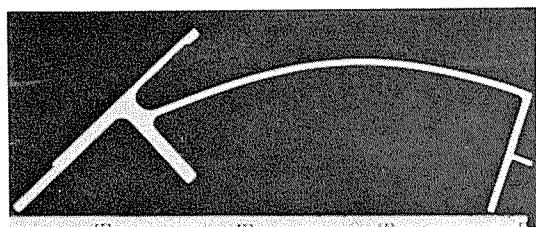


写真10 鉄道車両の軒桁に使用された薄肉の大型広幅形材断面 (ZK61 合金)

7 mm の押出形材が、ZK61 合金では 3 mm 前後の肉厚で製作可能であり、車両の軽量化に大いに役立っている。現在のところ、ZK61 合金は主として鉄道車両の分野で用いられているが、建材部品あるいは機械部品としても用途開拓が進められつつある。

ZK160 合金はきわめてすぐれた強度と冷間加工性を有し

ており、しかも陽極酸化後の光輝性もすぐれているので、写真11に示す自動車バンパーとして、一部従来の鉄製クロ

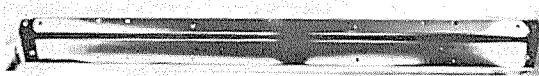


写真11 自動車バンパー (ZK160 合金)

ムメッキバンパーにかわって利用され、安全対策車の実用化に寄与している。この合金は、オールアルミ製バンパー用合金としてレイノルズ社が開発してかなりの実績を有する AA·×7016 合金 (4.70%Zn, 1.19%Mg, 0.85%Cu)²¹⁾ にくらべても遜色なく、むしろ強度と冷間加工性においてはかなりすぐれているので、今後の発展が大いに期待される。

5. 7003 合金と各社の相当合金

わが国の他のアルミニウム製造会社も ZK60 ように押出性のすぐれた三元合金の開発に取り組み、1976年この種の合金が7003合金として国際登録されたことは最初に述べた。軽金属圧延工業会ではこの7003合金の材料基準を作成し一般的な特性をまとめているのでこの内容を紹介する²²⁾。なお参考資料として各社のデータもあわせてのせておく。

(1) 化学成分 化学成分は表8に示す。

(2) 機械的性質

1) 引張特性 押出材の引張特性を表9に、溶接継手の引張特性を表10に示す。

現用の溶接構造用アルミニウム合金押出材と7003-T5 押出材の機械的性能（引張強さ・耐力）を比較すると次の順になる。

6061-T4 < 5083-O · -F(H112) < 6061-T6 = 7003-T5
< 7N01-T5

溶接継手の機械的性能もほぼ同順位である。6061 では T6 相当の溶接継手強度を求める場合に溶接後熱処理を行なう必要があるが、7003-T5 材は特に溶接後の熱処理をおこなわずに良好な継手強度が得られる。

表8 7003 合金および各社の 7003 相当合金の化学成分

化学成分 (wt%) 合金名	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Zr	Ti	その他	
										個々	合計
7003 材料標準	<0.30	<0.35	<0.20	<0.30	0.50~1.0	<0.20	5.0~6.5	0.05~0.25	<0.20	<0.05	<0.15
住 軽 ZK60	<0.20	<0.35	<0.10	0.10~0.25	0.50~1.0	<0.20	5.0~6.5	0.10~0.20	<0.20	<0.05	<0.15
神 鋼 Z5H					0.7		5.5	0.1	0.05		
古 河 K63	<0.30	<0.30	<0.10	0.10~0.6	0.30~0.8	<0.10	5.3~6.3	0.06~0.20	0.01~0.06	<0.05	<0.15
日 軽 W74S					0.8	0.08	5.5	0.13	0.08	W 0.4	
昭 和 G73	<0.30	<0.35	<0.20	<0.30	0.5~1.0	<0.20	5.0~6.5	<0.25	<0.20	<0.05	<0.15

表9 7003合金押出材の引張特性

合 金 名	質 別	引 張 試 験					
		代 表 値		保 証 値			
		引張強さ (kg/mm ²)	耐 力 (kg/mm ²)	伸 び (%)	引張強さ (kg/mm ²)	耐 力 (kg/mm ²)	伸 び (%)
7003 の材料基準	T5	—	—	—	28	24	10
住 軽 ZK60	T5	35	31	14	32	24	10
神 鋼 Z5H	T5	32	27	15	25	20	10
古 河 K73	T5	31	26	12	—	—	—
日 軽 W74S	T5	37	32	15	33	27	10
昭 和 G73	T5	—	—	—	31	26	10

表10 溶接継手の引張性質

合 金・質 別	溶 接 法	溶 加 材	板 厚 (mm)	常温時効 (日)	余 盛 あ り			余 盛 削 除		
					引張強さ (kg/mm ²)	耐 力 (kg/mm ²)	伸 び (%)	引張強さ (kg/mm ²)	耐 力 (kg/mm ²)	伸 び (%)
住 軽 ZK60-T5	ミグ半自動	5356	6	30	32.8	23.1	7	32.0	20.9	9
神 鋼 Z5H-T5	ミグ	5356	6	30	28.8	21.2	8	28.5	18.0	9
古 河 W73-T5	—	5356	—	—	28.2	20.6	8.0	28.0	17.8	8.0
日 軽 W74S-T5	ミグ全自動	5556	6	30	36.5	26.8	9.2	31.6	21.7	7.9

- 2) 疲れ強さ 7003押出材の疲れ強さ(シェンク式平面曲げ×10⁷)は10~13kg/mm²であり、溶接材の場合、余盛なしでは8~12kg/mm²、余盛ありでは6~10kg/mm²である。これは5083より優れ、7N01とほぼ同じである。
- 3) 韧性 7003の衝撃値および亀裂伝播エネルギーは5083と7N01との中間くらいで、じゅうぶんな韌性を持っている。

(3) 溶接性

- 1) 溶接強度 7003は焼入感受性が鈍く、溶接時の入熱によってビード隣接部またはその近傍は復元などにより過飽和固溶した熱影響部が形成される。そのため溶接部の強度は30日間の常温時効によって90%以上に回復する。
- 2) 耐溶接割れ性 溶加材に5356を用いたフィッシュボーン型溶接割れ試験では、7003は7N01と同等またはそれよりわずか勝っている。

(4) 耐食性

- 1) 一般腐食 7003は、比較的良好な耐食性を有しており、大気中では5083および6061とほぼ同等に使用できる。しかしながら、アルミニウム合金の一般的特性として水に対する腐食に何ら問題がないとはいえない。特殊な環境に対しての使用には、剥離腐食の防止に努める必要がある。
- 2) 応力腐食割れ 高力アルミニウム合金材も用いる構造物の設計に際しては、応力腐食割れは注意すべき最も重要な材料特性であり、Al-Zn-Mg系合金の場合もその例外ではない。7003は主要成分である亜

鉛とマグネシウムの範囲、応力腐食割れ防止に効果ある元素の添加、時効処理による析出物のコントロールなどによって応力腐食割れ防止に万全を期しており、7N01と同等である。

(5) 物理的性質

7003の物理的性質(代表値)は、表11に示す。

表11 7003の物理的性質

物 理 的 性 質	代 表 値
弾 性 係 数	7100 kg/mm ²
ポ ア ソ ン 比	0.36
比 重	2.78
溶 融 温 度 範 囲	615 ~ 650°C
熱 膨 胀 係 数	2.36×10 ⁻⁵ /°C
熱 伝 導 度	0.33cal/cm/sec/°C

6. む す び

当社はすぐれた押出加工性、冷間加工性、溶接性および応力腐食割れ性と適度の強度を有する新しいAl-Zn-Mg系合金を開発するために広範な研究を行なってきた。とくに、亜鉛量が6%以上でマグネシウム量が1%以下の数種類のAl-Zn-Mg系合金については、従来の実用合金5083、6061、6063、7N01などと比較検討しながらその工業化研究を進め、つきの3種類の新合金について、主に輸送関係の分野で、実用化することに成功した。

ZK60合金：主成分は6%Znと0.7%Mgで微量のジルコ

ニウムとマンガンを含む合金。この合金の押出加工性は一般的の 7N01 合金はもちろんのこと 6061 合金よりもすぐれている。T 5 热処理材の强度、溶接性、耐応力腐食割れ性などの諸性質は一般的の三元合金とほぼ同等である。鉄道車両をはじめ、コンテナー、バンおよびトレーラー等の强度メンバーとして、またオートバイあるいは自転車のリムに多く利用されている。

ZK61合金：主成分は 6%Zn と 0.3%Mg で微量のジルコニウムを含む合金。この合金のとくにすぐれた押出加工性はほぼ 6063 合金に匹敵し、かつ强度は 5083 合金と同等あるいはそれ以上である。一般的の三元合金に比べて溶接性は変わらず、とくに薄肉で大型広幅の形材製作が容易であるところから、主として鉄道車両部材として利用されている。

ZK160合金：主成分は 6%Zn と 0.9%Mg で微量のジルコニウムと銅を含む合金。この合金の押出加工性は 7N01 合金とあまり変わらないが、强度と光輝性がはるかにすぐれている。自動車のオールアルミ製バンパーとして利用されているが、これまでかなりの実績をもつ AA-X 7016 合金よりも强度と冷間加工性に優位性が認められ、今後の発展が大いに期待されている。

ZK60 合金については長年の実績が認められ、その後開発された各社の低マグネシウム域の三元合金とともに 7003 合金として国際登録され、今後はますます溶接構造薄肉大型形材として発展していくことが期待される。

参考文献

- 1) 馬場義雄：特許出願公告、昭42-14292.
- 2) 馬場義雄他：本誌、10 (1969), 258.
- 3) 馬場義雄：軽金属溶接、11 (1973), No. 131, 470.
- 4) 馬場義雄、萩原理樹、福井利安、高島 章：本誌、13 (1972), 25.
- 5) 馬場義雄：アルミニウム、No. 504 (1972), 15.
- 6) 馬場義雄、高島 章、福井利安：特許出願公吉、昭49-26805.
- 7) 軽金属車両委員会報告書 No. 2, (1974), 46.
- 8) 同上, 56.
- 9) 同上, 63.
- 10) 第36回軽金属車両委員会報告 (1976), LR36-1A, B.
- 11) 馬場義雄：日本金属学会会報、9 (1970), 491.
- 12) 馬場義雄、福井利安、高島 章：軽金属、25 (1975), 70.
- 13) Y. Baba et al. : 6. Internationale Leichtmetalltagung Leoben-Wien, (1975), 99.
- 14) 馬場義雄、福井利安、高島 章：本誌、15 (1974), 117. 軽金属、24 (1974), 25.
- 15) 馬場義雄、萩原理樹：本誌、13 (1972), 148.
- 16) Y. Baba : Trans. JIM, 7 (1966), 224.
- 17) L.F. Mondolfo : Metallurgical Review, 16 (1971), 95.
- 18) M.K.B. Day, A.J. Cornish and T.P. Dent : Metal Sci. J., 3 (1969), 175.
- 19) 馬場義雄：軽金属、24 (1974), 227.
- 20) 田村慎一、竹内勝治、中村 授：本誌、14 (1973), 28.
- 21) S. Hoover : Metal Progress, June (1974), 25.
- 22) 軽金属圧延工業会技術委員会資料 1009-1976.

内面防食処理銅合金熱交換器管について

佐藤 史郎
永田 公二
小曾昭治
須藤 久治

住友軽金属工業株式会社

内面防食処理銅合金熱交換器管について

佐藤 史郎* 永田 公二**
小木曾 昭夫** 須藤 久治**

Inner Surface Protected Tubes of Copper Alloys for Heat Exchangers

by Shiro Sato, Koji Nagata, Akio Ogiso and Kyuji Sudo

1. はじめに

海水を冷却水とする蒸気タービン復水器および石油精製や化学工業等の各種プラントの多管式熱交換器の管材料には専らアルミニウム黄銅が用いられており、その使用実績はほぼ満足なものとみなされている^{1),2)}。これは主として、我国においては1964年以来本格的に採用されている冷却海水中への硫酸第1鉄注入に負うところが少くない。すなわち火力発電プラント復水器管に対する漏洩事故率調査によると、硫酸第1鉄注入実施後の平均事故率は注入前の6.4本/万本・年から0.41本/万本・年まで激減している²⁾。硫酸第1鉄注入の効果は分極抵抗の大きい皮膜(水酸化鉄皮膜)を極めて短時間で形成することにあり、前述の実機漏洩率の激減は主として塩素処理下で生じる悪性漏食を硫酸第1鉄注入により防止したことにある。さらに水酸化鉄皮膜は硫化物を含む汚染海水に対しても十分な耐食性を有している³⁾ので硫酸第1鉄注入を適切に行えば清浄および汚染海水に対し、アルミニウム黄銅管で十分満足のいく成績がえられるものとみなされている。

しかしながら、最近に至ってエコロジー的観点からこれまで実施してきた冷却水処理、すなわち、塩素処理および硫酸第1鉄注入が忌避あるいは規制される傾向があり、硫酸第1鉄注入を廃止することによるアルミニウム黄銅管の海水耐食性に対する不安がもたれている。アルミニウム黄銅管の耐漏食性について、塩素処理・スponジボール洗浄・デポジットの存在等との関係においてモデルプラントにより再検討したところ⁴⁾、塩素処理が漏食の進行を著しく加速していること、塩素無処理下では硫酸第1鉄無注入でも適切なスponジボール洗浄の実施により腐食・清浄度の両面ではほぼ満足のいく状態のえられることが判明し、硫酸第1鉄注入がアルミニウム黄銅管の海水中での使用に対し必ずしも必須の条件ではないとみなされた。しかし、そのような場合でも皮膜剥離の生じやすい条件下(たとえばインレット部、デポジット存在部)においては硫酸第1鉄

注入下におけるよりも漏食発生の程度が大きく、この点を何らかの方法により解決する必要があるとみなされた。

塩素処理、硫酸第1鉄注入を実施していないいくつかの最新火力発電プラント復水器アルミニウム黄銅管の実績をみると、復水器管の漏洩事故率は5ヶ年間の平均で1.1~2.3本/万本・年とほぼ満足すべきものであった。漏洩は主として貝殻等の異物のつまりの生じやすい管入口部分に集中しており、貝殻掃除を頻繁に実施した年度や貝殻流入の少ない水室においては0.5本/万本・年以下であった。細管入口部における腐食、いわゆるインレットアタックは、水室に設備されている電気防食装置により防止されうるものであるので、これらのプラントにおいては電気防食装置が必ずしも有効に作用しなかったことを示している。電気防食の効果は細管内面に形成される皮膜の分極抵抗値が大きければそれだけ大きくなることがわかっている⁵⁾。硫酸第1鉄の注入は単に防食効果のある分極抵抗値の大きい皮膜を形成するだけでなく、皮膜形成の結果として細管入口部における電気防食を有効に作用せしめるという効果をも有している。

以上述べた海水を冷却水とする復水器等の熱交換器におけるアルミニウム黄銅管の使用実績やモデルプラントテスト結果から今後予想される硫酸第1鉄無注入海水使用機器におけるアルミニウム黄銅管の耐食性に関する問題点を整理すると次のようである。

- ① 主として異物の混入による管入口部分での皮膜の剥離、皮膜修復の遅れ、防食電流の不足、そして、このために生じるインレットアタックの発生。
- ② 塩素処理に替る伝熱管内面の汚れ防止法として採用されつつあるスponジボール洗浄実施下において、過剰洗浄による皮膜の剥離にもとづく漏食の発生。
- ③ 一時的な海水汚染による腐食の発生。
- ④ 新らたな腐食要因として、漂砂による漏食(サンドコロジョン)の発生⁴⁾。

このような事態を想定し弊社では伝熱性能をほとんど損うことなく安定した耐食性を有する内面防食処理アルミ

*工学博士 技術研究所

**技術研究所

ニウム黄銅管を開発したのでここに報告する(特許出願中)。本防食処理は管端部分のみならず管全長を対象にしたものであり、塗料を極めて薄く均一に塗布したものである。なお本防食処理管とは別に入口部分をより強力に保護する防食処理方法についても開発したので別途報告する。

塗装作業は工場での管製造時あるいは使用中の管に対し出入口部あるいは全長にわたって実施可能である。塗料の選定は作業性、耐久性、経済性等の点から検討され決定された。本塗料の大きい特長は塗装部について大きい陰分極抵抗が得られることに加え、塗装部が仮りに剥離した場合でも剥離個所と塗装個所との間にガルバニック腐食を生じ難いことである。これは塗装部の腐食電位が金属部のそれとほとんど同じであることに関係している。その他の特長としては前処理が簡単であり、使用中の管に対する塗布あるいは剥離した部分に対する再塗布ができること、細管に実施されるブラシ掃除、渦流探傷検査に対し何ら障害にならないこと等があげられる。一方、弱点としては密着性が必ずしも十分でないため、塗装が永久的なものとはなりえないことである。とくに塗膜損傷が生じやすい入口部分については定期検査ごとの補修が必要になろう。

アルミニウム黄銅管に対する本塗装は、モデルコンデンサー試験を経た後、昭和47年に汚染海水中でのインレットタック防止策として実機に採用されたことにはじまる。その後、昭和48年から発電所当局の御賛同を得てフィールドテストを実施し、これに平行し実機の主としてインレットタック対策として採用してきた。今日までの実績は8ユニット延約9万本にのぼる。その実効のほどは、インレット部分で一部剥離した例があるが、その場合でも当初の主目的であった電気防食の有効性を高めるのに成功している。さらに一例ではあるがサンドエロージョン対策として全長塗装された例があり、その効果が期待されている。

2. 内面防食処理管製造法の概略

2.1 塗 料

塗料の種類は防食性、作業性(速乾性)、伝熱性、密着性、経済性等の点から検討し、選定された。

2.2 塗装方法

塗装作業は市販のスプレーガンに特殊なノズルを取付けた治具により、新管(工場製品)ならびに使用中の管全長あるいは出入口部分について、工場あるいは現地で実施できる。使用中の管に対する下地処理は対象物を十分乾燥させた後、エアブローで剥離性付着物を除去する程度でよい。勿論240番程度のエメリーペーパーで付着物を研磨除去した場合の方が、塗料の密着性はすぐれている。塗膜厚さは密着性がよく、かつ、大きな伝熱性能の低下を招かない様に塗料粘度、塗装速度、ノズル形状により制御される。塗装後の乾燥時間は十分長いことが望ましいが、ここに用

いている塗料はいずれも速乾性のものであり、管端部分のみ塗装した場合には数時間、全長塗装の場合には1日程度で十分である。ただし、後者の場合には管中央部分に停滞する揮発生物質をエアブロー等により強制的に排出するのが望ましい。

3. 諸 性 質

3.1 密着性

本塗料のアルミニウム黄銅管および板への密着性を塗装前の試料表面状態(製造のまま、同左ペーパー研磨、腐食生成物付着のまま、同左ペーパー研磨)あるいは塗装後の乾燥方法(常温および高温乾燥)との関連において、耐屈曲試験、付着試験(ゴバンの目試験、テープ試験)および溶剤による剥離試験等から評価した。本塗料の密着性は検討した範囲の試料面状態および乾燥方法では条件の如何を問わず極めてすぐれていた。さらに、90日間海水を通水した塗装管(製造のまま)について同様の密着性に関する試験をおこなったところ、密着性は通水前と同様極めて良好であった。むしろ溶剤(商品名:三彩化工(株)製ネオリバー100)による剥離性の点では通水前よりも通水後の方がすぐれた結果がえられた。

海水通水下における塗膜の密着性におよぼす塗装前の表面状態の影響を海水ジェット試験により検討した。試験条件は流速10m/s、空気混入量10%、試験期間34日間である。製造のままおよびこれをペーパー研磨した状態で塗装した場合、34日間の通水後も塗膜の脹れおよび剥離はみられない。一方、酸化鉄皮膜あるいは腐食生成物の上から直ちに塗装した場合には比較的早い時期から脹れの生じる試料があり、17日目以降明瞭な剥離が生じた。しかし、ペーパーで軽く研磨し、これらの付着物の上層部分を除去した程度で塗装した場合には34日間通水後も塗膜の剥離はみられなかった。

3.2 伝熱性能

熱貫流率測定装置は有効長さ1,000mmで、管外面に100~110°Cの飽和水蒸気が、管内面に所定流速の水道水が供給される。熱貫流率の測定は処理管(製造のままあるいは使用後塗装したもの)および未処理管(製造のまま)を並列に置き、管内外面を同一条件に保った状態で行なわれる。各管について得られる熱貫流率の測定値(K_1 : 処理管, K_0 : 未処理管)の逆数の差すなわち, $1/K_1 - 1/K_0 (= r)$ は塗膜による熱伝達阻害の大きさに相当する。

処理管の発電所復水器の設計基準条件における熱貫流率(K')は未処理管についてHEI基準から求められる熱貫流率(K'')と上述の塗膜による熱伝達阻害値(r)から次式により計算される。

$$1/K' = 1/K'' + r \quad (1)$$

以下に記す熱貫流率値は(1)式に基づいて求めた復水器の設計基準条件下に対する換算値である。

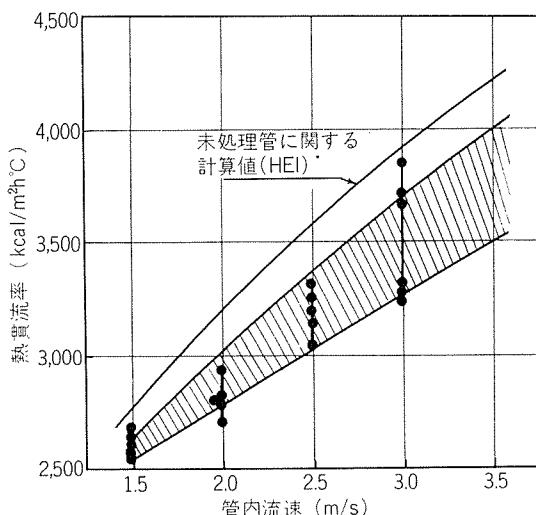


図1 处理管熱貫流率と管内流速の関係（管肉厚1.0mmの場合）

塗膜重量 : 2~6 mg/cm²

*温度補正係数 0.985 (20°C), 肉厚補正係数 0.99

$$K = 2267.85\sqrt{v}$$

一方処理管の計算熱貫流率値は次式により求めた。

$$1/K = 1/h_o + t/\lambda_m + \delta/\lambda_p + 1/h_i \quad (2)$$

ここで

 K =処理管計算熱貫流率値 (kcal/m²h°C) h_o =管外面熱伝達率 (kcal/m²h°C) t =管肉厚 (m) λ_m =管材料の熱伝導度 (kcal/mh°C) δ =塗膜厚さ (m) λ_p =塗膜の熱伝導度 (kcal/mh°C) h_i =管内面熱伝達率 (kcal/m²h°C)

各常数として次の値を用いた

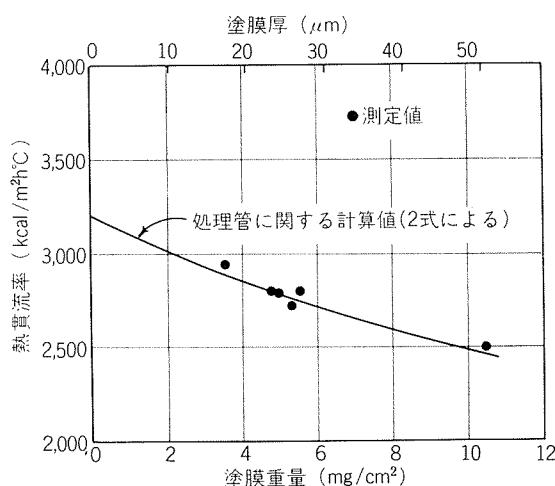
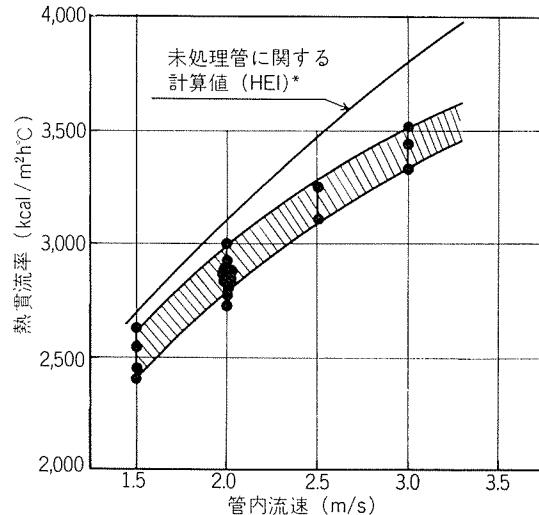
 $h_o=8,000 \text{ kcal}/\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}$ $\lambda_m=86.4 \text{ kcal}/\text{mh}^\circ\text{C}$ δ =(塗膜の密度を2.08とし、塗膜重量より計算する)図3 処理管熱貫流率におよぼす塗膜厚みの影響
(管肉厚 1.0mmの場合) 管内流速 : 2m/s

図2 处理管熱貫流率と管内流速の関係（管肉厚1.245mmの場合）

塗膜重量 : 2~6 mg/cm²

*温度補正係数 0.985 (20°C), 肉厚補正係数 0.96

$$K = 2199.1\sqrt{v}$$

$$\lambda_p=0.55 \text{ kcal}/\text{mh}^\circ\text{C}$$

$$h_i=0.023 (\lambda_w/d_t) \cdot Re^{0.8} \cdot Pr^{0.4}$$

管内流速 2 m/s, 水温 20°C のとき

$$\lambda_w=\text{水の熱伝導度} (=0.51 \text{ kcal}/\text{mh}^\circ\text{C})$$

$$d_t=\text{管の内径} (=0.229\text{m})$$

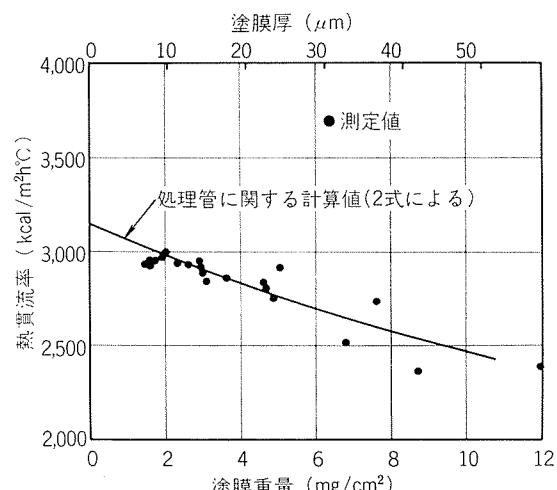
$$Re=\text{レイノズル数} (=45,800)$$

$$Pr=\text{プラントル数} (=6)$$

$$\text{よって, } h_i=5,616 \text{ kcal}/\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}$$

塗膜重量 2~6 mg/cm² (塗膜厚さ : 10~30 μm の試料における管内流速に対する熱貫流率を管肉厚 1.0 および 1.245 mm について求め 図 1, 2 に示す。未処理管に対し 10% 前後の熱貫流率の低下を示している。最も標準的な管内流速 2.0 m/s では、肉厚 1.245 mm において 2,750~3,000 kcal/m²h°C の値を示す。

管内流速 2m/s における塗膜重量に対する熱貫流率を管肉厚 1.0 および 1.245 mm について求め 図 3, 4 に示す。

図4 処理管熱貫流率におよぼす塗膜厚み量の影響
(管肉厚 1.245 の場合) 管内流速 : 2m/s

これらの図に示した計算値は(2)式より求めたものである。計算値と測定値との間にはほぼよい一致がみられる。塗膜重量 $2\sim6\text{ mg/cm}^2$ の範囲では塗膜重量 1 mg/cm^2 当たりの熱貫流率低下は $70\sim75\text{ kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$ である。

3.3 海水耐食性

3.3.1 電気化学的挙動

海水中での電気化学的な測定結果から、本処理管の腐食電位は未処理管のそれとほとんど同じであり、分極抵抗値は大幅にすぐれていることが判明した。従って本処理管の特長として単に腐食が抑制されるだけでなく、電気防食電流を低減できること、さらに塗膜剝離部分においてガルバニック腐食発生の危険性が極めて少いことがあげられる。

試験条件:

管寸法: $25.4\phi \times 1.245t \times 300l/\text{mm}$

塗膜重量および厚さ: 6.8 mg/cm^2 , $32.7\mu\text{m}$

海水性状: 伊勢湾の清浄海水・1ヶ月通水後漂砂(粒径 $250\mu\text{m}$, 濃度 350 ppm)を含む海水を1週間通水することを1サイクルとし、このサイクルを4回繰返す

鉄イオン注入: 未処理管に対してのみ、鉄イオン 0.03 ppm 連続注入

塩素処理: なし

管内流速: 2 m/s

試験期間: 145日(7月~12月)

試験管を塩ビ製水室に取付け、図5に示す要領で処理管および未処理管について腐食電位および陰分極曲線を測定

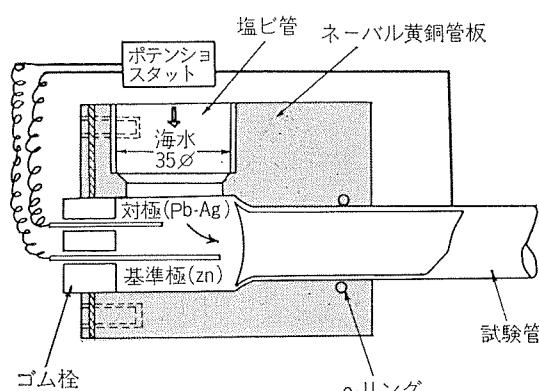


図5 水室構造ならびに陰分極測定要領

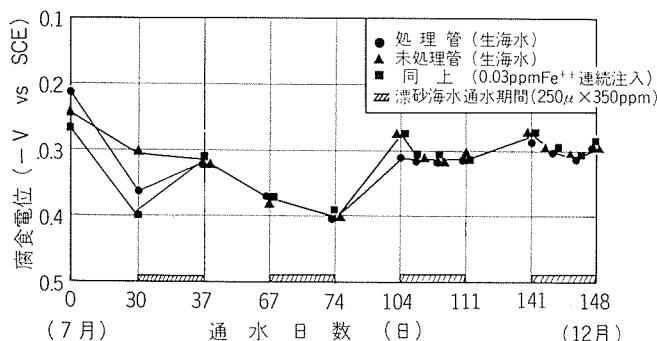


図6 処理管および未処理管の流動海水中における腐食電位の経時変化

した。腐食電位の経時変化を図6に示す。145日間の試験期間を通じ、両者の腐食電位にほとんど差が認められない。

本結果は処理管における塗膜の一部分が仮りに剝離しても剝離部分と非剝離部分との間にガルバニック腐食が生じ難いことを示すものである。

図7に漂砂通過前後の陰分極曲線を示す。本測定結果は未処理管に育成される皮膜は鉄イオン注入にもかかわらず、漂砂の通過により完全に剝離するのに対し、処理管の塗膜は鉄イオン 0.03 ppm 30日間連続注入時に育成される皮膜と同程度あるいはそれ以上の分極抵抗値を有し、かつ漂砂の通過によっても剝離しないことを示している。

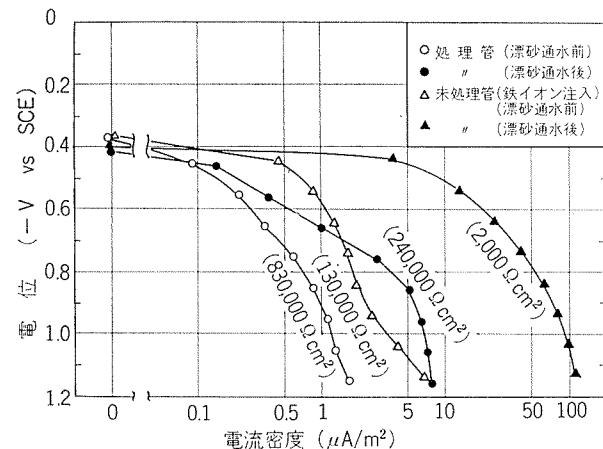


図7 処理管および未処理管の陰分極挙動におよぼす漂砂の影響
通水日数: 漂砂通水前30日間、漂砂通水: 7日間、試験管長さ: 30cm

145日にわたる分極抵抗値の経時変化を図8に示す。処理管の分極抵抗値は $50,000\sim1,000,000\Omega\text{cm}^2$ であり、未処理管において鉄イオン 0.03 ppm 連続30日間注入時に育成される皮膜のそれを1桁近く上回っている。また、漂砂通過直後においては未処理管の皮膜が完全に剝離するため2桁近い分極抵抗値の差が生じている。このように処理管の分極抵抗値が大きいことは腐食が生じ難いことを示すとともに、陰極防食時に防食電流を低減でき、かつ防食有効ゾーンを管軸方向に大きくすることができますことを示すものである。

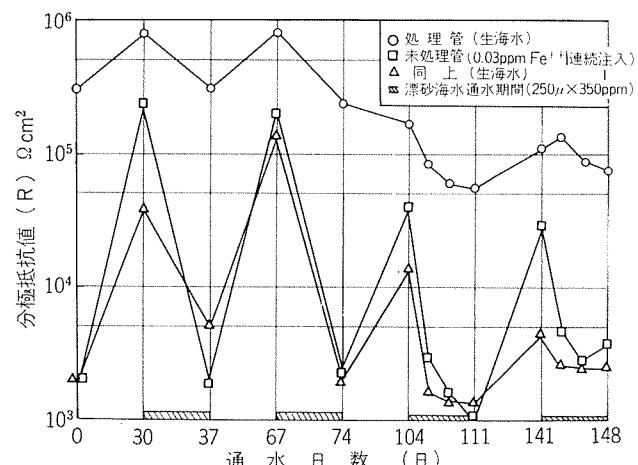


図8 処理管および未処理管の分極抵抗値の経時変化

3.3.2 入口部渦流下での腐食（インレットアタック）

モデルコンデンサーによるテストを数回繰り返した結果、インレット部における渦流に対して塗膜の損傷は比較的少く、未処理管の3~4倍すぐれた耐インレットアタック性を示した。

(1) 試験 1

試験条件：

塗膜重量および厚さ： 2.3 mg/cm^2 , $11\mu\text{m}$

海水性状：伊勢湾清浄海水

鉄イオン注入：なし、あり (0.03ppm 連続)

塩素処理：テスト管入口で 0.1ppm 以下

管内流速： 2m/s

インレット部の形状：図5に同じ

試験期間：180日間（6月～12月）

結果は次のとし。

入口端 50mm 範囲において塗膜に部分的剥離および脹れが発生し、剥離部において深さ 0.05mm の潰食状凹みが、脹れ部において深さ 0.01mm 程度の肌荒れがみられた。

未処理管は鉄イオン注入なしの場合約 100mm 範囲に潰食が発生（最大深さ 0.2mm ）した。鉄イオン注入ありの場合、入口端 50mm までの範囲において、皮膜形成前に生じたとみなされる浅い潰食（深さ 0.06mm ）がみられた。

(2) 試験 2

試験条件：

塗膜重量および厚さ： $1.6\sim2.9\text{mg/cm}^2$, $7.5\sim13.8\mu\text{m}$

海水性状：紀伊水道清浄海水

鉄イオン注入：なし

塩素処理：なし

管内流速： 2m/s

インレット部分の形状：図5に同じ

試験期間：90日間（6月～9月）および274日間（9月～翌年6月）

試験結果を図9に示す。

試験期間の異なる2回の試験において、潰食の発生が生じたのは処理管16本中4本、未処理管14本中11本であった。潰食発生管についてみれば処理管での最大潰食深さは

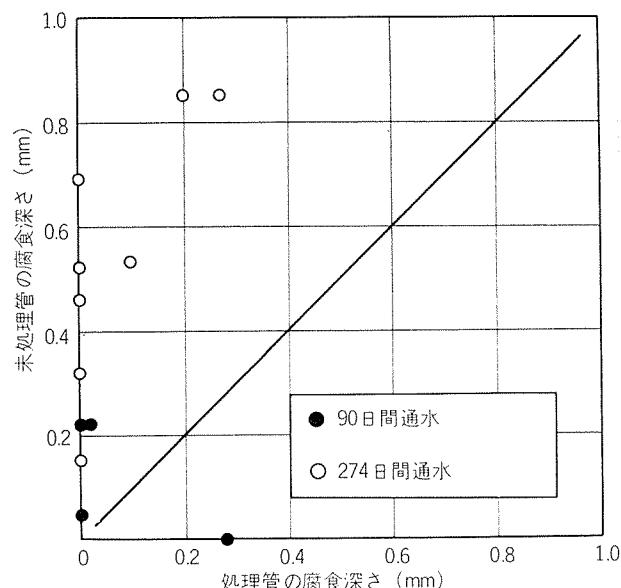


図9 入口部における潰食深さ

管内流速： 2m/s

0.28mm 、平均深さは 0.21mm であるのに対し、未処理管の場合に各々 0.85mm , 0.44mm 、であった。

3.3.3 異物のつまりおよび振動による腐食（デポジットアタック）

固定あるいは振動型の異物の存在下における潰食の発生に対し、処理管は未処理管の数倍すぐれた耐食性を示した。

(1) 試験 1

試験条件：3.3.2 試験 1 に同じ。ただし、試験期間は60日間。

異物の種類および取付け方法は次のとし。

A : 固形（木片）物固定

B : 固形異物を振動させ、管壁に繰返し接触

C : 繊維状異物を振動させ、管壁に繰返し接触

結果を表1に示す。処理管についても潰食は発生したが、発生頻度ならびに最大深さは未処理管に比べ軽微である。

(2) 試験 2

試験条件：3.3.2 試験 2 に同じ。ただし、試験期間は90

表1 異物による腐食発生（試験1）

異物	処理管	未処理管
A (固定)	4本中3本は塗膜健全で腐食なし。 1本は固形物の横で塗膜が剥離し、 そこに $0.25\text{mm}/2\text{ヶ月}$ の局部潰食 が発生。	鉄イオン注入の有無に関係なく、固 形物の横で局部潰食発生。侵食深さ は、鉄イオン注入なしで $0.05\sim0.48$ $\text{mm}/2\text{ヶ月}$ 、鉄イオン注入ありで $0.2\sim0.3\text{mm}/2\text{ヶ月}$ 。
B (固形異物の振動)	塗膜剥離し、潰食発生。侵食深さは $0.15\sim0.25\text{mm}/2\text{ヶ月}$ で、鉄イオン 注入の有無に無関係。	潰食発生。20日～2ヶ月で、6本中 5本が肉厚貫通または貫通寸前。鉄 イオン注入の有無は特に関係なし。
C (繊維状異物の振動)	塗膜は健全で腐食なし。	$0.02\sim0.08\text{mm}/2\text{ヶ月}$ の潰食発生。 鉄イオン注入の有無は関係なし。

日間。

異物の種類および取付け方法は次のとし。

A : 貝がらを固定

B : 貝がらを振動させ管壁に繰返し接触

C : ビニール帯を振動させ管壁に繰返し接触

結果を図10に示す。試験1と同様処理管においては潰食深さが浅い。

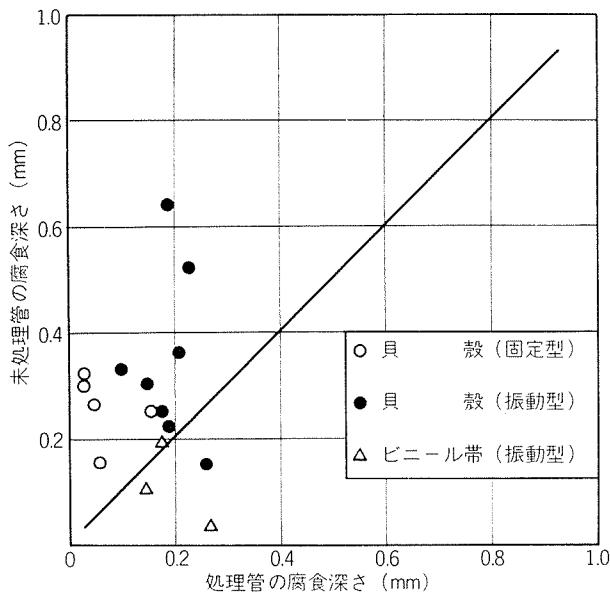


図10 異物による潰食深さ

管内流速：2m/s, 試験期間：90日

3.3.4 スポンジボール洗浄による腐食

清浄海水ならびに汚染海水中でスポンジボール洗浄を実施した場合、塗膜の剥離ならびに腐食の発生をみることなく、かつ内面の付着物を十分に除去できることが判明した。

(1) 試験1 (清浄海水の場合)

試験条件：3.3.2 試験2と同じ。ただし、試験期間は1

ヶ年間 (6月～翌年6月)

スponジボール洗浄条件：25mmΦ中硬質、10ヶ/回
×1回/週

1ヶ年通水後、処理管8本(長さ各1,200mm)において水処理(鉄イオン注入、塩素処理)の如何にかかわらず、塗膜の剥離はみられず、何らの腐食(潰食、孔食)も生じなかった。一方、未処理管においては塩素無処理海水を通した試験管8本(長さ1,200mm)には全く腐食を生じなかつたが、塩素処理海水を通した試験管8本には全数0.10～0.32mm深さ(平均0.23mm)の潰食を生じた。

なお、本スponジボール洗浄条件により、管内面の付着物は十分除去された。

(2) 試験2 (汚染海水の場合)

試験条件：

塗膜重量および厚み：1.6～3.0mg/cm², 7.7～14.4μm

水質性状：伊勢湾清浄海水にS²⁻を0.01ppm注入した人工汚染海水

鉄イオン注入：なし

塩素処理：なし

スponジボール洗浄：6ヶ/回×3回/週

管内流速：2.8m/s

試験期間：90日間(8月～11月)

処理管には塗膜の剥離、腐食の発生はみられない。一方、非処理管にはスponジボール洗浄の有無にかかわらず0.16～0.21mmの汚染海水腐食が生じた。また、本スponジボール洗浄条件により、処理管内面の付着物は十分除去された。

なお、本試験において顔料成分の若干異なる塗料についても同一条件で試験したところ、上述と同様の結果が得られた。

3.3.5 漂砂による腐食(サンドエロージョン)

3.3.1に述べたように、粒径250μmの漂砂を350ppm含む海水を定期間に通過させる試験を繰り返し行なった結果塗膜の剥離ならびに腐食の発生はみられず、処理管が極めて厳しい漂砂存在の条件下においても十分耐食的であるとみなされた。

3.3.6 汚染海水腐食

S²⁻を0.1ppm含む高度に汚染させた海水中においても、処理管は十分耐食的であった。

試験条件：

塗膜重量および厚み：7.4mg/cm², 36μm

海水性状：伊勢湾清浄海水にS²⁻を0.1ppm連続注入した人工汚染海水

鉄イオン注入：なし、あり(0.03ppm連続)

塩素処理：あり(残留0.1ppm)

管内流速：2m/s

試験期間：180日間(5月～11月)

塗膜に微小な脹れが発生したが、腐食の発生はみられなかった。未処理管においては鉄イオン注入の有無によらず深さ0.2mmの汚染海水腐食が生じた。

なお、3.3.4(2)に記した試験においても同様の結果が得られた。

3.4 海水通水による伝熱性能の低下

復水器管などの伝熱管において、伝熱性能を阻害するものに冷却水側の管壁に生ずる汚れがある。汚れを形成する物質には(1)冷却水中の懸濁物や過飽和に溶解している塩類の析出など冷却水自体によるもの、(2)冷却水と管との腐食反応によって生じる腐食生成物の付着によるもの(3)冷却水によって運ばれてきた生物が管壁に付着成長することによるものなどが知られている。このうち、(1)は冷却水の状態によるものであり、管材質と直接的な関係はない。(2)は3.3で述べたように処理管は極めて高い耐食性を有していることから、未処理管に比べ著しく有利である。(3)は本塗料には海洋生物の付着を阻止する作用がないため、未処理管に比べ幾分不利であることが考えられる。つまり、腐食作用が大きく、それに伴う汚れ((2)の汚れ)が目立つ環境では処理管が有利であり、一方、生物の活動

が活発な清浄海水でかつ塩素注入等の滅菌処理を実施しない環境では処理管が不利になるものと考えられる。

海水通水試験装置による汚れと伝熱性能に関する試験の結果、処理管の伝熱性能は海水水質の如何を問わずスponジボール洗浄により塗膜の損傷および腐食を生じることなく、ほぼ製造時の伝熱特性値を維持できることが判明した。

(1) 試験1 (清浄海水の場合)

試験条件：3.3.2に同じである。ただし、通水期間は1ヶ年間、スponジボール洗浄条件は10ヶ/回×1回/週である。

結果を図11に示す。塩素処理実施下においては処理管、未処理管の間に付着物量に関する差は認められない。一方、塩素処理なしの条件下では未処理管の約2倍の付着物量を示し、熱貫流率の未処理新管に対する低下率は36%におよんでいる。しかし、スponジボール洗浄により、処理直後の値まで回復している。

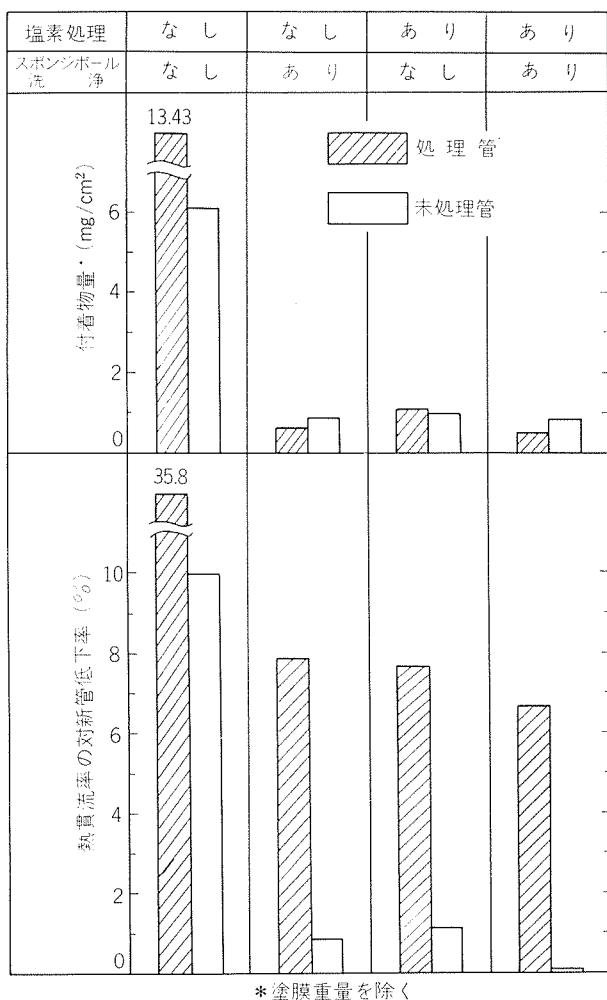


図11 清浄海水使用下における汚れ（通水期間1ヶ年）

(2) 試験2 (清浄海水および人工汚染海水の場合)

試験条件は3.3.4(2)に同じである。本試験では顔料成分の若干異なる塗料についても比較検討した。本試験においては塩素処理を行なわなかったが、汚れの面では有利な

高流速(2.8m/s)、高スponジボール洗浄(6ヶ/回×3回/週)を実施した。清浄海水および人工汚染海水下での処理管および未処理管の付着物量を図12に示す。処理管の清浄

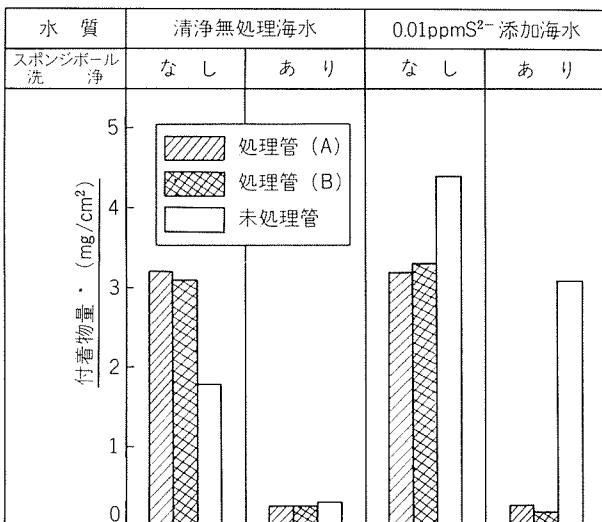


図12 清浄および汚染海水中における付着物量

管内流速: 2.8m/s, スponジボールの洗浄: 6ヶ/回×3回/週, 通水期間: 90日間

海水中での付着物量は未処理管の約2倍大きいが、人工汚染海水中では約30%少い。スponジボール洗浄により処理管では水質の如何を問わず付着物量は0.2~0.3mg/cm²程度まで減少している。一方、未処理管においては汚染海水中でのスponジボール洗浄の実施は付着物量の減少をほとんどもたらさず、処理管より大きな付着物量を示す。このことは汚染海水条件下において処理管に生ずる付着物はスライム状の物質であるのに対し、未処理管に生ずる付着物が管の腐食生成物を主体とする物質であり、従って前者はスponジボール洗浄によって容易に除去されるが後者は管に強く付着しスponジボールによって容易に除去されないものであるためとみなされる。なお顔料組成の影響はみられなかった。

4. 実地試験

新管全長および使用管の入口部分に対し塗装した試験管について、実地試験が行なわれ、通水1ヶ年および2ヶ年に亘り抜管調査された。試験結果は以下に記すようであり、管入口部30~50mmまでに塗膜剝離が生じたものの、腐食は未処理管より軽微であった。また、内面付着物量は未処理管と同程度であった。

4.1 C社C発電所1号機

以下の条件下で試験が行なわれた。

塗膜厚さ(重量): 15μm (3.1mg/cm²)
熱貫流率: 2,927 kcal/m²h°C
(未処理新管に対する比率: 94%)
塗装長さ: 12,198mm (新管全長)

試験管本数：4本
抜取本数：2本
塩素処理：夏期のみ
鉄イオン注入：なし
管内ブラシ掃除：あり、頻度不明
試験期間：1年（1973年10月～1974年11月）
結果は次のようにあった。

(1) 耐食性

塗膜は入口端約30mmは大半剥離、入口端200mmまでと、出口端約550mmまでの範囲で、微少な脹れが見られた。中央部では全く健全であった。ただし、塗装不良部が存在した。そして、剥離部、脹れ部および塗装不良部だけに0.01～0.02mm深さの腐食が発生した。

未処理管には、広範囲にわたって、潰食状の浅い腐食凹み（深さ0.08～0.15mm）が発生した。

(2) 伝熱性

管内面付着物量は0.4～0.6mg/cm²、熱貫流率は2,800～2,880kcal/m²h°Cで、未処理新管に対する比率は、90～93%であった。

未処理管の管内面付着物量は1.0mg/cm²、熱貫流率は3,050～3,060kcal/m²h°Cで、未処理新管に対する比率は、98%ほどであった。

4.2 S社S発電所2号機

以下の条件で試験が行なわれた。

塗膜厚さ（重量）：13μm（2.8mg/cm²）

熱貫流率：2,929kcal/m²h°C

（未処理新管に対する比率94%）

塗装長さ：10,430mm（新管全長）

試験管本数：8本

抜取管本数：8本

塩素処理：1.8ppm×2～12h/d

鉄イオン注入：なし

管内ブラシ掃除：1回/1～3ヶ月

試験期間：1および2年（1973年7月～1975年3月）

結果は次のようにあった。

(1) 耐食性

1年後、塗膜は入口端20～30mmの範囲で部分的に剥離し、さらに、200mmまでの範囲で斑点状に脹れが見られた。そして、塗膜脹れ部と中央の塗装不良部だけに、ごく軽微な肌荒れ（深さ0.03mm以下）が見られた。

未処理管はほぼ全長にわたって、0.1mm以上（最大0.22mm）の深さで、潰食状に侵食されていた。

2年後、塗膜は入口端30～40mmおよび出口端20～30mmの範囲で、ほとんど剥離していた。そして、入口側で400mmまで、出口側で800mmまでの範囲に、粟粒程度の剥離や脹れが斑点状に見られ、さらに、内部において、針孔状のごく微小な剥離が見られた。また、塗膜表面にざらつきが見られた。そして、塗膜剥離部、脹れ部および塗装不良部に肌荒れ腐食（0.07mm以下）が見られた。

未処理管は、全長にわたって潰食状に侵食されていた。侵食深さは、1年試験管とほぼ同じであった。

(2) 伝熱性

1年後の管内面付着物量は3～5mg/cm²、熱貫流率は2,600～2,740kcal/m²h°Cで未処理新管に対する比率は84～91%であった。未処理管の管内面付着物量は3～5mg/cm²、熱貫流率は、2,970～3,010kcal/m²h°Cであり、新管に対する比率は、95～97%であった。

2年後の管内面付着物量は2～5mg/cm²、熱貫流率は2,650～2,900kcal/m²h°Cで、未処理新管に対する比率は85～93%であった。未処理管の管内面付着物量は4mg/cm²、熱貫流率は2,880kcal/m²h°Cで、新管に対する比率は93%であった。

4.3 C社T発電所3号機

以下の条件下で試験が行なわれた。

塗膜厚さ（重量）：約38μm（約8mg/cm²）

熱貫流率：約2,720kcal/m²h°C

（未処理新管に対する比率：88%）

塗装長さ：入口端2m（1年4ヶ月使用後の管に塗装）

試験管本数：36本

抜取管本数：2本

塩素処理：あり

鉄イオン注入：1973年12月（試験開始後半年経過）から0.03ppm連続

管内ブラシ掃除：あり、頻度不明

試験期間：約1年（1973年6月～1974年4月）

結果は次のようにあった。

(1) 耐食性

塗膜は、入口端約50mmまでの範囲で、部分的に剥離していたが、それより奥では健全であった。そして、塗膜の下に部分的に軽い腐食が見られたが、この腐食は塗装前に既に存在していたものとみなされた。したがって、塗装部は完全に防食されていたものとみなされた。ただし、非塗装部も鉄イオン注入によって、皮膜が形成され十分な防食効果が得られていた。

(2) 伝熱性

管内面付着物量が2mg/cm²、非塗装部の熱貫流率は2,800～2,840kcal/m²h°Cであった。塗装部の熱貫流率は、2,400～2,500kcal/m²h°C（未処理新管に対する比率77～80%）程度と推測される。

5. 実地実施例

実地において本処理を実施した事例を一括し表2に示す。52年2月実施予定分も含めて47年6月以来8ユニット延約9万本（内新管約2万本）の細管に処理が行なわれた。これらのユニットのうちNo.12を除き、インレットアタック防止対策を目的としたもので、処理範囲は入口部100～300mmの範囲である。インレットアタックの発生は電気防食

表2 実地塗装例

No.	ユニット	海水 水質	防食処理		腐食状況	塗装内容			備考
			鉄イオン 注入	その他		塗装年月	塗装長さ	塗装本数	
1	T.P.発電所 #3 #4	汚染	なし	なし	インレットアタックおよび固形物の詰りによる入口部の局部潰食	47/6	0.3M	7,000本×2 (7,000本*)	
2	C電力 A発電所 #1 (C水室)	清浄	なし	なし	同上	48/3	0.3M	1,100本	48/10 目視検査 49/1 抜管調査
3	A発電所 #2 (C水室)	清浄	なし	なし	同上	48/11	0.3M	5,600本	49/6 50/11 } 目視検査 51/3 抜管調査
4	C電力 A発電所 #1 (C水室)	清浄	なし	なし		49/1	0.1M	5,500本	
5	K電力 O発電所 #4	汚染	なし	スponジ ボール 洗浄	スponジボール洗浄に起因したインレットアタック	49/10	0.2M	7,000本	50/8 抜管調査
6	K電力 O発電所 #2	汚染	なし	スponジ ボール 洗浄	同上	50/1	0.2M	3,000本*	
7	K電力 O発電所 #1	汚染	なし	スponジ ボール 洗浄	同上	50/4	0.2M	3,000本*	51/4 抜管調査
8	K電力 O発電所 #2	汚染	なし	スponジ ボール 洗浄	同上	51/1	0.2M	7,000本 (4,000本*)	No.6 52/1 一部再塗装 目視検査 分極測定
9	C電力 A発電所 #1 (A,B,C,D水室)	清浄	なし	なし		51/1	0.1M	18,000本	51/11 目視検査 分極測定 抜管調査
10	C電力 A発電所 #2 (A,B水室)	清浄	なし	なし		51/4	0.1M	10,000本	
11	K電力 O発電所 #1	汚染	なし	スponジ ボール 洗浄	スponジボール洗浄に起因したインレットアタック	51/4	0.2M	7,000本 (4,000本*)	No.7 52/1 一部再塗装 目視検査 分極測定
12	KY電力 S発電所 #1	清浄	あり	塩素処理	漂砂によるサンドエロージョン	51/5	18M	1,140本 (350本*)	
13	C電力 A発電所 #2 (A,D水室)	清浄	なし	なし		51/10	0.1M	10,000本	No.10 51/11 再塗装 目視検査 分極測定
14	C電力 A発電所 #1 (A,D水室)	清浄	なし	なし		51/12	0.1M	10,000本	No.9 再塗装

* 新管

が有効に作用しなかったことによるが、これはこれらのユニットにおいてはいずれも鉄イオン注入を実施していないため防食皮膜の育成が不十分であったことや冷却海水が汚染しているため電気防食電流が過大に必要であること、そして、スponジボール洗浄あるいは漂砂による皮膜の剥離が生じたこと等に起因する。

処理管の成績については 5.1 以下に記す 2, 3 のユニットで追跡調査したにとどまっているが、少くとも塗装による弊害は生じていない。また、C社 A発電所あるいはK社 O発電所の如く毎年定期的に塗装を繰り返し、インレットアタック防止に成功しているユニットがある。

5.1 C社 A発電所 1号機における状況

本ユニットでは冷却海水に対する水処理がなされておらず防食皮膜の育成が不十分であることに加え、貝殻等の混入のため皮膜の剥離も生じやすい。このため、電気防食が有効に作用せず、インレットアタックの発生をみた。本塗装処理はこの対策として入口部管端 100~300mm の範囲

にわたって定期点検のたびに実施された。以下にその経緯と結果を記す。

(1) 1973年3月C室、1,100本塗装

1) 1973年10月目視検査

先端約 50mm までは 70~80%，それより奥は 20% 程度剥離していた。剥離は塗膜の厚い下面側で大きい傾向にあった。剥離部には暗褐色の皮膜が形成されており、潰食の進行は停止しているものとみなされた。なお、剥離傾向に関し、下地処理の違い（ブラシ打ちのみとペーパー研磨）の影響はみられなかった。

2) 1974年1月抜管調査（1本）

先端約 50mm まではほとんど剥離していたが、それより奥は概ね健全であった。剥離部には淡褐色の皮膜が形成されており、潰食の進行は停止しているものとみなされた。

(2) 1976年1月全水室（4水室）管塗装

1) 1976年11月目視検査

塗膜の剥離は入口先端部で顕著である。平均剥離面積は

30~35%ほどである。管巣位置によって損傷状況に相違がみられ、空気冷却部の下部(導水管のノズルに近いところ)では剥離率が大きく50~70%程度剥離している。外周部や上部での剥離率は20~30%程度とみられる。塗膜の損傷形態はモザイク模様状に大きく脱落している場合もみられたが、大部分は斑点状の剥離や脹れであった。水室間で大幅な相違はみられない。

2) 1976年11月 A, C 水室陰分極測定

A, C 水室細管に亜鉛照合電極を取付け陰分極測定を行なった。本測定より得られた細管の皮膜抵抗値(R)は次のようにあり、ほぼ満足すべき分極抵抗値がえられている。

$$\begin{cases} \text{A室} : 11,000 \sim 33,000 \Omega \text{cm}^2 (\bar{X} 22,100 \Omega \text{cm}^2) \\ \text{C室} : 11,000 \sim 44,000 \Omega \text{cm}^2 (\bar{X} 29,100 \Omega \text{cm}^2) \end{cases}$$

本防食処理実施により現在の電気防食容量で十分防食電位まで分極させうることが判明した。

3) 1976年11月 B 水室管抜管調査(30本)

B 水室管についてエディオグラフ検査結果に基づき、30本が抜管された。塗膜の剥離状況を図13に示す。入口端30~80mmにおいては平均50%，80~130mmにおいては平均23%の塗膜が剥離していた。

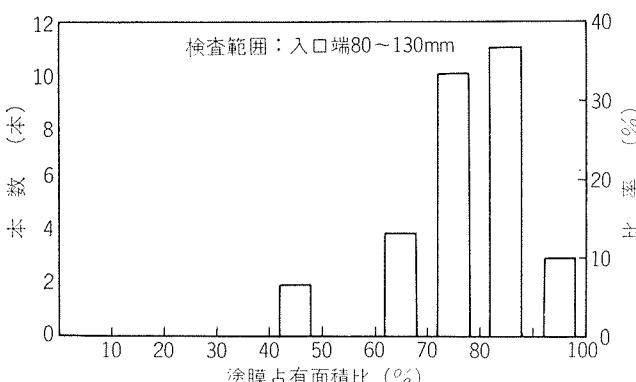
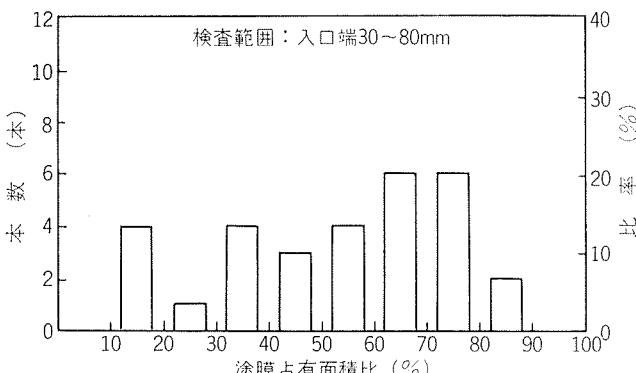


図13 C社A発電所1号機B水室細管入口部分における塗膜残存状況 通水期間：10ヶ月

抜管材から塗膜残存部分および非残存部分を採取し、陰分極測定を行なった。結果を防食処理新管および未処理新管とともに図14に示す。

4) 1976年12月 A, D 水室管塗装

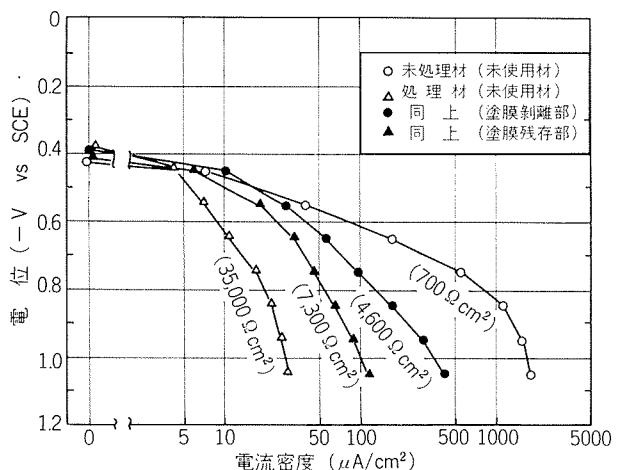


図14 実機処理管使用後の陰分極曲線

使用期間：10ヶ月，
管内流速：2 m/s, () 内分極抵抗値

5.2 C社A発電所2号機における状況

5.1 の1号機と同様の経緯により、インレット部に対する処理が実施された。

(1) 1973年11月 C室管塗装

1) 1974年6月目視検査

管板および細管先端20~30mmまでは70~80%剥離、30~50mmまでは50%ほど剥離、それより奥はほぼ健全であった。細管については塗膜の厚い下面側で剥離傾向が大きかった。剥離部には褐色皮膜が形成されており潰食の進行は停止しているものみなされた。

2) 1975年11月目視検査

塗膜の剥離状況、剥離部の皮膜形成状況とも上記検査時から大きくは変わっていない。

3) 1976年3月陰分極測定

細管の皮膜抵抗値は次のようである。

未処理のB水室についても比較のため測定を行なった。

$$\begin{cases} \text{B室} : 3,600 \sim 11,000 \Omega \text{cm}^2 (\bar{X} 6,100 \Omega \text{cm}^2) \\ \text{C室} : 14,000 \sim 53,000 \Omega \text{cm}^2 (\bar{X} 29,700 \Omega \text{cm}^2) \end{cases}$$

処理水室Cの分極抵抗値は未処理水室Bに比べ約5倍大きい値を示しており、本塗装が有効であるとみなされた。

(2) 1976年4月 A, B室管塗装

(3) 1976年10月 A, D室管塗装

1) 1976年11月目視検査

塗膜はA室では約25%，D室で10%ほどの面積が剥離している。そして、剥離率の低かったD室では位置的な傾向はとくにみられなかったが、剥離率の高かったA室では空気冷却部の下部辺りで損傷(剥離および脹れ)がやや大きい傾向にあり、この辺りでは剥離率40%程度のところもみられた。塗膜の損傷のされたものは斑点状を呈するところが多く、モザイク状に大きく脱落しているところはほとんどみられなかった。塗膜損傷部において、皮膜形成はとくにみられなかったが、金属光沢部もみられなかった。

2) 1976年11月陰分極測定

細管の分極抵抗値(R)は次のようにあり、51年3月に測定した未処理水室Bに比べ著しく大きな値を示している。

$$\left\{ \begin{array}{l} A\text{室} : 10,500 \sim 52,000 \Omega\text{cm}^2 (\bar{X} 20,500 \Omega\text{cm}^2) \\ D\text{室} : 26,000 \sim >100,000 \Omega\text{cm}^2 (\bar{X} 47,600 \Omega\text{cm}^2) \end{array} \right.$$

5.3 K社発O電所1号機における状況

本ユニットの冷却海水は汚染海水であり、腐食生成物除去の目的でスponジボール洗浄が実施されてきた。スponジボール洗浄に起因すると思われる激しいインレットアタックが生じたため新管と取替えられた。取替管に対してはインレット部のみに塗装が実施された。

(1) 1975年4月冷却水1パス目新管(3,000本)塗装

(2) 1976年1月抜管調査(1本)

先端約25mmまではほとんど剝離、25~180mmの間は斑らに剝離、および脹れが発生、それより奥は概ね健全であった。剝離部に軽い腐食の発生がみられたが、腐食深さは非塗装部の $\frac{1}{2}\sim\frac{2}{3}$ 程度であった。

5.4 K社O発電所4号機における状況

5.3の1号機と同様の経緯により、使用中の管全数に対して管端部の塗装が実施された。

(1) 1974年10月冷却水1パス目全管(7,000本)塗装

(2) 1975年8月抜管調査(6本)

先端40~60mmは完全に剝離したが、それより奥では斑らに剝離および脹れ発生あり、塗膜は十分残存していた。剝離部分においても腐食の発生はみられなかった。

6. まとめ

海水を冷却水とする熱交換器管材料として広く使用されているアルブラック管(BsTF2)の海水耐食性をさらに高める目的で管内面防食処理技術ならびにそれによる管内面防食処理管を開発し、試験室ならびに発電所復水器において各種の試験を行ない、さらに、現在までに8ユニット、延べ約9万本の細管に採用された。本内面防食処理管の仕様ならびにその特性を要約すると、次のようである。

(1) 本処理は管内面に塗料を均一に薄く塗装したものである。塗装範囲は管製造のまま、あるいは、使用中の管に対し、管出入口端あるいは管全長である。

(2) 塗膜厚さは、管全長塗装を対象とした場合、熱貫流率の大幅な低下を招かないよう、 $10\sim20\mu\text{m}$ ($2\sim4\text{mg/cm}^2$)に管理される。その場の熱貫流率は、発電所復水器の設計基準において $2,800\sim3,000\text{kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$ であり、未処理新管の90~96.5%に相当する。

(3) 試験室での海水通水試験の結果、本処理管は、インレットアタック、デポジットアタック、サンドエロージョン、および汚染海水に対し、未処理管を数倍上回る耐食性を示した。

(4) 本処理管の流动海水中での電気化学的特性を未処理管のそれと比較すると、腐食電位はほぼ同じであり、一方、

分極抵抗値は10倍以上大きくなる。このため、処理皮膜の剝離部と非剝離部との間に腐食電池を形成する可能性がほとんどない。さらに、この処理により陰極防食の作用が増すので、電気防食の適用によりインレットアタックの抑制が容易となる。

(5) 本処理管に対する海洋生物の付着は、未処理管の約2倍大きい。しかし、スponジボール洗浄により、塗膜を損傷されることなく付着物を除去でき、熱貫流率をほぼ製造時の状態に維持できる。

(6) 発電所復水器における実地試験および実施例を調査した結果、インレット部30~50mmの範囲で塗膜が剝離する場合が見られるが、それより奥では、ほぼ健全な状態にあり、未処理管よりすぐれた耐食性を示した。インレット部で塗膜が部分的に剝離した場合でも、剝離部に激しい腐食等の発生は見られなかった。これは残存皮膜による分極抵抗の増大によっているものと思われる。

(7) 本処理管は、冷却水規制、特に硫酸第一鉄注入規制が実施される場合、冷却水に漂砂が混入する場合、あるいは冷却水が一時的に汚染する場合等において特に有効である。また、インフレットアタック対策として入口部分にのみ処理する場合、定期検査ごとの補修をくり返すことにより十分な防食効果を發揮する。

なお、本塗装管の開発に際し、御協力を賜わった電力会社関係各位に深甚なる謝意を表します。

文 献

- 1) 佃 俊雄、川辺充志：火力原子力発電誌、25(1974), 985.
- 2) 佐藤史郎、大川 瞳：同上、26(1975), 671., 本誌、17(1976), 17.
- 3) 佐藤史郎、小木曾昭夫、安藤秀一、山口 誠、恩田勝弘：本誌、14(1973), 762.
- 4) 川辺充志、生島保一、飯島訓司、佐藤史郎、永田公二、山内重徳：火力原子力発電誌、27(1976), 569.
- 5) 佐藤史郎、山内重徳：腐食防食技術、25(1976), 611., 本誌、17(1976), 125.
- 6) 佐藤史郎、野世溪精：火力原子力発電誌、25(1974), 769., 本誌、16(1975), 24.