

復水器管の障害要因とその対策

川生	辺島	志一
飯佐	島藤	司郎
永山	田内	二徳

住友軽金属工業株式会社

復水器管の障害要因とその対策*

川辺允志** 生島保一***
飯島訓司**** 佐藤史郎*****
永田公二***** 山内重徳*****

Some Factors and Countermeasures relating to Corrosion and Fouling of Condenser Tubes

by Atsushi Kawabe, Yasukazu Ikushima, Satoshi Iijima,
Shiro Sato, Koji Nagata and Shigenori Yamauchi

It has often been experienced that ferrous sulfate injection and chlorination are very effective to prevent corrosion and fouling of aluminum brass condenser tubes using sea water as coolant, and these treatments have been considered to be inevitable. On the other hand, from the environmental and/or ecological points of view, there is a trend towards using cooling sea water without any additives. It seems essential to re-evaluate some factors relating to the corrosion and fouling of condenser tubes.

This investigation was carried out to make clear the effect of controlling factors and countermeasures on the corrosion and the cleanliness factor of aluminum brass condenser tubes under the condition of using non-treated sea-water, namely with neither ferrous sulfate injection nor chlorination.

Factors investigated were as follows:

For copper alloy tubes,

tube materials: aluminum brass, 90/10 cupronickel.

previous formation of protective film: none, iron oxide film by passing Fe^{++} injected sea water, film by painting.

chlorination: none, 0.2ppm as residual.

method of Fe^{++} injection: none, continuous injection of 0.01ppm as Fe^{++} by FeSO_4 dosage, by natural dissolution of steel, by electrolysis of steel.

sponge ball cleaning: none, 10 balls/1 chance/week.

blockage of foreign bodies: none, fixing type, vibrating type.

For titanium tube,

sponge ball cleaning: none, 10 balls/1 chance/week.

blockage of foreign bodies: none, fixing type, vibrating type.

flowing rate: 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 m/s.

tube plate materials combined with titanium tube: Naval brass, aluminum bronze alloy D, alloy E.

potential of cathodic protection: -0.5, -0.75, -1.0 V (SCE).

The experiment was conducted with the model condenser installed at Tanagawa Power Station of Kansai Electric Co., for one year, since June, 1973.

Following results were obtained:

- (1) In non-treated flowing sea water, aluminum brass tube shows a good corrosion resistance over the all tube length excluding the portion of inlet and of blockage of foreign bodies. The cleanliness factor for heat transfer is kept within the design value of condenser by the sponge

*火力原子力発電誌, 27 (1976), 569 に一部発表。

**関西電力株式会社火力部(当時)現在 関西電力株式会社大阪発電所次長

***関西電力株式会社火力部(当時)現在 関西電力株式会社堺港発電所技術課化学係長

****関西電力株式会社火力部(当時)現在 関西電力株式会社多奈川第二火力建設所機械課課附

*****技術研究所 工学博士

*****技術研究所

ball cleaning of 10 balls/1 chance/week.

- (2) Continuous Fe^{++} injection of 0.01 ppm is not effective for prevention from erosion corrosion which occurs at the portion of inlet and of blockage of foreign bodies.
- (3) Chlorination of 0.2 ppm as residual is very harmful to corrosion resistance of aluminum brass, which may be caused by suppression of protective film formation on the tube. Detrimental effect of chlorination is accelerated by the sponge ball cleaning.
- (4) Corrosion resistance is significantly influenced by the flowing schedule of sea water, such as season of test, starting date of test and intermittent shutdown of flowing.
- (5) Previous formation of protective film by Fe^{++} injection is fairly effective to keep corrosion resistance, but it is not durable during all test period.
- (6) Painting is very effective, in spite of peeling away slightly at the portion of inlet and of blockage of foreign bodies. Tube with paint film, however, shows a great amount of slimy deposit due to marine organism and mud.
- (7) Corrosion resistance of 90/10 cupronickel to inlet attack and local erosion corrosion by blockage of foreign bodies is several times as good as that of aluminum brass. This alloy, however, suffers erosion corrosion by passing of sponge ball of 10 balls/1 chance/week. It is necessary to examine the corrosion resistance of this alloy from the metallurgical point of view, namely stabilization of alloying oxide film which seems to depend upon alloy composition and heat treatment.
- (8) Titanium shows perfect corrosion resistance under all test conditions. Fouling rate is 2 to 3 times as large as that of copper alloy tubes. Even at the high flowing rate of 2.5 m/s, cleanliness factor is not kept within the design value of condenser.
- (9) Galvanic corrosion of aluminum bronze tube plate coupled with titanium tube is lessened 5 to 6 times as much as that of Naval brass tube plate.
- (10) Hydrogen absorption in titanium tube occurs at the cathodically polarized potential of less than -0.75 V(SCE) .
- (11) Sponge ball cleaning is considered to be satisfactorily replaceable with chlorination with regard to removing slimy deposit and recovering heat transfer rate. Optimum condition of cleaning seems to be 2 to 4 balls/1 chance/week, considering both favourable corrosion resistance and allowable heat transfer rate for copper alloy tubes.
- (12) Aluminum brass tube is expected to be used satisfactorily in non-treated sea water, under the suitable application of cathodic protection to prevent inlet attack, of special filter in water pipe in front of water chamber to prevent local erosion corrosion by blockage of foreign bodies, and of sponge ball cleaning to prevent too much fouling.

1. はじめに

今日、清浄海水を冷却水とする蒸気タービン復水器の伝熱管には、専らアルミニウム黄銅(以下アルミ黄銅と記す)が用いられており、その使用成績はほぼ満足なものとみなされている^{1,2)}。

一方、冷却海水に対して塩素処理および硫酸第一鉄(以下硫酸鉄と記す)の注入が広く実施されており、アルミ黄銅が良好な使用成績を示してきたのは、これらに負うところが少なくないといわれている。塩素処理は復水器の伝熱

性能低下を防止することを目的として実施され、その効果は顕著であることが知られている¹⁾。硫酸鉄注入は、我が国においては1962年(以下年号は下2けたで記す)に多奈川発電所で最初に試験され、それ以前にみられた激しい漬食を防止することに成功し、64年から本格的に採用された¹⁾。それ以後多数の発電所で採用され、65~67年頃に復水器管の漏洩事故発生率が急減した^{1,2)}。

現在では、それらの顕著な効果のみが強調されるあまり、アルミ黄銅の使用に際して塩素処理と硫酸鉄注入とが必須

であるとみなす向きも少なくないようであり、塩素処理を廃止すると復水器の伝熱性能が低下してしまうのではないか、硫酸鉄注入を廃止すると潰食が再発するのではないかと懸念されている。

しかし最近に至って疫学的な考証から、塩素処理が実施されなければアルミ黄銅に顕著な潰食が発生せず、したがって硫酸鉄注入は必ずしも必要でないとする考えが出てきた²⁾。また塩素処理の廃止に対してはスポンジボール洗浄で十分代替しうるとの見方が有力であり、硫酸鉄注入ならびに塩素処理を同時に廃止してもアルミ黄銅管復水器の性能を維持しうるとみなすことができる。しかしこの考えを立証するに足る実験的データは見られないようであり、また塩素処理並びに硫酸鉄注入の両処理を行なわないで運転されている実機プラントは二、三あるのみで、運転実績としては必ずしも多いとはいえない。

このような状況下で、筆者らは水処理(塩素や鉄の注入)を何ら実施しない時のアルミ黄銅の耐食性と清浄度を再評価するという原点に立ち帰ったうえで、鉄注入、塩素処理あるいはスポンジ洗浄(以下SB洗浄と記す)等各種要因の影響について検討すると同時にアルミ黄銅に代わる耐食材料について検討することが必要であると考えた。これらの問題について検討するために、関西電力㈱多奈川発電所にモデルコンデンサを設置し、73年6月から74年9月にかけて通水試験を行なった。本稿においてはその結果を報告する。

2. 目 的

この試験の主たる目的は次の三つである。

- (1) 水処理(塩素や鉄注入)しない清浄海水中におけるアルミ黄銅の耐食性と清浄度およびこれらに及ぼす各種因子の影響について
- (2) 硫酸鉄注入に代わるアルミ黄銅の保護皮膜生成法について
- (3) アルミ黄銅に代わる耐食材料、特に水処理を必要としない材料について

(1)の問題に関連して、SB洗浄の影響、インレットアタックおよび固体物の詰まりによる局部潰食(この潰食は俗にデポジットアタックと呼ばれており、正確な表現ではないが、以下そう呼ぶこととする)について検討することが特に必要である。SB洗浄は塩素処理に代わる管内面の汚れ低減法として有力なものと思われるが、アルミ黄銅の耐食性が保護皮膜に依存していることから、洗浄頻度が過度になれば潰食の発生を惹起することが知られている^{1),4),5)}。これまで洗浄頻度に関する検討は、塩素処理を行なった清浄海水中⁴⁾あるいは汚染海水中⁵⁾で行なわれたものであり、塩素無注入の海水中では行なわれていない。一方、インレットアタックおよびデポジットアタックはアルミ黄銅の典型的な潰食として知られており、鉄注入による保護皮膜強化が行なわれない場合には、更に重要な問題となることも考えられる。

(2)については薬品注入によらない鉄注入法と管内に予備皮膜を付着させておく方法とが有力であろう。前者については鉄片の腐食を利用した自然溶出法および電気分解により鉄片から強制的に鉄を溶出させる電解法⁶⁾が考えられており、電解法は一部のプラントで既に実用化されている。一方、後者については比較的濃厚な鉄イオンを短期間注入して、あらかじめ水酸化鉄皮膜を付着せしめておく方法⁷⁾および管内面にペイントを塗布しておく方法⁸⁾が考えられており、いずれもモデルコンデンサーテストあるいは実機プラントにおけるフィールドテストによりその防食効果が試験されている。以上のような保護皮膜生成法は、硫酸鉄注入が廃止される場合を考慮して検討しておくことが重要と思われる。

(3)については、米国において海水用復水器管として高い信頼を得ている10%キュプロニッケルは鉄注入が不要であるとの報告がある⁹⁾。またチタンは流动海水中では完璧な耐食性を示すものとみなされる。しかし、いずれの材料にも各々固有の問題点があり、それらについて検討することが必要である。すなわちキュプロニッケルについては、インレットアタック、デポジットアタック、SB洗浄下での潰食および塩素無注入海水中における内面の汚れ等について必ずしも十分検討されていない。一方、チタンについては、管内面の生物汚損、銅合金管板に対するガルバニック作用および陰極防食による水素吸収等の問題について明らかにしておくことが必要である。なお後二者の問題については、既に人工海水を用いて検討がなされているが^{10),11),12)}、更に天然海水を用いて検討することが望ましいものとみられる。

3. 試験方法

3.1 試験条件

試験に採用した要因およびその水準を一括してTable 1に、試験管の諸性質をTable 2に示す。要因および水準に関する特記事項を簡単に記す。

予備皮膜：通水皮膜は鉄イオン0.1ppmを連続注入した海水を10日間通水することにより作成した。供試管の予備皮膜としての付着物量は0.95~1.34mg/cm²であり、汚れ係数は0.64~0.87×10⁻⁵m²h°C/kcal(熱貫流率低下率2.0~2.6%)であった。なお10日間の通水皮膜作成期間中に、供試管は1.36~2.72mg/cm²の腐食量を示した。

ペイント皮膜は酸化鉄を含むアルキド樹脂塗料をシンナで希釈し、スプレイガンにより塗布した。塗布量は2~3mg/cm²(膜厚約10μ)を目標とした。得られた供試管のペイント塗布量は1.57~2.87mg/cm²、汚れ係数は1.8~2.0×10⁻⁵m²h°C/kcal(熱貫流率低下率5.3~5.9%)であった。

鉄注入法：鉄注入法は硫酸鉄法、自然溶出法および電解法の3種とした。鉄注入条件として0.01~0.03ppm連続というものが提示されている¹³⁾。今回の試験では防食効果を有すること、管内面の汚れを極力増大させないことおよび

Table 1 Factors and their levels.

Tube material	Factor	Level
Copper alloy (25.4φ×1.245tmm)	(A) Tube alloy	A1 : BsTF2 (JIS H 3632) A2 : CNTF1 (JIS H 3635)
	(B) Tube surface (Previous formation) (of protective film)	A1 : As manufactured B2 : Iron oxide film formed by Fe ⁺⁺ injection B3 : Painting
	(C) Chlorination	C1 : None C2 : 0.2 ppm residual
	(D) Method of ferrous ion injection (Continuous injection of) (0.01 ppm as Fe ⁺⁺)	D1 : None D2 : Ferrous sulphate dosage D3 : Natural dissolution from steel plate D4 : Electrolysis of steel rod
	(E) Sponge ball cleaning (25 mmφ medium)	E1 : None E2 : 10 balls/1 chance/week
	(F) Blockage of foreign bodies	F1 : None F2 : Fixing type F3 : Vibrating type
Titanium (25.4φ×0.5tmm)	(G) Flowing rate	G1 : 1.0 m/s G2 : 1.5 m/s G3 : 2.0 m/s G4 : 2.5 m/s
	(H) Tube plate material	H1 : NBSP1 H2 : Aluminum bronze, Alloy D H3 : Aluminum bronze, Alloy E
	(I) Potential by cathodic protection	I1 : None I2 : -0.50 V (SCE) I3 : -0.75 V (SCE) I4 : -1.0 V (SCE)

Table 2 Properties of tubes tested.

	BsTF2 (JIS H 3632)	CNTF1 (JIS H 3635)	Ti (JIS H 4631, class 2)
Chemical composition (%)	Cu : 77.13 Zn : R Al : 1.97 Si : 0.24 As : 0.05 Fe : 0.01	Cu : R Ni : 10.07 Fe : 1.34 Mn : 0.72	Fe : 0.05 N : 0.004 O : 0.10 H : 0.0013 C : 0.005
Mechani- cal properti- cs	Proof stress (kg/mm ²)	17.8	33.1
	Tensile strength (kg/mm ²)	42.6	47.0
	Elongation (%)	64	37
	Hardness (Hv)	82	155
Heat transfer rate (kcal/m ² h°C)	3,110	2,990* ¹	2,860* ¹

$$*^1 \frac{1}{K} = t/\lambda + (1/3110 - 0.0012/86.4)$$

t : tube thickness, λ : thermal conductivity (kcal/mh°C)
43.2 for CNTF1, 14.8 for Ti

他の因子の影響を隠蔽してしまわないことを考慮して、0.01 ppm 連続注入という条件を選んだ。

SB洗浄：SB洗浄の頻度が15~20個/h×8h/5daysであっても銅合金管に潰食を生ぜしめるという報告がある⁴⁾。この点を考慮し、今回の試験では10個/1回/1週間という低頻度を設定した。チタン管についても同じ頻度である。なお実際に洗浄するに当たっては、所定の個数に達するまで5分おきにボールを1個づつ投入することにした。

陰極防食：復水器水室には一般に陰極防食が施されており、電位降下に伴うチタン管の水素吸収が経験されている^{1), 11)}。水素吸収の生じる臨界電位は、理論的には-0.47または-0.71 V_{SCE}（以下すべてSCE表示で記す）であるとされているが、実験室的には研究者によって-0.7¹⁰⁾、または-1.2V¹²⁾とくい違っている。したがってチタン管を使用した場合に、銅合金管板のガルバニックアタックを防止し、かつ水素吸収の生じないような最適の防食電位を明らかにすることが重要である。この試験では防食電位として、水室内の照合電極を用いて測定した電位すなわち管端部分の電位を-0.50、-0.75および-1.00Vに設定した。

なお銅合金管については要因A～Fを組合せ管内流速2 m/sで、チタン管については要因E～Iを組合せ試験を行なった。

3.2 試験装置および試験方法

3.2.1 試験装置の概要

試験装置の概略を Fig. 1 に示す。使用海水は発電所取

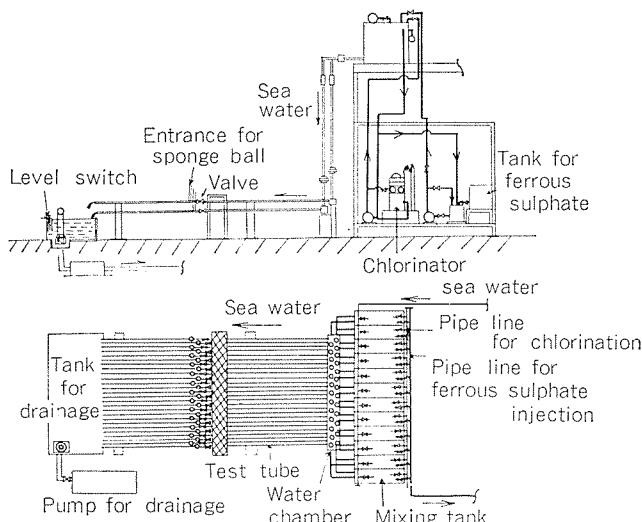


Fig. 1 Schematic diagram of Model Condenser.

水口のバースクリーンの前で水面下1～2mの深さから汲み上げられ、架台上に設置された12個の海水処理水槽に分配され、そこで水処理（塩素処理、鉄注入）が行なわれた後、海水は地上に設置された水室（Fig. 2 参照）に入り、ここで水平方向に向きを変えて試験管内に流入する。海水処理水槽の容量は各々 120ℓ であって、海水の水槽内滞留時間は平均30秒程度であった。固形異物の流入防止のために、取水部および処理水槽出口部にそれぞれ網目10mmおよび5mmのストレーナを設置した。また使用海水中に鉄が付加されることを避けるために、ストレーナ、ポンプ、水槽、配管およびバルブ等の材質は、ステンレス鋼、チタン、黄銅あるいは硬質塩ビとした。

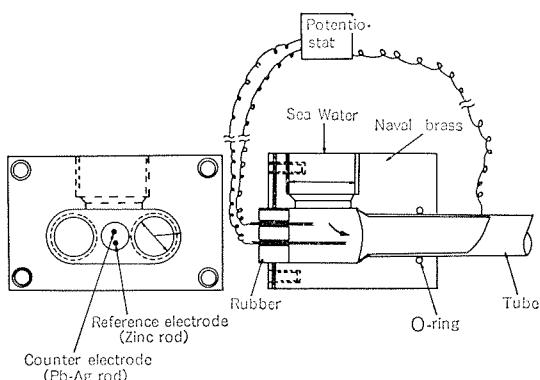


Fig. 2 Water chamber.

3.2.2 鉄注入法

鉄の自然溶出は、所定の表面積を有する SS41 相当の鋼板を処理水槽に浸漬することにより行なった。鋼板の所要

面積は、鋼板が 0.5 mm/y¹⁴⁾ の速度で腐食し溶出するものとして算出した。なお用いた鋼板の腐食速度は、浸漬後1週間程度 0.5 mm/y であることを確認した。このことを考慮して、この試験においては鋼板を1週間にごとに酸洗し、常に新金属面が露出するようにした。

鉄の電解は、100 mm の間隔で固定したSS41相当の鋼棒(10 mmφ×150 mmL) 2本を処理水槽内に漬け、これを電極として直流定電流電源により通電することにより行なった。電解電流は、電流効率を 100% として所要鉄量から算出した（処理水槽1個当たり、すなわち試験管4本当たり 0.115 A）。なお通電時の電解電圧は 1～2 V であった。

3.2.3 分極抵抗の測定

Fig. 2 に示すように陽極（鉛一銀合金棒）および基準電極（亜鉛棒；海水中での自然電位約 -1.05 V）を配置し、ポテンショスタットを用いて試験管（長さ 300 mm）を階段状に陰分極させ、その時に流れる電流値を読みとり、電位対電流曲線（見掛けの陰分極曲線）を作成した。この見掛けの陰分極曲線において腐食電位から 0.2V だけ陰分極させたときの電流値を読みとり、この値から分極抵抗を算出した¹⁵⁾。

3.2.4 陰極防食の方法

チタン管および管板の陰極防食には Fig. 3 に示す装置

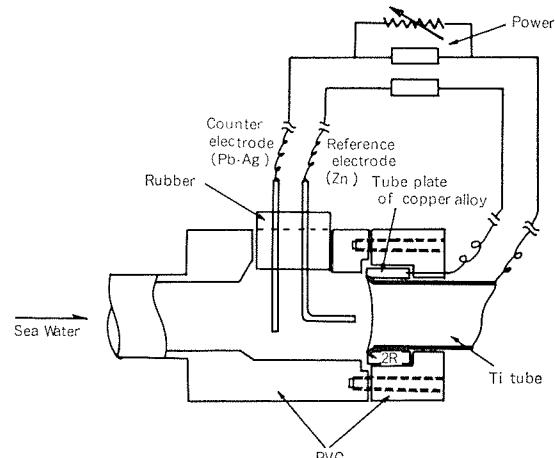


Fig. 3 Cathodic protection for titanium tube.
(Area of tube plate 3.1 cm²)

を用いた。すなわち硬質塩ビ製の水室にチタン管と管板を組み込み、鉛一銀合金棒を陽極に、管と管板を陰極にして定電圧直流電源により通電した。管端部の電位を基準電極により適宜（1回/週程度）測定し、設定電位になるよう可変抵抗を用いて調整した。

3.2.5 ガルバニック電流の測定

チタン管と管板の間のガルバニック電流は、Fig. 3 の装置を若干改良して測定した。すなわちチタン管と管板を絶縁しておき、この間を 0.5～1.0Ω の既知抵抗を介して接続する。抵抗の両端の電圧降下を微小電圧計にて測定し、その値から流れている電流を算出した。またこの場合の電位

およびチタン管と管板を絶縁した場合の両者の単独電位も同時に測定した。

3.3 通水試験スケジュール

通水試験スケジュールを Table 3 に一括して示す。本試

Table 3 Test schedule.

Tube alloy	Run No	Date													Duration (Month)	
		'73					'74									
	1		14	—	24	27										1
	2						26									1
	3						26									1
	4															3
Copper alloy	5									6	3					1
	6									7						1
	7									7						1
	8															6
	9															1
	10															3
	11															1
	12															1
	13															9
	14															1
	15															3
	16															6
	17															1
	18															1
	19															12
	20															9
Titanium	21															6
	22															3
	23															8
	25															11
	26															5
	1		14	—	24	26										1
	4															3
	8															6
	13															9
	19															12
	20															9
	21															6
	22															3
	24															6
	27															4

験は73年6月から通水を開始した管について、1ヶ月、3ヶ月、6ヶ月、9ヶ月および12ヶ月目に抜管し、腐食と汚れの経時変化を調査したものと、通水開始時期および通水時期を異にする1ヶ月間、3ヶ月間、6ヶ月間および9ヶ月間の試験を行ない抜管し、腐食と汚れに対する通水時期の影響を調査したものとから成る。

4. 試験結果

4.1 試験経過の概要および水質分析結果

試験は Table 3 のスケジュールに従って順調に実施された。ただし銅合金管に関する試験を開始した直後に10日間(73年6月23日～7月2日)通水を停止したこと、同年8月前半に数時間から1日程度停止をたびたび繰り返し、合計80時間程度通水を停止したことが特筆される。

月1回の頻度で実施した水質分析の平均値および範囲を Table 4 に示す。海水は全試験期間を通じほぼ清浄であつ

Table 4 Water analysis during the test.

	Average	Range
Temperature (°C)	17.9	8.0~29.0
pH	8.2	8.0~8.5(red tide 8.9)
M alkalinity (ppm)	116	110~124
Total hardness (ppm)	5,898	3,600~7,600
Ignition remnant (ppm)	35,374	34,810~35,920
Suspended solid (ppm)	23.7	0.5~72.5
Chlorine demand (ppm)	1.2	0.8~2.2
COD (ppm)	4.4	0.8~13.0
Chloride ion (ppm)	18,118	17,294~18,510
Sulfate ion (ppm)	2,043	1,960~2,150
Total iron (ppm)	0.12	0.03~0.29
Silica (ppm)	0.39	0.112~0.90
Sulfide ion (ppm)	0.00	0.00

たとみなされた。例外として73年7月3日頃、7月9日から16日までおよび74年5月26日から6月2日までそれぞれ赤潮が発生し、pHが最高8.9と高くなつたことがあった。

4.2 銅合金管に関する試験結果

4.2.1 内面付着物の状況

12ヶ月通水管の付着物の状況は、BsTF2 および BsTF2 通水皮膜管につき、ほぼ同様な様相を呈しており、その特徴は試験条件に応じて次のようにであった。

(1) 「塩素処理なし、SB 洗浄なし」：鉄無注入管にはスライムのみが付着しているが、鉄注入管にはそれ以外に茶褐色皮膜が付着していた。鉄注入法による差異は認められなかった。皮膜の局部的な剝離が見られたが、その部分は光沢のない黄色の地肌を呈していた。

(2) 「塩素処理なし、SB 洗浄あり」：スライムの付着はほとんど見られず、鉄注入の有無にかかわらずや黒味をおびた茶褐色皮膜が付着していた。ただし皮膜の剝離部も多く見られ、その部分では光沢のない金属地肌が露出している場合が多かった。

(3) 「塩素処理あり、SB 洗浄なし」：スライムの付着は見られなかつたが、鉄注入管にはいずれも黄褐色のスケールがほぼ一様に付着していた。局部的にスケールの剝離が見られ、その部分は白色あるいは白黄色を呈しており、先に述べた塩素無注入管の下地の色、すなわち金属地肌とは著しく趣を異にしていた。鉄無注入管では黒紫色スケールが付着していた。これは前述73年7月の赤潮発生期間中に形成されたスケールが残存したものと思われた。

(4) 「塩素処理あり、SB 洗浄あり」：鉄注入の有無にかかわらずスケールの大半が剝離し、潰食の発生が見られ、その部分は黄色の金属地肌あるいは薄い褐色を呈していた。残存スケールは黒褐色あるいは黒紫色であった。

12ヶ月間通水した BsTF2 ペイント管については、ペイントの剝離、フクレ等も一部に見られたが、大部分のペイントは付着していた。付着物の色調は BsTF2 と類似していたが、塩素処理なしの管のスライム付着量は BsTF2 より多いように見受けられた。

CNTF 1 についても BsTF2 とおおむね類似していたが、付着物の色調が全般に黒味を帯びていた。

付着物の状況は下記の三つの期間によりやや異なつてゐた。それぞれの期間における特徴を以下に述べる。

第1期：73年6月～9月

スライム等の付着物が多く塩素処理や SB 洗浄を実施した場合にも薄い付着物が見られた。また塩素処理を実施した場合、6～7月に通水した管に限り黒褐色皮膜が付着したが、この皮膜は赤潮の発生期間中(7月)に付着したものである。

第2期：73年10月～74年3月

一般的にスライム等の付着物が極めて少なかつた。鉄注入を実施しない場合には金属地肌を露出していた。一方、鉄注入を実施した場合にも、塩素処理あるいは SB 洗浄を

実施することにより付着物はほとんど見られなくなった。特に CNTF1においては SB 洗浄の影響が極めて顕著であり、付着物が全く認められないことが多かった。

第3期：74年4月～6月

スライム等の付着物がやや多かった。しかし SB 洗浄あるいは塩素処理を行なった場合には付着物が少なく、特にいずれかの処理を実施し、かつ鉄注入を行なわない場合に

は金属地肌を露出していることが多かった。また第2期と同様に CNTF1は SB 洗浄を行なった場合、付着物が全く認められないことが多かった。

4.2.2 付着物量

BsTF2, BsTF2通水皮膜管, BsTF2ペイント管および CNTF1について付着物量の経時変化を Fig.4～7 に示す。塩素なし、SB 洗浄なしという条件下においては付着物量

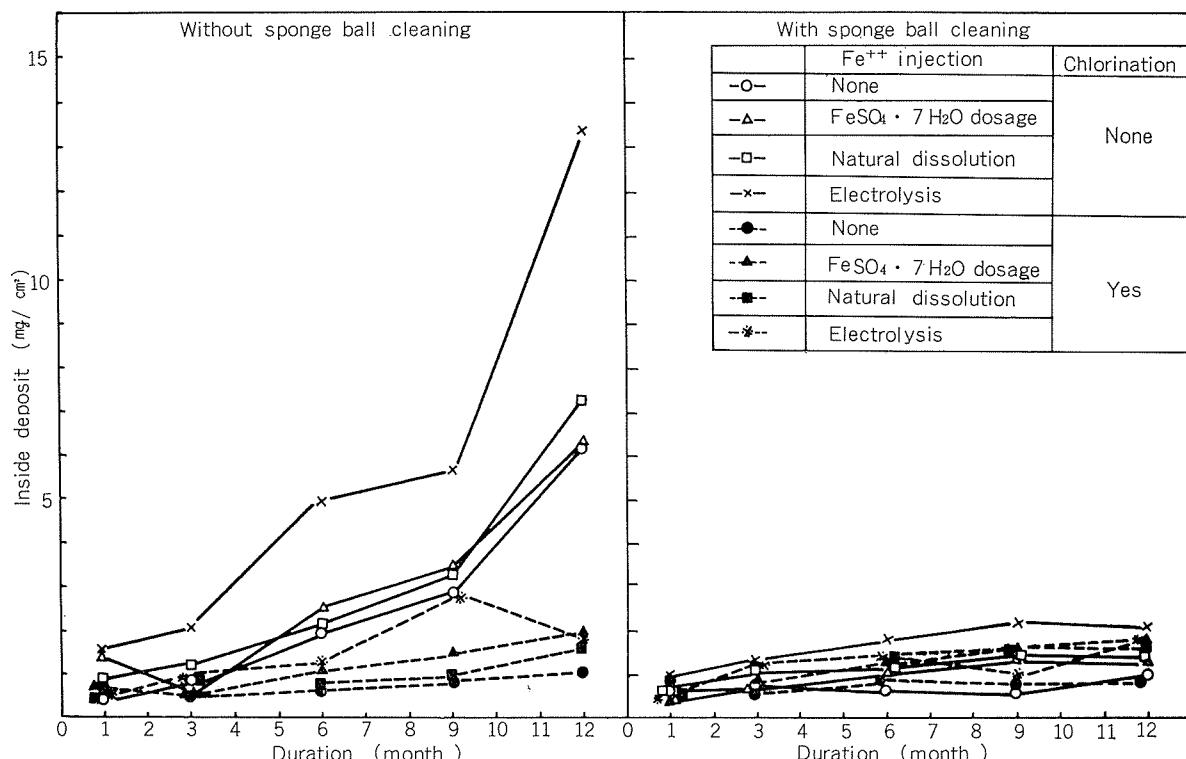


Fig. 4 Changes of inside deposit of BsTF2 ('73 6/24～'74 6/26).

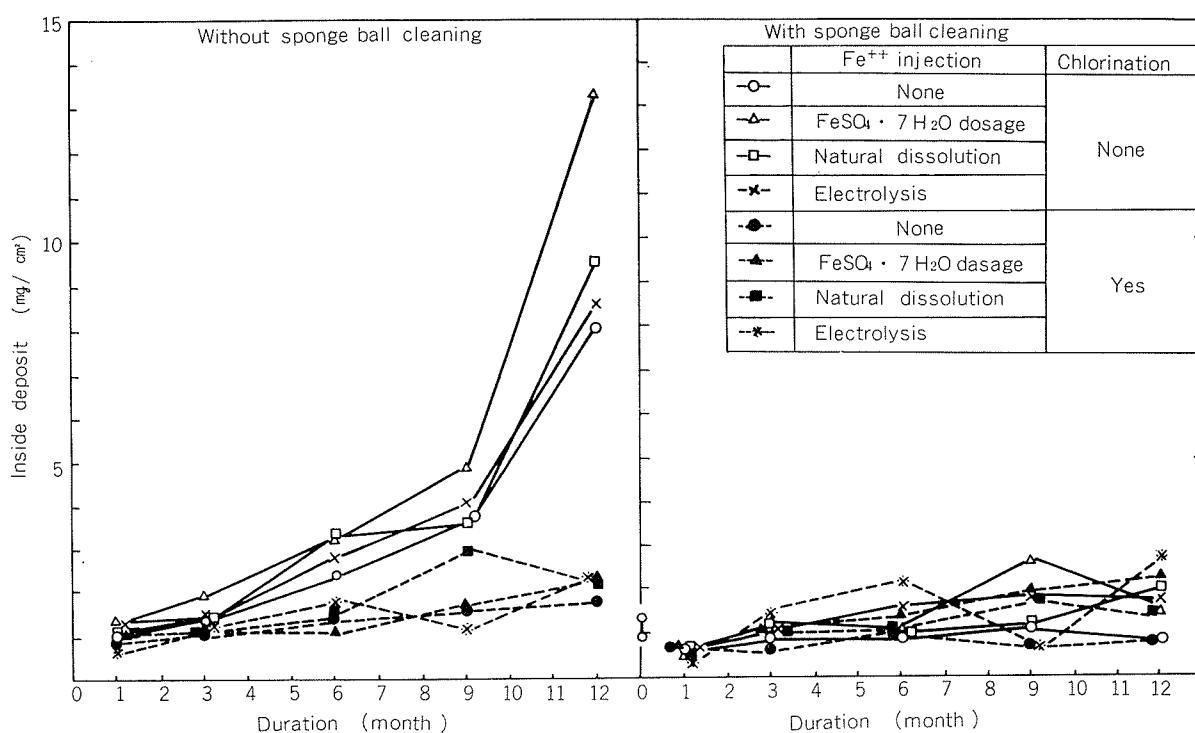


Fig. 5 Changes of inside deposit of BsTF2 with iron oxide pre-film ('73 6/14～'74 6/26).

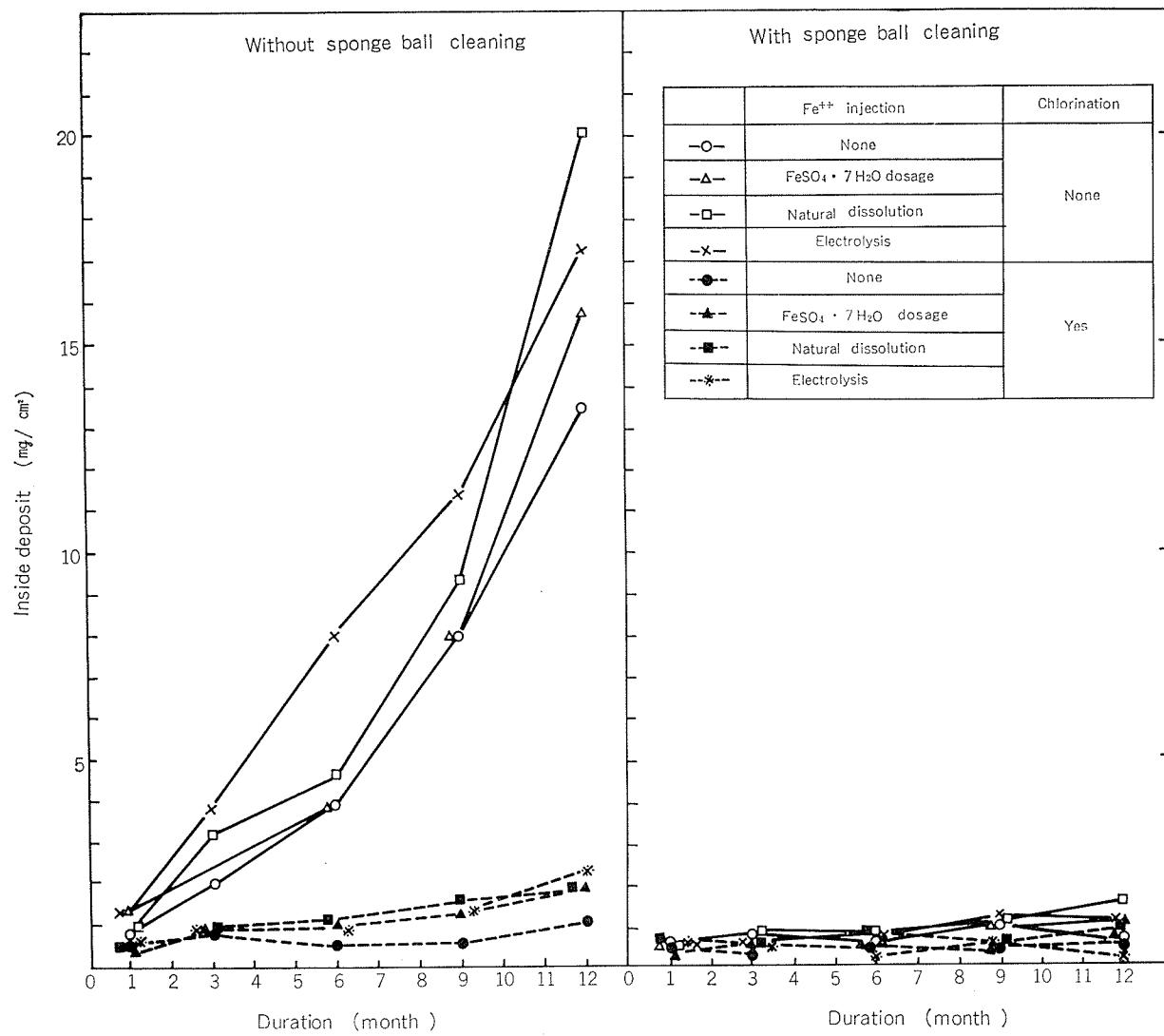


Fig. 6 Changes of inside deposit of BsTF2 with prepainted film ('73 6/14~'74 6/26).

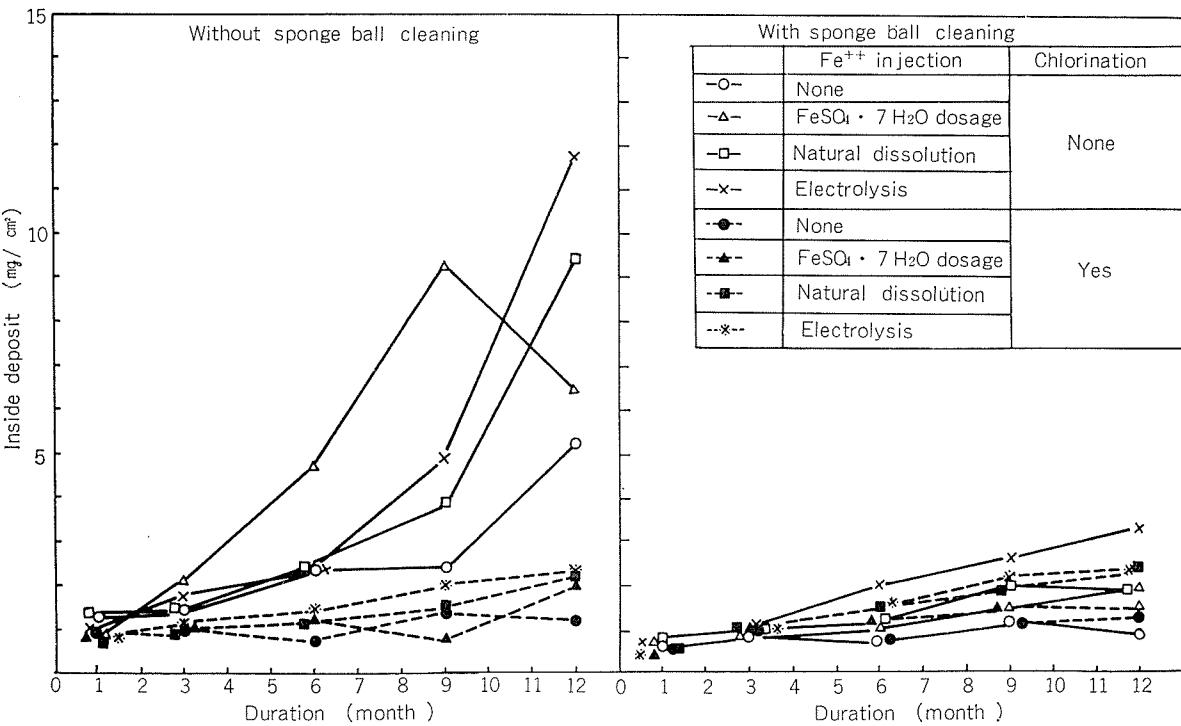


Fig. 7 Changes of inside deposit of CNTF1 ('73 6/14~'74 6/26).

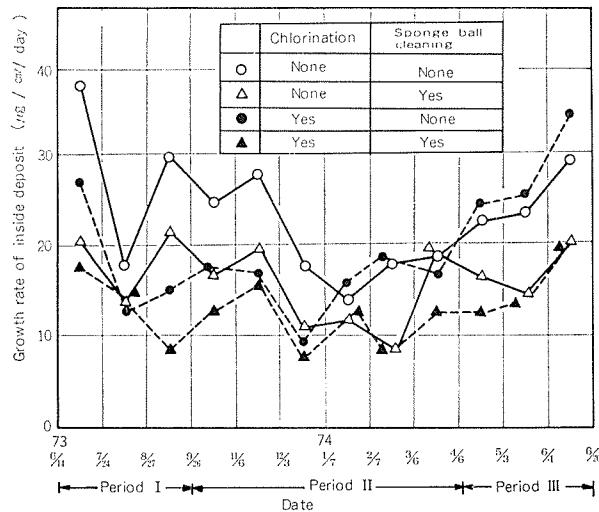


Fig. 8 Growth rate of inside deposit on BsTF2 tested for a month. Each point means the average value of four conditions on Fe^{++} injection.

が漸増し、12ヶ月間の通水により BsTF2, BsTF2 予備皮膜管および CNTF1 の場合 $5\sim14\text{mg}/\text{cm}^2$ に、BsTF2ペイント管の場合 $13\sim20\text{mg}/\text{cm}^2$ に達した。このように BsTF2 ペイント管の付着物量が極端に大きいことから、逆にスライム等の付着に対して銅イオンが抑制効果を有していることが推定された。一方、塩素処理あるいは SB 洗浄を実施した場合には、各材料の付着物量が増大せず、12ヶ月通水後においても $2\sim3\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下であった。鉄注入は付着物量の増大をもたらしている。

BsTF2 および CNTF1 の1ヶ月通水管の付着物生成速度を Fig. 8, 9 に示す。塩素処理により両材料の付着物生成速度は減少する場合と減少しない場合とがあった。SB 洗浄あるいは SB 洗浄と塩素処理との併用により付着物生成速度が低減した。スライムの付着速度に相当すると思われる塩素処理なし、SB 洗浄なしの条件下における値は、74年1~4月において小さかった。

4.2.3 付着物の組成

1ヶ年通水管 (Run 19) の付着物組成のうち Cu, Fe, Mn について化学分析により求め、含有率 (wt%) と絶対量 (mg/cm^2) で表示し Table 5 の右欄に示した。全般的に塩素処理下で形成された付着物は、塩素無注入下の場合に比べ大きな金属元素含有率を示している。一方絶対量表示でみた場合、Cu, Fe は塩素処理下の付着物において少ない。Mn についてはここに示した Run 19 では塩素処理との関係が明瞭でないが、Run 19 と同様73年6月より通水した Run 4 (90日通水)、および Run 13 (282日通水) においては、塩素処理下の付着物に Mn が多い。このように Mn が多いのは、73年7月の赤潮発生時に付着した黒褐色スケールが残存していることによるものと思われた。

鉄注入と付着物組成との関係については、付着物中の Fe

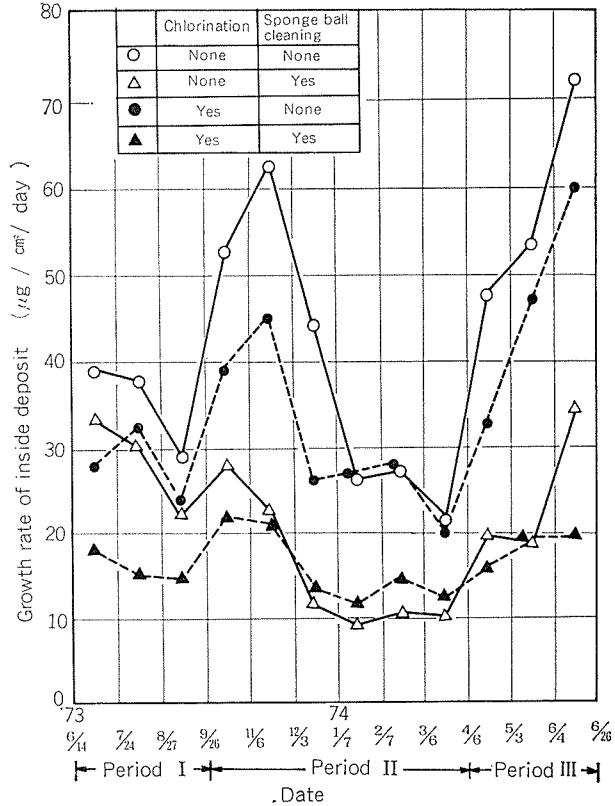


Fig. 9 Growth rate of inside deposit on CNTF1 tested for a month. Each point means the average value of four conditions on Fe^{++} injection.

は、含有率および絶対量表示のいずれにおいても鉄注入によって増大している。3種類の鉄注入法のうち電解法によるものが、付着物中の Fe が含有率および絶対量表示のいずれにおいても他の2方法によるものより多い。ただし、これは硫酸第一鉄法においては鉄調合地点から処理水槽に至るまでの距離が約10mと長く、水槽・配管系統への鉄の付着により、注入濃度が幾分希薄になっている懸念があること、また自然溶出法においては鉄片表面での酸化鉄スケール形成のため鉄の初期溶出速度が必ずしも持続されないという懸念があることなど、本実験における装置上の問題点に起因するものと思われる。

4.2.4 管中央部分における腐食状況

(1) BsTF2

Fig. 10 に通水開始時期の異なる試験管における腐食量の経時変化を、Fig. 11 に最大腐食深さの経時変化を示す。これらの試験を通じ塩素処理なし、SB 洗浄なしという条件下では潰食が見られず、極めて健全な状態にあった。潰食の発生のみられたのは塩素処理ありの条件下であり、特に第2、3期通水管に顕著な潰食の見られる場合が多く、SB 洗浄の実施がこれを助長する傾向にあった。SB 洗浄のみの場合には潰食の発生がみられない。通水時期および試験条件による腐食発生傾向の差異は、前述の付着物の状況の差異とよく対応していた。すなわち付着物がほとんど見

Table 5 Determination of inside deposit, chemical analysis of inside deposit, and heat transfer coefficient of copper alloy tubes tested for 12 months (Run 19).

Alloy	Test condition			Inside deposit (mg/cm ²)	Overall heat transfer coefficient		Chemical composition of deposit						
	Fe ⁺⁺ injection (0.01 ppm)	Chlorination (0.2 ppm)	Sponge ball		Fouling factor (×10 ⁻⁵ m ² h°C/Kcal)	Degree of drop to new tube (%)	(%)			(mg/cm ²)			
							Cu	Fe	Mn	Cu	Fe	Mn	
BsTR2 as manufactured	None	None	None	6.11	3.57	10.03	5.4	5.2	0.2	0.33	0.32	0.01	
		Yes	None	0.90	0.26	0.83	—	—	—	—	—	—	
		Yes	None	1.00	0.38	1.15	12.8	15.6	6.2	0.13	0.16	0.06	
		Yes	Yes	0.84	0.02	0.09	—	—	—	—	—	—	
	Fe SO ₄ ·7H ₂ O dosage	None	None	6.33	4.82	13.05	2.7	12.6	0.5	0.17	0.80	0.03	
		Yes	None	1.32	1.26	3.79	—	—	—	—	—	—	
		Yes	None	1.98	1.98	5.81	6.9	25.9	1.4	0.14	0.51	0.03	
		Yes	Yes	1.78	1.29	3.85	—	—	—	—	—	—	
	Natural dissolution	None	None	7.16	13.66	29.83	25.9	5.9	4.6	1.85	0.42	0.33	
		Yes	None	1.34	1.10	3.34	—	—	—	—	—	—	
		Yes	None	1.63	2.39	6.94	8.4	24.5	2.1	0.14	0.40	0.03	
		Yes	Yes	1.56	0.72	2.18	—	—	—	—	—	—	
BsTH2 with iron oxide pre-film	Electrolysis	None	None	13.39	16.99	34.59	6.0	20.7	0.6	0.80	2.77	0.08	
		Yes	None	2.20	0.67	2.05	—	—	—	—	—	—	
		Yes	None	1.77	3.20	9.06	6.6	28.7	0.6	0.12	0.51	0.01	
		Yes	Yes	1.72	0.63	1.92	—	—	—	—	—	—	
	None	None	None	8.00	4.09	11.28	5.1	5.4	0.3	0.41	0.43	0.02	
		Yes	None	0.89	1.37	4.08	—	—	—	—	—	—	
		Yes	None	1.81	1.32	3.95	13.0	16.6	3.9	0.24	0.30	0.07	
		Yes	Yes	0.87	-2.43	-8.13	—	—	—	—	—	—	
	Fe SO ₄ ·7H ₂ O dosage	None	None	13.34	19.05	37.20	4.2	11.1	1.1	0.56	1.48	0.15	
		Yes	None	1.53	2.34	6.78	—	—	—	—	—	—	
		Yes	None	2.37	2.57	7.42	10.0	25.1	1.3	0.24	0.59	0.03	
		Yes	Yes	2.33	1.55	4.60	—	—	—	—	—	—	
	Natural dissolution	None	None	9.59	9.20	22.25	4.0	10.4	0.2	0.38	1.00	0.02	
		Yes	None	2.07	1.97	5.78	—	—	—	—	—	—	
		Yes	None	2.24	1.89	5.53	9.5	22.3	2.4	0.21	0.50	0.05	
		Yes	Yes	1.57	-1.60	-5.20	—	—	—	—	—	—	
BsFR2 with prepainted film	Electrolysis	None	None	8.63	15.66	32.73	5.2	17.7	0.6	0.45	1.53	0.05	
		Yes	None	1.88	2.06	6.01	—	—	—	—	—	—	
		Yes	None	2.38	4.12	11.38	7.6	29.3	0.8	0.18	0.70	0.02	
		Yes	Yes	2.86	1.88	5.53	—	—	—	—	—	—	
	None	None	None	13.43	17.94	35.81	0.6	4.4	1.1	0.08	0.59	0.15	
		Yes	None	0.65	2.75	7.90	—	—	—	—	—	—	
		Yes	None	1.11	2.68	7.68	11.2	12.7	5.6	0.12	0.14	0.06	
		Yes	Yes	0.52	2.30	6.68	—	—	—	—	—	—	
	Fe SO ₄ ·7H ₂ O dosage	None	None	15.66	38.18	54.31	0.5	9.2	12.7	0.08	1.44	2.00	
		Yes	None	1.07	3.28	9.29	—	—	—	—	—	—	
		Yes	None	1.92	4.58	12.47	2.2	25.2	4.2	0.04	0.48	0.08	
		Yes	Yes	0.73	1.18	3.53	—	—	—	—	—	—	
	Natural dissolution	None	None	19.99	41.02	56.07	0.5	6.2	1.0	0.10	1.24	0.20	
		Yes	None	1.54	4.10	11.31	—	—	—	—	—	—	
		Yes	None	1.90	5.74	15.17	2.4	21.7	8.3	0.05	0.41	0.16	
		Yes	Yes	0.86	3.27	9.62	—	—	—	—	—	—	
CNTE1 as manufactured	Electrolysis	None	None	17.20	39.08	54.88	0.9	10.7	1.4	0.15	1.84	0.24	
		Yes	None	1.15	6.09	15.94	—	—	—	—	—	—	
		Yes	None	2.32	6.96	17.81	1.9	33.8	2.0	0.04	0.78	0.05	
		Yes	Yes	0.19	3.82	10.64	—	—	—	—	—	—	
	None	None	None	5.24	18.22	35.04	2.0	6.1	0.9	0.10	0.32	0.05	
		Yes	None	0.84	2.90	7.94	—	—	—	—	—	—	
		Yes	None	1.17	1.01	2.90	14.8	17.0	3.8	0.17	0.20	0.04	
		Yes	Yes	1.24	2.07	5.81	—	—	—	—	—	—	
	Fe SO ₄ ·7H ₂ O dosage	None	None	6.43	35.21	51.03	2.5	8.3	0.6	0.16	0.53	0.04	
		Yes	None	1.95	1.30	3.75	—	—	—	—	—	—	
		Yes	None	1.98	5.25	13.45	6.9	25.0	3.8	0.14	0.50	0.08	
		Yes	Yes	1.52	2.12	5.91	—	—	—	—	—	—	
	Natural dissolution	None	None	9.41	38.42	53.22	1.6	7.2	0.9	0.15	0.68	0.08	
		Yes	None	1.90	2.85	7.80	—	—	—	—	—	—	
		Yes	None	2.19	3.64	9.76	10.9	25.5	3.5	0.24	0.56	0.08	
		Yes	Yes	2.41	2.54	6.99	—	—	—	—	—	—	
Electrolysis	None	None	None	11.72	38.11	53.02	8.5	20.6	1.0	1.00	2.41	0.12	
	Yes	None	None	3.32	2.20	6.11	—	—	—	—	—	—	
	Yes	None	Yes	2.37	2.24	6.22	7.4	28.6	1.6	0.18	0.68	0.04	

られない時期（第2，第3期）および条件（塩素処理の実施）においては明瞭な潰食が発生し、逆に付着物が見られる時期および条件においては腐食が発生していない。

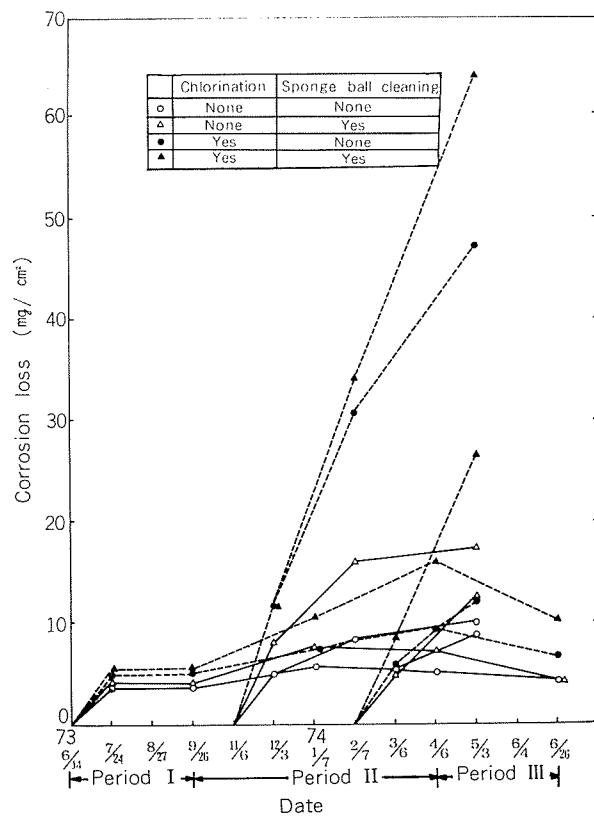


Fig. 10 Changes of corrosion loss of BsTF2. Each point is the average value of four conditions on Fe^{++} injection.

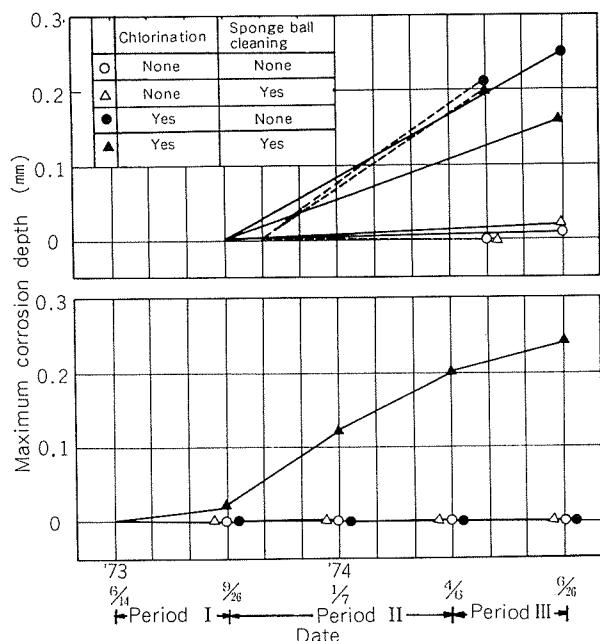


Fig. 11 Maximum corrosion depth of BsTF2 as a function of time. Each point means the average value of four conditions on Fe^{++} injection.

Fig. 12 に1ヶ月通水管の腐食速度を示す。腐食速度は塩素処理の実施により増大し、SB洗浄の実施によってやや増大していた。この腐食速度の増大は73年9月から74年

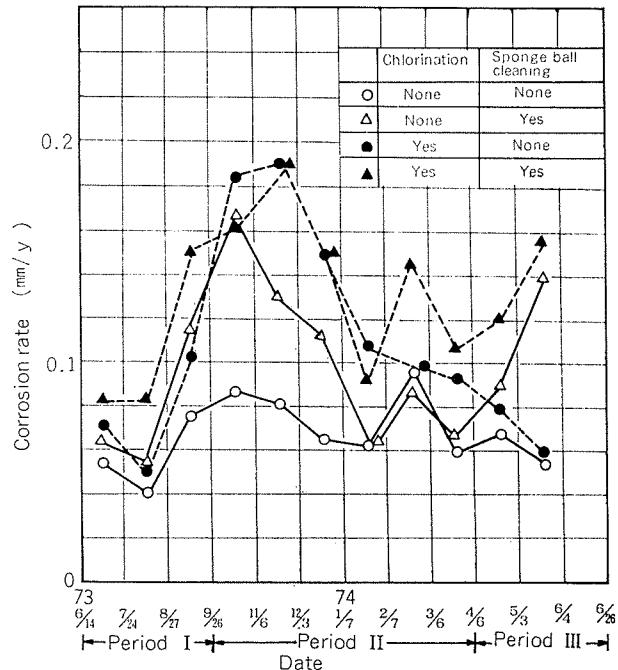


Fig. 12 Corrosion rate of BsTF2 tested for a month. Each point means the average value of four conditions on Fe^{++} injection.

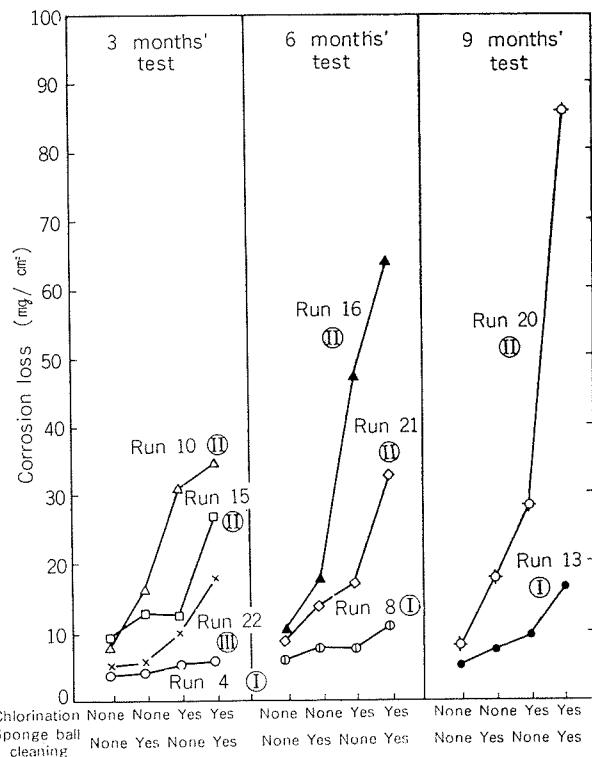


Fig. 13 Corrosion loss of BsTF2 tested for 3, 6 and 9 months. Each point means the average value of four conditions on Fe^{++} injection. Figures encircled show the periods in which tests are started.

1月までの期間（ほぼ第2期にあたる）において顕著であった。

Fig. 13 に3, 6および9ヶ月通水管の腐食量を示す。腐食量は塩素処理の実施により増大し、SB洗浄の実施によりわずかに増大し、両処理を併用した場合は大幅に増大する傾向が認められた。また腐食量の増大の度合は通水時期により異なっており、例えば3ヶ月通水管の場合、第1期、第3期、第2期の順に腐食量が増大する傾向にあった。

Fig. 14 に腐食量と鉄注入法の関係を示す。鉄注入によ

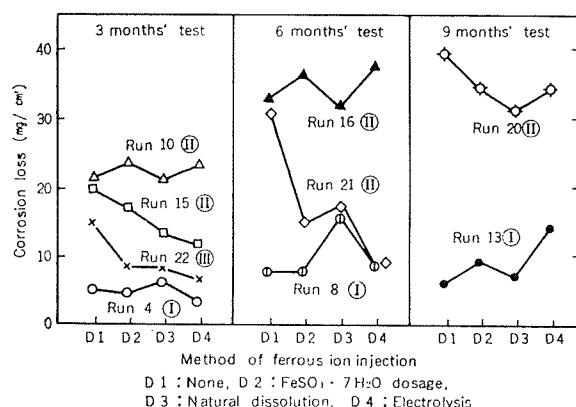


Fig. 14 Relation between corrosion loss of BsTF2 and method of ferrous ion injection. Each point means the average value of four conditions on chlorination and sponge ball cleaning. Figures encircled show the periods in which tests are started.

り腐食量の減少の見られない場合が多いが、第2、第3に通水した試験では鉄注入による防食効果の見られる場合があった (Run 15, 20, 21, 22)。その場合、3種の鉄注入法のうち電解法が良好な結果を示す場合が多くなった。一方、腐食深さにおいて鉄注入効果が認められるのは Run 19 のみで、塩素処理および SB洗浄を併用した場合の最大腐食深さは、鉄注入により 0.30mm から 0.20~0.22mm まで減少していた。

(2) BsTF2 通水皮膜管

73年6月に通水を開始した場合につき、腐食量および最

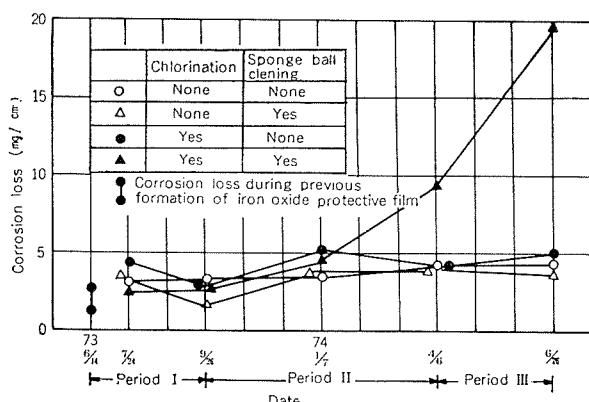


Fig. 15 Corrosion loss of BsTF2 with iron oxide pre-film as a function of time. Each point means the average value of four conditions on Fe⁺⁺ injection.

大腐食深さの経時変化を **Fig. 15** より **Fig. 16** に示す。腐食量および最大腐食深さは塩素処理ありかつ SB洗浄ありという条件下においてのみ増大しており、腐食発生傾向は同時期に通水を開始した BsTF2 (予備皮膜なし) と同様であった。また上記の条件下において腐食量および腐食深さは、6~9ヶ月目まで BsTF2 (予備皮膜なし) より小さいが、12ヶ月目には同程度になっていた。

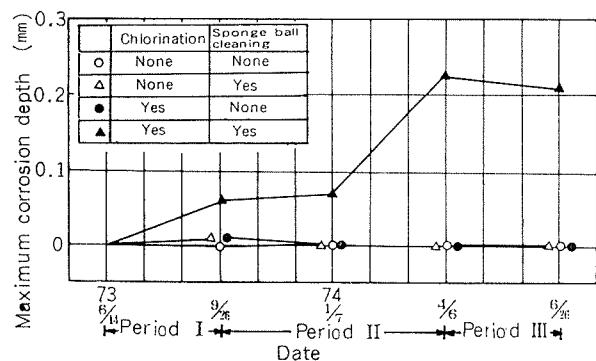


Fig. 16 Maximum corrosion depth of BsTF2 with iron oxide pre-film as a function of time. Each point means the average value of four conditions on Fe⁺⁺ injection.

(3) BsTF2 ペイント管

BsTF2ペイント管 (Run 1, 4, 8, 13, 19) の中央部にはペイントの剥離も一部に見られたが、いずれの条件においても明瞭な腐食が発生していなかった。

(4) CNTF1

Fig. 17, 18 に通水開始時期の異なる試験管における腐食量と最大腐食深さの経時変化を示す。第1期に通水を開始

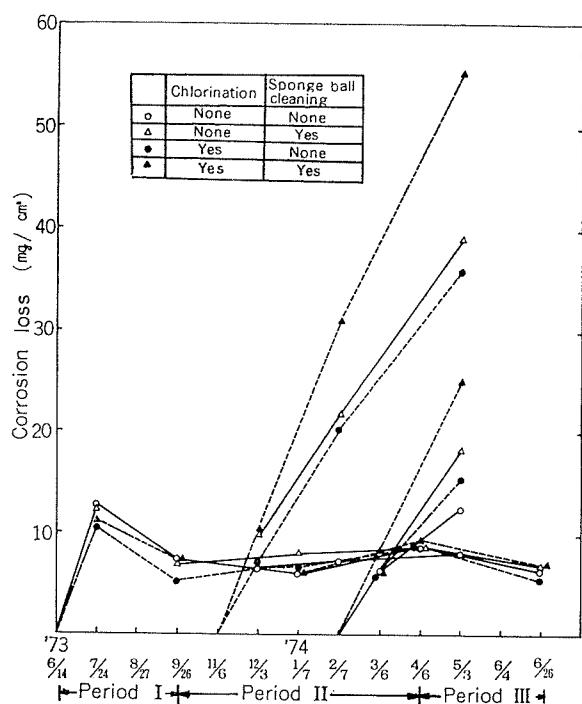


Fig. 17 Changes of corrosion loss of CNTF1. Each point means the average value of four conditions on Fe⁺⁺ injection.

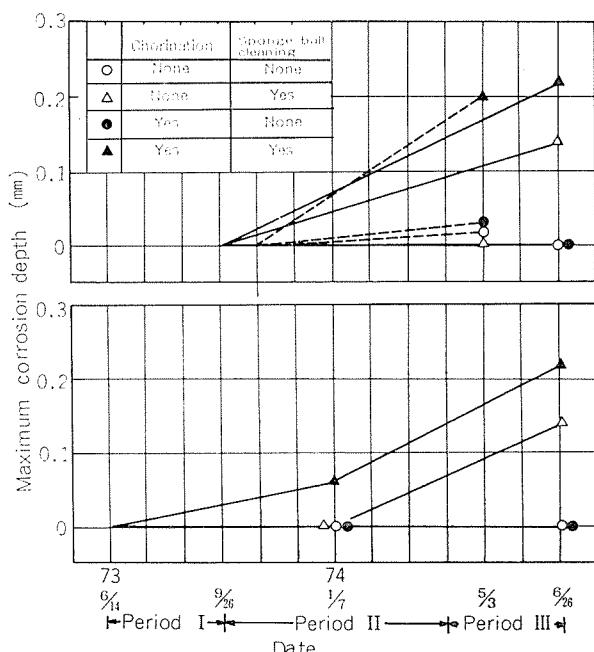


Fig. 18 Maximum corrosion depth of CNTF1 as a function of time. Each point means the average value of four conditions on Fe^{++} injection.

した場合、最初の1ヶ月のみは比較的大きな腐食量を示したが、その後は第2、3期においてもほとんど腐食量は増大しなかった。一方、第2期(11月)に通水を開始した場合、第2、3期を通じて大きな腐食量を示し続けることがあった。BsTF2と異なり、塩素処理のみでは潰食の発生がみられないのに対しスポンジボール洗浄のみでもかなり激しい潰食の発生がみられる。

Fig. 19に1ヶ月通水管の腐食速度を示す。腐食速度はSB洗浄の実施により増大する場合があったが、塩素処理の実施によってはさほど増大しなかった。両処理を併用した場合には、BsTF2と同様に腐食速度が最も大きかった。

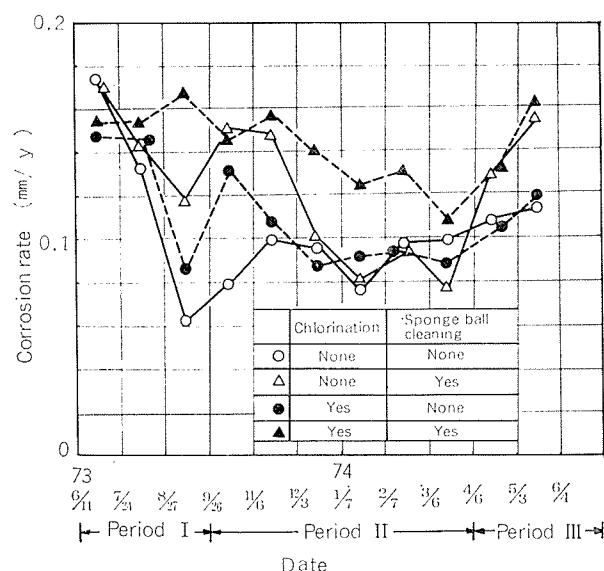


Fig. 19 Corrosion rate of CNTF1 tested for a month. Each point means the average value of four conditions on Fe^{++} injection.

Fig. 20に3、6および9ヶ月通水管の腐食量を示す。腐食量は通水時期により異なっており、第1期に通水を開始した場合にはすべての試験条件下で軽微であったのに対し、第2、3期に通水を開始した場合には試験条件によっては特にSB洗浄下で一著しく増大した。塩素処理のみによる影響がさほど大きくなかった場合が第2、3期においても見られた。

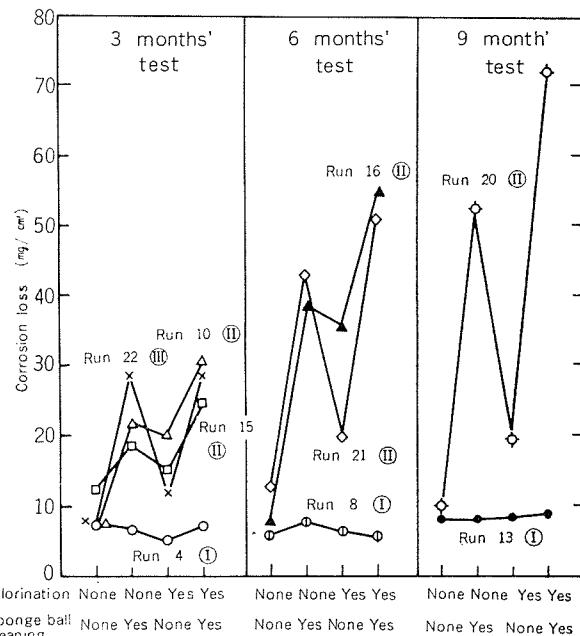


Fig. 20 Corrosion loss of CNTF1 tested for 3, 6 and 9 months. Each point means the average value of four conditions on Fe^{++} injection. Figures encircled show the periods in which tests are started.

Fig. 21に腐食量と鉄注入法の関係を示す。鉄注入により腐食量が減少する傾向も認められるが、その程度はわずかである。

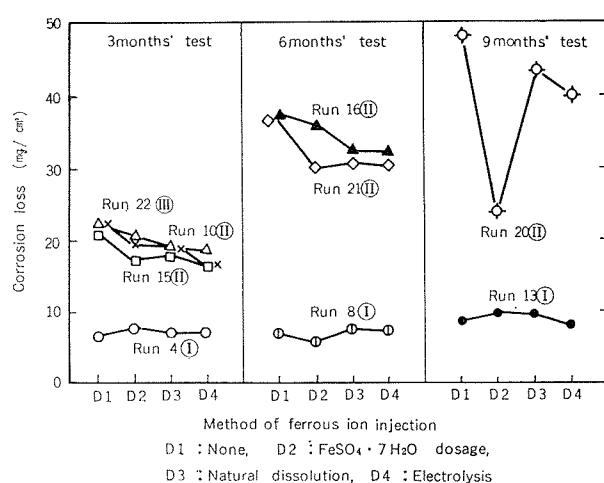


Fig. 21 Relation between corrosion loss of CNTF1 and method of ferrous ion injection. Each point means the average value of four conditions on chlorination and sponge ball cleaning. Figures encircled show the periods in which tests are started.

かであり、防食効果はほとんどないものと思われた。

4.2.5 インレット部分の腐食状況

インレット部分の腐食深さを Table 6 に示す。第1期に通水を開始したRun 4においてBsTF2およびBsTF2通水皮膜管は、塩素処理を実施した場合にのみ潰食が生じ、BsTF2ペイント管は、潰食が一点のみに生じ、CNTF1にはほとんど潰食が生じなかった。第2期に通水を開始したRun 20においては、BsTF2は塩素処理の有無にかかわらず比較的大きな腐食深さを示した。ただし潰食発生の密度および腐食深さは、塩素処理を実施した場合のほうが圧倒的に大きかった。また各材料別に潰食深さを比較すると、BsTF2が極端に大きく、CNTF1は極めて小さい。BsTF2ペイント管では管端部分に限り点状にペイントが剥離し、その部分にかなり深い孔食が発生している場合があったが、おおむね健全であった。

以上のインレットアタックに対して鉄注入はほとんど抑

Table 6 Depth of corrosion pits at the inlet portion and around the blockage of foreign bodies.

: mm

Test condition			Inlet portion		Blockage of foreign bodies		
Fe ⁺⁺	Cl ⁻	Alloy	Run 4	Run 20	Run 4 : '73 6/14(90 days)		
			'73 6/14~ (90 days)	'73 9/26~ (274 days)	Fixed type	Vibration type (shell)	Vibration type (Vinyl)
None	None	H	0	0.15	0.15	0.22	0.03
		F	0	—	0.18	0.62	0.47
		P	0.28	0	—	0.19	0.27
		N	0	0.11	0.10	0.14	0.05
	Yes	H	0.22	0.52	0.15	0.15	0.19*
		F	0.065	—	0.16	0.35	0.28
		P	0	0	0.06	0.26	0.18*
		N	0.2	0.05	0.14	0.17	— *
FeSO ₄ ·7H ₂ O dosage	None	H	0	0.46	0.32	0.64	0.16
		F	0	—	0.30	0.32	0.21
		P	0	0	0.03	0.19	— *
		N	0	0.05	0.12	0.27	0.09
	Yes	H	0.22	0.52	0.25	0.30	0.10
		F	0.06	—	0.22	0.15	0.11
		P	0	0.10	0.16	0.15	0.15
		N	0	0.05	0.08	0.23	0.05*
Natural dissolution	None	H	0	0.85	0.20	0.36	0.23*
		F	0	—	0.15	0.15	— *
		P	0	0.27	—	0.21	— *
		N	0	0.10	0.10	0.08	0.03*
	Yes	H	0.05	0.85	0.30	0.33	— *
		F	0	—	0.15	0.20	— *
		P	0	0.20	0.03	0.10	0.10
		N	0	0.05	0.08	0.18	0.08
Electrolysis	None	H	0	0.32	—	0.52	—
		F	0	—	0.15	0.46	— *
		P	0	0	0.03	0.23	— *
		N	0	0.05	0.08	0.21	0.07
	Yes	H	—	0.69	0.26	0.25	0.08*
		F	—	—	0.16	0.24	— *
		P	0	0	0.05	0.17	— *
		N	0	0.05	0.12	0.12	0.05

*1 H : BsTF2, F : BsTF2 with iron oxide pre-film,
P : BsTF2 with paint film, N : CNTF1

2 Star mark () shows that this type of foreign bodies were lost during test.

制効果を示さなかった。

4.2.6 デポジット取付部分の腐食状況

Table 6 にデポジット取付部における最大潰食深さを示す。潰食の深さは貝がら振動デポジットによるものが最も大きく、ビニール帶振動デポジット、貝がら固定デポジットの順に減少していた。試験管の各材質および各表面状態における潰食深さを比較すると、BsTF2およびBsTF2通水皮膜管が最も大きく、BsTF2ペイント管およびCNTF1は1/2~1/3の深さにとどまっている。また以上のデポジットアタックに対して、塩素処理および鉄注入はほとんど影響を及ぼしていないなかった。

4.2.7 分極抵抗値

(1) BsTF2

Fig. 22, 23 に Run 4 および20においてインレット部分において測定した分極抵抗値の経時変化を示す。Run 4 にお

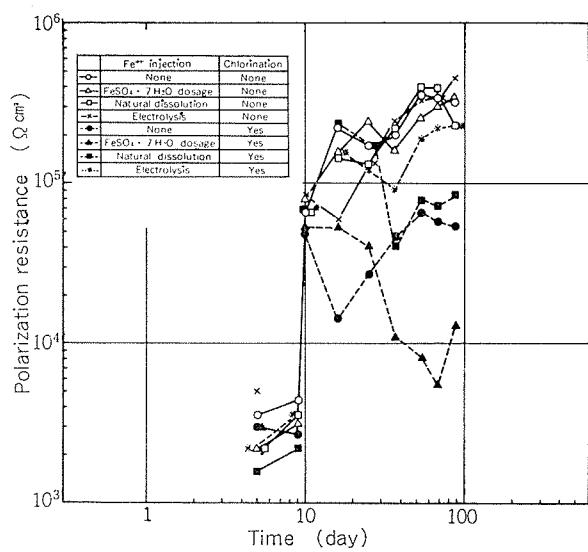


Fig. 22 Polarization resistance of BsTF2 as a function of time. (Run 4)

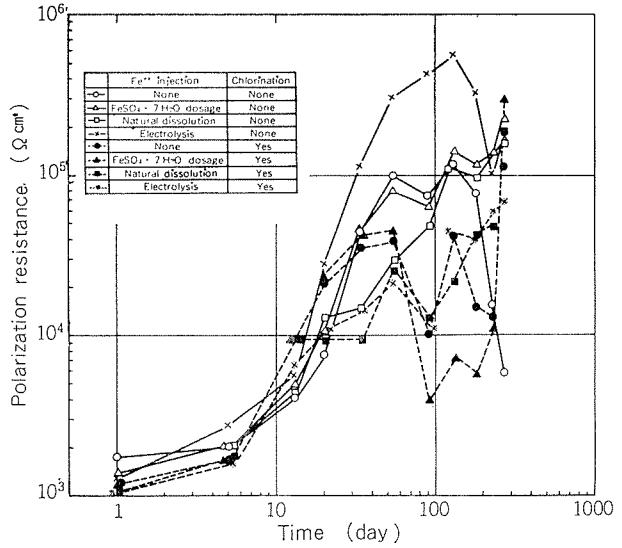


Fig. 23 Polarization resistance of BsTF2 as a function of time. (Run 20)

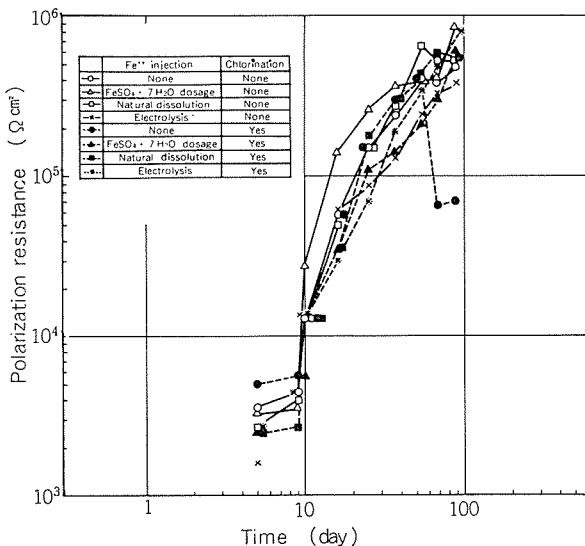


Fig. 24 Polarization resistance of CNTF1 as a function of time. (Run 4)

いて通水開始9日目に通水が停止し、その後10日間乾燥状態にあったが、この間に分極抵抗値が $10^3\Omega\text{cm}^2$ のオーダーから $10^4\Omega\text{cm}^2$ のオーダーに大幅に増加した。その後徐々に増大する傾向が見られた。塩素処理を実施した場合には、分極抵抗値が1桁近く小さくかつ30日通水以降において分極抵抗が再び低下する場合があった。Run 20においては通水時間とともに通水直後の $1\sim2\times10^3\Omega\text{cm}^2$ から徐々に増大し1ヶ月通水後には $10^4\sim10^5\Omega\text{cm}^2$ に達している。塩素処理実施下においては、1桁近く小さい値を示しかつ50日通水以降において分極抵抗値が低下する場合が多い。一方鉄注入の効果は電解法（塩素処理なし）による場合を除きみられない。このような塩素処理が分極抵抗値を低下させている点および鉄注入が分極抵抗値を増大させていない点は4.2.5に述べたインレット部における腐食の発生状況とよく対応している。

(2) CNTF1

Fig. 24, 25 に CNTF1 の結果を示す。いずれの Runにおいても BsTF2 と同様通水時間とともに分極抵抗値の増大がみられる。BsTF2 と異なる点は Run 4においては塩素処理下でも分極抵抗値の低下がみられず1ヶ月通水後には $1\sim3\times10^5\Omega\text{cm}^2$ に達していること、いずれの Runにおいても1例を除き長時間通水後においても分極抵抗値の低下がみられないことである。このようなインレット部における CNTF1 の防食皮膜の安定性は、4.2.5に述べたインレット部における腐食発生の状況とよく対応している。

4.2.8 伝熱特性

1ヶ月通水管(Run 19)の伝熱特性を Table 5 に示した。塩素処理および SB 洗浄を行なわない場合には、BsTF2ペイント管および CNTF1 の汚れ係数が大きいことが注目された。また鉄注入により汚れ係数は増大していた。一方、

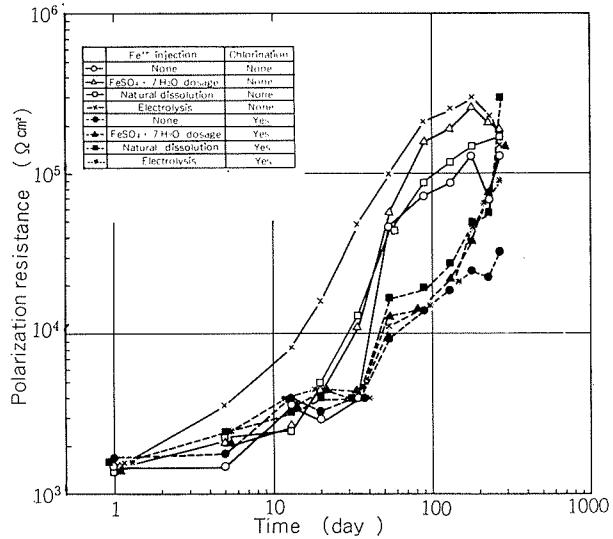


Fig. 25 Polarization resistance of CNTF1 as a function of time. (Run 20)

塩素処理あるいは SB 洗浄を実施した場合、汚れ係数は大幅に低下していた。

Fig. 26 に汚れ係数と付着物量の関係を示す。両者の間に高度の相関性が見られた。同一付着物量に対する汚れ係数を比較すると、CNTF1 が最も大きく、BsTF2 ペイント管がこれに続き、BsTF2 および BsTF2 通水皮膜管が最も小さかった。

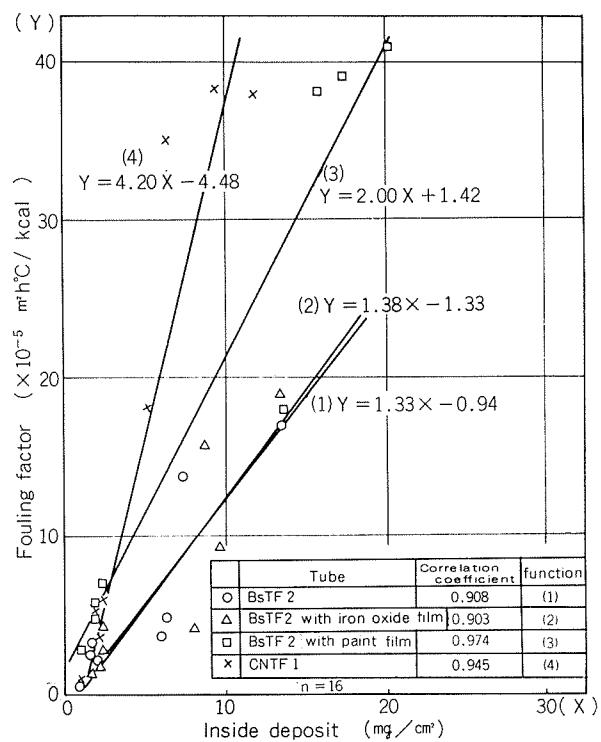


Fig. 26 Relation between fouling factor and inside deposit of copper alloy tube tested for 12 months (Run 19).

4.3 チタン管に関する試験結果

4.3.1 内面生物汚損

(1) 内面状況: SB洗浄を実施しない場合、管内にはスライムが付着し、低流速(1.0, 1.5 m/s)においてはフジツボやムラサキガイが多量に付着することがあった。特に流速1.0 m/sの場合、74年6月はじめにムラサキガイが管全長の内面を閉塞し、海水が流れなくなった。一方、SB洗浄を実施した場合には、これらの付着物が大幅に少なくなっており、薄いスライム状の付着物が見られるのみであった。

(2) 付着物量: Fig. 27に付着物量の経時変化を示す。SB洗浄を行わない場合、付着物量は漸増し、また低流速ほど付着物量が大きい傾向にあった。なお流速1.5および2.0 m/sの場合、12ヶ月目に付着物量が大幅に小さくなつたが、その原因は明らかでない。一方、SB洗浄を実施した場合、付着物量はほとんど増大せず、2 mg/cm²以下であった。

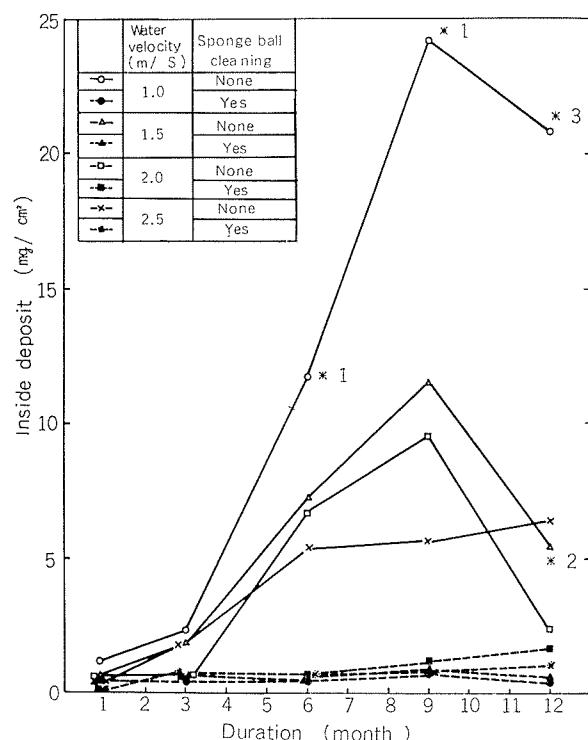


Fig. 27 Changes of inside deposit of titanium tube ('73 6/14~'74 6/26).

*¹ Some barnacles attach to tube inside.
 *² Some mussel attach to tube inside.
 *³ Many mussels plug tube bore.

(3) 伝熱特性: Table 7に12ヶ月通水後の汚れ係数を示す。SB洗浄を実施しない場合、汚れ係数は4.7~7.1×10⁻⁵m²h°C/kcalであった。一方、SB洗浄を実施した場合には、汚れ係数が1.2~3.9×10⁻⁵m²h°C/kcalまで低減した。

Fig. 28に汚れ係数と付着物量の関係を示す。両者の間に高度の相関性が認められた。

Table 7 Inside deposit and heat transfer coefficient of titanium tube tested for 12 months (Run 19).

Test condition	Inside deposit (mg/cm ²)	Fouling factor ×10 ⁻⁵ (m ² h°C/kcal)	Overall heat transfer coefficient (kcal/m ² h°C)	Degree of drop to new tube (%)
Velo-city (m/s)	Sponge ball cleaning			
	None	136.58 (20.82)*	—	—
1.0	Yes	0.46	1.16	2,768
	None	7.90 (5.42)*	5.20	2,489
1.5	Yes	0.61	1.81	2,719
	None	2.40	4.67	2,523
2.0	Yes	1.65	3.92	2,631
	None	6.37	7.11	2,376
2.5	Yes	1.08	3.54	2,597
	None	—	—	16.92
	Yes	—	—	9.19

* Values in parentheses are determined after removing the barnacles or mussels inside tubes.

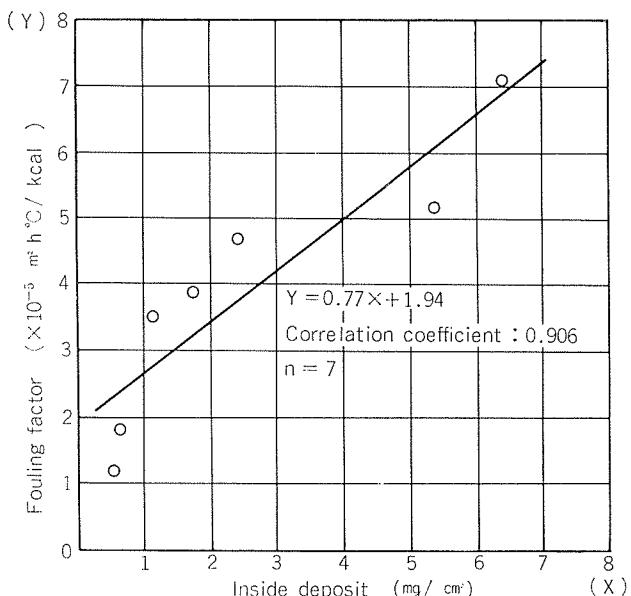


Fig. 28 Relation between fouling factor and inside deposit of titanium tube tested for 12 months (Run 19).

4.3.2 腐食状況

SB通過部、水室取付部およびデポジット取付部等あらゆる部分において完全に耐食的であった。

4.3.3 管板のガルバニックアタック

(1) 腐食電位

Fig. 29に2m/s流动海水中におけるチタン管と銅合金管板単独の腐食電位および両者を接触させた場合の電位の経時変化を示す。チタン管単独の電位は、通水当初0~-0.1Vであるが、通水日数の経過に伴いnobleな方向に移行

し、最終的には +0.4 V 程度になった。一方、管板の電位は、ネーバル黄銅の場合 -0.2~ -0.4 V, Alloy D の場合 -0.2~ -0.3 V, Alloy E の場合 0~ -0.3 V であり、チタン管との電位差は 0.3~0.7 V であった。また管と管板を接觸させた場合の電位は -0.3~ +0.2 V であり、管板の電位はチタン管との接觸により 0.1~0.5 V noble な方向に引き上げられて（陽分極して）いた。

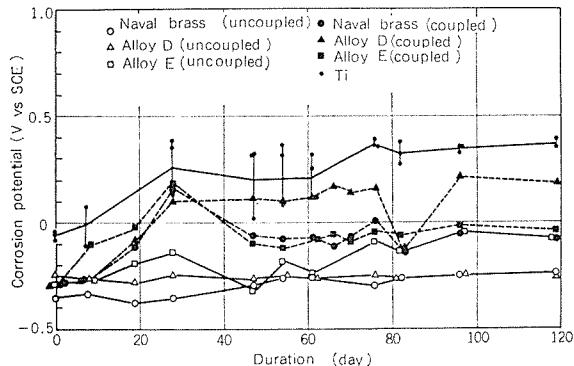


Fig. 29 Corrosion potential of titanium tube and copper alloys tube plate.

(2) ガルバニック電流とガルバニックアタックの状況
Fig. 30 にガルバニック電流の経時変化を示す。ガルバニック電流はネーバル黄銅の場合に最も大きく、Alloy D, E の場合はその1/5~1/3程度であった。Table 8 にガルバニック電流の各測定値を単純に加算平均しそれより求めた管板の腐食率 (Run 27) と、管板に生じた最大の腐食深さから求めた腐食率 (Run 24, 27) を示した。併せて -0.5 V (SCE) で陰極防食した場合 (Run 24) およびガルバニックカップルしなかった場合 (Run 27) の銅合金管板の腐食率も示した。ガルバニックアタックの速度は Run により異なっているが、傾向としてネーバル黄銅が最も大きく、Alloy D がこれに続き、Alloy E が最も小さかった。腐食の形態は、ネーバル黄銅の場合ほぼ完全な脱亜鉛腐食であり、Alloy D, E の場合極くわずかな脱アルミニウム層を伴

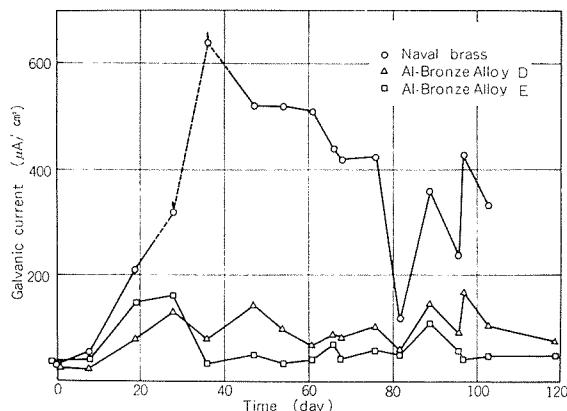


Fig. 30 Galvanic current between titanium tube and copper alloys tube plate (Run 27). Exposed area of tube plate is 3.1 cm².

った全面腐食であった。ガルバニックカップルさせなかつた場合および陰極防食した場合の管板には明瞭な腐食は生じなかつた。

Table 8 Corrosion depth of copper alloy tube plates coupled with titanium tube in flowing sea water of 2 m/s.

Galvanic current and corrosion rate Run 27(120 days)	Corrosion rate measured by depth gage (mm/y)			Uncoupled Run 27		
	Coupled with titanium tube		Run 27 (120 days)			
	Average galvanic current (μA/cm²)	Calculated corrosion rate (mm/y)				
Naval brass	360	4.5(11.0*)	10.7	9.0	0.6	0.5
Alloy D	94	1.2	3.7	9.0	0.6	0.5
Alloy E	62	0.78	0.7	5.0	0.6	0.6

* Assuming that corrosion progresses only by dezincification

4.3.4 陰極防食による水素吸収

Fig. 31 に管端部の水素量と設定電位の関係を示す。水素吸収は設定電位 -0.50, -0.75 V では顕著でなかったが、-1.00 V では顕著であった。

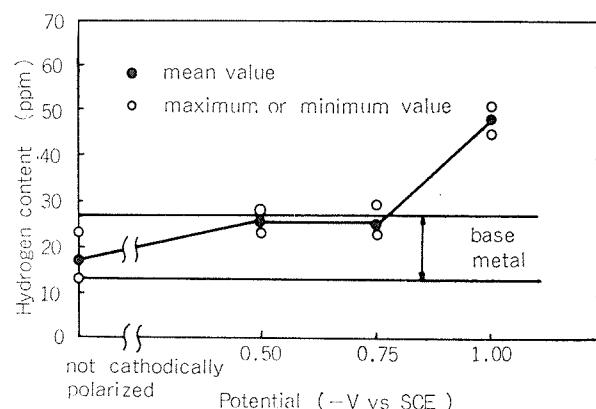


Fig. 31 Hydrogen content of titanium tube as a function of cathodic potential. (Run 24)

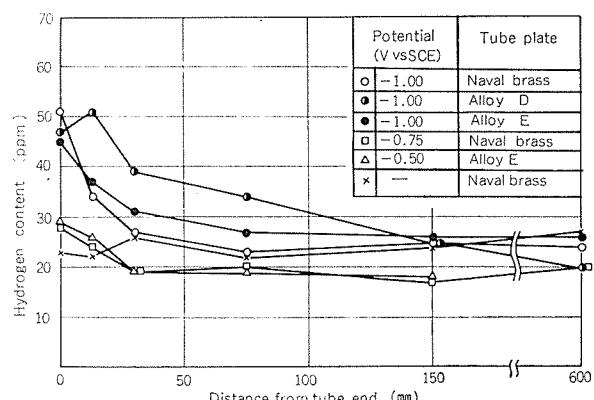


Fig. 32 Distribution of hydrogen content in titanium tube cathodically polarized (Run 24).

Fig. 32 に水素量の管軸方向の分布状況を示す。管端より 150 mm 以上奥の部分では、水素はほとんど吸収されていないものと思われた。また水素吸収を生じた場合には、水素化物が針状に析出しておらず、その深さは最大 0.10 mm であった。

5. 考察

5.1 銅合金管—主としてアルミ黄銅管—の耐食性に及ぼす各種因子の影響

5.1.1 塩素処理

佐藤らは清浄海水下で生じた復水器管 (BsTF2) の腐食事例について考証し、異常腐食発生は、海水中のマンガンイオン富化および塩素処理と密接な関係があると述べている²⁾。野世渓らは簡単な実験を行ない、塩素注入下でマンガンイオン (0.2~0.3 ppm) を注入すれば、BsTF2 の内面に黒色のマンガン富化皮膜が付着し、腐食が発生することを確認している^{13), 16)}。

今回の試験では第 1 期より通水した管 (Run 1, 4, 8, 13, 19) のうち塩素処理を実施した場合に限り、内面に黒褐色スケールが形成され、その中に 2~10% のマンガンが含有されていた。そしてこれらの BsTF2 は SB 洗浄を行なった場合に限って腐食発生を見た。また塩素無処理下で形成されたスケール中にもマンガンがかなり多量に含有された場合もあったが (Run 23: 2.3%, Run 9: 5.0%, Run 12: 3.6%), この場合には腐食の発生をみていなかった。この試験結果は佐藤らの考証と一致するようである。すなわち塩素処理実施下でマンガン富化スケールが形成され、それがボールの通過により剥離した場合に腐食が発生したとみなされる。

しかし一方で主として第 2 期に通水した Run (16, 20)においては、マンガン富化スケールの形成がなくても塩素処理を実施している場合には顕著な腐食が生じていることから、腐食発生に対して塩素処理下で形成されたマンガン富化スケールは加速要因ではあるが必須要因ではないと考えられる。

今回の試験を通じ BsTF2 の中央部に顕著な腐食を生じた試験条件に共通する要因は“塩素処理の実施”であり、スポンジボール洗浄を併用した場合著しく加速された。また分極の進行も塩素処理により抑制されている。以上のことをから塩素処理は BsTF2 の防食皮膜形成に対し極めて重要な（有害な）因子であると結論できる。このような塩素処理の BsTF2 の耐食性に対する有害性は 1 ppm の塩素注入（残留量ではない）下の試験において認められ、すでに報告した¹⁷⁾。

残留塩素の腐食に及ぼす作用を十分に立証することは、現時点ではできないが、次のようなことが推察される。

- ① 残留塩素自体が銅合金管（新金属面）を直接的に侵食する。（一次的効果）

- ② 残留塩素が管内面における防食皮膜の育成を抑制し、その結果、腐食を増大せしめる。（二次的効果）
- ③ 残留塩素が管内面に形成される皮膜組成（例えばマンガン富化皮膜の形成）やその特性（電位や金属地肌との密着性）を著しく変化させ、その結果、腐食の発生を生じやすくする。（二次的効果）

以上のうち①については未だ明らかにされていない。②については今回の試験において、塩素注入により激しい腐食が生じた時期（第 2, 3 期）に管内面に付着物がほとんどなかったことからも妥当とみなされる。またこの時期はスライムの発生が少なかった時期でもあることから、スライムが防食皮膜の形成にかなり重要な影響を及ぼしているとみなすことができる。したがって塩素処理がスライムの発生を抑制し、その結果、皮膜の形成が抑制されるとの推察が成り立つ。

③についてはこれを立証する有力な手掛りは得られなかったが、塩素注入により付着物の組成が幾分変化する（例えばマンガン富化あるいは鉄の絶対量の低下など）ことが確認されており、今後更に検討する必要があるものと思われる。

5.1.2 スポンジボール洗浄

SB 洗浄の主目的は伝熱性能低下を防止することであるが、過度になれば副作用として伝熱管の腐食を増大させることができるとよく知られている⁴⁾。

今回の試験においてはこの点を考慮し、10個/1回/週という低頻度の使用にとどめた結果、この程度の使用で十分な汚れ除去作用を有し、塩素処理に代替しうるとみなされた。またこの程度の洗浄は 1 ケ年にわたる通水試験において BsTF2 に顕著な腐食を生ぜしめないと確認した。BsTF2 の耐食性が管表面に形成される皮膜（付着物）の陰分極特性に依存することを考えた場合皮膜剥離作用を有するスポンジボール洗浄を伝熱性能面から許容しうる最小限にとどめておくことが望ましい。そこで 12 ケ月通水終了管を用いて、ボールの通過による汚れ係数、付着物量および分極抵抗値の変化を測定し、Fig. 33, 34 の結果を得た。BsTF2, CNTF1 いずれの場合もボール 2~4 回の通過によって汚れ係数は大幅に低下している。一方、分極抵抗値はボール 2~4 個の通過によってはそれほど小さくなっていない。この結果から伝熱性能および耐食性の両面を考慮して、SB 洗浄は 2~4 個/1 回/週あるいは更に低頻度でも十分であろうと考えられる。

5.1.3 インレットの乱流

銅合金管はインレットにおいて顕著な腐食（9 ケ月で腐食深さ 0.85 mm に達することがあった）を生じた。特に塩素注入下では腐食の発生密度が大きかった。このような腐食に対して鉄注入 (0.01 ppm) は抑制効果を持っていなかった。

インレットアタックを防止するためには陰極防食が有効であり広く実施されている。防食装置の設計に際しては防

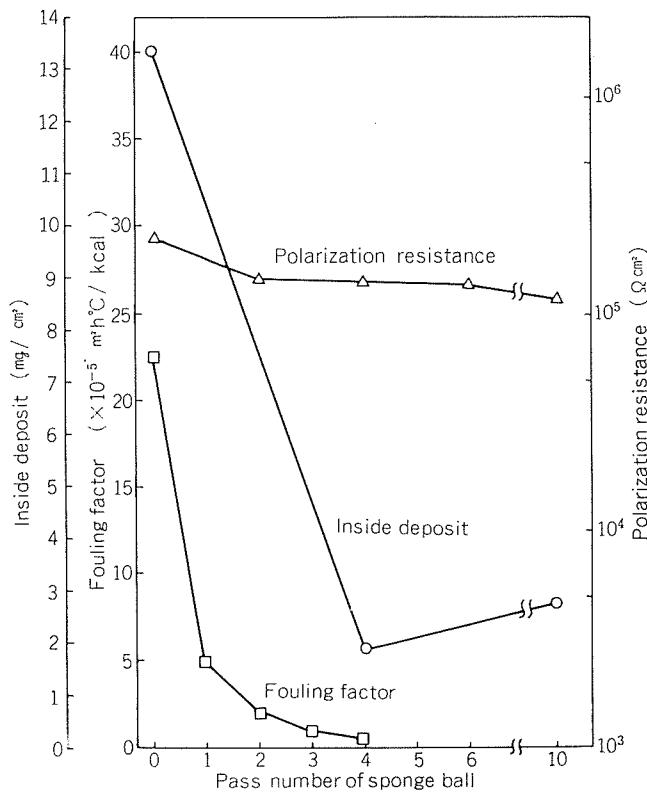


Fig. 33 Effect of sponge ball passing on fouling factor, inside deposit and polarization resistance of BsTF2. Sample tube has been tested in Run 19 for 12 months with Fe^{++} injection by electrolysis and without chlorination and sponge ball cleaning.

食電流密度が管内面に形成される皮膜(付着物)の分極抵抗値に応じて著しく変化すること、鉄注入が実施されない場合にはインレット部分には分極抵抗の大きい皮膜が生成され難いことを考慮し防食電流を設置する必要がある。例えば、仮りに無処理海水使用下において細管内面の分極抵抗値が $2,000 \Omega \text{cm}^2$ 程度にすぎないと仮定すると、管端から 10cm 程度を防食するだけにでも細管 1 本当り 20mA の防食電流を要し¹⁵⁾、現在の標準的な設計値である $5 \sim 10 \text{mA}/\text{本}$ を大幅に上回る。従ってこのような場合には大きな分極抵抗値を有する塗料を細管管端部分に塗布するといった補助手段を併用する必要がある⁽⁸⁾。

5.1.4 デポジット

デポジットの存在は著しい腐食(3ヶ月で腐食深さ 0.64mm に達することがあった)を発生させ、その影響は塩素処理および鉄注入などの水質上の変化を隠蔽してしまうほど強大であった。銅合金管において異物の詰まりは何にもまして重大な損傷をもたらすものとみなされる。デポジットの存在による腐食は鉄イオンの高濃度注入($1 \text{ppm} \times 1 \text{h}/\text{d}$)によっても防止しえないものであり⁽²¹⁾、従って無処理海水使用下に特有のものでない。しかし塩素無処理下においては導水管系統や水室内に繁殖した貝類が死滅し細管内へ流入することや細管内での貝類の生息が十分予想され

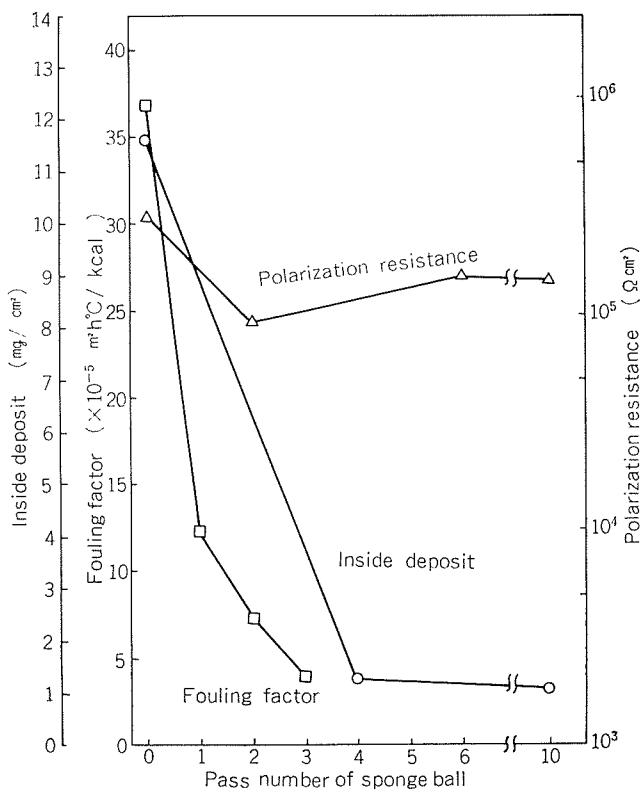


Fig. 34 Effect of sponge ball passing on fouling factor, inside deposit and polarization resistance of CNTF1. Sample tube has been tested in Run 19 for 12 months with Fe^{++} injection by electrolysis and without chlorination and sponge ball cleaning.

るので、それだけデポジットによる腐食発生の危険性が増大するものと考えられる。従って実機プラントにおいては、異物の流入を防止するためにマッセルフィルタなどの特殊フィルタを設置すること²²⁾や有効な防汚塗料の選定が必要である。

5.1.5 鉄注入

BsTF2 に対し鉄注入による防食効果は必ずしも十分なものでなかった。すなわち中央部の腐食量および腐食深さにおいては、効果の認められる場合があったが、その効果は必ずしも十分でなく、またインレットおよびデポジット取付部の腐食深さにおいては、ほとんどその効果が認められなかった。このように BsTF2 に対する鉄注入の防食効果が必ずしも顕著でなかったのは、腐食促進因子(塩素処理、SB洗浄、インレットにおける乱流およびデポジット)の水準に強弱の差がありすぎること、一方、防食因子としての鉄濃度水準を 0.01ppm と低くしたことに起因するものと思われる。鉄濃度を高く(例えば 0.03ppm 以上)すれば、その効果は更に顕著になったものと思われる。

5.1.6 通水時期

清浄海水中での腐食に対する通水時期による影響について、従来必ずしも定量的には取扱われていないようで、わずかに夏季に海水が汚染しやすい場合には腐食量が増大す

との報告¹⁸⁾がなされている程度である。

今回の試験においてはBsTF2およびCNTF1の腐食量は、73年10月～74年3月(第2期)に最も大きく、その傾向は塩素処理あるいはSB洗浄を実施した場合に顕著であった。1年間を通じ使用した海水の水質には温度を別にすれば重大な差はないと思われ、水質の変動にその根拠を求めるることは難しいようである。通水した試験管を観察すると、秋季から冬季にかけて(第2期)スライムおよび鉄などの付着物が比較的少ない。スライム付着に関し、モデルコンデンサの処理水槽内に塩ビ板をつるし、これに付着したスライム量を測定した結果(Fig. 35)にも同様の傾向がみられる¹⁹⁾。

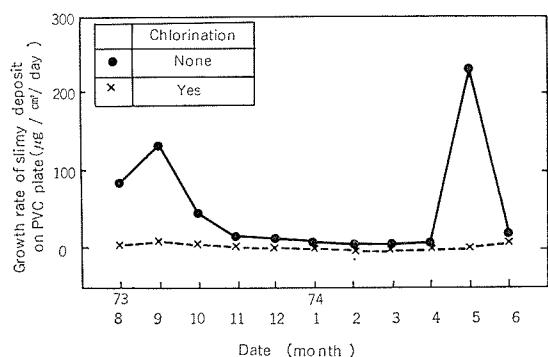


Fig. 35 Seasonal change of growth rate of slimy deposit on PVC plate¹⁹⁾.

以上の結果からスライムの付着が、銅合金管の耐食性を向上させると結論するには速断に過ぎるかも知れないが、スライムが付着している場合には、腐食量が小さくなっているのは事実であり、このことからスライムが付着するような状態は銅合金管の耐食性にとって好ましい状態であると考えられる。

これまでスライムの付着と復水器管の耐食性との関係について言及されたものはほとんどない。わずかに Rogers は付着したスライムが死滅し分解すると、銅合金に腐食を発生させると述べているが、その根拠となる具体的なデータは示されていない²⁰⁾。現時点では、今回の試験において見られたようなスライムの防食作用として次のようことが考えられる。

- ① スライム自体が銅合金の保護皮膜となり、その結果、腐食の発生が抑制される。
- ② スライムが金属化合物(例えば水酸化鉄)を沈着させる媒体となり、保護皮膜の形成を助けるために腐食の発生が抑制される。
- ③ あるいは逆に何らかの保護皮膜が形成された場合には、その上にスライムが付着しやすく、結果としてみると、銅合金管の耐食性が良好な場合には、スライムが多く付着していることになる。

5.1.7 通水開始時期

腐食の発生傾向は通水開始時期の違いによる影響を受け

ており、73年6月に通水を開始した場合には、腐食が発生しにくいという傾向が認められた。73年6月に通水を開始した管においては、初期における通水停止(後述)あるいは第1期中の通水等により第2期に入ったときには、すでに保護皮膜が形成されており、この皮膜が以後の腐食の進行を抑制したものと考えられる。即ち本試験でみられた通水開始時期による耐食性の違いは初期皮膜育成状態のちがいに起因するものと考えられる。

実機復水器においても、定期的に挿入した新しい管に激しい腐食が見られるという事例が経験されている¹¹⁾が、これは上記のような通水開始時期による差異、すなわち初期皮膜の有無による差異であると推測される。なお初期皮膜の防食効果は別のモデルコンデンサテストにおいて顕著にみられた¹⁷⁾。

5.1.8 通水停止

73年6月に通水開始後9日目に装置上のトラブルが発生し、その後10日間通水を停止した。この間に試験管(BsTF2, CNTF1)の分極は大幅に進行し、またこれらの管はそれ以後1年間を通じて腐食が発生しにくかった。このことから通水停止、特に初期における通水停止が銅合金管の耐食性に著しく良い影響をもたらすものと思われる。

この点を確認するために、BsTF2およびCNTF1について通水および停止を組み合わせてその途中で分極を測定した。その結果を Fig. 36, 37 に示した。BsTF2, CNTF1ともに通水停止(乾燥)により分極が著しく進行している。

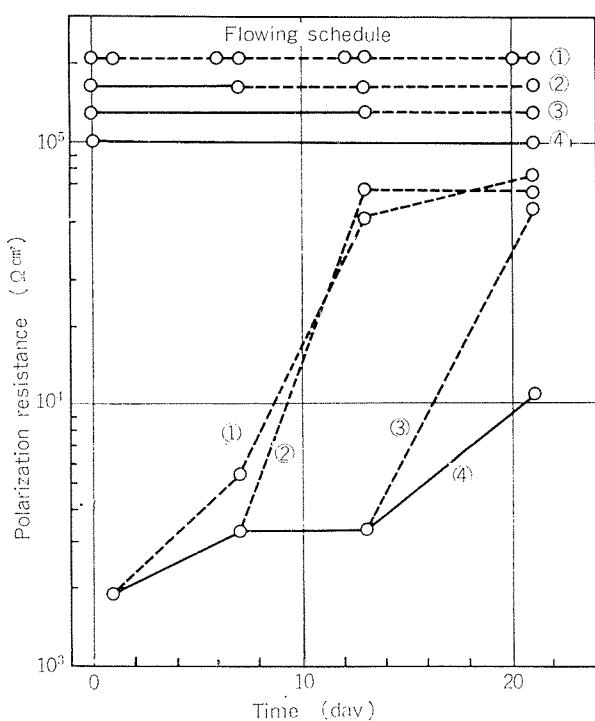


Fig. 36 Effect of intermittent shutdown of flowing on polarization resistance of BsTF2. Solid lines mean sea water flowing and dashed lines mean shutdown of flowing, namely drying.

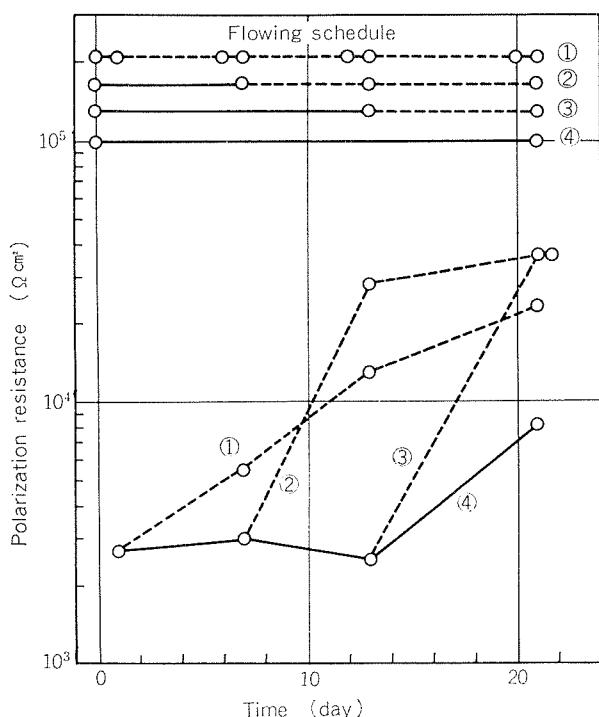


Fig. 37 Effect of intermittent shutdown of flowing on polarization resistance of CNTF1. Solid lines mean sea water flowing and dashed lines mean shutdown of flowing, namely drying.

また1日通水—5～7日停止を繰り返す方法、7日通水後14日停止する方法および13日通水後8日停止する方法のいずれによてもほぼ同程度の効果が得られた。更に通水停止の効果はCNTF1よりBsTF2のほうが大きかった。

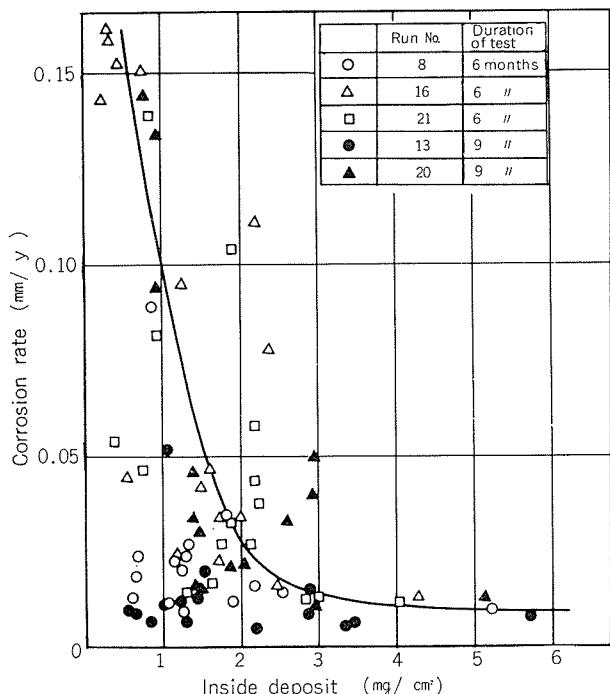


Fig. 38 Relation between corrosion rate and inside deposit of BsTF2.

以上のように通水停止は銅合金管の耐食性に著しく良い影響を与えており、新設プラントや新管挿入を行なった定期修後の試運転期間には、できるだけ早期に通水した後、一たん海水をブローさせるのが良いと思われる。

5.1.9 付着物量と腐食速度の関係

銅合金管の耐食性が管表面に付着する皮膜の防食特性(陰分極特性)に依ることはよく知られているが、本試験結果をみると単に付着物量が増加するだけで耐食性が向上するように考えられる。Fig. 38, 39にBsTF2およびCNTF1について腐食速度と付着物量の関係を示す。いずれの合金についても第2, 3期に通水を開始した場合(Run 16, 20, 21)には腐食速度が付着物量に依存し、一方、第1期に通水を開始した場合(Run 8, 13)には依存しないという関係が見られる。すなわち前者においては付着物量が $3\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上の場合、腐食速度は $0.01\sim0.02\text{mm}/\text{y}$ と小さいが、付着物量 $2\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下の場合には $0.10\sim0.15\text{mm}/\text{y}$ という大きい腐食速度を示す。後者においては付着物量にかかわらず腐食速度が $0.01\sim0.02\text{mm}/\text{y}$ と小さい。これについては5.1.8に述べた通水停止による皮膜の防食性能の向上が関与しているためとみなされる。

5.2 硫酸鉄注入に代わるアルミ黄銅の保護皮膜生成法

5.2.1 薬品注入によらない鉄注入法

(1) 自然溶出法

自然溶出法によても、やはりBsTF2の内面に鉄の多い茶褐色皮膜を付着せしめることができあり、また各条件における付着状況も硫酸鉄法によるものとほぼ同様であった。ただしこの方法においては、鉄片に付着する酸化鉄スケールを除去するための何らかの方法、あるいは酸化スケールが形成されにくくいような鉄片形状に対する工夫が必

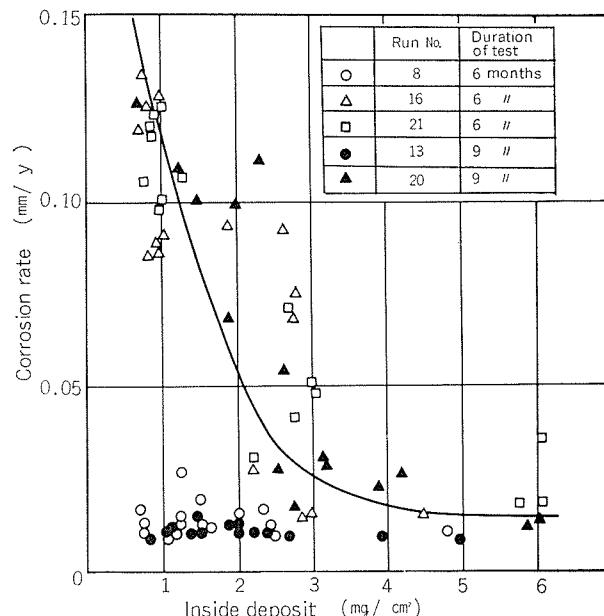


Fig. 39 Relation between corrosion rate and inside deposit of CNTF1.

要である。また実機復水器管の防食に必要な鉄片の面積を、冷却水量および鉄濃度の関係において計算すると、0.01 ppm 連続注入の場合で数百～数千 m²(例えば冷却水量 4万 t/h, 鉄の腐食速度 0.5 mm/y とすると約 900m²) となる。したがって本方式を通常運転時の注入法として採用するにはスペースの点で問題があるので、初期皮膜育成を目的として、次のような方法により使用する場合に実用性を持つてくる。鉄粉を顔料として塗料中に存在せしめ、これを導水管や水室壁面に塗布しそこから鉄イオンを溶出せしめる場合や細管に対する犠牲陽極として用いる場合が考えられる。

(2) 電解法

電解法によても、BsTF2 の内面に鉄の多い茶褐色皮膜を付着せしめることが可能であり、またその付着状況は硫酸鉄法によるものとほぼ同様であった。更にこの方法によれば分極の進行が他の方法によるよりも早いという場合もあった。ただしこれは硫酸鉄法においては、鉄イオン調合地点から試験管までの距離が 10m と長いため、注入濃度が幾分希薄になっている懸念があること、また自然溶出法においては、鉄片表面での酸化鉄スケール形成のため、鉄の初期溶出速度が必ずしも持続されないという懸念があることなど、この試験における装置上の問題点に起因するものと思われる。しかし逆にいえば、鉄注入法としては電解法が簡便かつ確実であることを示すものである。

5.2.2 予備皮膜

(1) 通水皮膜

通水皮膜管の腐食量は 73 年 6 月からの 9 ヶ月間、すなわち Run 1, 4, 8 および 13 においては通水皮膜なし管より小さいが、12 ヶ月目 (Run 19) においては両者がほぼ同程度になっていた。ただし腐食発生状況および腐食深さについては、全試験期間を通じ両者にほとんど差が見られなかつた。一方、インレット (Run 4) においては腐食の発生が見られるものの、その深さは通水皮膜なし管より小さかつた。またデポジット取付部においては、鉄注入の有無にかかわらず激しい腐食が生じており、その深さは通水皮膜なし管と同程度であった。

以上のように通水皮膜は、腐食量の減少あるいはインレットアタックの抑制という点で、ある程度有効であると考えられたが、デポジットの存在などのような皮膜剝離作用の大きい条件下では、その効果は十分でないものと思われた。なお通水皮膜管についても腐食が激しく生じた第 2 期以降に通水を開始して通水皮膜なし管の場合と比較すれば、通水皮膜の効果が明瞭になったものと思われる。

(2) ペイント

BsTF2 ペイント管の中央部は、塩素処理、SB 洗浄および鉄注入などの試験条件に関係なく、多少の剝離が見られたのみで、12 ヶ月目まで何ら腐食を生じていなかった。特に塩素処理と SB 洗浄を併用した場合にも腐食が発生しておらず、この点が本材料の優れた一面である。またインレ

ットあるいはデポジット取付部においては、ペイントの剝離および潰食の発生が見られたが、腐食深さは BsTF2 よりも BsTF2 通水皮膜管より小さかった。このようにペイントは通水皮膜より更に強い防食効果を有するが、乱流作用の強い条件下 (インレット、デポジット部) では剝離する場合もあるので、その耐久性について今後更に検討する必要がある。

一方、伝熱性については使用前の状態で既に約 6 % の熱貫流率低下を示すうえ、その後の通水により付着物量および汚れ係数が著しく増大した。しかし本管についてはスポンジボール洗浄等により腐食を生ぜしめることなく汚れを低減せしめることができるので、この点を考慮すれば、今後の伝熱管材料として十分使用に耐えるものと思われる。

5.3 アルミ黄銅に代わる耐食材料

5.3.1 10% キュプロニッケル

CNTF1 の耐食性に関する試験としては、これまで塩素処理の影響¹⁷⁾およびデポジットの影響²¹⁾に関するものがあり、その他に実機装入試験もなされてきた。これらの結果を総合して、この材料は清浄海水中において BsTF2 と同等あるいはそれ以上に耐食的であると評価してきた。

今回の試験においても、BsTF2 が激しく腐食されたインレット部およびデポジット取付部分で BsTF2 より格段にすぐれた耐食性を示した。両合金の耐食特性に及ぼす要因の違いをみると、BsTF2 は塩素処理による著しい耐食性の低下がみられること、鉄注入 (0.01 ppm) の効果がわずかではあるがみられることに対し、CNTF1 は塩素処理による耐食性の低下がみられないこと、SB 洗浄による耐食性の低下がみられること (SB 洗浄による腐食深さはデポジット取付部での腐食深さに比べれば小さいが、インレット部でのそれに比べると大きい)、鉄注入の影響がみられないこと等があげられる。管表面に付着したスケール量や組成に大きな差異のないことも考え併せると、このような両合金の耐食性のちがいは合金本来の特性によるものみなされる。即ち BsTF2 の耐食性は金属の酸化皮膜 (Cu₂O) よりもその上部に形成される付着物層 (例えば FeOOH) の分極抵抗による^{23), 24)}のに対し、CNTF1 の耐食性は Fe, Ni 等の合金元素によって強化された金属の酸化皮膜によるところが極めて大きい^{25), 26)}。付着物の特性を支配するのが塩素処理、液中の微量金属イオン (マンガン、鉄、イオウ等) 等であるのに對し、酸化皮膜の特性を支配するのが合金元素量 (特に Fe, Ni) や合金中での金属の存在状態 (析出状態、固溶状態等) であり、固溶した Fe はキュプロニッケルの耐食性を向上させるとみなされている^{27), 28)}。今回試験に供した CNTF1 は JIS 規格品ではあるものの上述の観点からの特別の配慮はなされておらず、本試験結果が直ちに 10% キュプロニッケルの耐食性の限界を示すものではないと考えられる。

5.3.2 チタン

チタン管はこの試験で採用したあらゆる条件下ではほぼ完全に耐食的であったが、内面におけるスライムの付着性が銅合金より2～3倍大きい場合のあることが明らかになつた。

最近公表された Ritter らの結果²⁹⁾においてもチタン管の fouling rate は10%キュプロニッケル管の2.4倍であり、本試験結果とよい一致を示している。1.5 m/s 以下の低流速では管内にフジツボあるいはムラサキイガイの棲息がみられ海水が通過しないという事態も生じた。管内流速の上昇は付着物量を低減させる傾向がみられるが、今回の試験条件中の上限である 2.5 m/s という高流速でも 1 ケ年通水後には付着物量 6.4 mg/cm^2 、管内面汚れ係数 $7.1 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ h}^\circ\text{C}/\text{kcal}$ (対新管低下率 17%) という設計基準を満足しない状態を示した。従って塩素無処理条件下では SB 洗浄が必要となる。この試験では、SB 洗浄は付着物量低減に有効であったが、伝熱性能の回復という点に関しては必ずしもその効果が顕著でない場合 (流速 2.0, 2.5 m/s) があり、SB 洗浄下でも $4 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{h}^\circ\text{C}/\text{kcal}$ 程度の汚れ係数 (対新管低下率約10%) を示すことがあった。しかしチタン管の場合は耐食性が良好であるので、SB 洗浄頻度を更に高くすることが可能であると思われる。汚れを十分に低減するのに要する洗浄頻度については、今後検討することが必要である。

チタン管をネーバル黄銅管板と同時に使用した場合、管板に激しいガルバニックアタックの生ずることが明らかとなつた。管板をアルミニウム青銅 (Alloy D, E) にした場合にはガルバニックアタックを1/5～1/6まで低減できるが完全に避けることはできなかつた。このようなガルバニッケルアタックは、管板の陰極防食によりほぼ完全に防止することが可能であり、そのための防食電位は-0.5V (SCE) で十分であることが明らかになつた。

チタン管は陰極防食下では、防食電位が less noble になるにつれて水素吸収量が増加することが明らかとなつた。この試験では設定電位にバラツキがあるため、水素吸収の臨界点を正確に定めることは困難であるが、-0.75V (SCE) 前後であると思われた。臨界電位を正確に定めるためには、ポテンショスタティックな試験により更に検討することが必要である。以上の点から、チタン管製復水器において陰極防食を実施する場合には、電位制御方式の装置を取り付ける必要がある。

6. まとめ

無処理海水 (塩素処理、鉄注入いずれもなし) 使用時のアルミ黄銅管の腐食と伝熱性を解明し対策を樹立する目的で、関西電力㈱多奈川発電所にモデルコンデンサーを設置し、当所の清浄海水を用いて 1 ケ年にわたる実験を行なつた。得られた成果は次のようである。

(1) アルミ黄銅管は無処理海水中では十分耐食的であり、その清浄度は低頻度スポンジボール洗浄 (10個/1回/週) によって復水器設計基準内に維持できた。しかしインレット部およびデポジット取付部には激しい潰食が発生し、これに対し 0.01 ppm の鉄注入は必ずしも十分な防食効果を發揮しなかつた。

(2) 塩素処理はアルミ黄銅管に対し腐食促進作用を有しており、スポンジボール洗浄を併用した場合腐食の発生は著しく増大された。

通水開始時期、通水時期および通水停止といった通水条件もアルミ黄銅管の耐食性に影響した。

(3) 通水皮膜管は皮膜なし管に比べすぐれた耐食性を示したもの、その特性を 1 ケ年にわたって維持することはできなかつた。

ペイント管はすぐれた耐食性を示したが、インレット部あるいはデポジット取付部ではペイントの剥離部が散見され、完璧な耐食性を示すには至らなかつた。また管内への生物汚損が非ペイント管より著しく大きかつた。

(4) 10%キュプロニッケルはアルミ黄銅が激しく腐食されたインレットあるいはデポジット取付部においてもアルミ黄銅より数倍すぐれた耐食性を示した。しかし低頻度のスポンジボール洗浄 (10個/1回/週) でも潰食を生じており、本合金の耐食性について金属酸化皮膜の特性を考慮した検討が必要であるとみなされた。

(5) チタンはあらゆる条件下で完全な耐食性を示した。生物汚損は同一流速下の銅合金管に比べ 2～3 倍大きく、流速を 2.5 m/s まで増大させた場合でも清浄度を復水器設計基準内に維持することはできなかつた。

(6) 銅合金管板に対するチタン管のガルバニックアタックは合金材質によって異なつてゐた。即ちアルミニウム青銅はネーバル黄銅より 5～6 倍すぐれていた。陰極防食によるチタンの水素吸収は-0.75V (SCE) 以下で生じた。

(7) 無処理海水中での汚れ防止対策としてスポンジボール洗浄は極めて有効であった。洗浄頻度は銅合金管については腐食と伝熱性の両面から 2～4 個/1回/週 程度の低頻度に管理することが望ましい。チタン管についてはスポンジボール洗浄による腐食の生じる危険性がないので伝熱性の面からその頻度を決めればよい。

(8) 清浄な無処理海水を冷却水とする復水器の細管へのアルミ黄銅管の使用は、インレットアタック防止の為の陰極防食、デポジットアタック防止のためのマッセルフィルター、生物汚損防止のためのスポンジボール洗浄等の諸装置に十分な配慮を加えることによって可能である。

最後に多奈川発電所でのモデルコンデンサテストに際して、多大な御援助と御協力をたまわつた関係各位、特に発電所化学係の方々に深謝する次第である。

文 献

- 1) 佃 俊雄, 川辺允志 : 火力原子力発電, 25 (1974), 985.
- 2) 佐藤史郎, 大川睦 : 火力原子力発電, 26 (1975), 671.
- 3) 佐藤史郎 : 火力原子力発電, 24 (1973), 1145.
- 4) 佐藤史郎, 永田公二, 小木曾昭夫 : 本誌, 11 (1970), 187.
- 5) 佐藤史郎, 永田公二, 小木曾昭夫 : 本誌, 13 (1972), 3.
- 6) 中部電力技術研ニュース, 30 (1973), 4.
- 7) 安藤秀一, 山口 誠, 恩田勝弘, 佐藤史郎, 小木曾昭夫 : 火力発電, 23 (1972), 207.
- 8) 佐藤史郎, 永田公二, 小木曾昭夫, 須藤久治 : 本誌, 18 (1977), 80.
- 9) C. Pearson : British Corrosion Journal, 7 (1972), 61.
- 10) 山口 誠, 恩田勝弘, 広瀬仁志, 佐藤史郎, 田部善一, 下野三樹雄, 野世溪精 : 火力原子力発電, 25 (1974), 172.
- 11) J. B. Cotton, B. P. Downing : Transaction of the Institute of Marine Engineer, 69 (1957), 311.
- 12) 重野隼太, 海野武人, 池沢 隆, 長谷場泰造, 森口康夫 : 火力原子力発電, 24 (1973), 413.
- 13) 安藤秀一, 山口 誠, 恩田勝弘, 佐藤史郎, 野世溪精 : 火力原子力発電, 24 (1973), 375.
- 14) 小若正倫, 鮎川光夫, 長野博夫 : 住友金属, 21 (1969), 185.
- 15) 佐藤史郎, 山内重徳 : 防食技術, 25 (1976), 611.
- 16) 佐藤史郎, 野世溪精, 安藤秀一, 山口 誠, 恩田勝弘 : 本誌, 15 (1974), 11.
- 17) 佐藤史郎 : 本誌, 3 (1962), 276.
- 18) 田中礼次 : 本誌, 5 (1964), 188.
- 19) 飯島訓司ほか : 未発表
- 20) T. H. Rogers : The Journal of the Institute of Metals, 75 (1948-49), 19.
- 21) 佐藤史郎, 匂坂喜代治 : 本誌, 11 (1970), 114.
- 22) 川口要, 恩田勝弘, 桜井和泰, 兵頭教正, 山口恭一 : 火力原子力発電, 28 (1977), No. 4, 311.
- 23) R. Gasparini, C. Della Rocca and E. Ioannili : Corr. Sci., 10 (1970), 157.
- 24) 田部善一 : 本誌, 8 (1967), 10.
- 25) R. F. North and M. J. Pryor : Corr. Sci., 10 (1970), 297.
- 26) J. M. Popplewell, R. J. Hart and J. A. Ford : Corr. Sci., 13 (1973), 295.
- 27) G. L. Bailey : J. Inst. Metals, 79 (1951), 243.
- 28) W. C. Stewart and F. L. Laque : Corrosion, 8 (1952), 259.
- 29) R. B. Ritter and J. W. Suttor : INCRA Project No. 214A. 1976, Apr., "Fouling Research on Copper and Its alloys - Sea Water Studies"

銅管の孔食について

佐藤 史郎
匂坂 喜代治
山内 重徳

住友軽金属工業株式会社

銅管の孔食について*

佐藤史郎** 勾坂喜代治***
山内重徳****

Pitting Corrosion of Copper Pipes and Tubes in Fresh Water.

by Shiro Sato, Kiyoji Sagisaka and Shigenori Yamauchi

Althouth large amounts of copper pipes and tubes are used in fresh water services with satisfactory results, limited number of failures of copper pipes and tubes by a variety of damages has been known. Our statistics on the failures of copper pipes and tubes revealed that pitting corrosion by water was the most serious type of attack. Investigation has been made on 36 cases of pitting attack and following characteristic features were obtained.

For pitting attack in the pipes of water service :

- 1) 28 cases of pitting attack have been experienced in hot water except one case in cold water.
- 2) The corrosion pits of these copper pipes are covered with mounds of greenish blue corrosion products which contain basic cupric sulphate.
- 3) The pits contain reddish brown corrosion product of crystalline cuprous oxide.
- 4) The surface of tubes between the pits is covered with black layer of cuprous and cupric oxide, on which light blue corrosion product of basic copper carbonate is usually found.
- 5) Analysis of water for these pipes is characterized by the facts that water is soft quality with pH below 7, is lower in HCO_3^- and is higher in SO_4^{2-} and Cl^- in comparison with the data of average river water in Japan.

For pitting attack in copper tubes applied to air conditioners and heat exchangers :

- 6) Pitting attacks are found under dark green or yellow green mounds of corrosion products in which appreciable amount of phosphorus is contained.

It is suggested that pitting attack of copper pipes and tubes by water is developed by the local formation of copper salt containing anions, such as SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , which can form strong acid by hydrolysis. The importance of water composition mentioned above can be explained by taking account of the instability of the basic copper carbonate film under the condition of high ratio of aggressive anions to bicarbonate ion.

1. 緒 言

銅管は淡水に対して極めてすぐれた耐食性を有しているため、淡水用材料として大量に使用されている。淡水用としての銅管の主な用途は次のようにある。

- 1) 建築用を主体とする配管用銅管（以下配管用銅管と称す）
- 2) 空調用ファンコイルユニットなどのクロスフィンコイル用銅管（以下空調用銅管と称す）
- 3) 各種工業用オイルクーラーなどの各種機器用多管式

熱交換器用銅管（以下熱交用銅管と称す）

これらの用途において、銅管の大半は実用上支障なく使用されている。しかし、実用化されている膨大な量の銅管のすべてが、全く問題を生じていないわけではなく、まれに漏洩事故をきたすものがある。

最近の6年余の間に、筆者らが経験した銅管の漏洩事故を現象別に分類して Table 1 に示す。漏洩事故 170 件（うち重複 6 件）のうち、121 件は配管用銅管において生じ、49 件は空調用銅管および熱交用銅管において生じている。また現象別にみると、孔食が 43 件（うち重複 6 件）と最も多く、潰食が 34 件、腐食疲労割れが 26 件、工事不良が 17 件、応力腐食割れが 14 件、外面腐食が 12 件、その他が 24 件である。

これらの漏洩事故のうち、孔食以外のものについては実

*伸銅技術研究会誌, 15 (1976), 249 に一部発表

**技術研究所 工学博士

***名古屋製造所 技術管理部 試験課

****技術研究所

Table 1 Classification of failures in copper pipes and tubes.

		Pipes for water service							Tubes for air conditioners and heat exchangers							Total		
		'71	'72	'73	'74	'75	'76	'77* ³	Total	'71	'72	'73	'74	'75	'76	'77* ³		
Pitting corrosion	D P ^{*1}	1	2	—	4	1	3	4①	15①	1	2①	2	2①	—	—	—	7②	22 ③
	O F ^{*2}	2	1	1	3①	4	3	2	16①	—	3②	—	—	2	—	—	5②	21 ③
Impingement attack		1	5	2	2	7	10	4	31	—	2	1	—	—	—	—	3	34
Stress corrosion cracking		1	4	—	2	1	2	—	10	1	—	1	—	—	2	—	4	14
Corrosion fatigue		—	4	1	2	3	3	4	17	1	—	3	—	4	—	1	9	26
Outer surface corrosion		—	2	3	2	—	4	1	12	—	—	—	—	—	—	—	0	12
Faulty workmanship		2	3	1	2	8	1	—	17	—	—	—	—	—	—	—	0	17
Special case		—	—	—	1	1	1	—	3	1	1	2	2	4	7	4	21	24
Total		7	21	8	18	25	27	15	121	4	8	9	4	10	9	5	49	170

*1 Phosphorus deoxidized copper

*2 Oxygen free copper

*3 until April

○: Duplicate recordings are possible for six cases among the ones listed in the above.

用的な防止策を講ずることが比較的容易であり、実際にその策を講じ、漏洩事故の防止に効果をあげている。たとえば、潰食については管内流速を小さくし、銅管壁におよぼす流れにもとづく皮膜破壊作用を小さくすること、腐食疲労割れについては振動などによる外的応力および熱膨張と収縮の繰返しによってその都度生ずる応力を吸収するよう構造的に改良すること、応力腐食割れについては腐食媒としてのアンモニア分などを遮断したり、硬質銅管にかえて残留応力が存在しない軟質銅管を用いること、外面腐食については銅管の外表面を塗装したり、保温材（しばしば腐食性を示すものがある）を腐食性を示さないものに取り替えることなどが事故防止に効果をあげてきた。

しかし、孔食については、その要因が解明されておらず、したがってその対策も確立されていない。海外、とくにヨーロッパの文献などから、銅管の孔食には少なくとも、水質的な因子が大きく関与しているものとみられるため、水質面よりの対策を講ずることが必要とみなされるが、わが国の孔食についてはその実態が全く明らかにされておらず具体的に対策を講ずるまでに至っていない。このため、わが国において経験してきた孔食について腐食現象の発生原因の解明と、それに基づく対策の樹立が強く望まれている。

本論文では、筆者らが数年にわたって経験した配管用銅管、空調用銅管ならびに熱交用銅管の孔食について、形態上の特徴、付着生成物ならびに水質上の特徴などを調査した結果を述べ、わが国の孔食の実態を明らかにするとともに、孔食の発生機構についてもふれてみたい。

2. 孔食の特徴と要因

孔食を生じた銅管の事例として、配管用銅管における28例、空調用銅管における5例、熱交用銅管における3例、

計36例をとりあげ、その特徴を Table 2 に示す。要点はつきのようである。

2.1 使用水

2.1.1 配管用銅管

本用途における銅管の孔食は、大半（28件中の27件）が給湯用銅管に生じている。給水配管では、1件（Case No. W-8）を経験しているにすぎない。給湯配管においては湯は配管系内を循環しているものが多い。これらの給水・給湯水には、いずれの場合も上水を用いている。

2.1.2 空調用銅管

本用途における5件の孔食事例のうち、4件は冷温水を併用しており、1件（Case No. F-2）は温水のみを用いている。また、4件は上水を使用しているが、Case No. F-2だけは地下水を用いている。

2.1.3 热交用銅管

本用途の銅管では、孔食を計3件経験している。1件（Case No. H-1）は、変圧器用オイルクーラーで生じており、冷却水に工水を用いている。1件（Case No. H-2）は吸収式冷凍機用熱交換器銅管におけるもので、工水を開放型クーリングタワーで冷却し、循環して用いている。他の1件（Case No. H-3）は、火力発電所の淡水クーラーで生じており、上水を密閉式冷却器で冷却し、循環して使用している。

2.2 防錆剤の使用状況

給湯水、空調用冷温水ならびに熱交用冷却水には、ある種の防錆剤を添加することがある。この目的は、配管系内に存在する鉄管ならびに鉄構造物を防食することが主体であり、銅管を防食するためのものではない。

2.2.1 配管用銅管

孔食事例28件のうち、5件（Case No. W-7, W-17, W-22, W-26 および W-27）に硅酸塩系防錆剤を使用してい

Table 2 List of copper pipes and tubes attacked by pitting corrosion.

Case No.	Place	Water content	Time before failure (years)	Pipes and tubes P.D.*1/P content (wt.%) or OF	Size (in.,Type) Temp- er	Inhibi- tor	Type of pits	Corrosion products on pits			Scales on copper pipes and tubes on the area between pits		
								Amount	Constituent	Colour	Middle layer		
											Upper layer	Constituent	Colour
W-1	Sapporo	Hot	6	PD 0.023 OF <0.004	1 L $\frac{1}{2}N\frac{3}{4}M$	H	None	a,b,e,d	W>Y	Medium	Dark brown	W,Z	Blackish brown
W-2	Tokyo	"	2	PD 0.023 OF <0.004	$\frac{1}{2}K$	$\frac{1}{2}H$	"	b,e,d	W>Y	"	"	W,X,Z	"
W-3	Sapporo	"	4	"	$\frac{1}{2}K$	$\frac{1}{2}H$	"	a,c	W>Z,Y	Thin	"	"	Z>Y
W-4	Tokyo	"	8	PD 0.012 OF <0.004	1 L	H	"	a,b,e,d	W,X	Medium	Brown	W>Y	"
W-5	Fukuoka	"	5	OF <0.004	0.010	1 M	"	b,e	W>Y	Thin	Greenish brown	Brackish brown	Dark brown
W-6	Toyonaka	"	3~4	PD 0.010 OF <0.004	$\frac{3}{4}M$	$\frac{1}{2}H$	"	b,c	—	"	Brown	Light yellow green	Brownish black
W-7	Tokyo	"	4~5	OF <0.004	$\frac{3}{4}M$	$\frac{1}{2}H$	S,S..	b,e	W>Y	Thick	Greenish brown	Light yellow green	"
W-8	Nagoya	Cold	"	PD 0.017 OF <0.016	"	H	None	a,d	W>Y	Thin	"	W,X,Z	"
W-9	Himeji	Hot	1.5	"	"	"	"	b,c	—	"	Light brown	Grey green	"
W-10	Tokyo	"	6	OF <0.004	"	"	"	a,c	W>X,Y	Medium	"	Greenish white	"
W-11	Sapporo	"	"	PD 0.017 OF <0.018	"	1 M	"	b,c	W	"/	Brown	Greenish dark white	Blackish brown
W-12	Nagoya	"	5~6	PD 0.018 OF <0.018	"	1 M	"	a,e	W>X	Thin	Light brown	Greenish dark white	Brownish black
W-13	Toyonaka	"	5	OF <0.004	$\frac{3}{4}M$	"	"	b,c	W>X	"	Dark brown	Greenish dark white	"
W-14	Tokyo	"	5	"	"	"	"	a,b,c	W>Y,Z	"	Light brown	Greenish white	"
W-15	Nagoya	"	—	"	"	"	"	a,d	A,B	"/	Dark brown	C	"
W-16	Tokyo	"	3	PD 0.030 OF <0.004	$\frac{1}{2}M$	"	"	a,c	—	Thick	Light brown	Light brownish green	"
W-17	"	"	4~5	OF <0.004	1 M	"	S,S..	b,e	W>X,Y,Z	"	Brown	D	Light yellow green
W-18	"	"	—	"	$\frac{3}{4}M$	"	None	a,d	W>Y	Thin	Light brown	Dark light green	"
W-19	Kobe	"	4.5	PD 0.021 OF <0.004	$\frac{1}{2}L$	"	"	a,e	Y>W	Medium	Greenish brown	"	"
W-20	Tokyo	"	—	OF <0.004	$\frac{3}{4}M$	$\frac{1}{2}H$	"	a,c	W	"	Light brown	"	"
W-21	Sapporo	"	9	PD 0.012 OF <0.004	$\frac{1}{2}M$	H	"	a,c	W	"/	Light brown	Light brown	D
W-22	Tokyo	"	4	PD 0.010 OF <0.004	$\frac{1}{2}M$	$\frac{1}{2}H$	S,S..	b,e	W	Thick	"	Light brown	"
W-23	"	"	8	OF <0.004	1 M	$\frac{1}{2}H$	None	a,e	W	Medium	Greenish brown	W	Y>Z
W-24	"	"	—	PD 0.032 OF <0.004	1	H	—	a,e	W,Y	"	Dark brown	"	"
W-25	"	"	7	"	0.029	$\frac{3}{4}M$	"	None	a,c	W	"	Light brown	"
W-26	"	"	>3	"	0.026	"	s.s.-None	a,d	W	Thin	Brownish green	"	"
W-27	"	"	3	PD 0.021 OF <0.004	$\frac{3}{4},1$	H, $\frac{1}{2}H$	S,S..	a,b,d,e	W	Medium	Light brown	"	Y>Z
W-28	Hirosaki	"	5.5	OF <0.004	$\frac{3}{4}M$	H	—	b,e	W	Thick	Light brown	"	"
F-1	Tokyo	Hot & chilled	2	PD 0.031 OF <0.004	9.2 $\times 10^{-6}$ (m)	O	Ch+Ph	a,e,d	W,X,Y	Thick	Light greenish grey	Dark brown	Y
F-2	Asigara	Hot	3	OF <0.004	$10^8 \times 10^{-6}$	"	None	a,c	W,X,Y	"/	Light brown	Greenish dark white	"
F-3	Osaka	Hot & chilled	4	PD 0.012 OF <0.004	"	"	Ph	a,c	W	Thin	"	Y	"
F-4	"	"	5	OF <0.004	$20^8 \times 10^{-6}$	"	Ch_{lit}	a,c	—	"	"	"	"
F-5	Gifu	"	3	"	$10^8 \times 10^{-6}$	"	Ph	b,d	X	"	Brown	Light yellow green	"
H-1	Sakata	Cold	3	PD 0.005 OF <0.004	9.5×10^{-6}	$\frac{1}{2}H$	None	a,d	W	"	C	Light brown	Blackish brown
H-2	Okayama	"	4	"	$20^8 \times 10^{-6}$	"	Ph	b,c	W	"	Light greenish brown	Dark brown	"
H-3	Taketoyo	"	<1	"	$10^8 \times 10^{-6}$	H	Ch_{lit}	b,e	W,X,Y	"	X,Y,W	"	Y

*1 PD : Phosphorus deoxidized copper, OF : Oxygen free copper

*2 Inhibitor (SS : Sodium Silicate, Ch : Chromate, Ph : Phosphate, Nit : Nitrite)

*3 X-ray diffraction analysis (W: Cu₄SO₄(OH)₆, X: CuCO₃Cu(OH)₂, Y: Cu₂O, Z: CuO,(A : CaSO₄·2H₂O, B : CaCO₃, C : SiO₂, D : Zn_n(OH)₂Si₂O₇·H₂O)

る。このうち1件(Case No. W-26)は途中から防錆剤の使用を中止しているが、この場合防錆剤使用時に既に孔食が生じている。その他の23件においては、防錆剤を用いていない。

2.2.2 空調用銅管

本用途で孔食を生じている5件のうち、4件に防錆剤を使用している。1件(Case No. F-1)はクロム酸塩+りん酸塩防錆剤、2件(Case No. F-3およびF-5)はりん酸塩防錆剤を用いている。他の1件(Case No. F-4)は、当初2~3年間クロム酸塩+りん酸塩防錆剤を用いていたが、その後亜硝酸塩防錆剤に切り替えている。

2.2.3 热交用銅管

孔食事例3件のうち、2件(Case No. H-2およびH-3)に防錆剤を用いている。Case No. H-2(吸収式冷凍機用銅管)では、りん酸塩を4~5ppm添加している。Case No. H-3(淡水クーラ)では、運転開始当初の約10ヶ月間は、クロム酸塩+りん酸塩防錆剤を使用していたが、その後りん酸塩防錆剤に切り替えている。孔食事故は、前者の防錆剤使用時に既に生じている。

従来、本用途における防錆剤としてはクロム酸塩防錆剤を専ら用いていたが、その場合には孔食事故を生じていなかった。りん酸塩系防錆剤またはクロム酸塩+りん酸塩防錆剤を使用するようになってから、孔食による問題を生じている。

2.3 孔食を生ずるまでの期間

2.3.1 配管用銅管

本用途での孔食を生ずるまでの期間は、約1年半から約9年である。4年から6年のものが多く、平均で約5年である。

2.3.2 空調用銅管

本用途での孔食を生ずるまでの期間は、約2年から約5年であり、平均約3.3年である。

2.3.3 热交用銅管

孔食を生ずるまでの期間は、約半年、約3年および4年である。

2.4 銅管の材質、質別および寸法

2.4.1 配管用銅管

本用途の孔食事例28件のうち、無酸素銅管が13件、リン脱酸銅管が13件、両銅管に孔食が生じているものが2件である。実際に使用されている量は、リン脱酸銅管の方が無酸素銅管よりも圧倒的に多いにもかかわらず、孔食は両銅管に同じ件数生じている。また、Case No. W-20においては、無酸素銅管とリン脱酸銅管がソケットにより接続されていたが、後者は全く健全であり、前者にのみ孔食が生じている。更に、Case No. W-27においては両銅管に孔食が生じたが、孔食の発生頻度および深さは無酸素銅管の方が圧倒的に厳しいものである。

質別については、7件が半硬質材であり、他はすべて硬質材である。

銅管の寸法は、公称 $1\frac{1}{2}''$ ~ $1\frac{1}{2}''$ であり、 $\frac{3}{4}''$ が16件で最も多く、ついで $1''$ が9件である。銅管のタイプは、Mタイプが23件(うち1件はNタイプも併用)と最も多い。

2.4.2 空調用銅管

孔食事故5件のうち、3件(Case No. F-2, F-4, F-5)は無酸素銅管であり、2件(Case No. F-1, F-3)がりん脱酸銅管である。本用途への銅管の使用は、りん脱酸銅管の方が無酸素銅管よりも著しく多いとみなされるが、孔食の発生数は無酸素銅管の方が多い。このことは、前項の配管用銅管でもみられたことである。

質別は、すべてO材である。銅管の寸法は、外径が9.2mm ϕ ~20.0mm ϕ であり、肉厚が0.4mm~0.6mmである。

2.4.3 热交用銅管

本用途で孔食を生じた3件は、いずれもりん脱酸銅管である。質別は半硬質材もしくは硬質材である。寸法は、外径が9.5mm ϕ , 16mm ϕ と20mm ϕ 、肉厚が0.5mm, 0.9mmと1.0mmである。なお、1件(Case No. H-1)はローフィン銅管である。

2.5 孔食の形状と分布

孔食の形状ならびに分布状況は、事例によって異なっていることが多いけれども、これらをおおまかに分類すると次のようになる。

- 外観形状：(1) 斑紋状(円形)をなすもの(記号:a)。
- (2) 不規則な異形をなすもの(記号:b)。

分布：(1) 局所に点在するもの(記号:c)。(2) 部分的に管片側に偏在しているもの(記号:d)。(3) 全域に散在しているもの(記号:e)。

本分類にしたがって、各事例における孔食の形状と分布を記号によりTable 2中央欄に示してある。

これらの孔食は、管肉厚方向に対し半球状などをなして、局所的に深くまで侵食している。孔食例をFig. 1に示す。

2.5.1 配管用銅管

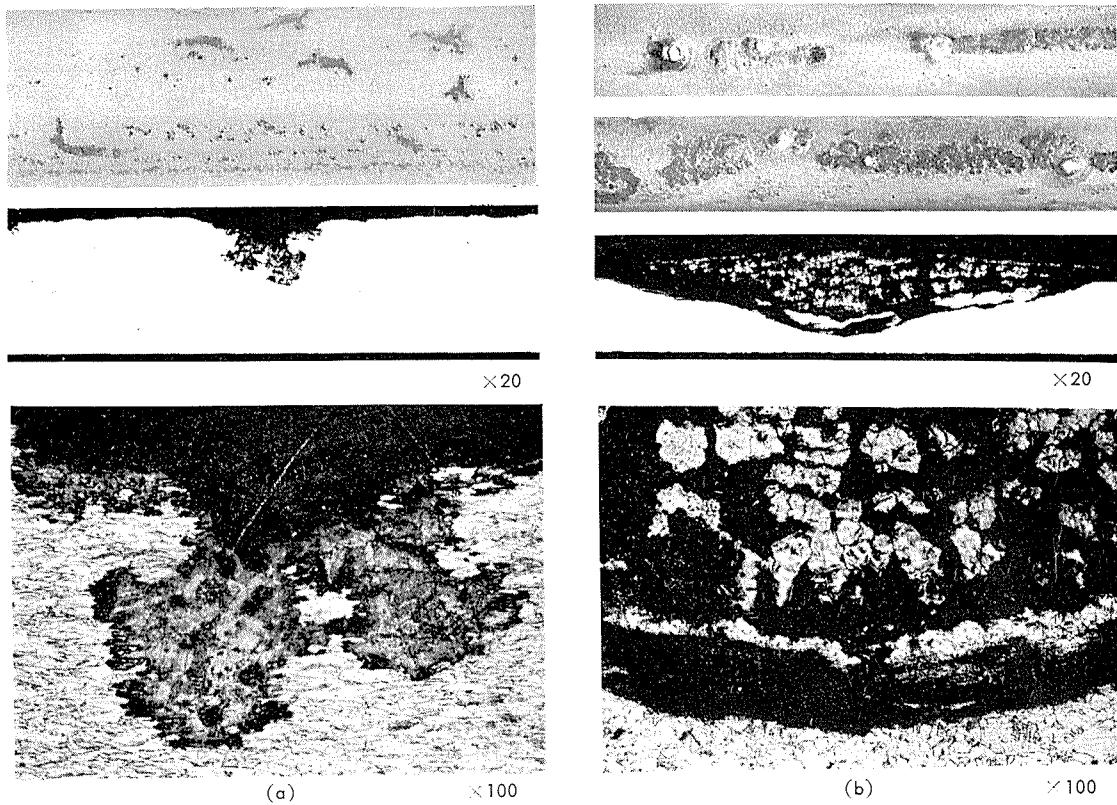
本銅管の孔食は、外観的に斑紋状をなすものならびに不規則な異形をなすものが、ほぼ同数あり、両者が混在するものもある。

孔食の分布状況は、局所に点在するものが11件、部分的に偏在するものが4件、全域に散在するものが9件あり、後二者が混在するものが4件ある。

事例 Case No. W-8, W-15, W-18, W-26 は、斑紋状の孔食が縦方向に連なっていて、管片側に偏在しており、他の場合と異なる。事例 Case No. W-1, W-2, W-4, W-14, W-19 は、孔食がほぼ全域に散在しているが、部分的に孔食が密集している個所があり、これらは管の片側に偏在していることが多い。

2.5.2 空調用銅管

孔食は斑紋状をなしているものが大半(5件中4件)である。孔食は点在しているものが多いが、Case No. F-1は孔食が全域に多数密在しており、他のものに比して侵食状況も激しい。1例(Case No. F-5)の孔食は、不規則な異



- (a) Copper pipe used for hot water service in Sapporo (Case No. W-1).
- (b) Copper tube used for air conditioner in Tokyo (Case No. F-1).

Fig. 1 Pitting corrosion of pipe and tube.

形となって部分的に偏在している。

2.5.3 热交用銅管

本用途の3例の孔食は、形状や分布状況が異なっている。すなわち、Case No. H-1 は斑紋状の孔食が偏在しているが、Case No. H-2 は異形孔食が局所に点在し、Case No. H-3 は異形孔食が全域に密在している。

2.6 孔食部の付着物

各事例における孔食部には、山状に盛り上がった緑青色の腐食生成物を生成している。このことは、各用途の銅管の孔食部に、いずれの場合にもみられることであり、孔食部の大きな特徴となっている。

孔食部の付着物は、量が限られているので、X線回折による同定、分光分析およびEPMA分析による元素分析を行なった。ここで、X線回折は結晶化している物質に対しては検出能力があるが、結晶学的に不完全な状態の物質に対しては全く検出能力を有しない。したがって、特定物質の存在は確認できても、否定には適さないことは当然である。

本緑青色の腐食生成物をX線回折すると、格子常数 a_0 : 12.76Å, b_0 : 9.86Å, c_0 : 6.03Å, β : 90°00" の塩基性硫酸銅 [$Cu_2SO_4(OH)_6$] を大半の場合に検出している。また、上記の塩基性硫酸銅と、更にもう一種の塩基性硫酸銅（格子常数 a_0 : 13.05Å, b_0 : 9.83Å, c_0 : 6.01Å, β : 103°22"）の2種類の結晶体からなることもある。これらの腐食生成物

のX線回折図例を Fig. 2 に示す。その他に、本腐食生成物からは、塩基性炭酸銅 $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2]$ 、亜酸化銅 $[\text{Cu}_2\text{O}]$ および酸化銅 $[\text{CuO}]$ を検出することがある。

各事例における孔食部の腐食生成物のX線回折結果を要

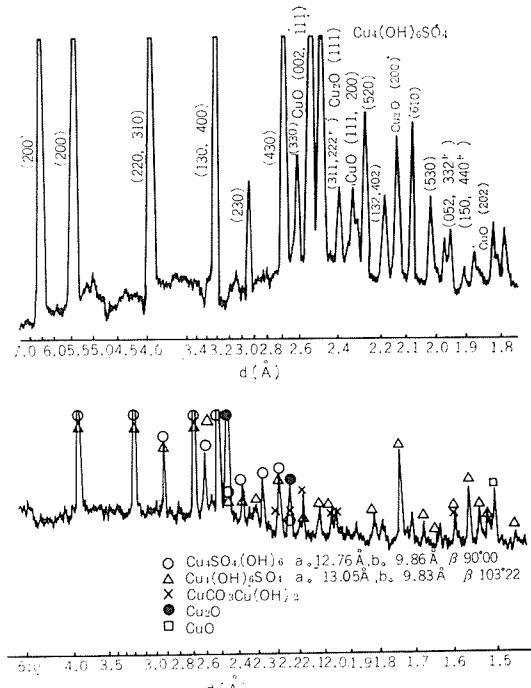


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of greenish corrosion products on pits.

Table 3 Composition of mounds of greenish corrosion products covering pits.

(wt. %)

Case No.	Analysis*	Inhibitor	Cu	O	C	S	Fe	Zn	Si	Cr	P	Cl	Ca	Al	Mg	Na
W-1	EPMA	None	47.2	21.8	2.3	0.1~0.12	4.3	7.6	4.6	0.5		0.5	0.5	0.03	0.06	0.3
W-2	"	"	27.8		0	0.5	1.0	6.0	6.9			0	0.1		0	
W-3	"	"	46.7	13.8		7.6~8.7	8.5		3.1				0.5	0.9		
W-7	SGA	Sodium Silicate	SS				++	++					++	+	+	
W-15	"	None	"				++	++	+++	+++			±			
W-23	EPMA	None	44.1	13.5		9.7	<0.1	0	0	0						
F-1	EPMA	Chromate Phosphate	37.4	12.5	0.6	0.9	<0.1	0	0	17.1		3.4	0	0.1		0
H-1	"	None	8.1	46.8	2.7	1.9~2.1	15.4	0	9.9	0		0	0.6	5.9	1.2	0
H-2	"	Phosphate	25.9	24.3	1.2	0.5	14.9		0.4	0.5		0.1	3.4	2.0		0
H-3		Chromate Phosphate ↓	54.5	22.0	8.2	2.4	1.2	0	0.2	1.2		0	0	0.3	0	0
		CA	30.2 ~60.6			(SO ₄ ²⁻) 4.9~14.1	1.9 ~6.6	0.4 ~1.5		0.2 ~0.9	0.2 ~2.4					

*Analysis EPMA : Electron probe micro analysis

SGA : Spectrographic analysis

CA : Chemical analysis

約して Table 2 中央欄に示してある。また、本腐食生成物を分光分析、EPMA 分析および化学分析した結果の例を Table 3 に示す。

2.6.1 配管用銅管

孔食部の緑青色腐食生成物の外表面は、褐色系スケールで覆われていることが多い。

孔食事例28件のうち、25件について孔食部の緑青色スケールをX線回折した。その結果、24件のものについて Cu₄SO₄(OH)₆ を検出した。うち、12件に格子常数が異なる2種類の Cu₄SO₄(OH)₆ を検出している。その他に、5件のものに CuCO₃Cu(OH)₂、12件のものに Cu₂O、3件のものに CuO を検出している。

本腐食生成物を分光分析およびEPMA 分析すると、Cu、O、Fe、Zn、Si、S、Cなどを多く検出する。Fe、Zn、Siなどは、本腐食生成物の外表面の褐色系スケールに含まれる成分であるようにみなされる。

2.6.2 空調用銅管

りん酸塩防錆剤を添加しているものは、孔食部の緑青色腐食生成物が黄色を帯びている特徴がある。

孔食事例5件のうち、4件についてX線回折を実施しているが、3件 (Case No. F-1~F-3) に Cu₄SO₄(OH)₆ を検出しておらず、CuCO₃Cu(OH)₂ および Cu₂O も検出している。他の1件 (Case No. F-5) は CuCO₃Cu(OH)₂ を検出したが、Cu₄SO₄(OH)₆ は検出できなかった。

本腐食生成物を定量分析した結果は、Table 3 のようである。Case No. F-1においては、本腐食生成物から Cu、O、Clなどの他に、Crを多量検出している。なお、この場合Pの分析は実施していない。

2.6.3 热交用銅管

孔食事例3件のいずれも、孔食部の緑青色腐食生成物か

ら Cu₄SO₄(OH)₆ を検出している。

りん酸塩系防錆剤を添加している2件 (Case No. H-2, H-3) の孔食部の腐食生成物は、空調用銅管の場合と同様、黄色味を帯びた緑青色を呈している。Table 3において注目されることは、Case No. H-3 の場合 Cu、Fe、S、Znなどの他に、Pを多く検出していることである。

防錆剤を用いていない Case No. H-1 は、孔食部の緑青色腐食生成物の外表面が褐色スケールで覆われており、孔食を覆っている腐食生成物は黄色味を帯びていない。これらをEPMA 分析した結果、O、Fe、Si、Al、Cu、C、Sなどを検出したが、Pは検出していない。

2.7 孔食内の腐食生成物

孔食内には赤褐色あるいは黒味をおびた赤褐色の結晶状腐食生成物が詰っており、これらをX線回折すると主として Cu₂O を検出する。

2.8 非孔食部の付着物

銅管内面の非孔食部の付着物は、事例によって、色彩、付着量(厚さ)および成分が異なることが多い。

これらの付着物について要約して、Table 2 に示し、定量分析した例を Table 4 に示す。

2.8.1 配管用銅管

銅管の内部は、暗褐色、黒褐色あるいは褐色を帯びた黒色皮膜が密着している。その上層に、緑色を帯びた白色、暗緑青色、薄い褐色などのスケールがある。さらに、その上に褐色系の皮膜が薄く存在していることが多い。

内面に密着する暗褐色あるいは黒褐色などの皮膜をX線回折すると、Cu₂O あるいは Cu₂O と CuO を検出する。その上層の緑白色や暗緑青色および褐色系のスケールは、Cu、O、Fe、Siなどを含んでおり、時には Zn を含むこともある。これらのスケールをX線回折すると塩基性炭酸銅

Table 4 Composition of scales on copper pipes and tubes on the area between the pits.

(wt. %)

Case No.	Analy-sis	* Scales	**	Cu	O	C	Zn	Si	Fe	Al	Mg	Ca	Mn	Na	P	S	Cr	Cl	Moi-sture	LOI
W-1	EPMA	X	13.4	18.3			7.4	3.7	3.7		4.7	1.5			3.2 ~3.6		0.05			
W-2	"	X+Y	27.8			1.0	6.9	1.0		0	0.1	0			0.5					
W-7	CA	X+Y	28.4			2.5	13.6	1.1			0.7			<0.1				14.7	9.2	
W-15	SGA	X	S			+	++	+	++	++	+									
"	"	Z	S			-	+	+	+	-	-									
W-17	CA	X	6.0			39.0	12.5	1.9	1.2	0.2	0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	4.0	10.0	
"	"	Y	19.3			13.2	13.2	1.7	1.4	0.2	0.6	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	14.2	10.2	
F-1	EPMA	X	31.1	23.8	4.5		0.6	0.2	0.8		2.9		0.5		0.3	0.9	0			
"	"	Z	68.2	10.3	12.2		0.2	0.4	0.2		0.2		0.8		0.2	0.1	0.5			
F-2	"	X+Y	24.3	35.3		5.2	6.9	15.7		0.4	0.4					0				
"	"	Z	71.2	21.0		0.1	0.6	0.1		<0.1	0					0.1				
F-3	SGA	X+Y	++++			+++	++	++	+	+		+								
F-4	"	X	S			+++	++	++	±	±		±		+		++				
H-1	EPMA	X+Y	8.1	46.8	2.7	0	9.9	15.4	5.9	1.2	0.6		0.1		1.9 ~2.1		0			
"	"	Z	23.4	38.7	4.0	0	4.2	8.1	1.4	0	0		0							
H-2	"	X	11.1	35.2	0.4		1.0	17.2	2.0		3.6		<0.1		0.2	0.6	0			
H-3	"	X	63.2	19.9	1.8	0.9	1.6	1.8	0.2	0	0.9		0		1.0	1.1	0.7			

EPMA : Electron probe micro analysis

Analysis { SGA : Spectrographic analysis

C A : Chemical analysis

** Scales { X : Upper layer

Y : Middle layer

Z : Under layer

[CuCO₃Cu(OH)₂] を検出することがあり、 Cu₂O や Cu₄SO₄(OH)₆ を検出することもある。

給湯水中へ硅酸塩系防錆剤を添加している Case No. W-7, W-17, W-22, W-26 および W-27 の場合、最上層に褐色スケール、中層に淡黄緑色スケールが厚く生成しており、その下に褐色を帯びた黒色皮膜 (Cu₂O) があって管壁に密着している。Case No. W-7, W-17 のスケールの分析例は Table 2 右欄、Table 4 のようであり最上層および中層のスケールには Cu の他に Zn, Si を著しく多く含んでおり、X線回折で Zn₄(OH)₂Si₂O₇·H₂O を検出している。本銅管の内面スケールには硅酸塩防錆剤が大きく影響をもたらしていることがわかる。Zn は配管過程に亜鉛引き鉄管などあって、それより溶出した Zn が関与した可能性が強い。

名古屋市 (Case No. W-8, W-12, W-15) および福岡市 (Case No. W-5) における場合、管壁に密着する黒褐色スケールの上には、淡黄緑色スケールがごく薄く生成しているにすぎない。このことは、後述するように、給水給湯水の純度がよいために、スケールの生成に関与する成分が少ないためとみられる。

2.8.2 空調用銅管

本用途の銅管内面には、Cu₂O からなる暗褐色皮膜が密着している。その上層に緑白色、淡黄緑色、淡黄褐色などのスケールが生成しており、最上層に淡い褐色スケールが薄く生成していることが多い。

2.8.3 熱交用銅管

りん酸塩防錆剤を使用している Case No. H-2, H-3 は、管内壁に密着する暗褐色スケールの上に、淡緑褐色スケールがごく薄く生成しており、所によっては内壁に密着する暗褐色スケールがみえる所もある。

防錆剤を添加していない Case No. H-1 は、黒褐色皮膜が管内壁に密着しており、その上層に褐色系スケールが生成している。

2.9 水質

孔食を生じた事例における水質分析結果を Table 5 に示す。Table 5 の分析値は試料水の送付を受け、当技術研究所分析研究室で分析を行なったものと、使用者側において分析したものとがある。いずれも、採水後数日を経ているものが多い。一般に、採水後 1 日以上を経過すれば、pH

Table 5 Analysis of water in which copper pipes and tubes were corroded by pitting.

Case No.	water	pH	Relative conductivity ($\mu\Omega/cm$)	Total hardness (as CaCO_3 ppm)	Ca hardness (as CaCO_3 ppm)	M-Alkalinity (as CaCO_3 ppm)	HCO_3^- (ppm)	SO_4^{2-} (ppm)	Cl^- (ppm)	SiO_2 (ppm)	Total Fe (ppm)	PO_4^{3-} (ppm)	N as nitrate (ppm)	Vaporized residue $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ (ppm)	Langelier index		
W-1	Hot	7.6	143	39	24	18	22.0	17.0	26	<0.01	<0.01	—	—	1.29	-0.9		
W-2	"	7.5	246.5	48.4	29.5	24	29.3	44	17	0.35	—	—	161.0	0.67	-0.8		
W-3	"	6.9	199	42.0	33.8	16.8	20.5	24.8	19.2	0.10	—	—	—	0.83	-1.6		
W-4	"	6.9	209	73	44.6	24	29.3	29.0	19.6	0.05	—	0.51	—	1.01	-1.2		
W-5	"	6.9	110.5	22.7	17.0	14.6	17.8	10.7	14.2	0.15	<0.01	—	—	1.67	-1.1		
W-6	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
W-7	"	7.2	173.0	47.8	23.8	18	22.0	36	16	12	<0.01	0.03	(Na)21.0	—	0.61	-1.0	
W-8	Cold	6.5	65	18.9	9.5	8.5	10.4	10.1	4.6	8.7	0.04	—	—	59	1.03	-3.5	
W-9	hot	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
W-10	"	6.8	188	15.7	37	28	34.2	33	11	10	0.1	—	0.38	—	1.04	-1.3	
W-11	"	7.6	263.0	51.9	37.6	24.5	38.2	31.3	28.9	16.0	0.40	0.02	—	—	1.22	-0.6	
W-12	"	6.6	60	15.7	10.2	9.0	11.0	10.0	3.6	10.2	0.01	—	—	—	1.10	-2.8	
W-13	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
W-14	"	7.6	249.0	47.6	28.5	23	28.1	44	18	18	<0.01	—	—	—	—	—	
W-15	"	6.4	55	12.0	9.3	7.0	8.5	9.8	4.0	8.7	0.10	—	—	48	0.87	-0.7	
W-16	"	7.0	296	87	57	37	45.1	55	25.3	11	0.0	—	1.9	193	0.82	-1.4	
W-17	"	7.0	112	70	39	34	41.5	9	5.2	—	0.02	—	—	78	4.6	-1.1	
W-18	"	7.2	259	53	50	43	52.5	46	22.2	17	0.0	—	—	—	1.14	-0.7	
W-19	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
W-20	"	7.0	259	72	50	32.5	39.7	46	22	17	0.0	—	—	159	0.86	-0.9	
W-21	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
W-22	"	7.0	176	82.9	47.9	31.4	38.3	70.4	31.3	20.2	0.53	—	—	—	130	0.54	-1.6
W-23	"	6.9	224	63	44	30	36.6	40	17	14	<0.01	—	—	—	133	0.92	-1.2
W-24	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
W-25	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
W-26	"	7.1	259	70	52	35	42.7	49	18	18	<0.1	—	—	—	—	0.87	-0.8
W-27	"	6.9	230	66	49	28	34.2	36	23	—	<0.1	—	—	—	150	0.95	-1.0
W-28	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
F-1	Hot & chilled	(7.5)	(344.5)	(75.0)	(62.2)	(65.0)	(79.3)	(32.9)	(25.0)	(4.2)	(0.08)	(0.49)	—(Cr)(15.6)	(2.41)	(-0.8)		
F-2	Hot	7.4	192.0	75.5	37.0	73.0	89.1	8.4	7.6	24.0	0.08	0.49	13.2	1.82	-0.2		
F-3	Hot & chilled	(7.4)	(251.0)	(65.0)	(53.0)	(44.0)	(53.7)	(36.0)	(22.5)	(8.5)	(<0.10)	(<1.0)	137.0	10.61	-0.3		
F-4	"	9.1	1150	59.0	—	180	219.6	24.8	23.0	—	<0.2	—	(174)	1.37	(-0.3~1.1)		
F-5	"	7.5	142.5	49.8	—	51.0	62.2	13.0	9.9	9.4	0.2	—	26.5	—	—		
H-1	Cold	6.8	102.5	39	—	8	9.8	52.0	9.5	10	Tr	—	106	0.19	—		
H-2	"	6.5~7.0	700~800	150	5~10	6.1~12.2	200~300	60~70	50	<0.1	4~5	—	—	0.03~0.04	-1.7		
H-3	"	8.0	158	36	—	43	52.5	33.7	4.1	3.5	Tr	—	0.5	(Cr) 3.53	1.56		

() : Chilled water

値は真の値よりも 0.5~1 以上ほど高くなっていることが多い。なお、Case No. W-4, W-8, W-12, W-15, W-20, W-23, W-27 のみは採取現場にて、pH などの測定を実施した。

2.9.1 配管用銅管

本用途での水質上の特徴をまとめれば次のようにある。
pH : 6.4~7.6 にある。採水後分析するまでに 0.5~1 上昇することを考えに入れること、真の pH 値は 7 またはそれ以下であるものが多いと思われる。

電導度 : 55~296 $\mu\text{mho}/\text{cm}$ であり、20 件中 14 件が 150 $\mu\text{mho}/\text{cm}$ 以上である。わが国の河川水の平均値¹⁾を 111.5 $\mu\text{mho}/\text{cm}$ とする例がみられることから考えて、本事例における使用水は本邦における平均値的な水質に比べれば、多少、電導度の高い水が多かったものとみられる。しかし、異常とするほどではない。

硬度成分: 各事例において Langelier Index はいずれも負である。なお、わが国の河川水は、ほとんどのものが Langelier Index に関して負であるので、本事例の水質がこの点について特異なものであることは全くあり得ない。

陰イオン: 炭酸水素イオン [HCO_3^-] は 8.5~52.5 ppm (0.14~0.86 me/l), 平均値 30.1 ppm (0.49 me/l) である。この値は、わが国の平均的河川水の炭酸水素イオンが 0.64 me/l (39 ppm) であることと比較すると、明らかに低い。硫酸イオンと塩素イオンに関しては、 SO_4^{2-} が 9~70.4 ppm (0.19~1.5 me/l), 平均値 32.6 ppm (0.68 me/l) であり、 Cl^- が 3.6~31.3 ppm (0.10~0.89 me/l), 平均値 17.3 ppm (0.49 me/l) である。この両者のわが国河川水の平均値は、 SO_4^{2-} が 13.9 ppm (0.29 me/l), Cl^- が 8.5 ppm (0.24 me/l) であるので、本分析値は SO_4^{2-} , Cl^- についてともに約 2 倍である。 HCO_3^- が少なく、 SO_4^{2-} , Cl^- が多いことは孔食の発生との関連において無視できないものと考える（後述）。

2.9.2 空調用銅管

水質上の特徴は、配管用銅管におけるものに比して明らかに異なっている。すなわち、電導度が 142.5~1150 $\mu\text{mho}/\text{cm}$ とかなり高く、 HCO_3^- は 53.7~219.6 ppm と多く、これに反して、 SO_4^{2-} および Cl^- はむしろ少ない。

Table 6 Type of pitting corrosion of copper pipes and tubes and characteristics of water summarized by Franquè.³⁾

Item	Type I	Type II	Type III
pH	6.5~7.5	4~6.5	>6.5
aggr. CO_2 (ppm)	<10	10~50	<10
Total hardness (ppm as CaCO_3)	>215 (80%)*	0~143	<143 (90%)*
Carbonate hardness/Total hardness	>0.5 (85%)*	>0.25 (70%)*	>0.6 (90%)*
Chloride ion (ppm)	10~100	<60	10~30
Sulfate ion (ppm)	30~200	C.W. 30~100** H.W. 10~100***	<30
Nitrate ion (ppm)	<50	5~80	<15

* Valid for percentage indicated

** For cold water

*** For hot water

Case No. F-2, F-4 および F-5 は、 HCO_3^- に比して SO_4^{2-} および Cl^- が少ない。

2.9.3 熱交用銅管

Case No. H-1 および H-2 は、 HCO_3^- に比して SO_4^{2-} が特に多く、開放型冷却器において SO_2 ガスを吸収したことを疑わせる。

Case No. H-3 は空調用銅管の水質分析値と類似している。

3. 考察

銅管の孔食について、Campbell²⁾ は Type I と Type II に分類している。

Type I の孔食は、硬水を扱う給水用銅管に主に生じており、孔食部には炭酸カルシウム [CaCO_3] と塩基性炭酸銅 [$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$] からなる緑色の生成物が山状に盛り上がっている。孔食内部には軟らかい亜酸化銅 [Cu_2O] を常に含んでいて、時には塩化第一銅 [CuCl] も生成していることがあるとしている。

Type II の孔食は、軟水を扱う給湯用銅管に主に生じていて、孔食部には塩基性硫酸銅 [$\text{Cu}_4\text{SO}_4 \cdot (\text{OH})_6$] および Cu_2O を含む暗緑色の生成物が盛り上がって生成している。孔食内部には硬い Cu_2O を含んでいるとしている。

さらに Campbell は、アメリカ、イギリス、西ドイツ、ベルギー、オランダ、ニュージーランド、デンマークおよびアイスランド等において Type I の孔食が見られ、スウェーデン、西ドイツ、カナダ北太平洋海岸、イギリスの一部およびベルギーの一部においては Type II の孔食が見られるとしている。

Franquè³⁾ は、銅管の孔食を Type I, Type II および Type III に分類している。Type I と Type II の孔食の特徴は、Campbell の場合と同じである。Type III の孔食はほとんどがアルカリ性の軟水で、炭酸塩硬度の割合が小さく、 Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- の少ない水の中で生ずるとしている。そして、Type I, II, III の孔食が生ずるための水質を Table 6 のように分類している。

Mattsson⁴⁾らは、スウェーデンにおける銅管の孔食について、水質次のような特徴があることを認めている。

(1) pHが低いこと(7以下), 炭酸水素イオン[HCO₃⁻]が≤100mg/lであり、多くは≤50mg/lであること、(2)硫酸イオン[SO₄²⁻]が20~70mg/lであること、および(3)飽和指数が負であること。

さて、本邦における銅管の孔食について考察してみよう。Table 7は本稿における配管用銅管、空調用銅管および熱交用銅管の孔食例について、それぞれ水質上の特徴をまとめて列挙したものである。まず、本稿における孔食例36のうち、28例を占める配管用銅管の孔食について、その簡単な特徴をあげればつぎのようになる。

配管用銅管の孔食につき：1) 孔食部には緑青色の腐食生成物が盛り上がって生じている。2) その緑青色の腐食生成物は塩基性硫酸銅[Cu₄SO₄(OH)₆]を含む。3) 孔食部以外の部分には、管壁に密着する黒色の皮膜を有し、この皮膜はCu₂OとCuOを含む。4) 黒色の皮膜の上層に淡緑色の銅の腐食生成物(塩基性炭酸銅など)や褐色の鉄錆などからなる付着物層を有している。5) 使用された水は、上水を用いた温水であり、いずれも軟水である。

さらに、日本の上水はほとんどが河川水によるものであるから、Table 7右端に並記した日本の平均的河川水の水質¹⁾と、該当する配管用銅管の水質の項目とを比較対比すれば、つぎの重要な特色を挙げることができる。すなわち、上記1)~5)につづいて、6) 孔食を生じた水は、HCO₃⁻が少なく、SO₄²⁻とCl⁻が多い。7) 本孔食はTable 6における分類に従えば、Type IIに属するものとみられる。

空調用銅管および熱交用銅管の孔食例に関しては、配管用銅管の例と異なり、明らかな特徴が存在する。すなわち、8例中5件には防錆剤としてりん酸塩またはクロム酸塩+りん酸塩を用いており、そこにあるつぎの特徴がある。1) 孔食部を覆っている付着物は、配管用銅管にあっては緑青色を呈していたのに対し、緑色または黄緑色を呈している。2) これらの付着物の中には、かなり多量のりん(P)

が検出される。3) 水質に関しては、事故例が配管用銅管の事故数より大巾に少ないにも拘らず、その成分範囲が広く、一つの傾向を示しているとは思われない。4) さらに水質について、配管用銅管においてみられたこと、すなわち平均河川水に比して、HCO₃⁻が少なく、SO₄²⁻とCl⁻が多いことはみられず、むしろHCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻の相対比に関しては平均河川水に近いものが多い。5) 水中には防錆剤として、りん酸塩またはクロム酸塩+りん酸塩混合剤を用いているものが多い(8例中5件)、そして従来多く用いられてきたクロム酸塩防錆剤の使用時での孔食は知られていない。

以上の検討から、われわれが本邦において経験してきた銅管の淡水による孔食には、二つの型があることがわかった。その一つは、配管用銅管とくに給湯用銅配管でみられたような原水組成との関連において生じていることが十分考えられる事例である。他は空調用銅管や熱交用銅管などでみられたように、原水については何ら特定の傾向を見出しえないが、加えられている防錆剤に共通性—りん酸塩防錆剤—がみられ、その防錆剤との相関性をどうしても無視できない事例である。

前者は既に述べたように、イギリス、西ドイツなどの事例でも示されているType IIに属するものとみなしてよいであろう。本稿の事例によって表現すれば、つぎのようになる。すなわち、孔食は給湯用銅管に多く生じ、孔食部は塩基性硫酸銅よりなる腐食生成物に覆われており、その水質は軟水であり、平均的な上水に比して炭酸水素イオン濃度[HCO₃⁻]に対するSO₄²⁻やCl⁻の量が多い。

なお、Type IIの孔食の発生および進行の機構については、Mattsson⁴⁾らにより、HCO₃⁻濃度に対してSO₄²⁻の濃度比が大であったとき、保護性の塩基性炭酸銅皮膜の形成にかかって、侵食性のある塩基性硫酸銅皮膜の形成が起りうるためであるとの説明がなされている。そして、それを更に補足した筆者らの説明があるが⁵⁾、いずれも一つの考え方を示した段階であり、今後実験などにもとづく証明を必

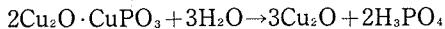
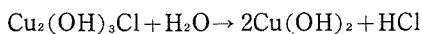
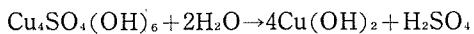
Table 7 Comparison of data on analysis of water in which copper pipes and tubes were corroded by pitting.

Item	Copper water pipes	Air conditioner copper tubes	Heat exchanger copper tubes	Reference; Japanese rivers in average ¹⁾
Number inspected	28	5	3	
pH	6.4 ~ 7.6	7.4 ~ 9.1	6.5 ~ 8.0	
Conductivity (μΩ/cm)	55 ~ 296	142.5 ~ 1150	102.5 ~ 800	111.5
HCO ₃ ⁻ (ppm) (me/l)	8.5~52.5 (30.1) 0.14~0.86 (0.49)	53.7 ~ 219.6 0.91 ~ 3.6	6.1 ~ 52.5 0.10 ~ 0.86	39.0 0.64
SO ₄ ²⁻ (ppm) (me/l)	9 ~ 70.4 (32.6) 0.19 ~ 1.5 (0.68)	8.4 ~ 41.0 0.17 ~ 0.85	33.7 ~ 300 0.70 ~ 6.24	13.9 0.29
Cl ⁻ (ppm) (me/l)	3.6 ~ 31.3 (17.3) 0.10 ~ 0.89 (0.49)	7.6 ~ 25.5 0.21 ~ 0.72	4.1 ~ 70 0.12 ~ 1.97	8.5 0.24
Inhibitor	None for 23 cases, sodium silicate for 5 cases	Phosphate or phosphate + chromate for 3 cases, nitrite for 1 case	Phosphate or phosphate + chromate for 2 cases	

要としているものと考える。

後者にあっては、防錆剤としてのりん酸が孔食に対して有害な働きをなしたことが疑われる。既に、防錆剤としてりん酸塩の有害性が指摘されている。Haase⁶⁾によれば、りん酸塩は銅と反応して濃い緑色の酸化第一銅・銅りん酸塩[Cu₂O · CuPO₄]を形成し、これがかなり大きな溶解度を有するために侵食が生ずるとされている。本稿の調査結果をみれば、孔食部を覆う緑色の腐食生成物からかなり大量のりん(P)が検出されている。このことは、上記の見解と矛盾するものではない。

一般に淡水中で使用されている銅管の表面は、銅管と密着して不溶性のCu₂O皮膜があり、その上層は安定な塩基性炭酸銅が覆っている。塩基性炭酸銅は溶解度が小さく、安定なばかりでなく、加水分解して強酸を生ずることがない。一方、銅は水中で硫酸イオン、塩素イオン、またはりん酸イオンなどとも反応して、それぞれ不溶性の塩を作り、これが管内面に付着する。これらの塩類は条件によって加水分解するときがあると思われるが、このとき、いずれの塩も強酸である硫酸、塩酸、りん酸を形成するであろう。たとえば、銅管の使用中に起こる局所的な種々の条件下のもとで、下記の反応を生ずることが考えられている。



このことが、HCO₃⁻濃度(活量)に比して、他の陰イオン濃度(活量)が大きいときときに、孔食を生ずる一つの条件を与えるものと考えることができよう。

このように考えてくれば、上水として純度の高い水を使用していたにもかかわらず、孔食を生じた名古屋市の例、Case No. W-8, W-12, W-15 も異常なケースではないようと考えられる。Case No. W-8, W-12, W-15において、水質は導電率: 55~65μS/cm, SO₄²⁻: 9.8~10.1ppm, Cl⁻: 3.6~4.6ppm と低い。これらの事例において、管内面には黒色の亜酸化銅+酸化銅皮膜の形成はみられたが塩基性炭酸銅の皮膜は僅かに付着しているに過ぎなかった。このことは HCO₃⁻の濃度が低いことと関係しているものであろう。すなわち、水中に HCO₃⁻が少なかったことが保護性の塩基性炭酸銅皮膜の十分な形成を困難にし、その結果として、微量ながら存在している陰イオン、SO₄²⁻やCl⁻の作用を受けやすくし、孔食の発生を招いたものと考えることができるように思われる。

なお、孔食の発生は同一の水を利用していいる系統において頻発しているわけでは決してない。むしろ、孔食発生部の方が圧倒的に少数例に属する。このことから、水質上の要因として本稿で指摘された事項がそれ単独で孔食を発生させるものではなく、通水条件など水質以外の要因と相俟って孔食現象を生ぜしめているものと考えられる。たとえば、Case No. W-27においては、同一の水を使用しているにもかかわらず給湯系統により孔食が発生しているものと

そうでないものがあり、孔食が発生している系統に共通することは、水が加圧下で加熱され、給湯配管において圧力が低下するシステムを採用していることである。このことは、水質のみでなく通水条件が孔食発生の重大な要因であることを示唆しているものと思われる。これらの面については、なお今後の検討が必要であろう。

4. む す び

淡水を用いている銅管の中には、まれながらも孔食を生ずることがある。この孔食の要因につき、36の実例にもとづいて検討を加えた結果、次のような結果を得た。

配管用銅管の孔食について：

1) 28件の孔食事例のうち、1例を除けばすべて給湯用配管におけるものである。

2) 孔食は腐食生成物の堆積物に覆われている。この腐食生成物からは、緑青色の塩基性硫酸銅が検出されている。

3) 孔食内には赤褐色の結晶状 Cu₂O が詰っている。

4) 非孔食部には管と密着して Cu₂O があり、その上層には塩基性炭酸銅やその他の結晶性あるいは非結晶性の化合物がみられる。

5) 水は軟水であり、pHは7以下(使用中において)であったとみられる。

6) 水の特徴として、日本の河川水の一般値に比して、HCO₃⁻に対する SO₄²⁻と Cl⁻の比が多かった。

空調用および熱交用銅管の孔食について：

7) 8件の孔食事例中5件に、緑色のりん(P)を含む腐食生成物に覆われた孔食がみられている。これらの孔食については、防錆剤としてりん酸塩を使用している点が共通している。

以上のような調査結果から、わが国において経験された孔食の発生機構として、つぎのように考える。

水中の HCO₃⁻濃度に対して、それにかわる陰イオンとして SO₄²⁻, Cl⁻または PO₄³⁻ がかなりの濃度で存在するような場合には、条件によっては局所的にこれらの陰イオンを含む反応生成物が生ずる。これらの腐食生成物は、加水分解により強酸を生ずるために pH の低下を起して孔食を発生する。

参 考 文 献

- 1) 半谷高久：水質調査法，丸善，(1960)，184, 185.
- 2) H. S. Campbell : Brit. Non-Ferrous Metals Research Association, Review, No. 574, August, (1972).
- 3) O. Franquè, D. Gerth and B. Winkler : Werkstoffe und Korrosion, 26 (1975), 255.
- 4) E. Mattsson and A. M. Fredriksson : Brit. Corrosion J., 3 (1968), 246.
- 5) 佐藤史郎, 包坂喜代治 : 住友軽金属技報, 12 (1971), 231.
- 6) L. W. Haase : Metall, 25 (1971), 1252.

実用 Al-Zn-Mg 合金厚板端面の溶接熱影響による組織変化

水	野	政	夫
菊	池	正	夫
馬	場	義	雄
福	井	利	安

住友軽金属工業株式会社

実用 Al-Zn-Mg 合金厚板端面の溶接熱影響による組織変化*

水野政夫** 菊池正夫***
馬場義雄****福井利安****

Structural Change in Edge of Commercial Al-Zn-Mg Alloy Thick Plate Caused by Weld Heat Input

by Masao Mizuno, Masao Kikuchi, Yoshio Baba
and Toshiyasu Fukui

A study was made on structural change in plate edges of bead-on-plate weld, three-pieces joint (deformed cruciform) fillet weld, and T-joint fillet weld in a commercial Al-Zn-Mg alloy caused by weld heat input. Structure of heat-affected zone was unsymmetric in both sides of weld bead closed to plate edge.

The structure of plate edge was affected by distance from bead center to plate edge (L), plate thickness (T), temper of base metal, joint design and welding conditions. Re-solutioning of η' precipitates occurred in the plate edge by weld heat input, when plate edge was closed to weld bead (for instance $L/T < 1$ in thick plate, $L/T < 2$ in middle thick plate). The difference of the structure in heat-affected zone between T6 and T7-treated plates was negligible. When plate edge was slightly separated from weld bead (for instance $L/T = 1 \sim 2$ in thick plate, $L/T = 2 \sim 3.5$ in middle thick plate), various structural changes such as partial re-solutioning of η' phase, reversion of G.P. zones, growth of η' phase or its transformation to η phase occurred, which depended on L/T and temper, and resulted in a difference of the structure in heat-affected zone between T6 and T7-treated plates. The width of heat-affected zone in T7-treated plate differed from that of T6-treated one. Little change was observed in structure, when plate edge was considerably separated from weld bead (for instance $L/T > 2$ in thick plate, $L/T > 3.5$ in middle thick plate).

1. 緒 言

Al-Zn-Mg 合金は鉄道車両をはじめとする輸送構造物に広く用いられているが、この合金は板端面で応力腐食割れを起こしやすいことが知られている¹⁾。このため合金成分や熱処理条件が種々工夫され、割れの防止が計られている²⁾。

このような応力腐食割れはとくにすみ肉溶接した部材の、溶接ビードに近接した板端面でも生じやすい。この割れの原因としては、溶接残留応力と溶接熱影響による組織変化とが考えられるが、これらの点に関して定量的かつ系統的に調べられた研究はあまりなく、不明な点が多い。

本報は溶接材におけるこれらの問題点を解決する上での

基礎的知見を得る目的で、実用の Al-Zn-Mg 合金をビード・オン・プレートおよびすみ肉溶接した時の溶接部近傍での板端面の組織変化を調べたものである。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

供試材は実用の JIS-A7N01 合金の T4 (465°C × 1hr 溶体化処理・強制空冷後、約 20°C における 1 カ月間の自然時効)、T6 (465°C × 1hr 溶体化処理・強制空冷後、100°C × 3hr 予備時効、150°C × 10hr 焼戻し時効) および T7 (465°C × 1hr 溶体化処理・強制空冷後、100°C × 3hr 予備時効、175°C × 5hr 焼戻し時効) 処理した板厚 8, 20 および 32mm のものである。なお、すみ肉溶接時の補助材として A5083 合金も用いたが、これは本研究の調査対象外である。溶加材には JIS-A5356 WY-1.6 および 2.4mmφ を用いた。供試母材および溶加材の化学成分を Table 1 に示す。

*軽金属, 26 (1976), 564 に発表

**京都大学・工学部 工学博士

***京都大学・工学部

****技術研究所・工学博士

Table 1 Chemical compositions of test materials.

Materials	Chemical compositions (%)									Remarks
	Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Zn	Cr	Ti	Zr	
Base metal	0.15	0.19	0.05	1.7	0.39	4.2	0.16	0.07	0.16	A7N01
Filler metal	<0.01	0.11	0.03	5.0	0.11	0.01	0.09	0.10	—	5356 WY

2.2 実験方法

試験片は MIG 自動および半自動溶接で作成した。まず最初、20mm板のT6 およびT7材を用い、板端面より15, 25 および 35mm 離れた部分にV溝を取り、それぞれ同条件(15,000 joule/cm)にてビード・オン・プレート溶接した。これを板端面よりビード中心までの距離(L)と厚板(T)の比較で示すとそれぞれ $L/T = 0.75, 1.25$ および 1.75 となる。次に20および32mm板の T6 材を用い、Fig. 1 に示すような変形十字すみ肉およびT型すみ肉溶接を行なった。ここ

硬さは、断面および板端面をピッカース硬度計(5kg荷重)で測定した。電気伝導度は板端面をシグマー・テスターで測定し、IACS(%)で示した。X線小角散乱はカウント法により $1/4\sim4^\circ$ までの散乱角を $(1/8)^\circ$ 間隙で各1分間の散乱強度を測定した。電子顕微鏡組織は板端面より 0.15mm 厚さの薄板をマイクロ・カッターで切り出し、電解エッチング(過塩素酸+エチルアルコール)で薄膜とし、透過電顕観察を行なった。

3. 実験結果

3.1 ビード・オン・プレート溶接材の板端面の組織変化

まず最初、基礎的な観点より、比較的単純な継手形状を有する試験片での溶接熱影響による組織変化を調べるために A7N01-T6 および T7 合金の 20mm板をビード・オン・プレート溶接した。

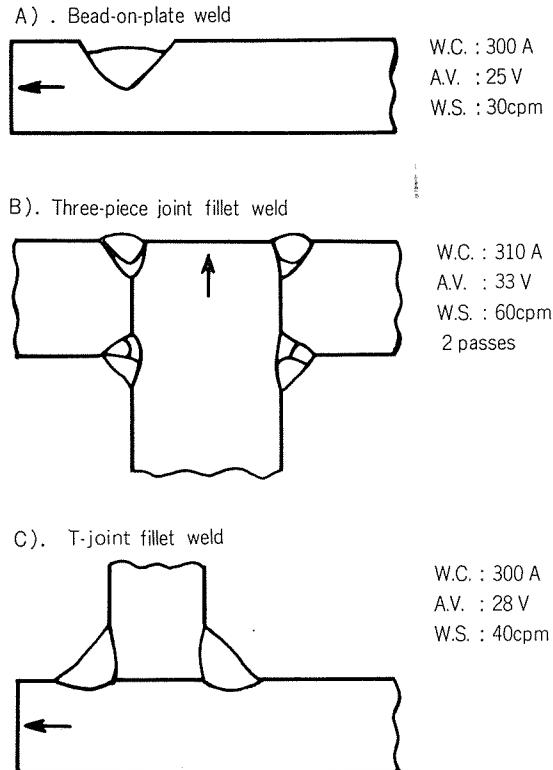


Fig. 1 Joint design and welding conditions. Location investigated is shown by arrow.

で変形十字すみ肉では $L/T=0$ 、T型すみ肉溶接では $L/T=1.1$ である。さらに 8mm 板の T7 材を用い T型すみ肉溶接を行なったが、この時、横板の板端面より縦板までの距離(L)は 10, 15, 20, 25 および 30mm とした。 $L/T=1.25, 1.88, 2.50, 3.13$ および 3.75 である。

試験はマクロ組織、硬さ、電気伝導度、X線小角散乱³⁾および透過電子顕微鏡組織によって、溶接熱影響を受けた板端面 (Fig. 1 に示す矢印部) の組織変化について行なった。マクロ組織の検出には王水 ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) を用いた。

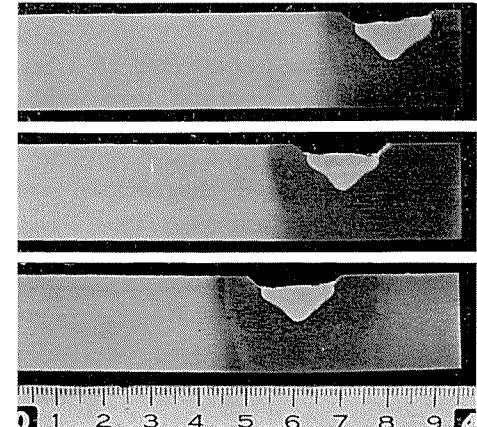


Fig. 2 Macro-structures of bead-on-plate welds in 20 mm thick Al-Zn-Mg (T6) alloy.

Fig. 2 は一例として T6 材を用いた試験材の断面マクロ組織を示す。このように板端部近傍に溶接ビードを置いた時は、溶接熱影響はビードを中心にして左右で非対称となるが、これは板端面での熱反射によるためである。板端面と溶接ビード中心との距離(L)の違いにより、板端部はそれぞれ異なる組織変化を示している。すなわち、 $L=15$ mm ($L/T=0.75$) 試料では板端部まで完全に変色しているが、 $L=25$ mm ($L/T=1.25$) では板端部のみ、わずか変色の程度が異なり、 $L=35$ mm ($L/T=1.75$) では、板端部より溶接ビードに向かって 15mm ほどの領域で変色が少ない。このようなマクロ組織での変色は、母材質別の違いで異なり、写真には示していないが、例えば T7 材の場合、 $L=35$ mm では板端面はかなり広い範囲で変色を示さなかった。

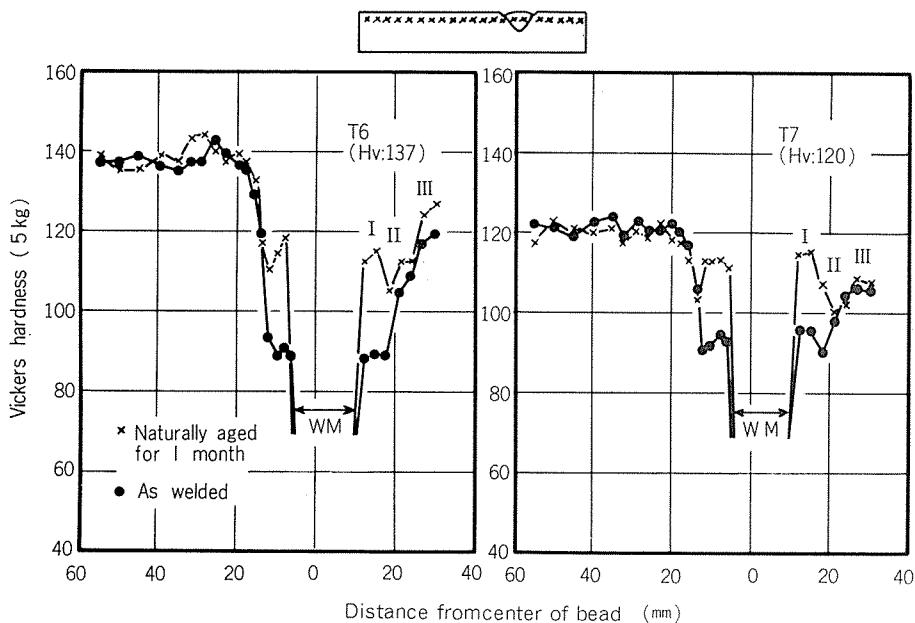


Fig. 3 Hardness distribution of bead-on-plate welds in 20 mm thick Al-Zn-Mg (T6 and T7) alloy. ($L=35$ mm)

Fig. 3 は T6 および T7 材の $L=35$ mm の試料の硬さ分布を示す。溶接ビードを中心にして左右で非対照の硬さ分布となっている。ここで溶接ビード部 (WM) およびこれより左側は本研究の調査対象外である。したがって溶接ビード中心より右側での硬さ分布について注目すると、溶接熱影響は I, II および III の 3 つの領域に大別できる。溶接ビードに隣接した領域 I では、T6 材の場合 $Hv=$ 約 90 (溶接直後) および $Hv=$ 約 115 (1 カ月自然時効), T7 材の場合 $Hv=$ 約 95 (溶接直後) および $Hv=$ 約 115 (1 カ月自然

時効) を示し、著しい時効硬化を示している。次に 1 カ月の時効後の硬さ分布で谷を示す領域 II については、T6 材の場合少し時効硬化しているが、T7 の場合ほとんど時効硬化していない。しかも T6 および T7 材とも領域 I より領域 II の方が硬さの値が低い。板端部の領域 III は、T6 材の場合少し時効硬化を示し、しかも硬さ ($Hv=125\sim130$) は T6 母材 ($Hv=137$) と領域 I ($Hv=$ 約 115) の中間であり、いっぽう、T7 材の場合時効硬化もなく、また硬さ ($Hv=$ 約 110) は領域 I ($Hv=$ 約 115) より低い。

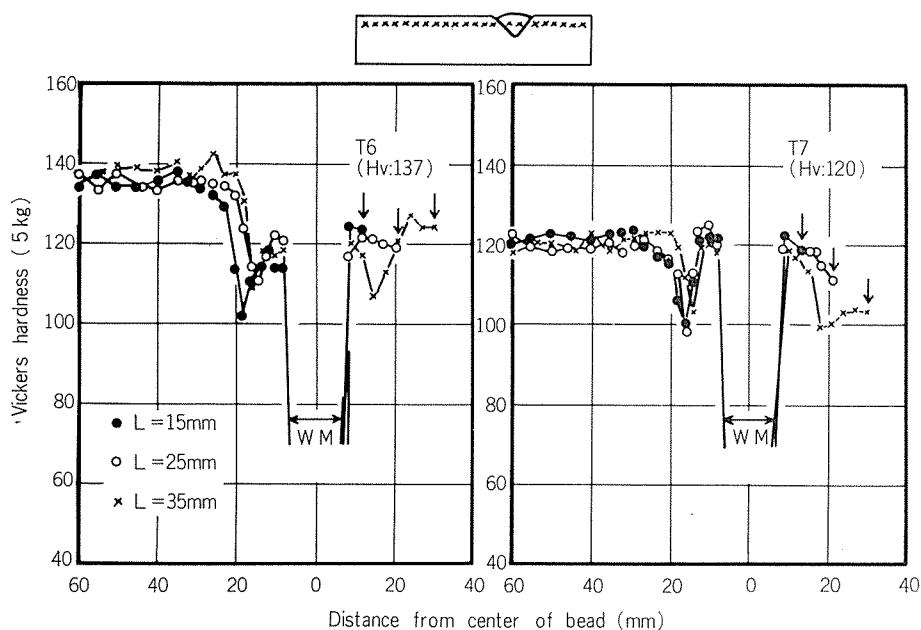


Fig. 4 Hardness distribution of bead-on-plate welds aged for 2 months in 20 mm thick Al-Zn-Mg (T6 and T7) alloy.

Fig. 4 は $L=15, 25$ および 35 mm の試料の 2 カ月時効後の硬さ分布である。板端部(矢印)について注目すると、 $L=15\text{ mm}$ では T6 および T7 材とも $H_V=120 \sim 125$ を示し、前述の領域 I に相当する。 $L=25\text{ mm}$ では、T6 材の場合

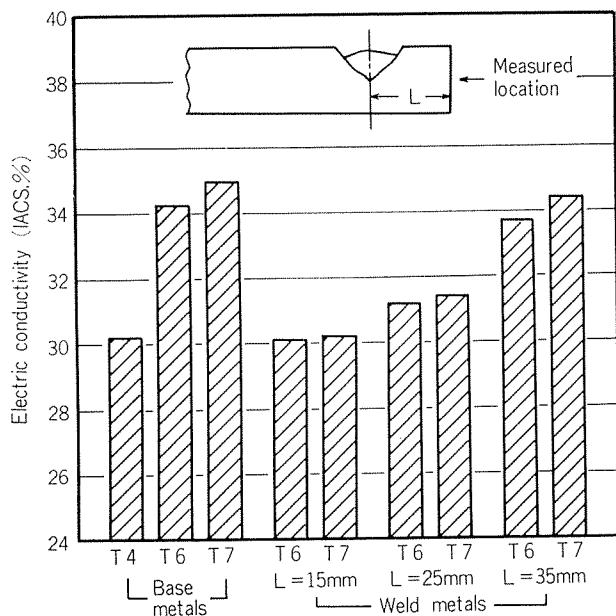


Fig. 5 Electric conductivity of bead-on-plate welds in 20 mm thick Al-Zn-Mg (T6 and T7) alloy.

$H_V=120$ で領域 I が広く板端部にまで及んでいる形になっている。いっぽう、T7 材の場合 $H_V=110$ で領域 II に相当するようである。 $L=35\text{ mm}$ では、T6 および T7 ともそれぞれ前述の領域 III に相当するようである。

これらの試料で板端面の電気伝導度をシグマ・テスターで調べたのが Fig. 5 である。これより明らかなどとく、 $L=15\text{ mm}$ の試料では T6 および T7 材とも T4 母材の電気伝導度と同水準であり、 $L=25\text{ mm}$ では、T6 および T7 材とも T4 母材と T6 母材の中間(むしろ T4 母材寄り)であり、T6 材と T7 材では後者の方がやや電気伝導度が高い。 $L=35\text{ mm}$ では、T6 および T7 材とも、それぞれ T6 母材および T7 母材にはおよばないが、かなり近い水準を示している。

Fig. 6 および Fig. 7 はそれぞれ T6 および T7 材の $L=15, 25$ および 35 mm の試料の板端面を X 線小角散乱法で調査した結果である。 $L=15\text{ mm}$ では、T6 および T7 材とも散乱強度はひじょうに弱く T4 母材の散乱曲線に似ている。 $L=35\text{ mm}$ では散乱強度はひじょうに強くそれぞれ T6 および T7 母材の散乱曲線に近く、 $L=25\text{ mm}$ では、これらの中間(T6 材ではむしろ $L=15\text{ mm}$ 寄り)である。いっぽう、T6 材と T7 材で比較すると、例えば最も複雑な溶接熱影響を受ける $L=25\text{ mm}$ の場合、T7 材の方が少し散乱強度が高い。

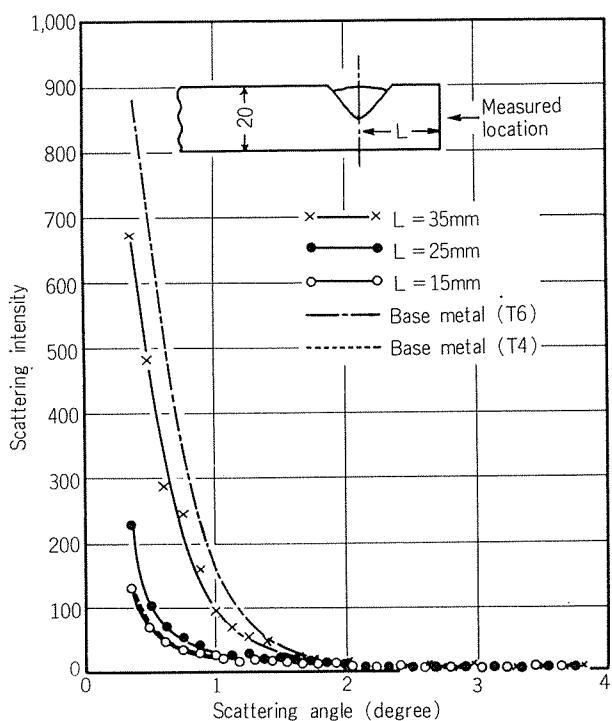


Fig. 6 Small angle X-ray scattering intensity of bead-on-plate weld in 20 mm thick Al-Zn-Mg (T6) alloy.

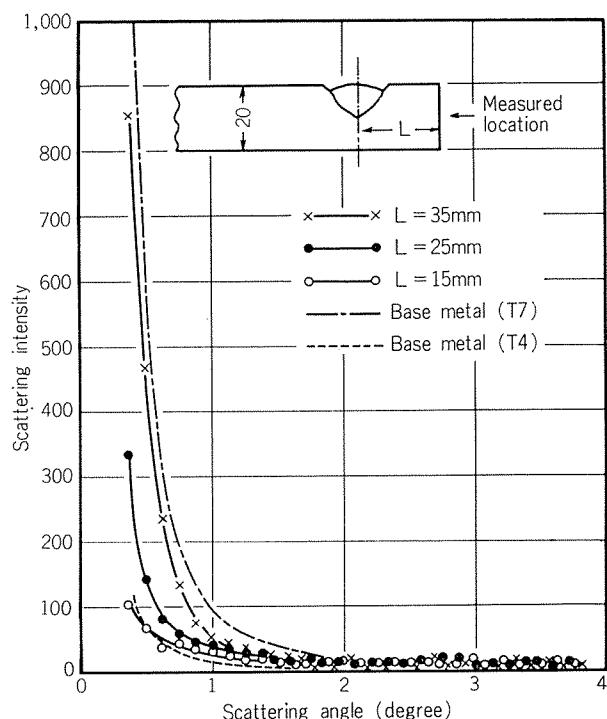


Fig. 7 Small angle X-ray scattering intensity of bead-on-plate weld in 20 mm thick Al-Zn-Mg (T7) alloy.

Fig. 8 に T7 材の $L=15, 25$ および 35mm の試料の板端面の透過電顕組織を示す。これより明らかなるごとく、 $L=15\text{mm}$ の試料では巨大な不溶性化合物（AlFeMnSi 系であろう）のみ観察され T7 母材で存在した η' 相は全く認められない。 $L=25\text{mm}$ では、微細な η' 相ではなく、比較的大きな η' 相と巨大な不溶性化合物が認められる。しかし析出物（ η' 相）の量はあまり多くない。 $L=35\text{mm}$ では巨大な不溶性化合物の他に微細な η' 相およびやや粗大な η' 相が認められる。

以上の硬さ (Fig. 3 および 4), 電気伝導度 (Fig. 5), X 線小角散乱 (Fig. 6 および 7) および透過電子顕微鏡組織 (Fig. 8) より、それぞれの試料の板端部の組織状態を推定すると次のとくになる。すなわち、 $L=15\text{mm}$ ($L/T=0.75$) の試料では、T6 および T7 材とも板端部まで完全に再溶体化され、その後の自然時効で G.P. ゾーンが現われる。 $L=25\text{mm}$ ($L/T=1.25$) では、T6 材の場合再溶体化域が広く、板端部までほぼ再溶体化され（ただし $L=15\text{mm}$ より再溶体化の程度は少ない）、その後の自然時効で G.P. ゾーンが現われているが、ごく一部、 η' が残存していると思われる。いっぽう、T7 材の場合は、ごく一部の η' 相の再溶体化と同時に η' 相の粗大化ならびに $\eta' \rightarrow \eta$ 相への変態が起こっており、T6 材の場合より再溶体化は少なく、 η' 相の粗大化あるいは η 相への変態の割合が多いと推定される。 $L=35\text{mm}$ ($L/T=1.75$) では、T6 材の場合、一部の G.P. ゾーンの復元と η' 相の粗大化が同時に起こっているが、T7 材の場合、 η' 相の粗大化が起こっているのみと推定される。

3.2 変形十字すみ肉および T 型すみ肉溶接材の板端面の組織変化

次に、実用的な観点より、A7N01-T6 合金の 20 および 32 mm 板を用いて、実際の溶接構造物でしばしば用いられる変形十字すみ肉および T 型すみ肉溶接継手について調べた。

この試料の断面マクロ組織を Fig. 9 に示す。ここで変形十字すみ肉溶接材の横板は A5083 合金であり、本研究の調査の対象外である。A7N01-T6 合金を用いた変形十字すみ肉溶接材の縦板および T 型すみ肉溶接材の横板の端部（矢印）は溶接熱影響を受け複雑な組織変化を示しており、著しく変色した部分、少し変色した部分、変色していない部分などとなる。

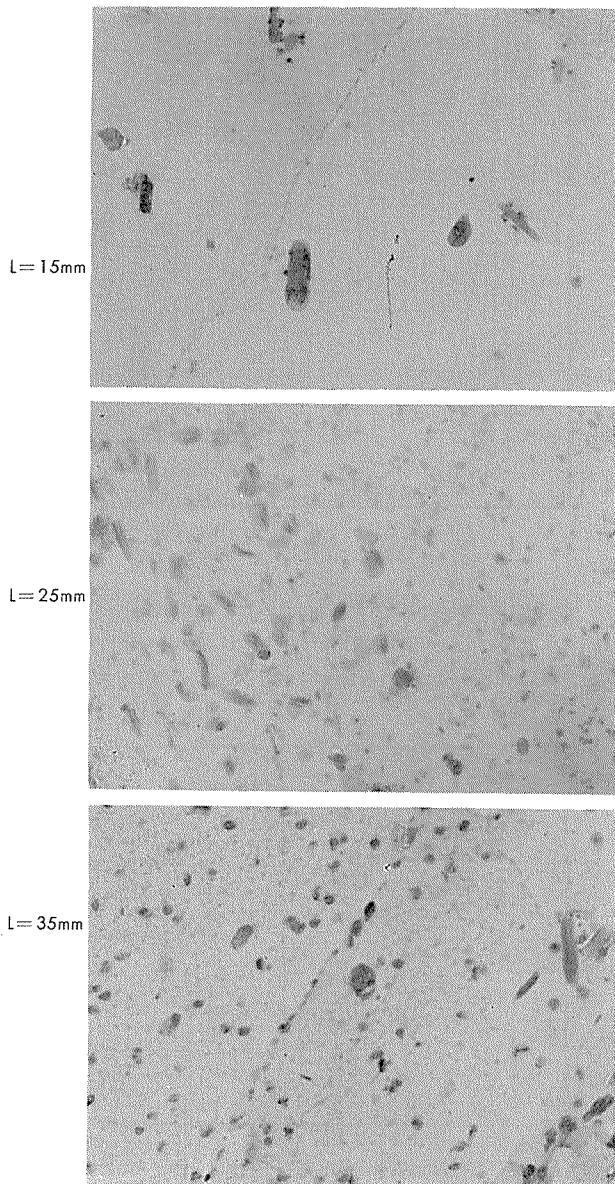


Fig. 8 Electron micro-structures of plate edge of bead-on-plate welds in 20 mm thick Al-Zn-Mg (T7) alloy.

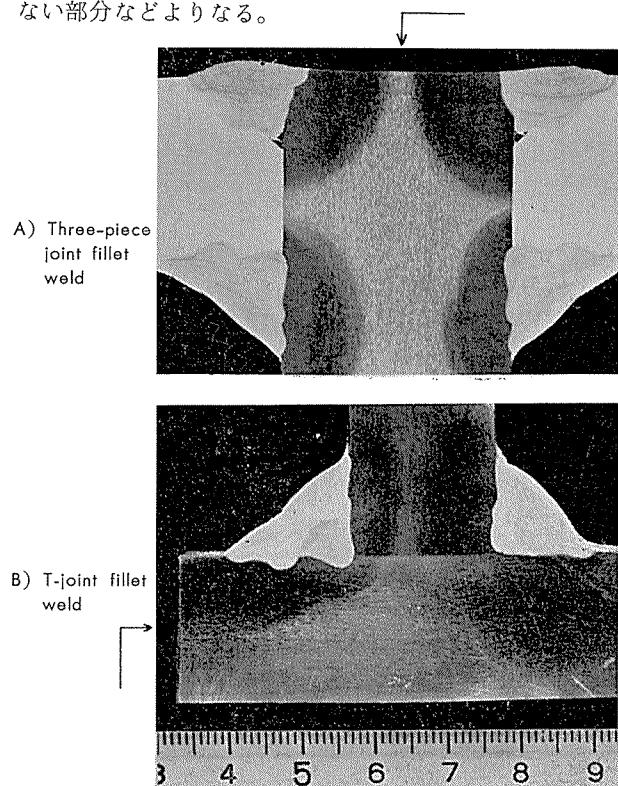


Fig. 9 Macro-structures of three-piece joint and T-joint fillet welds in 32 and 20 mm thick Al-Zn-Mg (T6) alloy.

Fig. 10 に A7N01-T6 合金の変形十字すみ肉溶接材 ($L/T=0$) の板端面近傍の硬さ分布を示す。硬さの測定は溶接後 1 カ月の自然時効後に行なった。これより明らかなるとく、溶接ビードに隣接した部分では、 $Hv=$ 約 115 であるが、板厚の中央部では $Hv=$ 約 95 を示し、結局板厚方向で 3 つの領域にわかれている。この $Hv=$ 約 115 および $Hv=$ 約 95 を示す部分の板端面を X 線小角散乱法で調べたのが **Fig. 11** である。ここでは比較のため母材 (T4 および T6 材) そのものの散乱曲線も示している。これよりも明らかなるとく、領域 A ($Hv=$ 約 115) では、T4 母材とほぼ同様の散乱強度を示し、領域 B ($Hv=$ 約 95) では T6 母材よりやや弱い散乱強度となっている。

この **Fig. 10** および 11 より、溶接部に隣接した領域 A では、溶接熱影響により、ほぼ完全に再溶体化され、その後の時効で G.P. ゾーンが現われているが、板中央部の領域 B では、ごく一部の G.P. ゾーンの復元も起こっているが、大部分 η' 相の粗大化が生じているものと推定される。

Fig. 12 に A7N01-T6 合金の T 型すみ肉溶接材 ($L/T=$ 約 1.1) の板端面近傍の硬さ分布を示す。硬さの測定は溶接後約 3 カ月の自然時効後に行なった。板厚方向において硬さは $Hv=$ 約 120, $Hv=$ 約 115, $Hv=$ 約 125 および $Hv=$ 約 130~135 とはば連続的な増減の変化を示しており、**Fig. 10** に示した変形十字すみ肉溶接材の非連続的な変化と異なっている。この試料の板端面を X 線小角散乱法で調べた結果が **Fig. 13** である。これより明らかなるとく、領域 A ($Hv=$

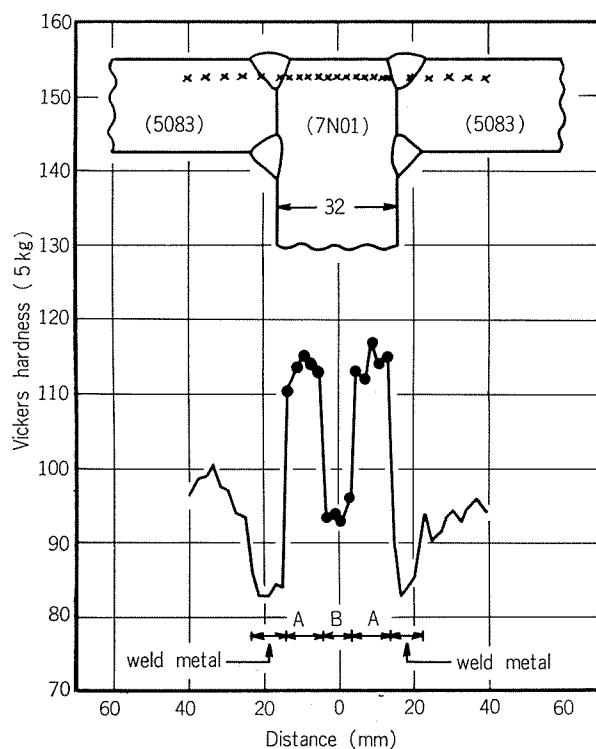


Fig. 10 Hardness distribution of three-piece joint fillet weld aged for 1 month in 32mm thick Al-Zn-Mg (T6) alloy.

=115~120) では T4 母材と T6 母材の中間の散乱強度を示し、領域 B ($Hv=$ 130~135) では T6 母材に似た散乱強度を示している。

この **Fig. 12** および 13 より領域 A では部分的に再溶体化し、その後の自然時効で G.P. ゾーンが現われているが、未溶解の η' 相も多く残存していると推定される。領域 B では、ほとんど熱影響を受けずに T6 母材の折出状態のままと思われるが、部分的には折出物の粗大化や復元も生じているのではないかと推定される。前述の **Fig. 10** および

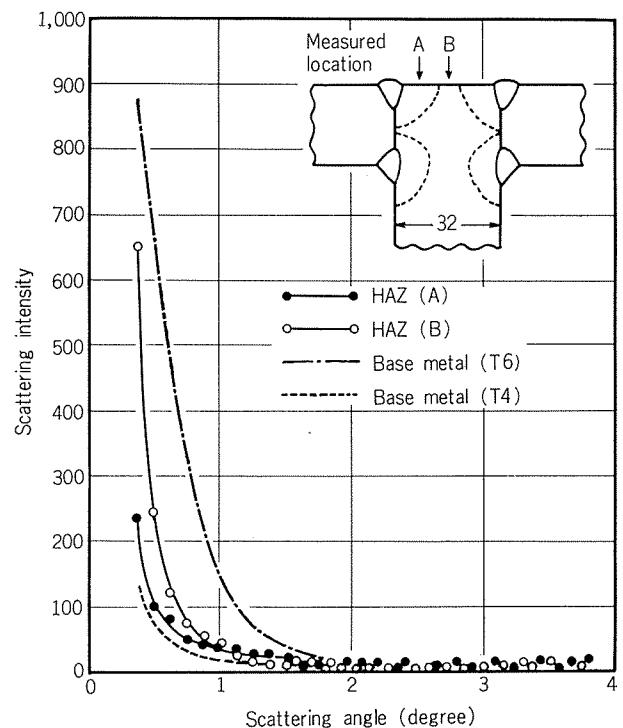


Fig. 11 Small angle X-ray scattering intensity of three-piece joint fillet weld in 32 mm thick Al-Zn-Mg (T6) alloy

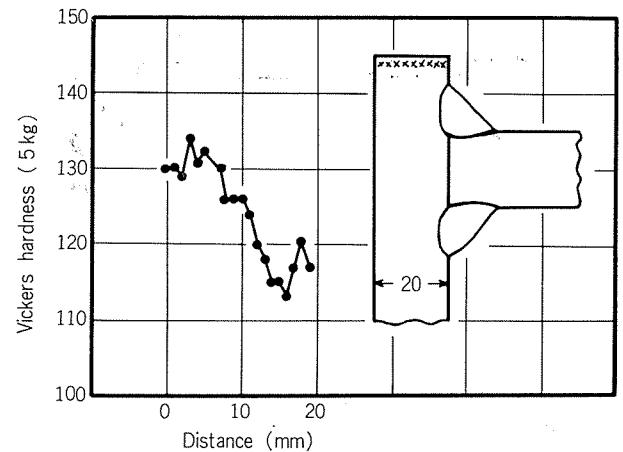


Fig. 12 Hardness distribution of T-joint fillet weld aged for 3 months in 20mm thick Al-Zn-Mg (T6) alloy.

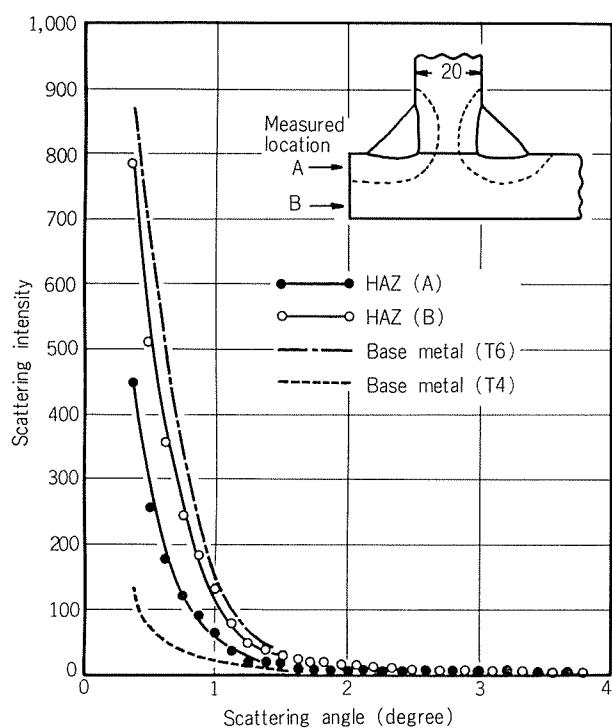


Fig. 13 Small angle X-ray scattering intensity of T-joint fillet weld in 20 mm thick Al-Zn-Mg (T6) alloy.

11の変形十字すみ肉溶接と Fig. 12 および 13 の T型すみ肉溶接の結果が少し異なるのは、継手形状、溶接条件、溶接ビードと板端面の距離などの違いのみならず、時効期間の違いにもよるものであろう。

Fig. 14 に A7N01-T7 合金の 8 mm 板で、横板の板端面から縦板までの距離 L を 10~30 mm の範囲で変化させた T型すみ肉溶接材の断面マクロ組織を示す。 $L=10\sim30$ mm の変化とともに横板の板端面はそれぞれ異なる熱影響を受けている。

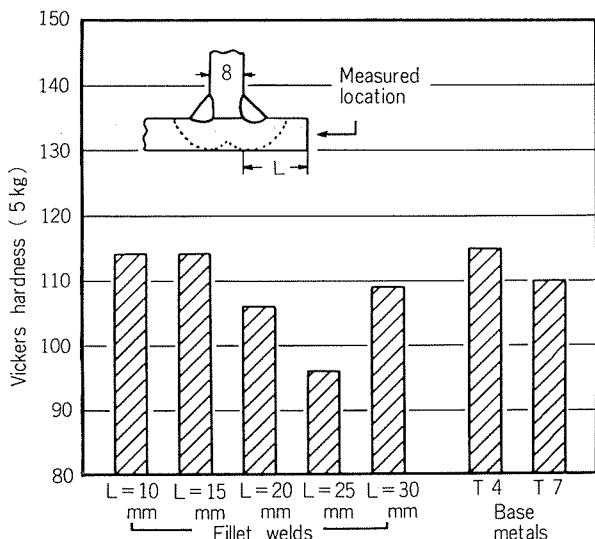


Fig. 15 Hardness of plate edge of T-joint fillet weld aged for 1 month in 8 mm thick Al-Zn-Mg (T7) alloy.

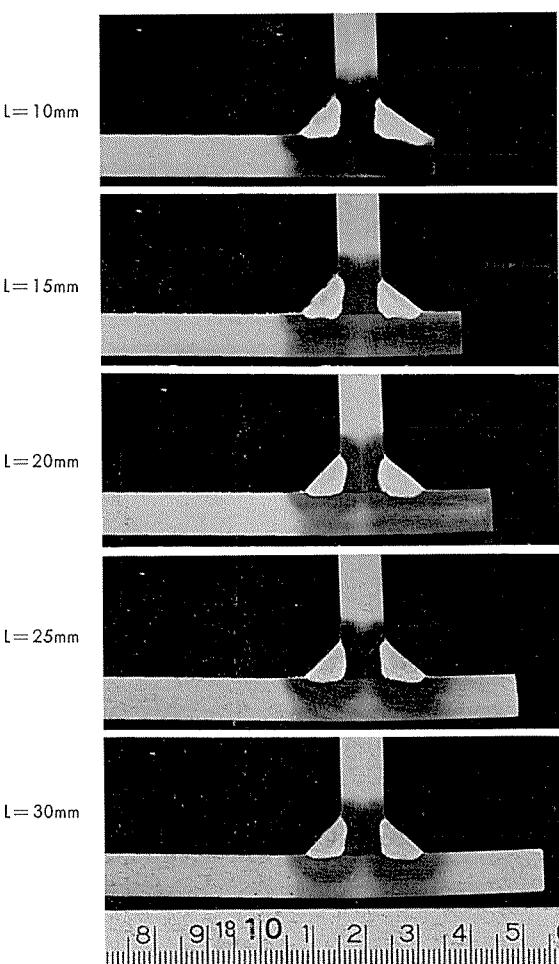


Fig. 14 Macro-structures of T-joint fillet welds in 8 mm thick Al-Zn-Mg (T7) alloy.

これらの試料の板端面の硬さの測定結果を Fig. 15 に示す。ここでは板厚方向での硬さのバラツキが少ないので、硬さの測定は溶接後 1 カ月の時効後に、板端面で板厚のほぼ中央部で行なった。 $L=10$ mm ($L/T=1.25$) および $L=15$ mm ($L/T=1.88$) の試料では T4 母材とほぼ同じ硬さであり、これらの試料では溶接熱影響により板端面はほぼ再溶体化され、その後の時効で G.P. ゾーンが現われていると思われる。 $L=20$ mm ($L/T=2.5$) および $L=25$ mm ($L/T=3.13$) では、T7 母材より硬さの値が低く析出物の粗大化による過時効が生じているものと思われる。とくに $L=25$ mm では過時効の程度が著しい。いっぽう、 $L=30$ mm ($L/T=3.75$) では硬さは再び T7 母材と同水準になっており、ほとんど溶接熱影響を受けていないものと推定される。

4. 考察

Al-Zn-Mg 合金板端部は溶接熱影響により種々の組織変化を生じる。本研究結果より明らかとなった組織変化を概括すると Table 2 のごとくとなる。すなわち、板端面が溶

Table 2 Structural change at plate edge caused by weld heat input.

Joint shape	Plate thickness (mm)	Temper of base metal	Structure of base metal	Location	Main structures existing in plate edge after post-weld aging
Bead-on-plate weld	20	T6	G. P. zone + η'	$L=15 \text{ mm } (L/T=0.75)$	G. P. zone
				$L=25 \text{ mm } (L/T=1.25)$	G. P. zone + $\eta' + \eta$
		T7	η'	$L=35 \text{ mm } (L/T=1.75)$	G. P. zone + η'
	32	T6	G. P. zone + η'	$L=15 \text{ mm } (L/T=0.75)$	G. P. zone
				$L=25 \text{ mm } (L/T=1.25)$	$\eta' + \eta + \text{G. P. zone}$
		T7	η'	$L=35 \text{ mm } (L/T=1.75)$	η'
T-joint fillet weld	20	T6	G. P. zone + η'	region A	G. P. zone
				region B	$\eta' + \eta + \text{G. P. zone}$
		T7	η'	region A	G. P. zone + η'
				region B	$\eta' + \eta + \text{G. P. zone}$
	8	T7	η'	$L=10 \text{ mm } (L/T=1.25)$	G. P. zone
				$L=15 \text{ mm } (L/T=1.88)$	G. P. zone
				$L=20 \text{ mm } (L/T=2.5)$	$\eta' + \eta \ (\eta' > \eta)$
				$L=25 \text{ mm } (L/T=3.13)$	$\eta + \eta' \ (\eta > \eta')$
				$L=30 \text{ mm } (L/T=3.75)$	η'

接ビードに隣接するか、あるいはごく近接している場合（例えば 20mm の厚板では $L/T < 1$ 、8mm の中厚板では $L/T < 2$ ）には、完全な再溶体化領域となり、板端面と溶接ビードが少し離れている場合（例えば厚板では $L/T = 1 \sim 2$ 、中厚板では $L/T = 2 \sim 3.5$ ）には、G.P. ゾーンの復元と一部の η' 相の粗大化領域、あるいは η' 相の粗大化や $\eta' \rightarrow \eta$ 相の変態による過時効領域となり、板端面と溶接ビードがかなり離れている場合（例えば厚板ではたぶん $L/T > 2$ 、中厚板では $L/T > 3.5$ ）には、非熱影響領域となる。これらの組織変化は、単に溶接ビード中心と板端面の距離 (L) や板厚 (T) のみならず、母材質別によっても影響され T7 材より T6 材の方が再溶体化や復元による著しい組織変化領域が広い。その他、継手形状や溶接条件によっても影響される。その上、このような板端部では定常的な熱伝導状態とならず、この部分での組織変化をいっそう複雑にしている。

これらの組織変化に関しては、単にマクロ的な組織や硬さだけでは正確な把握が困難であり、電気伝導度、X 線小角散乱、さらには電子顕微鏡による直接観察なども加味されてはじめて正確な組織の同定が可能となるものであり、上述の Table 2 は、このようにして推定した組織変化である。

ところで Al-Zn-Mg 合金板の肉厚方向の応力腐食割れの原因となる板厚方向の残留応力は、単に溶接によるのみならず、曲げ、切断加工などによっても導入される。しかし溶接（とくにすみ肉溶接）に限ってみれば、残留応力の形成⁴⁾と同時に、本研究でも明らかになったごとく、板端面

近傍では複雑な組織変化を起こしているので、単に母材の質別（たとえば母材の応力腐食割れ防止に有効な T7 处理⁵⁾）だけで、応力腐食割れの有効な防止策となりえないことがある。したがってこのような場合には、母材の合金成分、たとえば肉厚方向の応力腐食割れに有効な微量の Cu 添加⁶⁾（ただし、溶接性を阻害しない範囲での添加⁷⁾）などについて考慮するのも有効な方法である。

いずれにしろ、溶接構造用 Al-Zn-Mg 合金板の肉厚方向の応力腐食割れは、母材調質と合金成分の両面から対策を立てるのが好ましく、いっぽう施工面では、板端面に大きな残留応力が残らず、かつ、再溶体化した板端面が露出しないような方法（たとえば、バターリングや塗装など）について考慮することが望まれる。

5. 結 言

実用 Al-Zn-Mg 合金をビード・オン・プレートおよびすみ肉溶接した時の溶接部近傍の板端面の組織変化をマクロ組織、硬さ、電気伝導度、X 線小角散乱および透過電顕観察で調べた結果、次の点が明らかとなった。

1) 板端部近傍に溶接ビードを置いた場合、溶接ビードを中心にして非対照な熱影響組織となる。板端面には、溶接ビード中心と板端面との距離 (L)、板厚 (T)、母材質別、溶接継手形状などにより種々の組織が現われる。

2) 溶接ビードが板端面に隣接するか、あるいはごく近接している場合（たとえば 20mm 程度の厚板では $L/T < 1$ 、8mm 程度の中厚板では $L/T < 2$ ）には、板端面は溶接

熱影響によりほぼ再溶体化し、その後の自然時効で G.P.ゾーンが現わってくる。溶接ビードと板端面が少し離れている場合（たとえば厚板では $L/T=1\sim 2$ 、中厚板では $L/T=2\sim 3.5$ ）には、部分的な再溶体化、G.P.ゾーンの復元と一部の η' 相の粗大化が同時に生じている場合や、 η' 相から η 相への変態が起こっている場合がある。この距離がさらに大きくなると（たとえば厚板では多分 $L/T>2$ 、中厚板では $L/T>3.5$ ），非熱影響状態となる。

3) 溶接ビードと板端面が隣接している時は、母材質別（T6, T7）に関係なく再溶体化領域となるため、T6, T7 材の差はない。しかし溶接ビードと板端面の距離が少し離れると、T6 材では復元と析出物の粗大化が同時に生ずるのに対し、T7 材では析出物の粗大化が生じやすくなる。組織変化の観点より見れば、T7 材より T6 材の方が溶

接熱影響を受けやすい。また、T6 材と T7 材では、溶接ビードから、非熱影響領域までの距離が少し異なってくる。

文 献

- 1) 例えば、W. Gruhl und M. Schippers : Z. Metallkde, 58 (1967), 677
- 2) 馬場義雄 : 軽金属, 24 (1974), 227
- 3) 例えば、河野 修 : 合金の析出（幸田成康監修）、丸善, (1967), 55, 菊池正夫, 水野政夫 : 軽金属溶接, 14 (1976), 49
- 4) 中村寿雄, 田中一雄, 笹部誠二 : 軽金属溶接, 14 (1976), 266
- 5) 馬場義雄, 高島 章 : 住友軽金属技報, 11 (1970), 15
- 6) 例えば, Y. Baba : Trans. JIM, 11 (1970), 404, J. Busby, J.F. Cleave and R.L. Cudd : J.Inst. Metals, 99 (1971), 41
- 7) 福井利安, 杉山禎彦, 馬場義雄 : 住友軽金属技報, 18 (1976), 38

抵抗スポット溶接によるアルミニウムと軟鋼の接合

福井利安
杉山禎彦

住友軽金属工業株式会社

抵抗スポット溶接によるアルミニウムと軟鋼の接合*

福井利安** 杉山禎彦***

Joining Aluminum to Mild Steel by Resistance Spot Welding

by Toshiyasu Fukui and Yoshihiko Sugiyama

A study has been made on the resistance spot welding of Aluminum (A5052) to mild steel (SS41) by using stainless steel (SUS27)—aluminum (A1050) clad sheet as transition piece.

The results obtained in this experiment were summarized as follows.

- 1). It was possible to join aluminum alloy to mild steel by resistance spot welding using transition piece of SUS-Al clad sheet in principle.
- 2). On welding A5052 to SUS-Al clad sheets and SS41 to SUS-Al clad sheets, a nugget was formed at the contact surface of A5052 and A1050 in SUS-Al clad and at that of SS41 and SUS27 in SUS-Al clad respectively, though two nuggets were formed at both sides of SUS-Al clad interface on welding these three pieces (SS41—SUS-Al clad—A5052).
- 3). Mechanical properties such as tensile shear and cruciform tensile strengths of spot welds were comparatively excellent in all combinations of SUS-Al clad—A5052, SS41—SUS-Al clad and SS41—SUS-Al clad—A5052.
- 4). No alloying layer was observed in an interface of SUS27—A1070 clad, unless welding conditions were extremely excessive.

1. 緒 言

アルミニウムの用途拡大にともないアルミニウムと異種金属の接合の必要性が高まっている。アルミニウムと異種金属の冶金的接合法(溶接)としては、摩擦溶接法¹⁾、爆発圧接²⁾、拡散溶接³⁾、その他種々の方法⁴⁾があり、継手性能の信頼性も高く、かなり実用化されている。しかしながら、これらの接合では、形状に制約があり、また変形を伴なうのでその実用範囲は限られており、アルミニウム薄板と軟鋼薄板の接合には適用できない。

筆者らはアルミニウムとステンレス鋼の圧延クラッド板をトランジション・ピースとして用いることにより、アルミニウム薄板と軟鋼薄板を抵抗スポット溶接で比較的容易に接合でき、かつその継手性能もかなり優れていることを見出したので、この接合法の概略とその継手性能について報告する。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

供試材は A1100-H32 (1.3mm), A5052-H32 (1.5mm)

アルミニウム板、SS41(0.8mm)軟鋼板およびSUS27ステンレス鋼板—A1050アルミニウム板(1.7mm)圧延クラッド(以下SUS-Al-cladと記す)である。ここでSUS-Al-cladはトランジション・ピースとして用いるもので、クラッド圧延後400°C×1hrの熱処理を施している。SUS-Al-cladでSUS27は0.2mm, A1050は1.5mmであり、これらの圧着強度はピール試験で20~23(kg/25mm巾)であった⁵⁾。

2.2 実験方法

抵抗スポット溶接はFig. 1に示す3通りの組合せで行なった。

- (a) SUS-Al-clad—A5052(クラッドのA1050側にA5052を重ねる)
- (b) SS41—SUS-Al-clad(クラッドのSUS27側にSS41を重ねる)
- (c) SS41—SUS-Al-clad—A5052(クラッドのSUS27側にSS41, A1050側にA5052を重ねる)

なお、比較のためSS41軟鋼板とそれぞれA1100, A5052アルミニウム板の直接スポット溶接も加えた。

溶接は定格容量500KVAの三相低周波式スポット溶接機を用い、Fig. 2に示すシーケンスで行なった。溶接条件は予備試験により個々の試験片の組合せに最も適した条件

*軽金属学会第49回秋期大会(1975-11)で発表

**技術研究所 工学博士

***技術研究所

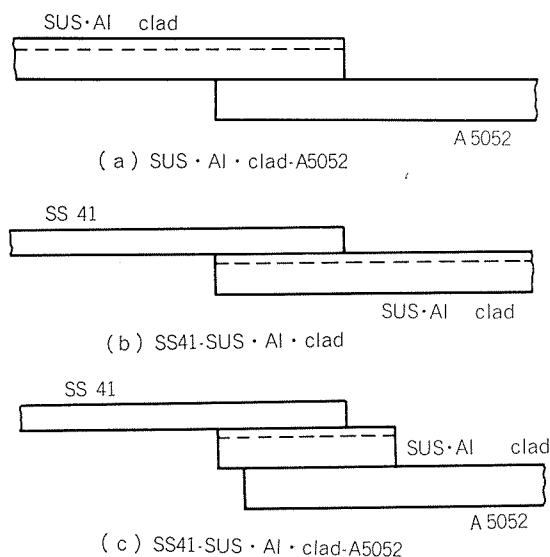
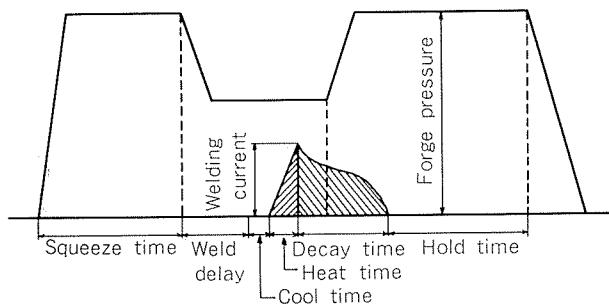


Fig. 1 Combination of test materials.

Fig. 2 Welding sequence used in this experiment.
(Three-Phase Convertor Resistance Spot Welding Equipment).

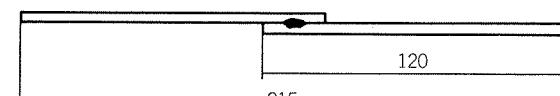
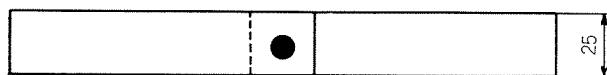
件を選定し下記の範囲内で行なった。

welding current : 42,000~60,000A
squeeze time : 25 ~
heat time : 2 ~ 5 ~
decay time : 4 ~
cool time : 2 ~ 3 ~
hold time : 40 ~ 60 ~
forge pressure : 800 ~ 1,000 kg/cm²

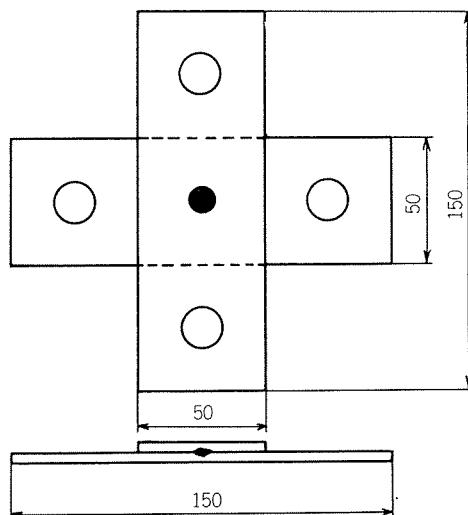
試験は Fig. 3 に示す剪断引張、十字引張試験によるスポット溶接部の機械的性質の調査と光学顕微鏡、EPMAによる接合境界部の組織調査について行なった。

3. 実験結果

まず最初、A1100 および A5052 アルミニウム板と SS41 軟鋼板を直接スポット溶接した。溶接電流は 42,000 ~ 48,000A である。この断面接合状況を Fig. 4 に示す。これより明らかなるごとく、SS41-A1100 および SS41-A5052 のいずれの組合せにおいても、溶接電流が大きい程ナゲットは大きい。しかし、いずれの場合も溶融はアルミニウム

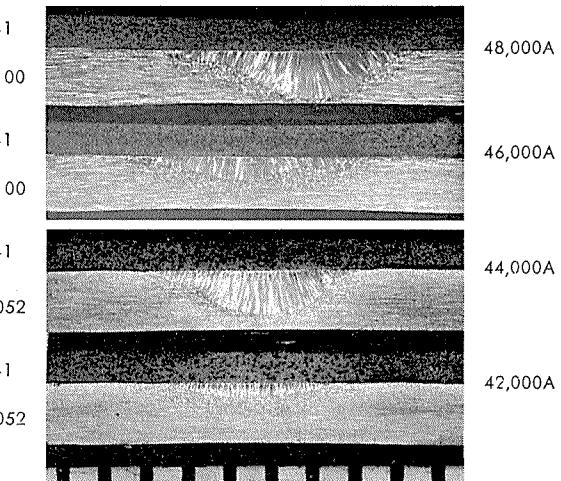


A) Tensile shear test



B) Cruciform tensile test

Fig. 3 Shape and size of tensile shear and cruciform tensile test specimens.

Fig. 4 Macro-photograph in cross-section of direct spot weld of A1100 and A5052 aluminum to SS41 mild steel. ($\times 10 \times \frac{1}{2}$)

側でのみ生じており、軟鋼側は溶融していない、すなわち、局部的に溶融したアルミニウムが軟鋼に圧着されたような状況を呈している。

次に、SUS-Al-clad を用い、このトランジション・ピースと A5052 あるいは SS41 の抵抗スポット溶接、および SS41—SUS-Al-clad—A5052 の三者同時溶接を行なった。溶接電流は 51,000～60,000A である。この断面接合状況を Fig. 5 に示す。まず、SUS-Al-clad と A5052 の接合では、

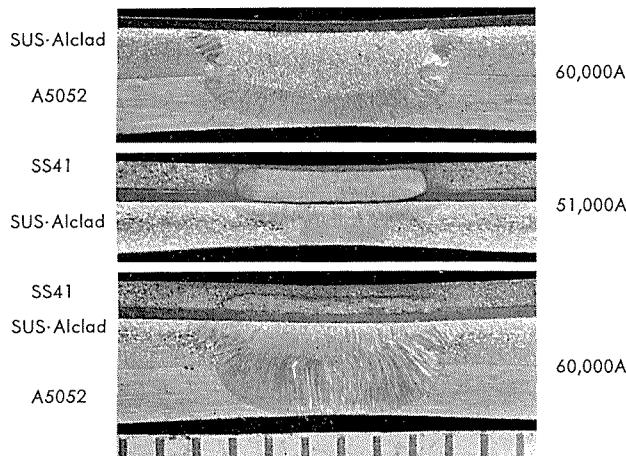


Fig. 5 Macro-photograph in cross-section of spot weld using transition piece of SUS-Al clad sheet. ($\times 9 \times 1/2$)

A5052 とクラッドの A1070 でナゲットが形成され、クラッドの SUS27 はほとんど溶融していない。いっぽう、SUS-Al-clad と SS41 の接合では SS41 とクラッドの SUS27 でナゲットが形成されている。しかし、クラッドの A1050 も局部的に溶融している。これらの SUS-Al-clad—A5052, SS41—SUS-Al-clad のいずれの場合も、SUS27 と A1050 のクラッド境界にはほとんど変化がない。

SS41—SUS-Al-clad—A5052 の三者同時接合では SS41 とクラッドの SUS27 で一方のナゲットが形成され、同時に A5052 とクラッドの A1050 でもナゲットが形成されている。すなわち、SUS-Al-clad の圧着境界の両側にナゲットが形成され、3 つの試片が接合されている。この場合、軟鋼側のナゲットは小さく、SUS-Al-clad の圧着境界まで達していないが、アルミニウム側のナゲットは大きく、SUS-Al-clad の圧着境界まで達している。しかし、クラッドの A1050 が溶融しても、SUS27 と A1050 は、はがれていない。

Table 1 に各種組合せ材の抵抗スポット溶接部の剪断および十字引張試験の結果を示す。ここで剪断および十字引張強さは 10 点のスポット溶接中の最大、最小および平均値で示してある。アルミニウムと軟鋼を直接スポット溶接した SS41—A1100 および SS41—A5052 でも、平均剪断引張強さはそれぞれ 262 および 302 kg/spot で、バラツキ率はそれぞれ 15.3 および 20.2% で、比較的良好な継手性能である。これに対し、SUS-Al-clad をトランジション・ピースとして用いた SUS-Al-clad—A5052 および SS41—SUS-Al-clad では、それぞれ、485 および 521 kg/spot の剪断引張強さが得られ、バラツキ率もそれぞれ 13.2 および

Table 1 Results of tensile shear and cruciform tensile tests of spot welds in various combinations.

Tests	Combination of materials	Strength* (kg/spot)	Scattering** (%)
Tensile shear test	SS41 A1100	280 240 260	15.3
	SS41 A5052	326 265 302	20.2
	SUS-Al clad A5052	505 441 485	13.2
	SS41 SUS-Al clad	544 482 521	11.9
	SS41 SUS-Al clad A5052	388 342 363	12.7
Cruciform tensile test	SS41 SUS-Al clad A5052	315 273 288	14.6

* Max. Min.
Ave.

** $\frac{\text{Max.} - \text{Min.}}{\text{Ave.}} \times 100 (\%)$

11.9% であり、継手性能は非常に良好で、かつ安定している。SS41—SUS-Al-clad—A5052 の三者同時スポット溶接では、剪断引張強さは 363 kg/spot、バラツキ率は 12.7% であり、SS41—A5052 の直接スポット溶接したものより継手性能が優れている。

いっぽう、この三者同時スポット溶接材の十字引張強さは、その剪断引張強さより少し劣るが、288 kg/spot の値を示し、本試験材程度の板厚の十字引張強さとしては優れたものであり、バラツキ率も小さく良好である。

このように SUS-Al-clad をトランジション・ピースとして用いることにより、アルミニウムと軟鋼の抵抗スポット溶接による接合は十分に可能であり、またその継手性能もかなり優れている。

Fig. 6 に SS41—A1100 および SS41—A5052 の直接スポット溶接材の剪断引張試験後の破断状況を示す。SS41—A1100 では大部分が A1100 側のナゲット周辺の母材破断となっているが(一部、接合境界破断もあり)、SS41—A5052

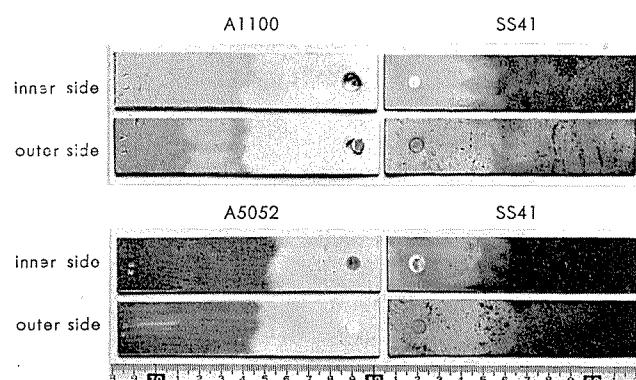


Fig. 6 Fracture mode of tensile shear test specimen of direct spot weld of A1100 and A5052 aluminum to SS41 mild steel.

では、全て接合境界部での破断であった。

Fig. 7 は SUS-Al-clad のトランジション・ピースを用いた場合である。SUS-Al-clad-A5052 では A5052 側、SS41-SUS-Al-clad ではクラッド側および SS41-SUS-Al-clad-A5052 では A5052 側で破断し、いずれもナゲット周辺の母材破断であった。

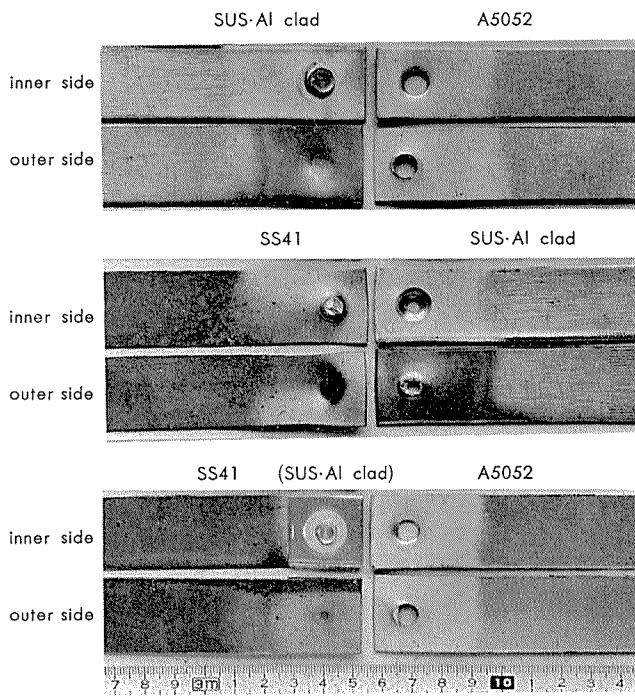


Fig. 7 Fracture mode of tensile shear test specimen of spot weld using transition piece of SUS-Al clad sheet.

Fig. 8 は SS41-SUS-Al-clad-A5052 の組合せの十字引張試験片の破断状況である。これより明らかなるごとく、破断は A5052 側で生じ、ナゲット周辺の母材破断である。このようにトランジション・ピースを用いた時は、剪断引張および十字引張のいずれにおいても、破断はナゲット周辺母材で生じ、その結果として、これがバラツキ率を小さくしている原因と推定される。

ところでアルミニウムと軟鋼の溶接では、その接合境界での合金層の形成あるいは成長が問題となる。そこで本実験でもそれぞれの接合境界について調査した。

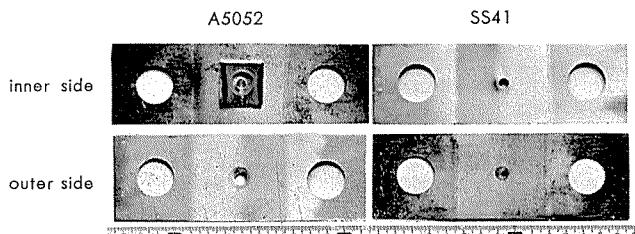


Fig. 8 Fracture mode of cruciform tensile test specimen of spot weld using transition piece of SUS-Al clad sheet.

Fig. 9 は SS41-A1100 および SS41-A5052 の直接スポット溶接部の接合境界および SS41-SUS-Al-clad-A5052 のスポット溶接部における SUS27-A1050 クラッド境界の組織を示す。これらの試験片では、いずれの場合もアルミニウム側はナゲットを形成し溶融している。これに対し鋼側は溶融していない。また、これらの接合境界では合金層の形成はほとんど認められない。

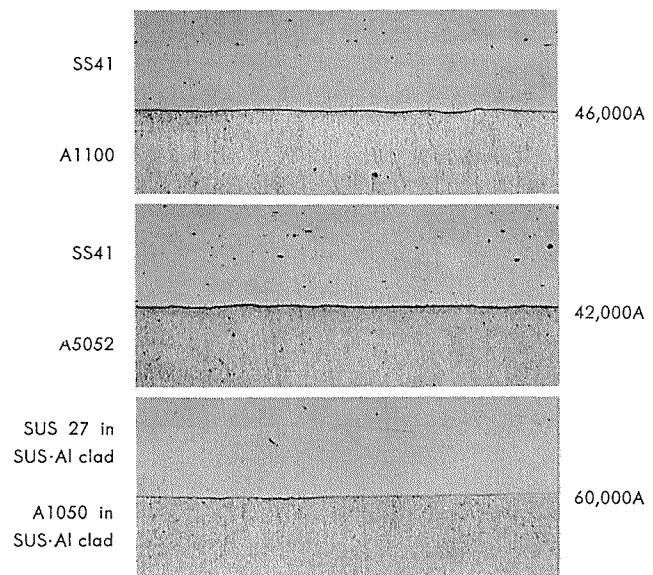


Fig. 9 Micro-photograph in cross-section of spot weld in various combinations. ($\times 100 \times \frac{1}{2}$)

Fig. 10 は SUS-Al-clad のスポット溶接に用いる前の SUS27-A1050 圧着境界近傍の Fe および Al の分布状況を EPMA で調べた結果を示す。これより明らかなるごとく、この圧着境界では Fe-Al の合金層の形成は認められない。

(Fe および Al の X 線強度が圧着境界で垂直に変化せず、若干の傾きを示しているのは、EPMA のビームサイズおよび記録紙のチャート速度によるものである。)

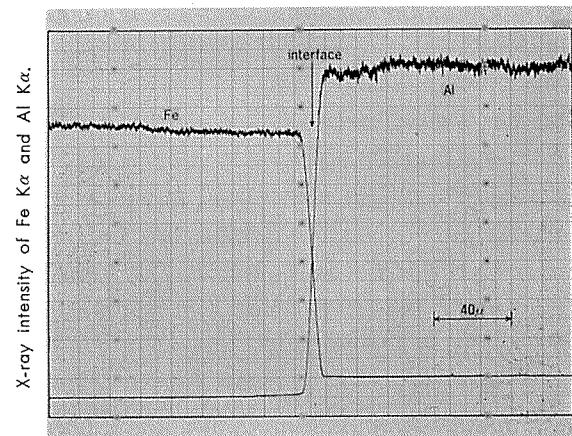


Fig. 10 Distribution of Al and Fe at interface of as-rolled A1050-SUS27 clad sheet.

Fig. 11 はこの SUS-Al-clad を中心にして、その両側に A1100 および SS41 を重ね、三者同時スポット溶接した時の SUS27-A1050 クラッド境界での変化を示したものである。これはスポット溶接内であるが、SUS27 および A1050 のいずれの側でも溶融部(ナゲット)が圧着境界まで達していない時がある。Fig. 10 と比較すれば明らかなどとく、スポット溶接しても圧着境界に合金層の形成は認められず、スポット溶接する事による組織変化は生じていない。

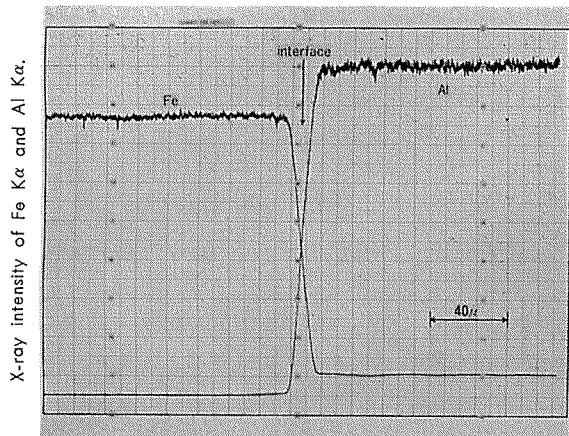


Fig. 11 Distribution of Al and Fe at interface of A1050-SUS27 clad sheet after spot welding. No nugget was formed in A1050 closed to clad interface.

Fig. 12 は同上の試料で、A1050 側の溶融部(ナゲット)が SUS27 との圧着境界にまで達している時の EPMA の結果である。ここで、zone I は SS41-SUS27 側のナゲット部、zone II は SUS27 の非溶融部(ナゲット外)および zone III は A1050-A1100 のナゲット部である。これより明らかなどとく、SUS27-A1050 圧着境界は Fig. 11 同様、全く変化なく元の状態 (Fig. 10) と同じである。

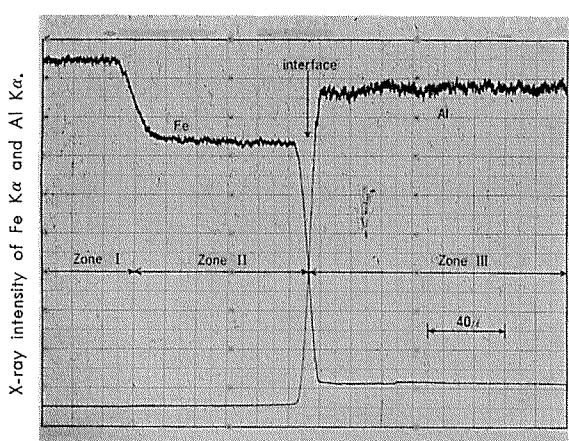


Fig. 12 Distribution of Al and Fe at interface of A1050-SUS27 clad sheet after spot welding. A nugget was formed in A1050 closed to clad interface.

これらの Fig. 9 に示すミクロ組織および Fig. 10~12 に示す EPMA の結果より、トランジション・ピース内で

の SUS27-A1050 境界では、抵抗スポット溶接しても合金層の形成はほとんど生じていないことがわかる。

4. 考 察

アルミニウムと軟鋼の接合に関しては、実用的には継手性能の他に接合の容易さ(作業性)が重視される。この観点よりすれば、アルミニウムと軟鋼薄板の冶金的接合法としてはあまり適当なものがなく、これまでリベッティングやクリンチング法などの機械的接合に依存している場合が多い。しかし最近、特殊なプロジェクト溶接⁶⁾や、電極形状に工夫をこらしたスポット溶接(圧接)⁷⁾も検討されており、今後の発展が期待されている。

本報で述べたトランジション・ピースを用いた異種金属の抵抗スポット溶接法は、従来の 2 片の試料(同種金属)を直接接合するスポット溶接よりやや面倒であり、工数も多く必要とするが、作業性が極端に悪いという程のものではない。しかしこの点に関しては、実用面でのそれぞれの場合に応じ種々の工夫を必要としよう。

いっぽう、性能的には Table 1 に示すごとく非常に安定している。参考までにアルミニウムの抵抗スポット溶接に関する規格(JIS-Z-3612)で、同程度の板厚のものについて比較すると Table 2 のごとくになる。すなわち、母材の

Table 2 Tensile shear strength of spot welds using transition piece of SUS-Al clad sheet comparing with JIS Z 3612.

Materials	Tensile shear strength (kg/spot)
JIS spec. (1.42mm)	14~20kg/mm ² 215 (Min), 270 (Min. Ave)
	20~39kg/mm ² 234 (Min), 292 (Min. Ave)
SS41-A5052	265~326 (302)
SUS-Al clad-A5052	441~505 (485)
SS41-SUS-Al clad-A5052	342~388 (363)

引張強さが 14~20 kg/mm² 級および 20~39 kg/mm² 級のアルミニウム合金に要求される性能で比較すると、今回の SUS-Al-clad を用いたアルミニウム(A5052)と軟鋼(SS41)のスポット溶接部は引張剪断試験での最小強さおよび最小平均強さは規格値を十分に満足している。

この規格値で見る限り、SS41-A5052 の直接スポット溶接材も性能的に満足しているが、Table 1 に示したごとく、SUS-Al-clad のトランジション・ピースを用いたものよりバラツキ率が大きく、かつ Fig. 6 に示したごとく、接合境界破断で、継手性能の安定性に欠ける面がある。この接合機構は一種の高温溶融圧接で、適正な溶接条件が守れば、この実用化も不可能ではない。

SUS-Al-clad 材をトランジション・ピースとして用いた場合、継手性能が優れ、かつ安定しているのは Fig. 9~12

に示すとく、そのクラッド圧着境界で脆弱な金属間化合物をほとんど形成しておらず、またスポット溶接しても成長していないためである。これは、溶接条件が適切であれば溶融部（ナゲット）の溶融時間がきわめて短いことに起因していると思われる。しかしながら、過大な溶接条件（例えば過大な溶接電流）でスポット溶接すると、Fig. 13

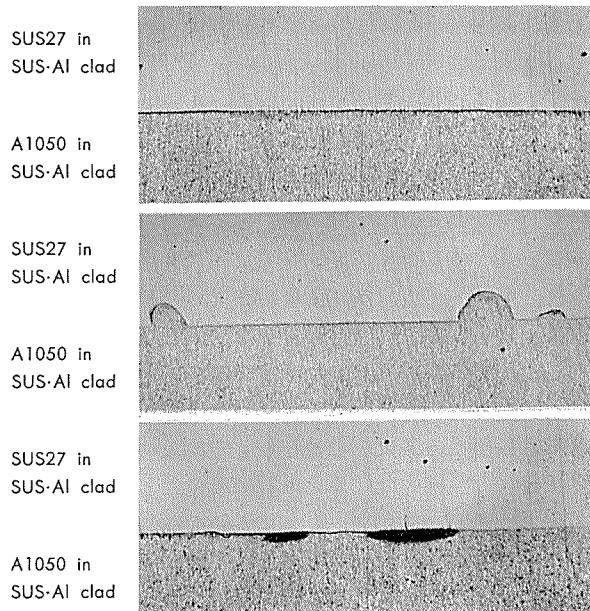


Fig. 13 Micro-photograph in cross-section of spot weld made under excessive welding conditions using transition piece of SUS-Al clad sheet. ($\times 100 \times \frac{2}{3}$)

に示すとき、わずかの合金層の形成、SUS27の局部溶融あるいはキヤビティの形成による圧着境界でのはがれなどが生じることもある。従って、トランジション・ピースを用いる場合でも、これらの接合に関しては適正な溶接条件の選定がきわめて重要である。

なお、本実験では異種金属間の電食を極力少なくするため、SUS-27とアルミニウムのクラッド材を用いたが、接合の観点のみでは、SS41などの軟鋼とアルミニウムのクラッド材を用いてもよい。さらにクラッド材における板厚

比も今回のもの ($SUS/Al=0.2/1.5$) が最適とは限らない。本接合法を実用化する場合にはこれらの点についても詳細な検討を必要としよう。

5. 結 言

本実験により得られた結果を要約すると次のとくである。

- 1). SUS-Al 圧延クラッド材をトランジション・ピースとして用いることにより、アルミニウムと軟鋼薄板の抵抗スポット溶接による接合は十分に可能である。
- 2). SUS-Al クラッドの Al 側にアルミニウム板を重ねて溶接すると、Al 側でのみナゲットが形成される。SUS-Al クラッドの SUS 側に軟鋼板を重ねて溶接すると SUS と軟鋼間でナゲットが形成され、またクラッドの Al 側も局部的に溶融している。いっぽう、軟鋼-SUS-Al クラッド-アルミニウムを同時溶接すると SUS-Al クラッド境界を境にして、両側に 2 つのナゲットが形成される。
- 3). SUS-Al クラッド-アルミニウム、軟鋼-SUS-Al クラッド、軟鋼-SUS-Al クラッド-アルミニウムのいずれの場合も継手性能は良好で、かつ安定している。
- 4). 極端に過大な溶接条件を使用しない限り、SUS-Al クラッド境界に合金層の形成はない。

文 献

- 1) 例えば、T.H. Hazlett : Weld.J., 41 (1962), 448s.
- 2) 例えば、福井利安、難波圭三、杉山禎彦：溶接学会誌, 39 (1970), 1315.
- 3) 例えば、川勝一郎、北山誠二：日本金属学会誌, 40 (1976), 96.
- 4) R.R. Irving : Iron Age, (1965), April 1, K.J.B. McEwan and D. R. Milner : British Weld. J., 9 (1962), 406, 杉山禎彦：溶接法研究委員会C分科会資料(溶接学会), No. SW-C-3-65 (1965), 杉山禎彦：溶接学会, 34 (1965), 408.
- 5) 馬場義雄、河合三弘：未発表。
- 6) 小川正宏：溶接学会昭和48年秋季全国大会講演概要 (1973), 166.
- 7) 佐藤次彦、片山襄一、小川恒一、林 照男：溶接学会昭和49年秋季全国大会講演概要 (1974), 350, 352.

演算増幅器の腐食研究への応用

田 部 善 一
池 田 洋

住友軽金属工業株式会社

演算増幅器の腐食研究への応用

田 部 善 一* 池 田 洋*

Application of Operational Amplifiers for Corrosion Study

by Zen-ichi Tanabe and Hiroshi Ikeda

1. まえがき

腐食研究において電気化学的測定（電極電位や分極の測定など）は不可欠な要素であるが、研究者の要望を満たす測定機器はなかなか得られなかった。その理由のひとつに、それら測定装置が基本的には直結型の直流増幅器であるため、安定に動作するものを製作することが困難であったことがあげられよう。アナログ計算機から発展した演算増幅器（Operational Amplifier；以下OPアンプと略す）も直流増幅器のひとつであるが、動作の安定性も含め諸性能はきわめて良好で、広範な用途に活用できるものである。

電気化学の分野におけるOPアンプの応用は、1963年のシンポジウム¹⁾を契機に試みられてきたが、近年、OPアンプがモジュール化された回路素子として比較的安価に入手できるようになったことにより急速に進展し、腐食研究における各種測定機器の基礎回路^{2,3)}、OPアンプを回路要素とする測定装置を用いた実験結果^{4,5)}なども報告されるようになった。

本報告では、それら報文をもとにいくつかの測定装置を実際に製作し、性能を調査した結果について記した。

2. 本文

2.1 OPアンプとは

OPアンプは、現在数百種もの機種が市販されており、それぞれ独特の特徴を持っているが、一般に次のような性質を有する直流増幅器である。

- (1) 増幅度がきわめて大きい。
- (2) 帯域が広い。
- (3) 入力インピーダンスが高い。
- (4) 出力インピーダンスが低い。
- (5) ドリフト、ノイズが小さい。

また、増幅度がきわめて大であるために、一般には帰還

(Feed Back) をかけ、増幅度を一定に下げて用いられる。そのため、種々のインピーダンス負荷に対しても安定に作動するように作られている。

OPアンプは大部分差動型であり、そのシンボルマークは図1のような、正負ふたつの入力端子とひとつの出力端子を持つ増幅器として示される。また、その作動は図2に示すような3つの型に大別される。2-a)は負入力にのみ入力が印加される場合で、作動は反転増幅器となり、入力と出力との関係は(1)式のようになる。

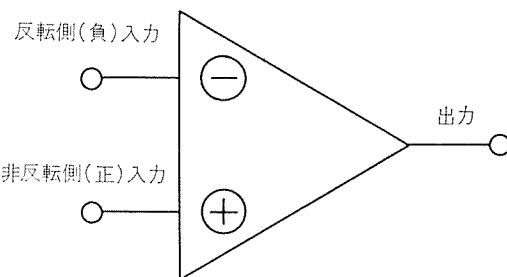


図1 OPアンプのシンボルマーク

$$E_{out} = -(R_f/R_{in}) \cdot E_{in} \quad (1)$$

2-b)は正入力端子にのみ入力が印加される非反転増幅器であり、入出力の関係は(2)式で示される。

$$E_{out} = \{(R_{in} + R_f)/R_{in}\} \cdot E_{in} \quad (2)$$

また、2-c)は正負両入力端子に入力が印加される差動増幅器で、入力と出力との関係は(3)式のようになる。

$$E_{out} = \{(R_{in} + R_f)/R_{in}\} \cdot E_{in}^+ - (R_f/R_{in}) \cdot E_{in}^- \quad (3)$$

各作動についての詳細な原理は多くの文献^{6,7)}に委ねるとして、ここでは以上のようなOPアンプの動作・特性を利用して電位差計、ポテンショメータ、ゼロ・レジスタンス・アンメーターなど腐食研究に必要な測定機器を作成した一例を示す。

*技術研究所

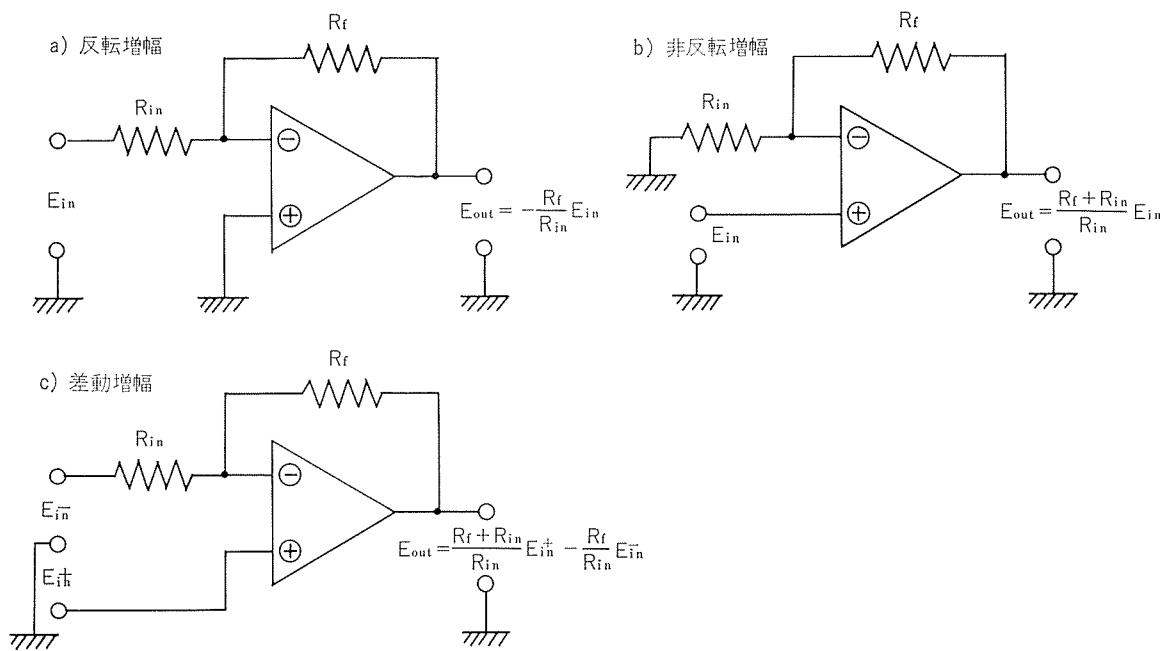


図 2 OP アンプの基本回路

2.2 電位差計の製作⁸⁾

電位差計は、カロメル電極等の照合電極に対する試料電極の電位差を測定するものであり、次のような条件を満たす必要がある。

- 両極間に流れる電流は電極系に影響を及ぼさないほど小さいこと。
- 測定器などの外乱が被測定系に影響を及ぼさないこと。
- ノイズ、ドリフトが無視し得るほど小さいこと。

また出力は入力電位差、すなわち試料電極と照合電極との電位差をそのまま示すこと。つまり増幅度 1 倍であることが好ましい。以上の条件を満たす回路は、図 3 のような一種の非反転増幅回路である。非反転増幅回路では、入力が印加される正入力端子は出力端子と結合されていないため、出力側からの外乱をうけにくい。また回路の入力抵抗は OP アンプの入力インピーダンスに等しく、OP アンプの入力インピーダンスはきわめて高いから、両入力端子間

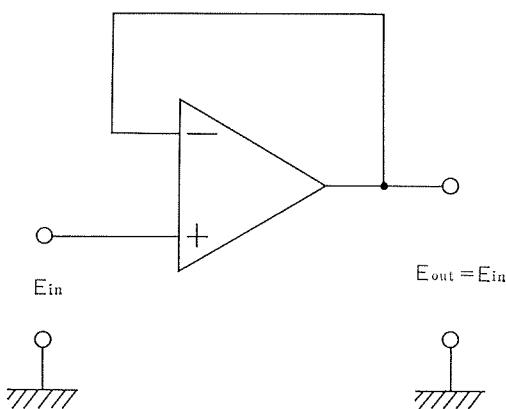


図 3 電位差計としての基本回路（ボルテージ・フォロワーアンプ回路）

(両電極間)に流れる電流は微小な値となる。図 3 の回路は特にボルテージ・フォロワと呼ばれているもので、図 2-b)について、 $R_{in}=\infty$ 、 $R_f=0$ としたため、増幅度 A_f は 1 となる。

さて、実際に要求される各特性値は、測定される系の性質に依存する。試料電極としてアルミニウムを想定すると、その自然電極電位は飽和カロメル電極に対し $-1.4 \sim -0.5V$ であり、両極間に流れる電流密度は $0.001\mu A/cm^2$ 以下である必要があろう。よって、必要な入力インピーダンス (Z_{in}) は、 $Z_{in} \geq 1.4/0.001 \times 10^{-6} = 10^9 \Omega$ と計算されよう。OP アンプの入力インピーダンスは、その構造によって異なるが、ほぼ表 1 のように分類される。表 1 によれば、両電極間の

表 1 OP アンプの種類による入力インピーダンスのちがい³⁾

入力インピーダンス (Ω)	OP アンプの型	例	メーカー名
$\leq 10^7$	バイポーラ・トランジスタ入力型	$\mu A709$	フェアチャイルド
$10^9 \sim 10^{11}$	FET 入力型	2F-4539	アイコー
$10^{12} \sim 10^{14}$	MOS-FET 入力型	4M-4229P	アイコー

電流をより小さな値とするためには MOS-FET 入力型の OP アンプが最適といえる。しかし電位計としての入力抵抗は、OP アンプのみならず入力部の他の部品の絶縁性にも依存し、 $10^{14} \Omega$ といった高入力抵抗を達成するのは困難であろう。したがって、特に要求がない限り、 $10^{10} \Omega$ 程度の入力インピーダンスを持つ FET 入力型の OP アンプのなかからドリフト、ノイズ特性の良いものを選んだほうが、コスト的にも製作の容易さからも得策であろう。

FET 入力型の 2F-4539B を用いた電位差計の回路図を図 4 に示した。

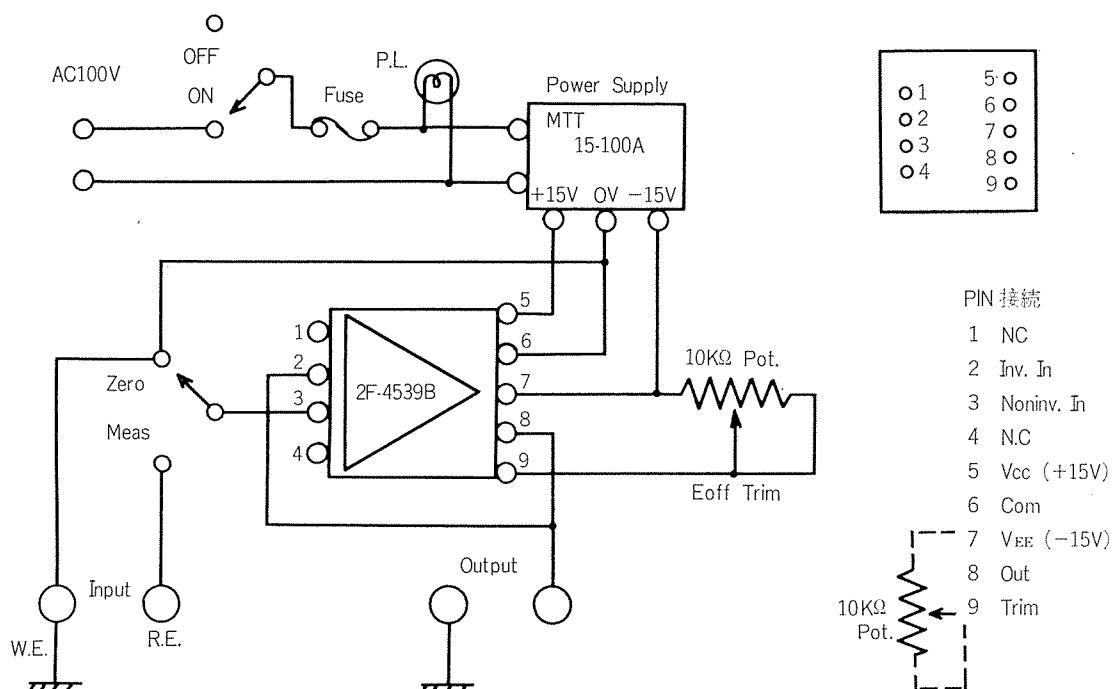


図 4 2F-4539B を用いた電位差計の回路

OPアンプは電源電圧の変動によるドリフトがかなり大きいため、作動電源(通常±15V)は何らかのかたちで安定化されている必要がある。ここでは、MTT-15-100A(入力50~60Hz, 100V, 出力DC±15V, 100mA)を用いた。この安定化電源は、80~120V入力に対し、出力電圧の変動は1%以下に抑えられている。

ボルテージ・フォローアンプはOPアンプの作動のなかでももっとも不安定な部類に属するが、完成した電位差計は入力抵抗10 Ω 以上、出力ドリフト0.1mV以下であり、ウェスタン標準電池を入力にした場合の出力の誤差も0.1%以下という優れたものであった。

2.3 ゼロ・レジスタンス・アンメーターの製作⁹⁻¹¹⁾

ゼロ・レジスタンス・アンメーターとは内部抵抗ゼロの電流計であり、ガルバニ電流を測定する際に必要なもので

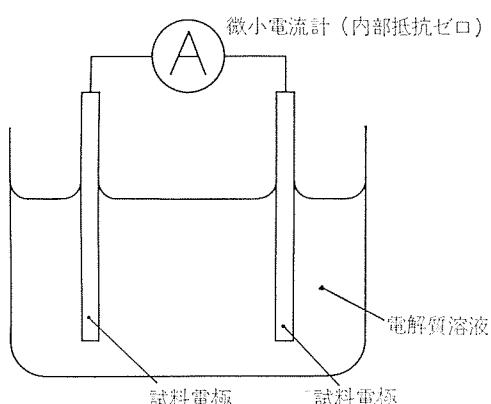


図 5 ガルバニ電流の測定法

ある。図5にガルバニ電流の測定回路を、図6にガルバニ電池系の両極の分極挙動の模式を示した。ガルバニ電池系とは、単体ではそれぞれ電位の異なる複数の電極(図6では E_{corr}^C および E_{corr}^A)を電気的に結合し、電解質溶液中に放置した状態を示す。この状態でそれぞれの電極は理想的には同一の電位(図6中 E_g)に達するまで分極し、両極間にはガルバニ電流(図6中 I_g)が流れる。このガルバニ電流を測定する場合、電流計に内部抵抗があるとそこで電圧降下を生じ、両電極の電位は同一にならない。(図6では E_g^A および E_g^C となる)したがって、測定された電流値も真的ガルバニ電流よりも小さな値(図6では I'_g)となってしまう。

さてOPアンプによるゼロ・レジスタンス・アンメーターは図7のような回路となる。図7は、図2-a)の反転増幅回路から R_{in} を取り除いたもので、一般には電流-電圧変換回路として用いられている。

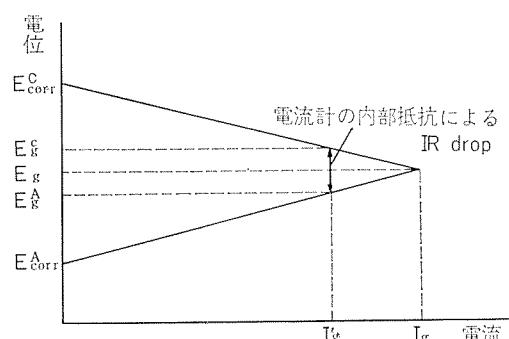


図 6 理想的なガルバニ電池系の分極挙動模式図

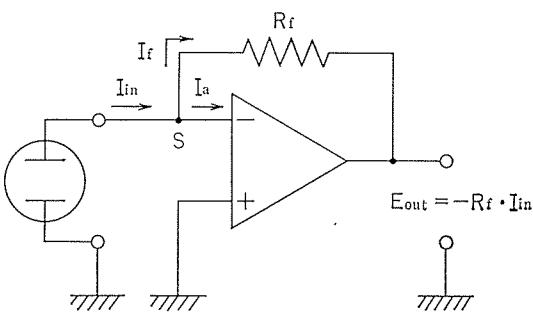


図7 ゼロ・レジスタンス・アンメーターとしての基本回路
(電流-電圧変換回路)

図7中のS点の電圧を E_s とおくと、出力 E_{out} は E_s を $-A_o$ 倍したものだから、 A_o をOPアンプのオープン・ループ・ゲインとして、

$$E_{out} = -A_o \cdot E_s \quad (4)$$

で与えられる。

また負帰還抵抗 R_f を流れる電流を I_f とおくと、 R_f の両端での電圧降下は(5)式で示される。

$$E_s - E_{out} = I_f \cdot R_f \quad (5)$$

(4), (5)式より E_s を消去すると、 E_{out} は(6)式となる。

$$E_{out} = -I_f \cdot R_f (1 + 1/A_o) \quad (6)$$

(6)式でOPアンプの入力インピーダンス Z_{in} が R_f にくらべてきわめて大ならば、OPアンプの入力に流れ込む電流 I_a はほぼゼロとみなせるため、 $I_f = I_{in}$ とおくことができる。また、 $A_o \gg 1$ であるから(6)式は次のように書き換える。

$$E_{out} = -I_{in} \cdot R_f \quad (7)$$

ただし $A_o \gg 1$, $Z_{in} \gg R_f$

次に(4), (5)式より E_{out} を消去すると、(8)式が得られ、

$$E_s = I_f \cdot R_f / (1 + A_o) \quad (8)$$

さらに、回路の入力抵抗を R_s とおくと、(9)式となる。

$$R_s = E_s / I_{in} = I_f \cdot R_f / I_{in} \cdot (1 + A_o) \quad (9)$$

(9)式にも $I_f = I_{in}$, $A_o \gg 1$ を適用すると(10)式が得られる。

$$R_s = R_f / A_o \quad (10)$$

すなわち、 $Z_{in} \gg R_f$, $A_o \gg R_f$ であれば、図7の回路は(7)式より、入力電流に比例した出力電圧を示し、(10)式より内部抵抗をきわめて小さくできることがわかる。

さらに、ゼロ・レジスタンス・アンメーター回路では、出力での誤差の要因としてバイアス電流(I_b)、オフセット電流(I_{off})などに注意する必要がある。バイアス電流は初段のトランジスタを動作させるための電流であり、オフセット電流は、正負両入力間でのバイアス電流の差である。それらの出力に及ぼす影響は(11), (12)式で示される。

$$\Delta E_b = -R_f \cdot I_b \quad (11)$$

$$\Delta E_{off} = -R_f \cdot I_{off} = -R_f \cdot |I_b - I_b| \quad (12)$$

ただし ΔE_b ; I_b による出力の変化分

ΔE_{off} ; I_{off} による出力の変化分

以上の説明から、一般の異種金属系のガルバニ電流を測定するためのゼロ・レジスタンス・アンメーターに用いる

OPアンプに要求される条件は次のように示される。

・入力インピーダンスが高いこと。 $(Z_{in} \gg R_f)$

・増幅度が大きいこと。 $(A_o \gg R_f)$

・バイアス電流が小さいこと。 $(I_{in} \gg I_b)$

そこで、増幅度およびバイアス電流からOPアンプを分類したのが表2および表3である。表1および表3からF

表2 OPアンプの種類によるオープン・ループ・ゲインのちがい¹³⁾

オープン・ループ・ゲイン(dB)	OPアンプの型	例	メーカー名
80~100	バイポーラ・トランジスタ入力型	$\mu A 709$	フェアチャイルド
80~100	FET入力型	2F-4539	アイコ
80~100	MOS-FET入力型	4M-4229P	アイコ
120~160	チヨッパ・スタビライズ型	5C-9634F	アイコ

表3 OPアンプの種類によるバイアス電流のちがい¹³⁾

バイアス電流(A)	OPアンプの型	例	メーカー名
200~500n	バイポーラ・トランジスタ入力型	$\mu A 709$	フェアチャイルド
50~200p	チヨッパ・スタビライズ型	5-C9634F	アイコ
1p	FET入力型	2F-4539	アイコ
0.01p	MOS-FET入力型	4M-4229P	アイコ

ET入力型ならば入力インピーダンスも高く、バイアス電流も小さくでき、増幅度の点でも80dB($=10^4$)程度あれば十分であることがわかる。 $(A_o=80\text{dB}, Z_{in}=10^9\Omega, I_b=10\text{pA} \text{なら} B, R_f=10^9\Omega \text{とすることにより} 1\mu\text{A} \text{の出力を無視できる程度の誤差で} 1\text{mV} \text{の出力でとり出せ、回路の入力抵抗も} 0.1\Omega \text{にすぎない。})$

ところで、実際の製作にあたっては、アルミ合金どうしのガルバニ電池系について長時間連続測定することを目的として設定した。アルミ合金どうしのガルバニ電池系では、両電極間の電位差は数百mV以下であり、ガルバニ電流密度も高々数 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であろう。よって測定限界電流値を $0.01\mu\text{A}$ と設定すると、 $R_f=10^5\Omega$ とすることにより 1mV の出力が得られる。そのときの内部抵抗を 0.1Ω 以下にするための A_o は 10^6 (=120dB)以上である必要がある。また I_b についても $I_{in} \gg I_b$ より、 $I_b \leq 100\text{pA}$ が要求される。以上の諸特性はFET入力型のOPアンプでもほぼ可能であるが、長時間の連続測定を考えた場合、オフセット電圧およびそのドリフト特性が問題になろう。オフセット電圧とは、両入力の電圧をともにゼロにしたとき、本来ゼロとなるべき出力に表われる電圧で、両入力間にオフセット電圧 E_{off} が印加されているものとみなせる。

一般的OPアンプでは、オフセット・トリミング回路を設けて E_{off} をゼロに調整しているが、 E_{off} は周囲の温度変化などにより刻々変化するため、長時間にわたって $100\mu\text{V}$ 以下に制御することは困難であろう。またオフセット電圧の出力に及ぼす影響は、回路の増幅度が大ほど大きく、

本回路のような比較的増幅度の大きい回路を長時間連続使用する用途では E_{off} が自動的に補障されていることが望ましい。この作用を持つのがチョッパ型 OP アンプであり、その構造の概略を図 8 に示した。動作の詳細は他の文献¹²⁾に示されているが、原理的には OP アンプに対しカスケード

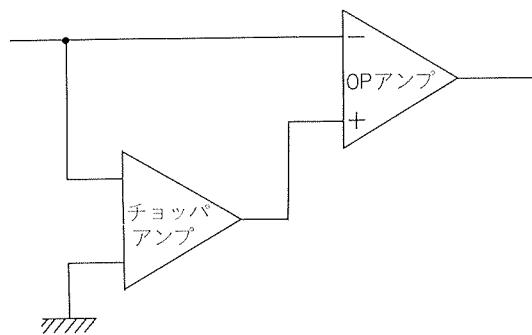


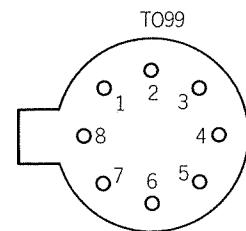
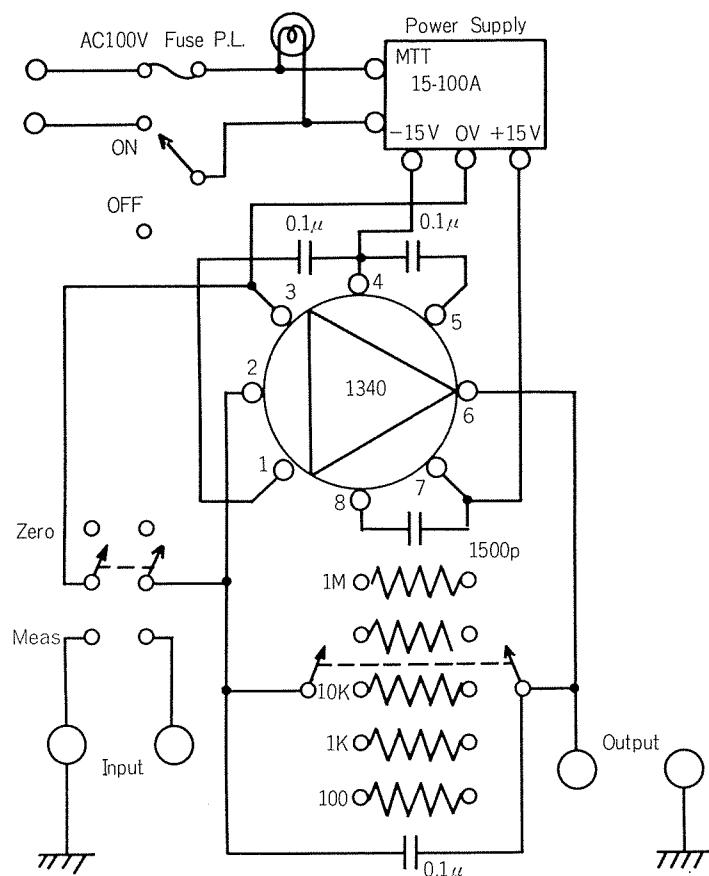
図 8 チョッパ型 OP アンプの構造概略図

ドに組み込まれたチョッパアンプで負入力とアースとの間の電位差を増幅し、この出力を OP アンプの正入力に加えることによりオフセット電圧を補障しているものである。その場合チョッパ型 OP アンプの利得は、チョッパアンプの利得と OP アンプの利得との積になるため、他のタイプの OP アンプに比べて非常に大きくなる。このことは(10)式でも明らかなように、内部抵抗を小さくする上で都合がよ

い。しかし反面、チョッパの方式によっては、カットオフ周波数が著しく低くなるという欠点もある。

カタログ¹³⁾で見る限り、一般にチョッパ型 OP アンプは、利得・ドリフトの点では優れているが、入力インピーダンスが低く、単体では本用途に適さないものが多い。しかし、そのなかで、1340 OP アンプはバイアス電流が多少多いものの、ほぼ要求される特性値を満たしていた。1340の諸特性値¹⁴⁾を表 4 に、1340 を用いたゼロ・レジスタンス・アンメーター回路を図 9 に示す。

完成したゼロレジスタンスアンメーターの入出力の関係を調査した回路を図 10 に、結果を図 11 に示した。図 10 中の基準電源 E_{sd} には、1.5V の乾電池に既知の固有抵抗 R を接続したもの用いた。図 11 によれば、出力電圧が 1mV ~ 10V の範囲であれば出力電圧と入力電流の関係(7)式で表わされることが確認された。また、内部抵抗は E_s と I_{in} を測定することにより(9)式から求められるが、 E_s はきわめて小さな値であり精度のよい測定はできなかったものの、ほとんど 0Ω に近い値であろうと推定された。次いで、3% 塩化ナトリウム水溶液中における Al-1% Mn 合金と Al-1% Mn-1% Zn 合金とのガルバニ電流密度を室温・静止の条件で測定した。また同様の系について従来用いられてきた方法（すなわち、両電極間に 1Ω 程度の小さな抵抗 R' を接続し、その両端における電圧降下 E_R をマイクロ・ボルトメーターなどで測定して、 $I_g = E_R / R'$ より I_g を求める方法）



PIN 接続	
1	Hold Capacitor
2	-In
3	+In
4	-Vcc (-15V)
5	Hold Capacitor
6	Out
7	+Vcc (+15V)
8	Timing Capacitor

図 9 1340 を用いたゼロ・レジスタンス・アンメーター回路

表 4 1340 O P アンプの諸特性値¹⁴⁾

項目	記号	特性値	単位	項目	記号	特性値	単位
最大出力電圧	V _o	±12	V	出力インピーダンス	Z _o	200	Ω
電流	I _o	7	mA	入力インピーダンス(同相)	Z _i	10 ¹¹	Ω
最大入力電圧(同相)	V _i	±10	V	(差動)		10 ⁸	Ω
(差動)		±15	V	入力オフセット電圧(初期)	V _{io}	20 ¹¹	μV
同相信号除去比	CMRR	120	dB	対温度		0.2	μV/℃
電圧利得	A _o	120	dB	対時間		4	μV/year
周波数帯域	f _r	3 ¹⁾	MHz	対電源		160	dB
最大出力帯域	f _c	40 ²⁾	KHz	入力バイアス電流(初期)	I _b	150 ¹¹	pA
チョップ周波数		750	Hz	対温度		6	pA/℃
スルーレイド	SR	2.5 ²⁾	V/μsec	入力オフセット電流(初期)	I _{io}	50 ¹¹	pA
ライズタイム		200 ³⁾	n sec	対温度		1	pA/℃
オーバーシュート		20 ³⁾	%				

1) クローズド・ループ・ゲイン A_{cl}=10
2) E_{out}=±10V
3) E_{out}=±200mV, A_{cl}=1
4) 25°C

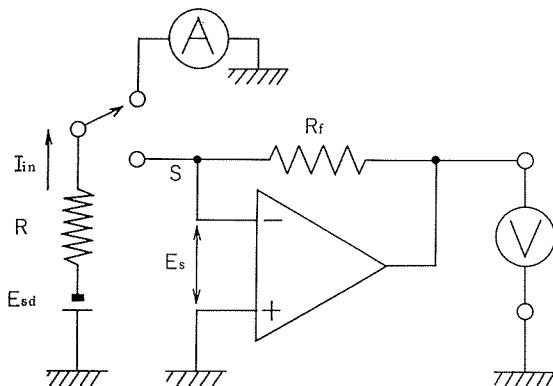


図10 ゼロ・レジスタンス・アンメーターの検定回路

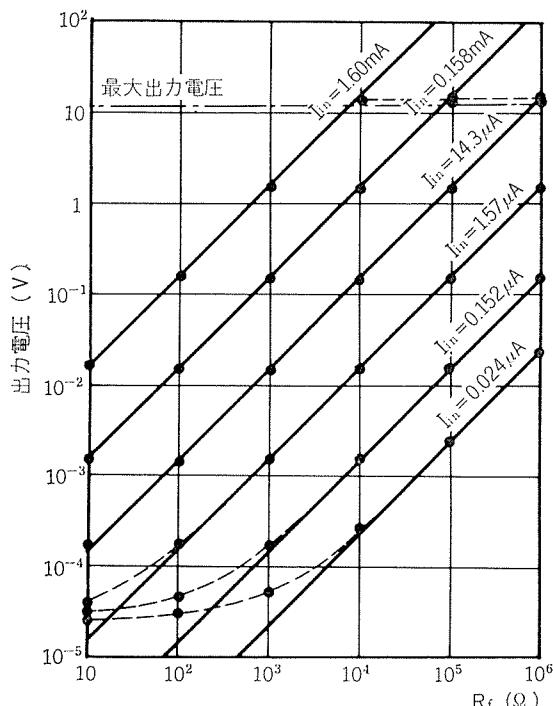


図11 ゼロ・レジスタンス・アンメーター回路の入力電流と出力電圧との関係

もあわせて行なった。それらの結果を図12に示した。得られた電流密度は、ゼロ・レジスタンス・アンメーターを用いた場合のほうがより大であった。分極挙動における電流値と抵抗との間にはオームの法則が成立しないため、この結果からゼロ・レジスタンス・アンメーター回路の内部抵抗は決定できないが、従来用いてきた上述の方法よりも理想に近いことは推察されよう。なお反転増幅回路の応用であるため、本回路では測定系の外乱が時として電池系に影響を及ぼすことも考えられるが、そのような懸念がある場合には本回路の出力にボルテージ・フォロワ回路を接続することにより外乱は避けられるだろう。

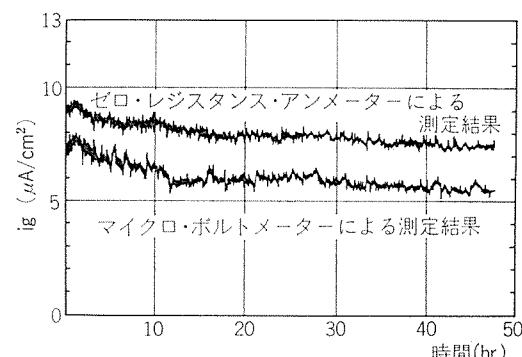


図12 3%NaCl水溶液中でのAl-1%Mn合金/Al-1%Zn合金系におけるガルバニ電流密度測定結果

2.4 ポテンショスタッフの製作^{15,16)}

ポテンショスタッフは、照合電極と試料電極との電位差を一定に保持した状態で、試料電極を流れる電流を測定する装置である。その際、照合電極には電流を流せないため、電流を流すための第三の電極(対極；一般には白金などが用いられる)を用いる必要がある。

O P アンプを用いたポテンショスタッフ回路は図13のように表わされる。図13-a) の電極系における3本の電極間のインピーダンスを図13-b) のようにそれぞれ Z₁, Z₂, Z₃とおくと、図13-a) の等価回路は図14のように表わされる。

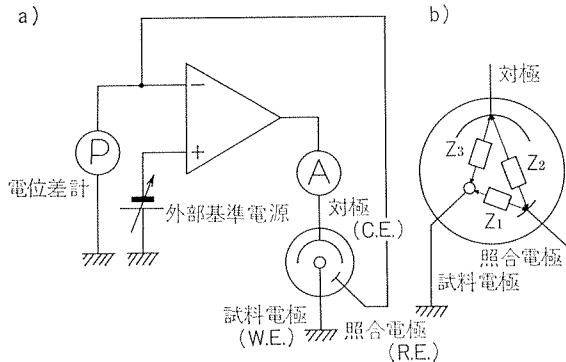


図13 ポテンショスタットとしての基本回路および電極系の等価的表示

図14では正負両入力端子に入力が印加されるため、OPアンプは差動増幅器として作動する。

図14で、正入力側に印加された電圧 E_{in}^+ は、基準電源電圧を E'_{sd} とすると、(13)式で表わされる。

$$E_{in}^+ = \frac{R_2}{(R_1 + R_2)} \cdot E'_{sd} = E'_{sd} \quad (13)$$

また負入力側に印加された電圧 E_{in}^- は、図14中のS点における電圧 E_s に等しい。

$$E_{in}^- = E_s \quad (14)$$

よって出力電圧は

$$E_{out} = A_o \cdot (E_{in}^+ - E_{in}^-) = A_o \cdot (E'_{sd} - E_s) \quad (15)$$

ところで、反転側（負入力側）にのみ着目すると、入力と出力との関係は(1)式より次のように示される。

$$E_{out} = -(Z_2/Z_1) \cdot E_{in}^- = -(Z_2/Z_1) \cdot E_s \quad (16)$$

ただし E_{out} は負入力側入力に対応した出力
同様に非反転側では(2)式より

$$E_{out}^+ = (1 + Z_2/Z_1) \cdot E_{in}^+ = (1 + Z_2/Z_1) \cdot E'_{sd} \quad (17)$$

ただし E_{out}^+ は正入力側入力に対応した出力
さらに、(16), (17)式より、(18)式が求まる。

$$\begin{aligned} E_{out} &= E_{out}^+ + E_{out}^- \\ &= (1 + Z_2/Z_1) \cdot E'_{sd} - (Z_2/Z_1) \cdot E_s \end{aligned} \quad (18)$$

(15)式=(18)式より

$$A_o \cdot (E'_{sd} - E_s) = (1 + Z_2/Z_1) \cdot E'_{sd} - (Z_2/Z_1) \cdot E_s \quad (19)$$

を得て、 E_s は(20)式で与えられる。

$$E_s = (A_o - 1 - Z_2/Z_1) \cdot E'_{sd} / (A_o - Z_2/Z_1) \quad (20)$$

(20)式において、 $A_o \gg 1$, $A_o \gg Z_2/Z_1$ ならば

$$E_s \approx E'_{sd} \quad (21)$$

となる。

よって、電位差計①で読みとられる E_s 、すなわち試料電極と照合電極との電位差は、外部の基準電源電圧 E'_{sd} に等しい値に制御されることになる。

また、出力電流 I_{out} は電流計④を経たのち I_3 と I_2 に分かれ、 I_2 は S 点で I_a と I_s に分割され、 I_s は P 点でさらに I_1 と I_0 に分かれ。以上の関係は(22)～(24)式で示される。

$$I_{out} = I_3 + I_2 \quad (22)$$

$$I_2 = I_s + I_a \quad (23)$$

$$I_s = I_0 + I_1 \quad (24)$$

ところが、電位差計①の入力抵抗はきわめて高いから、

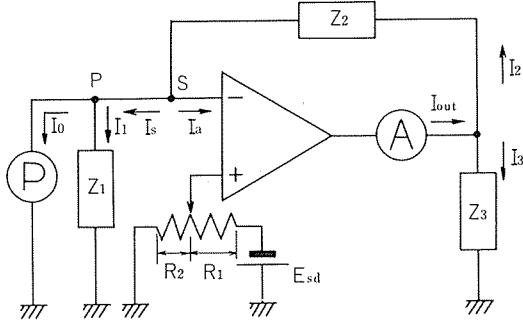


図14 ポテンショスタット回路の作動原理

$I_0 = 0$ とみなせる。また、OPアンプの入力インピーダンスもきわめて高いから、 $I_a = 0$ も成立する。よって(22)～(24)式より(25)式が導かれる。

$$I_{out} = I_3 + I_1 \quad (25)$$

(25)式は電流計④によって測定された電流が、試料電極と対極との間に流れた電流であることを意味する。以上の説明により、図13-a) の回路はポテンショスタットとして作動することがわかる。

さて、ポテンショスタットを製作する場合、OPアンプの諸特性中問題となるのは入力インピーダンスと最大出力電流であろう。また、ノイズ、ドリフトなどが少ないことは、いつの場合でも基本的に要求されることである。実際に要求される特性値は、この場合でも、どのような被測定系を対象とするかにより決定される。ここでは種々の溶液中でのアルミ合金を対象として設定値を決定した。その場合、入力インピーダンスは電位差計と同等の $10^9 \Omega$ 程度でよいだろう。また、アルミ合金の分極特性上問題となる電流密度は $0.1 \sim 数千 \mu A/cm^2$ とみなせるが、一般に OP アンプの最大出力電流は数 mA～数十 mA だから、選択に苦慮することはないだろう。ここでは電位差計にも用いた 2F-4539B を使用したが、その最大出力電流は 5 mA であり、ほぼ用途を満たせるものと思われた。なお、何らかの理由で OP アンプの最大出力電流以上の出力が要求される場合には、各部品の耐入力を大きくした上で、OPアンプの出力と電流計④との間に current booster を設置する方法が適当であろう。図15に 2F-4539B を用いたポテンショスタットの回路を示した。この回路では、電位を一定に保つ potentio-static 法のみならず、電位を一定速度で移動させる potentio-dynamic 法も Linear Potential Programmer を外付けすることにより可能であり、current booster の外付けも可能である。完成したポテンショスタットを用いた分極測定回路を図16に、測定結果を図17に示した。

完成したポテンショスタットは、電気伝導のきわめて小さなイオン交換水から、きわめて大きな 1 規定塩酸溶液まで、広い範囲の電解質溶液に適用できた。また、そのときの設定電圧の変動は $0.1 mV$ 以下、出力での漏えい電流も $0.1 \mu A$ 以下で、スイッチの開閉時のショック電流もなく、きわめて良好な性能を示していた。

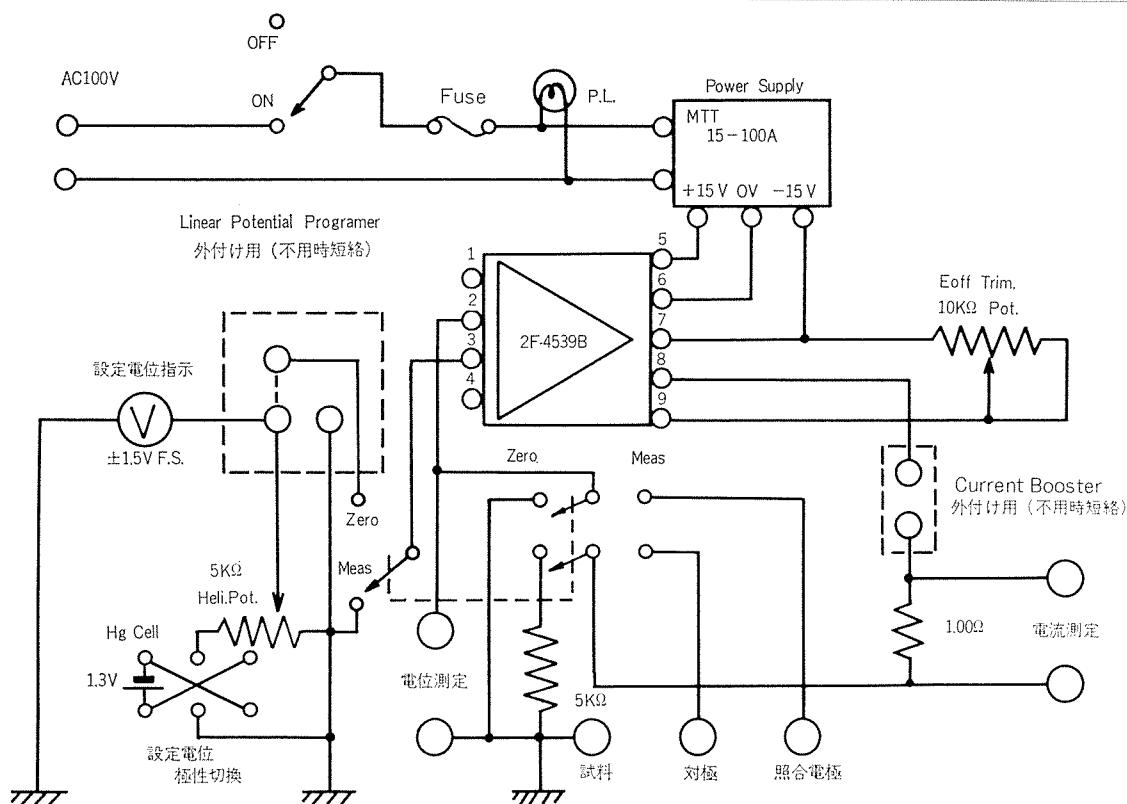


図15 2F-4539B を用いたポテンショスタットの回路

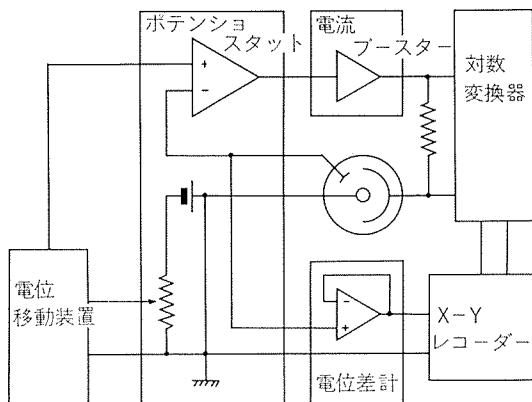


図16 Potentio-dynamic 法による分極測定回路

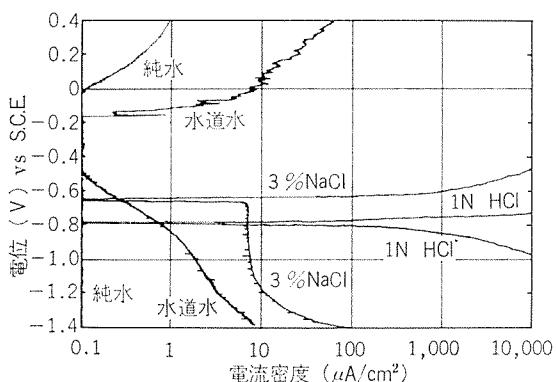


図17 Al-1%Mn 合金の分極測定結果

3. あとがき

O P アンプは近年多くの分野で活用されており、腐食研究における各種の測定装置への応用もさかんに試みられ、作動原理や応用回路を示した文献も多数報じられている。O P アンプを用いた場合の利点としては、諸性能がきわめて良好であることはもとより、モジュールを交換するだけで済むため修理が容易なこと、O P アンプの基本的な性質を知るだけで、トランジスタ回路などについての専門的な知識を持たなくとも、各種の用途に広く応用できることなどがあげられよう。また市販されている各種の測定機器は、より広範な適用性を持ち、保護回路をも完備しているが、逆にそのためにコストが高くなり、特定の被測定系に対しある限られた用法のみを探る研究者には過剰品質であった

り、時には要望を満たせない場合があるといったことも、O P アンプを活用し、測定器を自作する場合のひとつの利点といえよう。

本報告では、アルミ合金を試料電極とする系に对象を絞り、電位差計、ゼロ・レジスタンス・アンメーター、ポテンショスタットを設計・製作した結果を示した。真に理想的なインターフェースを持つ回路は事実上不可能であり¹⁷⁾、設計においてはより回路を簡素化することを第一に考えた。また実際の製作では、時としてノイズ、発振、ショック電流などの問題が生じるが、個々の場合により対策は異なるため、それらについての論述は省略した。ここで述べた測定器のなかには、すでに数年前から試験に供されているものもあり、今回製作したものも含め、O P アンプを活用

して製作した諸測定器は、従来当研究室で用いられてきた市販の測定機器に比べ、同等以上の性能を持つことが確認された。

文 献

- 1) American Chemical Society :Anal. Chem., 35, (1963), 1770.
- 2) 仁木克己 : 電気化学, 38 (1970), 949.
- 3) 仁木克己 : 電気化学, 39 (1971), 66.
- 4) F. Mansfeld : Werk. und korr. 25 (1974), 578.
- 5) S. G. Fishman and C. R. Crowe : Corr. Sci., 17 (1977), 27.
- 6) 岡村道夫 : O P アンプ回路の設計, C Q 出版, (1973)

- 7) 電子展望編 : 最新オペアンプ活用技術, 謹文堂新光社, (1973)
- 8) J. Wolsterholm : Br. Corros. J., 10 (1973), 207.
- 9) W.D. Henry and B.E. Wilde : Corrosion, 27 (1974), 118
- 10) J. Wolsterholm : Br. Corros. J., 9 (1974), 118
- 11) G. Lauer and F. Mansfeld : Corrosion, 26 (1970), 504.
- 12) 戸室晃一 : パンジスタ直流増幅器, 産報, (1960)
- 13) 最新O P アンプ規格表 Vol. 1, Vol. 2, '76年版, C Q 出版 (1976)
- 14) Teledyne Philbrick 社編 : Product Guide 76 (1976), 136.
- 15) M. G. Hocking and V. Vasantasree : Br. Corros. J., 10 (1975), 160
- 16) N. D. Greene G. A. Moebus and M. H. Baldwin : Corrosion, 29 (1973), 234
- 17) 朝倉祝治 : 第八回溶融塩学会講習会資料, (1976)

アルミニウム製熱交換器製造に関する最近の技術について*

竹内勝治** 中野功***
種田充絢***

On the recent technical informations of
Aluminum Heat Exchanger

by Katsuzi Takeuchi, Isao Nakano and Mitsuhiro Taneda

住友軽金属工業株式会社技術研究所

アルミニウム製熱交換器製造に関する最近の技術について*

竹内勝治** 中野功***
種田充紘***

On the recent technical informations of Aluminum Heat Exchanger

by Katsuzi Takeuchi, Isao Nakano and Mitsuhiro Taneda

1. はじめに

アルミニウムの大きな需要分野として、熱交換器材料があげられるようになって久しいが、その目的は銅の代替であって価格の安定を狙ったものである。ここでは主に非産業用熱交換器のルームクーラ、カーカーラおよびラジエータなどのアルミニウム材料の現状と、最近、話題となっている2、3の技術についてその概略を述べる。

なお、表1はアルミニウムを用いた各種熱交換器の概略を示す。

2. ルームクーラ

2.1 経緯と材料の組合せ

ルームクーラのエバポレータやコンデンサには、かなり以前から1100や1050の純アルミニウム材が用いられているが、冷媒管は銅が主体である。ところが、銅は供給不安定と価格変動の問題があり、アルミニウムを使用して、価格安定と原価低減を図ることが試みられた。すなわち、U.L.(Underwriters Laboratories, Inc.)社によるウエット・コンデンサ冷媒管へのアルクラッド3003合金管の適用

表1 アルミニウムを用いた各種熱交換器の概略

機種	熱交換器	形式	施工方法
電気冷蔵庫 保冷ショーケース	エバポレータ	ロールボンド	熱間で合せ圧延したアルミニウム板から成る。しゅう酸アルマイト処理で防食処理を行う。
		パイプ・オン・シート	カラーアルミニウム板に、蛇行曲げした偏平または半円形アルミニウム管を接着する。
		フィンド・チューブ	アルミニウム板の切欠部に蛇行曲げしたアルミニウム管を圧入。しゅう酸アルマイト処理で防食する。
		一体フィン・チューブ・コイル	フィン付き形材を蛇行曲げ。
		一体フィン・チューブ・コイル	フィン付き形材を蛇行曲げ。
	コンデンサ	クロス・フィン・コイル	アルミニウム材にヘアピン状アルミニウム管を挿入し、ヘアピン管を抜管してフィンと密着させる。ヘアピン管の端部はUバンド管をろう付けにより接合する。
ルームクーラ	エバポレータ、コンデンサ	巻き付けフィン・コイル	アルミニウム管に特殊フィンを巻き付け接着し、蛇行曲げにより成形する。
		クロス・フィン・コイル	ルームクーラと類似。
	エバポレータ	コルゲートフィン・コイル	多孔形材にコルゲートフィンを硬ろう付け。
		一体フィン・コイル	フィン付き形材を蛇行曲げ。
カーカーラ	エバポレータ	コルゲートフィン・コイル	特殊偏平アルミニウム管にコルゲートフィンを硬ろう付け。
		クロス・フィン・コイル	ルームクーラの場合と類似、機械的結合。
	コンデンサ	一体フィン・チューブ・コイル	ヒレ付き形材を蛇行曲げ。
自動車用ラジエータ	放熱器	コルゲートフィン・コイル	板プレス品にコルゲートフィンを硬ろう付け。
		クロス・フィン・コイル	
除湿器	エバポレータ コンデンサ	一体フィン・チューブ・コイル	
オイルクーラ	放熱器	コルゲートフィン・コイル	

*日本冷凍協会 52, 593, (昭和52年), 330 に主要部を掲載

**開発部 工学博士

***開発部

承認(1972年5月22日, Subject 207)が米国クーラ業界になされ、クーラのアルミ化が大いに進展した。この通告は、ALCOA社のウインド型クーラについての2回にわたる実機試験と、U.L.社内における亜硫酸ガスその他のによる各種腐食試験結果等に基づくものである。これに関しては、著者らの別の報告¹⁾を参照頂きたい。

さらに、アルミ化を促進するための技術として、リターンペンド管の接合に関するBlackstone Ultrasonic社およびBranson Sonic Power社などによる超音波はんだ付け技術、フィンカラーの成形に関する「ALCOA 450プロセス」⁽²⁾などが開発された。表2はクーラアルミ化に関してALCOA社が推奨する材料の組合せである。

表2 クーラアルミ化における材料の組合せ

項目	条件A	条件B
ヘヤピン管 および リターンペンド管	アルクラッド 3003管	1200または3003管
フ ィ ン	7072	7072
端 板	アルクラッド 3003	アルクラッド 3003
防 食 塗 装	不 要	リターンペンド管 にのみ塗装

2.2 管材

クーラアルミ化で冷媒管に採用されているのは、1050, 1100および1200などの純アルミニウムとアルクラッド3003(または3102)管で、軟質が主である。アルクラッド管のクラッド率は、U.L.社によると管肉厚とは無関係に最小クラッド厚さ 0.0019" (0.048 mm) 以上、あるいは管最小肉厚 0.032" (0.813 mm) に対してその 6% 以上あればよい。ASTMでは約 7% と記されており、上限の規定はない。上限については 20% 前後が考えられているらしく、米国製の約 500 m 長さの Level Wound Coil を調査した結果では一端が約 6%，他端が 20% 近くのクラッド率になっており、端的にいえば管の長手方向に対してクラッド層はテープ状になっていた。また、米国の某社製のクーラについて調査した結果ではクラッド率が 5~15% に散らばっていた例もある。

なお、高圧ガス取締法にはクラッド率に関する詳細な取決めがない。0.75 kw 以下に対する自主基準も同様であるが、くされ代 (0.2 mm) とクラッド量の関係をどのように考えるかは今後の問題である。

次に、アルクラッド管と同等以上の耐食性をもつものとしては、最近開発された亜鉛拡散管がある。利点としては、①アルクラッド管の皮材の厚さに相当する Zn 拡散層の厚さと、層内の Zn の濃度勾配とを適当な製造条件を選ぶことにより調整できること。②拡散層内に Zn 濃度勾配が存在するため腐食形態が全面腐食の様相を呈し、局部腐食が進行しないことなどがあげられる。製法の一例をあげると、アルカリ性亜鉛酸溶液(例えば 60 g/l ZnO + 450 g/l NaOH) 中へアルミ素管を浸漬して化学置換メッキをし(このメッキ量で全拡散亜鉛量が決まる)、高温で加熱して拡

散処理を行なうわけである(拡散深さが決まる)。図1にメッキ処理時間、拡散時間と Zn 拡散濃度の一例を、図2に純アルミ管、アルクラッド管との耐食性比較試験の結果をそれぞれ示す。

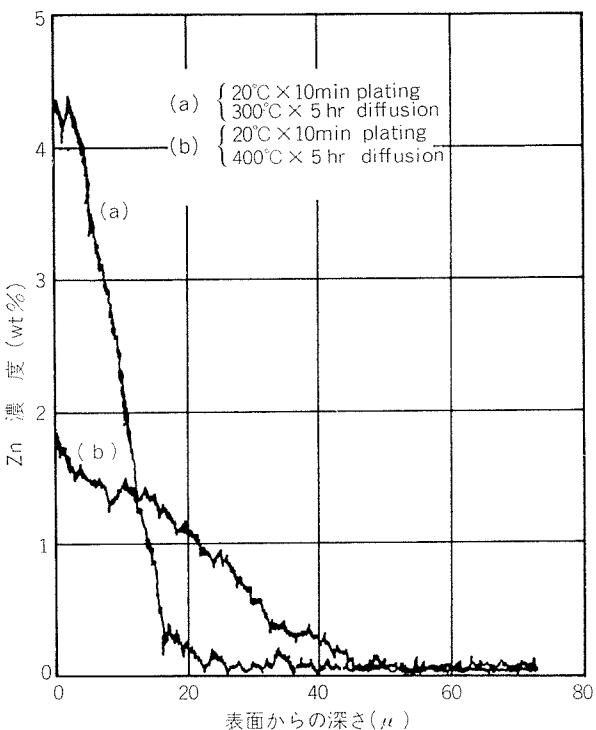


図1 拡散層内の亜鉛濃度勾配におよぼす拡散処理温度の影響

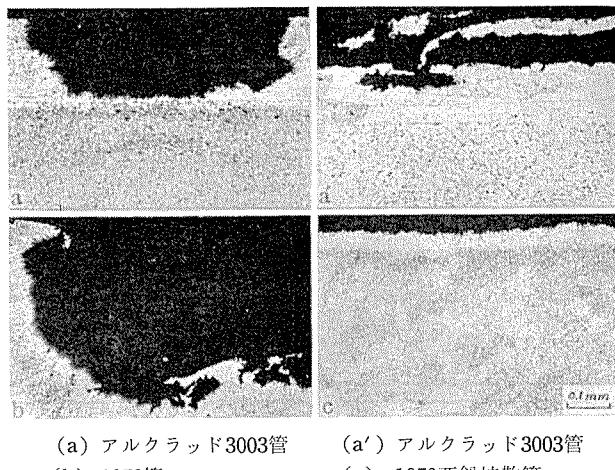
(a) アルクラッド3003管
(b) 1050管
(c) 1050亜鉛拡散管
(d) 5mm

図2 酸性の 3% NaCl 水溶液中での 40°C × 3000hr の乾湿交互浸漬試験管の腐食部断面顕微鏡組織

2.3 フィン材

すべて 7072 合金フィンであり、板厚は 0.005" (0.14 mm) が主で、一部のものには 0.0045" (0.114 mm) が使用されている。質別は H12 が多く、薄肉化に伴う強度低下を補うため H14 ないし H16 程度のものを用いてカラー部の成形にしごき加工を施したものもある。この成形方式は「ALCOA 450 プロセス」もしくはそれと類似なものと思われる

が採用例は少ない。

なお、フィン材に防食処理を施さない場合、冷却器側（室内側）における白粉（水酸化アルミ粉）の発生とその室内への吹出しの問題が条件によっておきることがある。白粉の発生は電位差からみて、アルミニウム管とアルミニウムフィンの組合せの方が現在の銅管とアルミニウムフィンの場合よりも少ないと考えられる。しかし、7072フィンは犠牲陽極で優先的に腐食させるので白粉発生は当然おきるものとみなされるわけであるが、定量的なデータはない。白粉の発生については鈴木の報告⁽⁴⁾を参照されたい。

2.4 米国製ルームクーラの調査例

表3は米国製ルームクーラについて調査した一例を示す。冷媒管は外径0.375"(9.52mm)×肉厚0.035"(0.89mm)でリターンベンド管は外径0.375"×肉厚0.042"(1.06mm)を使用している。

クロスフィン型コイルと異なるものでは、G.E.社が採用しているものでフィンをスリットして接着剤を介して管に巻きつけた「スペインチューブ」があり、1972年にアルミニ化してウインド型100 \$クーラ「キャリクール」として発売され好評を博した。わが国においてもこの技術を採用したクーラが発売されて注目をあつめている。図3に示すよ

うに管と管の接合箇所が少なく、その接合には接着剤とかじめを併用している。

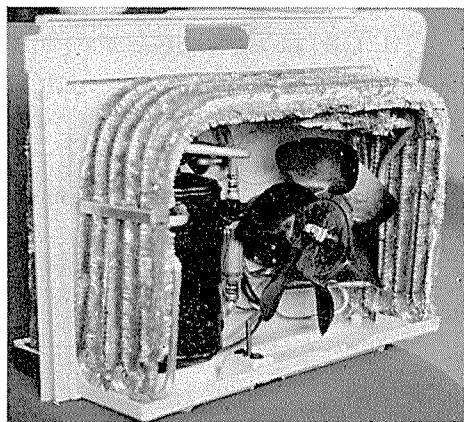


図3 キャリクール・カスタム

2.5 冷媒配管の接合

2.5.1 超音波はんだ付け

(1) 超音波はんだ付けにおいては一般に15~50KHzの周波数が用いられ、発振器で発生した電気振動をトランジスタで機械振動に変換し、トランジスタに直結した槽内の溶融はんだにキャビテーション現象を発生させ、

表3 米国製ルームクーラ(昭和49年度品)アルミニ化状況

会社名 (機種) (BTU/hr)	熱交換器の形式		調査結果							
			部品名	冷媒管				リターンベンド管		
	エバポレータ	コンデンサ		材質	強度(kg/mm ² , %)	寸法(mm)	クラッド厚(μ)	材質	寸法(mm)	クラッド厚(μ)
キャリア社 (51AH0051AD) 5,200	クロス・フィン・コイル	クロス・フィン・コイル	エバポレータ	3102	7.7 10.2 39	9.525×0.89	—	アルクラッド3003	9.525×0.9~1.3	50~150
			コンデンサ	アルクラッド3102	7.4 9.7 42	9.525×0.89	110~150	アルクラッド3003	9.525×0.78~1.35	60~150
G.E.社 キャリクール・カスタム (TE 304 F) 4,000	スペイン・フィン・コイル	スペイン・フィン・コイル	エバポレータ	1100	5.5 9.3 35	9.525×0.89	—	—	—	—
			コンデンサ	アルクラッド3102	6.0 11.3 38	9.525×0.89	70~90	—	—	—
ワールプール社 (AWM) 6,000	クロス・フィン・コイル	クロス・フィン・コイル	エバポレータ	1050	7.7 8.8 31	9.525×0.91	—	アルクラッド3003	9.525×0.88~1.39	15~70
			コンデンサ	銅		9.525×0.44	—	銅	9.525×0.64~0.85	—

会社名 (機種) (BTU/hr)	熱交換器の形式		調査結果					備考
			フィン		エンドプレート		接合方法	
	エバポレータ	コンデンサ	材質	板厚(mm)	材質	板厚(mm) (クラッド厚) (μ)	の状況	
キャリア社 (51AH0051AD) 5,200	クロス・フィン・コイル	クロス・フィン・コイル	7072	0.12	アルクラッド5052	1.3 (60~70)	Al-Si系ろう付(フラックス使用)	クロス・フィン・コイルをリン酸系化成処理
			7072	0.12	アルクラッド5052	1.3 (50~90)		
G.E.社 キャリクール・カスタム (TE 304 F) 4,000	スペイン・フィン・コイル	スペイン・フィン・コイル	7072	0.17	—	—	配管接合はエボキシ系接着剤(EC2214-HT)	無処理
			7072	0.17	—	—		
ワールプール社 (AWM) 6,000	クロス・フィン・コイル	クロス・フィン・コイル	7072	0.15	7072	1.0~1.1	Al-Si系ろう付(フラックス使用)	無処理
			1100	0.2	3003	1.4		

浸漬中の冷媒管のフレア部およびリターンペンド管の表面から金属の酸化物を除去して溶融はんだが金属表面に濡れ、はんだ付けが完了する。特長は次のようなである。

- ① フラックスを必要としない。したがって、はんだ付け後のフラックスの洗浄あるいは中間工程における脱水処理が不要。
- ② リーク試験に乾燥空気を使用すれば、最後の乾燥工程を省略できる。
- ③ 継手の拡管部を大きくとる必要がなく、したがってヘヤピン管の突出距離を短かくできる。
- ④ これまでコイルに用いられてきた一般的な管およびフィン材が使用できる。
- ⑤ サイクルタイムが短かいので量産が可能。
- ⑥ 設備が安価である。
- ⑦ 接合部に気孔がない。
- ⑧ 熱影響が少ない（コイル全体を加熱する必要がなく、リターン・ペンド管部のみが加熱域になる）。
- ⑨ すべての接合部を同時に接合できる。

(2) アルミニウム熱交換器の超音波はんだ付けの工程は図4に示す。図5は超音波はんだ付け前後のコイルと、1977年度国際空調展（シカゴ）に出品されたCarrier社の大型屋外コンデンサとSandstrand社のコイルをそれぞれ

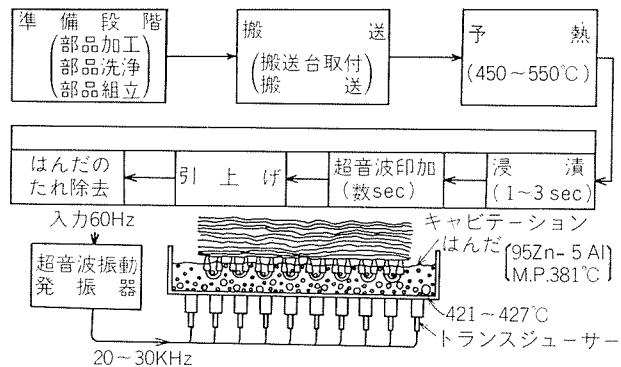
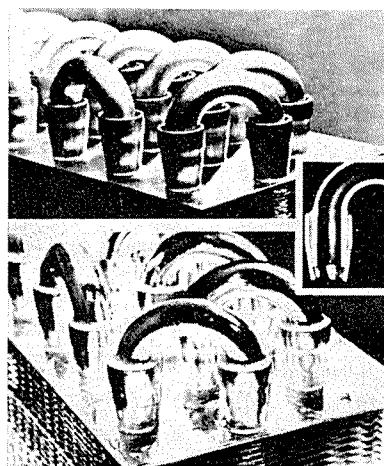


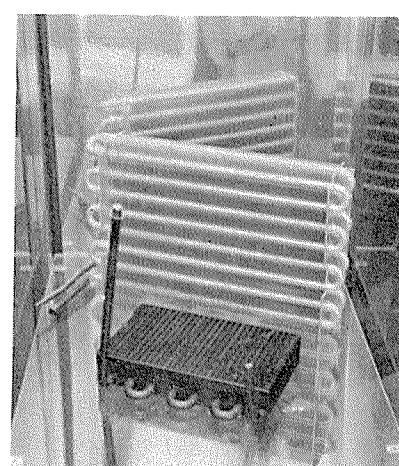
図4 超音波はんだ付けプロセスの一例



(A) 超音波はんだ付け前のコイル（上）
およびはんだ付け後のコイル（下）



(B) Carrier社の大型屋外
コンデンサ



(C) Sundstrand社の熱交換器

図5 超音波はんだ付けによる熱交換器例

示し、はんだは 95% Zn-5% Al を用いる。超音波はんだ付けの能力は、量産システム型でコイルの大きさにもよるが 200~400コイル/hr 程度である。

(3) この工程における留意点の第1はフレア加工された冷媒管、リターンペンド管の各寸法とその公差の決定、特にフレア部とリターンペンド管の間隙の寸法である（組立後において、確保する必要がある）。すなわち、間隙が小さすぎるとはんだの浸透深さが不足し、大きくなるとフレア加工、はんだの持出量等に問題がある。図6および図7に間隙寸法とはんだによる濡れとの関係を、図8に継手設計例をそれぞれ示す。第2はフレア部寸法の均一性とフレア部肩を結ぶ面の平面度（リターン・ペンド管先端から端板までの距離の均一性）である。浸透深さのバラツキを少な

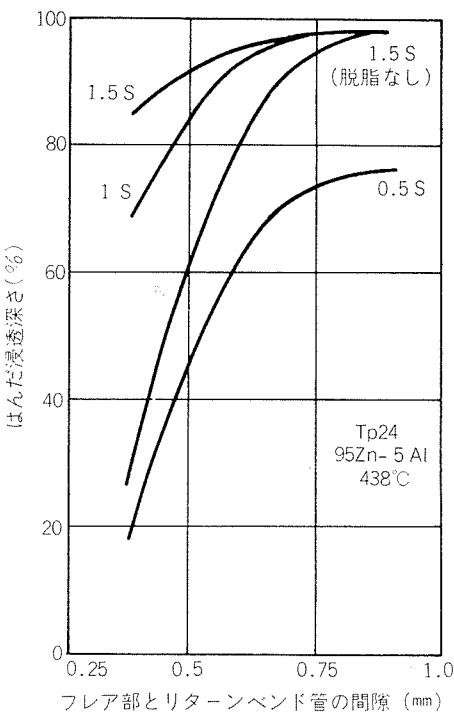


図6 間隙とはんだ浸透深さの関係

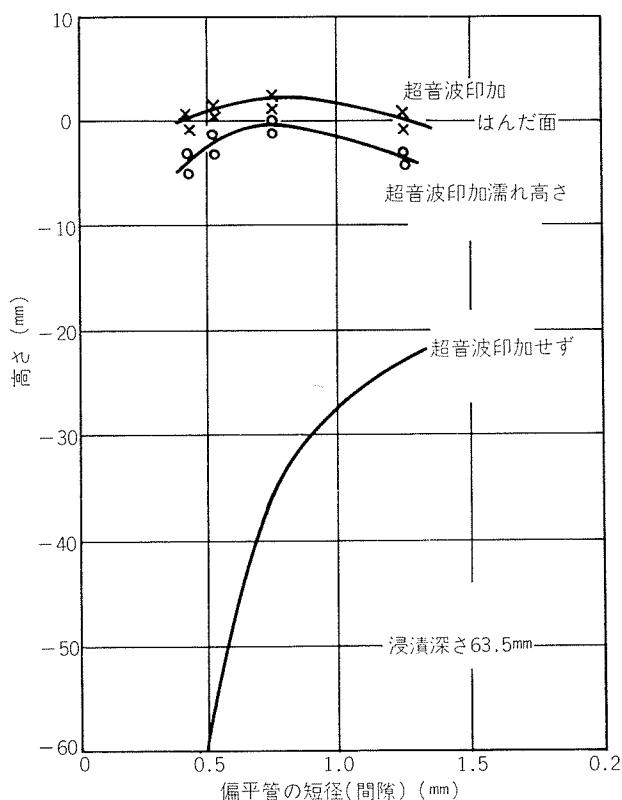


図 7 間隙と濡れ高さの関係

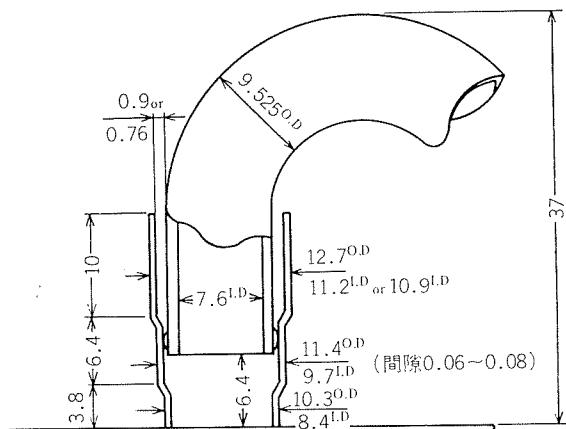


図 8 継手設計の一例

くするのが目的である。第3は部品の脱脂洗浄である。実験的に確認した結果によれば脱脂を行わないもの、あるいは不十分なものは十分に濡れないことが多い。フレア加工後24 hr以内に洗浄して、加工油の変成によって脱脂困難になることを防ぐべきとの意見もある。また水分の残留にも十分注意すべきである。第4はフレア部へのリターンペンド管の挿入を確実に行うことである。不十分な場合は加热中にリターンペンド管が落下したり、間隙がばらつく事がある。第5はフレア部とリターンペンド管の間および管内の空気が抜けるようにすることである。空気抜きが不十分な場合ははんだの浸透不足を起す。

(4) 搬送台への取付けは、はんだ面と端板面とが平行に

なるようにし、浸漬深さを一定に、搬送およびコイル昇降時の振動を少なくしてリターンペンド管等のゆるみや落下を防ぐ必要がある。

(5) コイルの予熱ははんだの溶融温度以上に加熱するわけであるが、材料の溶融点近くまで加熱するのは好ましくない。コイルの列数と継手数によってバーナーの配置、予熱温度と時間を変え、場所による温度差を少なくするべきであり、熱電対等を用いて予熱温度を測定して前述の項目を決定する必要がある。予熱に要する時間が最も長いので、能力を上げるためにには数基の予熱装置が必要である。

(6) はんだの温度(421~427 °C)、はんだ成分(Al = 3~7%)およびはんだ深さ(はんだ持出量5~7 g/リターンペンド=2継手)の調整に留意すべきである。

(7) アルミニウムとアルミニウムの接合のみならずアルミニウムと銅の接合も可能であり、銅管の内面が加熱によって多少酸化するという問題があるが、米国では3、4年前から検討されている。

(8) リターンペンド管と一体接合をしない場合には、予め接合部の一方を拡管しておき、超音波はんだ付けで嵌合部双方の表面に pre-tinning し、嵌合時に加熱しながら圧入する方法と置きろう方式を用いて超音波はんだ付けハンドガンによる方法がある。

2.5.2 その他の接合方法

超音波はんだ付け法の他には、G.E.社の「キャリクール」の例のように接着剤による接合があるが、接合箇所の多いクロスフィン型コイルへの適用には製造ラインの自動化、接着剤の耐久性などの問題点を解決する必要があろう。

さらに、アルミニウム管と銅管の接合の場合には、トランジションピースを利用し、アルミニウム側はTIG溶接、銅側はろう付けする方法もある。

フックスプレージングは簡単な接合方法であるが、最近の公害防止、フックス残留による腐食等の問題がある。アルミニ化が進んでいるカーラー用コイルもフックスレスプレージング(後述する真空ろう付け、不活性ガス雰囲気ろう付け)の方向に向っている。

2.6 アルミニ化の見通し

ルーム・クーラのアルミニ化は、銅管をアルミ管に替えるのが目的であり、アルミニ化は銅管価格に対するアルミ管価格の関係で決まつてくる。切替メリットをいくらくに設定するかということと、銅地金相場がポイントとなろう。切替メリットを33%においた場合の銅管とアルミ管の価格の関係の一例を図9に示す。

問題は銅地金価格の変動とアルミニウム地金の価格見通しであり、参考までに現状から推論すると次のようである。

銅地金は5月下旬現在、LME相場で760ポンド/トン、日本の建値は410円/kgである。過去5年の間に最低は330円/kgから最高890円/kgと非常に変動の大きい商品であるために、先の予測は非常に困難である。産銅国のコストが年々上昇していることや、来年の需要が本年よりもバ

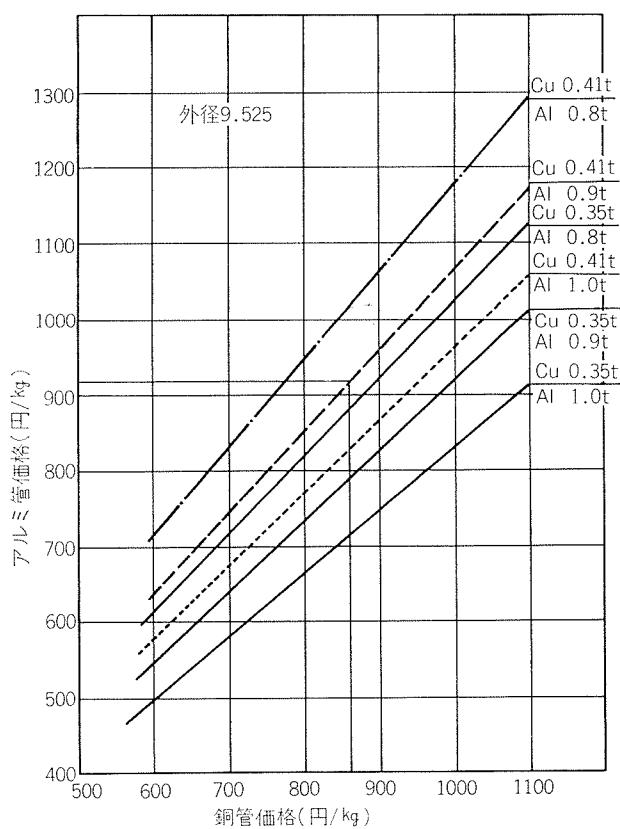


図9 切替メリットを33%においた場合の銅管およびアルミ管の価格

ランスすると考えられるので、徐々に価格上昇の方向に向うと思われる。

アルミニウム地金は現在(5月)，米国のメジャー価格およびアルキャン輸出建値とも CIF 51セント/ポンド(370円/kg くらい——関税込み購入価格)であり、本年末には需要の回復を背景に少くとも CIF 55 セント/ポンドに、さらに再投資を見込んだ価格としては 57 セント/ポンドということになるが、年平均で 53 セント/ポンド(410円/kg)あたりに落着く可能性が強い。

材料の組合せとしては、U.L. 規準に基づく、純アルミ管と 7072 フィン(エバボレータ)，アルクラッド管または亜鉛拡散管と 7072 フィン(コンデンサ)の組合せで当面スタートし、各種腐食試験と実機試験によって、その他の組合せ(表面処理も含め)を検討、確認していくこととなろう。

当社は銅管を冷媒管として使用している市販のセパレート型ルームクーラー 7 台を用いて、そのエバボレータとコンデンサをアルミニウムの管材とフィン材で製作したものに取替えて、昭和45年より 2 年間余にわたる実機試験を行なっている。その内容は、フィンおよび冷媒管の腐食に及ぼす各種表面処理の効果⁽⁵⁾、ヘヤピン管とリターンベンド管の接合には各種のろう付け、接着などの方式を採用⁽⁶⁾して比較検討したものである。また、現在はウィンド型ルームクーラー 6 台を用いて実機試験中であり冷媒管は 1050, アルクラッド 3003, Zn 拡散管、フィン材は 1050, 7072 で、これ

らを組合せて腐食状況を検討しながら運転しているが、すでに 2 年を経過⁽⁷⁾しており、何らの問題もおきていない。

3. カークーラ

エバボレータおよびコンデンサの冷媒管はおよそ 10 年前から銅にかわってアルミニウムが用いられるようになり、現在、配管関係に銅管を残すのみとなっている。配管はエンジンルーム内を通るので使用環境は必ずしも良くないが、ルームクーラーの項で述べたアルクラッド管、亜鉛拡散管の適用を検討する価値があろう。

現状では表4に示す材料が使用されている。公害対策、残

表4 カークーラ用アルミニウム材料

熱交換器の形式	使 用 材 料	接 合
クロスフィン	1050管 (1100) (1200)	フラックスろう付け ↓ 超音波はんだ付け
モディーン (ドローンカッブは形材 は使用せず)	1100フィン (1200) (1050)	AA. No. 12 フィン AA. No. 12 板 1050形 (3003)
	AA. × 7 フィン AA. × 7 板	フラックスブレジング ↓ 真空ブレージング 住友W27C フィン 住友W27C 板
		不活性ガス雰囲気ブレージング ↓ 不活性ガス雰囲気ブレージング

留フラックスによる耐食性の問題などからクロスフィン型エバボレータにはルームクーラーのアルミ化の場合と同様に超音波はんだ付けの採用、コルゲートフィン+四ツ目形材のコンデンサの接合はフラックスレスブレージング(真空ブレージングおよび不活性ガス雰囲気ブレージング)の方向に向っている。

なお、コンデンサの場合は図10に示す切り起しフィン(スカイブフィン、パインチューブA)を使用したものも市販され始めている。

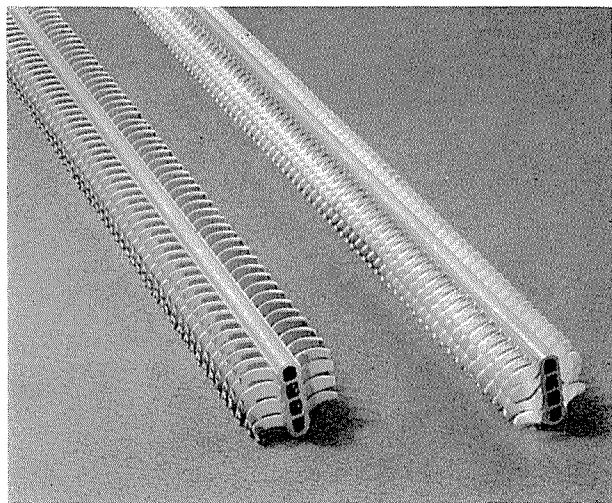


図10 切り起しフィン

4. ラジエータ

4.1 経緯および現状

ラジエータのアルミ化は最近の話題ではなく、10数年前

から銅地金の高騰について検討され、低落とともに熱が薄れていくことの繰返しであった。最近は価格の安定と低減という従来の目的に加え、自動車の排ガス対策に関連する軽量化という至上命令が加わったため、試験段階から実用段階に入ってきたといえよう。

アルミ化によって30%程度軽量化されるようである。アルミラジエータの構造例を図11に示す。銅製と同じ構造のフィンアンドチューブ、ドローカップ型の他にクロスフィン型(Sofica社、機械的結合、V.W.が採用)が主で、最近では成形フィン型(Union Carbide社)が新たに登場してきた。それぞれ一長一短があり、腐食の問題やインヒビター、溶接管の使用、ブレージング方法など材料面その他から検討せねばならぬ問題が多い。

4.2 接合

4.2.1 接合方法の動向

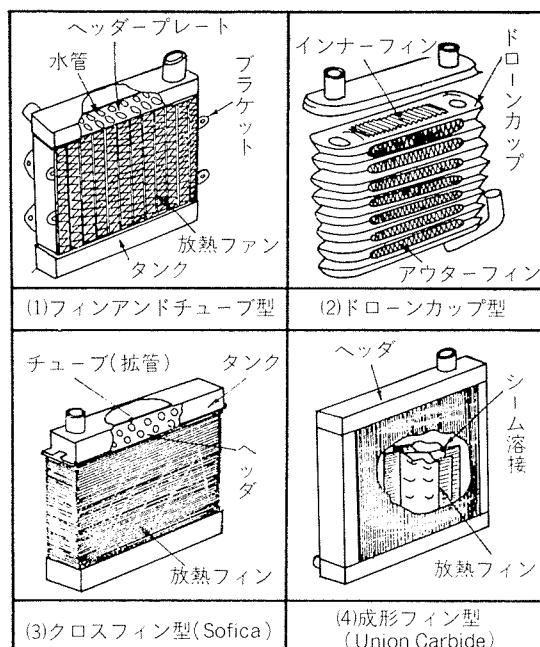


図11 アルミニウムラジエータ

従来からの接合方法にはフラックスを使用する炉中ろう付けおよび浸漬ろう付けの二者が用いられてきた(ドローンカップおよびフィンアンドチューブ型)。これらはろう付け後に侵食性の強いフラックスを洗浄して除去する必要があり、その廃液処理問題や、またフラックスによる治具の消耗も激しく、それらが原価に占める割合も無視できないうである。

したがって、フラックスを用いない接合方法として、フラックスレスブレージング、機械的結合(Sofica型)、溶接や接着剤による方法が実用化されてきた(図12参照)。

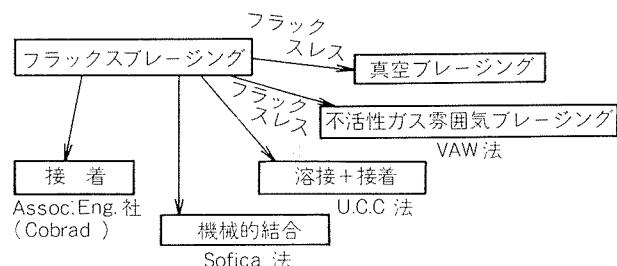


図12 接合方法

以下ではフラックスレスブレージングたる真空ブレージングと不活性ガス霧囲気ブレージングについて述べることとする。

4.2.2 真空ブレージング

真空ブレージングはG.E.社の基本特許⁽⁸⁾によるもので、簡単にいと、Al-Si-Mg系、例えばAl-10Si-1.5Mg合金のろう材を皮板にしたブレージングシートを加工、組立てたものを脱脂後、高真空(10^{-5} ~ 10^{-6} Torr)中で幅射加熱し、600°C程度の温度まで加熱してろう付けするものである。ろう材中のMgが蒸発して酸化膜を破るとともに周囲の残留酸素や水分と化合し、霧囲気を良くする役目をしてろう材で濡れてろう付けが完了する。

Mgの反応としては、次の3つが考えられる⁽⁹⁾。

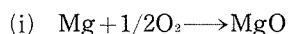
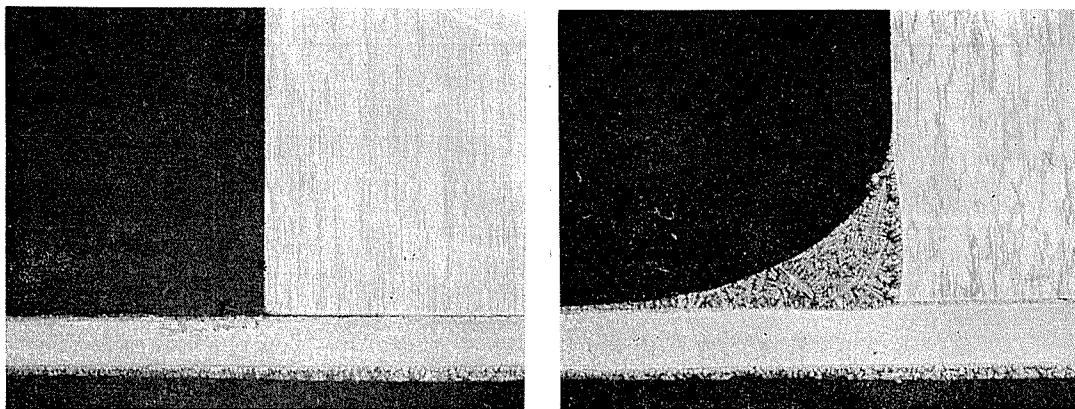


表5 各種ブレージング材料

ろう付け法	A A 番号	住友呼称	材料の組合せ		クラッド の状態	ろう付け温度 (°C)
			心材 ¹⁾	皮 材		
不活性ガス霧 囲気ろう付け	—	W27C W27C1	3003	XB266 (Al-10Si- α)	両 面 片	590~605
真空ろう付け	X 3	W20C	3003	X4003 (Al-7.5Si-2.5Mg)	両 面 片	590~615
	X 5	W21C	6951		両 面 片	
	X 7	W22C	3003	X4004 (Al-9.75Si-1.5Mg)	両 面 片	590~605
	X 8	W22C1	3003		両 面 片	
	X 9 X14	—	3003 5951	X4005 (Al-10.25Si-0.6Mg) X4004 (Al-9.75Si-1.5Mg)	両 面 片 両 面 片	590~605 590~605
フラックスろ う付け	11 12	W1C1 W1C	3003 3003	4343 (Al-7.5Si)	片 面 片 面	590~605
	21 22	— W3C	6951 6951	4343 (Al-7.5Si)	片 面 片 面	590~605
	23 24	— —	6951 6951	4045 (Al-10Si)	片 面 片 面	590~605

¹⁾ 3003合金: Al-1.2Mn-0.15Cu

6951合金: Al-0.6Mg-0.35Si-0.3Cu



ろう材 : Al-10Si

ろう材 : Al-10Si-(Bi) その他

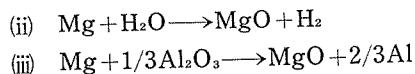
図13 N_2 ガス雰囲気中でろう付けした時のフィレット形成の比較

表5にブレージング材を示す。

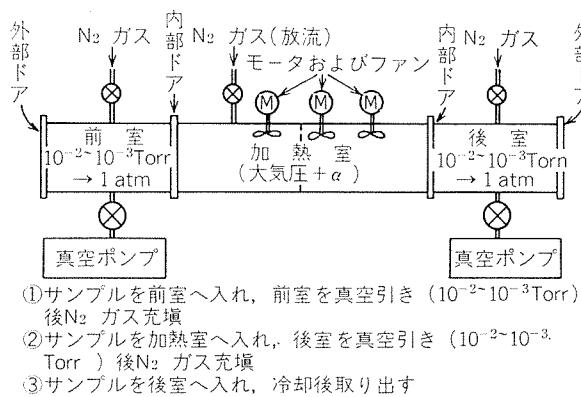


図14 VAW 法用炉の略図およびプロセス

フラックスを使用しないという大きな利点があるが、カーラーのコンデンサやオイルクーラーの製造に実用化されているが、次のような問題点がある。①高真空を必要とするため、その管理、維持に多くの労力を要する。②蒸発する Mg が炉壁等に付着するので、その除去を定期的に行なわねばならない。③輻射加熱であるため、製品の形状、配列に制限があり、また、炉壁を水冷する必要もあり、熱効率がやや悪いようである。④フラックスブレージングとくらべてろう付けの濡れ性が悪い。

上記①②点を改良すべく、 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Torr に真空引き後 N_2 ガスを入れて $0.1 \sim 10$ Torr でろう付けする方法もあり、幾分とも改善されるが、Mg の付着は皆無にはならないようである。

4.2.3 不活性ガス雰囲気ろう付け (VAW法)

VAW法とは、VAW社 (Vereinigte Aluminium Werke Aktiengesellschaft, 西独) が開発したフラックスレス・不活性ガス雰囲気ろう付け法^{(10), (11)}である。ブレージング皮材 (Al-Si 系) に Bi その他を小量添加することにより、溶融ろうの濡れ性を著しく改善したもので、非酸化性雰囲

気 (たとえば不活性ガス中) であればフラックスなしで良好なろう付けが行なわれる。

図13にフィレット形成の比較を、図14はVAW法によるブレージング炉の概略をそれぞれ示す。

VAW法の特長は次のようである。

①ろう付けは大気圧よりやや高い圧力の不活性ガス中で行なわれるので、真空炉などの気密性は必要ない。出入口の真空引きも $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Torr 程度でよいため、炉の価格が真空ブレージングの場合より低くなる。②ろう材に Mg を含まないので、Mg の炉壁蒸着による汚染がなく、雰囲気の維持、管理が容易である。③加熱室はファンで攪拌し、対流加熱となるので均一に加熱でき昇温も早い。④ろう材のぬれ性およびフィレット形成性が優れており、間隙は真空ろう付けの場合と比べて大きくとれる。

VAW法と他のろう付け法の比較を表6に示す。

現在、西独 Behr 社はこの VAW 法によりアルミラジエータを生産 (日産300台) し、Benz 280 車に搭載されている。

図15～19にBehr社製アルミラジエータの外観および各部断面の写真を示す。

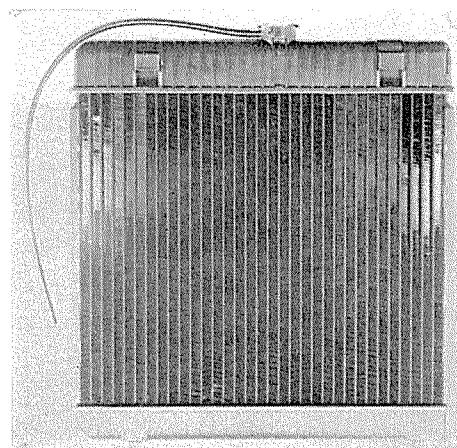


図15 Behr社製アルミラジエータ (Benz 280用)

表 6 不活性ガス雰囲気ろう付け(法)と他のろう付け法との比較

	炉中ろう付け (フラックス)	真空ろう付け (GE法)	不活性ガス雰囲気ろう付け (VAW法)
ろう材(あるいはプレージングシートの皮材)	Al-Si合金	Mgを含むAl-Si合金	ごく微量のBiなどを含むAl-Si合金
適用範囲材料 ¹⁾	とくに制限なし	蒸着しやすい成分を含む材料は使用不可 ¹⁾	とくに制限なし
ろう付け炉(および設備費)	空気炉(安価)	真空炉(高価)	雰囲気炉(中間)
炉の維持、補修	やや面倒(フラックスによる腐食)	面倒(リーク問題、Mgの除去など)	容易
昇温速度(および加熱方式)	速い(対流加熱)	遅い(輻射加熱)	速い(対流加熱)
前処理	脱脂→エッチング	脱脂(トリクレン)	脱脂(エッティング)
後処理	フラックスの除去が必要	不要	不要
許容クリアランス ²⁾	大きい	小さい	やや小さい
ろう付けコスト	高価	安い	安い
公告問題	排水問題	特になし	特になし

¹⁾ ろう付け出来ても所期の性能(例えば耐食性)が期待できない。

²⁾ 複数な比較値は不明。

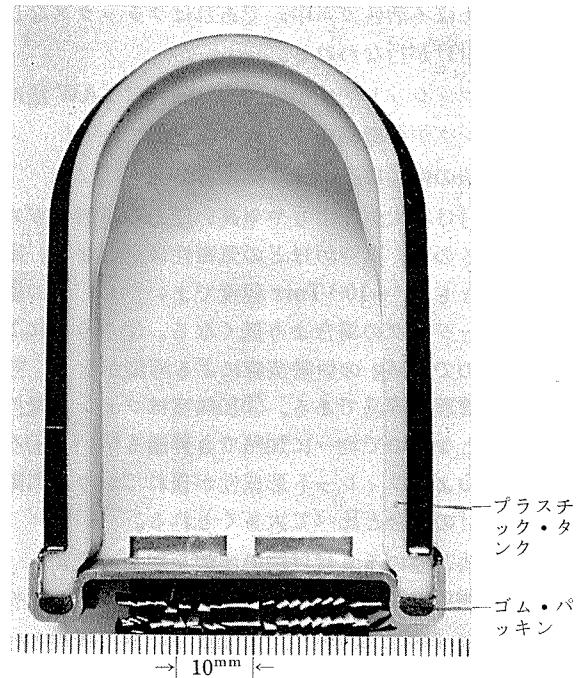


図16 ヘッダープレートとタンク接合部

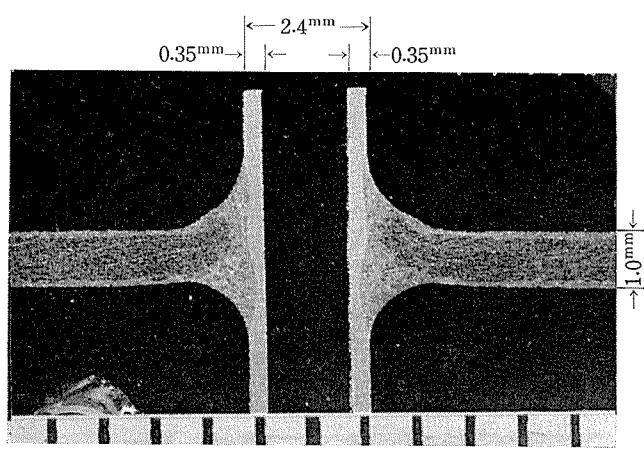


図17 ヘッダープレートと管の接合部

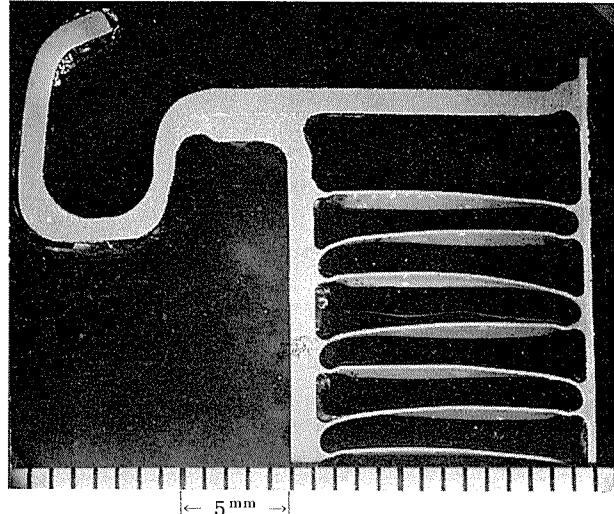


図18 ヘッダープレートとサイドプレートの接合部

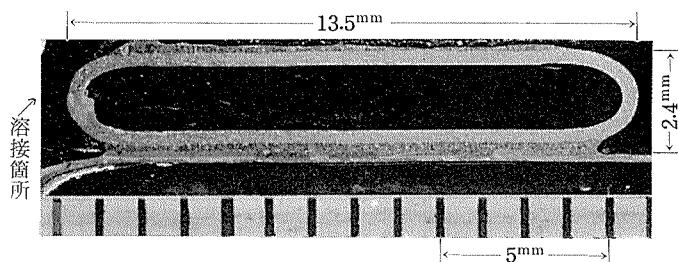


図19 管の断面

5. むすび

最近におけるアルミニウム熱交換器の現状と話題となっている2, 3の技術を紹介した。熱交換器部門はアルミニウムの大きな需要分野であり、今後もその拡大が期待される。今後の方向として考えられるのは、銅管のアルミニ化…クラッド管や亜鉛拡散管の実用化、フィンの薄肉化とその加工技術の改良、超音波はんだ付け及びフラックスレスプレーティングによる量産技術の確立などであろう。

文 献

- (1) 竹内勝治, 杉山禎彦, 伴 又寿, 姫野健 : 本誌 14 (1973), 141.
(2) アメリカ特許 第 3682112 号.
(3) 萩原理樹 : 本誌 15 (昭49), 131.
(4) 鈴木敏夫 : 本誌 17 (昭51), 88.
(5) 萩原理樹, 入江 宏, 姫野 健 : 本誌 14 (昭48), 151.
(6) 杉山禎彦, 入江 宏, 姫野 健 : 本誌 14 (昭48), 162.
(7) 当社名古屋製造所内に設置, 未公表.
(8) 特許公報, 昭48-31821.
US Patent 3321828-1967, 3322517-1967, 3373482-1968,
3373483-1968, 3378914-1968, 3460816-1969.
(9) J.R. Terrill et al : Weld. J., 50 (1971), 833.
(10) 特許公報, 昭50-4466 他.
(11) H. Schoer und W. Schultze : Z. Metallkunde, 63 (1972),
775. Alminium, 48 (1972), 803. Weld. J., 52 (1973), 644.

アルミニウム合金展伸材のねじり疲れ強さ（データ・シート）

竹島義雄
伊藤正夫

住友軽金属工業株式会社

アルミニウム合金展伸材のねじり疲れ強さ

竹島義雄* 伊藤正夫**

1. はじめに

構造部材としてアルミニウム合金の使用される機会がふえ、その疲れ強さに関するデータも多く集積されてきている。本資料では、数種類のアルミニウム合金展伸材について測定したねじり疲れ強さを、回転曲げ疲れ強さと比較して紹介する。

2. 破損説からみたねじり疲れ強さと回転曲げ疲れ強さの関係

静的な応力に対する材料の基本的な破損説としては、最大主応力説、最大せん断応力説、最大主ひずみ説、全ひずみエネルギー説およびせん断ひずみエネルギー説がある。これらのうち、静水圧を加えても破損が起こらないという事実に矛盾しないのは、最大せん断応力説とせん断ひずみエネルギー説の2つであり、両者とも延性材料の破損に対してよくあてはまることが知られている。

法線応力 σ_x , σ_y とせん断応力 τ_{xy} を受ける一般的な平面応力状態における破損条件は、最大せん断応力説によれば(1)式で与えられ、せん断ひずみエネルギー説によれば(2)式で与えられる。

$$\begin{aligned} \sqrt{(\sigma_x - \sigma_y)^2 + 4\tau_{xy}^2} &= C & (\tau_{xy}^2 \geq \sigma_x \sigma_y) \\ \frac{|\sigma_x + \sigma_y|}{2} + \sqrt{\left(\frac{\sigma_x - \sigma_y}{2}\right)^2 + \tau_{xy}^2} &= C & (\tau_{xy}^2 < \sigma_x \sigma_y) \end{aligned} \quad (1)$$

$$\sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2 - \sigma_x \sigma_y + 3\tau_{xy}^2} = C \quad \dots \dots (2)$$

したがって、純粋せん断で破損するときのせん断応力 τ_e と、一軸引張で破損するときの引張応力 σ_e との関係は、最大せん断応力説では $\tau_e/\sigma_e = 0.5$ 、せん断ひずみエネルギー説では $\tau_e/\sigma_e = 1/\sqrt{3} = 0.577$ となる。

これらの破損説は、各応力を繰返し応力で置き換えることによって、疲れに対しても適用可能であると考えられる。この場合、(1)式および(2)式におけるCの値は当然静応力の場合とは異なるが、ねじり疲れ強さ τ_w と回転曲げ疲

れ強さ σ_w との関係は、静応力の場合と同じく、最大せん断応力説では $\tau_w/\sigma_w = 0.5$ 、せん断ひずみエネルギー説では $\tau_w/\sigma_w = 0.577$ となる。

3. 供試材および試験方法

試験は 2024-T4, 5083-O, ZK41-T6, ZK60-T4, 同 T5, 同 T6 のいずれも 20mmφ 押出棒および ZK141-T4, 同 T7 の 25mm^t 壓延板について行なった。

試験片は押出方向あるいは圧延方向に採取した平行部 7 mmφ のバフ仕上中実試験片であり、シェンク式疲れ試験機（容量 4kg·m, 3500 cpm）を用いて、正負のねじりを繰返し負荷した。ねじりを受ける中実丸棒のせん断応力は、中心からの距離に比例した直線分布となるが、試験結果の整理にあたっては、回転曲げ疲れ試験にならって、試験片表面における応力値で表示することとした。

4. 試験結果

試験結果を次頁以下にデータ・シートとして材質ごとに示す。併せて示した回転曲げ疲れ強さのうち、2024-T4, ZK41-T6, ZK141-T4, 同T7はねじり疲れと同一の材料を用いて行なった試験の結果であり、前2者は統計的手法を導入して求めた破壊確率50%の値である。5083-O, ZK60-T4, 同T5, 同T6については、別ロットではあるが、化学成分、機械的性質ともねじり疲れの供試材にはほぼ等しい同種の材料の回転曲げ疲れ強さを、比較のために掲げた。回転曲げ疲れ試験はいずれも平行部 10mmφ の試験片を用いて 1700rpm で行なったものであり、試験片の採取方向および表面仕上はねじり疲れ試験片と同じである。

本結果からみると、アルミニウム合金展伸材のねじり疲れ強さは、回転曲げ疲れ強さのおよそ 1/2 とみなしてよいと考えられる。

なお、ねじり疲れ試験における破断面の方向は、ZK141-T7のみが試験片の軸に対して 45° 方向、すなわち主応力の方向であり、それ以外はすべて試験片の軸に対して直角方向、すなわち最大せん断応力の方向であった。

*技術研究所

**開発部

TECHNICAL DATA SHEET

Vol. 18 No. 3, No. 4

(163)

アルミニウム合金展伸材のねじり疲れ強さ

1) 2024-T4 押出棒

表 1 化学成分

質別		化 学 成 分 (%)								
		Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Al
T4	JIS 規格	3.8~4.9	<0.5	<0.5	0.30~0.9	1.2~1.8	<0.25	<0.10	—	残
	試材	4.3	0.11	0.22	0.56	1.4	<0.01	<0.01	0.01	残

表 2 機械的性質

質別	寸法 (mmφ)	熱処理	引張性質*			かたさ		
			耐力 (kg/mm ²)	引張強さ (kg/mm ²)	伸び (%)	ブリネル (10/500/30)	ピッカース (5kg)	ロックウェル (Bスケール)
T4	20	495°C×1hr 水冷	40.8 (>32)	59.6 (>46)	18 (>10)	124	144	—

* () 内は JIS による規格値。

表 3 疲れ強さ

質別	ねじり疲れ強さ, τ_w (kg/mm ²)			回転曲げ疲れ強さ, σ_w (kg/mm ²)			τ_w/σ_w		
	10 ⁵ 回	10 ³ 回	10 ⁷ 回	10 ⁵ 回	10 ³ 回	10 ⁷ 回	10 ⁵ 回	10 ³ 回	10 ⁷ 回
T4	16.0	12.8	10.1	32.5	25.9	22.4	0.49	0.49	0.45

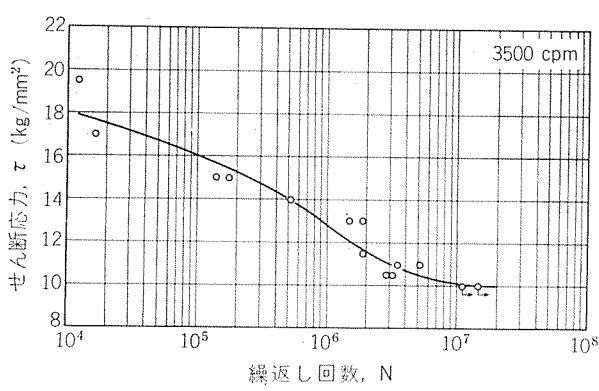


図 1 2024-T4 押出棒のねじり S-N 曲線

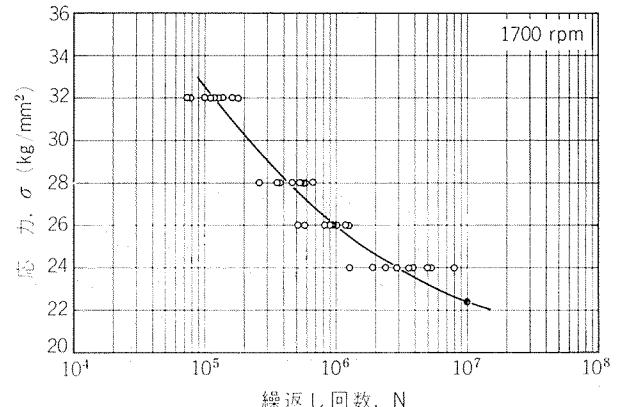


図 2 2024-T4 押出棒の回転曲げ S-N 曲線

(昭和52年7月)

住友軽金属工業株式会社

技術研究所 竹島義雄
開発部 伊藤正夫

アルミニウム合金展伸材のねじり疲れ強さ

2) 5083-O 押出棒

表 4 化学成分

質別		化学成分(%)							
		Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti
O	JIS規格	<0.10	<0.40	<0.40	0.30~1.0	4.0~4.9	<0.25	0.05~0.25	<0.15
	試材	0.01	0.09	0.18	0.65	4.3	0.01	0.17	<0.01

表 5 機械的性質

質別	寸法 (mmφ)	熱処理	引張性質*			かたさ		
			耐力 (kg/mm ²)	引張強さ (kg/mm ²)	伸び (%)	ブリネル (10/500/30)	ビッカース (5kg)	ロックウェル (Bスケール)
O	20	360°C×1hr 空冷	17.6 (>11)	35.7 (<36)	18 (>14)	—	82	—

* () 内は JIS による規格値。

表 6 疲れ強さ

質別	ねじり疲れ強さ, τ_w (kg/mm ²)			回転曲げ疲れ強さ*, σ_w (kg/mm ²)			τ_w/σ_w		
	10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回	10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回	10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回
O	9.3	7.7	7.0	(20.7)	(16.7)	(15.4)	(0.45)	(0.46)	(0.45)

* 別ロット材の値。

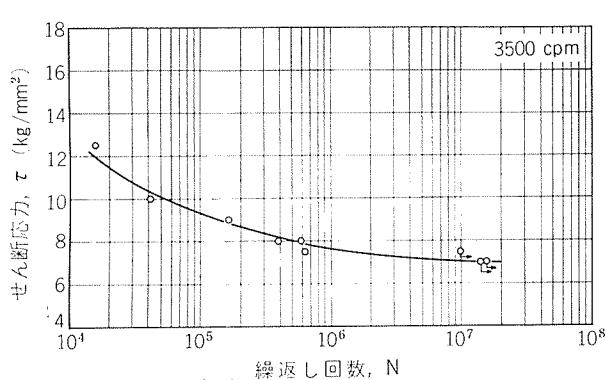


図 3 5083-O 押出棒のねじり S-N 曲線

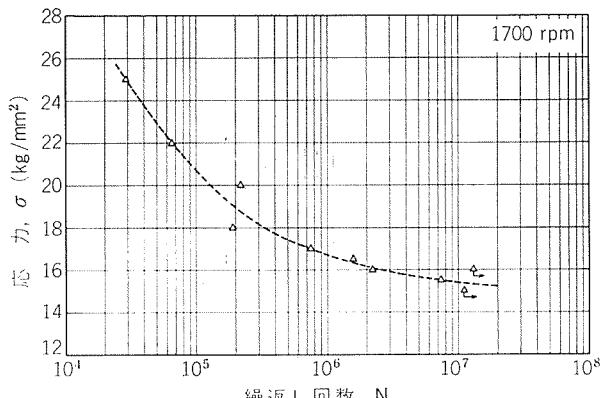


図 4 5083-O 押出棒(別ロット材)の回転曲げ S-N 曲線

アルミニウム合金展伸材のねじり疲れ強さ

3) ZK41-T6 押出棒

表 7 化学成分

質別		化成分(%)									
		Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Zr	Al
T6	JIS 規格*	<0.25	<0.30	<0.40	0.20~0.9	1.0~2.2	3.8~5.0	<0.30	<0.20	<0.30	残
	試材	0.04	0.06	0.17	0.29	1.9	3.9	<0.01	0.01	0.16	残

* 7N01 の規格値。

表 8 機械的性質

質別	寸法 (mmφ)	熱処理	引張性質*			かたさ		
			耐力 (kg/mm ²)	引張強さ (kg/mm ²)	伸び (%)	ブリネル (10/500/30)	ピッカース (5kg)	ロックウェル (Bスケール)
T6	20	460°C × 1hr 水冷 → 3日間常温時効 → 120°C × 48hr 空冷	47.1 (>28)	50.4 (>34)	13 (>10)	125	147	76.9

* () 内は JIS による 7N01-T6 の規格値。

表 9 疲れ強さ

質別	ねじり疲れ強さ, τ_w (kg/mm ²)			回転曲げ疲れ強さ, σ_w (kg/mm ²)			τ_w/σ_w		
	10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回	10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回	10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回
T6	13.3	10.3	9.0	26.5	21.3	18.3	0.50	0.48	0.49

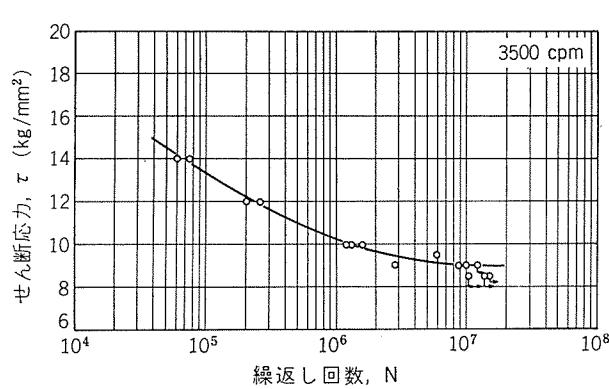


図 5 ZK41-T6 押出棒のねじり S-N 曲線

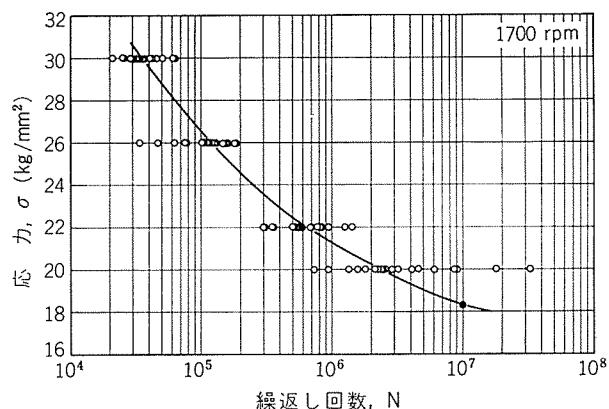


図 6 ZK41-T6 押出棒の回転曲げ S-N 曲線

アルミニウム合金展伸材のねじり疲れ強さ

4) ZK141-T4, T7 圧延板

表 10 化学成分

質別		化学成分(%)									
		Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Zr	Al
T4, T7	JIS 規格*	<0.25	<0.30	<0.40	0.20~0.9	1.0~2.2	3.8~5.0	<0.30	<0.20	<0.30	残
	試材	0.18	0.06	0.17	0.35	1.7	4.2	0.16	0.08	0.15	残

* 7N01 の規格値。

表 11 機械的性質

質別	寸法 (mm)	熱処理	引張性質*			かたさ		
			耐力 (kg/mm ²)	引張強さ (kg/mm ²)	伸び (%)	ブリネル (10/500/30)	ピッカース (5kg)	ロックウェル (Bスケール)
T 4	25	460~470°C 水冷 → 6~12か月間常温時効	27.7 (>20)	45.4 (>32)	16 (>11)	112	120	68.3
T 7	25	460~470°C 水冷 → 3日間常温時効 → 100°C × 3~5hr → 170~180°C × 4~8hr 空冷	31.0	39.7	18	109	116	64.9

* () 内は JIS による 7N01-T4 の規格値。

表 12 疲れ強さ

質別	ねじり疲れ強さ, τ_w (kg/mm ²)			回転曲げ疲れ強さ, σ_w (kg/mm ²)			τ_w/σ_w		
	10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回	10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回	10 ⁵ 回	10 ⁶ 回	10 ⁷ 回
T 4	—	11.3	8.8	22.0	18.3	16.0	—	0.62	0.55
T 7	—	10.1	7.2	22.7	17.5	16.0	—	0.58	0.45

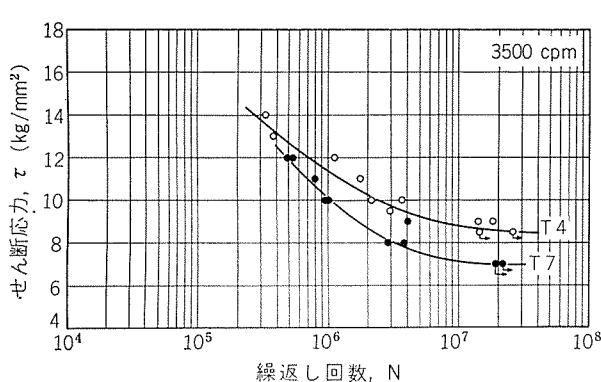


図 7 ZK141-T4, T7 圧延板のねじり S-N 曲線

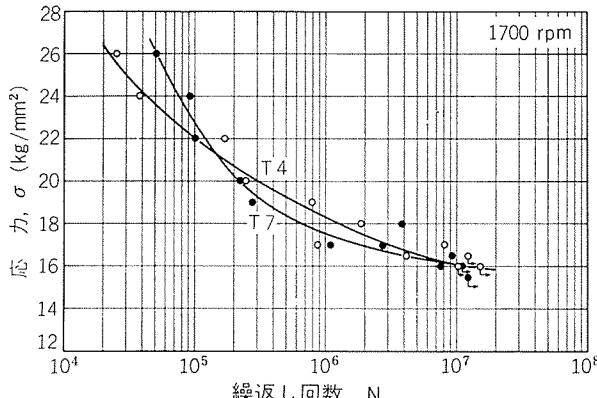


図 8 ZK141-T4, T7 圧延板の回転曲げ S-N 曲線

TECHNICAL DATA SHEET

Vol. 18 No. 3, No. 4

(167)

アルミニウム合金展伸材のねじり疲れ強さ

5) ZK60-T4,T5,T6 押出棒

表 13 化学成分

質別		化学成分(%)									
		Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Zr	Al
T4,T5,T6	JIS 規格*	<0.20	<0.30	<0.35	<0.30	0.5~1.0	5.0~6.5	<0.20	<0.20	0.05~0.25	残
	試材	0.05	0.08	0.16	0.16	0.73	5.4	0.01	<0.01	0.18	残

* 7003 の規格値(案)。

表 14 機械的性質

質別	寸法 (mmφ)	熱処理	引張性質*			かたさ		
			耐力 (kg/mm ²)	引張強さ (kg/mm ²)	伸び (%)	ブリネル (10/500/30)	ビッカース (5kg)	ロックウェル (Bスケール)
T 4	20	465°C×1hr 水冷 →50日間常温時効	31.1	43.9	10	—	108	—
T 5	20	95°C×4hr →160°C×6hr 空冷	34.8 (>24)	38.1 (>28)	18 (>10)	99	109	56.3
T 6	20	465°C×1hr 水冷 →4日間常温時効 →120°C×48hr 空冷	42.9	47.2	15	—	138	—

* () 内は JIS による 7003-T5 の規格値(案)。

表 15 疲れ強さ

質別	ねじり疲れ強さ, τ_w (kg/mm ²)			回転曲げ疲れ強さ*, σ_w (kg/mm ²)			τ_w/σ_w		
	10 ⁵ 回	10 ⁵ 回	10 ⁷ 回	10 ³ 回	10 ⁵ 回	10 ⁷ 回	10 ⁵ 回	10 ³ 回	10 ⁷ 回
T 4	9.9	7.6	6.7	(22.9)	(18.3)	(16.1)	(0.43)	(0.42)	(0.42)
T 5	9.9	7.6	6.7	(21.5)	(17.7)	(14.7)	(0.46)	(0.43)	(0.46)
T 6	10.0	8.4	7.7	(23.7)	(18.9)	(15.8)	(0.42)	(0.44)	(0.49)

* 別ロット材の値。

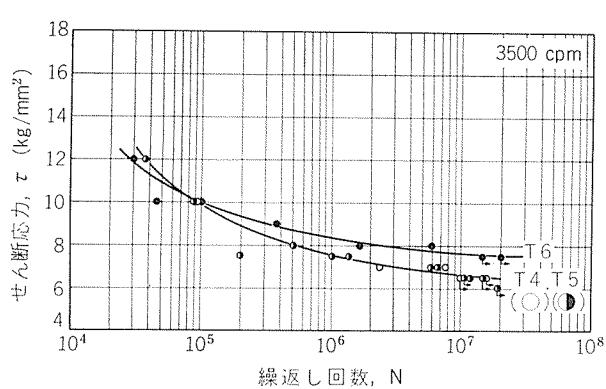


図 9 ZK60-T4, T5, T6 押出棒のねじり S-N 曲線

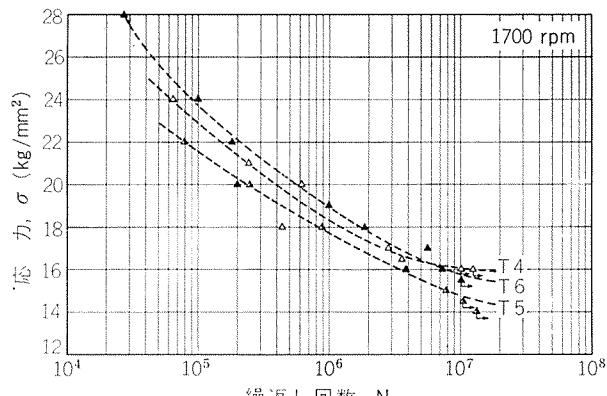


図 10 ZK60-T4, T5, T6 押出棒(別ロット材)の回転曲げ S-N 曲線