# Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-345)

ホットトップおよびオープンモールド鋳造法による

A6063 合金ビレットの鋳塊組織について\*

吉田政博\*\*渋江和久\*\*

Structures of A6063 Alloy Billets by Hot-Top and Conventional Open Mold Casting Method

by Masahiro Yoshida and Kazuhisa Shibue

住友軽金属工業株式会社技術研究所

文

ホットトップおよびオープンモールド鋳造法による A6063 合金ビレットの鋳塊組織について\*

吉田政博\*\* 渋江和久\*\*

# Structures of A6063 Alloy Billets by Hot-Top and Conventional Open Mold Casting Method

# by Masahiro Yoshida and Kazuhisa Shibue

In recent years, there has been increasing utilisation of hot-top method in semi-continuous direct chill casting of aluminum and its alloy billets, in stead of conventional open mold method. A great deal of benefits, including improved surface quality and increased productivity have been provided by this method. However, soldification morphology or inner quality of billets comparing with conventional ones have not been clear, yet. This paper described some of cast qualities of A6063 alloy billets by hot-top and conventional method and the difference was clarified by comparison with these two casting methods.

Results obtained, were summarized as follows;

(1) Solidification morphology and microscopic structures of a hot-top billet were considerably different in the outer region from those of conventional one. Dendrites structure was more excellent and higher cooling rate was given in this region. On the other hand, in the inner region of the billet, these differences was not appeared.

(2) In the hot-top billet, the feathery structure was obserbed in the middle region between the outer columner and the center equiaxed structure, and it was strongly affected by the casting temperature. This results may be explained by the large temperature gradient in front of the solidification interface and by the calm pouring into the mold.

(3) The hot-top billet may need more addition of grain refiner to get the fine structure than the conventional billet under the same grain refining conditions. It should be deliberate to select the grain refiner and decide proper amounts of the refiner.

# 1. はじめに

アルミニウムおよびアルミニウム合金ビレットの鋳造法 は、従来のオープンモールド法(以下,従来法と略す)か らホットトップ法へと移行しつつある。これは、ホットト ップ法の採用により鋳塊表面の改善、フロートレスによる 鋳込作業の合理化、鋳塊品質の向上が期待できるためであ る。さらに、最近では、小径のホットトップ鋳造棒が注目 されており、押出棒の需要分野の一部が鋳造棒に切替わっ てきている<sup>11</sup>。 商用サイズにおいても、ホットトップ法は ホロービレットや複合ビレットの鋳造など、適用範囲が次 第に拡大しており、今後の主鋳造法になろう。

ホットトップ法は, 1960 年代に Moritz<sup>2</sup>) が発表した鋳 造法に始まり, その後, 様々な改良案が開発され, これに 関する解説<sup>3,4)</sup>, 論文<sup>5-8)</sup>等も多い。Bergmann<sup>5)</sup>は, ホット

\*軽金属学会,第62回春期大会(昭和57年5月)に一部発表. \*\*技術研究所 トップ法に特有な鋳塊表皮偏析層(リップルマーク)の発 生メカニズムについて解析し、断熱材下端と鋳型との結合 部で形成することを明らかにした。Bennettら<sup>60</sup>は、ホット トップ鋳型の構造と鋳塊表皮偏析層の関係について検討し、 鋳型部の熱伝達を抑えた鋳型構造の方が、偏析層が小さく なることを示した。また、Lossackら<sup>7,60</sup>は、ホットトップ 法における油潤滑法について検討し、鋳塊表面およびデン ドライト組織が微細化され、ビレットの押出性も向上する ことを報告している。

このように、ホットトップ法における鋳塊表面改善、表 皮偏析層の発生メカニズムについては、かなり研究されて おり、従来法より鋳塊品質および押出製品の品質が優れる ことが明らかになっている。しかしながら、ホットトップ 鋳塊の凝固形態と、それに関連した内部組織について、従 来法との比較において研究された例はほとんどない。ホッ トトップ法は優れた特徴を多々有する反面、従来法に比べ 羽毛状晶が発生しやすく,結晶粒が微細化しにくい問題点 も有している。室町ら<sup>9,10</sup>は,このことを逆に積極的に利 用し,全羽毛状晶鋳塊の製造法の研究を行っている。

本報では、代表的押出用アルミニウム合金である A6063 合金をホットトップ法および従来法により種々の鋳造条件 で造塊し、鋳造法の相違と鋳造条件が凝固形態、鋳塊組織 におよぼす影響を調査した結果を報告する。さらに、ホッ トトップ法における結晶粒微細化、羽毛状晶の成因につい ても検討を行った。

# 2. 実験方法

## 2.1 実験装置および実験材料

本実験に用いた従来法およびホットトップ法の装置模式 図をFig.1に示す。Fig.1(a)の従来法はノズル,フロー トを介して注場が行われ,鋳型内の溶湯流動は比較的大き い。Fig.1(b)は短少な水冷鋳型の上部にマリナイト製断 熱容器を配したホットトップ鋳型を示している。潤滑剤は ヒマシ油を使用し,ポンプにより圧入した。注湯はマリナ イト側壁に設けた溝から行うレベルポアー(水平注湯)方 式である。

鋳造機は油圧式小型連鋳機であり,最大鋳造長さは2,000 mmであるが,今回の実験では鋳造長さ1,000 mmを標準とした。

A6063 合金は 99.9%アルミニウム地金, A1-12% Si 中間 合金および 99.9%マグネシウム地金を用いて,所要量に配 合後,LNG ガス炉にて溶解した。溶湯は塩素ガスにより 脱ガス処理し,グラスクロスフィルターを通して鋳造した。 なお,結晶粒微細化剤を添加する実験では,微細化剤とし てA1-5%Ti-1%B母合金を主に用い,脱ガス処理後に所定 量を添加した。**Table 1** に得られた A6063 合金の化学成分 を示す。

Table 1Chemical composition.(%)

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Al
A 6063	0.38	0.21	0.02	0.01	0.48	0.01	Bal.

# 2.2 実験条件

実験した鋳造条件の一覧表を Table 2 に示す。

実験 No.1,2は、従来法およびホットトップ法における 標準鋳造条件を示している。鋳造速度 90 mm/min,冷却 水量 130  $\ell$ /min,鋳造温度 695 $\mathbb{C}$ ,冷却水温 7 $\mathbb{C}$ であり、ま た、結晶粒微細化剤は、Al-5%Ti-1%B母合金を 0.01%添 加したものである。ビレット径は 200 mm を標準としたが、 結晶粒微細化に関する実験では、直径 254 mm のものを標 準とした。

実験 No. 3~12 は, 鋳造温度を 670~740℃の範囲で, 実 験 No. 13~18 は鋳造速度を 65~90 mm/min の範囲でそれ ぞれ変えた。実験 No. 19~23はホットトップ鋳塊における 結晶粒微細化剤の影響を調べるための実験で, Al-5%Ti-1 %B 母合金を 0.005~0.05% 添加した。 なお, 比較のため にAl-5%Ti-0.2% B 母合金を添加する実験を No. 11 およ び23で実施した。

募塊内の温度測定は, 直径 0.32mm のK型熱電対を用い て, 募塊表面から深さ方向へ 5 mm, 10mm, 30mm, 60mm の 5 点の位置を狙って, 直径 4 mm の鉄製支持棒に固定し, 鋳造中に挿入して行った。実際の挿入位置は, 鋳造後, 鋳 塊を切断し, 熱電対の位置を実測して求めた。測定温度の 記録は, マルチチャンネルデータロガーにより高速ロギン グし, このデータから, 鋳塊内冷却曲線, 液相線(654℃)



Fig. 1 Schematic illustration of conventional open mold casting and hot-top casting apparatuses.

		Casting co	onditions*1		Hot-Top (H)	Metal	Billet dia.	Couple	Amount of
Run No.	v	w	T	tw	or	head*2	-	insert	grain refiner
	(mm/min)	(l/min)	(°C)	(°C)	Conventional (C)	(mm)	(mm)	(Yes)	(%)
1(Standard)	90	130	695±2	7	С	55	200(254)		Al-5Ti-1B 0.01
2(Standard)	90	130	695±2	7	H	100	200(254)		Al-5Ti-1B 0.01
3	90	130	670±2	7	Н	100	200		Al-5Ti-1B 0.01
4	90	130	$680 \pm 2$	7	Н	100	200		Al-5Ti-1B 0.01
5	90	130	695±2	7	Н	100	200	Y	Al-5Ti-1B 0.01
6	90	130	705±2	7	H	100	200		Al-5Ti-1B 0.01
7	90	130	710±4	7	Н	100	200		Al-5Ti-1B 0.01
8	90	130	735±4	7	Н	100	200		Al-5Ti-1B 0.01
9	90	130	740±4	7	Н	100	200		Al-5Ti-1B 0.01
10	90	130	680±2	7	С	55	200		Al-5Ti-1B 0.01
11	90	130	695±2	. 7	С	55	254	Y	Al-5Ti-0.2B 0.005
12	90	130	715±3	7	С	55	200		Al-5Ti-1B 0.01
13	65	130	680±2	7	С	55	200		
14	65	130	695±2	7	С	55	200		4100 M
15	80	130	695±2	7	С	55	200	Y	
16	80	130	715±3	7	С	55	200		
17	70	130	695±2	7	Н	100	200	Y	
18	90	130	695±2	73	Н	100	200	Y	
	90	130	695±2	7	Н	100	254	and the second s	Al-5Ti-1B 0.005
20	90	130	695±2	7	Н	100	254		Al-5Ti-1B 0.02
21	90	130	695±2	7	Н	100	254		Al-5Ti-1B 0.05
22	90	130	695±2	7	Н	100	254		
23	90	130	695±2	7	Н	100	254		Al-5Ti-0.2B 0.01

Table 2 Casting conditions.

\*1 V: Casting speed, W: Water flow rate, T: Casting temperature, tw: Water temperature.

\*2 Distance from the bottom of mold.

突入時の冷却速度および凝固界面前方の温度勾配を求めた。 また、凝固殻形状の測定のために鋳造終了時にすばやく約 700℃に保温した溶解亜鉛トレーサーを鋳型内へ添加し、 凝固完了後、当該部からスライスを切出して、王水マクロ エッチングにより凝固殻形状、サンプ深さを測定した。

頭・底部 150mm を除き,定常部から厚さ 30mm の横断 面スライスを切出し,面削後マクロ組織を観察した。マク ロ組織から,羽毛状晶の占有面積率,サブサーフェスバン ド(表層柱状晶,粗大セル層)の厚みおよび位置,等軸結 晶粒径を測定した。

ミクロ組織観察用試料は、マクロ組織用スライス近傍か ら採取した。これを鋳塊表面から中心部まで6試料に分割 し、各々のデンドライト組織観察を行い、DAS(デンドラ イトアーム・スペーシング)を測定した。DAS は画像解 析装置(日本レギュレーター㈱製)を使用して、切断法に より求めた。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 鋳塊マクロ組織におよぼす鋳造条件の影響

標準条件で鋳造した直径 254 mm の従来法およびホット トップ・ビレットのマクロ組織をFig.2に示す。Fig.2(a) の従来法では, 鋳塊表面から中心部へ, チル層, 等軸晶領 域, 羽毛晶領域の順になっている。これに対し Fig. 2 (b) のホットトップ法ではチル層の内側に幅 40~50mmの羽毛 状晶領域があり, 中心部が等軸晶領域となっている。両者 では, 羽毛状晶と等軸晶の存在位置が全く逆になっている。 Fig. 2 (a) の羽毛状晶発生部近傍は, フロートの開口部の 位置に相当しており, この部分には, 高温の溶湯が流入す る。Fig. 2 (b) では, 溶湯保有量が多いため比較的高温に 保持され, Fig. 1 (b) のように穏やかな流動を呈し, Fig. 1 (a) にみられる局所的な強流動はないものと推定される。

この組織形態が異なる従来法およびホットトップ法にお いて鋳造温度を変化させた場合の羽毛状晶の面積率(鋳塊 断面積に対する羽毛状晶の面積化)を Fig.3に示す。Fig. 4にはホットトップ法におけるマクロ組織の代表例を示し た。従来法においては、鋳造温度が 680℃ から 715℃ に上 昇しても面積率の増加はわずかであるのに対し、ホットト ップ法では 700℃を越えると羽毛状晶が発達して急激に面 積率が増加し、740℃ においては、0.84 に達する。ホット トップ法の方が従来より鋳造温度に対し敏感で、羽毛状晶 が発生しやすいことが明らかである。しかも Fig.4 に示す ように、羽毛状晶領域の増加とともに、等軸晶領域は中央



(a) Conventional



(b) Hot-Top

Fig. 2 Typical macrostructures of \$\varphi\$254 mm A6063 alloy billet casted by standard casting conditions.

部へ縮少していくが, 鋳塊表層部のチル層, サブサーフェ スバンドの位置と幅は, 鋳造温度が変化してもほとんど変 らない。



Fig. 3 Relation between area fraction of feathery structure and casting temperature in conventional and hot-top \$\u03c6200mm A6063 alloy billets.

鋳造速度も羽毛状晶の発生に影響を及ぼし,鋳造速度の 増加とともに,その面積率が増大するとされている<sup>100</sup>。今 回の実験範囲である 65~90 mm/min では,わずかにその 傾向が認められたが,鋳造温度の影響ほど顕著ではなかっ た。鋳造速度の選定範囲が比較的低速域で,速度の影響が 現われにくかったものと考えられる。100 mm/min を越え る高速域を含んだ実験条件であれば,さらに,明確になっ たものと推定される。

# 3.2 ホットトップ法における結晶粒微細化

ホットトップ・ビレットの結晶粒微細化,すなわち全面 等軸晶化は,Fig.3および4で示されたように低温鋳造す れば実現できた。しかしながら、この場合もAl-5%Ti-1% B母合金を0.01%添加しており、極端な例を除き、低温鋳 造のみでは全面等軸晶化は難しいと考えられる。したがっ



(a) 680°C

(b) 705°C



Fig. 4 Macrostructures of \$\overline 200 mm A6063 alloy billets casted by hot-top method at various temperatures.

て,実操業においては,必要最低限の結晶粒微細化剤を添加 することになる。Al-5%Ti-1%BおよびAi-5%Ti-0.2%B 母合金の添加量と羽毛状晶面積率の関係をFig.5に示す。





本実験結果では 全面等軸晶化するために必要 な Al-5% Ti-1%B 母合金の最低添加量は, 0.02%であることがわか る。この場合の鋳造温度は標準条件の 695℃ であるが, 鋳 込温度が高くなれば、右方ヘシフトし、最低添加量が増加 することは、Fig. 3の結果から容易に推察される。Fig. 5 には、Al-5%Ti-0.2%B母合金を0.01%添加した結果も示 しているが、羽毛状晶を消失させるのに必要な添加量は、 Al-5%Ti-1%B母合金よりも多いことがわかる。なお、同 一鋳造条件で、従来法により Al-5%Ti-0.2%B母合金を 0.01%添加した実験では、ほとんど等軸晶になっていた。

結晶粒微細化剤の添加量と, チル層, サブサーフェスバ ンド, 羽毛状晶および等軸晶の面積率, ならびに等軸晶領 域の平均結晶粒径を Table 3 にまとめて示し, 表中の最下 段には従来法の実施例を掲げた。サブサーフェスバンドは 添加量の増加により縮少する傾向が見られ, 等軸晶領域の 拡大につれてバンド部が識別しにくくなる。等軸晶領域の 結晶粒径は, 0.005%添加で約 1000 µm が, 0.05%添加で約 350 µm となっており, 領域の拡大とともに微細化している。

一方,従来法では、Al-5%Ti-0.2%B 母合金,0.005% 添加であっても,等軸晶面積率が50%になっており,ホットトップ法における Al-5%Ti-1% B母合金添加の 49% に近い値を示す。ただし,結晶粒径は、同じ等軸晶面積率であっても,後者の方が微細になっている。

なお,マクロ組織代表例を Fig.6 に示す。Fig.6 (a)の

Table 3	Summary of macrostructures of $\phi$ 254 mm A6063 alloy hot-top billets
	added various amount of grain refineres.

Grain_refining						
Refiner	Amount (%)	Chill zone	SSB *1	Feathry str.	Equiax	ed str.
	0	0.8	12	87	0	
	0.005	0.8	12	43	44	~1000*2
41 50/D: 10/D	0.01	0.8	12	38	49	~500 *2
Al-5%T1-1%B	0.02	0.8	8	2	89	~500 *2
	0.05	0.8	5	0	94	~350 *2
	0.005	0.8	11	61	27	$\sim 1000^{*2}$
AI-5% 11-0.2% B	0.005 *3	2	2	25	50	~1500*2

\*1 Sub-surface band. \*2 Mean grain diameter ( $\mu$ m). \*3 Conventional DC casting.



(a) None addition
(b) 0.005% added
(c) 0.05% added

無添加では、外周部のチル層、サブサーフェスバンドを除 き、全面羽毛状晶となっている。中央には、クラックが羽 毛状晶の粒界に沿って発生しており、全羽毛状晶鋳塊は、 割れ感受性が高いことがわかる。

以上の結果から明らかなように,ホットトップ法は,従 来法と同一の結晶粒微細化条件であっても,微細化しにく い傾向がある。結晶粒微細化剤の選択,添加量の決定に際 しては,従来法以上に注意を要する。

#### 3.3 鋳造法の差がミクロ組織におよぼす影響

鋳塊表面から10mmの部分と中心部のミクロ組織を比較したものをFig.7に示す。鋳造条件は、従来法、ホットトップ法とも標準条件である。ミクロ組織上の差は、表層部で顕著であり、ホットトップ・ビレットの方が微細なデンドライト組織を呈する。これは、後で述べるように表層部の冷却速度が大幅に増加したためである。中心部では、両者の差は認められない。

鋳塊表層部から中心部までの DAS 分布の測定結果を
Fig. 8 に示す。Fig.8(a)では、鋳塊表面から5~15mm
の領域、すなわちサブサーフェスバンド部で極大値をとり、
DAS は 30~50 μm で最も粗大になっている。表面から 20

mm の位置で急激に DAS が微細となり 20~30  $\mu$ m と半減 する。これより内部では、DAS はあまり変わらない。 **Fig.8**(b)のホットトップ法では、全体になだらかな DAS の変化を示し、前述のようなピークがない。鋳塊表面に近 づく程、DAS は微細になり、表面から 5 mm 内部の DAS は 15~25  $\mu$ m と最も小さい。30mm より内部では、**Fig.8** (a) と同様、DAS は 20~30  $\mu$ m とあまり変化しない。

以上のことから、ミクロ組織におよぼす従来法、ホットトップ法の差は表層から 30~40 mm 領域で顕著に現われ、 これより内部では両者の差がほとんどない。

### 3.4 鋳塊凝固および冷却におよぼす鋳造法の影響

#### 3.4.1 凝固殻形状とサンプ深さ

標準鋳造条件で鋳造したときの凝固殻形状,鋳型内溶湯 温度分布を比較したものを **Fig.9** に示す。

**Fig.9(a)**,(b)の最も大きな違いは、鋳型に接触して形 成される凝固殻(スキン)の大小、保持溶湯量の多少であ る。スキンが発達した **Fig.9(a)**では、コーナー近傍での 低温度領域が大きく、メタルプール全体を低温溶湯が包込 んだ様相を呈する。したがって、凝固界面前方での温度勾。 配は小さいと考えられる。一方、スキンの形成を抑制した



Fig. 7 Comparison of dendrite structures in  $\phi$  200 mm A6063 conventional and hot-top billets.



Fig. 8 Distribution of DAS in \$\$\phi\$ 200 mm A6063 alloy conventional and hot-top billets.



Fig. 9 Solidification profiles in \$\u03c8 200 mm A6063 alloy conventional and hot-top billets, casted by standard conditions.

(Lines in the metal pool show isothermals.)

**Fig.9**(b)では, 鋳型冷却が少なく, 側面からの抜熱のない一方向凝固に近い凝固形態をとり, 溶湯保持量が多いこともあって, 界面前方の温度勾配は大きいと推定される。 温度勾配についての評細は次章で述べる。

凝固殻厚さの変化を凝固開始からの時間との関係で,両 対数紙にプロットした結果を Fig. 10 に示す。従来法(●



Fig. 10 Relation between shell thickness and casting time in \$\overline\$ 200 mm A6063 billets.

印)では、凝固進行はS字型となり、鋳型冷却帯に15~20 sec 間あって、ゆっくりと凝固してスキンを形成する。直 接水冷帯に入ると凝固が速くなり、この場合は約50sec で 凝固が完了する。ホットトップ法(〇印)では、ほぼ直線 的に凝固が進行し、約35sec で凝固が完了する。従来法に 比較すれば30%程度凝固が速くなっている。

ここで,従来法の凝固進行を鋳型冷却部と直接冷却部 (第2次冷却)に分け,直接冷却のみによる凝固進行をプ ロットしたのが図中の△印である。凝固進行,凝固完了時 間ともにホットトップ法と初期を除けば大差ない。

このことから,ホットトップ法による凝固進行は,従来 法における直接冷却帯によるものと同じであり,鋳塊全体 の凝固までは影響を及ぼしていないことがわかる。これは, Fig.8の結果からも推測される。

さらに、直接冷却のみによるサンプ深さと鋳造速度との 関係を Fig. 11 に示す。本実験範囲では、鋳造速度を V (mm/min)、サンプ深さを D (mm) とすると、VとDと は比例関係があり、次式で表現できる。

D = 0.8 V - 18

ただ,ホットトップ法は,従来法に比ベサンプが浅い傾 向がわずかに認められる。これは,溶湯保持量の差と考え られる。また鋳造温度が高くなるとサンブが深くなるよう である。







Fig. 12 Cooling curves at various points in a \$\phi200mm A6063 conventional billet.



Fig. 13 Cooling curves at various points in a  $\phi$  200 mm A6063 hot-top billet.

#### 3.4.2 冷却曲線 および 冷却速度

温度測定から得られた鋳塊の冷却曲線をFig. 12 および 13に示す。横軸は、熱電対先端が鋳型内湯面に接してから の経過時間である。Fig. 13 のホットトップ法では、湯面 突入後の一定温度保持時間が長く、かつ保持温度も比較的 高い。これに対して、Fig. 12 の従来法の場合は、その時 間が短かく、温度も低い。これは、Fig. 9 からも容易に推 察できる。

各熱電対は,凝固殻に達すると急激に温度降下を始める が,その度合は Fig. 13 の方が明らかに大きい。特に最外 表面に位置する熱電対(表面から約 15mm)は、この差が 顕著に現われており、Fig.8 で示した 10mm 近傍の DAS 分布の相違を温度測定の面からも裏付けている。

Fig.9で凝固界面前方での温度勾配について言及したが, 温度測定データから温度勾配を求め,整理した結果をFig. 14に示す。従来法では,鋳塊表面から10~25mmの位置で,



Fig. 14 Distribution of temperature gradient in front of solidification interface in  $\phi$  200 mm A6063 alloy billets.

温度勾配は 10℃/cm から 16℃/cm に増加し,それより内 部では次第に減少している。一方,ホットトップ法では, 全体的に従来法より大きな温度勾配を持ち,表面から 8 mm 付近の 20℃/cm から徐々に減少しはじめ,従来法に 近づいていく。このような温度勾配の相違は,Fig.9(a) (b) に示された等温線でわかるように,鋳型,メニスカス (大気放熱),スキンで囲まれた従来法と,断熱容器,熱容 量の大きな上部溶湯,短小な鋳型から成るホットトップ法 との熱的条件の違いに起因する。鋳塊中心部の温度勾配は, 今回の実験では測定しなかったが,Fig.9 および 14 の結 果から判断すれば,両者の差はあまりないように考えられ る。

冷却速度の実測値を整理した結果を Fig. 15 に示す。既 に述べたようにホットトップ法の特徴は鋳塊表層部の改善 であり、Fig. 8 に示した DAS 分布と逆の関係になる。標



Fig. 15 Distribution of cooling rate in \$\u03c6\$ 200 mm A6063 alloy billets. (V: Casting speed, t: Water temperature)

準条件のホットトップ・ビレットの表皮部冷却速度は13℃ /secに達しているのに対し,従来法での当該部の冷却速度 は5℃/secであり,約3分の1程度となっている。しかし, 表面から30mm 以内では,Fig.8と同様,従来法とあまり 変わらなくなる。これはFig.10で明らかにしたように, 直接冷却による凝固殻域に達して,ホットトップ法と従来 法との凝固進行の相違がほとんどなくなるためである。 Fig.15 には,鋳造速度を70mm/minに低下させた例も示 しているが,冷却速度は減少している。特に,表皮部の減 少度合が著しく,鋳造速度は冷却速度に大きな影響を与え ている。これは,鋳塊表面程度にも現われており,従来法 以上に鋳塊の表層凝固が鋳造速度に鋭敏に反応する。断熱 材の直下に水冷鋳型があり,急激な熱的変化を強いられる ホットトップ法では当然のことといえる。

なお, Fig. 15 の●印は,水温を極端に上昇させた場合 の結果であり,冷却速度が大きく低下している。この場合 は鋳塊表面で膜沸騰現象が生じており,熱伝達が低下した ためと考えられる。通常の水温の変動範囲であれば,冷却 速度に及ぼす影響は少ない。

#### 3.5 羽毛状晶生成に関する若干の考察

以上の結果から明らかとなったことを要約すると、

(1) ホットトップ法は,凝固形態,DAS分布あるいは 冷却速度,温度勾配などの熱的条件では,鋳塊外周部のみ に従来法と顕著な相違が認められ、中心部はあまり変わらない。

(2) いっぽう,マクロ組織上は,鋳塊全体に影響が認められ,羽毛状晶,等軸晶の発生領域が逆転しており,特に, 羽毛状晶の発生が特徴的である。

の2点に集約できる。鋳塊表層部のみに影響ありとする第 1点と、鋳塊全体に影響があるとする第2点は、一見、異 った結果のようにみえるが、羽毛状晶の発生について、さ らに詳しく観察すると、生成起点は、表層サブサーフェス バンドの内側近傍である。マクロ組織上全体に影響を及ぼ したかのようにみえるのは, 羽毛状晶は一度生成すると自 らの増殖機構11)で、比較的内部まで成長してしまうためで あろう。したがって、本質的には、ホットトップ法は鋳塊 の表層部の改善効果が主であり、羽毛状晶の生成,成長を, 助長させるような熱的条件が表層部に生まれたと解釈する のが妥当であろう。表層部の組織改善という面では、電磁 場鋳造あるいは極低湯面鋳造などの鋳型冷却のない鋳造法 と共通点を有するが、これらの方法で羽毛状晶が発生しや すいという報告はない。ホットトップ法とこれらの鋳造法 との主たる相違点は,その名のとおり,上部に大容量溶湯 を有することである。

本実験で得られた結果から羽毛状晶の生成について若干 の考察を試みる。羽毛状晶の生成,成長については、実験 室的規模の一方向凝固による研究でかなり解明されている <sup>12-14</sup>)。結晶成長という点からは、凝固速度Rと温度勾配G が重要なパラメータであり、 G/R でよく議論される。本 実験における Rは、凝固界面が垂線となす角を $\theta$ 、鋳造速 度をVとすれば、 $R=Vsin\theta$  で得られる界面前進速度で代 用できる。Gは, Fig. 14 で示したように実測から与えら れる。これらを用いて G/R を計算すると, 羽毛状晶が生 成する表面から 10 mm 内部では 3~4 ℃min/cm<sup>2</sup>, 20 mm では 2~2.5°C min/cm<sup>2</sup>, 30mm では 2°C min/cm<sup>2</sup>, 40 mm より内部では2℃min/cm<sup>2</sup>以下の値を得た。いっぽう,従 来法のビレットでは,表面から10mmで4~5℃min/cm<sup>2</sup>, 20mm は 2.5~3 Cmin/cm<sup>2</sup>, 30mm より内部ではホット トップ法とほぼ同値を得た。 G/R で整理すると, 従来法 とホットトップ法の値の差は少なく、これのみで羽毛状晶 の成因を議論することは難しい。連続的な溶湯供給による 大きな熱流移動に伴う連続鋳造では,一方向凝固実験の結 果をそのまま適用するのは難しいと考えられる。従来法に おけるフロート開口部での羽毛状晶生成も考え合わせると, 連続鋳造における羽毛状晶について,まだ検討すべき点が 多い。ただ、本実験結果によれば、羽毛状晶は、界面前方 の温度勾配が大きく、溶湯流動が少ないか、あるいは、乱 流状態にない領域にあって、局部的な凝固速度が大きく変 化するような熱的、流体的条件を満たす部分で生成すると 推察される。

# 4. ま と め

ホットトップ法および従来式のオープンモールド法によ り,A6063 合金の鋳造を行い,鋳造法の違いが鋳塊の凝固 形態,凝固組織に及ぼす影響を検討し,以下の結果を得た。

(1) ホットトップ法は, 鋳塊表層部の凝固形態に最も大きな変化を及ぼしており, 凝固殻進行状況, 冷却速度分布, DAS分布に顕著な差が現われ, 従来法に比べて表層組織が大幅に改善された。一方, 中心部の凝固形態は, 従来法とあまり差がなかった。

(2) ホットトップ法は、溶湯保有量が大きく,溶湯流動が少ないことにより鋳塊マクロ組織上の特徴が現われ,羽 毛状晶は表皮と中心部との中間領域に観察され,従来法と 異った組織形態を呈した。この羽毛状晶は鋳造温度の影響 を強く受け,温度上昇とともに発生域が拡大した。

羽毛状晶の生成に関しては,界面前方の温度勾配,溶湯 流動状態と関連づけられたが,さらに検討が必要である。

(3) 従来法と同一の結晶粒微細化条件であっても、ホットトップ鋳塊の組織は微細化しにくい傾向が認められ、より多くの結晶粒微細化剤の添加が必要である。微細化剤の 選択、添加量の決定には慎重を要する。

#### 献

1) 城谷正人, 犬丸 晋, 中村春彦:本誌, 22 (1981), 53.

文

- 2) G. Moritz: Z. Metallkde., 56 (1965), 675.
- 3) 吉田政博:本誌, 17 (1976), 145.
- 4) 三田村良太: 軽金属, 30 (1980), 227.
- 5) W.J. Bergmann: J. Met. Trans., 1 (1970), 3361.
- 6) D.A. Bennett and A.P. Titcher: Light Metals 1979, 683.
- G. Schary ond E. Lossack: Proc. of the Second Inter. Aluminum Extrusio Technology Seminar, 1 (1977), 311.
- 8) E. Lossock: TMS Paper. No. A76-40, TMS-AIME (1976).
- 9) 室町繁雄, 瀬川吉夫, 穴田 博: 軽金属, 26 (1976), 183.
- 室町繁雄, 穴田 博, 多々静夫, 時沢 貢: 軽金属, 30 (1980), 537.
- 11) 渡辺藤夫,本間梅夫,雄谷重夫:軽金属, 19 (1969), 287.
- 中谷義三, 清水恭治, 福田健児, 橋本 隆: 軽金属, 18 (1968), 165.
- 中谷義三,清水恭治,福田健児,橋本 隆:軽金属,18 (1968), 217.
- 14) 宮沢信太郎,本間梅夫,雄谷重夫:軽金属, 22 (1972) 143.

October 1983

# 論 文

熱交換器用 BA11 合金管の溶接条件について\*

高周波誘導溶接管の製造に関する実験的研究(第3報)

難波 圭 三\*\*

Welding Conditions of BA11 Alloy Tube for Heat-Exchangers

Experimental Studies on Manufacture of High-Frequency-Induction-Welded Aluminum Alloy Tube. (Report 3)

by Keizo Namba

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# 熱交換器用 BA11 合金管の溶接条件について\*

高周波誘導溶接管の製造に関する実験的研究(第3報)

難波 圭 三\*\*

# Welding Conditions of BA11 Alloy Tube for Heat-Exchangers

Experimental Studies on Manufacture of High-Frequency-Induction-Welded Aluminum Alloy Tube. (Report 3)

# by Keizo Namba

This study has been performed on the investigation of welding conditions in order to produce the desirable quality of weld in tubing of BA11 aluminum alloy with 20mm outside diameter, 0.8 mm thickness and low proof stress. Among the welding variables investigated are the convergence angle at the vee shape, the power input of an oscillator tube for heating conditions and the girth reduction by squeeze rolls for upsetting conditions.

The results show that the effective welding condition is obtained without taking any special measures and devices to meet the clad tube. The wider convergence angle tends to produce the better quality of weld, and the power input to obtain the best quality is at some intermediate value. The higher girth reduction is proper, but the excessive reduction causes defects such as a misalignment and an offset.

The flash form is affected by not only heating conditions but also upsetting conditions, and it is closely related to the quality of weld. Therefore, the flash form is an effective level on estimating of these conditions and the weld.

# 1. 緒 言

ロール・フォーミングと高周波誘導溶接法による熱交換 器用 BA11 アルミニウム合金の中細径薄肉多重管(外径 20 mm,肉厚 0.8mm,肉厚外径比 0.04)の製造に関し,整合 した安定な溶接部が得られる成形条件を前報"で報告した。 本報は引き続いて接合不良のない高品質な溶接部が得られ る条件について実験的な検討を行ったものである。

溶接条件については鉄鋼材料で多くの報告がある<sup>2-8</sup>が, アルミニウム合金では少なく<sup>9,10)</sup>,多重管での報告は見当 らないようである。とくに本対象材では,皮材と芯材の融 点に70℃程度の差があり,高周波電流が衝合面の縁部に集 中する傾向がある<sup>4,11)</sup>ことを考慮すると,芯材の加熱・溶 融が不十分となる恐れがある。さらに,高周波誘導溶接条 件を構成する加熱および加圧条件が全く独立したものでは なく互いに影響しあっているため,このような衝合面の不 均一な加熱・溶融は加圧状態にも影響すると考えられる。

論

文

本報では以上の観点から,加熱条件としてはV開口部の 収束角および高周波電流発生装置における発振管入力を, 加圧条件としてはスクイズ・ロールによるガース・リダク ションをとりあげて検討した。なお,発振管入力としては, 既報<sup>12,13)</sup>のように安定した楕円状のかなり光度のあるフラ ッシュを発生させるように選定することが重要であり,そ の発生状況が溶接条件によってどのような影響を受けるか についても検討した。

# 2. 実験材料 および 実験方法

# 2.1 実験材料

実験材料はろう材を外面にクラッドした JIS Z3263 BA11 アルミニウム合金(皮材は 4343 合金,芯材は 3003 合金) であり,さらに7072合金をその内面にクラッドしたものも 参考までに実験に供した。クラッド率は各々板厚の10%で ある。その機械的性質および寸法公差は前報<sup>1)</sup>と同様であ る。これより外径D=20 mm,肉厚 t=0.8 mm の比較的薄 肉で t/D=0.04 と肉厚外径比の小さい溶接管を試作した。

<sup>\*</sup>主要部は, 軽金属, 32 (1982), 465 に掲載

<sup>\*\*</sup>技術研究所

#### 2.2 実験条件

実験装置は前報"に用いた7段の上下ロールからなる管 成形装置および公称出力90kW,発振周波数400kHzの高 周波発生装置である。成形には前報"で述べた,整合した 安定な溶接部が得られる条件を用いた。

実験項目のうち,加熱条件としてとりあげたV開口部の 収束角  $\alpha$  は,すでに明らかにしたように 6°以上が必要で ある<sup>12,13)</sup>。そこで本報では  $\alpha$ =6.4° および 7.0° の 2条件 とし,これらをシーム・ガイド・(SG) ロールのフィン幅 を変えることによって得た。なお,  $\alpha$ >7.0° とすると,ス ケルプへの成形状態が不安定となって整合した溶接部が得 られなかった。

発振管入力条件は、誘導電圧調整器によってそれぞれプレート電圧 V<sub>P</sub>=7.1~7.5kV, プレート電流 I<sub>P</sub>=2.6~3.4A, および グリッド電流 I<sub>c</sub>=0.28~0.36A の範囲に変えた。したがって、発振管入力 P=V<sub>P</sub> (I<sub>P</sub>-I<sub>c</sub>) は 16.5~22.8kWの 範囲となる。凝似負荷での負荷試験<sup>14)</sup>による実際の出力は 陽極効率で 70% 程度,実出力効率で 40~50% 程度となった。

一方,加圧条件としてとりあげたスクイズ(SQ)・ロー ルによるガース・リダクション(G.R.)の範囲は 0.5~2.3 mm とした。G.R. は SQ ロール直前のスケルプ外周と SQ ロール直後(溶接直後)の管の外面ビードを除去して測定 した外周の差によった。なお,衝合面に厚さ 0.2 mm のプ レスケールを挟みこんで SQ ロールを通過させて衝合面で の加圧力を測定したところ,これらのG.R.のもとでは,そ の量に応じて 400~700 kg/mm<sup>2</sup> 以上の値が得られたこと を付記する。

造管中は、Dflash 測定用スケール<sup>12,13)</sup> を併用した目視観 察および毎秒 350 駒の高速度カメラ撮影などによってフラ ッシュ形態を観察するとともに、その発生位置からの SQ ロールセンタ、すなわち加圧点までの距離 Dflash も測定 した。

### 2.3 溶接部の接合状態の調査方法

溶接部の接合状態は偏平試験を利用した一種の曲げ試験 により調査した。これは押拡げや耐圧試験では局部的な調 査しかできないためである。

まず,所定の条件下の,内面ビードを除去した溶接管を 圧延ロールによって高さ9mm (0.45Dの偏平率)に偏平す る。その時,溶接金属が偏平加工による曲げ部中央に位置 し,しかもその部分の外面曲げ半径 R=1.3~2tw(tw:溶接 部の肉厚,mm)となるように注意した。すなわち,ここで は精確を期すため,溶接部の見掛けの偏平率ではなく,実 質的な曲げ性能によって接合状態を判定するようにした。 その理由はFig.1に一例として示したように,同様な偏平 率であっても,曲げ性能は必ずしも同様ではないからであ る。



Fig. 1 Typical cross-sectional view of flattening test specimens.

偏平した管は所定の条件に対して長さ1m,150本とし, 偏平管1本について以下に定義する割れ総数を求め,試料 数150本中の割れ総数の最大,最小および算術平均から接 合不良の発生量を表示し,接合状態の判定に供した。

割れの測定は主として3~5倍の拡大観察や染色浸透液 による探傷試験により,長さ0.5mm以下の割れは個数を, 0.5mmを越える割れはその長さを0.5mmで除した値の少 数点以下を四捨五入して個数とし,これらの合計を前述の 割れ総数と定義した。参考までに割れ破面および断面観察 なども行った。

#### 3. 実験結果

#### 3.1 加熱条件の影響

**Fig.** 2 は縦軸に割れ総数, 横軸に P をとりG.R.= 2 mm として  $\alpha$ =6.4°, および 7.0° とそれぞれ変えた場合の結果 である。割れ総数はいずれの  $\alpha$  においても P の低い側と高 い側に多く, その中間域で最小となって  $\alpha$ =6.4° では P = 18.4 kW,  $\alpha$ =7.0° では P =20.8 kW 付近で最も少ない。 $\alpha$ の影響については,  $\alpha$ =7.0° の方が前述の割れ総数も少く、 ばらつきも少い傾向をもつ。

Pと割れ形態の関係はFig.3に示し、わかりやすくする ために密着偏平とした。低入力側では線状の長く連続した、 しかも板厚を貫通した割れとなっており、その破面や断面 から溶接部は殆んど溶融していないことが確認できた。P が高くなるにつれて割れは点状となり個数も減って殆んど 発生しなくなる。更にPが高くなると再び点状の割れが増 してくる。なお、これらの試験では、板厚中央に内在する ような割れ形態は認められなかった。



Fig. 2 Variation of total number of cracks with power input, where G.R.=2mm.





溶接部断面の肉眼組織は **Fig.** 4 に  $\alpha$ =7.0°の例を示し, これは 3 重管の場合である。P=20.1~21.5kWの範囲では 顕著な差がなく,アプセット量も殆んど変らない。

溶接部の硬き分布は  $\alpha$ =7.0°, P=20.1, 20.8 kW のもの についてFig.6 に示す。いずれも母材の非熱影響部はマイ クロビッカース硬さ (MH<sub>v</sub>) でおよそ50 程度となって,造 管前のMHv=42<sup>い</sup>よりも硬化している。しかし,溶接金属 に近づくにつれて硬さは低下し,溶接金属付近では MHv =35~38となる。ただし,溶接金属では少し高い。Pが高 いと溶接金属付近の MHv=35~38 の領域が広くなる傾向 がある。

Pとフラッシュ形態の関係について,フラッシュの高速 度カメラによる撮影結果を2駒分,Fig.7に示す。低入力 では,フラッシュは認められなかったが,少し入力が高く







Fig. 7 Variation of flash form with power input, where  $\alpha = 7.0^{\circ}$ , G.R. = 2.0mm.

なると**Fig.7**の**P**=19.5 kW の例のように点状のフラッシュが発生しだし、エッジも溶融して溶接が開始される。そして  $\alpha$ =7.0°の場合では、**P**=20.5 kW でかなり光度を有した楕円状の安定したフラッシュとなる。しかし、さらに入力を高くすると **P**=21.5 kW の場合に見られるように、揺動と点滅を繰返し、不安定となる。一方、 $\alpha$ との関係は、 $\alpha$ =6.4°ではD<sub>flash</sub>=12mm 付近で、 $\alpha$ =7.0°では D<sub>flash</sub>=10 mm 付近となり、フラッシュ発生位置が少し下流側、すなわち加圧点側へ移行する傾向があった。

次に  $\alpha = 7.0^{\circ}$  一定として, G.R.=1.6mm と 2.0mm の場 合の P と割れ総数の関係を Fig. 8 に示す。その傾向は Fig. 2 の場合と類似である。ただし、G.R.=1.6 mm と低い場 合には最小割れ総数の得られる P が高くなり、最小割れ総 数も多い。

フラッシュ形態に関しては、G.R.=1.6mmになるとG.R. =2 mm の場合よりもその発生位置が少し下流側に移行し、  $D_{flash}$ が 1 mm 程度短かく、かつフラッシュが揺動しやす くなる。

以上の結果から、割れ総数を最少とするのに有効な条件 としては、 $\alpha$ =7.0°, G.R.=2 mm のとき、P=20.8 kW で あるといえる。

#### **3.2** 加圧条件の影響

**Fig. 9** に  $\alpha$ =7.0° における G.R.と割れ総数の関係を示す。 これは各 G.R. のもとでPを変えて, **Fig. 8** のような関係 を求めた後,最小割れ総数を抽出して整理したものである。 したがって,入力 P=20.4 から 22kWとG.R. の減少ととも に増加している。



Fig. 8 Variation of total number of cracks with power input, where  $\alpha = 7.0^{\circ}$ .



Fig. 9 Variation of total number of cracks with girth reduction.

G.R.が高くなるにつれて割れ総数が少なくなり,G.R.= 1.7 mm 以上になると殆んど0に近い。しかし,G.R.=2.3 mm 付近になると,溶接部においては段違いが生じたり, SQ ロールによるロール・マークが管の外表面に顕著に生 じてきて実用的でない。G.R.としては,1.7 mm 以上が必 要で2 mm 付近が有効といえる。

このときの割れ形態をFig. 10 に示す。G.R. の低い場合 は線状で長く、しかも板厚を貫通した割れとなるが、その 破面は金属光択を有し、断面には凹凸が認められ、溶接部 は半溶融状態になっていることが確認できた。G.R.が高く なると、点状の割れとなり、その数も少なくなって、G.R. ≥1.7mmでは,殆んど割れが発生しなくなる。

Fig. 11 に G.R. と溶接部断面の肉眼組織の関係を示す。
G.R.=0.7mm程度までは、アプセットが殆んどなく、Fig.
11 のように G.R.≥0.9 mm で認められるようになり、その後大きくなっていく。

Fig. 12 に溶接部の顕微鏡組織を示す。G.R. が低いと溶 接金属幅が広く,しかもその中に割れなどの欠陥が認めら れている。G.R.が高くなるにつれてその幅も狭くなり,欠 陥も認められなくなる。G.R.=1.75mm での溶接金属幅は, 25~30µ 程度である。

溶接部の硬さ分布は, Fig.6と同様な傾向を示した。た だし,G.R.が高くなるにつれて溶接金属付近の硬さの低い 領域が狭くなり,しかも,その領域の硬さがさらに低くな る傾向があった。



Fig. 10 Variation of crack appearance of flattening

test specimens with girth reduction, where  $\alpha = 7.0^{\circ}$ .



Fig. 11 Variation of macro-structures of welds with girth reduction, where  $\alpha = 7.0^{\circ}$ .  $(\times 20 \times 0.7)$ 

フラッシュ形態は, Fig. 13 に高速度カメラ撮影結果の 2 駒分を一例として示しているが, G.R.によっても著しく 影響を受ける。すなわち, G.R.が低い場合は, その発生位 置が下流側により, Fig. 13 の G.R.=0.9mm の例のように 外観的には多点状あるいは線状のフラッシュとなり, 激し く揺動し不安定となる。たとえば G.R.=0.5mmでは D<sub>flash</sub> =  $0 \sim 5 \, \text{mm} \, \text{o}$ 広範囲に変動する。

G.R.が高くなるとともに、その発生位置は上流側に移行 し、Fig. 13 の G.R.=2.0mm のように一定の位置に発生す るようになり安定化する。

以上の結果からみると、加熱条件としては、 $\alpha \approx 7.0^{\circ}$ , P を 20.8 kW 付近に選定し、加圧条件としては 2.0 mm 程 度の G.R. とするのが有効といえる。



Fig. 12 Variation of micro-structures of welds with

girth reduction, where  $\alpha = 7.0^{\circ}$ . (×100×½.2)



Fig. 13 Variation of flash form with girth reduction, where  $\alpha = 7.0^{\circ}$ .

### 4. 考 察

3章で明らかにしたように,偏平曲げ試験では,芯材部 に内在するような割れ形態,すなわち芯材部の溶融不良に 起因するような欠陥は認められず,適切な溶接条件も得ら れ,本研究でとりあげた限りでは溶接条件に関して,多重 管としての特別な配慮は必要ではなさそうである。それは 肉厚が 0.8 mm と比較的薄肉であり,融点付近での高周波 電流の浸透深さが表面から 0.3 mm 程度になる,造管速度 が 30 m/min と比較的低速であることなどから,衝合面全 体が均一に十分加熱,溶融したためであろう。

さて, 溶接部の接合状態に影響をおよぼす V開口部の α, P, それに SQ ロールによる G.R.の結果生ずる加圧力など は,相互に密接に関係している。例えば,αによってフラ ッシュの発生位置, すなわち加熱点の位置が変わることは 3.1項に示し、さきにも報告した12,13)とおりで、その結果、 衝合面のエッジの加熱状態が異なる。一方, SQ ロールに よる加圧力はエッジが全く加熱されていないならば、その G.R.に応じた材料の圧縮変形抵抗値に対応される。しかし、 エッジが加熱されている場合には,その温度分布と熱影響 幅に応じて, 圧縮変形抵抗値が変わり, G.R.が同一の場合 でも加圧力に差が生ずる。したがって, αによってエッジ の加熱状態も変わるが、加圧状態も影響をうけると考えら れる。これらの観点から、本報ではαについて 6.4°と7.0° の2種類検討した結果を明らかにした。Fig.2に示したよ うに、Pと接合状態の関係は同様な傾向であるが、α=7.0° の方が割れ総数の最小値が少し低くなった。この理由とし て以下の点が考えられる。すなわち、 α=7.0° と収束角の 大きい方が急熱されやすく<sup>11)</sup>, 3.1 項で明らかにしたよう にD flash も短かく,加圧点に近い。したがって  $\alpha$ =7.0°の 方がより短時間で加熱され、溶融後より短時間で加圧、溶 接されるため円周方向への熱拡散量は少なく、熱影響幅が 狭くなり,低い圧縮変形抵抗となる領域が減少し,SQ ロ ールによる加圧力が実質上高くなる<sup>12,13)</sup>。また,エッジの 加熱、溶融が短時間であることは、エッジでの介在物の混 入や,酸化物の生成が防止できることになる,などの点が 考えられる。

Pに関しては、Fig.2とFig.8に示したように、割れ総数が最小となる有効な値があり、同様な報告が他のアルミ ニウム合金<sup>10)</sup>や鉄鋼材料<sup>5,6)</sup>でも見られる。 Pが低いとフ ラッシュも発生せず、加熱不足と考えられ、割れ破面やそ の断面からも明らかであった。Pを高くしていくと、Fig. 7のようにフラッシュも発生しはじめ、割れ総数が少なく なる。これらの入力範囲ではFig.4のように溶接部に殆ん ど差が見られないがFig.5からわかるように溶接金属幅が 広くなっている。Fig.2と Fig.5から溶接金属幅は 25~  $30\mu$ 程度が望ましいともいえる。さらに高入力になると、 割れ総数が多くなる。岡村<sup>10)</sup>の報告にあるように溶接金属 幅がさらに広くなった影響もあろうが、Fig.3の割れ形態 から,溶接金属中にベネトレータ<sup>6-83</sup>に類似した欠陥が発生 したためではないかと考える。そして,高入力のもとでは, Fig.6に示したPと硬さ分布の関係からもわかるように, 圧縮変形抵抗値の低い領域が広くなるため,前述のように 加圧力が低くなり,溶接金属部に存在する欠陥が外部に押 出されず残留してしまう影響もあろう。そのほかに,Fig. 7のようにフラッシュ形態が不安定となって欠陥が生じや すくなっていることにもよろう。

**Fig.6**の母材の非熱影響部での硬化は, SQ ロールによ るG.R.の結果で, SQ ロール直前までは母材の硬化は認め られなかった。前報<sup>1)</sup>で明らかにしたスケルプへの成形過 程中の様々な付加的変形,加工履歴などに関すると考えら れ,さらに検討する予定である。溶接金属に近づくにつれ 軟化するのは,高周波電流による加熱のためであろう。

なお,フラッシュ形態が前述のようにPによって影響を 受け,しかも接合状態とも密接に関係していることがわか るので両者の判定の指標にできると考えられる。

一方,加圧条件である SQ ロールによるG.R.の影響を求 めた Fig.8 では,G.R.が 1.6 から 2 mm になるとともに, Pと接合状態の関係は全体的に少し低入力側に移行する。 これはエッジ衝合点が上流側に移行するため,フラッシュ の発生位置が 1 mm 程度誘導加熱コイル側へ移行し,そこ までの電流径路が短かくなったためである。

次に, Fig. 9 のようにG.R.を高くするにつれ割れ総数が 少なくなる。それは圧縮変形量が増す結果,加圧力が高く なるためと,その結果 Fig. 12 のように G.R.の低い場合に 認められるような欠陥などを,外部へ押出してしまうこと などによろう。同様な傾向は他のアルミニウム合金<sup>9)</sup>や鉄 鋼材料<sup>2+3+5)</sup>ですでに報告されている。

一方,フラッシュ形態の影響も無視できない。すなわち, 低い G.R.では衝合点が不定となりやすく Fig. 13 に示したよ うな,実質的には小さなαの場合に認められるフラッシュ 形態<sup>12,13)</sup>となり,割れ総数の増加を助長していると考えら れる。これは 3.2 項に示した低いG.R.の偏平試料での割れ 破面や断面が既報<sup>12,13)</sup>と類似の形態を有していることから も確認できた。したがってFig.9の結果も加圧力のほかに, フラッシュ形態の影響も加ったものであるといえる。そし て,これらの結果から,加熱条件の場合と同様にフラッシ ュ形態によって,加圧条件あるいはその時の接合状態を判 定できることがわかる。

なお,高いG.R.では段違いの溶接部となったが,同様な 報告<sup>4,5)</sup>が鉄鋼材料でなされている。

# 5. 結 言

熱交換器用 BA11 アルミニウム合金,外径 20mm,肉厚 0.8mmの高周波誘導溶接管において,良好な接合状態を得 るため検討し,次のような結果を得た。

(1) 融点の異なる皮材をクラッドした多重管にもかかわ

### 熱交換器用 BA11合金管の溶接条件について 高周波誘導溶接管の製造に関する実験的研究(第3報)

らず,溶接条件に関し特別な配慮なしで,以下に示した有 効な条件が得られた。

加熱条件のうち収束角 α は大きい方が望ましく,発振管 入力 P は接合状態を最良とするのに有効な値がある。これ らはそれぞれ α=7.0°,スクイズ・ロールによるガース・リ ダクション G.R.=2 mm の場合, P  $\Rightarrow$  20.8 kW となった。 加圧条件である G..R.は高い方が望ましく,1.7 mm 以上が 必要で,実用的な面も考慮すると 2mm 付近が有効である。

(2) フラッシュ形態は加熱条件だけでなく加圧条件にも 影響を受け、しかも接合状態とも密接に関係しており、こ れらを評価するのに有効である。

- 文 献
- 1) 難波圭三:本誌,24 (1983),13.
- 2) Yu. A. Mednikov, G. Ya. Gun: STAL, 5 (1960), 355.
- 3) 原田 芳:鉄と鋼, 53 (1967), 641.

- 4) D.C. Martin: Bull. Ser. Welding Res. Counc., 160(1972), 1.
- 村木潤次郎,高松利男,野上充夫,森 彪,田中徳夫,杉井 浩:製鉄研究, 277 (1973), 10355.
- 6) 東 良学,岡本弥彦,矢村隆,置塩健三,山内信幸:鉄と鋼,
   63 (1973),S 649.
- 7) 横山栄一,山県光邦,渡辺修三,嘉納徳彦:鉄と鋼, 63 (1977), S 650.
- 8) 渡辺修三,嘉納徳彦,平野 豊,大出文昭,横山栄一:川鉄技 報,13 (1981),93.
- 9) 岡村俊一: 軽金属, 11 (1961), 318.
- 10) 岡村俊一: 軽金属, 11 (1961), 327.
- 午田敏夫,中村宇八郎,菊島 信,福沢光男:溶接学会昭和52 年度秋季全国大会講演概要第21集(1977),398.
- 12) 難波圭三:溶接学会誌, 49 (1980), 668.
- 13) 難波圭三:本誌, 21 (1980), 239.
- 14) 吉村順三郎:高周波加熱用電子管発振装置の設計と調整, 誠文堂新光社, (1967), 490.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-347)

論 文

りん脱酸銅の応力腐食割れについて\*

永田公二\*\*\*佐藤史郎\*\*

Stress Corrosion Cracking of Phosphorous Deoxidized Copper in Ammoniacal Environments

by Koji Nagata and Siro Sato

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# りん脱酸銅の応力腐食割れについて\*

# 永田公二\*\*佐藤史郎\*\*

# Stress Corrosion Cracking of Phosphorous Deoxidized Copper in Ammoniacal Environments

# by Koji Nagata and Siro Sato

This study was conducted to clarify the effect of variours factors, such as ammonia concentration, humidity, phosphor content, grain size and applied tensile stress, on the stress corrorsion cracking (SCC) of phosphorous deoxidized copper in ammoniacal environments at room temperature.

Thin plate Cu-P alloys containing 0.003 to 0.145% P were annealed at 350 to  $750^{\circ}$ C to control grain size 0.01 mm and then cold-rolled by 16.7% reduction. These specimens which have high yield strength of 26 to 30 kg/mm<sup>2</sup> were applied the tensile stress of 2 to 25 kg/mm<sup>2</sup> by special device and then placed in a chamber where ammonia concentration and humidity were controlled.

Time to rupture under such conditions was measured to estimate SCC sensitivity of this alloy. Surface film growth was measured coulometrically by cathodic reduction in 0.1M NH<sub>4</sub>Cl at a constant current.

The results obtained are as follows;

文

論

- (1) SCC always develops intergranularly beneath the  $Cu_2O$  thin film of  $10^2$  Å in ammoniacal environments.
- (2) Humidity in the atmosphere have remarkable effects on SCC. At high humidity of 98% the cracks occur rapidly even in low ammonia concentration of 5 mg/l under low applied tensile stress of 5 kg/mm<sup>2</sup>. While at low humidity of 70% the cracks are not found even in high ammonia concentration of 48.5 mg/l under high applied tensile stress of 15 kg/mm<sup>2</sup>.
- (3) Both grain size and P content have an effect on SCC. Increase in both grain size and P content accelerates SCC sensitivity. Even the alloy containing very small amount of P, for example, 0.005%, has SCC sensitivity.
- (4) Applied tensile stress accelerates the intergranular corrosion which is inclined to suffer under a non-stressed condition. Threshold stress for cracking is 9 kg/mm<sup>2</sup> under a typical test condition.
- (5) Corrosion potential in ammonia solution is inclined to shift to less noble with increasing in ammonia concentration and P content. On the other hand, corrosion potential shifts to noble due to the Cu<sub>2</sub>O film formation.
- (6) P content in grain boundaries is calculated about 100 times as many as that in matrix based upon McLean's equilibrium segregation idea.
- (7) SCC of Cu-P alloys in ammoniacal environments is considered to be the stress accelerated intergranuler corrosion which is related to preferential dissolution of grain boundaries due to large potential difference between matrix and grain boundaries.

# 1. 諸 言

りん脱酸銅の応力腐食割れは稀有のこととされているが、 与えられた条件によっては十分おこりうる現象であること は Thompsonら<sup>11</sup>の実験結果からも明らかであり、すでに いくつかの事故例<sup>1-71</sup>が報告されている。著者ら<sup>81</sup>の経験し

\*主要部は,伸銅技術研究会誌,17 (1978),202 に掲載. \*\*技術研究所 工学博士. た事故例についても本誌にすでに紹介した<sup>\*\*</sup>。 腐食媒とし てアンモニアが検出された例は少いが,その使用状況から, 湿潤な環境下におけるアンモニアによる応力腐食割れとみ なされる場合が多い。割れ形態は常に粒界割れであること も特長の一つである。

りん脱酸銅は今日給水給湯をはじめ各種媒体の配管材料 として,また各種の熱交換器管材料として多量に使用され ており,本合金の応力腐食割れ現象を解明しておくことは 重要であるとみなされるが,従来十分な検討はなされてお らず,かつ従来の実験においては事枚例にみられるような 割れ形態,すなわち金属表面に腐食生成物をほとんど伴わ ない粒界破断の形態を必ずしも再現していない。

著者らは、希簿アンモニアガス中におけるりん脱酸銅の 応力腐食割れにおよぼす材料、付加応力および環境等諸因 子の影響について検討を加え、これら諸要因の定量化を試 み、りん脱酸銅の使用限界を明らかにすることを目的とし た。また、りん脱酸銅管の応力腐食割れ事故例を主として 使用環境面より整理した。

# 2. 応力腐食割れ試験

# 2.1 実験方法

# 2.1.1 試料

りん量 0.003~0.145%を含む Cu-P 二元合金インゴット を熱間圧延した後,90%の冷間加工を加え 0.6 mm の板材 を作製した。本冷延材を 350°C~750°C で 30 min 焼鈍し, 結晶粒径を 0.01 mm~1.0 mm に調整した後,更に 0.5 mm まで冷間圧延し,半硬材とした。この板材の横方向から平 行部長さ $20 \times 幅 3 mm$ の小型引張試験片を採取して応力腐 食割れ試験に供した。これらの試験片の機械的性質は次の 範囲にあり,低温度で焼鈍したもの程高耐力,高引張強さ, 低伸びを示す。

> (耐 力: 26~30 kg/mm<sup>2</sup> 引張強き: 28~32 kg/mm<sup>2</sup> 伸 び: 5~22%

#### 2.1.2 応力腐食割れ試験

応力腐食割れ試験における腐食媒の流れをFig.1に示す。 2.1.1項に記した小型引張試験片にスプリングにより一定 の引張応力を付加し、これをアンモニアガスの流入するデ シケータ内に静置した。アンモニアガスは液化アンモニア により供給され、上記デシケータ内で別系統から供給され る十分湿った空気と混合され、0.5~100mg/ $\ell$ (NH<sub>4</sub>\*/全空 気量)の所定の濃度に調整される。アンモニア量はデシケ ータを通過したガスを 2.5%H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub> 溶液に吸収させ、これ を分析して得た。引張試験片の置かれたデシケータ内の湿 度はデシケータ内の温度とここに流入するガスの温度によ り、相対湿度で 70、95 および 98%に調整した。付加応力 は 2~25kg/mm<sup>2</sup>の引張応力である。試験時間は最長20,000 min である。

## 2.1.3 定電流電解

測定方法を Fig 2 に示す。電解液として 0.1 M NH<sub>4</sub>Cl 溶 液を用いた。アルゴンガスにより十分脱気した後一定表面 積を露出させた試料を電解液中に漬し, 腐食電位が安定し た後試料を陰極に, 白金線を陽極にし 0.1 mA/cm<sup>2</sup> の定電 流下で電解した。試料の電極電位をカロメル電極を照合電 極とし,大きな内部抵抗を有するポテンショメータにより 測定した。 還元電位において停滞する時間から (1) 式に従 い, 試料表面に形成された酸化物膜厚を計算した。

δ:酸化物の厚み(Å)



→ flow of gas

Fig. 1 Flow chart of corrodant.



CuO: 6.4)



Fig. 2 Schematic diagram of the apparatus used for the electrochemical reduction measurement.

#### 2.2 実験結果

#### 2.2.1 腐食媒の影響

りん含有量 0.03%, 結晶粒径 0.04~0.05 mm 試料につい て相対湿度98%のもとにおける割れ発生までの時間に及ぼ す引張応力とアンモニア濃度の影響を Fig. 3 に示す。

アンモニア濃度の増大とともに割れ感受性は増大し,短時間で粒界破断に至る。50 mg/ℓ以上ではもはや濃度による割れ感受性の差はみられない。

同様の試料についてアンモニア濃度 48.5 mg/ℓ のもとに おける相対湿度の影響をFig.4 に示す。相対湿度は割れ感 受性に大きく影響し,試料表面に露を結び難い湿度70%の 場合には付加応力 15 kg/mm<sup>2</sup> 以下では試験時間 (20,000 min) 以内では割れを生ぜず,付加応力 20 kg/m<sup>2</sup> 以上で も粒界割れに至るまで長時間を要する。これらの試験にお いて,試料の表面は金属光沢を失い幾分黒く変色するが, 腐食生成物は生じていない。また割れ部分の断面はFig.5 (B) に示すように軽微な粒界腐食を伴う粒界破断であり, 実機事故例にみられる割れ形態 Fig.5 (A) に近い。

# 2.2.2 りん含有量 および 結晶粒径の影響

アンモニア濃度 48.5 mg/l,相対湿度 98%の腐食環境下 におけるりん量および結晶粒径の影響を調査した。

結晶粒径 0.04~0.05 mm 試料におけるりん量と各付加応 力に対する破断時間の関係をFig.6 に示す。りん量 0.02% 以下ではりん量の減少とともに破断に至るまでの時間は長 くなり,一方,0.02% 以上ではりん量と関係なくほぼ同一 時間で割れに至っている。



Fig. 3 The effect of ammonia concentration on the time to rupture of Cu-0.03% P alloy in ammonia under applied tensile stress. Grain size of specimen is 0.04 to 0.05 mm.



Fig. 4 The effect of humidity of atmosphere on the time to rupture of Cu-0.03% P alloy in ammonia under applied tensile stress. Ammonia concentration is 48.5 mg/l.



Fig. 5 Typical microstructures of intergranular SCC of Cu-P alloys.  $(\times 100)$ 

- A: Tubes used in hot water pipeline for 1 year (case No. 9 in Table 2).
- B: Cu-0.03% P tested for 1,260 min in ammonia of 48.5 mg/ $\ell$  under applied tensile stress of 10 kg/mm².
- C: Cu-0.005% P tested for 20,000 min in ammonia of 48.5 mg/ $\ell$  under applied tensile stress of 20 kg/mm².
- D: Cu-0.03% P tested for 10,000 min under applied tensile stress of 10  $kg/mm^2.$

りん量と割れ性について図示すると**Fig.7**のようであり, りん量 0.005%以下では付加応力 20 kg/mm<sup>2</sup> 以下では割れ 感受性がないとみなされる。しかし,その場合でも試料の 断面を観察すると**Fig.5**(C) に示すように粒界腐食割れが 局部的に進行している。一方,りん量 0%の試料,すなわ ち無酸素銅 ならびにタフピッチ 銅においては 20,000 min 経過後の試料においても局部的な粒界腐食の進行はみられ ない。以上の結果から,りん量 0.005% の微量を含む場合 でもアンモニア雰囲気中においては応力腐食割れ感受性を 有するとみなされる。

次にりん量0.03%試料における結晶粒径の影響をFig.8 に示す。結晶粒径の増大とともに破断に至るまでの時間は 短くなる。350℃で焼鈍し幾分加工組織を含む試料の場合 でも試験時間内に破断に至らないものの, 試料の断面を観 察するとFig.5(D)に示すように局部的な粒界腐食の進行 がみられる。

## 2.2.3 引張応力の影響

各種条件下における引張応力値と割れ発生に至るまでの 時間との関係については**Fig.3**,4,6 および8に図示した。 割れ発生に対する臨界応力値はアンモニア濃度,湿度,合 金組成及び結晶粒径に依存し,条件によっては極めて低い 応力値でも割れを生じる。ここでは代表的な条件,すなわ ちァンモニア濃度5 mg/ $\ell$ ,湿度98%,りん量0.03%,結晶 粒径0.04~0.05 mmという限られた条件下において,割れ が急速に進行しはじめる引張応力値を求めた。結果を**Fig.** 9 に示す。ここで表示した粒界腐食速度( $\mathbf{R}_1$ )は,今回の試



Fig. 6 The effect of P content of Cu-P alloys on the time to rupture in ammonia under applied tensile stress. Ammonia concentration is 48.5 mg/l and humidity is 98%.



Fig. 7 Relation between P content of Cu-P alloys and the applied tensile stress on the SCC in ammonia. Test condition is the same as Fig 6.

験が定荷重下で行なわれたものであり、粒界腐食がある深 さに達した後は延性的に破断すると仮定して算出された。 さらに応力負荷状態で生じる粒界腐食深さを考慮した場合 についても算出した(R₂)。引張応力が9kg/mm<sup>2</sup>以上に なると腐食速度が急速に増大している。

#### 2.2.4 破面および表面状態

(1) 破面観察 走査電顕により観察した破面をFig.10 に示す。AおよびBは給湯配管として約10か年使用され,







Fig. 9 The effect of applied tensile stress on the rate of intergranular corrosion. P content : 0.03%, grain size; 0.04~0.05 mm, ammonia conc. 5 mg/l, humidity; 98%.

- x: Thickness of specimen in case ductile fracture occurs under applied tensile stress
- t: Time to fracture by applied tensile stress in SCC test.
- d: Depth of intengranular corrosion without applied tensile stress.

割れを生じたりん脱酸銅管の破面である。割れ起点となっ た部分の近傍の破面(A)には、1 μ 程度の多数の粒状物質 (Cu<sub>2</sub>O と思われる)が存在する。割れ未端に近い部分の 破面(B)は明瞭な粒界破断のパターンを示している、Cお よびDは前記実験室試験にて破断せしめた試料の破面であ る。Cは比較的細かい結晶粒よりなり破断まで長時間を要 した試料の破面であり、粒界破断と腐食生成物におおわれ たパターンを示している。Dは粗大粒よりなり短時間で破



Fig. 10 Typical SEM fracture graphs of SCC of Cu-P alloy. ( $\times\,1000$  for A and B,  $\times\,300$  for C and D)

A,B: Tubes used in hot water pipeline for 10 years (case No. 8 in Table 2). A is the portion sampled from the crack initiation (tube outside), B is the portion sampled from the crack tip (tube inside).

C,D: Cu-0.03%P tested for 1,260 min and 220 min, respectively.

断に至った試料の破面であり,粒界破断のパターンを示す。 また本試料には局部的な延性破断部がみられ,かつ腐食生 成物はみられない。

(2) 表面酸化皮膜の厚さ 定電流電解における電位一時間曲線の一例を Fig. 11 に示す。電解に供した試料はりん量 0.043%, アンモニア濃度 48.5 mg/ $\ell$ ,相対湿度 98%,付加応力 10 kg/mm<sup>2</sup> の条件下で 10,30,100 および 300 min 間試験したものである。還元電位は -200, -600 および -850mV (SCE) にあり,各々 Cu<sub>2</sub>O, CuO の還元と水素の発生に関係するものと思われる。応力腐食割れ試験時間の延長とともに -200mV (SCE) 近傍における還元時間は長くなっており,Cu<sub>2</sub>O の皮膜の成長に対応している。なお,すでに報告された還元電位を Table 1 にまとめた。



Fig. 11 Potential-time curves of cathodic reduction of Cu-0.04%P alloy in NH<sub>4</sub>Cl solution. Specimens had been tested in ammonia gas for various period.

Table 1	An	exam	ple of	reducti	on pot	ential	for	Cu2O
	and	CuO	meas	ured by	some	invest	igati	iors.

Electrolyte	Cu2O	CuO	No. of ref.
0.2M NH4Cl	$-390\pm30$	$-660\pm60$	9)
0.05M NaH2PO4 0.05M Na2HPO4 (pH 7.2)	-232	77	10)
Same as above	$-200 \sim -320$	-100, -600	11)
Same as above	$-250 \sim -300$	- 580	12)
0.1M NH₄Cl	$-180 \sim -220$	580	Present study



resultg little of 500 in antiholia gas (min)

Fig. 12 Thickness of oxide film formed in ammonia gas during SCC test. Film thickness is calculated from eq. (1).



Fig. 13 Change of corrosion potential of Cu-P alloys with exposure time in ammonia vapor. Measurements were carried out in 1%NH4OH.

応力腐食割れ試験時間と表面皮膜 (Cu<sub>2</sub>O) 厚さの関係を Fig. 12 に示す。 膜厚は 10<sup>3</sup> Å のオーダであり、りん量に依 存せず、試験時間とともに成長している。

(3) 腐食電位 1%NH4OH溶液中における腐食電位と 応力腐食割れ試験時間の関係を Fig. 13 に示す。皮膜の成 長とともにりん量とは無関係に腐食電位は貴な方向にシフ トし、アンモニア中に 30 min 浸漬した状態においては浸 漬直後 (ペーパ研磨面) より60~80 mV も貴な電位を示す。

#### 応力腐食割れ事例

Table. 2 に 1969 年以来約10か年にわたって弊社に持ち 込まれたりん脱酸銅管の応力腐食割れ事故管の概況を示す。 件数は14例にすぎない。

No. 1~9 の 9 例は給湯配管に使用されたもので,浴室, 洗面場および厨房の床下に位置した部分において管長手方 向に割れを生じている。これらの管の外面側は一般にジュ ート,発泡スチロールあるいはガラスウール等の保温材で 被覆され,シンダーや発泡コンクリートの中に埋設されて いる。割れ発生までの期間は 1 年から10年にわたる。これ らの事例に共通する事項として,管外面は黒褐色に変色し ている程度であること,割れが常に管外面側から内面に向 う粒界割れであること,管の調質は硬質で製管時の残留応 力が存在すること,使用環境が湿潤であることなどがあげ られる。腐食媒の正体は明らかでないが,床面を浸透して きた水分により銅管と被覆材あるいはシンダーとの間に何 らかの腐食反応が生じたことが考えられる。

No. 10 は暖房温水配管あるいは空調用冷媒配管に使用さ れたもので、高発泡ポリプロピレンあるいは耐熱高発泡ポ リエチレン等の保温材で被覆されている。使用開始後1~ 2か月以内で割れに至るものがあった。割れはいずれも管 外面に生じた 1~3 mm Ø の 微少な 黒色変色部に生じ, その 長さは約2mmで、横方向に粒界に沿って進行している。 使用した被覆材は発泡剤としてアゾジカルボンアミド (H2) NOCN=NOCNH<sub>2</sub>)を使用しているが、発泡工程時にア ゾジカルボンアミドの熱分解あるいは加水分解によりアン モニアを発生することがある。事故材の被覆材より10~20 ppm の アンモニアが抽出された。このことから異常発泡 反応により生成したアンモニアと接続部より漏れ入った水 分の反応で腐食反応が生じたと推定された。また割れが微 少斑点部でのみ生じていることから表面の汚れが関与した 可能性も考えられた。対策として無酸素銅管への材質変更 (応急処置)と被覆剤の変更(恒久処置)がとられた。

No.11 は空調機冷温媒体の配管の管外面側より生じた事 例であり、1年以内の短期間で割れに至った。本件におけ る腐食環境は、本管がアンモニアより発泡させたゴムに被 覆されていることから、ゴムより発生したアンモニアと管 表面における結露現象とにより形成されたものとみなされ た。

#### Vol. 24 No. 3, No. 4

#### りん脱酸銅の応力腐食割れについて

No.	Applicatio n	Environment	Date of examination	Service life (Year. Month)	Size, mm (O.D.×Thickness)	P content (wt%)	Hardness (Hv)
1			1969	1	22×1.1	0.024	114
2		Covered with jute in cinder the floor of bath room	1969	5	22.2×1.1	0.020	110
3		Same as No. 2 (Under the floor of kitcken)	1971		28.6×1.25	0.026	100
4		Covered with glass wool	1972	5	12.3×1.0	0.019	
5		Same as No. 2	1972	1.3	25×1.1	0.020	110
6	Hot water Pipe line	Covered with light cement with ammonia under the floor of washloom	1972	4	19×1.0	0.024 0.028	124
7		Covered with foamed polystyrene in foamed concrete under the floor of washroom	1974	3	19×1.0	0.02	
8	•	Covered with jute in mud under the floor of bath room	1976	10		0.021 0.036	
9		Covered with glass wool in foamed concrete under the floor of bath room	1977	1	34.9×1.4		95
10		Covered with highly foamed poly-ethylen-or poly-plopylen	1980	0.1~0.5	15.9×1.0	0.02~0.03	70
11	Piping for air condi- tioner	Covered with rubber foamed with ammoniacal gas	1972	0.8	19×1.0	0.015 0.033	100
12	Heat ex-	Water containing small amount of alchol and LiBr.	1972	Several hours	19×0.8	0.021 0.026	70
13	changer for evaporator of air condition	Atmosphere during storage in the workshop	1974		(U bend tube)	0.024 0.035	80~90 for U bend portion
14	Heat ex- changer for radiator	Same as No. 12	1973		(Elliptical tube)	0.023 0.028	110

#### Table 2 Examples of stress corrosion cracking of phosphorous deoxidized copper tubes in service.

No. 12 は吸収式冷凍機蒸発器の熱交換器管の管外面(水) 側に生じた事例であり、熱交組立後の試運転中に粒界割れ に至った。本事例においても腐食媒の正体は明らかでない が、外面側のドレン中から微量のアンモニア(5~6mg/ℓ) が検出されたことから、これが腐食媒として作用した可能 性が大きい。

No.13 は工場における熱交換器組立て後のリーク検査に おいて発見された事例であり、U曲げ部分(未焼鈍)に限 って管の内・外面より粒界割れを生じた。本事例はいわゆ る"置き割れ"と称されるものであり、りん脱酸銅につい ては未が報告されていない。本事枚に関連し工場内の多く の個所に"置き割れ"感受性の大きい黄銅管を静置して再 現試験を行なったが成功しなかった。No.14も No.13 と同 様工場内における置き割れである。

#### 4. 考 察

### 4.1 粒界腐食割れについて

りん脱酸銅のアンモニアガス雰囲気中における応力腐食 割れ試験における材料側からみた特長は、割れが常に粒界 に沿っていること、粒径の増大とともに割れ感受性が増す こと、りん量の増大とともに割れ感受性が増すこと、そし てりん量 0.005% という微量の場合でも割れ感受性がある こと等である。結晶粒界の特異性は単に溶質原子の挙動だ けでは説明できないにしても、本試験において同時に試験 に供したりん量 0 の無酸素銅およびタフピッチ銅は、粒界 腐食ならびに粒界割れの兆候を示さなかったことを考え併 すと、微量のりんの粒界における挙動ー平衡偏析がりん脱 酸銅の応力腐食割れに重要な役割をはたしているものも考 えられる。

1%アンモニア水中における腐食電位とりん含有量との 関係は Fig. 14 のようであり、りん量の増大により腐食電

104

位は卑な方向ヘシフトする。またアンモニア濃度の増大も Fig. 15 に示すように腐食電位を大巾に卑な方向ヘシフト させる。Fig. 13~15 に示した腐食電位と表面状態, りん 量, アンモニア濃度の関係から, 粒界腐食の進行について 次のように類推される。すなわち, アンモニア雰囲気中に おいて形成された Cu<sub>2</sub>O 皮膜のき裂が粒界部で生じ, この 部分と皮膜部の大きい電位差により優先的なアノード溶解 を生じ次の反応により腐食は進行する。割れ先端部分でア ンモニアの濃縮が生じる場合, 溶解速度は加速されるであ ろう。

Anodic reaction

$$Cu+2NH_3 \longrightarrow Cu(NH_3)_2^++e^{-2}$$

Cathodic reaction

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \longrightarrow 2OH^-$$

 $\begin{array}{l} \mbox{Precipitation reaction} \\ \mbox{2Cu}(NH_3)_2 \mbox{}^* + 2OH^- \longrightarrow Cu_2O + 4NH_3 + H_2O \end{array}$ 



Fig. 14 Effect of P content of Cu-P alloys on the corrosion potential in both 1%NH<sub>1</sub>OH and sea water. Measurement was made immediatoly to the polished surface.





# 4.2 粒界へのりんの偏析

原子半径の異なる元素よりなる合金系における溶質原子の結晶粒界への平衡偏析については McLean<sup>13)</sup>をはじめとする多くの研究者により検討されている。銅合金においてはCu-Bi および Cu-Sb 合金に関する報告があるが, Cu-P 合金については未だ報告がない。本合金においても両者の原子半径差の大きさからりんの粒界への平衡偏析の可能性は十分ある。ここでは McLean の取扱いに従って550℃ 焼 鈍材における結晶粒界におけるりんの濃度 (Cg) を (2)式に従い計算した。なお、ここで Co≪1 である。

Cg:粒界における溶質原子の濃度

Co:マトリックスにおける溶質原子の濃度

- Q:マトリックスから結晶粒界へ溶質原子が移動 することによるエントロピー変化
- R:気体定数

T:温度

なお, ここでQは(3)式に示す弾性ひずみエネルギー(W) により求めうる<sup>131</sup>。

#### $W = 24\pi K Gr^{3} \varepsilon^{2} / (3K + 4G) \qquad \cdots \cdots \cdots (3)$

- K:溶質原子の体積弾性係数
- G:マトリックスのせん断弾性係数
- ε:(r-r<sub>o</sub>)/r CCでrは溶質原子の原子半径,
   r<sub>o</sub>はマトリックス原子の原子半径

(3) 式から Cu-Bi, Cu-Sb 合金について求めた値は各々
 15,800, 8,800 cal/mole である。Cu-Bi 合金についてこの
 値を用いて計算した Cg の値は、Joshiらがオージェ電子分
 光法により実測した値<sup>141</sup>と極めてよい一致をみている。
 Cu-P 合金について次の常数を用いて W 値を計算し 8,200
 cal/mole が得られた。

- $K = 2.5 \times 10^{11} \text{ dyne/cm}^2$
- $G = 4.0 \times 10^{11} \text{ dyne/cm}^2$
- $r_{o} = 1.27 \times 10^{-8} cm$
- $r = 0.9 \times 10^{-8} cm$

Cu-P 合金における  $C_{o} \ge C_{g} \ge 0$ 関係を求め Fig. 16 に示した。結晶粒界においてりん量がマトリックスの 100 倍程濃縮していることになる。

結晶粒界をおおうに要するりん量(P=at%)と結晶粒 径(D:cm)との間には、1原子層のりんによって粒界を おおうと仮定すると、(4)式の関係がえられ、D=0.004 cmの場合にはP=0.0025 at%(0.0013 wt%)となり、超微量 で粒界をおおえることになる。

$$P = 10^{-5} \times D^{-1}$$
 ......(4)

以上の計算結果に示すように Cu-P 合金においてりんが 粒界へ平衡偏析する可能性が極めて大きく,その場合 10<sup>2</sup> 倍程度まで濃縮すること, 0.001% 程度のりんにより全結 晶粒界をおおえることになる。





#### 4.3 純銅の応力腐食割れ

純銅には応力腐食割れ感受性がないとするのが通説であ るが、近年プラスチック被覆架空配電用タフピッチ銅ある いは無酸素銅の硬引き線において破断事故を生じ、これが 応力腐食割れによることが確認された。Pughら<sup>16)</sup>が濃ァ ンモニア水中で粒界割れを再現(但し変色皮膜の生成なし), Hoar<sup>17)</sup>, 久松ら<sup>18),19)</sup>もアンモニア溶液中で, Escalanteら <sup>20)</sup>が酢酸銅中でいずれも Cu<sub>2</sub>O の黒色変色皮膜下での応力 腐食割れの再現に成功し、今日では純銅といえども使用環 境によって応力腐食割れを生じることが通説となってきた。 SCC の機構について変色皮膜の生成・破壊のくり返しによ って割れが進展するという, いわゆる Tarnish-Rupture Mechanism<sup>21)</sup>を支持するものと、き裂先端部での連続的 なアノード溶解を支持するものに分かれている。久松ら (粒内割れ), Escalanteら(粒界割れ)は前者を, Hoar ら は後者を支持している。

本実験において変色皮膜はりん量の如何によらず生成し たが、割れの発生はりんを含むものに限られタフピッチ等 純銅には割れが生じなかった。腐食媒として 7%NO3<sup>-</sup>, 9 %NO3<sup>-</sup>, NH4<sup>+</sup> 370 ppm の水溶液 (pH 9.6)を選び, 20% の冷間圧延材に約 8.5 kg/mm<sup>2</sup> の応力を付加して14日間の 試験を行なったところ、無酸素銅表面は黒色の皮膜におお われ,かつ Fig. 17 に示す粒界割れが生じた。同時に試験 したりん脱酸銅には更に激しい粒界割れが生じた。なお, 腐食媒組成比を変えた場合には割れの再現に成功しなかっ た。本追試は無酸素銅も応力腐食割れ感受性を有している ことを確認したにとどまり,変色皮膜との関係,腐食媒の 作用等明らかにできなかった。無酸素銅の粒界割れについ ても 4.2 項に考察したような不純物の粒界偏析が影響して



Fig. 17 SCC of pure copper in solution containg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

いる可能性もあり、今後破面の詳細な分析を行う必要があ る。また腐食媒の組成および濃度が大きく影響していたこ とから、割れ先端部の液組成についても十分な調査が必要 であろう<sup>20,21)</sup>。

## 5. 結 言

りん脱酸銅のアンモニアガス中における応力腐食割れに 及ぼす材料および環境側要因について検討し次の結論をえ た。

 (1) 本現象は 10<sup>3</sup>Åオーダの厚さのCu₂O皮膜のもとで結 晶粒界に沿って生じる。

(2) 結晶粒径の増大ならびにりん量の増大はともに本現 象を加速する。りん量を0.005%という微量含有する試料 でも応力腐食割れ感受性を有するが、りん量を0.01%以下 にすることにより割れ感受性は大巾に低下し、実用上問題 ないと考えられる。

(3) 環境要因のうち湿度の影響が最も大きい。相対湿度 70%ではアンモニア濃度中でも応力腐食割れ感受性が極め て小さい。

(4) 付加応力の作用は応力無付加で生じる粒界腐食を加速することにあると考えられる。代表的な試験条件における割れ発生の臨界応力値は9kg/mm<sup>2</sup>である。

(5) りんの結晶粒界での濃度をMcLean の取扱いに準じ 計算した結果, 粒内より約 100 倍大きい値であった。

(6) アンモニア溶液中での腐食電位はアンモニア濃度お よびりん量により 60~80 mV の差を生じる。

(7) りん脱酸銅のアンモニアガス雰囲気中における応力 腐食割れの進行は、りん富化した結晶粒界部での優先的な アノード溶解、引張応力による粒界腐食部の Cu<sub>2</sub>O 皮膜の 破壊と新金属面の露出の過程によるものと考えられる。粒 界割れ先端部分でアンモニアの濃縮が生ずればアノード溶 解は著るしく加速されるであろう。 文

 D. H. Thompson and A. W. Tracy: Trans. AIME, 185 (1949), 100.

献

- 2) W. H. Bassett: Trans. AIME, 1 (1930), 273.
- C. Breckon and P.T. Gilbert: Metal Industry, 93 (1958), 89, 114.
- 4) D. H. Tompson: Corrosion, 15 (1959), 433t.
- 5) H. L. Logan and G. M. Ugiansky: Material Protection, 4 (1965), 79.
- 6) N.S. Dempster: Material Protection, 5 (1966), 27.
- 7) H. S. Campbell: J. I. M. 101 (1973), 232.
- 8) 佐藤史郎, 永田公二:本誌, 15 (1974), 73.
- D. J. G. Ives and A. E. Rawson: J. Electrochem. Soc., 109 (1962), 452.
- C. J. L. Booker and M. Salim: Nature Physical Science, 239 (1972), Sep., 62.
- R. P. M. Procter and G. N. Stevens: Cor. Sci., 15 (1975), 349.

- T. Miller and U. R. Evans: J. Chem. Soc., Part 2, (1956), 2182.
- D. McLean: Grain Boundaries in Metals, Clarendon Press, Oxford (1957).
- 14) A. Joshi and D. F. Stein: J. I. M. 99 (1971), 178.
- 15) 半田勝衛, 久原忠明: 防食技術, 25 (1976), 431.
- E. N. Pugh, W. G. Montague and A. R. C. Westwood: Cor. Sci., 6 (1966), 345.
- 17) T.P. Hoar, J.J. Pedesta and D.P. Rothwell: Cor. Sci., 11 (1971), 231.
- 18) 久松敬弘, 鈴木揚之助, 山口哲夫:伸銅技術研究会誌, 14 (1975), 163.
- 19) 鈴木揚之助, 久松敬弘: 防食技術, 25 (1976), 205.
- E. Escalante, J. Krugr: J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 1062.
- 21) A. J. Forty and P. Humble: Phil. Mag. 8 (1963), 247.
- 22) M. Leidheiser and R. Kissinger: Corrosion NACE 23 (1972), 218.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-348)

論 文

りん脱酸銅中のりんの流れ分析について

加藤 榮\* 豊嶋雅康\* 鷲田理雄\*\* 匂坂 喜代治\*\*

Flow Injection Analysis of Phosphorus in Phosphorus Deoxidized Copper

by Sakae kato, Masayasu Toyoshima, Michio Washida and Kiyoji Sagisaka

住友軽金属工業株式会社技術研究所

論 文

りん脱酸銅中のりんの流れ分析について

加藤 榮\* 豊 嶋 雅 康\* 鷲 田 理 雄\*\* 匂 坂 喜代治\*\*

# Flow Injection Analysis of Phosphorus in Phosphorus Deoxidized Copper

# by Sakae kato, Masayasu Toyoshima, Michio Washida and Kiyoji Sagisaka

To determine efficiently phosphorus content in phosphorus deoxidized copper, the flow injection analysis system has been developed for the molybdophosphoric acid spectrophotometric procedure.

Considerable efforts have been devoted to obtaining quantitative parameters as to the dispersion of sample plug and the operating temperature in the system particularly. It was found best to operate under the conditions of limited dispersion with the value of about 2 and at controlled temperature between 20 to 50°C.

The coefficient of variation was found to not more than 6% at the level of 0.025% phosphorus. The system would be of great use to the purpose of control analysis, of phosphorus in phosphorus deoxidized copper.

# 1. はじめに

すべての化学反応と操作を管内の連続した流れ場で行わ せて定量分析をする新しい分析方法の概念が1975年初めに Růžičkaら<sup>1)</sup>によって発表されてから,この手法の応用研 究がいろいろな分野において行われ、今日分析化学の一分 野を形成するにさえ至っている<sup>2-4)</sup>。

この創案された方法の特徴は、(1) 化学分析方法におい てこれまでみられなかった迅速化が可能となること、(2) 流れ系の性質を分析化学のいろいろな分野へ応用できるこ と、(3) 流れ系に空気による分節が存在しなく、また生じ ないこと、及び(4) 化学分析の好ましい自動化への展開を 可能とすること、に約言できるものと考えられる。いっぽ う、この手法の今日にみられる多彩な応用研究をもたらし ている基盤として、制御そして演算を手近なものとしたエ レクトロニクスの普及とあいまって少くとも分析化学関係 周辺器具分野の著しい技術的発展が、その効果を相乗して この流れ分析方法を実体的なものとしていることはいなめ ない。

著者らは、この手法の応用研究の一環として、りん脱酸 銅の生産管理にともなう化学分析用の多数の試料中りんを 効率的に定量分析するために、この流れ手法を適用した方 法の自動化を目的とした一、二の基礎的検討を試みた。

\*技術研究所

以下これについて報告する。

## 2. 主な試薬と装置及び実験方法

#### 2.1 主な試薬

(1) 硝酸(2+1)

(2) モリブデン酸アンモニウム溶液:モリブデン酸アン モニウム(4水塩)50gを水に溶解し,水で1ℓに薄めて 調製した。

(3) 標準りん溶液 (100 µg P/mℓ): りん酸ーカリウム (KH₂PO₄) 0.4396 gを水に溶解し,水で正しく 1ℓ に薄 めて調製した。この溶液1mℓは、りん 100µg を含有する。

#### 2.2 装置

構成した流れ分析装置のブロック図をFig.1に示した。 呈色試薬モリブデン酸アンモニウム溶液の定流量連続注入 にはペリスタ型ポンプ①(柴田化学器械工業製 TP-20 型, 流量連続可変範囲:0~20mℓ/min)を用い,また試料溶液 の自動採取②には自動ガス採取装置(電気化学計器(株)製 AG-3 型)を改造して用い,それぞれ手動切換式8方バル ブ③(ガスクロ工業製TF-8型)の入側に接続した。このバ ルブの出口側のモリブデン酸アンモニウム溶液の流れ系に 分散が小さくなるように内径の小さいガラス製混合コイル で作成した反応場④と同じく作成した光学的検出器として ガラス製ミクロフローセル⑤(φ4mm×10mmℓ)を順次 接続して流れ分析装置を構成した。ミクロフローセルを用

<sup>\*\*</sup>住軽伸銅工業株式会社 品質保証部



- ① Peristaltic pump (Shibata Kagakukikai Type TP-20)
- (2) Home-made automatic solution sampler (from Denkikagaku Type AG-3)
- ③ Injection valve with eight-port (Gasukuro Kogyo Type TF-8)
- 4 Glass tubing for color development: mixing chamber
- (5) Spectrophotometer (Hitachi Type 200-20) assembled home-made micro flow cell
- ⑥ Recorder or peak-area calculator
- O Ammonium molybdate solution
- ⑧ Sample solutions
- $\circledast$  Calibrated volumes for sample plug
- Fig. 1 Block diagram of composed apparatus for the flow injection analysis of phosphorus in phosphorus deoxidized copper.

いた呈色強度の測定には、日立分光光電光度計(200-20型) を暫定的に用いた。

このように流れ分析装置を構成することによって,流れ 分析方法で制御すべき要素:(a) 試料溶液の定量注入,(b) 試料溶液の注入から測定までの反応時間,(c) 反応場を中 心とした試料溶液の分散の大きさ,の正確な調節を行うと ともに,8方バルブ③の試料溶液採取計量管の最適容量や ペリスタ型ポンプ①の最適流量等の決定を容易にした。

#### 2.3 実験方法

試料の分解操作の検討には、あらかじめ JIS りんパナド モリブデン酸吸光光度法<sup>5)</sup> にしたがってりん含有率を標定 したりん脱酸銅標定試料 2.00g をはかり取り、また流れ分 析条件の検討には銅〔99.96% 以上、JIS H 2121-1961(電 気銅地金)相当品〕2.00g をはかり取り、これに標準りん 溶液の一定量を添加して合成標準試料とし、それぞれ硝酸 で分解した後水で正しく100mℓ に薄めて供試した。

定量方法は予備実験の結果からりんモリブデン酸吸光光 度法とし,流れ分析条件検討のための操作温度は25℃とし た。

操作手順: りん脱酸銅試料 2.00g をはかり取り, ビーカ ーに移し入れ, 硝酸 (2 + 1) 15 m $\ell$  を加えて時計皿でお おい加熱して分解した後, 引続き加熱して約 3 min 間煮沸 する。20℃に冷却した後, 水で正しく100m $\ell$ に薄め, 自動 溶液採取装置 (**Fig.1**の②) に移し入れる。あらかじめ25 ℃に調節した呈色・キャリヤー溶液としてモリブデン酸ア ンモニウム溶液 (5%, m/V)をペリスタ型ポンプ (Fig. 1 の①)により12 $m\ell$ /minの定流量で流してある流れ中に注 入バルブ (Fig. 1 の③)を反時計方向に回転して試料溶液 を注入し,流れ分析して主波長 400 nm における吸光度の 変化を連続測定して記録する。ピーク吸光度から試料のり ん含有率を求める。

# 3. 実験結果 及び 考察

# 3.1 基礎実験結果

#### 3.1.1 試料の硝酸分解について

標定試料 2.00g を濃度の異った硝酸を加えて加熱分解し た後,それぞれ約 3 min 間煮沸した。室温に冷却し,正し く100 ml に薄めて供試溶液とし,流れ分析してりんを定量 した。硝酸の添加量は,分解時の損失が無視できるとした 場合,供試溶液中 1.6 N 硝酸となるように調節した。得ら れた吸光度から,あらかじめ合成標準試料を用いて作成し た検量線を用いてりん含有率を求めた。Table 1 は,この 検討結果を示したものである。

Table 1Effect of concentration of nitric acid for<br/>the dissolution of phosphorus deoxidized<br/>copper and for the oxidation of phosphorus<br/>to orthophosphoric acid.

Method	JIS *1	Flo	w inject	ion analy	vsis
Dissolved 2g of sample in	H 1201	10mℓ of 16 <i>N</i> HNO₃	15mℓ of HNO₃ (2+1)	$20m\ell \text{ of } HNO_3 \ (1+1)$	$\begin{array}{c} 40 m \ell \text{ of } \\ HNO_3 \\ (1+3) \end{array}$
Phosphorus fou- nd average (%)	*² 0.0263	0.0158	0.0242	0.0219	0.0202
Number of determination	37	10	10	10	10
Standard deviat- ion (%)	0.00178	0.00642	0.00159	0.00122	0.00045
Coefficient of variation (%)	6.8	40.6	6.6	5.6	2.2

\*1 Molybdovanado phosphoric acid-spectrophotometric method<sup>5)</sup>.

\*2 Certificated value.

硝酸(2+1)による分解が最も高いりんの定量結果を 与え、そして比較的良い再現性を与えた。しかし、りん定 量値の平均値は標示値に対して約10%負に偏倚し、りんの 反応形態であるりん酸への完全な酸化方法についてはさら に改良が必要のように考察された。

このようになお検討の余地があるが,標準偏差の大きさ や再現性が良いことなどを考慮して,硝酸(2+1)によ る分解操作を決定した。

ちなみに、りんの希硝酸による酸化反応を式 (1)~(4)<sup>6</sup>: P+2H<sub>2</sub>O=H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>+H<sup>+</sup>+e, E<sup>o</sup>=0.51V ……(1) H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O=H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>+2H<sup>+</sup>+2e, E<sup>o</sup>=0.50V ……(2) H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O=H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+2H<sup>+</sup>+2e, E<sup>o</sup>=0.276V ……(3) NO+2H<sub>2</sub>O=NO<sub>3</sub><sup>-</sup>+4H<sup>+</sup>+3e, E<sup>o</sup>=-0.96V ……(4) から求めると式(5)が得られ、この反応の平衡定数は非常 に大きく、単体りんは定量的にりん酸に酸化されることに なる。

$$P + \frac{5}{3}H^{*} + \frac{5}{3}NO_{3}^{-} + \frac{2}{3}H_{2}O = H_{3}PO_{4} + \frac{5}{3}NO_{3}$$

$$\frac{\Delta G^{\circ}_{25^{\circ}c} = 158,200 \text{ Cal}}{(H_{3}PO_{4}) \cdot P_{N0}^{5/3}} \approx 9.5 \times 10^{115}$$
(5)

# 3.1.2 分散の大きさと呈色強度について

より高い感度で流れ分析するためのポンプ流量の影響を あらかじめ選定した2種類の容量の細管状反応場④につい て,供試料溶液のキャリャー過程で生ずる分散の場から検 討した。

実験結果から、分散の大きさと呈色強度比(ピーク分散 濃度比)の関係をまとめて **Table 2** に示した。

Table 2 に示した分散 D の計算式は次によった:流れ分

析は槽流通反応器に等置できることから、その分散を槽列 モデル(tank-in-series model)で取り扱うことができ、 濃度と平均滞留時間との関係は次式によって与えられる。

$$\frac{C_t}{C_2} = \left(\frac{t}{\overline{t_i}}\right)^{N-1} \frac{1}{(N-1)!} \exp\left(-t/\overline{t_i}\right) \qquad \cdots \cdots \cdots (6)$$

ここに、 $C_2$ は供試料溶液の初期濃度、 $\overline{t_i}$ は仮想的な一つの 槽内の平均滞留時間、そしてNは槽の数、である。

**Fig. 1** に示した流れ系は一つの槽に相当するので, 式(6)はこの場合について次のように表わせる。

平均滞留時間は, 槽容量  $V \ge 流速 u によって決まるから,$  $\bar{t}_i = V/u$ の関係にある。そして, キャリャー流中の濃度 (空値)を $C_1 \ge 0$ , 供試料溶液のピーク分散濃度を $C_p \ge j$ る。 $C_p$ は供試料溶液の注入量を $V_i \ge j$ ることを考慮して, 式(7)から流れ時間と分散濃度の関 係を表わす近似式が次のように求まる<sup>8)</sup>。

$$C_{t} = C_{2} - (C_{2} - C_{1}) \exp(-ut/V), \quad t < \overline{t}_{i} \qquad \dots \dots (8)$$

$$C_{p} = C_{2} - (C_{2} - C_{1}) \exp(-V_{i}/V), \quad t = \overline{t}_{i} \qquad \dots \dots (9)$$

$$C_{t} = C_{1} - (C_{1} - C_{p}) \exp(-u(t - \overline{t}_{i})/V), \quad t > \overline{t}_{i} \quad (10)$$

理想的流れ分析条件:  $C_1=0$ ,  $C_2=C_{\bar{t}_i}$  を仮定すると,分 散  $D=C_{\bar{t}_i}/C_p$ は式 (9) から次のように書くことができる。

 $D = C_{\tilde{t}_i}/C_p = [1 - \exp(-V_i/V)]^{-1}$  .....(11)

**Fig. 2**は,**Table 2**に示した小分散型について,吸光度(分散濃度)と流れ時間の関係を式(8)~(0)により求めた

Table 2	Dispersion effects for the peak maximum concentration in	
	flow injection spectrophotometric analysis.	

Concentration	1		Flow	ing velocit	y (m $\ell/m$	in)		
of phosphorus	2	0	1	.6	1	2		8
$(\mu g/100 \mathrm{m}\ell)$	D*1	Ratio*2 (%)	D*1	Ratio*2 (%)	D*1	Ratio*2 (%)	D*1	Ratio*2 (%)
A. Limited dispersio	n: 1 < D <	< 3						
200	2.7	47	2.3	53	2.2	62	1.4	40
400	2.6	42	2.6	58	2.1	56	1.4	45
600	2.2	44	2.1	53	1.8	63	1.4	50
800	2.1	50	1.9	50	1.8	60	1.3	53
Average	2.4	46	2.2	54	2.0	60	1.4	47
Caluculated *3	2.1		2.1		2.1		2.1	
B. Medium dispersio	on: 3 < D <	<10				a annaadhad chatha i frannshigan vers a - ann a - ann	·	A
200	6.6	57						
400	8.6	60			8.6	67		
600	8.0	59			8.6	72		
800	8.5	62			6.8	70		
Average	7.9	60			8.0	70		
Caluculated **	7.7				7.7			

\*1 Dispersion found by experiments.

\*2 Ratio of peak maximum concentrations of the synthetic standard solution to the color developed solution in the flow injection analysis, respectively.

\*3 Equation (11) applied, with substitution 1.7 m/ for  $\mathit{V}_{i}$  and 2.7 m/ for  $\mathit{V}.$ 

\*4 Using equation (11) substituting 0.16 m $\ell$  for V<sub>i</sub> and 1.1 m $\ell$  for V.



Fig. 2 Profiles of dispersing concentration - time behavior calculated at D=2 using equations (8), (9) and (10).

ものである。

実験結果から、この吸光光度法の流れ分析には小分散条 件が適切であることが確認できた。また、ポンプ流量は, 実験範囲の流量域では呈色強度に対して一次的な関係とし て与えられなかったが、呈色強度が最も高い12mℓ/minを 選定した。

#### 3.1.3 反応・測定条件について

選定した分散及びポンプ流量条件によりよく調和させる ための(a) 試料溶液の注入量,(b) 反応場を構成する混合・ 呈色コイルの構成, (c) 呈色試薬そしてキャリヤー として のモリブデン酸アンモニウム溶液の濃度, 及び(d)呈色に およぼす温度の影響、について検討した。

(1) 試料溶液の注入量について

試料溶液の採取計量管の容量を変えて検討した結果を Fig. 3 に示した。

この結果から、最も感度が高くそして吸光度とりん濃度 の関係線が少くとも 800 µg P/100ml まで直線で与えられ た容量0.60~0.91mlのうちから0.75mlの試料溶液採取 計量管を選定した。

(2) 混合・呈色反応管について

混合・呈色反応管は,流れ過程で生ずる圧力損失と呈色 ・測定の安定性検討結果から、 内径 1 mm, 長さ 300 mm のガラス管をコイル状に固定し、これに内径3mmのガラ ス管を接続して構成した。Fig.4は、この接続管の適切な 長さを選定するために検討した結果を示したものである。

この結果から、感度が高く、そしてりん濃度が 800 µg/





Curve,			Tubing (1 mm i.d.),+	Calibrated volume, m	
٨	-0-	;	160 mm	50 mm	0.28
в	-∆-	:	160 mm	100 mm	0.44
С	-0-	;	160 mm	150 mm	0,60
D	-	:	160 mm	. 200 mm	0.75
Е	*	:	160 mm	250 mm	0.91



Fig. 4 Effect of volume of mixing chamber for best sensitivity. Curve. Tubing ; (1 mm i.d.)+(3 mm i.d.) 0.94 1.37 1.65

160 mm 200 mm

300 mm

100 ml まで吸光度と一次関係で与えられた 100~200 mm 長さのうち,160mmを適切長さとして選定した。

(3) モリブデン酸アンモニウム溶液の濃度について モリブデン酸アンモニウム溶液の濃度について検討した。 その結果, 供試料溶液 100ml 中 800 µg までのりんの定量
に対して、2~7.5%(m/V)のどの濃度の溶液を用いても よいことがわかった。しかし、2%溶液ではみかけ吸光係 数がやや小さく、また7.5%溶液では多分にモリブデン酸 の析出によるものと推察される吸光度の空値が高く与えら れる結果を生じた。これらの結果から、モリブデン酸アン モニウム溶液は、5%(m/V)溶液を用いることにした。

(4) 温度の影響について

流れ分析の特徴から,正確さ,そして再現性におよぼす 分析操作温度の影響の大きいことが考察されるので,温度 の影響について検討した。実験は,モリブデン酸アンモニ ウム溶液の温度を20~55℃に変化して行い,フローセル出 口排出液について確認のための測温を行った。実験結果を Fig.5 に示した。

呈色強度(分散の速さ)におよぼす温度の影響は大きか った。よい再現性を得るためには、一定温度で操作するこ とが必要であった。なお、液温が50℃を越えると、溶液中 に溶存した空気が気泡となり、流れ系内に発生し空気分節 を生じる場合があるので、高い液温での操作にはこれにつ いての注意が大切であった。

# 3.1.4 検量線

りん脱酸銅標定試料及び合成標準試料系列を用い,2.3 項の実験方法で述べた操作手順にしたがい,基礎実験結果 を考慮に加えてりんの流れ分析を行った。Fig.6は,光路 長10mmのミクロフローセルで主波長400nmを用いて測



Fig. 5 Effect of temperature on the calibration for developed flow injection analysis of phosphorus in phosphorus deoxidized copper.



定・記録された呈色溶液の分散の形状の一例を示したもの である。

検量は、クロマトグラフィーにおけるそれと同じように、 精度を高めるためにピーク面積との関係で行うのが適切で あるが、通常の吸光光度法におけるようにこの流れ分析の 場合、ピークの吸光度との関係で作図しても十分な精度と 再現性が得られることを確認した。

二つの標準試料系列で得られた結果はよく一致し、りん を添加しない合成標準溶液の吸光度(空値) $C_1=0.155$ ,り んモリブデン酸呈色体の流れ場ピーク吸光係数は $3.3 \times 10^{-4}$ (Absorbance /  $\mu$ g phosphorus / micro flow cell unit (0.1256 cm<sup>3</sup>)〕であった。この条件で、供試料溶液 100 m $\ell$ 中りん 800  $\mu$ g の濃度まで流れ分析して定量できた。

# 3.2 応用実験

3.2.1 生産管理の場での応用実験

流れ分析装置を生産管理の場に移して,実用性を確める ために応用実験を行った。応用実験結果の一例を Table 3 に示した。

よく管理した条件においては,JIS 分析方法<sup>5)</sup> による場 合と同等の再現性で,短時間に定量結果を得ることができ た。特に,多数の試料を分析する目的に対して,この流れ 分析方法は非常に有効な手法となることがわかった。ちな みに,供試料溶液を自動溶液採取装置(Fig.1の②)に移 し入れた後の分析所時要間は 1 min 以内であった。



Fig. 6 Reproducibility of the dispersion of sample plug with various concentration of phosphorus under the developed conditions.

Table 3	Reproducibility of the flow injection analysis	s
	of phosphorus in phosphorus-deoxidized	
	copper.	

Applied test, day	1st	day	3rd	day	4th day				
Method	JIS*1 FIA*2 H 1201		JIS*1 H 1201	FIA*2	JIS*1 H 1201	FIA*2			
phosphorus fou- nd average (%)	0.0258	0.0255	0.0248	0.0251	0.0245	0.0240			
Number of deter- mination	8	18	18	16	10	10			
Standard devi- ation (%)	0.0012	0.0014	0.0009	0.0013	0.0016	0.0015			
Coefficient of variation (%)	4.6	5.8	3.8	5.2	6.3	6.3			

\*1 Molybdovanado phosphoric acid - spectrophotometric method<sup>5</sup>).

\*2 Developed flow injection analysis.

#### 3.2.2 研究の場での応用実験

研究の場における応用実験結果のうちから, りん脱酸銅の脱酸過程が試験された際に行ったりんの流れ分析結果を 活量で表した酸素との関係で作図し一例としてFig.7 に示 した??。Fig.7 は目的を異にしたものであるので, ここで は応用例として報告することにとどめたい。

なお, Fig.7 に示した酸素の活量は、りんの流れ分析に 供試したのと同じ試料を真空融解ーガスクロマトグラフ法" によって酸素を一酸化炭素として抽出・定量し、この結果 と流れ分析して得たりんの含有率及び JIS 分析方法"にし たがって定量した鉄の含有率から、次式により求めた。

 $a_{o} = f_{o}^{(2)} f_{o}^{(3)} f_{o}^{(4)} (\% 0) \qquad \dots \dots (12)$  $\zeta \subset (\zeta, \log f_{o}^{(2)}) = -\frac{311.3}{T} (\% 0),$ 

 $\log f_{\circ}^{(3)} = e_{O}^{P}(\% P),$ 

 $\log f_{o}^{(4)} = e_{O}^{Fe} (\% Fe),$ 

である。りんの相互作用助係数には-5.91<sup>10</sup>そして鉄のそれには-4.90<sup>10</sup>を用いた。

# 4. む す び

りん脱酸銅中りんを効率よく定量分析するために,流れ 分析方法の適用を検討した。その結果

(1) りん脱酸銅試料の2gを硝酸(2+1)15mlを加え て加熱分解することにより試料中りんをほぼ完全にりん酸 に酸化できたので、この溶液100mlの一定量をモリブデ ン酸アンモニウム溶液(5%,m/V)を呈色・キャリヤー溶 液として流した流れ場中に注入し、流れ場でりんモリブデ ン酸を生成させ、その呈色の吸光度をミクロフローセル (内径4mm,光路長10mm)を用いて400nmで測定して 定量する流れ分析方法を確立した。

(2) 反応場としての混合・呈色管は分散2の小分散型が 適切であった。この条件を満たす呈色・キャリヤー溶液の 定流量(12 ml/min)と試料溶液の注入量(0.75 ml)を選



Fig. 7 Plots of phosphorus content of phosphorus deoxidized copper determined by the developed flow injection analysis against the activity of oxygen.

定し, これらの操作(溶液)温度は 20~50℃のうちの一定 温度(例えば, 25±1℃)とした。

(3) 流れ分析条件をよく管理することにより,りん脱酸 銅中のりんを JIS 分析方法による場合と同等の精度ではる かに短時間で定量できた。分解調製した試料溶液を自動溶 液採取装置に移した後の分析所要時間は1min 以内であっ た。

(4) りん脱酸銅中りんを全自動流れ分析化する計画に対しては、はかり取った試料の分解をどのような方法で行い、 そして流れ系に注入するのが最善であるのかの機構的課題 を残した。これについては、さらに調査し検討したいと考 えている。

## 文 献

- J. Růžička, E. H. Hansen: Anal. Chim. Acta, 78 (1975), 145.
- 2) D. Betteridge: Anal. Chem., 50 (1978), 832A.
- 3) C. Ranger : Anal. Chem., 53 (1981), 20A.
- 4) 喜納兼勇:ぶんせき,〔11〕(1981), 785.
- 5) JIS H 1201-1977 (銅製品分析方法).
- W. M. Latimer: The Oxidation States Of The Elements And Their Potentials In Aqueous Solutions, 2nd ed., Prentice-Hall, Inc., Englewoood Cliffs, N. J. (1952). 93, 107, 109.
- D. F. Boltz, Editor: Colorimetric Determination Of Nonmetals, Interscience Publishers, Inc., New York (1958), 38.
- 8) J. F. Tyson, A. B. Idris: Analyst, 106 (1981), 1125.
- 9) 加藤 榮, 豊嶋雅康:未公表.
- 10) D. Janke, W. A. Fischer : Metall, 29 (1973), 1189.

# Material Selection of Condenser Tubes Cooled by Sea Water<sup>\*</sup>

Shiro Sato\*\*

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# 技術資料

# Material Selection of Condenser Tubes Cooled by Sea Water<sup>\*</sup>

Shiro Sato\*\*

# 1. Introduction

It seems reasonable to select the condenser tube materials depending on the evaluation of the cost and the performances of tubes of each candidate material. Recently, as power plants have increased in generating capacity, the demands for the increased reliability of condensers have emerged. It is essential for large nuclear power plants as well as for modern high pressure-high heat flux thermal power plants to keep the stringent demand for water chemistry of condensate.

On the other hand there is a worldwide trend to locate such large power plants along the sea coast to allow the use of large amount of sea water as coolant. The ingress of sea water into condensate should be strictly avoided.

For example, a condenser of 1,100 MW of PWR plant has 80,000 tubes (25.4 mm in outside diameeter, 15 m in length) which provide 100,000 m<sup>2</sup> of surface area for heat exchange between condensing steam (outside) and flowing sea water(inside). Even a small pin hole can never be tolerated, e.g. 0.1 mm<sup>2</sup> of pin hole will result about 3,000m $\ell$  per hour of ingress of sea water, and in such case very ardous jobs to find out and to plug the damaged tube should rapidly be made under unexpected reduction of output.

Under such background, re-evaluation is required on th condenser tube materials. As the performances of condenser tubes are much affected by not only the properties of sea water used as coolant but also the countermeasures applied to prevent corrosion and fouling, the evaluation should be made on several cases of compatible combinations of tube materials with the requisite/desirable countermeasures.

This paper discuss the material of condenser tubes in the light of recent knowledge of tube materials, countermeasures given by auxiliary equipments against corrosion and fouling, and varieties of cooling sea waters.

# 2. Materials for Condenser Tubes

## 2.1 Tubes Being Used Commercially 2.1.1 Copper alloy

Until the end of 1960s, the market of condenser tubes for sea water application had exclusively been occupied by copper alloy—aluminium brass, 90-10 cupronickel, 70-30 cupronickel and both Cu-Sn-Al alloy (AP bronze) and Cu-Al alloy for very limited use. Basic problems of copper alloy condenser tubes used for sea water application have been the corrosion problems by sea water under some specific conditions 1,2,3). Recently, in addition to them, dissolution of copper from outside of tubes into condensate is claimed to be another new problem for some power plants.

#### 2.1.2 Titanium

Since the beginning of 1970, seam welded tubes of titanium have successfully penetrated into the market and, recently, they are expanding the market share in the world. Some problems associated with titanium tubes at the early stage of application, such as hydrogen pick up in titanium by excessive cathodic protection and/or galvanic corrosion of copper alloy tube plates, have already been solved<sup>40</sup>.

#### 2.1.3 Stainless steel

Austenitic stainless steel tubes containing high chromium plus molybdenum, known as AL-6X, are reported to be reliable as condenser tubes for sea water application and they have been used satisfactorily for several years in many condensers of U.S.A.<sup>5</sup>).

# 2.2 Tubes Being Developing

# 2.2.1. APF

To cope with the corrosion problems of copper alloy condenser tubes by sea water, an investigation has been made to develop the artificial protective film (APF) onto the inside surface of copper alloy tubes. As a result, technique of artificial protective film (APF) by coating with special resin has been established<sup>6)</sup>. Several hundreds kilometers of APF tubes have been in trial operation in Japanese power plant condensers since mid of 1970s and the results obtained were promissing. Thus, commercial application of APF condenser tubes has started in some condensers. Some properties of APF tubes are shown in **Table 1**. An example of field test results in commer-

<sup>\*</sup>This paper was presented as a key note paper to the International Colloquim "Choice of Material for Condenser Tubes and Plates and Tightness Testing", sponsored by Société Francaise á Energie Nucléaire, September 22-24, 1982, Avignon, France.

<sup>\*\*</sup>Technical Research Laboratories, Dr. Eng.

October 1983

Table 1 Typical characteristics of APF treatment.

Tube size	Outside diameter: 15~33mm Length: less than 25m
Thickness of APF	20 µm
Heat transfer resistance <sup>1)</sup>	Less than 3×10 <sup>-5</sup> m²hr°C/kcal
Polarization resistance <sup>2)</sup>	More than $15 \times 10^4  arsigma  \mathrm{cm^2}$

 Normal operating condition, steam : -722mmHg(32.6°C), cooling water : 2.0 m/sec.

 Cathodic polarization resistance (R) in flowing sea water of 2.0 m/sec.

$$R = -\frac{\Delta E}{I}$$
,  $\Delta E = 0.2 V$ 

115



Fig. 1 Field test of APF on aluminium brass tubes in polluted sea water in Sakai-ko power station during May, 1978~January, 1982.

cial power condensers is shown in Fig. 1 and Fig. 2. One of the merits of APF treatment to be noticed is the application of APF treatment for used tubes as well as for new tubes. In case, complete cleaning before APF treatment is essential.

# 2.2.2 Bi-metal tubes-copper alloys (or alternative) outside and titanium inside

Very recently, developmental work to manufacture bi-metal condenser tubes-copper alloy outside and very thin walled titanium inside-has been made as shown in Fig. 3. Bi-metal tubes have excellent resistance to wide varieties of cooling water and have suitable properties in heat transfer and rigidity. It is the case often experienced where replacement of copper alloy condenser tubes with welded titanium tubes is desirable in order to prevent corrosion damage



(b) Without APF  $(\times 100 \times 7/8)$ 

Fig. 2 Field test of APF on aluminium brass tubes in polluted sea water in Sakai-ko power station during May, 1978~January, 1982.



Titanium

(×20×7/8)

Fig. 3 Cross section of bi-metal tube-aluminium brass outside, titanium inside.

 
 Table 2
 Typical characteristics of bi-metal tubes thin walled titanium inside.

Tube size	OD: 15~33 mm, Length: less than 25 m
Thickness of titanium	0.2 mm (inside)
Heat transfer resistance	1.35×10 <sup>-5</sup> m <sup>2</sup> hr <sup>°</sup> C/kcal (Titanium) 2×10 <sup>-5</sup> m <sup>2</sup> hr <sup>°</sup> C/kcal (Contact)

but, due to insufficient rigidity of welded titanium tubes, risk of tube failures by vibration discourages the tube replacement unless increasing number of support plates is feasible. Under such condition, bimetal tubes could preferably be used as the substitutes for conventional copper alloy tubes. Some properties of bi-metal tubes are shown in Table 2.

# 2.2.3 Stainless steel

A lot of investigations are being carried out in the world to develope stainless steel condenser tubes resistant to sea water<sup>5,7,8)</sup>. In addition to AL-6X, austenitic, ferritic and duplex alloys as shown bellow are also proposed and being tested.

Austenitic stainless steel

------ 254SMo (20Cr-18Ni-6Mo-0.7Cu-0.2N)

- Ferritic stainless steels
- ------ 29-4C (29Cr-4Mo)
- ----- Sea Cure (27.5Cr-1.25Ni-3.5Mo-Ti)
- Monit (25Cr-4Ni-4Mo-Ti)

Duplex (austenitic+ferritic) stainless steel — DP3 (25Cr-6.5Ni-3Mo-0.5Cu-0.3W-0.2N)

Crevice corrosion is regarded as the most important problems to be solved and high chromium plus molybdenum composition is considered to be essential. Enough experiences of field test in power plants are being required for commercial application.

#### 2.3 Tubes To Be Selected

Ten kinds of tubes are qualified as the candidates for condenser tubes cooled by sea water.

- (1) Aluminium brass
- (2) Aluminium brass with APF
- (3) 90–10 cupronickel
- (4) 70–30 cupronickel
- (5) High iron-manganese bearing 70-30 cupronickel
- (6) Modified cupronickel (C 72200)<sup>9)</sup>
- (7) AP bronze (Cu-8%Sn-1%Al-0.1%Si)<sup>10</sup>)
- (8) Titanium
- (9) Bi-metal with thin walled titanium inside
- (10) Modified stainless steel (AL-6X)

As an option, modified ferritic stainless steel could be added to the above materials.

# 3. Selection of Tube Materials

As mentioned previously in this paper, selection of tube material should preferably be made depending on the cost and the performances of each candidate tube. Evaluation of the cost and the performances should be made on several cases of compatible combination sof tube materials with the requisite countermeasures.

Author hesitates to comment on price of each tube because of complicated mechanisms operating to decide the price. However, the price of each tube could possibly be classified roughly into four groups as following;

Price	(	)*	Materials
Low	(1.0)		Aluminium brass,
Medium low	(1.3~	~1.5)	APF on aluminium brass,
			90–10 cupronickel,
Medium high	1(1.5 <i>-</i>	~1.8)	AP bronze,
			Modified cupronickel (C72200)
			Modified ferritic stainless
			steel,
High	$(2\sim 3)$	3)	70–30 cupronickel,
			Titanium,
			Bi-metal (aluminium brass
			Modified sustanitic stainless
			steel (AI -6X)
			steer (AL OA),

\*( ): Relative price against aluminium brass tube as 1.0 in area base.

It is noted the low priced and medium low priced tubes are those of copper alloys. Furthermore, it should not be over-looked that copper alloy tubes have some advantages over titanium and stainless steel in the anti-fouling properties, in the thermal conductivity, in the ease of jointing to tube sheet and in the economy in fabrication of condensers. So, it is important to evaluate the effective use of corrosion preventive measures for copper alloy tubes. Based on a long experiences of using copper alloy tubes, countermeasures required to prevent corrosion damages are well known as published elsewhere in detail<sup>11)</sup>.

Main countermeasures and their beneficial effects are summerized briefly as following;

— Cathodic protection installed in water box : useful to prevent inlet attack<sup>13</sup>.

— Mussel filter (debris filter): useful to prevent local erosion corrosion due to blockage of foreign bodies<sup>3)</sup>.

----- APF treatment (for new tubes or for used tubes): useful to prevent erosion corrosion, corrosion by polluted sea water and also sand erosion<sup>6)</sup>.

— Non excessive use of chlorination: useful to prevent malignant erosion corrosion<sup>14,18)</sup>.

----- Non excessive use of sponge ball cleaning : useful to prevent erosion corrosion<sup>16)</sup>.

— Monitoring of protective film by measuring polarization: useful to keep good protective film<sup>11,17)</sup>.

----- Nickel plating on outside: useful to prevent dissolution of copperin to condensate containing  $\operatorname{ammonia}^{18}$ .

Detailed survey has been made on the compatible combination of conventional copper alloy and corrosion preventive countermeasures in varieties of sea water (fifteen cases)<sup>19)</sup>. Results showed that except two severe cases, aluminium brass and 90-10 cupronickel are available under application of suitable countermeasures. As regards two severe cases, one is the case of sea water containing aggressive sand particles<sup>20)</sup> and the other is the case of sea water polluted continuously with hydrogen sulfide. Experiments have shown that copper alloy tubes with APF film are durable against sand erosion and polluted sea water<sup>6)</sup>.

It is considered that under the suitable countermeasures the copper alloys as the less expensive materials are available in the wide range of sea waters including clean, polluted, chlorinated, non-chlorinated, sand free and/or sand containing-continuously or intermittently. In this context, however, "available" does not mean the equal level of "performance" in each combination. Reliability is important but, as a matter of fact, the reliability of condenser tubes in a large power plant is the matter of too sophisticated to be generally discussed. Detailed investigation is needed in each case.

Acknowledgements—Author thanks to Dr. Phillipe Berge, Direction des Etudes et Recherches, Electricite de France, for his invitation to present this paper and also to Dr. Nagata, Mr. Yamauchi and Mr. Ogiso in Technical Research Laboratories of Sumitomo Light Metal Ind., for their helpful suggestions.

#### References

- 1) P.T. Gilbert : Chemistry and Industry, July (1959), 11.
- S. Sato: Reviews on Coating and Corrosion, 139, Freund Publishing House, Tel-Aviv, (1972),
- S. Sato: Corrosion and Fouling of Condenser Tubes, Paper presented to ADERP-EDF Meeting, March (1980), Seillac.
- T. Nosetani, Y. Yamauchi, M. Shimono, Z. Tanabe, S. Sato, H. Hirose and K. Onda: Sumitomo Light Metal Technical Reports. 15 (1974), 163.
- 5) J.R. Maurer: Development and Application of New High Technology Stainless Alloys for Marine Exposures, Paper presented to Seminar by Associazione Italiana di Metallurgia, Feb. (1980), Piacenza, Italy.
- 6) Technical Research Laboratories of Sumitomo Light Metal Ind.: Copper Alloy Condenser Tubes with Artificial Protective Film on Inner Surface -APF-, Technical Information, March (1982).

- K. Schleithoff: Kondensatorrohre aus Nichtrostenden Stählen, Paper presented to VGB-Fachtagung, Oct. (1980), Stuttgart.
- Japan Society of Corrosion Engineering: On the Sea Water Resistant Stainless Steels, Papers presented to the Symposium No. 38, July (1981), Tokyo.
- 9) D.B. Anderson: NACE Corrosion/81, Paper Number 197, April (1981), Toronto.
- S. Ssto: Sumitomo Light Metal Technical Reports, 14 (1973), 7.
- 11) S.Sato, K.Nagata and S. Yamauchi: NACE Corrosion/81, Paper Number 195, April (1981), Toronto.
- R. Francis: The Use of Iron Additions to Sea Water Cooled Condensers, BNF Research Report No. A1957, July (1979).
- S. Sato and S. Yamauchi: Sumitomo Light Metals Technical Reports, 17 (1976), 125.
- 14) S. Sato and M. Okawa : Sumitomo Light Metal Technical Reports, 17 (1976), 17.
- R. Francis: NACE Corrosion/82, Paper Number 57, March (1982), Houston.
- S. Sato, K. Nagata and A. Ogiso: Sumitomo Light Metal Technical Reports, 11 (1970), 187.
- 17) J.G. Parker and J.A. Roscow : Br. Corros. J., 16(1981), 107.
- R. Tanaka: Sumitomo Light Metal Technical Reports, 5 (1964), 266.
- S. Sato and K. Nagata: Sumitomo Light Metal Technical Reports, 19 (1978), 83.
- 20) T. Nosetani, S. Sato, K. Onda and Y. Yamaguchi: Sumitomo Light Metal Technical Reports, 16 (1975), 23.

Evaluation of Various Preventive Measures against Corrosion of Copper Alloy Condenser Tubes by Sea Water<sup>\*</sup>

by Shiro Sato,\*\* Koji Nagata,\*\* and Shigenori Yamauchi\*\*\*

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# Evaluation of Various Preventive Measures against Corrosion of Copper Alloy Condenser Tubes by Sea Water<sup>\*</sup>

# by Shiro Sato,\*\* Koji Nagata,\*\* and Shigenori Yamauchi\*\*\*

Variours corrosion preventive measures for copper alloy condenser tubes were evaluated with reference to the experiences in the power plants and experimental investigations in Japan. Measures discussed were (1) artificial protective film (APF) of thin layer of resin, (2) AP bronze tube with improved resistance against polluted sea water, (3) cupronickel tubes modified with addition of chromium (C 72200) or with increased addition of solutionized iron, (4)  $Fe^{z^*}$  injection into sea water to form the protective film, (5) cathodic protection to prevent the corrosion at tube ends, (6) on-load monitoring of protective film by means of measurement of polarization resistance, (7) modified screen system to avoid the lodgement of foreign bodies in tubes, (8) optimum sponge ball cleaning to avoid both of fouling and corrosion of condenser tubes. Particular emphasis was laid on their useful range and limits of application. It was concluded that available range of countermeasures should be applied with the thorough understanding of stability of protective film under the conditions expected.

# 1. Introduction

In Japan, now, total output of electric power generation is about 120 thousand MW, 80% of which is generated by thermal and nuclear power plants. As concerns the nuclear power generation, the number of total units is 22 and total output reaches about 15 thousand MW. Almost all the thermal and nuclear power units have been using once through sea or brackish water as the coolant of their main steam condensers.

Condenser tube materials have been mostly aluminum brass in Japan. 10% cupronickel have not been used because it does not show remarkable superiority in corrosion resistance to aluminum brass. 30% cupronickel has been used as one of the standard materials for air removal section and their service results have been satisfactory in clean sea water but have been quite unsatisfactory in polluted sea water containing small amount of sulfide. Unstable corrosion resistance in polluted sea water and expensive price prevent the wider application of this alloy. AP bronze (Cu-8%Sn-1%Al-0.1%Si) has been in service in the power plant condensers using polluted sea water as the coolant.

In the market of condenser tubes for sea water application, conventional copper alloy condenser tubes have been being challenged by seam welded tubes of titanium and special stainless steels. In Japan, since 1969 welded titanium tubes have been selected as one of the standard condenser tubes for air removal

(Paper 195), April, 1981, Toront, Ontario. \*\*Technical Research Laboratories, Dr. of Eng.

\*\*\*Technical Research Laboratories.

section of thermal power plants by their immunity to ammonia attack which often occurred severely on copper alloy condenser tubes except 30% cupronickel. More recently, entire application of titanium tubes for condensers has started in order to meet the requirement for increased reliability. In Japan, the condenser of two large thermal power plants ( $700MW \times 2$ ) have been installed entirely with titanium tubes and already been put into commercial operation since 1981 and the condensers of two large nuclear power plants ( $1100MW \times 2$ , BWR) have been constructed with titanium tubes. Stainless steel tubes, however, have rarely been used as condenser tubes in Japan.

It is estimated that the percentage of materials of condenser tubes being used now in Japan would be as follows in area basis;

aluminum bras	s:	90 %							
titanium	:	4%							
AP bronze	:	3%							
30% cupronicke	: 1	2% (only for air removal section)							
nickel plated a	lun	ninum brass: 1% (only for air							
removal section)									

Though titanium tubes are expanding the market share recently, it is realized that the corrosion prevention of copper alloy condenser tubes is of prime importance for today's surface condensers of power industries. In addition, it should not be overlooked that copper alloy condenser tubes have some advantages over titanium tubes in the anti-fouling properties, in the thermal conductivity, in the ease of jointing to tube sheet and in the economy.

Corrosion problems of copper alloy condenser tubes

<sup>\*</sup>This paper has been presented during "Corrosion/81"

<sup>\*\*\*</sup>Technical Research Laboratories, Di. of Eng

used in sea water are classified as shown in **Table 1**. Mechanism of each corrosion phenomenon has been elucidated considerably. The mechanism shown in **Table 1** suggests that the formation of stable protective film is the most significant factor for corrosion resistance of copper alloy condenser tubes. Detailed discussion on the corrorion phenomena was made elsewhere by one of the authors<sup>1)</sup>.

The survey results of condenser tube failures in the power plants of three major power companies in Japan are shown in **Table 2**. Failure rate of aluminum brass tubes in clean sea water under  $Fe^{2*}$  injection and that of AP bronze in polluted sea water are less than 0.5 tube leakage per 10,000 tubes for one year, which is regarded to be acceptable. Failure caused by inlet attack has not occurred since1956. This is considerde to be much attributed to the application of cathodic protection and protective film formation by  $Fe^{2*}$ injection. Failure analysis in **Table 2** suggests that local erosion-corrosion by lodgement of foreign bodies

Table 1 Corrosion phenomena and their mechanism on copper alloy condenser tubes used in sea water.

Corro	osion phenomena	Important mechanism of corrosion						
	Jnlet attack	Film breakdown due to surface shear stress increased by developed turbulent flow at the inlet						
An	Local erosion-corrosion by lodgement of foreign bodies	Film breakdown due to surface shear stress increased by abnormally high flow velocity and by strong turbulent around the lodgement						
Erosion-Corrosion Local erosion-corrosion by vibrating fibrous materials		Film breakdown due to repeated beats by vibrating materials						
	Sand erosion	Film breakdown by sand particles entrained in sea water						
	Malignant erosion-corrosion by Mn rich film formation	Formation of Mn rich film due to oxidation of $\mathrm{Mn}^{2^+}$ by chlorination, and local film removal						
Corrorsion by polluted sea water	Sulfide corrosion	Predominant formation of active sulfide film						

Table 2Statistics on the number of condenser tube failures in three majorJapanese power companies in 1956-1981, 111 units.

Cooling water		Clean se	ea water	Delluted and water				
	l	Looling water	Non Fe <sup>2+</sup> injection	Fe <sup>2+</sup> injection		ea water		
		Tube alloy	Aluminu	m brass	Aluminum brass	AP Bronze		
T d y	otal tube n uration in y ears	umber (N)×Operational years (Y), N×Y in tube-	$ \begin{array}{c c} \text{ ver } (N) \times \text{Operational} \\ \text{s } (Y), \ N \times Y \ \text{in tube-} \end{array} \begin{array}{c c} 7,294,582 \\ (\sim 26 \ \text{years}) \end{array} \begin{array}{c c} 10,99 \\ (\sim 17 \ \text{or}) \end{array} $			2,796,167 (~17 year)		
		by turbulent flow at the inlet (Inlet attack)	· 0	1	0	37* <sup>2</sup>		
		by foreign body lodgement	524	351	2	0		
	Erosion-	by vibrating foreign body	0	0	0	0		
e	corrorsion	by sand (sand erosion)	0	0	0	0		
ube		by excessive sponge ball passing	0	0	5*1	25		
aked t		by Mn rich film formation (Malignant impingement attack)	2435	17	5	0		
of le	Pitting 1	oy sulfide	0	0	838	0		
ber	Stress c	orrosion cracking	38	1	225	0		
Mum	Fatigue	cracking by vibration	0	1	0	0		
	Ammoni	a attack	29	12	50	1		
	Mishand	ling	2	3	0	10		
	Unconfir	med	96	111	0	12		
	Total		3124	497	1125	85		
Failure rate (Number of leaked tubes per 10 <sup>4</sup> tubes per year)		4.28	0.45	5.46	0.30			

\*1 By carborundum ball. \*2 Leakage occurred at the inlet due to excessive sponge ball passing.

is one of the most significant causes of leakage troubles of aluminum brass tubes even at present. Leakage trouble due to local erosion-corrosion by vibrating fibrous materials has not been experienced. This seems to be because the fibrous materials vibrating in the tube could not stay for enough period requirde to complete perforation of the tube wall. Failures caused by sand erosion have been experienced in a few power plant condensers other than those included in Table 2. Malignant erosion-corrosion had been one of the major causes of corrosion troubles of alnminum brass tubes more than 10 years ago, but has been prevented by the application of Fe<sup>2+</sup> injection. This type of attack, however, is occasionally experienced under some particular unfavorable conditions even at present. Corrosion by polluted sea water containing sulfide had been also one of the severest corrosion problems of aluminum brass and/or other conventional copper alloy tubes more than 15 years ago, but has been solved by the adoption of AP bronze tubes.

Fig. 1 shows the variation of failure rate of condenser tubes of fossile plant during 1956 to 1981, based upon the same statistical survey date as shown in Table 2. Since 1970, failure rate has been less than 1. The major cause of leakage is local erosion-corrosion by lodgement of foreign bodies and much different from the causes before 1970, which were both malignant erosion corrosion and pitting corrosion by polluted sea water.

Much efforts have continuously been made to establish the corrosion preventive measures for copper alloy condenser tubes in sea water based on material, chemical, electrochemical and mechanical process. The countermeasures are shown in Table 3. Three different types of tubes with improved properties have been developed by material process. They are APF tubes which have artificial protective film inside, AP bronze tubes which have increased resistance against polluted sea water and modified cupronickel tubes which have much improvement in erosion-corrosion resistance. As chemical process, Fe<sup>2+</sup> injection into sea water has become common practice in the world to enhance the formation of protective film. As electrochemical process, cathodic protection of both tube ends has been used in many Japanese power plants. As mechanical process, modified screen system, for example mussel filter by L. Taprogge, is considered to be useful to reduce erosion-corrosion due to lodgement of foreign bodies. Plastic insert of thin thickness is useful to prevent inlet attack. Glue such as acryle, silicone and synthetic rubber are useful to fasten insert.

In this paper the countermeasures listed in **Table** 3 will be discussed based on the investigational results and the experiences in Japan. Particular emphasis will



Fig. 1 The variation of failure rate of copper alloy condenser tubes using sea water as coolant in Japan.

	Corrosion preventive measures											
Corrosion problem	APF treatment AP bronze		Modified cupronickel	Fe <sup>2+</sup> injection	Cathodic protection	Mussel filter	Plastic insert					
Inlet attack	Δ		Δ	0	0		0					
Local erosion-corrosion by lodgement of foreign bodies	Δ		Δ			0						
Local erosion-corrosion by vibrating fibrous materials	Δ		Δ									
Sand erosion	Δ		0	$\bigtriangleup$								
Malignant erosion-corrosion	0			0								
Erosion-corrosion by air under high syphonic conditions	0			Δ								
Sulfide corrosion	0	. 0		Δ								

 Table 3
 Effectiveness of various preventive measures to corrosion problems of copper alloy condenser tubes, using sea water and/or brackish water as coolant.

 $\bigcirc$ : effective,  $\triangle$ : considerably effective, or effective in particular conditions.

be laid on their useful range and limits of application. In addition, as the effective device to control protective film, on-load monitoring of film by measurement of polarization resistance using impressed cathodic current protection system will be introduced. Optimum condition of sponge ball cleaning will be also discussed in connection with the state of the film on the tubes by which corrosion and heat transfer are much affected.

# 2. Evaluation of corrosion preventive measures

#### 2.1 APF treatment

It is widely realized that corrosion resistance of copper alloy condenser tubes is dependent upon formation of protective film. The formation of protective film, ferric hydroxide, has been generally made by means of  $Fe^{2*}$  injection into sea water.

A coating technique, which is to form the artificial protective film (APF)<sup>2</sup> instead of ferric hydroxide film, has been developed recently as a result of our investigation. About 90,000 tubes with APF treatment has been in trial operation in commercial power plant condensers since the middle of the 1970's, and the results are very promising. Typical properties of APF tubes are shown in **Table 4**. APF treatment has been applied mostly to aluminum brass, and is applicable also to cupronickel.

Figs. 2 and 3 show the field test results in a commer-

Table 4 Typical properties of APF tubes<sup>2)</sup>.

Tube size Thickness of APF	OD; 15~33mm, Length: less than 25 m 20 µm
Heat transfer resistance*	$3 \times 10^{-5}  m^2 hr  ^\circ C/kcal$
Polarization resistance*	$15 \times 10^{\circ} \Omega cm^2$

\* Under normal operating conditions.

cial power condenser using polluted sea water for about four years. These results show that APF treatment is effective to prevent sulfide corrosion and malignant erosion-corrosion.





Fig. 4<sup>2,3</sup> shows the results of comparative test on inlet attack of aluminum brass tubes with and without APF. It is noted that APF tubes are more resistant to the inlet attack than aluminum brass tubes without APF. Furthermore, inlet attack of APF tubes can be prevented certainly with the help of cathodic protection of small current capacity, because APF has high polarization resistance.

Local erosion-corrosion by lodgement of foreign bodies and by vibrating fibrous materials can be suppressed by APF treatment as shown in Fig.  $5^{2,3}$ . Resistance to this type of attack could be raised still more by means of the selection of suitable coating resin.



Operating time

Fig. 3 Results of metallurgical tests of aluminum brass tubes with and without APF film sampled from an actual condenser.



Fig. 4 Comparison of depth of inlet attack of aluminum brass tube with and without APF in clean sea water (Tanagawa Model Condenser<sup>2,3)</sup>.)



Fig. 5 Comparison of corrosion depth of local erosioncorrosion by foreign bodies of aluminum brass tube with and without APF in clean sea water (Tanagawa Model Condenser<sup>2,3)</sup>.)

APF treatment may be effective to prevent sand erosion. It was proved that APF is resistant to sand erosion under the conditions of 350 ppm in sand content and 250  $\mu$ m in sand diameter, under which condition aluminum brass without APF suffers severe sand erosion<sup>2)</sup>.

# 2.2 AP bronze

AP bronze resistant to sulfide corrosion has been developed successfully and has been put into practical service since 1963<sup>4)</sup>. AP bronze tubes used in power plant condensers amount to 345 thousand pieces until now and the results are almost satisfactory. Failure rate of tubes in the condensers using polluted sea water has been decreased drastically by means of adoption of AP bronze tubes as shown in **Table 2**. **Fig. 6** shows some typical corrosion data of AP bronze tubes applied in power plant condensers.

AP bronze tube has not been in sevice in the condenser using clean sea water, because its price considerably higher than that of aluminum brass tube.



Fig. 6 Corrosion data of AP bronze tubes applied in the power plants using polluted sea water containing hydrogen sulfide.

## 2.3 Modified cupronickel

It is known that CN108 (Cu-30% Ni-2% Fe-2% Mn) has the enhanced resistance to sand erosion. However, this alloy has not been applied in Japan. Modified cupronickel C72200 (Cu-16.5% Ni-0.8% Fe-0.5% Cr) developed recently in USA was reported to have the increased resistance to erosion-corrosion. Our experimental results<sup>5</sup> revealed that the cupronickel alloys modified with the addition of chromium or with increased addition of iron have much better resistance to sand erosion than the conventional cupronickel as shown in Fig. 7.

Cupronickel alloys including the conventional alloys are less sensitive to inlet attack and two types of local erosion-corrosion<sup>3,6</sup>). Efird's data<sup>7</sup>) on critical shear stress of film, and our previous discussion<sup>5</sup>) suggest that C72200 is resistant to inlet attack and erosion-cororsion by lodgement of foreign bodies. However, it has not been proved by experimental results or practical service results.

The conventional cupronickel alloys are likely to suffer sulfide corrosion in comparison with aluminum brass as shown in Fig. 8. This type of shortcoming of cupronickel seems not to be overcome by the modified cupronickels. In particular, attention should be paid to the severe local erosion-corrosion accompanied by sulfide corrosion ocurring around the lodgement of foreign bodies in slightly polluted sea water.



Fig. 7 Effect of iron content of Cu-15% Ni-Fe alloys on the resistance of sand erosion in sea water.



Fig. 8 Comparison of corrosion rate of aluminum brass tubes with that of 30% cupronickel tubes in flowing polluted sea water containing hydrogen sulfide.

# 2.4 Fe<sup>2+</sup> injection

 $Fe^{2*}$  injection has been carried out in order to form protective film for many years. Suitable and practicable conditions of injection are continuous injection of 0.01-0.03 ppm as  $Fe^{2*}$  or intermittent one of 0.5-1.0 ppm as  $Fe^{2*}$  for 1 hour per 1-3 day<sup>8)</sup>.

In Japan,  $Fe^{2*}$  injection has been put into practice since the middle of the 1960's and has been useful for the prevention of malignant erosion-corrosion<sup>9</sup> as shown in **Table 2**. It was suggested that ferric hydroxide film can be formed selectively against the formation of Mn rich film.

 $Fe^{2*}$  injection shows the beneficial effect on the prevention of inlet attack as summarized in Table 5<sup>5,10)</sup>.

 
 Table 5
 Effect of Fe<sup>2+</sup> injection on the critical shear stress of the film formed on Al-brass tube<sup>5),10)</sup>.

Water	Surface sh	lear stress	Fe <sup>2+</sup> injection (ppm)						
(m/sec)	(dyne/cm <sup>2</sup> ) Position $\tau_0$		Non	0.01	0.03	0.05			
1.0	Inlet	54.6	0	0	0	0			
1.0	Non inlet	32.1	0	0	0	0			
	Inlet	184	$\times / \bigtriangleup$	0	0	0			
2.0	Non inlet	108	0	0	0	0			
3.0	Inlet	374	×	0	0	0			
5.0	Non inlet	220	0/Δ	0	0	0			
2 0	Inlet	564	×	0	0	0			
5.0	Non inlet	332	0/Δ	0	0	0			

○ None of erosion corrosion

 $\triangle$  Moderate erosion corrosion

 $\times$  Severe erosion corrosion

It is noted that the value of critical shear stress of film of aluminum brass tube is raised from about 180 dyne/cm<sup>2</sup> to more than 560 dyne/cm<sup>2</sup> by Fe<sup>2+</sup> injection. Moreover, Fe<sup>2+</sup> injection is helpful to cathodic protection which is to prevent inlet attack, because ferric hydroxide film formed by it has the high polarization resistance<sup>11)</sup>.

Sulfide corrosion can be prevented by means of Fe<sup>2+</sup> injection in case that sea water contains sulfide only intermittently. In such a case. initial formation of protective film before sea water pollution is of great importance<sup>12)</sup>. In some practical condensers where sea water is polluted by hydrogen sulfide only during summer time, aluminum brass tubes have been successfully used with the aid of ferric hydroxide film formed initially.

Experimental investigation<sup>13)</sup> revealed that  $Fe^{2+}$ injection is useful to prevent sand erosion caused by 40 ppm of 50  $\mu$ m sand but is quite useless to prevent it caused by 250  $\mu$ m sands.

Survey results on the failure of condenser tubes demonstrate that  $Fe^{2+}$  injection has no preventive effect on local erosion-corrorion by lodgement of foreign bodies as seen in **Table 2**. Besides, it is known

that protective film of ferric hydroxide is hardly formed in some adverse conditions as follows. In sulfide containing sea water, an effort to form ferric hydroxide film by means of  $Fe^{2^*}$  injection would be almost fruitless. In case that an injection point is far away from the condenser or that water velocity is excessively low, protective film formation could be hardly expected.

# 2.5 Cathodic protection

Inlet attack can be completely prevented by cathodic protection. However, it must be noted that effectiveness of cathodic protection depends on the value of polarization resistance, which is defined by the following equation<sup>11)</sup>.

$$E_{o} = I_{o} \sqrt{\frac{\rho R}{2 \pi^{2} r^{3}}} \quad \coth\left(\sqrt{\frac{2 \rho}{r R}}L\right) \qquad \cdots \cdots (1)$$

where,  $\mathbf{R}$  : polarization resistance ( $\Omega \, \mathrm{cm}^2$ )

- $I_{o}: cathodic \mbox{ protection current per} \\ \mbox{ one tube (mA)}$
- $\rho$  : resistivity of sea water ( $\Omega$ cm)
- r : inside radius of the tube (cm)
- L : length of the tube (cm)

In case that L is sufficiently large as the condenser tube in commercial power plant, the equation (1) is rewritten as follows,

Our investigation revealed that values of polarization resistance of various practical condensers during operation distribute in the range of  $10^{3}$  to  $10^{6} \Omega \text{ cm}^{2}$ depending on the extent of protective film formation, as shown in Fig. 9, Fig. 10 shows the distribution of







potential drop along the tube length caused by cathodic protection, which is calculated by the following equation<sup>11</sup>.

$$\mathbf{E} = \mathbf{L} \sqrt[\mathbf{\rho}]{\frac{\rho \mathbf{R}}{2 \pi^2 \mathbf{r}^3}} \quad \frac{\cosh\left\{\sqrt{\frac{2\rho}{\mathbf{r}\mathbf{R}}} \left(\mathbf{L} - \mathbf{Z}\right)\right\}}{\sinh\left\{\sqrt{\frac{2\rho}{\mathbf{r}\mathbf{R}}} \quad \mathbf{L}\right\}} \quad \dots \dots (3)$$

where, E: spotential drop (mV) Z: distance from tube end (cm)

On the other hand, it was proved that inlet attack is likely to occur in the range of tube length of 3 to 5 times the inside radius<sup>5)14)</sup>. Therefore, prevention of inlet attack can be made by applying suitable amount of cathodic protection current depending on the polarization resistance of the condenser tubes to be protected.

As a matter of course, the effectiveness of cathodic protection is limited to the tube end portion as shown in Fig. 10. Local erosion corrosion by vibrating fibrous materials may be prevented by the cathodic protection because it is likely to take place at the inlet portion of tube.

#### 2.6 On-load monitoring of protective film

Polarization resistance defined by the equation (2) is a useful indication on the extent of protective film formation<sup>11)</sup>. It can be obtained from a polarization curve of the tube nest, which is measured during operation by means of the cathodic protection system by externally impressed current (On-load monitoring).

Fig. 11 shows the typical results of on-load monitoring on aluminum brass tubes tested in two model condensers<sup>3,15)</sup> It is noted that protective film formation by  $Fe^{2^+}$  injection in Tanagawa Model Condenser, and breakdown of protective film by intermittently polluted sea water in Sakaiko Model Condenser, can be well monitored by means of polarization resistance.

Other monitor on film formation is the heat transfer characteristics obtained from thermal performance of



Fig. 11 On-load monitoring of the protective film on aluminum brass tube of model condenser by means of polarization resistance using cathodic protection system.

condenser. This is an indication of allowable maximum limit of the amount of film. Using these two characteristics as the monitors we can control the surface condition of condenser tubes during operation in optimum condition.

In some power plant condensers, the technique of on-load monitoring has been applied to control the conditions of  $Fe^{2^+}$  injection.

#### 2.7 Modified screen system

Local erosion-corrosion by lodgement of foreign bodies could be prevented by the installation of a modified screen device such as mussel filter has proved useful in some power plant condensers as shown in **Table 6**.

# 2.8 Plastic insert

Plastic insert has not widely been used in Japan because the cathodic protection is considered to be more effective system as the preventive measure to inlet attack. We have successfully developed the polypropylen insert of 0.5 mm in thickness, which are available for APF tube. Silicone glue is useful for the pre-treated polypropylen insert. APF tubes the with plastic insert shows good performance under condition of both backwash and sponge ball passing without cathodic protection.

# Evaluation of Various Preventive Measures Against Corrosion of Copper Alloy Condenser Tubes by Sea Water

# Table 6Number of condenser tubes leaked during operation in 25 power plants before and after<br/>installation of Mussel Filter.

Before installation

After installation

						1	of M	lusse	el Fi ←──	lter.		of	Mu	$\stackrel{\rm ssel}{\rightarrow}$	Filt	er.			
Power	Cooling sea water			Blockage of f	oreign bodies	Number of tube ieaked by local impingement attack due to lodgement of foreign bodies													
plants	Water * quality	Cl <sub>2</sub> injection	Fe <sup>2+</sup> injection	Before M.F. installation	After M.F. installation	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81
1	В	Yes	Yes	**	No	3	2	0	0	3	1	0	0	0	0	0	0	0	0
2	A	Yes	Yes	Yes	No				0	10	3	0	0	0	0	0	0	0	0
3	Α	Yes	Yes	Yes	No				0	0	5	0	1	0	0	0	0	1	0
4	Α	No	Yes		No						l				0	0	1	0	0
5	A	No	Yes		No										0	2	0	0.	0
6	Α	Yes	Yes	Yes	No						0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	A	Yes	Yes	Yes	No						0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	A	Yes	Yes	Yes	No						0	0	0	0	5	0	0	0	0
9	A	No	Yes	Yes	No						1			0	þ	0	0	0	0
10	A	No	Yes	Yes	No						1				0	0	0	0	0
, 11	Α	Yes	Yes	Yes	No			1	0	0	0	0	1	0	3	0	0	0	0
12	A	Yes	Yes	Yes	No			3	2	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
13	A	Yes	Yes	Yes	No							0	0	0	1	0	0	0	0
14	A	Yes	Yes	Yes	No		0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0
15	A	Yes	Yes	Yes	No	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	ò	0
16	Α	Yes	Yes	Yes	No	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17	А	No	Yes	Yes	No											0	0	0	0
18	А	Yes	Yes	Yes	No	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	А	Yes	Yes	Yes	No	0	0	0	0	0	3	1	0	0	0	0	0	0	0
20	В	No	No	Yes	No							0	0	0	0	0	0	0	0
21	В	No	No	Yes	No							0	0	0	0	0	0	0	0
22	A	No	No	**	No					0	0	0	0	0	2	0	0	0	0
23	Α	No	No	Yes	No									0	6	18	0	0	0
24	А	No	No	Yes	No											4	0	ļ	0
25	А	No	No	Yes	No			-			1					2	6	1	0

\* A : Clean, B : Polluted \*\* Not clean

# 2.9 Optimum sponge ball cleaning

Sponge ball cleaning used widely has been proved effective to decrease the fouling on the cooling water side of condenser tubes. It was also proved experimentally that excessive ball cleaning removes the protective film to cause erosion-corrosion of copper alloy condenser tubes<sup>16</sup>. This type of attack has been experienced in some power plant condensers. Experimental investigations<sup>3,15,17</sup> revealed that the optimum condition of sponge ball cleaning is less than 6 ball passing per 1-2 week from the view point of both fouling and corrosion of condenser tubes. By means of such a condition of sponge ball cleaning, as shown in Fig. 12<sup>17</sup>, the fouling and the heat transfer resistance is controlled in the allowable range without erosion-corrosion problems caused by ball cleaning.



Fig. 12 Effect of sponge ball cleaning on the corrosion and fouling of aluminum brass tube.

## 3. Conclusion

Most of the condensers in thermal and nuclear power plants in the world of today are using copper alloy condenser tubes. Copper alloy condenser tubes used in sea or brackish water have occasionally encountered with corrosion failures. To cope with these difficulties, developing works to establish the countermeasures have been made based on the material, chemical, electrochemical and mechanical process. They are as following;

Countermeasures by material process are

- (1) APF treatment: artificial protective film of thin layer of resin.
- (2) AP bronze: Cu-8% Sn-1% Al-0.1% Si alloy tubes with improved resistance against polluted sea water with successful service experiences for more than 15 years.
- (3) Modified cupronickel: cupronickel tubes modified with addition of chromium (C72200 by INCO) or with increased addition of iron under trial application.

Countermeasures by chemical and electrochemical process are

- Fe<sup>2+</sup> injection into sea water: enhanced formation of protective film rich in ferric hydroxide with the satisfactory record of application in preventing erosion-corrosion since more than 15 years ago,
- (2) Cathodic protection: prevention of corrosion of both ends of tubes by cathodic current supplied by impressed external current or sacrificial anodes in the water boxes.

(3) Monitoring of the state of the film by measurement of polarization resistance: control of film by cathodic polarization measurement based on the performance data of cathodic protection system and by heat transfer on load.

Countermeasure by mechanical process is to use modified screen, for example mussel filter, to avoid lodging of foreign bodies in the tubes to prevent local erosion corrosion.

Corrosion resistance of copper alloy condenser tubes is strongly dependent upon the properties of film on the tube surface. Consequently, available range of countermeasures should be applied with the thorough understanding of stability of film under the conditions expected.

#### References

- 1) S. Sato: Corrosion and fouling of condenser tubes, paper presented to the conference, "Water chemistry and corrosion in the steam-water loops of nuclear power station", sponsored by aderp and ELECTRICITE DE FRANCE, Seillac, France, March, (1980).
- Technical Research Laboratories, Sumitomo Light Metal Ind., Ltd.: Technical Information, "Copper Alloy Condenser Tubes with Artificial Protective Film on Inner Surface......APF CONDENSER TUBES" Sept. (1979).
- A. Kawabe, Y. Ikushima, S. Iijima, S. Sato, K. Nagata and S. Yamauchi: Sumitomo Light Metsl Technical Reports, 18 (1977), 93.
- S. Sato: Proc. 4th International Congress on Metallic Corrosion, (1972), 795.
- 5) S. Sato and K. Nagata: Sumitomo Light Metal Technical Reports, 19 (1978), 83.
- S. Sato and K. Nagata: Proc. 5th International Symposium of Fresh Water from the Sea, Alghero, May, 2 (1976), 123.
- 7) K.D. Efird: Corrosion, 33 (1977), 3.
- T. Nosetani, S. Sato, K. Onda, Y. Yamaguchi and S. Ando: Sumitomo Light Metal Technical Reports, 15 (1974), 11.
- S. Sato and M. Okawa : Sumitomo Light Metal Technical Reports, 17 (1976), 17.
- S. Sato and T. Nosetani : Sumitomo Light Metal Technical Reports, 11 (1970), 271.
- S. Sato and S. Yamauchi: Sumitomo Light Metal Technical Reports, 17 (1976), 125.
- S. Sato, A. Ogiso, S. Ando, Y. Yamaguchi and K. Onda : Sumitomo Light Metal Technical Reports, 14 (1973), 76.
- S. Sato, T. Nosetani, Y. Yamaguchi and K. Onda: Sumitomo Light Metal Technical Reports, 16 (1975), 23.
- 14) D.A. Bowlus and J.A. Brighton: Trans. ASME, J. Basic Eng., Sep. (1968), 431.
- 15) S. Sato, K. Nagata and S. Yamauchi: Unpublished.
- S. Sato, K. Nagata and A. Ogiso: Sumitomo Light Metal Technical Reports, 11 (1970), 187.
- K. Kawaguchi, K. Onda, S. Sato, K. Nagata and M. Simono: The Thermal and Nuclear Power, 30 (1976), 713.

# 自動車ホイール用アルミニウム合金展伸材

馬 場 義 雄<sup>\*</sup> 西 村 嘉 彦<sup>\*\*</sup> 伊 藤 正 夫<sup>\*\*</sup>

住友軽金属工業株式会社技術研究所

技術資料

自動車ホイール用アルミニウム合金展伸材

馬 場 義 雄<sup>\*</sup> 西 村 嘉 彦<sup>\*\*</sup> 伊 藤 正 夫<sup>\*\*</sup>

# Wrought Aluminum Alloys for Automotive Wheels

by Yoshio Baba, Yoshihiko Nishimura and Masao Ito

# 1. はじめに

自動車の軽量化は運転性能の向上とともに燃費の低減を もたらすため、省資源、省エネルギーが要請される今日に おいて非常に重要な課題となっており、特にバネ下荷量と なるホイールは自動車部品の中で軽量化の効果が最も期待 できるものの一つである。アルミニウム合金製ホイールは 軽量で、放熱性や耐食性に優れているためホイールの機能 特性の向上に大きな効果があり、鋼製ホイールの代替とし て注目されている。

いっぽう, アルミニウム合金製ホイールは, 機能特性の 向上以外にそのファッショナブルなデザインが大きな特徴 として挙げられる。特に, 十数年前から商品化されている アルミニウム合金鋳物製の一体式ホイール(以後, 1ピー スホイールと称す)は, まさにそのファッション性が好評 を得て急成長をとげたものであり, 昭和57年にはその生産 量がおよそ400万個に達した。1ピースホイールには重量 的に従来の鋼製ホイールと大差がないものが多いが, それ と同等のファッション性を有し, かつ重量軽減を図る目的 で開発されたものが2ピース, 3ピースのいわゆる組立式 ホイールである。ここ数年, その生産量は急速に伸びてお り年間 200万個近くに達したものと推定される。

本報では、アルミニウム合金製ホイールの種類,製造方 法の概略,強度基準,および使用される材料(主としてリ ム用板材)の特性について述べる。なお、アルミニウム合 金製ホイールは二輪車,乗用車およびトラック・バス用に それぞれ製作されているが、本報では乗用車を対象とした ホイールについてのみ記した。

# アルミニウム合金製ホイールの種類, 構造 および 特徴

# 2.1 ホイールの区分

現在,乗用車のアルミニウム合金製ホイールは各種の方 法で製作され,その構成により**表1**のように区分できる。

表1 アルミニウム合金製ホイールの種類と構成

£1.	No.	組		合 1	ŧ
俚	积	IJ	4	ディ	スク
一体式	1ピースホイール	鋳 鍛	造造	— 体 — 体	品品
		板成	形	鋳	物
組立式	2ピースホイール	"		鍛	造
	, when the second start free i	"		板)	戓 形
			desta.	鋳	物
	3ピースホイール		124	鍛	造
			13	板	成 形
	15.0				

1ピースホイールは鋳物製と鍛造製があるが、その大半は 前者である。組立式ホイールはリムとディスクを接合する 2ピースホイールと、アウタリム、インナリムおよびディ スクの3者を組合せて接合する3ピースホイールとに区分 される。

# 2.2 1ピースホイール

1ピースホイールはデザインの自由度が大きいのでファ ッション性が優れているとともに、製品の大半が旋削加工 されるため寸法精度と重量バランスが良好である。使用さ れる合金は JIS H 5202 AC4C が主体である。製造方法は 低圧鋳造法が主に採用されているが気孔等の鋳造欠陥を完 全に無くすることは難かしく、重要保安部品であるホイー ルの強度を保証するためには、リムに展伸材を使用する組 立式ホイールと比べてかなりの重量増が避けがたい。この 鋳造欠陥の改善と強度の向上を目的として新しい製造技術 の開発が進められており、無孔性ダイカスト法や溶湯鍛造 法(スクィーズカスト)の製品も出現している。

<sup>\*</sup>技術研究所,工学博士

<sup>\*\*</sup>技術研究所

2.3 2ピースホイール

2ピースホイールは、展伸材製リムと、鋳造、鍛造ある いは板製ディスクとをミグ溶接で接合したものである。リ ムは円筒状のフープをロール成形機によって所要の形状に 成形するが、この円筒状フープの製造方法に下記の3種類 がある。

- フラッシュバット方式: 所要寸法の板を曲げ加工 (3本ロール曲げ)したのち、フラッシュバット溶接 によりフープ状にする(鋼製ホイールと同一方式)。
- (2) 大径管方式: 押出管を所要の長さに切断する。
- (3) ドロンカップ方式: 円板を深絞り加工してカップ 状にし,その底部を切断除去する。

フラッシュバット方式は価格および生産性の点で最も優 れているために,現在,2ピースホイール用リムの殆んど はこの方式によっている。大径管方式およびドロンカップ 方式ではシームレスのフープが得られるが,寸法精度,材 料歩留りの点で問題があるため,特殊な場合を除いてあま り用いられていない。

ディスクはホイールのファッション性を高めるために殆んどが鋳物製である。軽量化に対してはディスクも展伸材とすることが望ましく,すでに鍛造製や板製ディスクを使用したホイールも製品化されているが,現状では一部特定需要家の使用にとどまっている。図1に全板製ホイール<sup>11</sup>を示す。これは前述のドロンカップ方式によりフープを製作したもので深絞りカップからフープを切り出し,残りの底部をディスクに使用した 6-JJ×14 のサイズで 4.4kg という軽量ホイールである。



図1 全板製ホイール

## 2.4 3ピースホイール

3ピースホイールは板製のリムがアウタおよびインナの 2部品より成る。アウタ、インナの両リムは円板をプレス あるいはスピニング加工,または両者の組合せによって成 形される。3ピースホイールの組立はアウタとインナの両 リムをミグ溶接した後ディスクをボルト接合する場合と、 アウタとインナのリムの間にディスクを挾んでミグ溶接す る場合とがある。溶接個所はいずれもリムウエル部あるい はビードシート部のタイヤ側である。

3ピースホイールの外観を図2に示す。ディスクの表面

に円形に配列された締結ボルトがメカニックな感じを与え てファッション性の面でも好評を博している。ただし,3 ピースホイールの両リムはともに円板より成形され不要と なるディスク相当部(底部)を除去するため材料歩留りの 点で不利であり,重量も2ピースホイールと比べ少なくと もリムとディスクの接合個所(重ね合せ部分)の分だけ重 くなる。



図2 3ピースホイール

#### 3. ホイールの強度

ホイールは数多い自動車部品の中で,重要保安部品に指 定されている品目の一つであり,少くとも自動車の耐久寿 命ないしそれ以上の使用に耐え得る強度が要求される。

現在,アルミニウム合金製ホイールの強度に関しては, 次の基準および規格によって強度を確認することが義務づ けられている。

- 運輸省通達(昭和53年)乗用車用軽合金製ディスク ホイールの技術基準
- 自動車規格 JASO C608-75 (昭和50年) 軽合金ディ スクホイール

技術基準は、ホイールの強度を確保し、安全な運行を図 るために、後述する3種類の強度試験を製造者に課したも のであり、また自動車規格は技術基準を補完するために、 (社)自動車技術会で試験方法などの詳細を定めたものであ る。

製造者の責任によって技術基準に定める試験を行い,基準に合格した製品には図3に示す JWL マークを表示でき



図3 強度確認マーク(左:JWL,右:VIA)

る。また技術基準による確認試験を第三者機関で実施する ため,軽合金ホイール試験協議会が設立されており,同会 で技術基準に合格する強度をもつことを確認した製品には 図3に示す VIA マークの表示が認められている。

ホイールの技術基準は、装着車種が特定できるケース (OEM用) とそれの特定できないケース(補修品市場用) で異なるので,詳細な試験条件は関連規格<sup>2)</sup>を参照して頂 きたいが,規定された3種類の試験について,その目的と, アルミニウム合金製ホイールの場合に留意したい二,三の 点を以下に記す。

(1) 回転曲げ疲労試験 回転曲げ疲労試験(曲げモー メント耐久試験)は実走行のコーナリングの際に,ホイー ルに加わるサイドフォースを想定した試験であり,技術基 準で定められる所定の曲げモーメントを与えながら,10万 回転の繰返し負荷に耐える強度をもつことが要求される。

本試験は主としてディスク部の耐久性を判定するもので あり、回転曲げ疲労試験によるホイールの損傷部位は、ホ イールの構成と形状、特に、ディスクの形状によって変る。 展伸材ディスクの場合には、図4に一例を示すように、ハ





図4 回転曲げ疲労試験におけるき裂発生例 (上段 表面,下段 裏面)

ブとの当り面およびトップ円への立上り部(あるいは飾り 窓のR部),1ピースホイールあるいは鋳物ディスクを用 いた2ピースホイールでは、ディスクのスポーク部あるい はディスクとリムの接合部となるミグ溶接部で損傷の生じ ることが多い。また、3ピースホイールではディスクのス ポーク部あるいは飾り窓部が割れ発生の箇所となる場合が 多い。

(2) 半径方向負荷耐久試験 半径方向負荷耐久試験は, 車両走行中にタイヤを介してホイールに負荷される垂直荷 重に対しての耐久性を評価する試験であり,技術基準で定 められる所定の荷重をタイヤを介してホイールに与えなが ら,50万回転の繰返しに耐える強度をもつことが要求され る。本試験は主としてリムの耐久性を確認するために行わ れる。ホイールの損傷は,展伸材リムの例を図5に示すよ



図5 半径方向負荷耐久試験における損傷例 (ビードシートとフランジを繋ぐR部の割れ)

うに、リムのビードシートとフランジを繋ぐR部あるいは ウェルR部にき裂発生として現れる。ボルト締結のみで組 付けられた3ピースホイールでは、ボルトの折損あるいは リムのボルト孔部からき裂の生じる場合もあり、これを避 けるために、最近ではアウタおよびインナ両リムの重ね合 せ部をミグ溶接で接合するものが大半を占めている。

リムの形状は JIS D 4218 で規定<sup>3</sup>されているため,展伸 材,特に板を素材とする場合には、半径方向負荷耐久試験 での強度を向上させる手段はかなり限定されよう。湾曲部 のRを規格の許容範囲内で,可能な限り大きくすることに よってR部の応力集中を緩和することと,リム成形加工時 の表面傷を防ぐことが強度を確保する上で欠かせない留意 点となる。

(3) 衝撃試験 衝撃試験は、走行中に路面の段差ある いは際没箇所で加わる衝撃、突起物や縁石などへの乗り上 げ時に加わる衝撃に対する強度を確認するものである。ホ ィールを 30°の角度で固定し、技術基準によって定められ た所定の高さから錘体を落下させ、リム、ディスクおよび 接合部の健全性と、タイヤ空気圧の洩れのないことが要求 される。

錘体落下による衝撃はかなり大きい。展伸材リムのホイ ールではリムの破損は殆んど起きないが、錘体落下点近傍 の変形はかなり顕著となる。鋳物ディスクと組合わされた

130

2ピースホイールでは、図6に示すようにリムはタイヤ空 気圧の洩れを生じない程度の変形に止まっても、ディスク に破損を生じることもある。展伸材リムは衝撃試験で破損 を生じないとはいえ、スピニング加工で成形される3ピー スホイールのリムでは、一例を図7に示すように、ビード



図7 3ピースホイールのリムの板厚分布の1例

シート近傍のリム板厚がフランジ部に比べかなり薄いもの もある。錘体落下時の変形によりタイヤ空気圧の低下() れ)の生じないよう配慮すべき箇所である。

# 4. ホイール用アルミニウム合金展伸材

アルミニウム合金展伸材は**表1**に示したように、リム、 ディスクおよび一体品(鍛造)に使用されている。いずれ の場合も、加工性、強度および耐食性のともに優れた合金 であれば最も好ましいわけであるが、例えば、加工性と強 度のように両立の難しい性質もある。アルミニウム合金の 特性を生かしたホイールの製品化については既に数多くの 検討<sup>114-77</sup>が行われているが、以下には、リム用展伸材を主 体としてその種類と特徴、および使用合金の現況について 述べることとする。

# 4.1 合金の種類, 強度および加工性

当社のホイール用アルミニウム合金展伸材の種類,特徴 および代表的な機械的性質を表2に示す。

(1) 現在, リム用材料として使用されているのは, 2ピ -スホイールには GK28-O (5454-O), 3ピースホイール には 352S-O (5052-O) が最も多く, 3ピースホイールの 一部に 561S-O (6061-O) も使用されている。GK28 およ び 352S はいずれもAl-Mg 系の非熱処理型合金で, 主とし て軟質材が使用され, リムの成形過程で加工硬化する。こ の成形の程度に応じて図7に示したように材料の肉厚が減 少する。

司 滬 杜

历行

					10	派 庄 頁	
合金名称	添加主成分	微量添加元素	合金の特徴	調質	引張強さ (kg/mm²)	耐力 (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)
352S	Mg 2.5%	Cr	JIS 5052 相当合金で、主として 3 ピースホイール・リム 材として使用されている。	0	21	9	23
GK28	Mg 2.8%	Mn, Cr, Zr	JIS 5454 合金板の再結晶粒微細化と溶接性改良のために 微量の Zr を添加したもので,主として 2 ピースホイール ・リム材として使用されている。	0	23.5	10	27
X382	Mg 3.5%	Cr, Si, Bi	JIS 5052 合金板よりも強度と陽極酸化処理後の光輝性に すぐれている。応力腐食割れ性防止のために微量の Bi を 添加している。	° 0	24	11	29
X306	Mg 3.5%	Mn, Cr, Zr, Bi	JIS 5454 合金板よりも強度と溶接性にすぐれている。 応力腐食割れ性防止のために微量の Bi を添加している。	0	25	10	26
X272	Mg 4.8%	Mn, Cr, Bi	JIS 5083 合金板の成形加工性と応力腐食割れ性を改良したものである。	0	13	29	30
CV15	Cu 1.8% Si 0.7% Mg 0.4%	v	<b>T4</b> 調質で成形後、塗装焼付処理により著しく強度が向上 する特徴を有している。		32	18	26
561S	Mg 1.0% Si 0.7%	Cu, Cr	JIS 6061 相当合金で、3ピースホイール・リムおよび鍛 造ディスクならびに鍛造ホイール材として使用されている。	0 	13	5.5	28
GZ45	Mg 4.5% Zn 1.5%	Cu	冷延鍋板なみの強度(引張強さ 30 kg/mm <sup>2</sup> )とすぐれた 成形性(伸び 30%)を有する,いわゆる 30-30 合金。	 T4	32	16	30
X269	Mg 4.5% Zn 1.5%	Mn, Cr, Zr, Cu	逆転三元型合金で,成形性,強度,溶接性にすぐれている。 熱処理による強度改善も可能である。	0	26	10.5	27

表2 (	住友の自動車ホイ	ール用アルミ	ミニウム合金の特徴と引張性質	
------	----------	--------	----------------	--

2ピースホイールリムの場合,最も肉厚減少の激しい箇 所はビードシート周辺あるいはウエルR部であり,およそ 15~20%の減肉率となっている。表3に10%または20%加 工後の材料の引張性質を示す。20%加工材の引張強さは元 板に比べてほぼ20%高くなっており,加工硬化による引張 強さの向上と成形による肉厚減少はほぼ相殺関係にあるこ とがわかる。

合金名称	調質	引張強さ (kg/mm²	耐 力 )(kg/mm²)	伸 び (%)
352 S	O	20.2	9.3	25
	加工度 20%	% 24.3	21.5	7.5
GK28	O	23.6	9.3	27
	加工度 209	28.0	25.2	10
X 382	O	23.9	11.3	29
	加工度 20%	26.8	23.8	13
X 306	O	25.2	10.3	26
	加工度 20%	% 29.6	26.7	10
CV15	T4	32	18	26
	加工度 109	% 37	34	16
GZ45	T4	32	16	30
	加工度 109	% 37	30	19
X 269	O 加工度 20;	26.4 % 31.9	$\begin{array}{c}10.6\\28.4\end{array}$	27 11

表3 軟質および加工材の引張性質

(2) 561S は Al-Mg-Si 系の熱処理合金であり,加工性 が優れた軟質状態で成形した後 T6処理が施こされる。熱 処理および歪矯正の工数が増える点では不利であるが Al-Mg 系合金に比べて高強度のホイールが得られるため,レ ース用などの特定用途に使用されている。

(3) ホイールは使用時に繰返し荷重を受けるので,静的 強度とともに,疲労挙動が合金評価のうえで重要であり, リムの強度を評価する半径方向負荷耐久試験では,N=5 ×10<sup>5</sup>回ないし10<sup>6</sup>回での疲労寿命が評価の対象となる。

図8にGK28,X306,およびX269の3合金について軸 方向荷重疲労試験結果を示し、繰返し数N=10<sup>5</sup>回,10<sup>6</sup>回 および10<sup>7</sup>回の疲労強度および疲労比( $\sigma_w/\sigma_B$ )を表4に示 す。図8において、X269-Oの疲労挙動がGK28-Oおよび X306-Oよりもかなり優れていることは明瞭である。また、 GK28-OとX306-OのN=10<sup>6</sup>回における疲労強度の差は 0.5kg/mm<sup>2</sup>であって、その優劣はわずかであるが、GK28-



表 4	疲労強度	と疲労比
-----	------	------

	調質	引張強き	疲労強度, σ <sub>w</sub> (kg/mm <sup>2</sup> )		疲労比 (σ <sub>w</sub> /σ <sub>B</sub> )			
合金名		(kg/mm <sup>2</sup> )	105回	106回	107回	105回	106回	107回
GK28	O 加工度20%	$\begin{array}{c} 23.6\\ 28.0 \end{array}$	$\begin{array}{c} 14.6\\ 17.4 \end{array}$	11.0 13.7	$\begin{array}{c} 10.1\\ 13.0 \end{array}$	0.62 0.62	$\begin{array}{c} 0.47 \\ 0.49 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.43 \\ 0.46 \end{array}$
X 306	0	25.2	14.2	11.5	10.3	0.56	0.46	0.41
X 269	0	26.4	15.4	12.8	11.8	0.58	0.48	0.45

OのN=10<sup>6</sup>回の疲労強度 11.0 kg/mm<sup>2</sup>の応力水準で両者 の疲労寿命を比較すると、X306-Oの疲労寿命はおよそ2 ×10<sup>6</sup>回で,前者の約2倍である。すなわち,疲労寿命で評 価されるホイールの強度試験にあっては、S-N曲線の形 状と疲労寿命<sup>8)</sup>を静的強度および疲労強度と併せて考える ことが、合金の評価に際して欠かせない要点である。

(4) ホイール用材料として高強度のものが望ましいこと は明らかであるが,他方において,高強度材が加工性の面 で難点を持つことは材料の特性上避け難い。リム成形は2 ピースホイールの場合にはロール成形,3ピースホイール ではスピニングやプレス加工で行われるが,いずれも曲げ や圧縮,あるいは伸びフランジ加工等の複雑で厳しい加工 を受ける。ロール成形のリムは端部のフレア加工において, 端面不良あるいは材料の伸びが不足した場合にき裂が,ま た,スピニング加工のリムでは,材料あるいは加工条件が 適正でないと座屈や割れが発生する。一般にAl-Mg 系合 金においてはマグネシウムの含有量が増えるにつれて強度 は増加するが,伸びが減少するために加工性が低下する。 強度と加工性の兼合いで加工方法に適した合金を選定する 必要がある。

(5) 現在, 2ピースホイールのリム用フープの殆んどは フラッシュバット溶接によって製造されているが, このフ ラッシュバット溶接性もリム成形上の大きな要素である。 一般にアルミニウムは鋼板に比べて熱伝導度および導電率 が大きいため,溶接条件として大電流,大加圧力で急速加 圧とする必要がある。フラッシュバット溶接が健全になさ れた接合部には図9(A)に示すように対称なメタルフローが 観察される。また,顕微鏡組織では図9(B)のように接合境 界が明瞭に識別できない状態が好ましい。図9(C)のような 場合は健全な接合状態とはいえず,溶接条件の見直しが必 要である。

#### 4.2 外観と耐食性

(1) ホイールのリム用に使用される Al-Mg および Al-Mg-Si 系合金は耐食性が非常に良好である。防食処理を施 さないまま大気に曝されると表面に小さな孔食が発生し, 全面にわたってごく浅い侵食を受けて金属光沢を失うこと になるが,その深さは1年経つても数 µm 程度であり,長 期間使用しても実用上,強度を左右するような恐れは殆ん どない。いっぽう,マグネシウムの含有量が3%を越える と応力腐食割れが生じる恐れがあるために,ビスマス等の 元素を微量添加してそれを防止している。



(2) アルミニウム合金製ホイールの表面処理は耐食性の 観点よりもむしろファッション性の観点から施される場合 が多い。1ピースホイールおよび鋳物ディスクは旋削加工 のままかあるいはその表面に塗装が施されている。展伸材 リムには、①バフ研摩、②バフ研摩+クリャ塗装、③バフ 研摩+化学研摩+陽極酸化処理のいずれかの表面処理が行 われている。表2のX382は化学研摩および陽極酸化処理 後の表面光沢が優れた合金である。

## 5. おわりに

昭和40年代のなかばに1ピースホイールによって補修品 市場に登場したアルミニウム合金製ホイールはその後3ピ ースホイール,2ピースホイールの開発と相俟って着実な 進展を示しその生産量は年間 600 万個を越えるにいたった。 アルミニウム合金製ホイールの優れたファッション性が高 く評価された結果といえよう。また,最近では,ファッシ ョン性とともに軽量性・高精度などのホイールとしての機 能に対する追求も高まって来ており,ホイール用展伸材に 対してもさらに高強度で加工性の優れた新合金の開発が期 待されている。

本報では, アルミニウム合金製ホイールの構成上の特徴, 重要保安部品として要求される強度とその意義,および当 社のアルミニウム合金製ホイール用展伸材の種類と性質に ついて概説した。内容的に不備な点も多々あるが, 識者の ご批判を賜れば幸甚である。

# 文 献

- Sazuku Nakamura, Yoshio Takeshima, and Masao Ito: "Sheet Fabricated Aluminum Wheels for Smaller Passenger Cars", SAE Paper No. 790712 (1979).
- 2) JIS D 4202-1979, 自動車用タイヤの諸元.
- 3) JIS D 4218-1975, 自動車用リムの輪郭.
- Dennis Simanaitis : Automotive Engineering, 86 (6) (1978), 32.
- Donald A. Fauth and I.C. Scott : "Sheet Aluminum Wheels", SAE Paper No. 800231 (1980).
- Anton Winmer and Jürgen Petersen: "Road Stress Resistance and Lightweight Construction of Automobile Road Wheels", SAE Paper No. 790713 (1979).
- Daniel, C. Wei: "Rim Section Fatigue Results of Aluminium and Steel Wheels", SAE Paper No. 820341 (1982).
- 8) 村松克己, 伊藤正夫, 田中英司, 竹内勝治: 本誌 15 (1974), 19.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-270)

技術資料

コンピュータを利用した電気化学的測定システム\*

林 美 克\*\*

The System for Electrochemical Measurements with Desktop-computer

by Yoshikatsu Hayashi

住友軽金属工業株式会社技術研究所

コンピュータを利用した電気化学的測定システム\*

# 林 美 克\*\*

# The System for Electrochemical Measurements with Desktop-computer

# by Yoshikatsu Hayashi

# 1. はじめに

機能皮膜という表現が最近よく使用されるようになって きた。従来, 陽極酸化処理, めっき, 塗装などの主目的は 防食と美装であったが, 表面処理の適用分野が光学, 電子 工学等の分野へ拡大するにつれて, 透光性, 絶縁性, 磁性 など多機能な表面が求められるようになった。機能表面の 研究において必要なことは, 一つは表面を解析する方法で あり, 他の一つは求める表面を得るための素材, プロセス を含めた表面設計工学である。

電気化学的測定はもっとも古くから用いられている表面 解析手段であるが、(1) 主として間接的知見を得る方法で、 (2) 測定技術を要するために分光分析(例えば, EPMA, AES/ESCA, FTIR, SIMS. SEM)などに比べて、十分 に利用されているとはいえない。しかしながら、第一の点 については、測定系をモデル化し、他の分析方法との相関 性を把握することによって解決可能であり、第二の点につ いては,測定を自動化することによって,解決できる。

電気化学的測定のうちでも交流インピーダンス法は,皮 膜厚さ,構造,吸着・脱着などの電極表面に関する情報を 数学的モデルにより,定量的に扱うことができる点で直流 法に比べてよい方法と考えられる。

本報では当社技術研究所表面化学研究室で使用している, 交流インピーダンスの測定解祈を主とした電気化学的測定 システムの概要と, 2, 3の適用例を紹介する。

# 2. システムの概要

### 2.1 機器構成

システム設計の基本方針は、測定方法としてインピーダ ンスを主にしたが、多目的利用のため単体使用が可能なよ うにし、また簡単な プログラム で 作動するよう GP-IB (General Purpose Interface Bus, YHP 社 では HP-IB と呼称)を可能なかぎり使用した。図1に構成を示す。こ



\*第22回軽金属学会シンポジウムにて発表(於 東京,1983年3月)

とで, GP-IB, BCD (Binary Coded Decimal), 16BIT (16ビット入力) は各 インターフェース 方式の転送バスが コンピュータで制御されていることを表わす。

作業者はまず始めにコンピュータにプログラムをロード し、つぎに試料を電極に取りつけ、定電位電解装置、アン プ、オシロスコープ等のスイッチをONにする。アナログ データが必要な場合はXYレコーダを適正レンジに調整し て用いる。プロッタへの作図、データファイル、感熱プリ ンターへの印字が行われる。

#### 2.2 GP-IBの概要

GP-IB は種々の測定器を最大接続機器数 15 台, 接続バ ス・ケーブルの延長 20m 以下, 信号線速度 1Mバイト/sec 以下で使用されるインターフェース・システムである。本 システムの最大の利点は、使用者自らが BASIC 言語でプ ログラミングできることであり、そのため拡張、変更が容 易になる。図2に GP-IB インターフェースの機能と構造 を示す1)。バスラインは16本の信号線から構成されている2)。 データバスは8本の信号線を含み、データは ASCII コー ド (American National Standards for Information Interface) として、バイトシリアル、ビットパラレル方式 で転送される。データバス上では接続機器を指定するため のアドレス指定、計測器がその測定結果、測定条件を決め る設定データーなどの受け渡しが行われる。転送制御バス は3本の信号線を含み、ハンドシェークが行われる。DAV 信号 (データが有効) はトーカによって, NRFD 信号 (デ ータ受信可), NDAC 信号 (データ受信終了) はリスナに



図2 インタフェースの機能と構造

よってそれぞれ制御される。その他にバス上の情報の流れ を制御するため、5本のバス管理線がある。IFC 信号はイ ンターフェースを初期化するために、ATN 信号はデータ バス上の情報がデータであるか、それともアドレスなどの インターフェース情報であるかを区別するために、SRQ信 号は任意の接続機器からコントローラへのサービス要求信 号としてそれぞれ使用される。また、REN 信号は接続機 器をリモートプログラムできるようにするために、EOI信 号はメッセージの伝送終了を表わすためにそれぞれ用いら れる。

#### 2.3 電解部

電気化学的測定法として通常,図3に示した各直流測定 方法が用いられる。定電法では電位 E を一定として電流 i の経時変化を、また、定電流法ではiを一定としてEの経 時変化を、電位走査法では E の変化速度 dE/dt を一定と してEとiの関係をそれぞね解析する。交流インピーダン ス法はこれらのDC法に微小交流を重畳して、AC分のみ を測定する方法である。また実際の表面処理反応に対応す るよう、大電流大電圧のACを印加し、電圧・電流の波形 を解析することも行われる。ここでAC源にはシンセサイザ -3325Aを用いた。本計器の発振周波数は 1µ~21MHz で, 波形として正弦波・方形波・三角波・ランプ波が可能であ る。DC源には通常の電解処理にも使用できるよう定電流 定電圧電源を用いるとともに、正逆電解が可能なるように D/A コンバータもつけ加えた。ポテンショスタットは士 10A, 内部設定電位士50Vの定電流定電位電解装置である。 電解槽は試料極、対極および参照電極の3極から構成され ている。

なお、表面皮膜厚さを測定する場合には導電性の対極と 試料を接触させる dry 法2極方式電極を用い、定電位電解 装置を用いることなく、インピーダンス測定を行うように した(後述)。



図3 直流測定法の分類

#### 2.4 測定部

直流測定には自動データ集録システム 3054A を用いた。 本システムは3台の計器から構成されている。システムボ ルトメータは高速デジボルで0.2msecのタイミングで9999 点までの読取りが可能である。一方,デジタルボルトメー タは6½桁の精度をもつ中低速デジボルである。測定には 2台のデジボルを用途により使い分けた。スキャナは10チ ャンネルのリレーをもっている。利得位相計3575A はイ ンピーダンス測定に使用される。本計器は耐ノイズ性が若 干劣っており,低周波数(<10 Hz)および高周波数(>5 kHz)では S/N 比が小さくなる傾向にあった。そこで広周 波数領域にわたってインピーダンスを測定する場合にはX Yレコーダでアナログ記録し,これをプロッタでデジタイ ズすることにより,コンピュータにデータを入力するよう にした。

# 2.5 解析部

9835AはBASIC 言語でプログラミングできる RAM 64 kバイトのデスクトップコンピュータである。データは作 図により解析するようにした。8色プロッタはXYレコー ダに比べ,多色であるので重なったデータを判別できる, X軸Y軸の拡大縮小作図が自由であるなどの利点がある。 デジタィザとしても使用できるのは大きな利点である。

# 3. 適 用 例

# 3.1 定電流, 定電位法

いずれの方法も測定は類似しており、一定時間毎にEま たはEに換算されたiを記録する。図4に陽極酸化皮膜生 成時のi-t由線を示す。図はシステムボルトメータを用い て 0.1 sec 毎に1,250点を記録した例である。ここで、i-t曲 線は極小領域と、それにつづくなだらかなiの上昇領域お よび定常領域を示す。永山によれば<sup>3)</sup>、iが急降下する領域 ではバリヤー層が生成し、続いて緩やかな凹凸が生じる。 電流が回復する領域では無数の小孔が現われ、定常状態域 ではその中の幾つかが成長し、微視孔となる。i-t曲線の 形は pH によって異なり、中性塩中ではiの回復に数時間 かかる。





本方法は多孔質陽極酸化皮膜の バリヤー 層厚さの測定 (Hunter-Fowle法\*'),分極測定による腐食速度の推定, 溶液イオンの酸化還元反応電位の測定などに用いられる。 測定するのはEおよび i であるので,スキャナによりリレ ーを切替え,デジタルボルトメータを用いて測定した。通 常,電位の送り速度によって i-E 曲線は大きく異なるが, ここではステップ状電圧を印加して,コンピータで待ち時 間を調節することにより送り速度を変えた。図5 は焼鈍時 に生成した表面酸化皮膜厚さを酒石酸アンモニウム水溶液 中で測定した例である。皮膜厚さは i が急激に大きくなる 電位を14 Å/Vで換算することによって求められる。この 例では、焼鈍を行うことにより酸化皮膜が厚くなる一方, 皮膜の破壊電圧が焼鈍温度によって変わらないことから, 不連続な酸化皮膜が空気焼鈍時に生成しているものと考え られる。



図5 ハンターホール法による自然酸化皮膜厚さの測定

## 3.3 波形測定

交番波の波形を測定するためには一周期の間にできるか ぎり多くの点をサンプリングする必要がある。本目的に対 して通常,電磁オシログラフまたはストレージ型オシロス コープが使用されるが,ここではシステムボルトメータを 用いた。図5は陽極酸化皮膜の二次電解着色処理時に,電 解後 15sec, 45sec の電流波形を 0.5 msec 毎に サンプリン グした例である。一周期は  $\frac{1}{50}=0.02$  sec であるので, +100<sub>f</sub>



<sup>0.02</sup>%.005=40 点が一周期内に測定される。 カソードピー ク電流が電解時間の経過とともに小さくなってゆく様子が わかる。二次電解着色における色の濃さ(Niの析出速度) はカソードピーク電流の減衰速度と関係があり,減衰が早 いほど濃色皮膜が得られる<sup>5)</sup>。

## 3.4 交流インピーダンス法

インピーダンス法は、多孔質陽極酸化皮膜構造<sup>60</sup>, バリ ヤー型陽極酸化皮膜生成機構<sup>71</sup>, 腐食反応機構<sup>80</sup>, 金属電 析機構<sup>91</sup>などの研究に用いられている。応用例および理論 的取扱いについては幾つかの解説がなされている<sup>10,11,121</sup>。

3.4.1 交流インピーダンスの測定方法とデータの作図

図 7 に示したように電位一電流系に定電位又は定電流分極下で微小交流を重畳し、AC成分出力を測定すると、インピーダンス Z は E と I の振幅比 |Z| および位相角 $\theta$ で表わすことができる。測定における制約をまとめると次のようである。

- (1) 歪の小さい正弦波
   →オシロスコープによるモニター
- (2) 定 常 状 態→測定中の経時変化の防止
- (3) 広い周波数領域→正確な等価回路
- (4) VAc<10 mV</li>→線型素子



 $E = E_{p} \cdot e^{j(wt+\theta)}$   $Z = E/I = E_{p}/I_{p} \cdot e^{j\theta} = IZI \cdot e^{j\theta}$   $(\omega = 2 \pi f, j^{2} = -1)$ 

図7 インピーダンスの測定原理

すでに述べたように、本システムでは交流インピーダン スの測定に利得位相計 YHP 3575A を使用し、XYレコー ダ上に Bode 線図をアナログ作図したのち、これをプロッ タでデジタイズするようにした。したがって、インピーダ ンス測定に関する限り自動化されていないが、表面処理反 応は短時間で測定することが多く、試料の交換が実質上の 測定の律速過程であるので、とくに問題は生じていない\* (デジタイズに要する時間は一試料当り数 min である)。

デジタイズされたデータはコンピュータに入力され,カ ートリッジに記録される。測定データはBode 図(|Z|~logf,  $\theta$ ~logf)又は Cole-Cole 図(Zの実数成分~虚数成分) に指定してプロッタに図示される。各電気化学パラメータ の値はこれらの図から図解法により求められる。

## 3.4.2 理論値の作図

交流インピーダンスの解析手法は、まず初めに測定系の モデル(等価回路)を仮定し、そのモデルの妥当性を理論 値と実測値の一致から確認すると同時に各パラメータの値 を求める。電解液、電位その他の条件を変えたときの各パ ラメータの変化が妥当なものか確認する。理論的な等価回 路を作成する場合、パラメータの数 n の他に、各パラメー タの種類 P,結合方法 J,値 V の三つをセットにしたデー タを与える必要がある。**表 1**に電気化学素子のインピーダ ンス値また**表 2**に結合方法を示す。例えば、抵抗 R と容量 Cの R C 直列回路を考えてみると、このプログラムでは初 めに、素子数 n = 2 を代入し、つぎに第一の素子のデータ

表1 電気化学素子のインピーダンス

	素	子	パラメータ	実 数 部	虚数部
1	抵	抗	R (Ω)	R	0
2	容	量	C (F)	0	$-\frac{1}{\omega C}$
3	インダ	クタンス	L (H)	0	- w L
4	拡散	抵抗	A(ΩS <sup>-1/2</sup> )	$A\sqrt{\omega}$	$-A\sqrt{\omega}$
8	損失	容 量	C (F) P	$\frac{\tan X}{\omega^{1-P} \cdot C} X = P \cdot 90^{\circ}$	$\frac{1}{\omega^{1-P} \cdot C}$

表2 素 子 の 結 合

コード	結	â
0	開始	Z^
1	直 列	
2	並 列	
3	側 鎖 に 直 列	
4	側鎖に直列後主鎖に並列	
5	側鎖に並列後主鎖に直列	

\*SOLARTRON 社のバッテリ・アナライザ, (株) エヌエフ回路 設計ブロックの周波数特性分析器 S-5720 などは GP-IB 制御可能 で自動計測できる。 として (P=1, J=0,  $V=V_A$ ), 第二の素子のデータ として (P=2, J=1,  $V=V_B$ )を入力する。等価回路 はこれにより完全な形となり, 周波数 fの連続値に対し理 論的な値を求めることができる。

図8はRC並列回路のBode図を示す。Rを10kΩ, Cを 10<sup>-7</sup>~10<sup>-6</sup>F と変えた場合の理論曲線を示しており, 低周 波数領域では [Z] はR支配となるので, [Z]=1E +4 (=10<sup>4</sup>) に収束する。また,  $\theta$  は 0°に収束する。高周波数領域では C支配となるので, [Z] は傾き log [Z]/log f=-1 の直線関係 を示し,  $\theta$  は90°に収束する。図9はRC並列回路の Cole-Cole図を示す。半円とX軸との交点の座標は並列抵抗の値 そのものであり, また半円の頂点 ( $\theta$ =45°)の周波数から 2 $\pi$  f RC= 1 の関係によりCを求めることができる。



図8 R-C並列回路のボード図 (R=1E+4,C=1E-7~1E-6)



半円の頂点の周波数 foは fo=1/(2πRC). (C<sub>p</sub>=1E-6)

図10はRC並列回路にRsが直列結合した回路のCole-Cole図を示す。半円とX軸との交点はRs+RpおよびRsで あり、半円の直径からRpが求まる。半円の頂点の周波数 はBode図における $\theta=\theta_1\sim\theta_3$ のときのfを求めることによ って得られる。また、 $2\pi f RpCp=1$ の関係からCが求まる。 Rsは通常溶液系では溶液抵抗、Rpは放電抵抗、Cpは電気 2 重層又は皮膜容量と考えてよい。



#### 3.4.3 交流インピーダンスの測定例

(1) 複合皮膜 電解コンデンサ用箔は通常,電解エッ チングにより表面積を拡大した後ベーマイト処理を行い, ついでバリヤー皮膜化成を行う<sup>13)</sup>。このときベーマイト皮 膜とバリヤー皮膜の内部に変質層(結晶化層)が現われ, 複合皮膜が生成する<sup>14)</sup>。**図11**は予めベーマイト処理した 純アルミニウム板1050-H24 を,ほう酸アンモニウム水溶 液中で定電流電解を行ってバリヤー皮膜化成した後,同じ 溶液中自然電極電位で測定したインピーダンスである。化



定電流電解した皮膜のボード図(tr=0~32sec)

成時間が長くなるにつれてインピーダンスが大きくなり, 位相角も大きくなる<sup>15</sup>。図12は図11を Cole-Cole 図に示し たもので,単純な半円が現われており,皮膜抵抗が電解時 間とともに大きくなってゆく様子がわかる。なお,この例 では,電解電圧は最大10 V程度であるので複合皮膜は生成 していない。複合皮膜生成時には抵抗の大きなもう一つの 半円が現われる。



(2) バリヤー皮膜 図13は苛性ソーダエッチング又は ベーマイト処理したアルミニウム板 1050-H24 板を定電圧 でバイヤー皮膜化成した後ほう酸塩中 500Hzで測定したと きのインピーダンスと化成電圧の関係を示す。この周波数 では皮膜インピーダンスは殆んどC成分のみとなり, |Z|と Cおよび膜厚dの間には下の関係が成りたつ。

$ Z  = S/C \cdot \omega$			$\cdots \cdots (1)$
$C = 8.85 \times 10^{-14} \cdot \dot{c}S/$	d		$\cdots \cdots (2)$
で ε は 誘電率, S は 電	杨表面積	である。	(1) 式の Z ね

ここで € は誘電率, S は電極表面積である。(1) 式の [Z] に, 傾きから求めた値, すなわち, 苛性ソーダエッチングでは



図13 ホウ酸塩中で化成したバリヤーアルマイト皮膜の化成電圧とインピーダンスの関係 (前処理は苛性エッチングおよびベーマイト処理)

52 $\Omega$ ·cm<sup>2</sup>/V, ベーマイト処理では 48.6 $\Omega$ ·cm<sup>2</sup>/V を代入し て d を求めると, それぞれ1.45  $\varepsilon$ , 及び 1.35  $\varepsilon$  (Å/V) とな る。 $\varepsilon$  は 8 ~10程度であるので  $\varepsilon$ =9.7 と仮定すると, それ ぞれ 14 及び 13.1 となるが, この値はバリヤー皮膜につい て一般にいわれている値とよく一致している。

アルミニウム箔は電解エッチング, (3) 焼鈍酸化皮膜 ラミネートなどの表面処理を施して使用されることが多く, 箔表面に付着した圧延油の除去と材料の軟化のために焼鈍 が行われる。図14 は巾 500 mm のコイルを250℃前後の温 度で長時間常圧で焼鈍したときの表面皮膜抵抗をインピー ダンス法により測定した結果を示す。焼鈍酸化皮膜は欠陥 が多く低抵抗であるので、500Hz 以下ではインピーダンス は殆んど R 成分のみとなる。図から、中央部は皮膜が薄く 均一で、端部は厚く不均一であることがわかる。なお AES (オージェ電子スペクトルスコピー)分析によれば、端部 の方が酸素 rich な皮膜となっていることが確認された。 図15は用いたdry 法2電極方式による非破壊式インピーダ ンス測定システムの構成を示す。対極となるプローブは導 電性ゴム (9mm)を用いている。2電極であるのでDC は印加していない。



図14 軟質箔の皮膜抵抗のコイル巾方向分布 (調質H22,大気焼鈍,10Hzで測定)



図15 Dry 式法によるインピーダンス測定システムの構成図

(4) フェライト磁性塗膜 塗布型磁気ディスクは表面 を平滑にしたアルミニウム基板上に下地皮膜(通常化成皮 膜)を施し、さらに γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主成分とする塗料を 1 μm 以下の厚さで塗布することによって得られる。磁気密度を 高くするため塗膜厚さは非常に小さい。図16はA社塗布型 ディスクの Bode 図である。 本塗膜はRが2~3×10<sup>5</sup> $\Omega$ ·cm<sup>2</sup> 程度で比較的小さく,また時定数も2msec 程度で極めて小さい。塗膜厚さはCから算出され、 $\epsilon = 8$ と仮定すると、0.5~0.6 $\mu$ mである。内周部より外周部の方が厚くなっている。



図16 フェライト塗膜を塗装したディスクのインピーダンス

4. ま と め

交流インピーダンスを中心とした電気化学的測定システムならびに、それを用いた2、3の適用例を紹介した。現在、本システムは種々の表面処理分野の研究に対して有力な表面解析手段の一つとして用いられている。本文では触れなかったが、分極下のインピーダンスからも有益な知見が得られているので、別の機会に紹介したい。

#### 文 献

- YHP 社: HP-IB Seminer for non-electronics engineers, (セミナーテキスト).
- タケダ理研:計測器用デジタルインタフェースGP-IBの概要 と使用法.
- 3) 永山政一:防食技術, 19 (1970), 26.
- M.S. Hunter, P. Fowle : J. Electrochem. Soc., 101 (1954), 481.
- 5) 佐藤政彦, 針塚聡一: 金層表面技術, 28 (1977), 119.
- 6) 甲田 満, 高橋英明, 永山政一: *ibid.*, 33 (1982), 614; 34 (1983), 44.
- H.J. dewit, C. Wijenberg, C. Crevecoeur : J. Electrochem. Soc., 126 (1979), 779.
- 8) 春山志郎, 水流 徹, 阿南正油: 防食技術, 27 (1978), 449.
- I. Epelboin, M. Joussellin, R. Wiart : J. Electrochem. Soc., 119 (1981), 61.
- 10) 林 美克:本誌, 22 (1981), 62.
- 11) 佐藤敏彦:アルトピア,(昭57-4月),19.
- 12) 小沢昭弥,平井竹次,永山政一編:コンプレックス・プレー ンアナリシス (CPA) の電気化学への応用,電気化学協会ア メリカ事務所(1981).
- 13) R. Alwitt (工藤忠人 訳):金層表面技術, 321 (1981), 226.
- 14) 高橋英明,永山政一:金層表面技術協会,第66回 学術講演大 会要旨集,(1982),72.
- 15) 林 美克: 同上, 第64回 学術講演大会要旨集, (1981), 62.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-271)

# 技術資料

アルミニウム合金の粒界破壊\*

吉田英雄\*\*

Grain Boundary Embrittlement of Aluminium Alloys

by Hideo Yoshida

住友軽金属工業株式会社技術研究所

アルミニウム合金の粒界破壊\*

# 吉田英雄\*\*

# Grain Boundary Embrittlement of Aluminium Alloys

# by Hideo Yoshida

# 1. はじめに

純アルミニウムは非常に展性・延性に富む金属材料とし て広く使用されているが、アルミニウム合金となると必ず しもそうではなくなる場合が多い。その製造工程をとって みても、鋳造割れ、圧延割れ、焼き割れなどがあり、また その材料を使用する場合にも、プレス加工あるいは衝撃加 工による割れ、溶接割れ、応力腐食割れ、低温脆性といった 様々な割れに出くわすことが多い。これらの割れは往々に して粒界破壊といった形をとることが多く、その発生防止 にはいろいろな対策が講じられている<sup>1,2)</sup>。ここでは、まず、 アルミニウム合金の粒界破壊に及ぼす基本的な要因につい て最近の研究を整理し、その到達段階を明らかにする。次 に、アルミニウム合金の粒界破壊に関して、若干の考察を 試みる。最後にアルミニウム合金の粒界破壊に対してどの ような防止法がとられているかを述べることにする。

# 2. 粒界破壊に及ぼす要因

アルミニウム合金の中でも粒界破壊を示す合金は,主に 時効析出型と呼ばれる合金である。実用合金系でいうなら ばAl-Cu系(2000系),Al-Mg-Si系(6000系),Al-Zn-Mg 系(7000系)である。その他,Al-Li系,Al-Ag系,Al-Mg系でも粒界破壊を示す。また,高純度アルミニウムで も、鋳塊の結晶粒径が大きく,水素濃度が高い時は圧延中 に粒界割れを生じることがある。

上記に示した時効析出型アルミニウム合金が粒界破壊を 生ずるのは,実際上次のような場合である。

第一に,材料が熱処理により強度を高められている場合 である。

第二に、変形速度の速い加工方法をとると粒界破壊しや すい。特に等軸晶の結晶粒をもっていたり、結晶粒径が数 100 µm と大きい場合にこの傾向がある。 こうした材料を 引張試験すると伸びが数%あるいは殆んどない場合もある。 第三に、腐食環境中である。特殊な環境中では、材料の 降伏応力以下の負荷応力でも一定時間経過すると粒界破壊 を生じる。Al-Cu系、Al-Zn-Mg系、そして3%以上のマ グネシウムを含む Al-Mg 系合金で生じやすい。

第四に,温度の影響である。Al-Zn-Mg系合金では低温 で脆性を示す。その他 Al-Mg 系合金では比較的高温で脆 性を示す場合がある。

以上の四つをまとめると, アルミニウム合金の粒界は材 料の特定の内部構造(析出状態,偏析状態,粒界構造,結 晶粒径など)と,その材料の使用条件(変形方法,環境,温 度)が結びついて生じる現象であるということができる。 したがって,各々の要因について最近の研究の成果をまと めてみよう。

### 2.1 材料の内部構造

材料の内部構造として粒界破壊に大きく影響を及ぼすの は、粒内析出、粒界析出と PFZ (Precipitate Free Zone)、 粒界偏析、粒界構造、結晶粒径などがある。粒内の析出状 態については多くの研究があり、別の文献を参照して頂く としてそれ以外の要因について述べる。

(1) 粒界析出物とPFZ, 粒界偏析

時効析出型アルミニウム合金の場合,焼入れ焼戻しする と粒界近傍に析出物のない PFZ が生じる。このPFZ の幅 は溶質原子の量,溶体化処理温度,焼入れ方法,時効温度, 時効時間によって様々に変化することが知られている"。 特に Al-Zn-Mg 系合金において, PFZ の幅と粒界破壊の 関係がいろいろ調べられてきた。その結果, PFZは材料の 延性・靱性にとって有害だとする説と,むしろ有益だとす る説に分かれてきた。前者の説には Thomasら"によって 代表されるように、マトリックスより軟い PFZ 内で優先 的に塑性変形が進行するため、この領域でき裂が形成され 延性が低下するという説がある。後者には Ryumら<sup>5,6)</sup>が 述べているように PFZ 内での優先変形は起こらず,むし ろ PFZ が存在すると粒界に堆積した転位の応力集中を緩 和することができ、したがって延性が増加するという説が ある。

<sup>\*</sup>金属学会会報, 22 (1983), 115 に一部掲載

<sup>\*\*</sup>技術研究所

このように見解が分かれたのは各研究者の実験方法の違 いによるもので、PFZの幅を変えようとすると粒内・粒界 での析出状態が変化してきて、PFZの幅だけでは延性、靱 性が決められないという事情によるものと考えられる。す なわち, PFZ の有益説に立つ Ryum らは溶質原子の量や溶 体化処理温度を変えてPFZの幅の影響を調べたが、この場 合は粒内析出状態が変化する。他方,有害説に立つVarley ら"は焼入れ方法を水冷と空冷にすることによりPFZの幅 を変えたが、この場合は、粒内、粒界ともに析出状態が変 化する。同じく有害説に立つ Unwinら<sup>®</sup>や Abeら<sup>®</sup>は段階 焼入れをし、その後の時効処理でPFZの幅を変える場合は 粒界析出状態が変化する。有害説ではいずれにしてもPFZ の幅が広くなると粒界析出物の量が増加して延性、靱性が 低下することになる。以上のように、PFZの幅は粒内析出, 粒界析出と密接な関係にあることがわかる。なお、Sendriks ら<sup>10</sup>は Ryumらと異なり PFZ 内での転位組織を観察し、P FZ 優先変形が生じることを明らかにしている。

Unwin, Nicholson<sup>11</sup>は粒界析出物に注目してその析出 挙動を調べ,粒界析出物には2種類のタイプがあることを 明らかにした。すなわち,焼入れ中に析出する大きな析出 物と時効処理によって析出する析出物である。焼入れ中に 析出する析出物は焼入れ速度と溶体化処理温度の影響を受 け,溶体化処理温度が高いと粒界上に観察される析出物は 少なくなる。また固溶限以下でゆっくり冷却すると数少な い大きな析出物が祈出する。一方,時効処理によって小さ な析出物が高密度に生じ時効時間とともに成長する。こう した実験結果は,焼入れ時の冷却速度が時効後の粒界析出 物の量,大きさに大きく影響してくることを意味している。 また,このことは先に述べた論争における実験方法の違い とも結びついてくるものと考えられる。

粒界析出と関連してPFZ内での溶質原子の濃度分布が測 定されている。一つには Doigら12) による透過電子線のエ ネルギー損失 (Electron Energy Loss Spectroscopy) の 測定で、急速に焼入れすると粒界析出物は観察されないが、 粒界でのマグネシウムの偏析が測定される。一方、ゆっく り冷却すると粒界析出物が生成・成長し、その結果、マグ ネシウムの濃度が減少すると報告している。 さらに Chen ら13)はオージェ電子による測定の結果,水焼入れのままの 材料ではマグネシウム, 亜鉛ともに結晶粒界に著しく偏析 していることを、また 過時効した材料では 亜鉛は すべて MgZn2 で存在するが、マグネシウムは80% が亜鉛と化合 物を形成して,残りはなお粒界の数原子層に偏析している ことを報告している。これに対し Raghavanら<sup>14</sup>) はエネル ギー分散型X線分析により空冷材のPFZを調べ、焼入れ直 後はほとんど溶質原子に濃度勾配はないが、時効時間の経 過とともに亜鉛, マグネシウムの濃度は低下し, 一定時間 後には
り相と最終的には
T相と
平衝する
溶質
原子濃度
にな ると報告している。こうした研究は各々の分析機器の精度 と測定限界があるので、その限界を見極めながら今後系統

的に測定される必要があるものと思われる15%。

粒界析出物の大きさ、分布は機械的性質に大きな影響を 及ぼす。Kawabataら<sup>16,17)</sup>は、PFZ 内せん断変形(マクロ 的には粒界すべりとして観察される)により粒界析出物界 面にボイドが形成され、これらのボイドが成長、合体する ために粒界破壊が生じるとしている。同じように Ludtka ら<sup>18)</sup> も 7075 系合金の破壊を調べて、この場合は粒界上の クロム系分散相のところにすべり帯が衝突してボイドが形 成され粒界破壊が生じると考えた。粒界にはその他り相も 析出しているが、これらの相はボイドの合体と最終的な破 壊を容易にするだけであると考えている。Ludtkaら<sup>18)</sup> は また粒界破壊を生じる条件として、マトリックス内のすべ りの間隔と、マトリックスとPFZとの強度差(σм-σprz) をあげている。

Al-Mg-Si 系合金についても、Mg, Si の量比によって は粒界破壊を生じやすく、特に過剰Si領域でその傾向が著 しい<sup>1)</sup>。この理由について Aucote と Evans<sup>19)</sup>は, 過剰 Si が存在すると、粒内でのMg<sub>2</sub>Siの析出相を微細にし、この ため粒内に狭いすべり帯が粒界析出物にぶつかると転位の 集積のために鋭い応力集中が生じて、マトリックスと粒子 の間が離れやすくなる。一方, 粒界は Si 粒子や Mg<sub>2</sub>Si 粒 子のために、応力集中で発生したミクロボイドが合体しや すく、このため割れが伝播しやすいものと考えている。こ うした粒界析出物でボイドが発生して割れが伝播するとい う考え方に対して, Schwellinger<sup>20)</sup>は破面上の dimple の 大きさ,分布が粒界析出物のそれとは必ずしも1対1に対 応しないことを観察して、ボイドの発生はPFZの境界付近 に形成される転位壁 (Dislocation Wall) 内で発生し、こ れがこの wall 内を伝播することにより割れが生じると述 べている。

いずれにしても、PFZと粒界析出そして粒内析出,さら には粒界析出物の種類をも含めた観点で粒界破壊を考える ことが必要になっている。

#### (2) 粒界構造

粒界析出物と粒界構造とは密接な 関係 に ある こ とが Unwin, Nicholson<sup>11)</sup>によって明らかにされた。Al-Zn-Mg 合金では 2°以下 の 小傾角粒界あるいは対応方位関係に近 い大傾角粒界にはほとんど析出物が観察されず, 規則性の ない大傾角粒界で析出物が多く観察された。また, 析出物 と一方の粒界面との間には一定の方位関係があることを見 出した。Butler, Swann<sup>21)</sup> も同様の観察結果を得て, Al-Zn-Mg 系合金で粒界析出が容易なのは 7 相がマトリック スの {100}, {110}, {111}, {211} 面との間に8 個の異な る方位関係を持って析出することがであるため, 比較的多 くの粒界面に析出しやすいのであろうと考えている。 Gronsky Furrer<sup>22)</sup> は粒界転には粒界転位も重要な役割

Gronsky, Furrer<sup>22)</sup> は粒界析には粒界転位も重要な役割 りを担っていることを明らかにした。

(3) 結晶粒径

Gräf, Hornbogen<sup>23</sup>) は Al-4.6 %Zn-1.2 %Mg-0.25 %Mn
合金の結晶粒径と析出状態を変えた材料を用いて,結晶粒 が大きくなるにつれて結晶粒界で割れやすくなる原因と機 構について調べた。その結果,時効曲線のピーク位置で引 張変形させるとPFZに歪が集中して,この部分にすべり変 形が生じ,粒界破壊に至ることが粒界での組織観察より明 らかになった。このことをモデル化し,結晶粒径との関係 を(1)式のようにあらわした。

 $\varepsilon$ は結晶全体の歪で、これを粒内変形と粒界変形の寄与 に分けた。 第一項の  $\varepsilon_i$ は粒内変形による歪と第二項が粒 界変形による歪である。第二項は次のようにしてもとめて いる。すなわち、粒界での局所的な歪を  $\varepsilon_i$ , PFZ の幅を dとすると、粒界でのすべり変形量は  $\varepsilon_i d$  となる。この一つ の結晶粒のずれ  $\varepsilon_i d$  を結晶粒径 Dで割った量は、粒界変形 による歪に等しいとして第二項をもとめた。非常に概念的 で単純化しすぎるが、粒径の異なる試料を引張変形させる と、同一歪で比較すれば粒径の大きい方が粒界のすべり変 形量  $\varepsilon_i d$  や粒界での局所的な歪  $\varepsilon_i$  が大きくなり破壊に至り やすいことがわかる。

以上,材料の内部構造として粒界析出物とPFZ、粒界偏 析,そして粒界構造や結晶粒径について最近の研究をまと めてみたが,重要なことは粒内変形,粒界変形の区別をし, それぞれの変形を阻害している要因は何であるのか,それ ぞれの相互関係はどのようになっているかを理解すること にあるものと思われる。

### 2.2 外的条件

粒界破壊が生じるかどうかは外的条件との関係で決まる ことを最初に述べた。したがって、変形速度、腐食環境、 温度との関係でまとめてみる。

#### (1) 変形速度

Welpmann 6<sup>24</sup>)は Al-Zn-Mg-Cu 系合金を用い,時効条件と引張試験の変形速度,温度,環境を変えて材料の延性 と破壊の形態を調べた。図1は under age 材 (373°K-86.4



図1 Al-Zn-Mg-Cu合金(370°K-86.4ksec時効)の破壊時の真歪 ε<sub>F</sub> に及ぼす歪速度 έと環境の影響<sup>24</sup>)

ksec)を室温で引張試験した結果である。under age 材は 通常の引張試験( $\varepsilon$ =8×10<sup>-4</sup> sec<sup>-1</sup>)では粒内のすべり帯で 破壊しやすいが,大気中あるいは3.5%NaCl中では歪速度 依存性を示し,歪速度が小さくなると粒界破壊を生じるこ とを意味している。一方,真空中で歪速度が小さくなると 延性が増加するのは,試験時間が長くなり動的回復が促進 され,そのためき裂の発生が遅れるのであろうと考えてい る。また,この実験結果は大気中といえどもその環境が無 視できないことを示している。このような定歪速度試験法 は応力腐食割れ性の評価法として最近注目されている<sup>25,26)</sup>。

(2) 腐食環境

腐食環境と引張応力(残留応力,負荷応力)が結びつい て破壊する現象を通常応力腐食割れと呼んでいる。この応 力腐食割れの特徴を列記すると次のようになる。

(i) 材料因子:応力腐食割れを発生しやすい実用合金としては Al-Cu系, Al-Zn-Mg系, Al-Mg系合金などで, Al-Mg系ではマグネシウム量が3~3.5%以上で発生しやすい。熱処理条件としては,調質記号で示すと T3, T4, T6, T8 などの高い強度の得られる条件で発生する。4.5%以上のマグネシウムを含む Al-Mg系合金ではO材でも応力腐食割れの危険性がある。

 (ii) 環境因子:① 湿度が高い、② ハロゲンイオン(Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) が存在する、③ 温度が高いと割れが発生・伝播 しやすい。これに対して pH=1~8 あるいはカソード防食 が応力腐食割れ防止に効果がある。

以上のような特徴をもつ応力腐食割れに対し, 従来はカ ソード防食などがその防止に対して一定の有効性をもつた めに陽極溶解といった電気化学的な側面から研究されてき たが、最近では Gruhl, Speidel らの研究により水素の役 割が重視されるようになってきた<sup>27-32)</sup>。 Speidelら<sup>29)</sup>は破 壊力学的手法により 7075-T651 について応力肉食割れの き裂伝播速度に及ぼす湿度の影響を調べ、湿度0.8%の時 のき裂伝播速度が、湿度100%の時に比べ 5/100 までに低下 することを明らかにした。たとえ水素ガス雰囲気中でも乾 燥していれば全く割れが進行しないことも報告している。 さらに Gestら<sup>30)</sup>のカソード分極下で水素の透過性を調べ た実験と、き裂の伝播速度を対比すると、水素の透過性と き裂の伝播速度の間には密接な関係の存在することが明ら かとなった。図2にこれを示す。したがって、pH=1~8 あるいはカソード防食による応力腐食割れの効果は、表面 の酸化皮膜の生成速度が溶解速度よりも速く、酸化皮膜が 相対的に安定なために水素が透過しにくくなったからと考 えられる。またハロゲンイオンによる応力腐食割れ促進の 効果はこの皮膜の破壊と関連しているものと考えられる。

Gruhlら<sup>31,32)</sup> はカソード分極下で応力腐食割れ試験を行 ない,0.01規定 H<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> 中においてカソード電流が $10\mu$ A/m<sup>2</sup> 以上では急激に応力腐食割れ寿命が短くなることを報告し ている。一方,Scamansら<sup>33)</sup> は水蒸気で飽和させた空気中 に数日間放置させた後,引張試験を行ない,真空中 ( $10^{-3}$ Pa)





でもとめた伸びに対する比率でもって延性の程度を比較し た。この結果,水蒸気中での放置時間(30日まで試験)が 長ければ長い程,放置温度(293~363°K)が高ければ高い 程,延性が低下し,この過程が熱活性過程であることを明 らかにした。323°Kで15日間(1.3Ms)放置した材料を大気 中で引張試験すると3%しか伸びないが,10<sup>-3</sup>Paの真空中 では図3に示すように引張りの初期に水素ガスを放出して, 12%まで伸びることがわかる。この実験はまた応力が負荷 されていると,水素の拡散が容易であることを示している。 こうした一連の研究により,現在ではアルミニウム合金の 応力腐食割れは水素脆性であるという見解が支配的になっ ている。最近の研究ではむしろカソードチャージにより水 素を添加して応力腐食割れ性を調べることが活発になって いる<sup>341</sup>。

以上のようにアルミニウム合金中に水素が吸収され、応 力腐食割れに関与することは明らかになってきたが、水素 のどのような存在状態が応力腐食割れの発生と関連がある のかはあまりわかっていない。一般には金属表面または金 属内部において水素の電気的に中性な原子がいかなる程度 であれ安定に存在することはあり得ないとされている<sup>35)</sup>。 水素原子の電離には、負に帯電したイオンH<sup>-</sup>を生ずる場合 と正のイオン(プロトン)となる場合がある。前者の場合



図3 Al-6%Zn-3%Mg 合金を323°K の飽和水蒸気中に 15日間(1.3 Msec) 放置した後,10<sup>-3</sup>Paの真空中で 引張試験した時の荷重-伸び曲線と水素の放出の関 係<sup>333</sup>.

にイオン結合型の化合物が生成し,金属的性質を失い,後 者の場合には, 陽子は金属の格子を乱さずに, 格子内に侵 入する。上記の電離の程度は金属の電子構造や外的条件で 決まるが,水素を陽子にまで完全電離するのに十分でなく, **負ィオンも形成されない場合には、水素原子は励起状態に** あって、部分的に電離する。励起して、部分電離した水素 原子は陽子に比べて著しく大きなイオン半径を有し、金属 の結晶格子の格子間位置にとどまる。この場合には格子は 拡がる。大西ら<sup>36)</sup>はAl-8%Mg 合金でのカソードチャージ による水素添加後、X線回折で格子定数を測定すると格子 の膨張と半価幅の減少のあることを明らかにした。半価幅 の減少は水素の浸透によって Mg 原子による母格子の格子 歪が緩和されるためと考えた。そして各格子面の歪の状態 から水素原子は八面体位置と四面体位置に存在し、前者の 位置に存在する水素は常温で拡散し、後者の位置に存在す る水素は常温で安定に存在するものと推定している。また, 応力腐食割れに関与する水素は大気中の水蒸気やカソード チャージによる水素が原因していることからも明らかなよ うに、材料の表面から電離した水素 (H<sup>+</sup>), あるいは表面 で環元された原子状水素が粒界拡散して、粒界界面の金属 原子と反応して、一定の結合関係が生じるものと考えられ る。その他, 鋳塊中に過飽和に固溶している水素が熱処理 により粒界に拡散してくる場合も考えられる。

最後に、水素の粒界拡散と粒界脆化の関係であるが、上 記の大西ら<sup>36)</sup>は粒界を優先浸透してきた水素がき裂先端に 濃縮し脆化域をつくるからと考えている。こうした脆化域 について、Scamans<sup>37)</sup>は応力腐食割れ破面の観察から、割 れ先端の溶解や水素によりできたボイドの凝集による割れ というよりも、むしろ水素の粒界拡散やトラッピングによ り粒界が分離して割れると考えた。 Alaniら<sup>38)</sup>、 Christodoulouら<sup>39)</sup>も粒界析出物は水素をトラップしてガス状水素 を発生させるが、これらが割れの直接の原因ではないと述 べている。最近では脆化の原因を化学結合の問題として考 える立場も出てきている。Viswandhamら<sup>40</sup>はAl-Zn-Mg 合金ではマグネシウムの粒界偏析している実験データから Mg-H結合が形成されるためであろうとしている。他の合 金系での応力腐食割れをも含めて統一的に理解するために は、化学結合の観点からの研究が必要になっている。

(3) 温度

Al-Zn-Mg 合金は低温になればなる程強度は上昇するが, 伸びは低下して低温脆化を示す。図 4<sup>41</sup>)は 7N01 合金, 5083



図4 7N01, Al-Mg-Zn および Al-Mg-Mn(5083) 合金 溶接部の破壊応力と温度の関係<sup>41)</sup>.

合金, Zn/Mg 量比を逆にした逆転型三元合金 (Al-4.5% Mg-1.5%Zn) 厚板溶接部の低温における破壊靱性を大型 Deep-Notch 試験により評価した結果である。7N01 合金は 5083 合金より高い強度が得られるが, 143°Kぐらいより破 壊応力が急激に低下し, 顕著な粒界破壊が生じる。他の合 金系に比べてこのように明確な低温脆性を示す理由は現在 のところ明らかでない。今後アルミニウム合金の低温での 塑性変形ならびに破壊に関する系統的な研究が必要になっ ている。なお, Welpmannら<sup>24)</sup>は,より高温になれば伸び が上昇するのを,粒界近傍のPFZ内で強く変形を受けた部 分が動的回復を起こすためと考えている。

# 3. 粒界破壊の考察

前章では粒界破壊が材料の内部構造(粒内析出,粒界析 出とPFZ,粒界偏析,粒界構造,結晶粒径)だけでなく, 変形速度,温度,環境といった外的条件にも大きく影響さ れていることを明らかにした。このように外的条件に影響 されるのは材料が金属で塑性変形が容易であるため,破壊 するまでの塑性変形の条件が大きく影響しているからと考 えられる。

一般に純アルミニウムは特殊な条件を除いて粒界破壊を することはない。これに対して時効析出型アルミニウム合 金は粒界破壊を伴なうことが多い。この違いは何に起因す るのかを考察する。

3.1 純アルミニウム

純アルミニウムの場合, 鋳塊で結晶粒径が大きく, 過飽 和に水素を含んだ場合や融点直下での高温変形以外では粒 界破壊を生じることはない。

現実のアルミニウムは多結晶体で粒界を有する。この粒 界の特徴は、粒内の原子の結合状態と異なり、結合の手が あいていて、他の原子と反応して安定な化合物を形成した り、拡散を容易にしたり、あるいは隣の結晶粒と合体した りする。このように粒界はエネルギーのゆらぎの大きい不 安定状態にある。したがって外力の作用に対してもすぐに 反応して塑性変形を開始する。特に高温になれば、熱活性 のために粒界変形(粒界すべり,粒界移動)だけで塑性変 形する場合がある。アルミニウム合金の高温での超塑性は これを利用している。低温になれば、粒内のすべり面で変 形を生じ、回復過程が遅いと転位を増殖して、一定以上に なれば塑性変形が困難となる。こうして, 粒内でのすべり 面での破壊、すなわち粒内破壊となる。この破壊する時の すべり面での結合力よりも弱くなっているものと考えられ は粒界の結合力 る。

以上のように純アルミニウムでは粒界変形と粒内変形の 容易さが異なるために、すなわち粒界に比べて粒内では転 位が増殖して塑性変形できにくくなるために粒内破壊に至 るものと考えることができる。こうした塑性変形は熱活性 のために変形速度と密接な関係があり、変形速度が遅い間 は塑性変形は追随できるが、速くなると追随できずに破壊 する。

#### 3.2 時効析出型アルミニウム合金

時効析出型合金は純アルミニウムの場合と異なり,粒内, 粒界ともに析出物を伴なうことである。さらに粒界析出と 同時に PFZ も生じる。したがって,粒界,PFZ,粒内 (PFZ 以外の部分),さらには粒界析出物での各々の塑性 変形を考慮する必要がある。しかしながら,析出物は硬く, 塑性変形能をもたない場合が多い。これは析出物の結合の 性格がイオン結合あるいは共有結合性を有しているからで あろう。したがって析出物とマトリックスとの界面も金属 結合性が減少し,電子濃度に方向性あるいは局在化を生じ 塑性変形が困難であると考えられる。

以上のような析出状態にある Al-Zn-Mg 系合金を引張 変形させた時の電子顕微鏡写真が図5である。図5(a) に 示すように塑性変形の容易な粒界・PFZ で優先変形する。 さらに外力が加わると粒内変形する(図5(b))が,粒内は整 合性を有した析出物のために高い変形応力が必要となる。 このためPFZで塑性変形は進行して転位が集積される。こ



図5 Al-6%Zn-1.5%Mg 系合金の粒界近傍の変形状態

733°K-3.6 ksec 水冷→423°K×57.6 ksec 時効後 引張変形。(a) (b) 0.5% 変形, (c) 2% 変形.

の転位の一部は粒界に吸収されるが、一部はPFZ粒内との 境界に集積して転位壁( $\mathbf{25}$ (c))が生じる。一方、粒界析 出物と粒界との界面は析出物が塑性変形しにくいため、転 位が集積して塑性変形が困難になる。このようにPFZと粒 内の境界、粒界と粒界析出物の界面では転位が集積して破 壊しやすくなる。もちろん粒界析出物が粒界面と整合性を 失ない、結合力を低下させるならば、異物が混在したのと 同様で破壊しやすくなる。破壊はこのような塑性変形がで きなくなり結合力が低下した部分を伝播するものと考えら れる。いずれにしても粒界近傍のところで破壊し、いわゆ る粒界延性破壊として、後述の  $\mathbf{29}$ (b)のように粒界面に ディンプルが観察される。

以上は主に高温時効材に関してであるが、室温時効材の ように粒界析出が殆んどない場合にはPFZも観察されず、 粒界破壊よりすべり面で破壊する。この場合は純アルミニ ウムの塑性変形・破壊と同様であろう。ただし溶質原子が 粒界に偏析しやすく、反応性に富むため、次に述べるよう な応力腐食割れに関しては敏感になる。

## 3.3 応力腐食割れ,水素脆性

水素がアルミニウム材料の粒界破壊に大きな影響を及ぼ しているのは応力腐食割れの研究からも明らかである。現 在のところ、アルミニウム合金の粒界における水素の存在 状態に関する研究は殆んどない、ただ、 $H_2$ となったガス状 の水素はボイドやブリスター(ふくれ)を形成することは よく知られている。ガス状の水素は $H_2$ となることで安定 化していて、むしろ割れに対して問題となるのは原子状の 水素あるいは電離した水素と考えられる。これらの状態は 化学的に活性で粒界上の金属元素と積極的に反応して結合





図6 高純アルミニウム(99.99%)の粒界破壊.
723°K-345.6 ksec の 均質化熱処理後
623°Kで圧延中に割れ発生.
(a):マクロ組織
(b):き裂先端のミクロ組織
(ガス量は熱処理前 0.21cc/100g Al, 熱処理後 0.17 cc/100g Al を形成しようとするであろう。またこうした水素は反応す る原子にもよるが、方向性をもち局在化した電子状態を形 成しやすいために、粒界での金属結合的性格が失なわれて いくものと考えられる。このように粒界に水素が存在する と塑性変形が不可能になり、また粒内の結合力よりも低下 して粒界破壊を生じるものと考えることができる。

次に、水素はどのようにして粒界に拡散してくるかであ るが、第一に凝固により過飽和に固溶された水素が高温の 熱処理により粒界に拡散してくる場合がある。図6は99.99 %の高純度アルミニウムの鋳塊を均質化熱処理(723°K× 345.6 ksec)して623°Kで圧延した時の粒界割れである。 粒界にはボイドも観察される。なお、この温度より低い温 度での熱処理では圧延割れを生じなかった。第二に外部か ら水素を吸収する場合である。時効析出型アルミニウム合 金の応力腐食割れがこれに相当する。アルミニウムの表面 で H\* が原子状水素となり粒界を拡散するなどの機構が考 えられるが現在のところ明らかでない。時効析出型合金の 場合、溶質原子が偏析しているため、これらの原子と水素 が反応して結合をつくるものと考えられる。

以上のように応力腐食割れあるいは水素脆性というのは 粒界の結合の性格が変化して,すなわち水素の存在のため に粒界の金属結合性が失なわれて,その結果,粒界での塑 性変形能がなくなるために生じる現象であるということが できる。

## 4. 粒界破壊の防止

時効析出型アルミニウム合金の粒界脆化の具体的な防止 法については別の解説<sup>1)</sup>を参考にして頂くとして,重要な 点を二つ述べてみる。

第一に結晶粒径,結晶粒形状の影響である。一般に等軸 晶ほど,また結晶粒径が大きい程粒界破壊しやすいために, 遷移元素を添加して再結晶を防止したり再結晶粒を微細化 することが多い。図7<sup>(2)</sup>はAl-0.55%Mg-0.75%Si合金に 遷移元素のZr, Cr, Mn, V, Cuを微量添加した結果である。 Zr, Cr, Mn を添加することにより押出材の結晶粒は亜結 晶粒を有する繊維状組織となる。この組織のなりやすさは



以上のように繊維状組織をもたせた合金では伸びの改善 はもちろん耐応力腐食割れ性にも優れていることが明らか になっている。しかしながら、組織に異方性が生じるため に肉厚方向での伸び、耐応力腐食割れ性には問題が残って いる。そのため実用のAl-Zn-Mg 合金には微量の Cu を添 加して肉厚方向の耐応力腐食割れ性を若干向上させてい る<sup>44)</sup>。

第二に加工熱処理方法による伸びの改善である。字野ら <sup>45)</sup>はAl-Cu,Al-Mg-Si,Al-Zn-Mg-Cu合金の延性と破 壊特性に及ぼす加工熱処理の効果を系統的に調べ,Al-Zn-Mg合金では焼入れ後冷間加工し,その焼戻し処理した時 の伸びは、冷間加工しない場合の最高強度域での1%の伸 びに対して7~10%と増加し,破壊形態も粒界破壊から粒 内破壊へと移行することを明らかにした。この時の耐力, 伸びの変化を図8に,破面の状況を図9に示す。また冷間 加工後焼戻し処理した材料では粒内析出物が若干大きくな り、粒界では粗大な粒界析出物もPFZも殆んどなくなって いることが図10からわかる。このように焼入れ後の冷間加 工により粒界近傍までほぼ均一に析出させておくと粒界析 出物が少なくなり、粒界変形を阻害する要因が減少し、ま た粒内析出物も大きくなるため粒内変形が容易になって粒 内破壊タイプへと移行する。

以上述べた二つの方法は,粒界を小傾角粒界にするか, あるいは粒界近傍に変形を与えて粒界析出物を抑制するこ とで延性の向上が行われている例である。また押出材の場 合には押出時の冷却速度をコントロールすることにより粒 界析出物を抑制することも実施されている。



図7 Al-0.55%Mg-0.75%Si合金の伸びと焼入れ 冷却速度の関係に及ぼす添加元素の影響<sup>42</sup>



図8 Al-6%Zn-1.5%Mg 合金の降伏応力に及ぼす冷 間加工の影響<sup>45)</sup>.

(733°K 焼入れ→冷問加工→393°K 時効)



図9 Al-6%Zn-1.5%Mg 合金の引張試験後の破面45).

- (a) 焼入れ状態
- (b) 393°K-166.8 ksec 時刻
- (c) 20% 冷間加工後 393°K-172.8 ksec 時効
- (d) 50% 冷間加工後 393°K-172.8 ksec 時効



0.2µm

 図10 Al-6%Zn-1.5%Mg 合金を 773°Kより水焼入れ後, 室温で 50% の圧延加工を加え,さらに 393°K で 86.4 ksec 時効した試料の電顕組織<sup>(5)</sup>.
 (→矢印が粒界)

## 5. おわりに

時効析出型アルミニウム合金は時効析出処理によって高 い強度を得ているが、この反面、結晶粒界に析出を伴なう ために、延性の低下や粒界破壊の原因となっている。また 合金系によっては、水素が粒界でトラップされ金属原子と 結合するために、結晶粒界での塑性変形能を失ない、さら に粒界の結合力あるいは結合エネルギーの低下となって、 応力腐食割れの原因ともなっている。これらの機構につい てはまだまだ今後の研究に待っことが多い。これからは2 章で述べたような各要因、すなわち材料の内部構造(粒内 ・粒界析出、粒界偏析、粒界構造、結晶粒径など)や変形 速度、温度、環境といった外的条件との相互関係を考慮に 入れて破壊現象あるいは粒界破壊を取り扱う必要がある。 さらにこれらの相互関係を扱う上には、塑性変形を担って いる金属結合あるいは他の結合をも含めた化学結合の観点 <sup>40</sup>にまでさかのぼることが必要であろう。3章 では結合の 性格を含めて若干の考察を試みたが,粒界破壊というのは, 粒界の持つ金属結合的性格が,析出物や水素元子により失 なわれるために,粒界で塑性変形できなくなり,さらに結 合力が低下して,粒内よりも小さくなった時に生じるもの と考えられる。今後,時効析出による粒内,粒界での結合 状態の変化や,腐食環境中での粒界結合状態の変化に注目 して,それぞれの結合状態と塑性変形との関係や,結合 力(結合エネルギー)を定量的に計算することにより<sup>47</sup>, 何故結晶粒界で破壊するのかという基本的な問題に答えて いくことが可能になるであろう。

#### 献

- 1) 馬場義雄, 吉田英雄: 軽金属, 31 (1981), 195.
- 2) 馬場義雄:日本金属学会会報, 17 (1978), 498.

文

- 3) 畑 栄一, 馬場義雄: 日本金属学会会報, 18 (1979), 478.
- G. Thomas and J. Nutting: J. Inst. Metals, 88 (1959-60), 81.
- N. Ryum, B. Naegland and T. Lindtveit: Z. Metallk., 58 (1967), 28.
- 6) N. Ryum: Acta Met., 16 (1968), 327.
- P.C. Varley. M.K.B. Day and A. Sendorek : J. Inst. Metals, 86 (1957-58), 337.
- P.N.T. Unwin and G.C. Smith: J. Inst. Metals, 97 (1969), 299.
- M. Abe, K. Asano and A. Fujiwara: Met. Trans., 4 (1973), 1499.
- A.J. Sendriks, P.W. Slattery and E.N. Pugh : Trans. ASM, 62 (1969), 815.
- P.N.T. Unwin and R.B. Nicholson: Acta Met., 17 (1969), 1379.
- P. Doig and J.W. Edington: Br. Corros. J., 9 (1974), 220;
   Corrosion, 31 (1975), 347; Met. Trans., 6A (1975), 943.
- J. M. Chen, T. S. Sun, R. K. Viswanadham and J. A. S. Green: Met Trans., 8A (1977), 1935.
- 14) M. Raghavan: Met, Trans., 11A (1980), 993.
- 15) 木村 宏: 金属物理セミナー, 4 (1980), 261; 5 (1981), 113.
- 16) T. Kawabata and O. Izumi: Acta Met.. 24 (1976), 817.
- 17) 川畑 武: 軽金属, 33 (1983), 38.
- 18) G. Ludtka and D.E. Laughlin: Acta Met., 13A (1982), 411.
- 19) J. Aucote and D.W. Evans: Metal Sci., 12 (1978), 57.
- P. Schwellinger : Aluminium, 55 (1979), 136; Z. Metallk.,
   71 (1980), 520.
- 21) E.P. Butler and P.R. Swann: Acta Met., 24 (1976), 343.
- 22) R. Gronsky and P. Furrer: Met Trans., 12A (1981), 121.
- 23) M. Gräf and E. Hornbogen: Acta Met., 25 (1977), 883.
- K. Welpmann, A. Gysler and G. Lütjering: Z, Metallk., 71 (1980), 7.
- 25) ASTM, STP 665 (1979).
- 26) 安倍 睦ら:日本金属学会誌,45 (1981),1161;高野道典ら: 鉄と鋼,65 (1979),212;防食技術,32 (1983),456.
- 27) 村上陽太郎: 軽金属, 31 (1981), 748.
- 28) A.W. Thompson: Mater. Sci. Eng., 43 (1980), 41.

- 29) M.O. Speidel et al.: Advances in Corrosion Science and Technology, Vol. 2., Plenum Press, New York, (1972). 115; Hydrogen in Metal, ASM, (1974), 249; Met Trans., 6A (1975), 631.
- 30) R.J. Gest and A.R. Troiano: Corrosion, 30 (1974), 274.
- 31) W. Gruhl: 軽金属, 21 (1971), 46.
- D. Brungs und W. Gruhl: Werkstoffe und Korrosion, 20 (1969), 314.
- 33) G.M. Scamans, R. Alani and P.R. Swann: Corros. Sci., 16 (1976), 443.
- 34) J. Albrecht et al.: Met. Trans., 10A (1979), 1759; 13A (1982), 235., 811.
- 35) N.A. ガラクチノワ: 金属内の水素, 日ソ通信社, (1972), 48.
- 36) 大西忠一ら:軽金属, 27 (1977), 367, 473; 28 (1978), 123;
   30 (1980), 551, 560; 31 (1981), 386.
- 37) G.M. Scamans : Aluminium, 58 (1982), 332 : Met. Trans.,
   11A (1980), 846.

- 38) R. Alani and P.R. Swann: Br. Corros. J., 12 (1977), 80.
- L. Christodoulou and H.M. Flower: Acta Met., 28 (1980), 481.
- R. K. Viswandham, T. S. Sun and J. A. S. Green: Met. Trans., 11A (1980), 85.
- 41) 福井利安,竹島義雄,中村 授,馬場義雄:軽金属,25 (1975), 459.
- 42) 吉田英雄,馬場義雄: 軽金属学会第54回春期大会講演概要, (1978),91.
- 43) Y. Baba: Trans. JIM, 11 (1970), 404.
- 44) 福井利安, 吉田英雄, 馬場義雄: 軽金属, 28 (1978), 57.
- 45) 宇野照生,馬場義雄:日本金属学会誌,42 (1978),388;44 (1980),624;45(1981),405;軽金属,26 (1976),347.
- 46) 水島三一郎,市嶋 勲:化学と工業,19 (1966),1320,20 (1967),4.
- R.M. Latanision 6: Atomistics of Fracture (edited by R. M. Latanision), Plenum Press, New York (1982), 3.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-272)

# 技術資料

アルミニウム合金製継目なし高圧ガス容器に関する 国内法規の改正と ISO 規格案の動向\*

竹 島 義 雄\*\* 浜 田 淳 司\*\*\*

Amendments of Domestic Regulations and Trend of ISO Specifications for Seamless Aluminum Alloy Gas Cylinders

by Yoshio Takeshima and Junji Hamada

住友軽金属工業株式会社技術研究所

アルミニウム合金製継目なし高圧ガス容器に関する 国内法規の改正と ISO 規格案の動向\*

# 竹島義雄\*\*浜田淳司\*\*\*

# Amendments of Domestic Regulations and Trend of ISO Specifications for Seamless Aluminum Alloy Gas Cylinders

by Yoshio Takeshima and Junji Hamada

# 1. はじめに

アルミニウム合金製高圧ガス容器の生産量は鋼製容器に 比べるとはるかに少ないが、その歴史はアルミニウム合金 製継目なし高圧ガス容器の我が国唯一の製造会社である当 社においてすでに50年を超え、製造本数の累計は数十万本 に達している。この間のアルミニウム合金製高圧ガス容器 に関する国内法規の変遷の中で、もっとも大幅な改正は、 高圧ガス取締法に基づいて1966年に容器保安規則が施行さ れたときのものである。その後、1980年にそれに次ぐ改正 が実施されて、現在に至っている。

一方, ISO (International Organization for Standardization) においては、1981 年よりアルミニウム合金製継 目なし高圧ガス容器規格案の検討が開始され、我が国も加 わって審議が進められている。

1966年以前の国内法規の変遷及びその改正の基礎データ となった一連の実験並びに改正後の法規の内容については, すでに技術資料<sup>1,2</sup> として本誌にまとめられている。本報 ではアルミニウム合金製継目なし高圧ガス容器に関して, 1966年施行の国内法規改正の要点と1980年の改正内容及び ISO 規格案の動向について述べ,それらに関連する設計上 の問題点を紹介してご参考に供したい。

# 1966年以降の国内法規の改正

#### 2.1 1966年改正の要点

(1) 使用アルミニウム合金材料の増加

それまでは内容積 5 ℓ 以下の継目なし容器の材料として 当時の JIS 呼称による高力 アルミニウム 合金鍛造品 2 種 (現 JIS H 4140, 2017-T4) しか使用できなかったのに対 し、この改正によって内容積の制限がなくなったほか、使 用できるアルミニウム合金材料として次のものが認められ ることになった。

i) 継目なし容器

高力アルミニウム合金鍛造品 2 種 (2017-T4)

- 耐食アルミニウム合金鍛造品1種(5052-H112)
- 耐食アルミニウム合金鍛造品2種(5056-H112)
- ii) 溶接及び低温容器
   耐食アルミニウム合金板1種(5052)
   耐食アルミニウム合金板7種(5083)
- (2) 充てんガスの増加

それまで, アルミニウム合金製容器に充てんできるガス は酸素, 窒素, 空気又は炭酸ガスに限定されていたが, こ の改正で次のように増加された。

- i) アセチレン、アルゴン、キセノン、空気、酸素、シ アン化水素、水素、炭酸ガス、窒素、トリメチルアミ ン、ネオン、ヘリウム、メタン、メチルエーテル及び 六ふっ化硫黄
- ii) エタン,エチレン,シクロプロパン,ブタジエン, ブタン,ブチレン,プロパン,プロピレン及びこれら のガスのうち2以上のものを混合したもの
- (3) 容器検査における試験の省略

鋼製継目なし容器の場合には外観検査,引張試験,衝撃 試験,圧かい試験,耐圧試験,破裂試験\*<sup>1</sup>及び気密試験を 行うことになっているが,アルミニウム合金製の場合には これらのうち,衝撃試験及び破裂試験を行う必要がないと 定められた。

#### 2.2 1980年改正の経緯及び内容

1966年の改正以降も、アルミニウム業界としては軽金属 溶接構造協会(当時は軽金属溶接技術会)が窓口となって、 充てんガスについての制限緩和等を要望してきたが、法規

<sup>\*</sup>軽金属溶接, 21 (1983), No. 10 に掲載

<sup>\*\*</sup>技術研究所

<sup>\*\*\*</sup>技術部

<sup>\*1</sup> 鋼製容器の破裂試験は小容器についてのみ行い,その場合には 引張試験,衝撃試験及び圧かい試験を省略することができる。 小容器とは長さ 60cm 以下, 胴部の外径 5.7cm 以下のものを指 す。

を改正するまでには至らなかった。

その後,1979年に高圧ガス保安協会に「アルミニウム容 器規準委員会」が組織され,高圧ガス取締法に基づいて高 圧ガス容器を規定している容器保安規則,容器保安規則関 係基準等のうち,アルミニウム合金製継目なし容器に関す る内容の見直しが行われることになった。この第一の目的 は,米国,英国,オーストラリア等で製造されているアル ミニウム合金製継目なし容器の材料が容器保安規則に定め られているものと異なっている(大半はAA6351-T6相当) ので国内では使用できないことを解消するためであり,併 せて,次に示す各項目について再審議するものであった。

- i) 材料(化学成分及び機械的性質)
- ii) 設計(肉厚計算式及び許容応力)
- iii) 充てんガス
- iv) 試験項目

同委員会は1979年7月31日から11月28日までの間に計5 回開催され,審議の結果を通商産業省へ答申した。そして, 翌年8月1日付の通商産業省令第29号によって容器保安規 則が改正され,次いで同年10月6日に容器保安規則関係基 準が改正された。これらの改正内容は次のとおりである。

(1) 使用アルミニウム合金材料の削除及び追加

1966年の改正によって継目なし容器の材料として認めら れていた 2017-T4, 5052-H112 及び 5056-H112 のうち, 5052-H112 は製造実績がほとんどないので削除され,新た に 6061-T6, 6151-T6 及び AA6351-T6 が追加された。各 材料の機械的性質を表1に示す。

and the second se	NAMES OF TAXABLE PARTY AND ADDRESS OF TAXABLE PARTY.	and any supervised on the second s	the second s	THE PARTY NAMES IN COLUMN 2 IN THE OWNER OF A DESCRIPTION OF	
材	料	耐力 (kg/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (kg/mm²)	伸 (%)	
2017	-T4	$\geq$ 22	≥37	≥18	
5056	-H112	$\geq$ 12	$\geq$ 25	≥15	
6061-T6				$\geq$ 14	
6151-T6				$\geq 14$	
AA6351	- T6			$\geq$ 14	

表1 継目なし容器材料の機械的性質<sup>1,2)</sup>

注(1) T6 材の耐力及び引張強さは容器メーカーの保証値以上とす る。容器メーカーの保証値とは,容器メーカーが高圧ガス保 安協会に届出をし,協会が認めた値をいう。ただし,耐力保 証値は引張強さ保証値の85%以下でなければならない。

(2) 伸びの数値は,容器の胴部の肉厚が 8mm 未満の場合は,その肉厚が 8mmから 1mm 又はその端数を減少するごとに 1.5 を減じてよい。

なお、この改正で材料の表示に新 JIS 規格の呼称が採用 された。

(2) 肉厚計算式及び許容応力の変更

胴部肉厚計算式は(1)式から(2)式に変更された。

$$t = \frac{Pd}{200 S} \qquad \dots \dots (1)$$
  

$$t = \frac{D}{2} \left( 1 - \sqrt{\frac{100S_{h} - 1.3P_{h}}{100S_{h} + 0.4P_{h}}} \right)$$
  

$$\forall t = \frac{d}{2} \left( \sqrt{\frac{100S_{h} + 0.4P_{h}}{100S_{h} - 1.3P_{h}}} - 1 \right)$$

- D:外径(mm)
  - d :内径(mm)
- P:最高充てん圧力(kg/cm<sup>2</sup>)
- P<sub>h</sub>: 耐 圧 試 験 圧力 (kg/cm<sup>2</sup>)
- S:最高充てん圧力における許容応力

(kg/mm²)

Sh:耐圧試験圧力における許容応力(kg/mm<sup>2</sup>)

これまで使用されていた(1)式は内径式,新たに採用された(2)式は Bach 式と呼ばれている。後者は我が国において 鋼製継目なし容器の胴部肉厚計算式として従来から使用されていたものである。これらの式の導出については 4.1 項 で詳しく述べる。

(1) 式及び (2) 式からわかるように、アルミニウム合金製 容器は従来最高充てん圧力において設計されていたが、こ の改正で耐圧試験圧力における設計に変更された。この点 に関しても鋼製容器と同じになったわけである。新たに定 められた耐圧試験圧力における許容応力 Shを  $\mathbf{z}$  に示す。 この結果、最高充てん圧力 P=150kg/cm<sup>2</sup> の場合、肉厚計 算式と許容応力の組合せによって決まる胴部の計算最小肉 厚tは、5056-H112 容器については改正前後でほとんど変 わっていないが、2017-T4 容器については4~5%厚くな った。

表2 耐圧試験圧力における許容応力

熱処理	許 容 応 力 Sh
H112	引張強さ×5/10.5
T4	引張強さ×5/10
<b>T6</b>	耐 力×4/5

(3) 充てんガスに関する制限削除

鋼製容器, アルミニウム合金製容器のいずれの場合も, 充てんガスの種類によっては腐食を生じる恐れがある。し かし, 鋼製容器については充てんガスの制限がないのに対 し, アルミニウム合金製容器のみ充てんガスを制限するの は理由がないので削除された。容器検査を申請する際には 充てんしようとするガスの種類及び圧力を明らかにする必 要があるので,材料とガスとの適合性はこの段階でチェッ クされることになる。アルミニウム合金製容器に充てんし た場合に問題を起こしそうなガスとしては湿潤な,ハロゲ ン化物,オゾン,アンモニア等が挙げられる。

(4) 曲げ試験の採用

従来から, 圧かい試験を行うことが適当でない容器の場 合は,容器から採取した試験片についての曲げ試験で代用 できることになっていた。「圧かい試験を行うことが適当 でない容器」の解釈として,従来からの「胴部の外径が大 であるため試験機にかけ難い容器又は形状が特異である容 器」とは別にアルミニウム合金製容器が加えられた。この 理由は, アルミニウム合金製容器の圧かい試験においては, くさび直下の内面に円周方向の割れが入ることがあり,合

72

否の判定が不明確になるためである。

#### 3. ISO 規格案の動向

# 3.1 ISO における高圧ガス容器に関する審議

ISO における高圧ガス容器に関する審議は TC58 (第 58 技術委員会) において行われている。TC58 には下部機構 として四つの小委員会 SC1~4が設置されており、それ ぞれ次の部門を担当している。ここで、容器規格の作成は SC3の担当である。

- SC1: 容器の塗色
- SC2:バルブ
- SC3:容器の設計
- SC4:容器の再検査及び再試験

SC3における容器規格案の審議はまず 鋼製継目なし容器に始まり、その後、鋼製溶接容器、アルミニウム合金製 継目なし容器と対象が拡げられてきた。鋼製継目なし容器 規格は ISO 4705 として公布手続きが進められており、鋼 製溶接容器規格案は現在 DIS 4706 となっている。

アルミニウム合金製継目なし容器規格については,1979 年に TC58 事務局から各国に対して新規作業項目として支 持するか否かの問合せが行われ,1981年に英国が原案を作 成して実質的な検討段階に入った。SC3 における審議は 1982年4月の第22回会議が最初であり,同年11月の Ad Hoc 会議を経て,1983年4月の第23回会議で継続審議され ている。

#### 3.2 アルミニウム合金製継目なし容器規格案の概要

アルミニウム合金製継目なし容器規格案の内容はまだま だ流動的であるが,第23回会議における概要は次のようで ある。

(1) 適用範囲

内容積:0.5~150ℓ

充てんガス: 圧縮ガス, 液化ガス, 溶解ガス

(2) 材料

標準材料:6351\*2,6061,5283,5056,2017,2001 その他の合金も腐食試験に合格すれば使用可能

(3) 設計

胴部肉厚計算式:

$$t = \frac{P_h D}{\frac{200 R_e}{1.3} + P_h} \qquad \dots \dots (3)$$

- ここに、t:計算最小肉厚(mm)
   D:外径(mm)
   P<sub>h</sub>:耐圧試験圧力(kg/cm<sup>2</sup>)
   R<sub>e</sub>:耐力保証値(kg/mm<sup>2</sup>)
   (原文では絶対単位系が用いられている)
- (4) 製造方法鍛造棒又は押出棒の冷間又は熱間押出(+冷間抽伸)
- \*2 容器材料として最も一般的で,好ましいものと提言されている。

板のカッピング

押出管又は抽伸管の両端絞り

(5) 試験項目

原型試験:繰返し加圧試験,腐食試験(標準材料以外) 組 試 験:引張試験,曲げ又は圧かい試験,破裂試験 全数試験:硬さ試験,気密試験,耐圧試験

#### 3.3 我が国の対応

ISO/TC58の国内事務局は高圧ガス保安協会が担当して おり、協会内には国内委員会として、JGSC-ISO/TC58委 員会が設置されている。アルミニウム合金製継目なし容器 規格案に対する我が国からの主な要望事項は次のとおりで ある。

(1) 使用アルミニウム合金材料の追加

英国原案では 6351(-T6) 及び 6061(-T6) の 2 材料のみ となっていたので, 我が国からは国内で実績のある 2017 (-T4) 及び 5056(-H112) の追加を要望した。第22回 SC 3 会議において討議された結果, 3.2 項 (2) に示したように改 められた。5283と2001はフランスの要望によるものである。

(2) 許容応力の変更

(3) 破裂試験及び全数硬さ試験の削除

3.2 項(5) に示した試験項目のうち,組試験としての破裂 試験及び全数試験としての硬さ試験はいずれもあまり意味 がなく,他の試験で十分であるとの考えから,両試験の削 除を要望している。SC3 においては,試験項目について, まだあまり突込んだ議論が行われていないが,ヨーロッパ 諸国の両試験に対する執着は強いようである。

## 4. 高圧ガス容器の設計に関する問題点

#### 4.1 胴部肉厚計算式

前章までの国内法規 及び ISO 規格案における 胴部肉厚 計算式は 内径式,平均径式,Bach 式の三つであるが,こ の他に Maxwell 式と呼ばれる (4) 式が高圧ガス容器の設計 に使用されている。

$$t = \frac{3 P_h D}{700 S_h - 4 P_h} \qquad \dots \qquad (4)$$

ここに、t:計算最小肉厚(mm)

D:外径 (mm)

- P<sub>h</sub>: 耐圧試験圧力(kg/cm<sup>2</sup>)
- S<sub>h</sub>: 耐圧試験圧力における許容応力(kg/mm<sup>2</sup>)

それぞれの式を使用している主要国は, つぎのとおりで ある。

内径式:現在は主要国においては使用されていない 平均径式:ドイツ,フランス,オーストラリア Bach 式:日本,米国,カナダ,イタリア Maxwell式:英国,南アフリカ

以下において, これらの式の導出について述べ, 各式に よる計算肉厚の比較を行ってみた。

内圧を受ける厚肉円筒の応力は Lamé による (5) 式で与 えられる。

$$\sigma_{t}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{r}_{i}^{2} \mathbf{p}}{\mathbf{r}_{o}^{2} - \mathbf{r}_{i}^{2}} \left( 1 + \frac{\mathbf{r}_{o}^{2}}{\mathbf{r}^{2}} \right)$$

$$\sigma_{r}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{r}_{i}^{2} \mathbf{p}}{\mathbf{r}_{o}^{2} - \mathbf{r}_{i}^{2}} \left( 1 - \frac{\mathbf{r}_{o}^{2}}{\mathbf{r}^{2}} \right)$$

$$\sigma_{z}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{r}_{i}^{2} \mathbf{p}}{\mathbf{r}_{o}^{2} - \mathbf{r}_{i}^{2}}$$

$$(5)$$

(5) 式より断面の平均応力を求めると(6) 式となる。

$$\overline{\sigma}_{t} = \frac{1}{r_{o} - r_{i}} \int_{r_{i}}^{r_{o}} \sigma_{t}(r) dr = \frac{r_{i} p}{t}$$

$$\overline{\sigma}_{r} = \frac{1}{r_{o} - r_{i}} \int_{r_{i}}^{r_{o}} \sigma_{r}(r) dr = -\frac{r_{i} p}{r_{o} + r_{i}}$$

$$\overline{\sigma}_{z} = \sigma_{z} = \frac{r_{i}^{2} p}{r_{o}^{2} - r_{i}^{2}}$$

$$(6)$$

ここに, t: 肉厚 (=ro-ri)

(6) 式の **ō**t が許容応力 S 以下であるとおけば (7) 式が得られる。

$$t \ge \frac{r_i p}{S}$$
 ...... (7)

これが内径式である。

つぎに,(6)式に最大せん断応力説による降伏条件(Trescaの降伏条件)を適用すると,相当応力σeqは(8)式となる。

$$\sigma_{eq} = \frac{r_i p}{t} + \frac{r_i p}{r_0 + r_i} \lesssim \frac{r_i p}{t} + \frac{p}{2} \quad \dots \dots \quad (8)$$

この σeg が許容応力以下であるとおけば(9) 式が得られる。

$$t \geq \frac{2r_{i}p}{2S-p} \forall it t \geq \frac{2r_{o}p}{2S+p} \qquad \dots \dots \qquad (9)$$

これが平均径式である。

一方,(5)式より最大応力は円筒内面の円周方向応力であり,内面の各応力は(0)式で表わされる。

$$\sigma_{t}(\mathbf{r}_{i}) = \frac{(\mathbf{r}_{o}^{2} + \mathbf{r}_{i}^{2})\mathbf{p}}{\mathbf{r}_{o}^{2} - \mathbf{r}_{i}^{2}}$$

$$\sigma_{r}(\mathbf{r}_{i}) = -\mathbf{p}$$

$$\sigma_{z}(\mathbf{r}_{i}) = \frac{\mathbf{r}_{i}^{2}\mathbf{p}}{\mathbf{r}_{o}^{2} - \mathbf{r}_{i}^{2}}$$

$$(10)$$

(0)式に最大主ひずみ説による降伏条件を適用すると、相当 応力は(0)式となる。

$$\sigma_{eq} = \frac{(r_o^2 + r_i^2)p}{r_o^2 - r_i^2} - \nu \left(\frac{r_i^2p}{r_o^2 - r_i^2} - p\right) \cdots (11)$$

ここに, ν:ポアソン比

この σ eq が許容応力以下であるとおけば (2)式が得られる。

Bach 式は (2) 式において  $\nu = 0.3$  としたものである。

また,(0)式にせん断ひずみエネルギー説による降伏条件(Misesの降伏条件)を適用すると,相当応力は(3)式となる。

この σeq が許容応力以下であるとおけば(4)式が得られる。

Maxwell 式は (4) 式の近似式である。

このように、これら四つの肉厚計算式の相違は応力状態 に関して、薄肉円筒(すなわち、断面の平均応力)を考え るか、厚肉円筒の内面を考えるかということと、材料の降 伏条件として何を適用するかである。両者の組合せによっ ては、これら四つ以外にも肉厚計算式が考えられるわけで あり、それらすべてを  $\mathbf{a}_3$ に示す。  $\mathbf{a}_3$ においては P/S を外径と内径の比 K(=ro/ri=D/d)の関数として表わし ている。

表3 応力状態と降伏条件の組合せによる種々の肉厚計算式

	•••			
降伏条件态力状態	最大主 応力説	最大せん断 応 力 説	最 大 主 ひずみ説	せん断ひずみ エネルギー説
薄肉円筒	A1	A2	A3	A4
厚肉円筒内面	B1	B2	В3	B4
$A1: \frac{p}{S} = K$	-1		内径	式
$A2: \frac{p}{S} = \frac{K}{S}$	$\frac{X^2-1}{2K} \stackrel{.}{\leftarrow} \frac{2}{2}$	$\frac{(K-1)}{K+1}\dots$	平均後	圣式
$A3: \frac{p}{S} = \frac{1}{1}$	$\frac{K^2-1}{.3K+0.4}$			
$A4: \frac{p}{S} = \frac{K}{\sqrt{S}}$	$\frac{X^2 - 1}{\sqrt{3} K}$			
$B1: \frac{p}{S} = \frac{K}{K}$	$\frac{X^2-1}{X^2+1}$			
$B2: \frac{p}{S} = \frac{K}{S}$	$\frac{K^2 - 1}{2K^2}$			
$B3: \frac{p}{S} = \frac{1}{1}$	$\frac{K^2-1}{1.3K^2+0.4}$	··· <i>·</i>	······Bach	式
$B4: \frac{P}{S} = \frac{K}{\sqrt{S}}$	$\frac{K^2-1}{3K^2}$ 7	$\frac{(K-1)}{10K-4}\dots$	······Maxy	well式

表3の各式によるKとP/Sの関係を図1に示す。ここで, 薄肉円筒が降伏するということは,その導出過程から理解 できるように,厚肉円筒における全面降伏に近く,例えば, 最大せん断応力説を適用した場合の厚肉円筒の全面降伏を 表わす(時式は,平均径式とほぼ同じKとP/Sの関係を与え る。

 $\frac{p}{S} = \ln K \qquad \cdots \cdots (15)$ 

したがって、図1において同一の降伏条件で比較すれば、 同じKに対して、薄肉円筒の降伏を考えているAの方が厚 肉円筒の内面降伏を考えているBよりもつねに高い P/Sを 与え、その差はKが大きいほど大きい。ただし、ここで問 題となるのは、厚肉円筒の全面降伏には径の増大が伴う (すなわち、(5)式の右辺は正確には lnK'、K' は変形後の外 径と内径の比)が、 薄肉円筒の降伏ではそれが考慮されて



図1 表3の各式によるKと P/Sの関係

いない点である。

図1より,表3に示した8つの式の中で,実際に容器の 設計に使用されている式は,内径式も含めていずれも中庸 の計算最小肉厚を与えることがわかる。容器の肉厚計算式 としてどの式が最良かを決めるのはむつかしいが,著者ら は肉厚計算式を導出するときの降伏条件としては,最大せ ん断応力説又はせん断ひずみェネルギー説が適当であると 考えている。

なお, ISO/TC58/SC3 では WG8 (鋼製容器の専門家会 議)において, 肉厚計算式の比較検討を行うため, 鋼製容 器の内圧負荷試験が計画されている。

#### 4.2 耐圧試験圧力と充てん圧力の関係

現在,高圧ガス容器の設計は一般に耐圧試験圧力のレベ ルで行われているが,容器の機能と安全性の点で,耐圧試 験圧力と実際に充てんする圧力との関係が重要となる。

我が国の法規では、永久ガスの場合の最高充てん圧力は 「35℃においてその容器に充てんすることができるガスの 圧力のうち、最高のものの数値」と定義されており、耐圧 試験圧力はガスの種類に関係なく最高充てん圧力の 5% 倍 (5056-H112 容器のみ 1.5 倍)と定められている。

容器に充てんされた永久ガスの場合,温度が上昇すると 圧力も上昇するが,その上昇の程度はガスの種類と充てん 圧力によって異なる。そこで,到達しうる最高温度を仮定 し,基準温度で充てんされたガスの最高温度における圧力 (これを最高到達圧力と称する)と耐圧試験圧力との関係 を規定する考え方がある。

前者のように、充てん圧力と耐圧試験圧力の比率をガス の種類に関係なく一定値で規定している国としては、我が 国の他に、米国、カナダ、ドイツ、イタリアがあり、後者 のように、最高到達圧力と耐圧試験圧力の比率を一定値で 規定している国としては、英国、オーストラリア、南アフ リカがある。フランスは両者の折衷方式を用いている。 ISO/TC 58/SC3 においては、現在のところ容器の安全性 に関して筋道が通っているという理由で、後者の考え方が 支配的であり、基準充てん温度15℃、最高温度65℃、耐圧 試験圧力は最高到達圧力の 1.25 倍という案が出ている。

表4 15℃で充てんされた種々のガスの65℃における到達圧力

15℃における 去てん 圧力	65℃における到達圧力 (kg/cm²)								
$(kg/cm^2)$	メタン	酸素	アルゴン	一酸化炭素	空気	窒素	ネオン	水素	ヘリウム
35.2	42.6	42.0	41.8	42.0	41.9	42.0	41.4	41.2	40.7
70.3	88.0	85.1	85.0	85.1	84.1	84.8	82.8	82.6	82.7
105.4	136.2	129.4	129.2	129.2	128.8	128.7	124.4	124.0	123.9
126.5	167.2	156.6	156.3	156.2	155.6	155.4	149.3	148.9	148.7
139.2	185.8	172.7	172.6	172.4	171.7	171.5	164.3	163.7	163.4
175.8	242.3	221.0	220.8	219.8	218.6	218.0	207.5	206.9	206.7
210.9	295.1	268.1	268.2	265.9	264.3	263.3	249.2	248.2	249.3
232.0	327.5	296.9	297.0	293.8	292.2	290.8	274.5	273.2	274.3
246.1	349.2	316.4	316.5	312.3	310.8	309.3	290.9	289.7	290.7
253.1	359.9	326.4	326.2	321.6	320.1	318.4	299.4	298.3	299.0
281.2	401.9	365.9	365.2	358.6	357.8	355.4	333.0	332.7	331.8

15℃で充てんされた種々のガスの65℃における到達圧力 を表4に示す。温度上昇による圧力上昇程度からみると、 各ガスは三つのグループに分けられる。それぞれのグルー プの代表としてメタン、酸素及び水素について、15℃にお ける充てん圧力と65℃における到達圧力の関係を図2に示 す。図2より、メタン及び酸素のグループでは、充てん圧 力が高いほど圧力上昇程度が大きいことがわかる。

充てん圧力と耐圧試験圧力の具体的な決め方としては, つぎの3通りの方法が考えられる。

(1) 基準温度における充てん圧力を一定とし、ガスの種類毎に異なる最高到達圧力に一定の係数を乗じて耐圧試験 圧力を決める。この場合、耐圧試験圧力はガスの種類によって異なる値となる。



図2 15℃における充てん圧力と65℃における到達圧力の関係

(2) 耐圧試験圧力を一定とし,一定の最高到達圧力より ガスの種類毎に基準温度における充てん圧力を決める。こ の場合,充てん圧力はガスの種類によって異なる値となる。

(3) 温度上昇による圧力上昇のもっとも大きいメタンを すべてのガスの代表として,充てん圧力と耐圧試験圧力を 決める。この場合,結果的に充てん圧力と耐圧試験圧力の 比率はガスの種類に関係なく一定となる。

なお,我が国で定められている基準充てん温度の35℃は 諸外国のそれ(15~21℃)と比べると例外的に高いので, 充てん圧力の数値が同じ場合でも,実質的な充てんガス量 はかなり少ない。

## 4.3 繰返し加圧強度

高圧ガス容器には一般にガスの再充てんが繰返されるが, 国内法規には繰返し加圧強度に関する規定がない。当社で は1950年に通商産業省通商化学局無機課より提示された 「軽合金製小容器に対する確性試験要領」から,アルミニ ウム合金製継目なし高圧ガス容器に必要な繰返し加圧強度 を「最高充てん圧力×10,000回」とみなし,従来この条件 で繰返し加圧試験を実施してきた"。ところが,諸外国の 中にはもっと厳しい条件で続返し加圧試験を義務づけてい るところが多く,ISO 規格案にも原型試験としての繰返し 加圧試験条件が「%Ph×80,000回又はPh×12,000回(Ph: 耐圧試験圧力)」と定められている。

そこで,表5に諸元を示す5種類の容器3本ずつについ て,耐圧試験圧力(2.5 (容器はそれ以上)の繰返し加圧試 験を実施した。圧力媒体はタービン #140相当の油圧作動 油であり,繰返し速度は6cpm,試験繰返し数はISO規格 案に定められている 12,000回の2倍とした。試験結果は 表6に示すように,いずれの容器にも異状は認められなか った。

繰返し加圧強度が問題となる部位は一般に胴部よりもむ しろ底部や頭部であり、特に胴部から底部への接続部は形 状的に応力集中を生じやすく、繰返し加圧によって疲労破 壊の起点となる可能性を有している。ISO 規格案並みの繰 返し加圧強度は時代の要求であると考えられるので、今後 新たに設計する容器については、底部近傍の応力分布等に 今まで以上の注意をはらう必要があろう。

材料	内容積	最高充てん 圧 力	耐圧試験 圧 力	外径	内 径	膈部肉厚	底部形状	底部肉厚	全 長
	(l)	(kg/cm <sup>2</sup> )	(kg/cm <sup>2</sup> )	(mm)	(mm)	(mm)		(mm)	(mm)
2017-T4	1.0	150	250	85	73	6	凸	9	296
11	2.0	"	"	100	86	7	平	11	422
11	4.0	"	"	128	113	7.5	"	10	500
5056-H112	2.5	"	225	120	98	11	凸	15	420
"	6.5	"	11	148	121	13.5	भ	22	670

表5 繰返し加圧試験供試容器の諸元

容器記号	材 料	内容積 (ℓ)	試験圧力 (kg/cm²)	繰返し回数	備 考			
1 - 1 1 - 2 1 - 3	2017-T4	1.0	250	25,500 ″	異状なし <i>"</i> <i>"</i>			
2 - 1 2 - 2 2 - 2	2017-T4	2.0	250	24,686 24,821 ″	異状なし <i>"</i> <i>"</i>			
4 - 1 4 - 2 4 - 3	2017-T4	4.0	250	25,468 ″	異状なし <i>"</i> <i>"</i>			
2.5-1 2.5-2 2.5-3	5056-H112	2.5	250	24,686 25,491 ″	異状なし <i>"</i> <i>"</i>			
6.5-1 6.5-2 6.5-3	5056-HI12	6.5	225	25,348 <i>"</i> 22,297	異状なし <i>"</i> <i>"</i>			

# 表6 繰返し加圧試験結果

### 5. おわりに

アルミニウム合金製継目なし高圧ガス容器に関する国内 法規の改正とISO規格案の動向及びそれらに関連する設計 上の問題点について述べた。

ISO 規格案の審議完了にはまだかなりの時間を要するものと考えられるが、最近の動向から、これに逐次対処していく必要がある。この機会に、容器の設計・製造・検査に関してよりいっそうの向上をめざして考えることも大切であり、本資料がご参考となれば幸甚である。

おわりに, 4.3 項に記した繰返し加圧試験は住金機工株 式会社において実施されたものであり, ご尽力いただいた 関係各位に対して厚く謝意を表する。

# 文 献

1) 深井誠吉, 竹内勝治, 中村 授:本誌, 5 (1964), 158.

2) 竹内勝治:本誌, 8 (1967), 63.