

論 文

銅合金復水器管の異物閉塞に起因した局部
エロージョン・コロージョンについて*

渥 美 哲 郎** 永 田 公 二***
佐 藤 史 郎***

Local Erosion-corrosion of Copper Alloy Condenser
Tubes caused by Lodgement of Foreign Bodies

by Tetsuro Atsumi, Koji Nagata and Shiro Sato

住友軽金属工業株式会社技術研究所

銅合金復水器管の異物閉塞に起因した局部エロージョン・コロージョンについて*

渥 美 哲 郎** 永 田 公 二***
佐 藤 史 郎***

Local Erosion-corrosion of Copper Alloy Condenser Tubes caused by Lodgement of Foreign Bodies

by Tetsuro Atsumi, Koji Nagata and Shiro Sato

In Japan, almost of all the thermal and nuclear power units have been using aluminum brass tubes for their main steam condensers. The current statistics on the number of aluminum brass condenser tube failures show that above 90 percent of tube failures have arisen from local erosion-corrosion caused by lodgement of foreign bodies in a tube bore. To make clear the mechanism of occurrence and progression of local erosion-corrosion, both hydrodynamic and electrochemical studies have been made.

The results obtained are as follows;

(1) The condition that foreign bodies lodge in a tube bore produces the excessive flow around the lodgement of foreign bodies.

Excessive flow created around the foreign bodies increases in logarithmically proportion to the ratio of cross sectional area A/a. (A : flow area of tube, a : flow area at the lodgement of foreign body)

Locally increased flow is also dependent upon the shape of foreign bodies.

Maximum velocity around foreign bodies is about 6 meter per second under the similar flowing condition of actual condenser.

(2) Increased velocity and strong turbulence around the lodgement produce excessive fluid surface shear stress against the tube wall about 10~30 times of condition of normal flow. The excessive flow easily removes the protective film formed on aluminum brass tube and prevents the reformation of protective film around the lodgement of foreign bodies.

(3) Electrochemical measurement shows that the increase in flowing velocity decreases the thickness of diffusion layer and increases the rate of reaction of dissolved oxygen reduction process. The corrosion rate around the foreign bodies is estimated to reach 10~30 mm/y which was calculated from limited diffusion current density of dissolved oxygen.

(4) Sea water flowing test has proved that aluminum brass tube suffered local erosion-corrosion of 0.87mm around the artificial foreign bodies in 36 days.

(5) The countermeasures for local erosion-corrosion caused by lodgement of foreign bodies are as follows;

- (i) To avoid incoming of foreign bodies and to remove foreign bodies lodged in a tube by means of mechanical system, such as mussel filter, brush cleaning, back wash and so on.
- (ii) To use the tubes of high resistant material and/or those with high strength film which can resist against increased flow such as titanium and/or APF tube.

1. 緒 言

わが国の火力・原子力発電プラントにおける蒸気タービン復水器は海水を冷却水とする多管式表面復水器が殆どで

あり、復水器管には海水耐食性、コスト効果の観点から主として銅合金管が使用されてきた。その使用量は面積率にして全復水器管の90%以上に及んでおり¹⁾、使用実績は年間腐食漏洩事故率 1本/1万本 以下というほぼ満足すべき状態にある。しかしこの実績調査²⁾から、腐食漏洩事故原因が固形異物の管内閉塞に起因する局部エロージョン・コロージョンに集約されていることが明らかにされており、

* 腐食防食協会第30回腐食防食討論会（昭58.11.11, 於.仙台市）にて発表

** 技術研究所

*** 技術研究所 工学博士

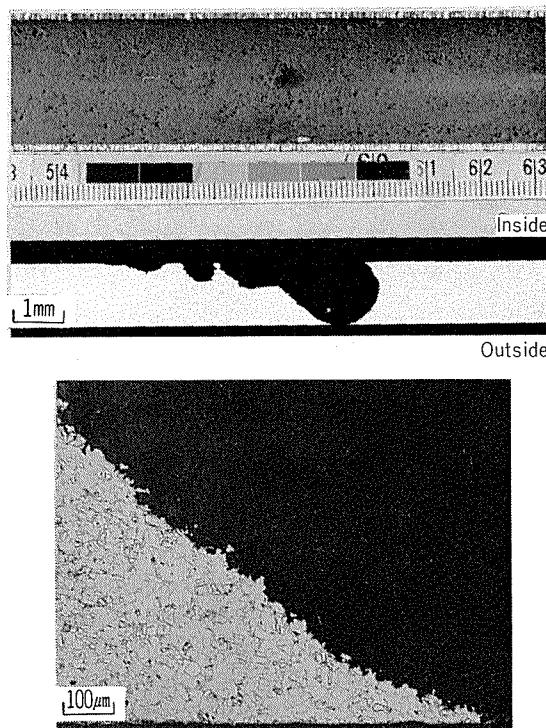


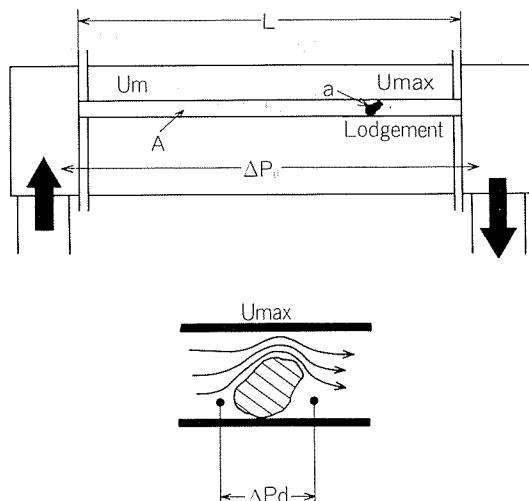
Fig. 1 Local erosion-corrosion of aluminum brass condenser tube caused by lodgement of foreign body.

本現象が銅合金復水器管の腐食防食にとって唯一残された未解決の問題といつても過言ではない。Fig. 1に実機アルミニウム黄銅復水器管に発生した局部エロージョン・コロージョンの典型的な腐食形態を示す。その特徴は断面写真に認められるように数mm径のピットにも似た潰食孔を呈することである。本プラントでは鉄イオン注入が実施され、ほぼ良好なる水酸化第二鉄皮膜が形成していたにも拘らずこのような腐食現象が生じており、従来の防食策で防ぎえないことが指摘される。このような現状において、発電プラントの安定、かつ高信頼性なる操業に寄与すべく、未解決の問題とされている銅合金管復水器管の局部エロージョン・コロージョン現象の発生および進行のメカニズムについて、流体力学的観点、電気化学的観点より検討し、その防止法について考察した。

2. 管内異物閉塞部における冷却水の流れ状態の変化

まず流体力学的観点から、管内に異物が閉塞することによって引き起こされる局部エロージョン・コロージョンの発生について検討した。多管式熱交換器である復水器は、入口側、出口側水室間に数千～1万本というオーダーの復水器管が平行に装着された構造をなし、復水器管内を流れる冷却媒体である海水と管外面側蒸気との間で管壁を介して熱交換が行われ、蒸気を冷却・復水させる。

Fig. 2に示すように長さLの復水器管内に貝殻等の固形



A : Flow area (cross sectional area of tube)
a : Flow area at the lodgement of foreign body
L : Total length of tube
 ΔP_0 : Pressure difference between inlet and outlet water box
 ΔP_d : Pressure difference between up and down stream of the lodgement
 U_m : Mean velocity in the tube
 U_{max} : Maximum velocity through the channel around the lodgement

Fig. 2 Change of hydrodynamic conditions in condense tube caused by lodgement of foreign body.

異物が閉塞した状態を想定し、異物閉塞によって引き起こされる流れ状態の変化を表す式を導出した³⁾。

管内流量 Q は異物閉塞部前後の差圧 ΔP_d および流路面積 a を用いて、ベルヌーイの定理より次のように表わせる。

$$Q = \alpha \cdot a \sqrt{2 \cdot \frac{\Delta P_d}{\rho}} \quad \dots \dots \dots (1)$$

α : 流量係数 (≤ 1), ρ : 流体密度

ここで、 α は異物の形状によって発生する縮流の影響を考慮した係数であり、縮流の発生しない理想状態では $\alpha = 1$ である。また、 Q は非閉塞部、すなわち正常部での流路面積 A と流速 U_m との積 $Q = AU_m$ であり、(1)式との関係より ΔP_d は

$$\Delta P_d = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot \left(\frac{1}{\alpha}\right)^2 \cdot \left(\frac{A}{a}\right)^2 \cdot U_m^2 \quad \dots \dots \dots (2)$$

となる。

一方閉塞部を除く管全長の圧力損失 ΔP_1 は Blasius の式から導かれる摩擦係数 C_f を用いて(3)式のように表わせる。

$$\Delta P_1 = 2 \cdot C_f \cdot \frac{L}{D} \cdot \rho \cdot U_m^2 \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$C_f = f(R_e) = 0.079 R_e^{-0.25} \quad (\text{Blasius の式})$$

R_e : レイノルズ数, $R_e = 3 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$

L : 管の長さ, D : 管内径

復水器管の両端に働く圧力差（すなわち、両水室間の圧力差） ΔP_0 は ΔP_d と ΔP_1 との和であるから、

$$\Delta P_0 = \Delta P_d + \Delta P_t \\ = \left\{ \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot \left(\frac{1}{\alpha} \right)^2 \cdot \left(\frac{A}{a} \right)^2 + 2 \cdot C_f \cdot \frac{L}{D} \cdot \rho \right\} U_m^2 \dots (4)$$

となり、これより正常部での流速（管内平均流速） U_m は (5) 式、また異物閉塞部での流速 U_{max} は (6) 式で示される。

$$U_m = (\Delta P_0)^{1/2} / \left[\frac{1}{2} \cdot \rho \cdot \left(\frac{1}{\alpha} \right)^2 \cdot \left(\frac{A}{a} \right)^2 + 2 \cdot C_f \cdot \frac{L}{D} \cdot \rho \right]^{1/2} \dots (5)$$

$$U_{max} = U_m \left(\frac{A}{a} \right) \dots \dots \dots (6)$$

(5) 式、(6) 式で求められた U_m 、 U_{max} を用いて正常部管壁に働く流体剪断応力 τ_m 、閉塞部に働く流体剪断応力 τ_{max} は (7) 式により求められる。

$$\tau = 0.03956 \cdot \rho \cdot U^2 \cdot R_e^{-0.25} \cdot C_d \dots \dots \dots (7)$$

C_d : 形状効果による補正係数,
正常部 ; $C_d=1$, 閉塞部 ; $C_d=1 \sim 2$

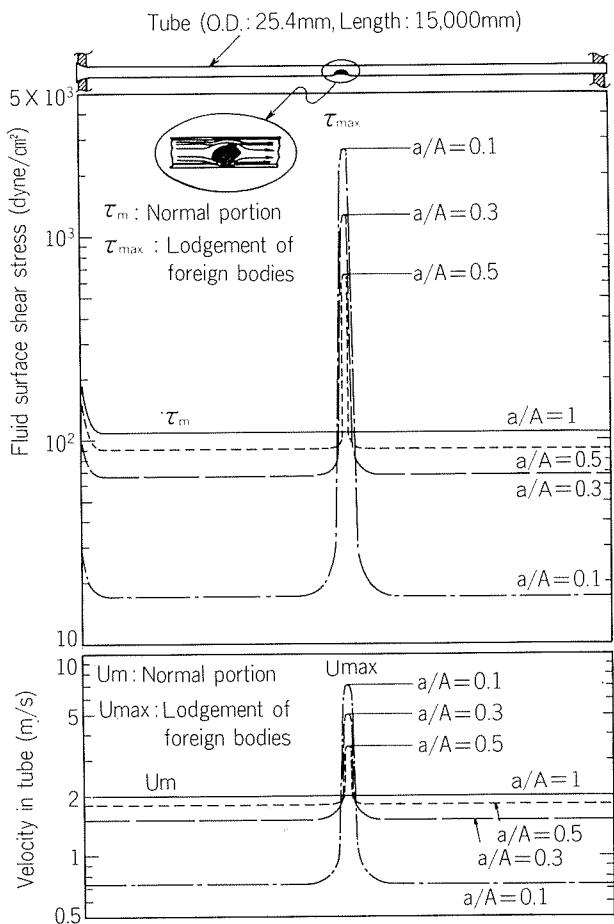


Fig. 3 Changes of velocity in a tube and fluid surface shear stress when the lodgement of foreign bodies in a condenser tube occurs.

Calculation base :

Tube O.D.=25.4mm, Tube thickness=1.25mm
Tube length=15,000mm
Pressure difference between inlet and outlet water box=3.073mAq (=301,2000 dyne/cm²)

さて、異物閉塞管の両端にかかる圧力差は、復水器管が1水室全体で数千～1万本という本数であり、異物塞管がその内の数本であるということを考慮すれば、一定とみなしうる。以上のことから、実用復水器管において異物が閉塞した場合の流速と管壁に作用する流体剪断応力の変化を $\alpha = 1$ という理想状態において (5)～(7) 式を用いて求めてみた。ただし、異物閉塞部では $C_d = 2$ とした。結果を Fig. 3 に示す。

異物閉塞により流路面積比 a/A が小さくなるにつれて U_m は減少し、これに伴い非閉塞部の管壁に作用する τ_m は減少する。しかし、閉塞部においては U_{max} は 4～7 m/s 以上と設計流速の 2～3 倍以上にも達し、これに対応して閉塞部管壁に作用する τ_{max} は 700～3,000 dyne/cm² という異物が閉塞していない ($a/A=1$) 正常な管壁に働く流体剪断応力値の 6～30 倍の値まで達することが示された。銅合金復水器管の表面防食皮膜の臨界剪断応力値は 200～500 dyne/cm² と報告されており⁴⁾、異物閉塞部に働く τ_{max} はこの臨界剪断応力値をはるかに上回っている。このことから、異物閉塞部では流体剪断応力により表面防食皮膜が容易に破壊されうることが示唆された。

3. 局部エロージョン・コロージョンについて

3.1 実験方法

3.1.1 人工異物閉塞管の流速測定

異物塞部での管内流速の異常な上昇を確認するために Fig. 4 に示す測定装置を用いた。供試管は外径 25.4 mm、肉厚 1.25 mm、長さ 3,200 mm のアルミニウム黄銅管である。差圧測定のため、3,000mm の距離を隔てて内径 1 mmφ

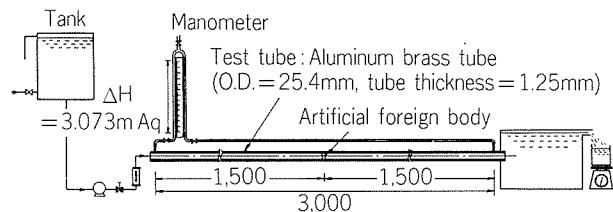


Fig. 4 Schematic diagram of apparatus for measurement of stream velocity in a condenser tube with lodgement of artificial foreign body.

の圧力取出口を入口側、出口側にそれぞれ設け、硬質ビニールホースにてマノメーターに接続した。供試管の中央部に Fig. 5 に示す形状 I、または II の人工異物それぞれを固定した。ここで人工異物の流路面積比 a/A は流路径 d を変化させることにより 0.05～0.3 とした。この供試管 3,000mm 間に実用復水器管両端にかかる圧力差と同じ圧力差をバルブ調節により加え、重量法により流量を測定することから U_m を求めた。この値から (6) 式により人工異物閉塞部での U_{max} を算出した。

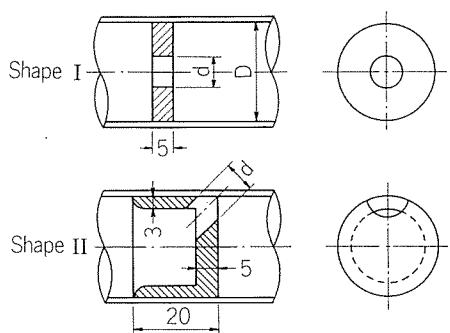


Fig. 5 Shape of artificial foreign bodies.

3.1.2 電気化学的測定

測定装置の概要を Fig. 6 に示す。試料は外径 25.4mm, 肉厚 1.25mm, 長さ 70mm のアルミニウム黄銅管を半割りしたものであり、表面防食皮膜が破壊された状態を想定して内表面をエミリー研磨紙 #240 にて研磨し、ジェット流が試料内面に衝突する部分の $4\text{mm}\phi$ 以外はすべて有機樹脂にて絶縁して装着した。ジェットノズルは内径 2 mm ϕ であり、試料に対して 45 度方向にジェット流が衝突するよう固定させ、バルブ調節によりジェット流速 V_J を 0 ~ 7.8 m/s に変化させた。なお、流速は流量を重量法によって測定することから計算した。本装置を用い、走査速度 50 mV/min の電位走査法により各 V_J における分極測定を実施した。

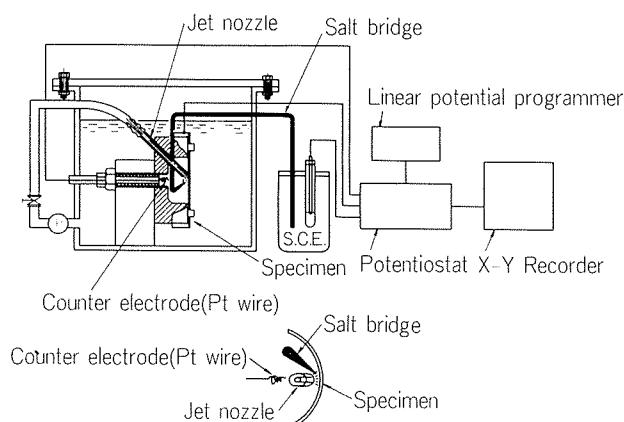


Fig. 6 Schematic diagram of experimental apparatus of polarization measurement.

3.1.3 通水試験

外径 25.4mm, 肉厚 1.25mm, 長さ 500mm のアルミニウム黄銅管 10 本それぞれに前述の形状 II ($d=5\text{mm}\phi$, $a/A=0.05$) の人工異物を管内中央部に閉塞させ, $\Delta P_0=3.0\text{mAq}$ となるように調節し, 36 日間の清浄海水通試験を行なった。

3.2 結果

3.2.1 人工異物閉塞部での局部流速

測定結果を Fig. 7 に示す。異物閉塞部での最大流速は, 4 ~ 6 m/s であった。この値は流量係数 $\alpha=1$ とした理想状態の計算値を若干下回っている。また形状 II に関する最

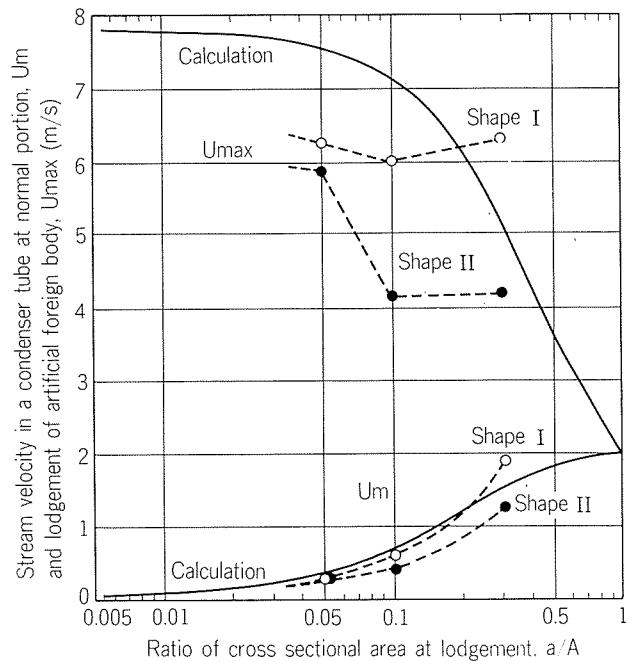


Fig. 7 Changes of stream velocity in a condenser tube with lodgement of artificial foreign bodies.

Pressure difference between inlet and outlet of test tube was controlled at $3.073 \text{ mAq} = 301,200 \text{ g/cm}\cdot\text{s}^2$, which is equal to pressure of actual condenser tube of O.D.=25.4mm, tube thickness = 12.5mm, tube length = 15,000mm under stream velocity of 2.0 m/s.

大流速が形状 I のそれよりも小さい値となっている。これらは異物閉塞部周辺に縮流等の流れの乱れが発生し, α が 1 以下になるためと考えられた。このように閉塞部での流速は a/A のみならず、異物の形状にも依存することが明らかとなった。しかし、それでもなお閉塞部での流速は 4 ~ 6 m/s という高流速であり、この流速から計算される異物閉塞部での管壁に働く τ_{\max} は 1000 ~ 2000 dyne/cm² となる。

3.2.2 電気化学的測定結果

測定結果を Fig. 8 に示す。なお、銅合金の海水中における腐食現象の律速過程は酸素の還元反応であることは周知の事実であり、本測定においても陽分極曲線には何ら変化が認められず、殆ど陽分極抵抗を有していないことから測定は陰分極のみに限定した。本図から明らかなように、ジェット流速 V_J の上昇に伴い酸素の拡散電流値 i は増加している。これは金属表面の酸素の拡散境界層厚さ δ が V_J の上昇に伴い減少していることを示していることに他ならない。金属表面の δ を静上海水中では $100\mu\text{m}$ とし⁵⁾、 δ が i に反比例するという近似より⁵⁾、本測定において i を分極曲線上の肩の部分の値より求め、試料表面の δ を算出した。また同時に i からクーロンの法則により腐食速度も算出した。結果を Table 1 に示す。 δ は V_J の上昇に伴い静止状態の $1/10$ ~ $1/50$ にまで減少し、また腐食速度も 10 倍から 28mm/y という約 60 倍の大きさにまで増加している。

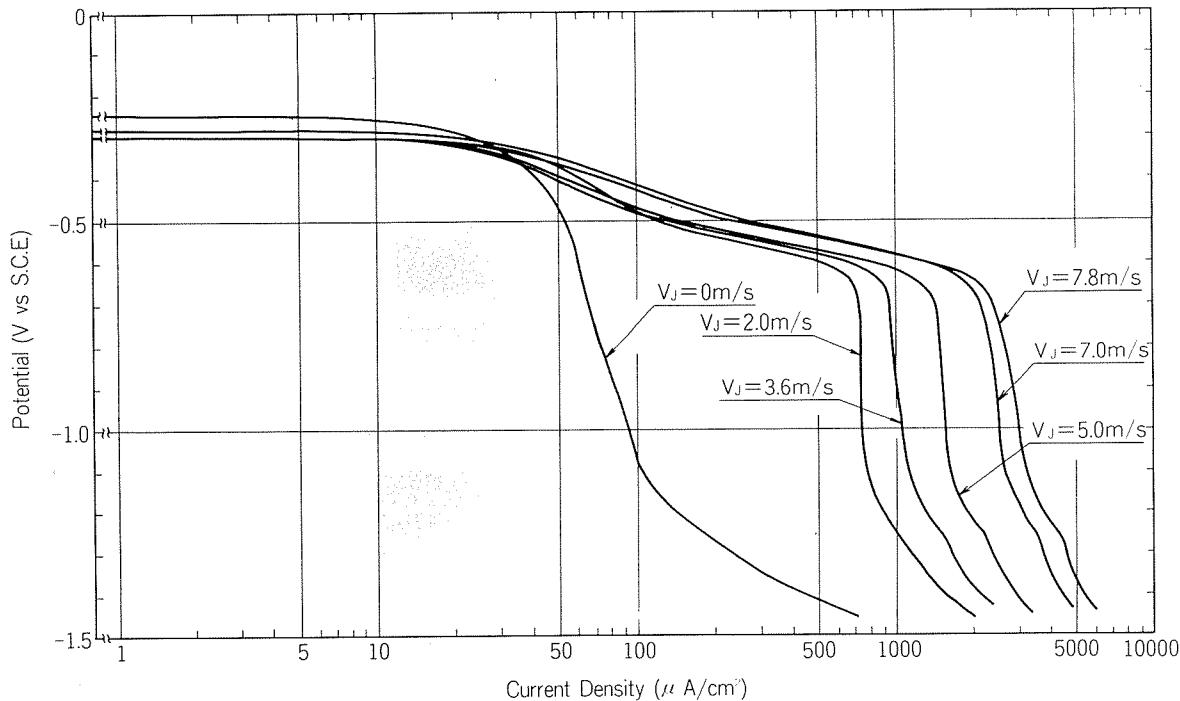


Fig. 8 Effect of jet velocity(V_J) on cathodic polarization curve of aluminum brass in synthetic sea water.

Table 1 Thickness of diffusion layer and corrosion rate calculated from limited diffusion current density.

Jet velocity V_J (m/s)	Limited diffusion current density i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Diffusion layer δ (μm)	Corrosion rate (mm/y)
0	50	100	0.5
2.0	700	7.1	7
3.6	900	5.5	9
5.0	1,800	2.8	18
7.0	2,100	2.4	21
7.8	2,800	1.8	28

これらの値は異物閉塞に伴う腐食漏洩事故が数週間から数ヶ月という早期に生じていること⁶⁾と良く対応している。

ただし、ここで注意すべきことは銅合金材料表面には流速2m/s以下では表面防食皮膜が数週間にて形成され、大きな分極抵抗を有するようになることである⁷⁾。換言すれば、流速2m/s以下においては i は数週間で $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下、腐食速度にして0.1mm/y以下に急速に減少し、銅合金材料は良好なる耐食性を示すこととなる。

以上のことから、異物閉塞に伴う局部エロージョン・コロージョンは異物閉塞部において表面防食皮膜が形成しない程の異常なまでに高められた流速(本測定では3.6m/s以上)と流れの乱れにより δ が減少し、腐食の律速反応である酸素還元反応が異常な速さで進行し、その状態が維持されることによって進行する。そして、 i から求められた局部エロージョン・コロージョンの腐食速度は10~30mm/yという通常の銅合金の海水中における腐食現象では予

想もしない速度にて進行することが示唆された。

3.2.3 通水試験結果

通水試験後の人工異物閉塞部周辺における供試管内面状況の代表例を**Fig. 9**に示す。10本の供試管にはいずれにも異物閉塞部において局部エロージョン・コロージョンが再現された。その腐食深さは海水が最も高流速にて管壁に衝突する人工異物流路である $d=5\text{mm}\phi$ 位置において最大を示し、最大深さ0.87mm、平均深さ0.71mmであった。また異物閉塞部後方約50mm範囲においても梢円状に0.2~0.3mm深さのエロージョンが発生している。しかし、上述の範囲以外は茶褐色のスケールで薄く覆われており、腐食深さは0.02mm以下とほぼ無視しうる程度の腐食しか受けていない。以上のことから、異物閉塞に起因する局部

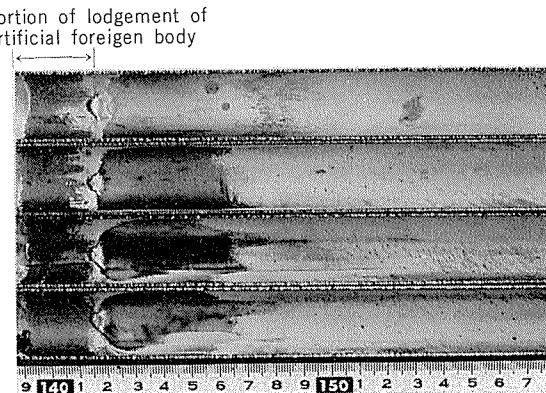


Fig. 9 Local erosion-corrosion of aluminum brass tubes around lodgement of artificial foreign body of shape II ($a/A=0.05$) tested for 36 days in clean water.

エロージョン・コロージョンの発生は、異物閉塞によって引き起こされる流速の異常な上昇と流れの乱れにより通常銅合金が海水中にて形成する表面防食皮膜が容易に破壊されることによって生じることが明らかとなった。

4. 局部エロージョン・コロージョンの対策

局部エロージョン・コロージョンの発生と進行のメカニズムについて明らかにしたわけであるが、本腐食現象の対策について考察した。対策は大きく二つに分けられる。

- (1) 管内閉塞の原因となる異物の流入を防止すること、また閉塞した異物を速やかに除去すること。
- (2) 高流速下における流体剪断応力に耐えうる保護皮膜を形成させること。

(1)については復水器の装置および運転・保守に關係するところであり、近年開発されたマッセルフィルター（除貝スクリーン）の装着により著しい実績を上げていることを報告した²⁾。また通常運転時における逆洗、定期的な点検・管内清掃も有効であり、特に塩素無処理海水を冷却水とするプラントでは生物繁殖時期との関係を考慮して実施すべきであろう。一方、(2)については材料面からの対策であり、従来の鉄イオン注入による保護皮膜形成法では防止し得ないことを統計調査は示している。異物閉塞部における高流速下の流体剪断応力に耐えうる材料が望まれるわけであるが、その例を紹介する。

一つは高耐食性を有するチタン管である。その極めて優秀なる耐食性は実績により明らかとなっているが、生物汚損による伝熱性の低下あるいはコスト等の別の面での検討が必要であろう。また一つはINCO社で開発されたC72200 (Cu-16.5%Ni-0.8%Fe-0.5%Cr-1%Mn) 改良キュプロニッケル管である。本合金は1%以下の鉄、クロムを固溶させることにより耐食性を向上させたものでありEfirdの実験によれば臨界剪断応力値は2900dyne/cm²と良好な値が報告されている⁴⁾。我々の実験においても耐局部エロージョン・コロージョン性は良好なる結果が示されたが、海水水質の影響かフィールド試験においてはキュプロニッケル特有の孔食が発生しており、その使用に関しては慎重でありたい。

最後の一つは当社が開発した人工防食皮膜 (Artificial Protective Film, APF) を形成させた銅合金復水器管(以下APF管と称す)である。本APF管は管内面に有機樹脂により人工的に保護皮膜を形成させたものであり、すでに実用化段階にあり、その極めて良好なる耐食性についての実績を報告してきた⁵⁾。ここでは他の諸性質には触れず耐局部エロージョン・コロージョン性について説明する。Fig.

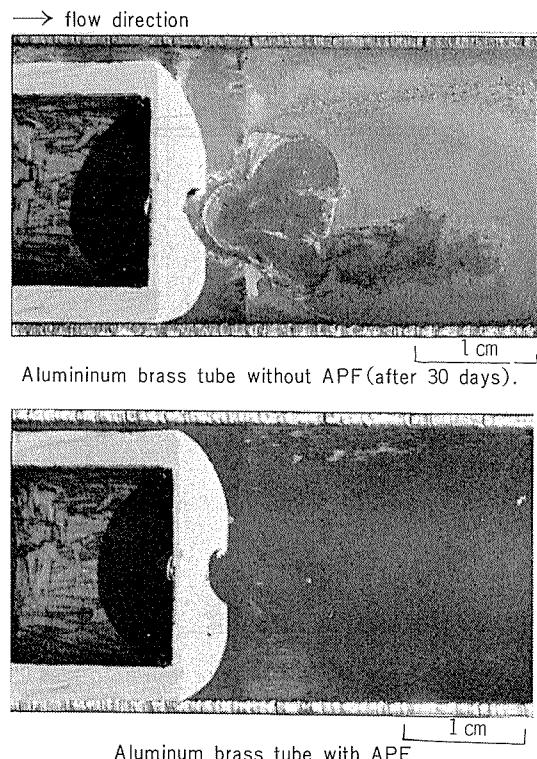


Fig. 10 Local erosion-corrosion test of aluminum brass tube with and without APF film in sea water. ($U_{max} = 7 \text{ m/s}$)

10は前述の通水試験と同様に形状Ⅱ ($a/A=0.05$) なる人工異物を固定して実施したAPF管と通常のアルミニウム黄銅管の $U_{max}=7\text{m/s}$ における通水試験結果である。

通常のアルミニウム黄銅管には30日間の試験期間において最大深さ0.70mmの局部エロージョン・コロージョンが発生しているのに対し、APF管には更に期間を延長した182日後においても皮膜上に高流速の海水が衝突した痕跡が認められるのみであり、皮膜剥離は発生せず、腐食も生じていない。また、APF管のジェット流下での分極測定結果をFig. 11に示すが、本測定においては*i*への*V_J*の影響は殆ど認められず、本皮膜が酸素の拡散に対して大きなバリアーになっていることが理解される。本測定における*i*から求めた腐食速度は0.02~0.03 mm/yであり、APF管の保護皮膜は極めて良好なる耐久性、耐食性を有している。

最近では環境保全の制約上から塩素処理あるいは鉄イオン注入という水処理の実施が制限されるプラン特が増加する傾向にある。このような状況下において、現在の復水器管漏洩事故原因が異物の閉塞に誘起されるものであることを充分理解した上で、上記対策を実施する必要があろう。特に塩素無処理プラン特が増加している今日、異物閉塞を誘起し伝熱性をも阻害する生物汚損についての研究が必要であろう。

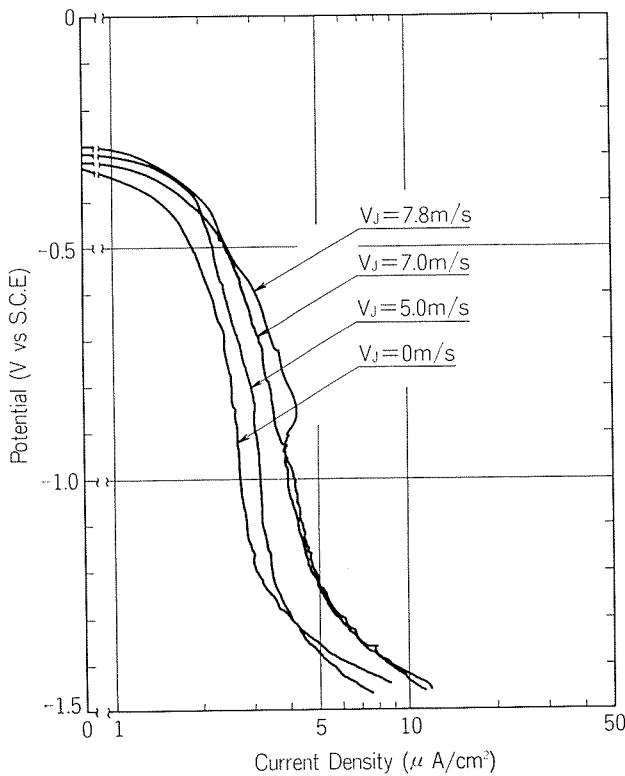


Fig. 11 Effect of jet velocity (V_J) on cathodic polarization curve of APF tube in synthetic sea water.

5. ま と め

わが国の発電プラントにおける蒸気タービン復水器には主として銅合金復水器管が使用されている。この銅合金復水器管の最近の腐食漏洩事故原因の9割以上が異物閉塞に起因したエロージョン・コロージョンである。本腐食現象の発生と進行のメカニズムを検討し、その対策を考察した。結果をまとめると次のようである。

(1) 管内に異物が閉塞することにより、閉塞部では4～7 m/sという異常なまでの高流速となる。この局部高流速は異物閉塞部での流路面積比および閉塞異物の形状に依存する。また、流速の高まりと流れの乱れにより閉塞部での流体剪断応力は正常な流れの下での値の10～30倍にまで激増する。

(2) 高流速、かつ、流れの乱れた異物閉塞部では表面防食皮膜は容易に破壊され、拡散境界層厚さの減少から酸素還元反応が急速に進行し、局部エロージョン・コロージョンに至る。

(3) 電位走査法から求められた酸素限界拡散電流値より推定される異物閉塞部の高流速下での腐食速度は10～30 mm/yである。実機の状態を模した海水通水試験ではアルミニウム黄銅復水器管は約1か月で0.8 mm深さの局部エロージョン・コロージョンを受け、本腐食現象のメカニズムが実証された。

(4) 局部エロージョン・コロージョンの対策として、

- ① 异物流入を防止するスクリーンの強化および流入した異物の除去に関する運転・保守
- ② 高流速下における流体剪断応力に耐えうる材料の開発

が上げられる。特に②については人工保護皮膜(APF)復水器管の良好なる耐食性について紹介した。

異物の閉塞が異常なまでの流速の上昇と流れの乱れを誘起し、局部エロージョン・コロージョンを発生・進行させることを充分理解した上で、これらの対策を実施・採用することにより発電プラントの安定、かつ、高信頼性なる操業が維持されるものと考える。

文 献

- 1) S. Sato, K. Nagata and S. Yamauchi : Corrosion/81. NACE, Paper No. 195. (1981).
- 2) 永田, 小木曾, 佐藤:火力原子力発電, 34 (1983), 1,421.
- 3) 佐藤:日本金属学会会報, 22 (1983), 1,046.
- 4) K.D. Efird; Corrosion, 33 (1977), 3.
- 5) G. Wranglén著, 吉沢, 山川, 片桐訳:金属の腐食防食序論, (1973), 14.
- 6) 永田:火力, 原子力発電のための最近の材料・コンポーネントに関する講習会教材(2), 火力原子力発電技術協会関西支部, (1984), 87.
- 7) 田部:日本金属学会誌, 33 (1969), 476.
- 8) 永田, 小木曾, 佐藤:火力原子力発電, 32 (1981), 577.

論 文

Al-4.5%Cu 合金粉末の凝固組織に及ぼす
冷却速度の影響*

渋 江 和 久** 山 内 重 德**
犬 丸 晋**

The Effect of the Cooling Rate on the
Solidification Structure of Al-4.5%Cu
Alloy Powders

by Kazuhisa Shibue, Shigenori Yamauchi
and Susumu Inumaru

Al-4.5%Cu 合金粉末の凝固組織に及ぼす 冷却速度の影響*

渋 江 和 久** 山 内 重 徳**
犬 丸 晉**

The Effect of the Cooling Rate on the Solidification Structure of Al-4.5%Cu Alloy Powders

by Kazuhisa Shibue, Shigenori Yamauchi
and Susumu Inumaru

Powder metallurgy aluminum alloys based on rapid solidification processing has recently focused attention on the fact that advanced alloys with superior properties over conventional Ingot Metallurgy alloys are available. Among the various methods of rapid solidification, gas atomization is widely used because of its mass-productivity and low cost.

In the present work, the influence of some gas atomization conditions on the solidification structure was investigated. From the solidification structure, dendrite arm spacing was measured to estimate the cooling rate. Results obtained were as follows;

(1) The shape of the powders produced by helium, argon and nitrogen gas atomizations was nearly sphere.

(2) The particle size distributions were dependent on the kind of atomization gas at the same gas pressure. And the average size was 58 μm , 88 μm and 78 μm for the helium, argon and nitrogen gas, respectively.

(3) The cooling rate of the powders was $2.5 \times 10^3 \text{ K/sec} \sim 3.5 \times 10^4 \text{ K/sec}$ for 35~250 μm powders. Especially, the cooling rate of the helium gas atomized powders which were finer than 10 μm was expolated to be over 10^5 K/sec .

(4) The effects of the kind of atomization gas and its pressure on the cooling rate, and the relation between the cooling rate and powder particle size were proved as follows.

(i) The powders produced by the helium gas atomization were solidified more rapidly than those by the argon and nitrogen gas atmization.

(ii) The cooling rate of the powders increased with increasing the gas pressure. And the cooling rate was nearly proportional to the square root of the gas pressure.

(iii) The relation between the cooling rate, R_c , and the powder particle size, D , was expressed as $R_c \propto D^{-1.7 \sim -2.1}$.

1. はじめに

アルミニウムおよびその合金は鋳物および展伸材として広く用いられており、溶解・鋳造工程を経る Ingot Metallurgy (以下、I/M 法と略す) により製造されている。しかし、I/M 法では凝固時の冷却速度が小さいため¹⁾、鋳塊中の溶質元素の偏析、粗大な金属間化合物の生成や、比較的不均一で粗な凝固組織等の問題が避けられず、従って、加工性や韌性等に悪影響を及ぼしたり、あるいは合金元素

の添加量に制約を生じたりすることがある。

一方、急冷凝固技術の発展に伴い、Powder Metallurgy (以下、P/M 法と略す) に対する関心が高まってきた。P/M 法では、I/M 法における前述の問題点を解消、もしくは大幅に緩和することが可能となる。すなわち、急冷凝固させることにより、凝固組織の微細化、溶質元素の偏析の減少、金属間化合物の微細化、かつ均一な分散、溶質元素を過飽和に固溶させることができ、さらに従来の I/M 法では得られなかったような優れた性質をもつアルミニウム合金が製造できる。例えば、P/M 法による Al-Fe-Ce 合金や Al-Fe-Mo 合金はアルミニウム合金としては従来にない耐熱性をもち^{2),3)}、Al-Zn-Mg-Cu 合金に Co を添加したものは従来の I/M 法による高力合金より高強度ならびに耐

* 軽金属学会 第65回 秋期大会（昭和58年11月、於：東京）で一部発表（Al-4.5wt%Cu粉末の凝固組織に及ぼすアトマイズガスの種類の影響を改題）

** 技術研究所

食性を有していること⁴⁾、Al-Si 系合金の Si 初晶を小さくすると耐摩耗性と同時に加工性、強度等が改良されること⁵⁾などが報告されている。

以上のような P/M 法の利点を得るために、凝固時の冷却速度を大きくすることが重要であり、ロール法⁶⁾、RSR 法³⁾ (Rapid Solidification Rate) や、ガストマイズ法⁷⁾など多くの方法が研究開発されている。これらの方の冷却速度を直接比較した文献は見当らないが、ガストマイズ法の冷却速度は他の二者と比較してやや小さいといわれている。しかし、RSR 法が原理的にガス冷却による急冷凝固であるから、ガストマイズ法のアトマイズ条件等を検討することにより、その冷却速度を RSR 法相当の値まで大きくできるものと考えられる。

ガストマイズ法の場合、冷却速度に影響する因子として、ガスの種類、ガス圧力あるいはガス流速、合金の種類、溶湯温度ならびに粉末粒径などがあげられる。本報では、Al-4.5%Cu 合金を用い、粉末の凝固組織に及ぼすガスの種類とそのガス圧力の影響を検討し、さらに冷却速度と粉末粒径との関係を求めた。

2. 実験方法

供試合金は Al-4.5%Cu 合金を選んだ。鋳塊 5 kg を黒鉛るつぼに装入し、アトマイズに使用するガス雰囲気中で溶解した。850°C まで昇温後、加熱を止めて 800°C に降温するまで保持し、ただちに黒鉛るつぼ底に設けたノズル（内径 4 mm）から溶湯を流出させ、アトマイズを行った。アトマイズガスはヘリウム、アルゴン、窒素を用い、その圧力は 80 kg/cm² または 25 kg/cm² とした。

アトマイズされた粉末は容器内で鎮静・冷却後、回収した。この後、14, 48, 100, 150, 200 および 350 メッシュのステンレス製ふるいで分級し、粒度分布を測定した。粉末の形状および凝固組織は走査型電子顕微鏡で観察し、さらに凝固組織を光学顕微鏡で調査した。DAS は切断法⁸⁾にて求め、公表されている DAS と冷却速度の関係⁹⁾を用いて冷却速度を算出した。

3. 実験結果

3.1 粉末の粒度分布

粉末の代表的な粒度分布を Fig. 1 に示す。

アトマイズガス圧力 80 kg/cm² の場合、平均粒径（積算重量分率 50%）はヘリウム < 窒素 < アルゴンの順であり、それぞれ 51 μm, 76 μm, 88 μm であった。ヘリウムガス圧力 25 kg/cm² の平均粒径は 73 μm 程度であり、アルゴンガスまたは窒素ガス 80 kg/cm² の場合にはほぼ相当する値であった。

Fig. 2 は本実験における平均ガス圧力と平均ガス流量（大気圧、室温での流量に換算）との関係を示す。ガス流量はいずれのガスの場合もガス圧力に比例している。また、

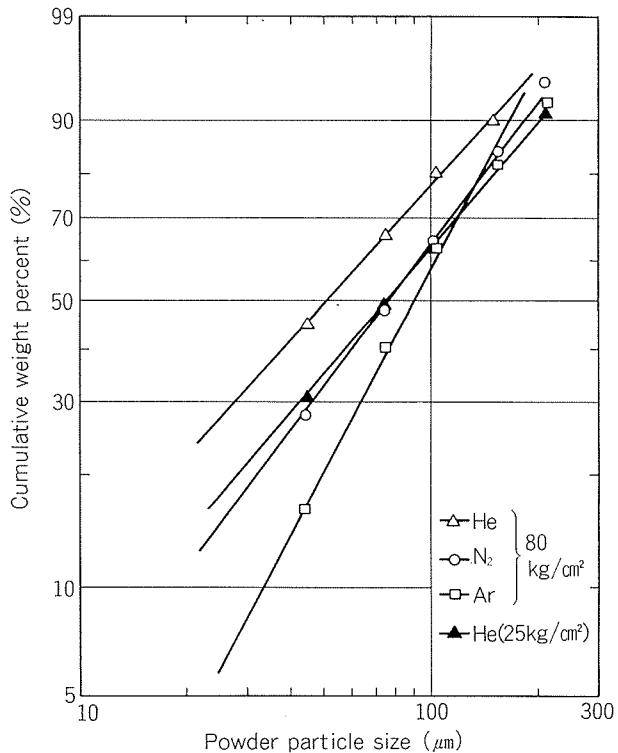


Fig. 1 Powder particle size distribution of Al-4.5%Cu atomized powders.

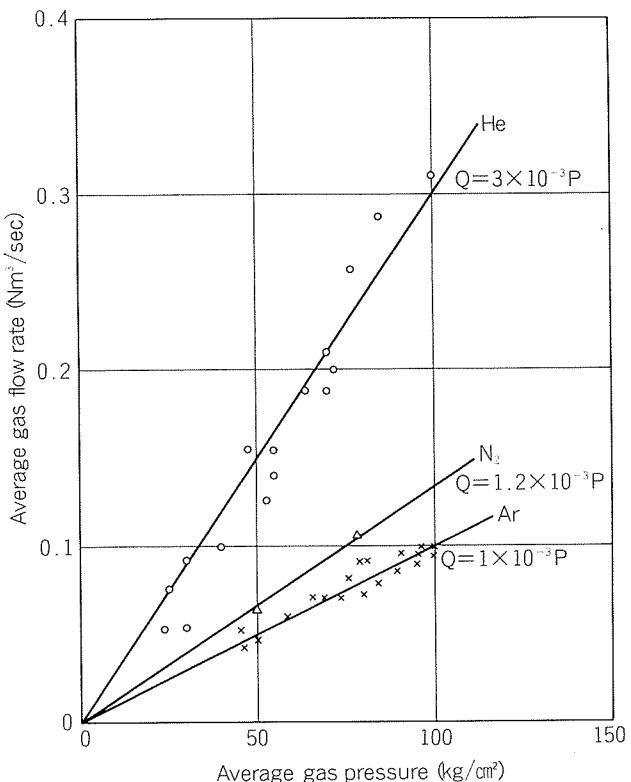


Fig. 2 Average gas flow rate vs. avevage gas pressure.

同一圧力において比較すると、ヘリウムの流量はアルゴンの約3倍、窒素の約2.5倍となり、これはガスの比重差によるものである。この流量の差が得られた粉末の粒度分布に影響しているものと考えられる。実際、ヘリウムガスの圧力を 25 kg/cm^2 としてアルゴンあるいは窒素ガスの 80 kg/cm^2 と同程度の流量とすると、ガスの種類に拘らず粒度分布はほぼ等しくなっている。

3.2 粉末の形状

アルゴンおよびヘリウムガスでアトマイズされた粉末の表面の走査型電子顕微鏡写真をFig. 3にそれぞれ示す。(a), (b)は粒径 $149\sim210\mu\text{m}$ 、(c)および(d)は粒径 $44\mu\text{m}$ 以下のものである。

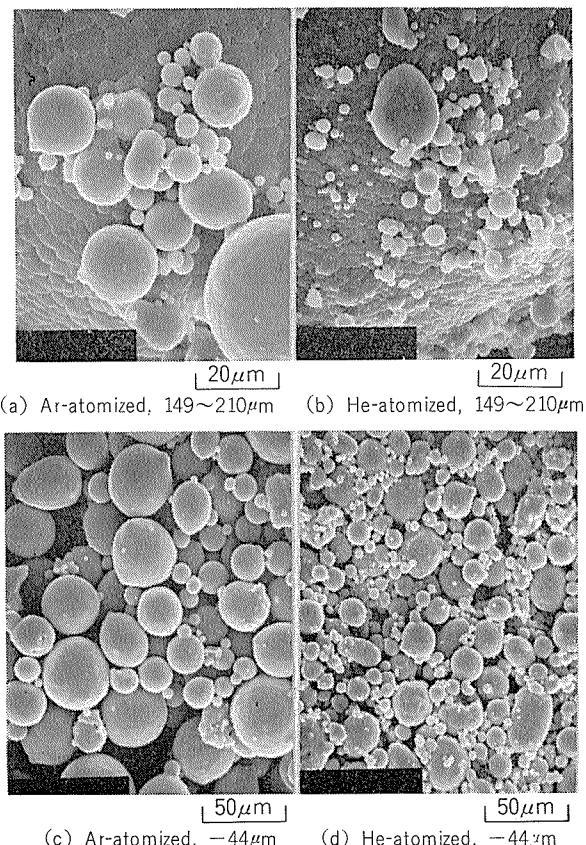


Fig. 3 Scanning electron micrographs of Al-4.5%Cu atomized powders (Gas pressure: 80 kg/cm^2).

アルゴンおよびヘリウムガスのいずれの場合も、粉末形状は不活性ガスアトマイズ法特有な球形である。これは、粉末表面に酸化膜が、十分に形成されずに冷却凝固したため、表面張力により球状になったものとみなされる。また、粉末の表面に微粉末が付着しているのが観察された。この微粉末はGrantらによりサテライトと呼ばれ⁹⁾、粉末同志が冷却凝固過程中に衝突したため生じたものであろう。

ヘリウムガスによる粉末では、粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の微粉末が多く観察された。同一圧力でアトマイズすると、前述のようにアルゴンガスと比較してより比重の小さいヘリウムガスの流量が大きくなり、このため粉末の粒径が小さくな

ったものと考えられる。

粉末の表面はセル状の凝固組織を示し、粒径が小さいほどこの組織は微細となっている。Fig. 3(a)と(b), Fig. 3(c)と(d)を比較すると、ヘリウムガスによる粉末の方がアルゴンのものよりセル状組織が微細である。窒素ガスによる粉末はFig. 3に示していないが、粉末形状・粒度ともアルゴンガスの場合と類似であり、セル状組織はアルゴンガスによる粉末と比べてやや微細であった。

3.3 粉末の凝固組織

Fig. 4はガス圧力 80 kg/cm^2 で得られた粉末の断面の光学顕微鏡組織を示す。Fig. 4(a)～(c)はアルゴンによる場合で、(a), (b), (c)と粉末の粒径が大きくなるにつれて凝固組織は粗大になっている。この傾向はFig. 4(d)～(i)に示したヘリウムおよび窒素ガスによる粉末でも観察され、また、凝固組織はほぼ均一である。しかし、詳細に観察すると粉末内部に数 μm の粉末がまれに捕捉されていることがある、この捕捉されている粉末の凝固組織は周囲と比較して微細である。これは微粉末が凝固後、凝固過程中的より大きなものと衝突した結果生じたものと考えられる。

Fig. 5はヘリウムガス圧力 25 と 80 kg/cm^2 における粉末の凝固組織を示す。ガス圧力が高い方が微細な凝固組織をもち、これはガス圧力が高い程、ガスの流速が速くなるので急冷効果が大きくなつたためと考えられる。次にFig. 4およびFig. 5の凝固組織から切断法⁸⁾により測定したDASをTable 1に示す。さらに、DASと冷却速度との関係についてはMatyjaらの結果⁹⁾があり、これを解析すると

$$\log R_c = -3.1 \log x + 5 \quad \dots\dots\dots(1)$$

R_c : 冷却速度 (K/sec)

x : DAS (μm)

が得られたので、同式から求めた冷却速度をTable 1に併せて示した。また、得られた冷却速度と粉末粒径の関係をFig. 6に示す。

DASは粉末径が細かいほど小さく、また、同一ガス圧力で比較すると、ヘリウムガスの場合が最小で、窒素ガス、アルゴンガスの順に大きくなる。従って、冷却速度の大きさはこれの逆になる。同一ガス圧力の場合、アルゴンガスの場合と比較してヘリウムガスでは、同一粒径の粉末の冷却速度が4～7倍大きくなっている。また、窒素ガスはアルゴンガスよりもやや冷却速度が大きくなっている。なお、Fig. 1の粒度分布も含めて考慮すると、全体としてのガスの冷却能力の差はこれらの数値以上に大きいものとみられる。このような差は各ガスの熱伝導度および比重の差によるものであろう。

また、ヘリウムガス圧力が 25 kg/cm^2 と 80 kg/cm^2 の場合、同一粒径の粉末について比較すると後者の方が、およそ1.7倍大きい冷却速度をもち、これはガスの流速の差に基づくものと考えられる。さらに、ガス流速ならびに得ら

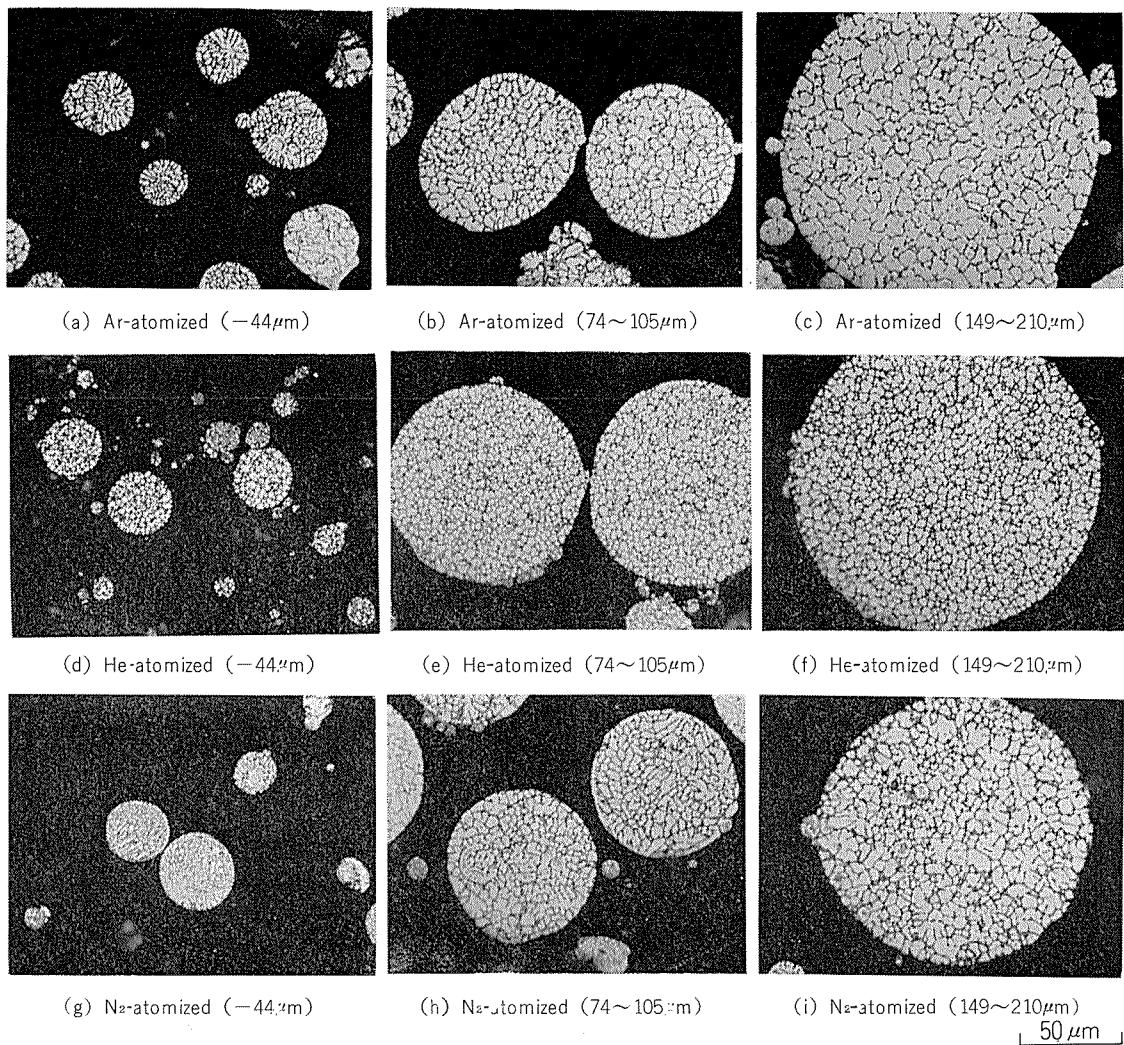


Fig. 4 Microstructures of Al-4.5%Cu atomized powders (gas pressure: 80 kg/cm^2).

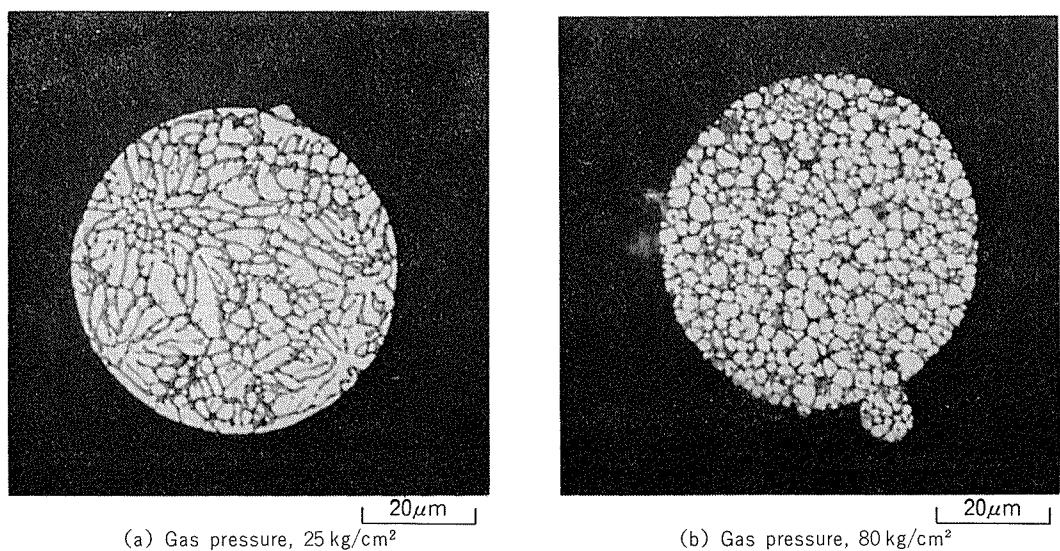


Fig. 5 Microstructures of Al-4.5%Cu He-atomized powders.

Table 1 Average cooling rates estimated from DAS.

Average Powder size (μm)	Ar (80 kg/cm ²)		He (80 kg/cm ²)		He(25 kg/cm ²)		N ₂ (80 kg/cm ²)	
	DAS (μm)	R _c (K/sec)	DAS	R _c	DAS	R _c	DAS	R _c
35	2.7	4.6×10^3	1.4	3.5×10^4	1.6	2.3×10^4	1.7	1.9×10^4
70	3.2	2.7×10^3	2.2	8.7×10^3	2.4	6.6×10^3	2.5	5.8×10^3
100	4.2	1.0×10^3	2.5	5.8×10^3	2.9	4.1×10^3	3.1	3.0×10^3
140	5.1	6.4×10^2	2.9	3.7×10^3	3.5	2.1×10^3	4.0	1.4×10^3
200	6.3	3.3×10^2	3.6	1.9×10^3	4.8	7.7×10^2	5.2	6.0×10^2
250	7.1	2.2×10^2	3.9	1.5×10^3	—	—	5.8	4.3×10^2

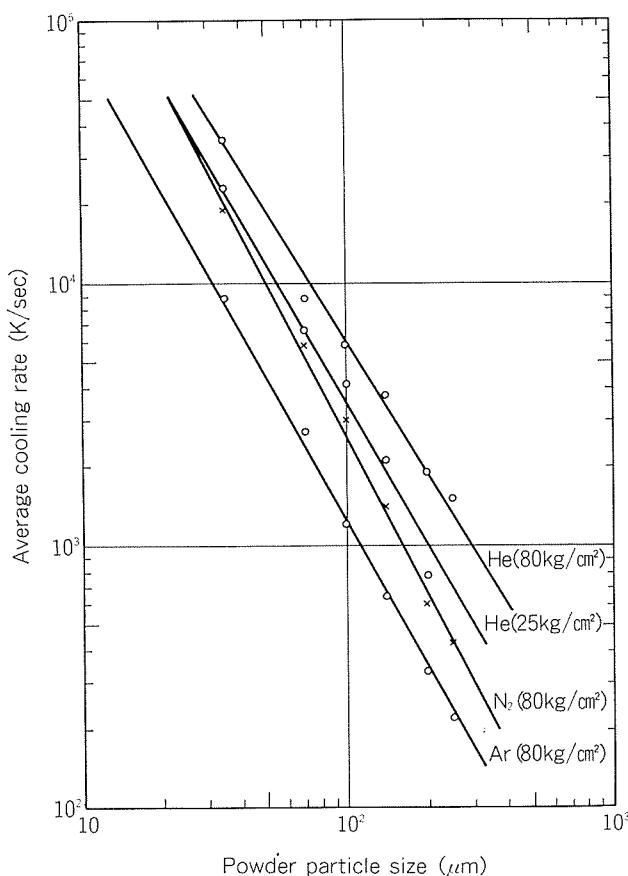


Fig. 6 Average cooling rate vs. powder particle size.

れた粉末の粒度分布が互いにほぼ等しいヘリウムガス 25 kg/cm² の場合とアルゴンガス 80 kg/cm² のものを比較すると、前者の冷却速度が 4 ~ 5 倍大きい。これは、主としてガスの熱伝導度の差によるものとみなされる。

4. 考 察

ガスマトマイズ法における粉末の冷却速度については、粉末の冷却がニュートンの冷却の法則に従う、とする Grant らの考察がある¹¹⁾。本実験において、Fig. 3 ~ 5 に示したように得られた粉末は球形で、ほぼ均一な凝固組織

をもつから、この考え方を適用して差支えないと考えられる。

直径 D の金属粉末を考え、その熱容量を $\frac{4}{3}\pi\left(\frac{D}{2}\right)^3 \cdot \rho \cdot C_p$ (ρ : 粉末の密度, C_p : 定圧比熱), その温度を T とする。この粉末がアトマイズガスで冷却されるとき、 Δt 時間に ΔT 温度が下がるとすると、

$$-\frac{4\pi}{3}\left(\frac{D}{2}\right)^3 \cdot \rho \cdot C_p \cdot \Delta T = h \cdot 4\pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot (T - T_g) \cdot \Delta t \quad (2)$$

となる。ここで h は熱伝達係数、 T_g はアトマイズガスの温度である。一方、弓削の実験¹²⁾によれば、強制対流下での h は (3) 式で表わされる。

$$h = \frac{\lambda_g}{D} (2.0 + a \cdot R_e^n) \quad \dots \dots \dots (3)$$

λ_g : ガスの熱伝導度

R_e : ガスのレイノルズ数

a, n は

$10 < R_e < 1800$ のとき $a = 0.453, n = 0.5$

$1800 \leq R_e < 1.5 \times 10^5$ のとき $a = 0.300, n = 0.5664$

また、レイノルズ数は、 $R_e = D \cdot \sigma \cdot u / \eta$ である。ここで、 σ はガスの比重、 η は粘性係数、 u はガスと粉末との相対速度である。 u は時間の経過とともに急激に減少すると考えられ、例えば、 u の時間変化率が相対速度に比例するすれば、

$$u = u_0 e^{-kt} \quad \dots \dots \dots (4)$$

となる。ここで、 u_0 は初期相対速度、 k は定数で、速度の減衰の程度を表わす。(2) 式に (3)、(4) 式を代入して解くと、 t 秒後の粉末温度は、

$$T = (T_0 - T_g) \exp \left[-\frac{6\lambda_g}{\rho \cdot C_p \cdot D^2} \left\{ 2.0t + \frac{a}{n} k \left(\frac{D \cdot \sigma \cdot u_0}{\eta} \right)^n (1 - e^{-nk}) \right\} \right] + T_g \quad \dots \dots \dots (5)$$

T_0 : 粉末の初期温度

となり、冷却速度 R_c は (6) 式となる。

$$R_c = -\frac{dT}{dt} = \frac{6\lambda_g}{\rho \cdot C_p \cdot D^2} \left\{ 2.0 + a \left(\frac{D \cdot \sigma \cdot u_0}{\eta} \right) e^{-nk} \right\} (T - T_g) \quad \dots \dots \dots (6)$$

一方、ガス圧力を P 、ガスの流量を Q とすると、

$$Q^2 = \frac{K_1}{\sigma} (P^2 - P_e^2) \quad \dots\dots\dots(7)$$

となる²³⁾。ここで P_e はガスの終圧、 K_1 は装置に関する定数であり、 $P \gg P_e$ ならば、 $Q = K_1^{0.5} \cdot \sigma^{-0.5} \cdot P$ となる。また、 Fig. 2 の結果から $K_1 = 1.38 \times 10^{-6}$ である。

アトマイズ直後で u が十分に大きくなり、かつ、 $10 < R_e < 1800$ で、 u_e が Q に比例するとすれば (6') 式が得られる。

$$R_c = K \cdot \lambda_g \cdot \eta^{-0.5} \cdot \sigma_g^{0.25} \cdot D^{-1.5} \cdot P^{0.5} \cdot e^{-0.5kt} \quad \dots\dots\dots(6')$$

ここで、 K は装置および金属の物性等に関する定数である。冷却速度は (6') 式によれば、ガスの種類に固有の物性値 (λ_g , η , σ)、ガスの圧力 (P) および粉末の粒径 (D) に影響されることが明らかである。以下、実験結果に基づき、これらの影響について考察を進める。

4.1 冷却速度とアトマイズガスの種類

Table 2 に実験に用いたアルゴン、ヘリウムおよび窒素ガスの室温での λ_g , η , σ および $\lambda_g \cdot \eta^{-0.5} \cdot \sigma^{0.25}$ を示した。(6') 式によれば、 $R_c \propto \lambda_g \cdot \eta^{-0.5} \cdot \sigma^{0.25}$ であるから、同じ D および P ならばヘリウムガスは窒素ガスと比較しておよそ 3.6 倍、アルゴンガスに対してはおよそ 6.2 倍の急冷効果をもつことになる。

Table 2 Physical properties of gases.

Gas	Thermal conductivity λ_g (J/m·sec·K)	Viscosity coefficient η (Pa·sec)	Specific gravity σ (kg/m ³)	$\lambda \cdot \eta^{-0.5} \cdot \sigma^{0.25}$
Ar	0.014	2.15	1.727	0.011
He	0.144	1.89	0.179	0.068
N ₂	0.024	1.70	1.211	0.019

一方、Table 1 に示した実験結果によれば、 $P = 80 \text{ kg/cm}^2$ のとき、ヘリウムガスの R_c はアルゴンガスの場合よりも 4 ~ 7 倍大きくなっている。また、 $\lambda_g \cdot \eta^{-0.5} \cdot \sigma^{0.25}$ の計算値と比較的よく一致している。アルゴンガスと窒素ガスとの比較では、 $\lambda_g \cdot \eta^{-0.5} \cdot \sigma^{0.25}$ の値から予想されるように、冷却速度は窒素ガスの方が少し大きくなる。このことから、より急冷凝固組織を得るために、 $\lambda_g \cdot \eta^{-0.5} \cdot \sigma^{0.25}$ が大きいガスを使用すればよいわけで、ヘリウムガスがこの中で最も有利である。また、ヘリウムガスの場合、他の 2 種類のガスに比較して σ が小さいため、同一圧力では流速を大きくでき、後述するように相乗効果が期待できよう。

4.2 冷却速度とガス圧力

(6') 式によれば R_c に及ぼす P の影響は $R_c \propto P^{0.5}$ で表わされ、 P が高いほど急冷凝固が期待できる。例えば、 $P = 80 \text{ kg/cm}^2$ と 25 kg/cm^2 とを比較すると、同一粉末粒径の場合、前者の R_c は後者のおよそ 1.8 倍となり、Table 1 に示したヘリウムガスによる実験結果とほぼ一致している。

ガス圧力の効果の他的一面として、粒度分布に及ぼす影響がある。すなわち、Fig. 2 に示したように、 P が高いほ

ど粉末を微細化するので、4.3 項で述べるように R_c を高める効果がある。ガスと粉末との相対速度は、(4) 式のように時間とともに減衰する。 u_e が小さい場合、金属粒子が凝固温度近傍まで冷却される間に、ガスとの相対速度が減衰してしまうために、 R_c は $R_c \propto P^{0.5}$ で見積られる値よりも小さくなることがあると考えられる。溶湯温度が高い場合は、凝固温度近傍まで冷却されるのに時間を要し、相対速度が減衰してしまうという影響と、一方では溶湯温度が高いために溶湯の粘性が低く、粉末粒子が微細になりやすいことがある。冷却速度の観点からみれば、上記の相反する作用が相殺するため、その効果は複雑である。これらの作用について考察するためには u の減衰を表わす係数 k が重要となり、今後の検討が必要である。

4.3 冷却速度と粉末粒径

R_c は (6') 式からわかるように $D^{-1.5}$ に比例する。一方、本実験では Fig. 6 から明らかなように (8) 式が成立し、両者は比較的よく一致していた。

$$R_c \propto D^{-1.7 \sim -2.1} \quad \dots\dots\dots(8)$$

なお、両者の若干のずれは粉末内における凝固時の温度分布を必ずしも無視できないことを意味しているのである。

以上のように、冷却速度は粉末粒径に依存し、小さい粉末ほど急冷凝固されることが明らかである。Fig. 6 から類推されるように、ヘリウムガスアトマイズの場合、本実験範囲内でも $D = 10 \mu\text{m}$ 以下の粉末については 10^5 K/sec 以上の冷却速度で急冷凝固されていると考えられる。

5. 結論

ヘリウムガス、アルゴンガスおよび窒素ガスを用いて、Al-4.5%Cu 合金粉末のガスマトマイズを行い、粉末の凝固組織の観察と、DAS を測定して冷却速度を評価した。得られた結果は次のようにであった。

- (1) 粉末の形状はいずれのガスを用いても、不活性ガスマトマイズ特有の球形であった。
- (2) 粉末の粒度分布は同じガス圧力の場合、アトマイズガスの種類によって異なり、平均粒径はヘリウムガス、窒素ガスおよびアルゴンガスの順に大きくなり、それぞれ、 $51 \mu\text{m}$, $76 \mu\text{m}$ そして $88 \mu\text{m}$ であった。
- (3) 本実験で得た粉末の冷却速度は、粒径 $35 \sim 250 \mu\text{m}$ の粉末の場合、 $2.2 \times 10^2 \sim 3.5 \times 10^4 \text{ K/sec}$ であった。ただし、ヘリウムガスマトマイズによる粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下の粉末では 10^5 K/sec 以上の冷却速度が外挿された。
- (4) 冷却速度に及ぼすガスの種類と圧力の影響および冷却速度と粉末粒径との関係については次のことが明らかとなつた。
 - (i) ヘリウムガスを用いると、アルゴンガスおよび窒素ガスに比較して、より急冷凝固組織を得ることができた。

- ガスが同じ場合には、ヘリウムガスによる冷却速度はアルゴンガスの場合の4～7倍となった。この冷却速度の差はガスの熱伝導度、粘性係数、比重を考慮した計算値と比較的よく一致した。
- (ii) 冷却速度はガス圧力が高いほど大きく、ガス圧力の平方根にはほぼ比例する。
- (iii) 冷却速度は粉末粒径小が大きいほど大きく、冷却速度 R_c と粒径 D との間に、 $R_c \propto D^{-1.7 \sim -2.1}$ の関係が得られた。

文 献

- 1) 三木 功, 小菅張弓, 長浜勝介: 軽金属, 25 (1975), 1.
- 2) P. P. Millan, Jr.: J. Metals, 35 [3] (1983), 76.
- 3) R. G. Bourdeau, C. Adam, and E. V. Reuth: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, (Sendai, 1981), 155.
- 4) J.P. Lyle and W.S. Cebulak: Met. Trans. 6A (1975), 685.
- 5) 黒石農士: Al-ある, [207] (Jan. 1984), 33.
- 6) K.K. Sankaran, S.M.L. Sastry, and J.E. O'Neal: Proc. Ist. Int. Aluminum-Lithium conf., (Stone Mountain, Georgia, 1980), 171.
- 7) J. K. Beddow: The production of Metal Powders, Heyden and Son, Ltd., Philadelphia, Pa. (1978).
- 8) R.E. Spear and G.R. Gardner: Trans. AFS, 71 (1963), 209.
- 9) N. J. Grant: J. Metals, 35 [1] (1983), 20.
- 10) H. Matyja, B.C. Giessen, and N.J. Grant: J. Inst. Met. 96 (1968), 30.
- 11) N. J. Grant: Proc. Int. Conf. on Rapid Solidification Processing, (Reston, Virginia, 1977), 230.
- 12) T. Uge: Trans. ASME, J. Heat Transfer, 82 (1960), 214.
- 13) 数森敏郎: 高圧ガス工学, 日刊工業社 (1955), 271.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. P-356)

論 文

2219 合金厚板の溶接
—溶接継手の機械的性質について—*

杉山禎彦** 難波圭三**
佐野啓路**

Welding of 2219 Alloy Thick Plate
—On the Mechanical Properties of the Welded Joints—

by Yoshihiko Sugiyama, Keizo Namba and Hiromichi Sano

住友軽金属工業株式会社技術研究所

2219 合金厚板の溶接 —溶接継手の機械的性質について—*

杉山禎彦** 難波圭三**
佐野啓路**

Welding of 2219 Alloy Thick Plate —On the Mechanical Properties of the Welded Joints—

by Yoshihiko Sugiyama, Keizo Namba and Hiromichi Sano

The objective of this study is to elucidate the mechanical properties of MIG and DCSP · TIG welded joints of 2219 alloy of 20 mm thickness. A similar study was carried out on MIG welded joint between 2219 and 5083 alloys.

The results can be summarized as follows:

(1) Little difference at macro-structures was observed among 2219 MIG welds by using 2219 WY and 4043WY, DCSP · TIG weld and 2219-5083 MIG welds by using those electrode wires. Similar results were obtained at micro-structures among those welds except that dendrite-cell-sizes were larger in DCSP · TIG weld metal than in others.

(2) The tensile strengthes in 2219 MIG welded joints by using 2219WY are higher than those in MIG welded joints by using 4043WY and in DCSP · TIG welded joints. They are 27~30 kg/mm² in as welded condition, 31~32 kg/mm² in artificially aged condition after welding and 35~42 kg/mm² in T6 heat treated condition. The tensile strengthes in MIG welded joints between 2219 and 5083 are 24~30 kg/mm², 27~30 kg/mm² and 31~32 kg/mm², respectively.

(3) Charpy impact values at room temperture, which are highr in 2219 weld metals by using 2219WY than in others, are 1.7~1.8 kg·m/cm² in as welded condition and 0.8 kg·m/cm² in artificially aged or T6 heat treated codition after welding, and at -196°C, 1 kg·m/cm² and 0.5~0.9 kg·m/cm², respectively. Those in weld metals between 2219 and 5083, which have a scatter, are about 0.5 kg·m/cm² in case of using 2219WY in as welded or artificially aged condition and decrease moreover in T6 heat treated condition.

1. 緒 言

Al-Cu系の2219合金は約20年前に米国において開発された^{1,2)}溶融溶接性のすぐれた合金であり、耐応力腐食性もT6あるいはT8処理をすれば5083合金と同等とされ、溶接構造用材として航空宇宙工業分野などに用いられている¹⁻⁵⁾。我が国においても、最近5083合金よりも高い溶接部の強度を期待して、本合金の適用が検討されている。しかし、溶加材はJIS Z 3232に2319として、母材に先行して規定されたが、母材はまだJIS H4000-1982に規定されておらず、その溶接性に関してはきわめて断片的な報告しかない。

著者の一人は先に3~4mmの本合金の溶融溶接性について検討し⁶⁾、本合金が従来より用いられている他のAl-

Cu系合金よりも溶接割れ感受性が低く、また溶接後焼入れ焼戻しを行えば母材と同程度の継手強度が得られることを報告した。しかし、一般的の大型構造物ではこのように溶接後焼入れ、焼戻しを行うことは経済的でない。そのため、一部ではあるが、溶接のままで使用されている例¹⁾もある。一方、厚板の場合、高い溶接入熱となることは避けられずその結果、熱影響部の領域が広くなつて、溶接のままで強度不足の懸念があり、少なくとも溶接後焼戻しを行うことが強度向上の点で有効であると考えられる。

本研究では、これらの観点から比較的厚板の2219合金の溶接継手における機械的性質を、溶接のままでおよび溶接後の焼戻しあるいは焼入れ焼戻しを行つて調査した。

また、本合金が構造物を施工するうえで5083合金と組合させて適用される場合を考えるために、5083合金との溶接継手に関しても同様の検討を行つた。特にこの場合は、

* 軽金属溶接, 22 (1984), に投稿中

** 技術研究所

殆ど報告がなく、適切な溶加材もわずかに指針としてあげられている⁷⁾にすぎない。本研究は主として機械的性質の点から溶加材を調べたものであり、今後、耐食性や割れ感受性などの検討を行って、より適切な溶加材を選定していく必要があろう。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

母材は20mm厚さの2219-T4, T6および5083-O合金である。

電極ワイヤは外径1.6mmの2219WYおよび4043WYである。

2219合金用電極ワイヤとしては、2319WYまたは4043WYが推奨されている¹⁾が、ここでは2319WYに代えて、Ti添加量がその下限で他の化学成分は2319WYと同様の2219WYを用いた。2219と5083合金の溶接については指針として選ばれている⁷⁾4043WYと2219WYも用いて検討した。

Table 1および**Table 2**にそれぞれこれらの化学成分および引張性質を示す。いずれもAA規格を満足している。

2.2 実験方法

母材の組合せは、2219-T4あるいはT6合金同志、ならびに2219-T4あるいはT6と5083-O合金である。

溶接は主としてMIG自動溶接で、一部DCSP-TIG溶接も行った。**Table 3**に溶接条件を示す。MIG溶接は両面各1層ずつの計2層溶接で、溶接入熱はおよそ16kJ/cmとなる。TIG溶接はメルト・ラン(溶接棒の供給なし), buried arcによって⁸⁾行い、溶接入熱はおよそ36kJ/cmとなる。

このような溶接継手の溶接のまま、ならびに溶接後熱処理したものについて、

- (i) 組織
- (ii) 引張性質(余盛ありおよびなしのJIS 5号試験片による測定、試験片数=3)
- (iii) シャルピー衝撃値(溶接金属の表面あるいは側面にノッチを有したJIS 4号試験片にて室温と-196°Cにおいて測定、試験片数=5)
- (iv) ビックアース硬さ分布(荷重5kg)

などを調べた。ここで、焼入れ時の溶体化処理条件は、2219

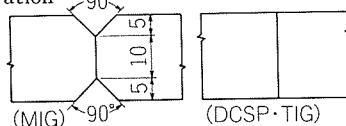
Table 2 Tensile properties of base metals tested by JIS Z 2201 No. 5 tensile specimen (n=3).

Base metal	Tensile strength (kg/mm ²)	Yield strength (kg/mm ²)	Elongation (%)
2219-T4	38.1	25.7	29
2219-T6	43.4	34.5	18
5083-O	31.8	15.6	28

Table 3 Welding conditions.

Welding ⁽¹⁾ process	Pass number	Welding current (A)	Arc voltage (V)	Welding speed (cm/min)	Flow rate of shielding gas (l/min)
MIG	2	340~360	26~27	35	Ar: 30
DCSP-TIG	2	450~460	19~20	15	He: 40

(1) Edge preparation



合金-2219WYの場合で535°C×2hr, 2219合金-4043WYの場合で510°C×2hr, 2219合金と5083合金の場合で500°C×2hr後水冷である。後2者の場合は晶出可能と考えられる主な合金の共晶点¹⁾を考慮して選定している。なお、焼戻し条件は190°C×36hrである。

参考までに溶接金属の化学成分も調べた。

3. 実験結果とその考察

3.1 溶接継手の組織

(1) マクロ組織

Fig. 1に2219-T4合金のMIG溶接継手のマクロ組織を示す。電極ワイヤによる溶込み形状の差は認められず、いずれの溶接金属も微細化された組織となり、良好な溶接部が得られている。熱処理後でもマクロ組織的には電極ワイヤによる差は認められない。熱影響部は、溶接のままでエッチの違いによって固溶域や過時効域などが明瞭に認められているが、溶接後焼入れ焼戻しを行ったものでは、殆どその差が認められない。

2219-T6合金の場合のマクロ組織も**Fig. 1**と殆ど同様な結果であった。

Table 1 Chemical compositions of base metals and electrode wires.

Material		Chemical composition (wt%)										
		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	V	Zr	Al
(1) Base metal	2219	0.09	0.13	6.50	0.29	0.01	0.00	0.02	0.07	0.11	0.17	Rem.
	5083	0.09	0.19	0.04	0.67	4.46	0.17	0.01	0.00	—	—	Rem.
(2) Electrode wire	2219	0.09	0.14	6.19	0.25	0.01	0.00	0.01	0.06	0.10	0.13	Rem.
	4043	5.20	0.14	0.00	0.00	0.00	—	0.00	0.00	—	—	Rem.

(1) Thickness : 20 mm, (2) Diameter : 1.6 mm

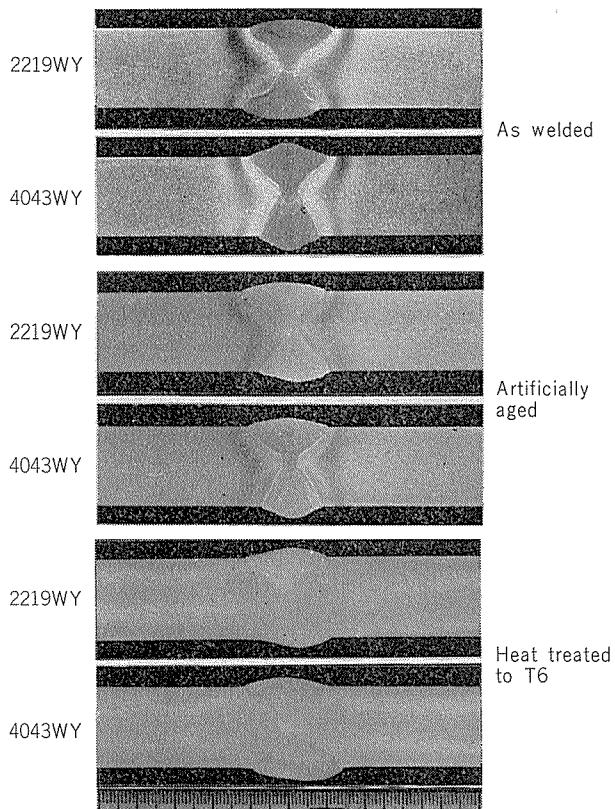


Fig. 1 Macrostructures of MIG welded joints in 2219-T4 alloy.

Fig. 2 に 2219-T4 合金の DCSP-TIG 溶接継手のマクロ組織を示す。buried arc 特有の溶込み形状⁸⁾が認められる。ただし、仕上げバグが一方向に偏向している。この点に関して、限られた範囲内（アース線の位置、溶接条件などについて）で検討したが、偏向した溶込み形状を改善することはできなかった。なお、溶接金属の組織はやはり微細化されている。

Fig. 3 に 2219-T6 合金と 5083 合金の組合せによる溶接継手のマクロ組織を示す。電極ワイヤや母材の差による溶込み形状の影響は認められない。溶接金属の組織は比較的

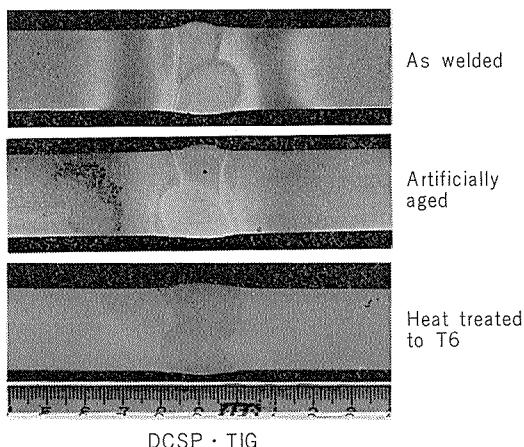


Fig. 2 Macrostructures of TIG welded joints in 2219-T4 alloy.

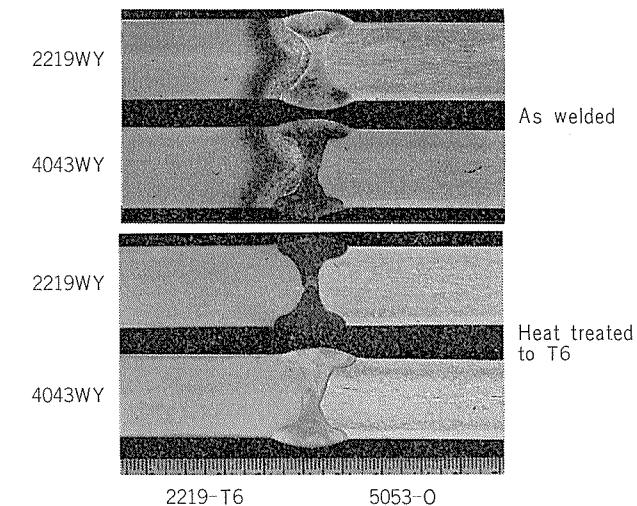


Fig. 3 Macrostructures of MIG welded joints between 2219-T6 and 5083-O alloys.

微細化されており、健全である。なお、2219-T4 合金との組合せの場合も同様な結果であった。

(2) ミクロ組織

Fig. 4 に 2219-T4 合金溶接部の溶接のままのミクロ組織を示す。2219WY と 4043WY による差は殆どなく、いずれも健全な組織が得られており溶接金属のデンドライト・セル・サイズは $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度である。一方、DCSP-TIG 溶接金属ではデンドライト・セル・サイズが $30 \sim 50 \mu\text{m}$ とかなり大きい。これは Table 3 に示した溶接条件（溶接入熱）

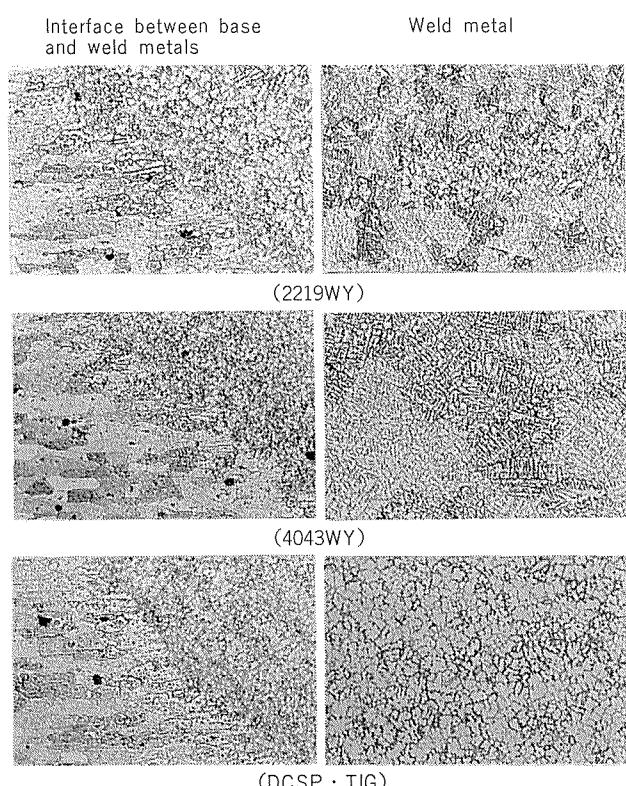


Fig. 4 Microstructures of welded joints in 2219-T4 alloy. ($\times 100 \times \frac{1}{2}$)
(As welded)

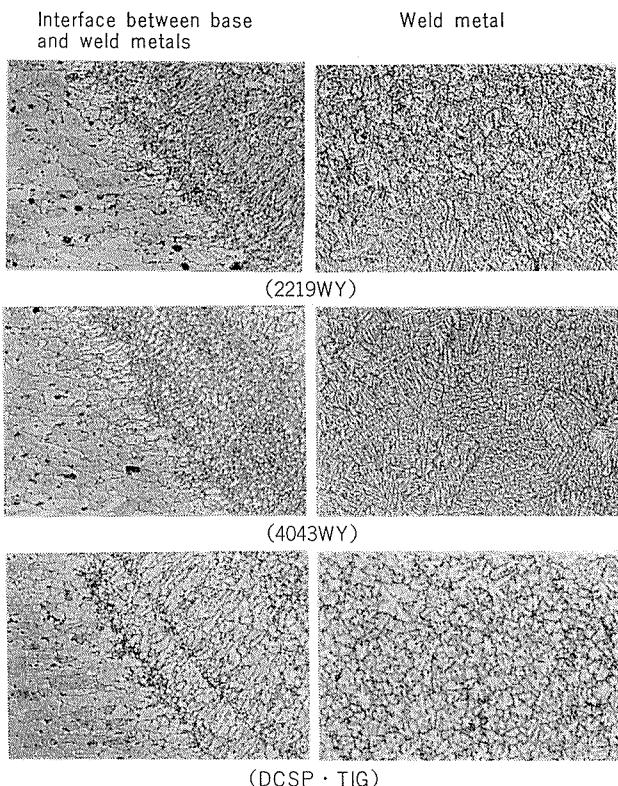


Fig. 5 Microstructures of welded joints in 2219-T4 alloy. ($\times 100 \times \frac{1}{2}$)
(Artificially aged)

の影響と考えられる。なわち、溶接金属に接した母材側でも、母材の粒界溶融、融解割れなどが認められず、健全な組織となっている。

Fig. 5 に溶接後焼戻しを行った場合の溶接部のミクロ組織を示す。2219WY による溶接金属あるいは DCSP-TIG 溶接金属では、焼戻しによる影響が、エッチの差として認められる。しかし、4043WY による溶接金属では、溶接のままの場合と殆ど差が認められない。

Fig. 6 に溶接後焼入れ焼戻しを行った場合の溶接部のミクロ組織を示す。いずれの場合でもデンドライト組織は消

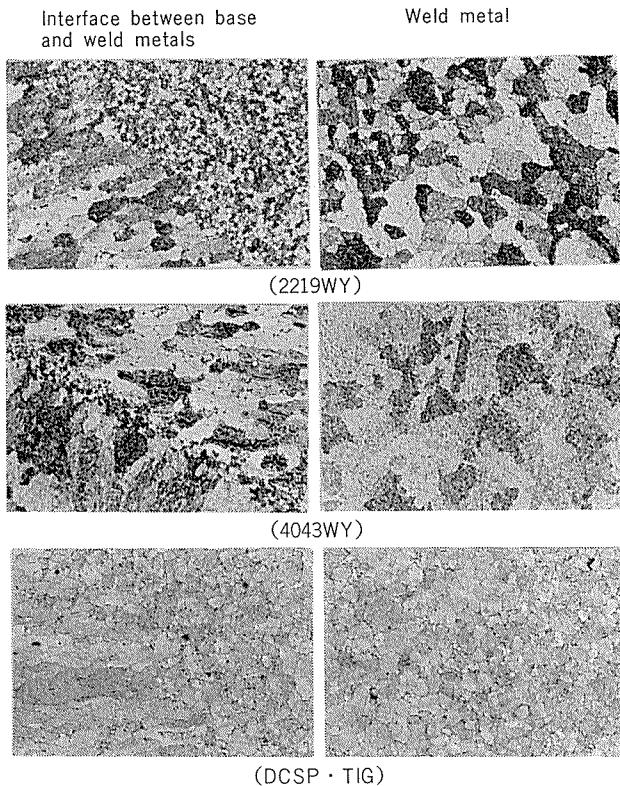


Fig. 6 Microstructures of welded joints in 2219-T4 alloy. ($\times 100 \times \frac{1}{2}$)
(Heat treated to T6)

失しており、特に 4043WY による溶接部では 510°C の温度であるが溶体化処理されていることが確認できる。ただし、各々において結晶粒径に差が認められた。すなわち、MIG 溶接金属では Solute band とも関連していると考えられるが、Fig. 6 に示したように、結晶粒径が場所によって異なるのが認められた。しかし、DCSP-TIG 溶接金属ではそのような差異は認められず、ほぼ均一で、かつ、比較的微細な結晶粒であった。

Fig. 7 に 2219-T4 と 5083 合金溶接部の溶接のままのミクロ組織を示す。2219WY および 4043WY による溶接部

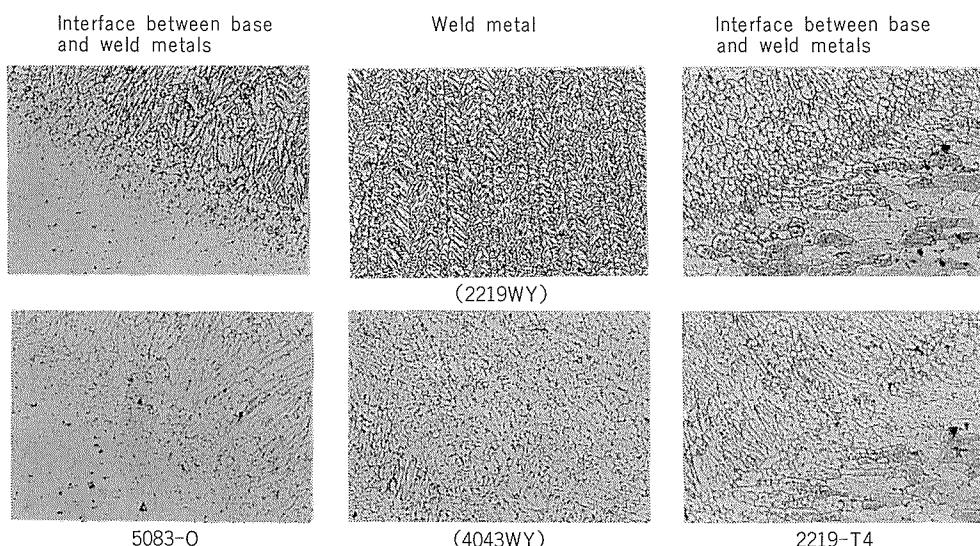


Fig. 7 Microstructures of welded joints between 2219-T4 and 5083-O alloys. ($\times 100 \times \frac{1}{2}$)
(As welded)

とも、ミクロ組織には殆ど差が認められない。しかも異常な、あるいは粗大な晶出物もなく、かつ、後述の Table 4 に示すように溶接金属は複雑な化学成分からなるにもかかわらず、粒界溶融や融解割れなども認められなかった。

Fig. 8 に溶接後焼戻しを行った溶接部のミクロ組織を示す。溶接金属では溶接のままで殆ど差がない。

Fig. 9 に溶接後焼入れ焼戻しを行った溶接部のミクロ組織を示す。溶体化処理温度が低かったためか、2219合金母材側では溶接のままで殆ど変わらない。溶接金属は2219WYによる場合、デンドライト組織のままの部分や溶体化されているところも認められ、かなり複雑な形態を示している。しかし、4043WYによる場合は溶接のままで顕著な差が認められない。これらの原因は、後述の Table 4 に示す溶接金属の化学成分から推定される合金組成や溶

体化処理温度にあろうと考えられるが、詳細な点は他の手段によって検討する必要があろう。

3.2 溶接金属の化学成分

Table 4 に、溶接金属の化学成分を示す。なお、DCSP-TIG 溶接金属は、当然の事ながら Table 4 に示した2219合金と 2219WY の組合せの場合とほぼ同様であったので省略した。

2219合金と4043WYの組合せでは2219合金と2219WYの場合に対比して1.5%程度のSiが加わり、Cuは4.5%程度に減っている。2219と5083合金で2219WYの組合せでは1.9%程度のMgが加わり、Cuは3.9%程度に減っている。4043WYによる場合は1.5%程度のSiが新たに加わり、Mgは1.8%程度、Cuは2.9%程度となる。

希釈率は60%程度で、それを用いて Table 1 から算出し

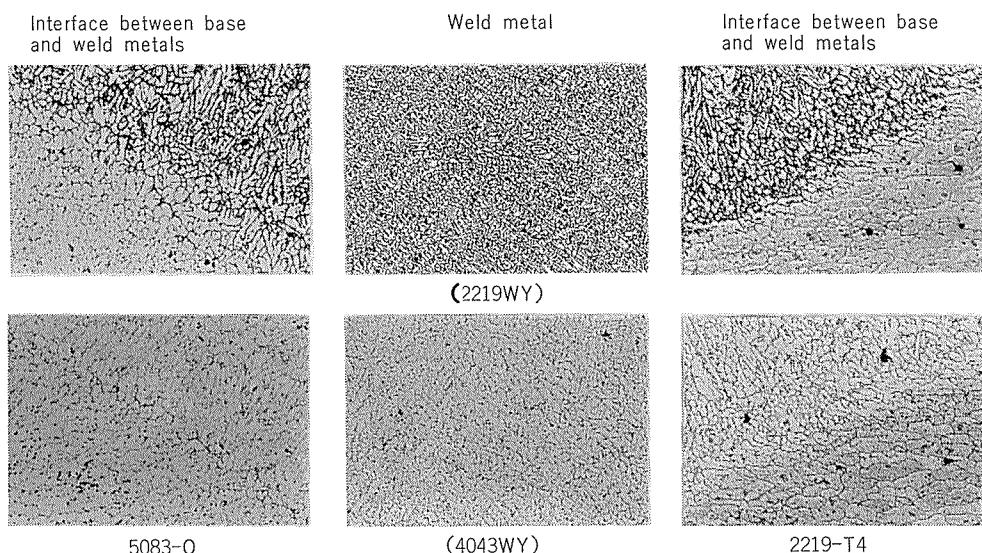


Fig. 8 Microstructures of welded joints between 2219-T4 and 5083-O alloys. ($\times 100 \times \frac{1}{2}$)
(Artificially aged)

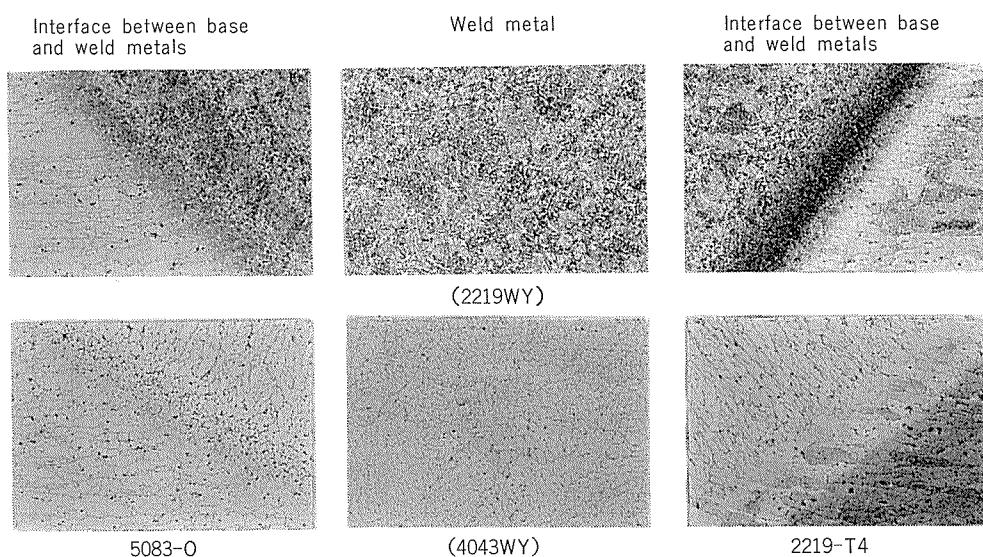


Fig. 9 Microstructures of welded joints between 2219-T4 and 5083-O alloy. ($\times 100 \times \frac{1}{2}$)
(Heat treated to T6)

Table 4 Chemical compositions of weld metals.

Material		Chemical composition (wt%)										
Base metal	Electrod wire	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	V	Zr	Al
2219	2219	0.09	0.14	6.71	0.29	0.01	0.00	0.02	0.07	0.11	0.17	Rem.
	4043	1.46	0.14	4.52	0.18	0.00	0.00	0.02	0.05	0.07	0.11	Rem.
2219 + 5083	2219	0.10	0.15	3.86	0.43	1.92	0.08	0.02	0.04	0.07	0.09	Rem.
	4043	1.54	0.14	2.94	0.25	1.80	0.05	0.02	0.03	0.04	0.06	Rem.

た Si, Cu および Mg の成分量と Table 4 の値を比べると両者にはおよそ 0.5~1 % 程度の差が認められた。

3.3 溶接継手の引張性質

Fig. 10 に 2219-T4 合金溶接継手の引張性質を示す。ここでの破断は、溶接金属かまたは溶接金属と母材の境界に沿って生じた。

引張強さは、溶接のままの場合、2219WY による継手において、余盛ありおよびなしに応じそれぞれ 27 および 29 kg/mm² 程度となり、1 kg/mm² 程度ではあるが 4043WY による継手あるいは DCSP-TIG 継手よりも高い。このような差は、それぞれ Table 4 に示した溶接金属の成分差、あるいは Fig. 4 に示した DCSP-TIG 溶接金属のデンドライト・セル・サイズが大きいこと、などにあると考えられる。

溶接後焼戻しを行った場合、引張強さは 2219WY による継手において、余盛あり、およびなしに応じ、それぞれ 31 および 32 kg/mm² 程度と、溶接のままより高くなり、焼戻しの効果が認められている。ただし、その増加は期待さ

れた程ではなく、今後、低入熱による多層溶接を含め、析出物の挙動との関連においてさらに検討が必要である。しかし、4043WY による継手あるいは DCSP-TIG 継手に比べると大きい。

溶接後焼入れ焼戻しを行った場合、引張強さは 2219WY による継手において、余盛ありおよびなしに応じてそれぞれ 36 および 40 kg/mm² 程度となりかなり高くなる。4043WY による継手でも焼入れ焼戻しの効果が認められているが、2219WY による継手に比べると引張強さは 3~4 kg/mm² 程度低い。この原因は、Table 4 に示した溶接金属の成分差や溶体化処理温度などにあると考えられる。

余盛の引張強さに及ぼす影響は前述のとおりで、余盛なしの方が高い強さとなっているが、その原因についてはここでは明らかでない。著者の一人が指摘している⁶⁾ように、溶接金属、固溶域、過時効域および原質部の強さ、溶接部の形状などと継手強度の関係を詳しく検討する必要があろう。

耐力は、溶接のままの場合、2219WY による継手において余盛ありおよびなしとも 15 kg/cm² 程度であり、4043

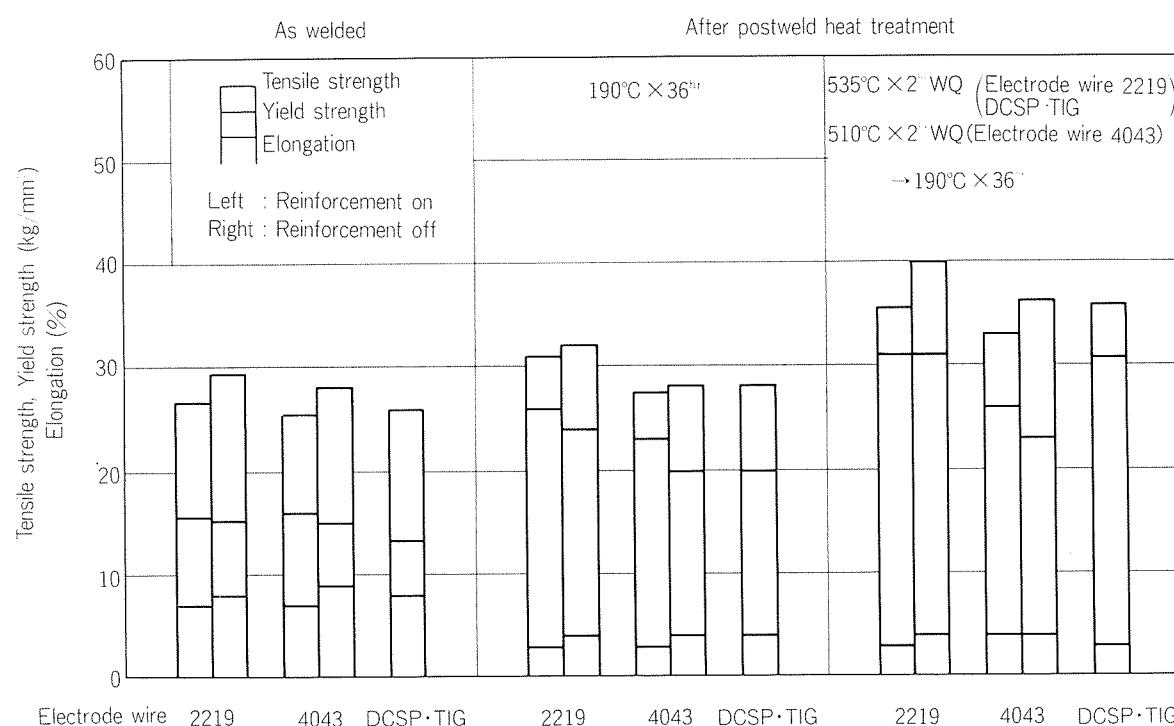


Fig. 10 Tensile properties of welded joints in 2219-T4 alloy (tested by JIS Z 2201 No. 5 tensile specimen).

WYによる継手とは差がないが、DCSP-TIG継手よりも 2 kg/mm^2 程度高い。

溶接後焼戻しを行った場合、耐力は2219WYによる継手において余盛ありおよびなしに応じそれぞれ26および 24 kg/mm^2 程度と、溶接のままの場合に比べ 10 kg/mm^2 程度高く、かつ4043WYによる継手あるいはDCSP-TIG継手より高い。

溶接後焼入れ焼戻しを行った場合、耐力は2219WYによる継手において余盛あり、なしには差がなく 31 kg/mm^2 程度となり、4043WYによる継手よりも高い。DCSP-TIG継手においても 31 kg/mm^2 程度となる。

伸びは、いずれの継手でも殆ど差がなく、溶接のままの場合で7~9%程度、溶接後焼戻しおよび焼入れ焼戻しを行った場合でほぼ3~4%程度となる。

2219-T6合金の溶接継手の引張性質は、Fig. 10に示した2219-T4合金の場合と類似であった。その内、引張強さのみについて示すと、溶接のままの場合、2219WYによる継手において、余盛のありおよびなしに応じてそれぞれ30および 28 kg/mm^2 程度、溶接後焼入れ焼戻しを行った場合、それぞれ35および 42 kg/mm^2 程度である。

Fig. 11に2219-T4と5083合金の溶接継手の引張性質を示す。ここでの破断もやはり溶接金属かそれと母材の境界に沿って生じ、5083合金母材側では生じなかった。

引張強さは、溶接のままの場合、2219WYあるいは4043WYによる継手においてほぼ同様な値となり、余盛ありおよびなしに応じてそれぞれ29および 24 kg/mm^2 である。

溶接後焼戻しを行った場合、引張強さは2219WYによる継手において、余盛ありおよびなしに応じそれぞれ30およ

び 27 kg/mm^2 程度と高くなり、焼戻しの効果が認められる。しかし4043WYによる継手においては殆どその効果がない。

溶接後焼入れ焼戻しを行った場合、引張強さは2219WYによる継手において、余盛ありおよびなしに応じそれぞれ32および 31 kg/mm^2 程度とさらに高くなるが、やはり4043WYによる継手においては溶接のままで殆ど変わらない。

Fig. 11においても余盛の影響は認められ、引張強さは余盛ありの方が全体的に高い傾向がある。しかし溶接後焼入れ焼戻しを行った場合ではその差が少なくなり、4043WYによる継手では逆に余盛なしの方が 1 kg/mm^2 程度高くなっている。

耐力および伸びは、いずれの継手においても殆ど差は認められず、それぞれほぼ $17\sim19 \text{ kg/mm}^2$ および4~6%程度である。

2219-T6と5083合金の溶接継手の引張性質はFig. 11に示した結果とほぼ同様であった。

3.4 溶接金屑のシャルピー衝撃値

Fig. 12に2219-T4合金溶接金属の室温におけるシャルピー衝撃値を示す。

溶接のままの場合、シャルピー衝撃値は2219WYによる溶接金属とDCSP-TIG溶接金属においてほぼ同様な値となり、 $1.7\sim1.8 \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$ 程度であるが、4043WYによる場合はそれより $0.4 \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$ 程度低い。この原因は主としてTable 4に示した溶接金属の成分差によると考えられる。

溶接後焼戻しあるいは焼入れ焼戻しを行った場合、シャルピー衝撃値には電極ワイヤや溶接法による差は殆ど認め

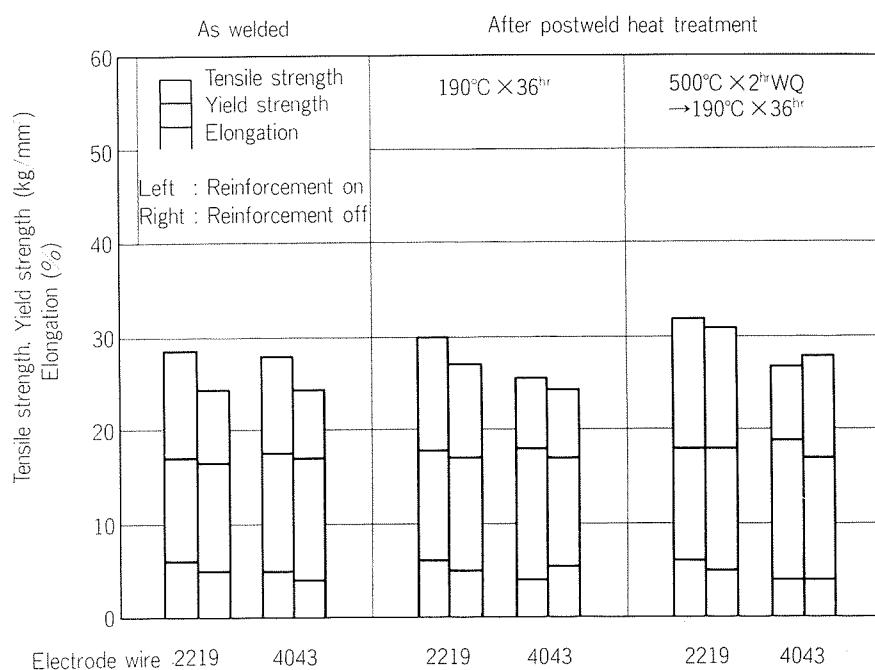


Fig. 11 Tensile properties of welded joints between 2219-T4 and 5083-O alloys (tested by JIS Z 2201 No. 5 tensile specimen).

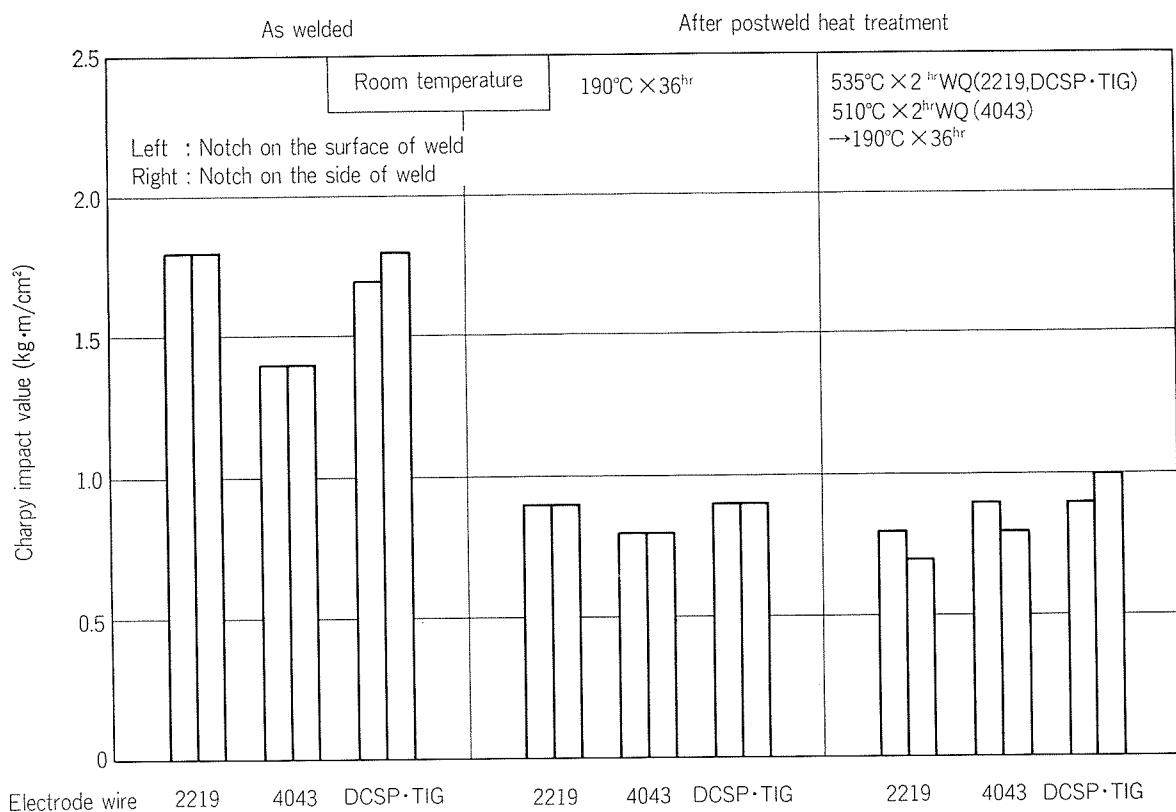


Fig. 12 Charpy impact value of weld metals in 2219-T4 alloy (tested at room temperature).

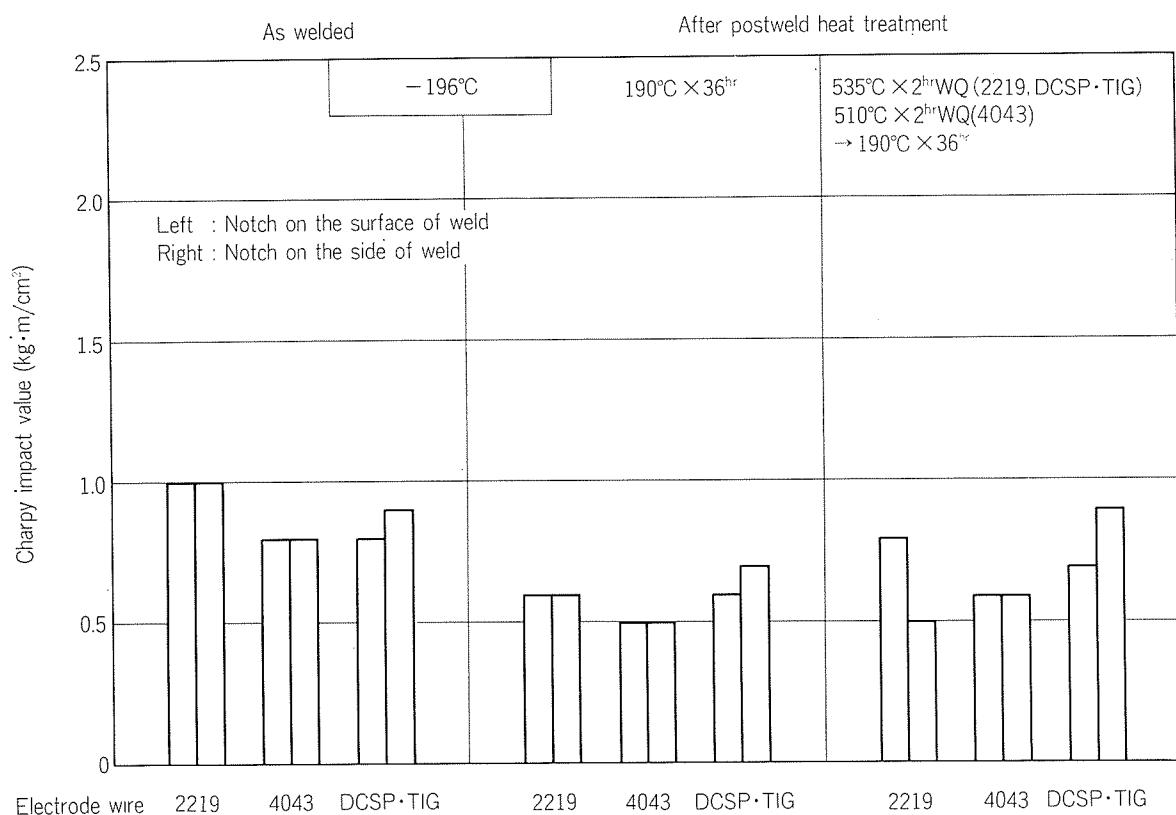


Fig. 13 Charpy impact value of weld metals in 2219-T4 alloy (tested at -196°C).

られなくなり、およそ $0.8 \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$ 前後に低下する。特に 4043WY による場合の焼戻し後の溶接金属では、Fig. 5 に示した組織や後述の Fig. 16 に示す硬さにおいて溶接のままの場合と殆ど相違がないにもかかわらず、シャルピー衝撃値が $0.6 \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$ 程度低くなっている。ノッチの位置がシャルピー衝撃値におよぼす影響は殆ど認められない。

Fig. 12 を他の溶接構用合金での結果⁹⁾と比較すると、溶接のままの場合、5083 合金よりは低いが 7N01 合金よりは少し高い値が得られている。

Fig. 13 に 2219-T4 合金溶接金属の -196°C におけるシャルピー衝撃値を示す。Fig. 12 の場合に比べ全体的にシャルピー衝撃値が低下し、特に溶接のままでその低下が著しい。

溶接のままの場合、シャルピー衝撃値は 2219WY による溶接金属において $1 \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$ 程度となり、4043WY あるいは DCSP-TIG による溶接金属ではそれより $0.1 \sim 0.2 \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$ 程度低い。

溶接後焼戻しあるいは焼入れ焼戻しを行った場合、シャルピー衝撃値は、ばらつきもあって、電極ワイヤや溶接法による傾向的な差は認められ難くなり、全体的に $0.5 \sim 0.9 \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$ 程度に低下する。

ノッチの位置による影響も、DCSP-TIG 溶接金属では少し認められるが、断定的なことはいえない。

Fig. 12 の場合と同様に、Fig. 13 を 5083 合金や 7N01 合金の結果⁹⁾と比較すると、やはり、前者よりは低いが後者とは同程度あるいはそれ以上の値となっている。

Fig. 14 に、2219-T4 合金と 5083 合金との溶接金属の、室温および -196°C でのシャルピー衝撃値を示す。これら

の溶接金属には Table 4 に示した化学成分からわかるように、粒界やインターデンドライトにおける晶出物および溶接後の熱処理による析出物の組成や分布状態に差があると考えられる。そのため Fig. 14 ではかなりのばらつきがあるが、およそ次の傾向がある。

室温でのシャルピー衝撃値は、溶接のままの場合 2219WY による溶接金属において $0.5 \sim 0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$ 程度となり、4043WY による場合よりも $0.2 \sim 0.4 \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$ 程度高い。溶接後焼戻しを行っても溶接のままの場合と殆ど差がない。焼入れ焼戻しを行うと、2219WY による場合、 $0.3 \sim 0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$ 程度となって溶接のままで低いが、やはり 4043WY による場合に比べ $0.1 \sim 0.2 \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$ 程度高い。ノッチの位置がシャルピー衝撃値におよぼす影響は 2219WY による場合において認められているが、その理由は明らかではない。

-196°C でのシャルピー衝撃値は、溶接のままの場合、2219WY による溶接金属において $0.4 \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$ 程度となり、4043WY による場合よりも高い。溶接後焼戻しあるいは焼入れ焼戻しを行っても同様な傾向がある。ノッチの位置による影響は殆ど認められない。

3.5 溶接継手の硬さ分布

Fig. 15 に 2219-T4 合金での 2219WY による溶接継手における硬さ分布を示す。詳細な点は電子顕微鏡観察などによつて確認する必要があるが、Fig. 15 から以下のことがいえよう。

溶接のままの場合、T4 の母材の硬さは原質部から溶接金属に近づくにつれ溶接熱影響のため低下しはじめるが、その部分は復元の結果であろう。さらに近づくと硬さは高

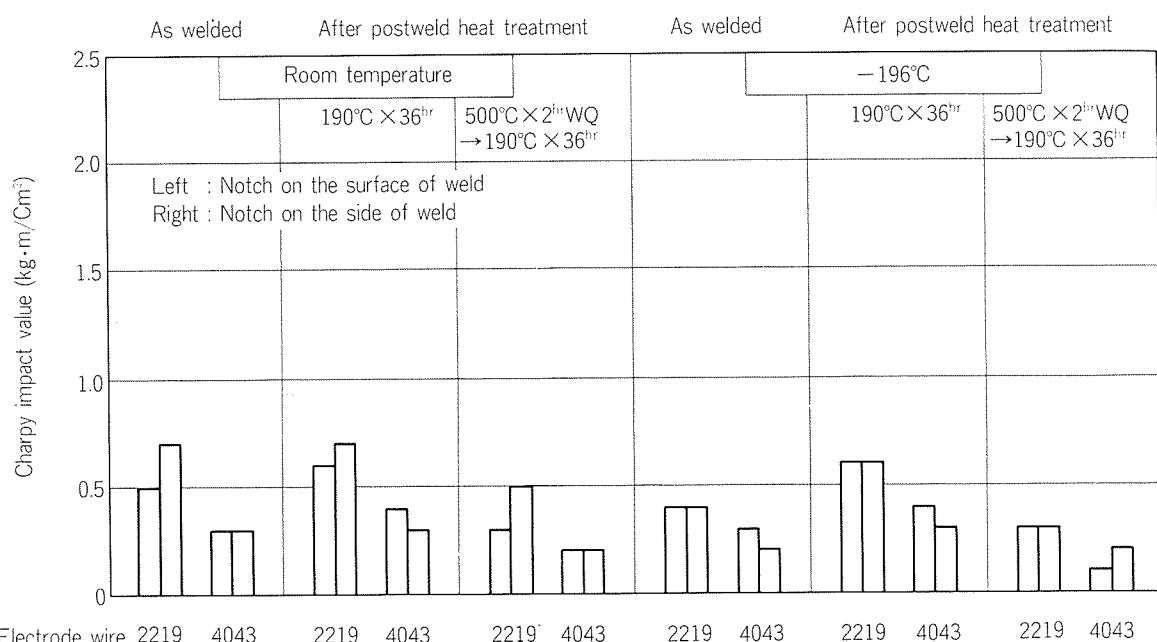


Fig. 14 Charpy impact value of weld metals between 2219-T4 and A5083-O alloys
(tested at room temperature and -196°C).

くなるが、それは焼戻しのため¹⁰⁾であろう。その後、また硬さは低下し、再びやや高くなるがそれは過時効や固溶化の結果であろう。

溶接後焼戻しを行った場合、全体的に硬さは高くなるが、過時効域と考えられる部分と溶接金属においては局部的に低い。特に後者ではビッカース硬さで90程度で、焼戻しの効果は余りない。このため、Fig. 10に示したように引張強さが溶接後焼戻しによって余り増加しなかったのである。

溶接後焼入れ焼戻しを行った場合、当然のことながら、継手全体がほぼ同様の硬さになる。ただし、母材側で焼戻しのものと焼入れ焼戻ししたものにビッカース硬さで10程度差があるが、これは溶体化処理での冷却速度や焼戻しまでの経時などの差のためであろう。

Fig. 16に2219-T4合金の、4043WYによる溶接継手における結果を示す。溶接のまま、溶接後焼戻しおよび焼入れ焼戻しを行った場合のいずれも、母材側の挙動は当然のことながらFig. 15と殆ど同様な結果である。しかし、溶接金属は、焼戻しによってでは殆ど硬化せず、焼入れ焼戻

し後でも母材に比べかなり低い。その理由は主としてTable 4に示した化学成分にあると考えられる。

Fig. 17にDCSP-TIG溶接継手の硬さ分布を示す。Fig. 15とはほぼ同様な挙動が認められる。しかし、溶接入熱による焼戻し、過時効および固溶化域はFig. 15よりも明瞭である。特に過時効域の幅が広く、溶接後焼戻しを行っただけでは強度の回復が余り期待できないようである。これらの原因は主としてFig. 15の場合よりも高い溶接入熱にあると考えられ、今後、DCSP-TIG溶接においても低入熱下での溶接を検討しなければならない。ただし、本溶接条件下で溶接速度の増加を図ろうとしたが、電極直前の母材が溶融せずその増加は不可能であった。

Fig. 18に2219-T4と5083合金の、2219WYによる溶接継手の硬さ分布を示す。ここでは、溶接のままの場合の2219-T4合金の母材における硬さ分布は、Fig. 15と同様であったので省略した。5083合金の母材における硬さ分布は、溶接のまま、溶接後焼戻しおよび焼入れ焼戻しを行った場合とも殆ど差がなかったので、溶接のままの場合のみを示した。

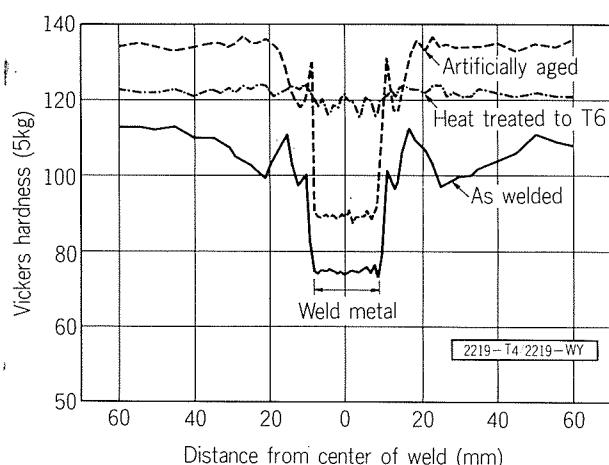


Fig. 15 Hardness distributions of MIG welded joints in 2219-T4 alloy.

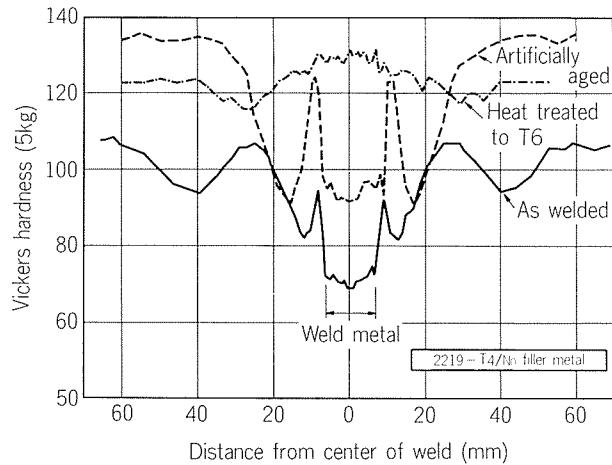


Fig. 17 Hardness distributions of DCSP-TIG welded joints 2219-T4 alloy.

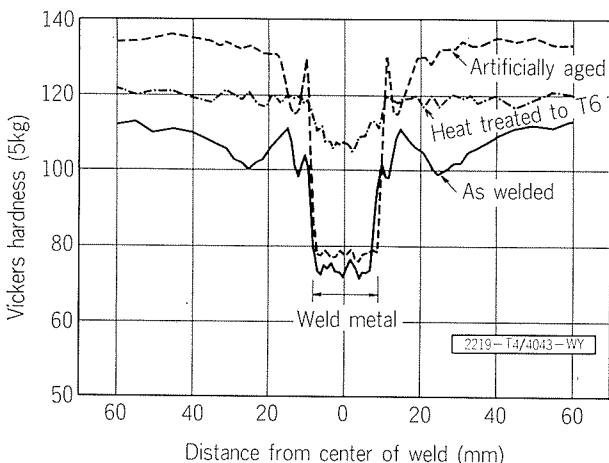


Fig. 16 Hardness distributions of MIG welded joints in 2219-T4/4043-WY alloy.

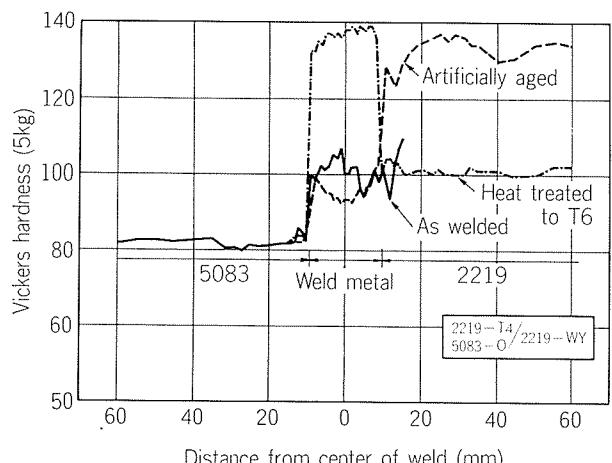


Fig. 18 Hardness distributions of MIG welded joints between 2219-T4 and 5083-O alloys.

溶接のままの場合、溶接金属の硬さは Table 4 に示した成分からも推定されるように、ビッカース硬さで 100 程度となり、5083 母材よりも高い。

溶接後焼戻しをすると、2219 合金母材側に Fig. 15 同様な硬化が認められただけで、その他は溶接のままで殆ど差がない。

溶接後焼入れ焼戻しを行った場合、溶接金属では Table 4 に示した成分のために高くなり、ビッカース硬さで 140 近くになるが、2219 合金母材側では溶体化温度が低いためか硬化しない。

Fig. 11において、破断は 5083 合金の母材側では生ぜず、その位置は必ずしも Fig. 18 に示した硬さ分布とは一致していない。これは Fig. 11 での破断が粒界かインターデンドライトに生じており、その部分での強さが支配的であると考えられるが、今後の検討が必要である。

同様な母材の組合わせで 4043WY による継手の硬さ分布は Fig. 18 と類似であった。

4. 結 言

板厚 20mm の 2219 合金 MIG および DCSP-TIG 溶接継手ならびに 2219 と 5083 合金継手の主として機械的性質に関して検討した。得られた結果は以下のとおりである。

(1) マクロ組織は、2219WY あるいは 4043WY による 2219 合金 MIG および DCSP-TIG 溶接部ならびに同様な電極ワイヤによる 2219 と 5083 合金 MIG 溶接部において、殆ど差が認められなかった。一方、ミクロ組織においても、DCSP-TIG 溶接金属のデンドライト・セル・サイズが大きい以外、殆ど差はなく、いずれの溶接部においても良好な組織が得られた。

(2) 引張強さは、2219 合金の溶接継手では 2219WY による方が高く、溶接のままで $27 \sim 30 \text{ kg/mm}^2$ 、溶接後焼入れを行うと $31 \sim 32 \text{ kg/mm}^2$ 、溶接後焼入れ焼戻しを行うと 35

$\sim 42 \text{ kg/mm}^2$ 程度である。

2219 と 5083 合金の溶接継手では、それぞれ $24 \sim 30 \text{ kg/mm}^2$ 、 $27 \sim 30 \text{ kg/mm}^2$ および $31 \sim 32 \text{ kg/mm}^2$ 程度である。

(3) シャルピー衝撃値は、2219 合金の溶接金属ではやはり 2219WY による方が高く、室温で、溶接のままでおよび溶接後焼入れあるいは焼入れ焼戻しを行うと、それぞれ $1.7 \sim 1.8 \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$ および $0.8 \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$ 程度、また -196°C では、それぞれ $1 \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$ および $0.5 \sim 0.9 \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$ 程度である。

2219 と 5083 合金の溶接金属では衝撃値にはらつきが大きく、2219WY による場合で、溶接のままでおよび溶接後焼戻しの場合 $0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$ 程度となり、焼入れ焼戻しを行うとさらに低下する。

(謝辞)

本研究において DCSP-TIG 溶接は 大阪変圧器(株)において行われたものであり、深く謝意を表する。

文 献

- 1) I. B. Robinson, F. R. Collins, J. D. Dowd : Weld. J., 41 (1962), 221S.
- 2) C. H. Crane, W. G. Smith : *ibid.*, 40 (1961), 33S.
- 3) G. W. Oyler, F. R. Clover, Jr. : *ibid.*, 56 [12] (1977), 23.
- 4) F. R. Clover, Jr. : *ibid.*, 59 [8] (1980), 17.
- 5) E. L. Whiffen, L. J. Korb, C. E. Oleksiak : *ibid.*, 59 [9] (1980), 17.
- 6) 杉山禎彦：軽金属溶接，18 (1980), 10.
- 7) "Materials and Processing Data book '81", Metal Progress, 120 (1981), 148.
- 8) D. D. Rager : Weld. J., 50 (1971), 332.
- 9) 福井利安, 難波圭三：軽金属, 21 (1971), 482.
- 10) M. Rosen, E. Horowitz : Materials Science and Engineering, 53 (1982), 163.

技術資料

多重周波数式渦流探傷法による熱交換器管の検査*

高橋 彰** 直江正久**
金森照夫*** 鷲田理雄***

Multifrequency Eddy Current Testing of
Small Bore Tubes in Heat Exchangers

by Akira Takahashi, Masahisa Naoe, Teruo Kanamori
and Michio Washida

多重周波数式渦流探傷法による熱交換器管の検査*

高橋 彰** 直江正久**
金森照夫*** 驚田理雄***

Multifrequency Eddy Current Testing of Small Bore Tubes in Heat Exchangers

by Akira Takahashi, Masahisa Naoe, Teruo Kanamori
and Michio Washida

Eddy current testing (ECT) is one of the most effective and reliable nondestructive test method available for in-service inspection of defects of small bore tubes in heat exchangers. However, the signal of probe coil is often disturbed by several subordinary parameters other than defects. Among the subordinary parameters, the parameters responsible for noises are support plates, tube sheets, chatter due to inside deposit (corrosion and/or sedimentation) and pulling-out of probe.

Recently MF-ECT method has been developed and used with increased reliability under minimized noises. Based on the frequency characteristics of eddy current, in the method the noises are suppressed by electronic addition of the signal obtained from one ECT coil at each frequency, and the informations of defects are no longer masked or altered by noises. Additionally, in MF-ECT, both differential and absolute data are obtained from signals at more than two frequencies.

In the experiment on MF-ECT for in-service inspection, the following conclusions can be drawn.

- (1) MF-ECT method offers benefits in effective suppression of the noises from unwanted subordinary parameters.
- (2) It is necessary to determine an optimum frequency combination for the given test situation by examinations of calibration specimens.
- (3) For the sake of simplicity of analysis, ECT data analyzing microcomputer system can be applied. The system offers advantages on realtime data readings and calculations.

1. はじめに

復水器、造水装置および化学プラント等の熱交換器用いられる各種伝熱管においては熱交換器として運転を開始した後、冷却水の汚染、異物の付着および防食対策の不具合等が原因となり、腐食を生じることがある。最悪の場合には腐食による漏洩事故、ひいてはプラントの停止という重大な事故も予想される。これらを未然に防ぐには、熱交換器の定期検査あるいは休止期間中に管の腐食状況を検査し、適切な処置を施す必要がある。検査には内挿型プローブを用いる渦流探傷検査（以下、ECTと略す）が最も有効な手段であり、広く行われている。

ECTを行う専門業者は国内に多くあるが、最近、管製造業者に対してもその要求が寄せられるようになった。その理由として、管製造業者が金属材料、腐食防食および伝

熱性能等の伝熱管について総合的な知識およびデータを豊富に有していることが挙げられ、ユーザー側において ECTのみならず、腐食原因および対策をも含めた熱交換器についての総合的な判断を求める傾向にあるためと考えられる。

本文では代表的な伝熱管における渦流探傷技術および最新の技術である多重周波数式渦流探傷検査（以下、MF-ECTと略す）について報告する。

2. 渦流探傷法

2.1 複素表示型（位相式）渦流深傷法¹⁾

本探傷法は自己比較形コイルを用い、従来の振幅法によって得られる情報を加えて、CRTに表示される信号の位相角から欠陥深さを推定するものである。Fig. 1に示すように、コイルの出力電圧Vを実成分（V_R）と虚成分（V_x）に分離し、V_RおよびV_xをCRTの水平軸および垂直軸に入力する。コイルの移動に伴う軌跡の特定部分と水平軸と

*火力原子力発電、35(1984), 375.に主要部を掲載

**技術研究所

***住鉄伸銅工業株式会社 品質保証部

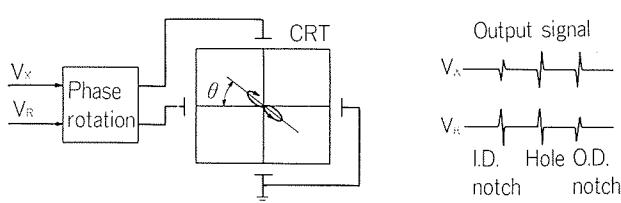


Fig. 1 Single phase evaluating method.

の傾き θ は

$$\theta = \tan^{-1} (V_x/V_R) \quad \dots\dots\dots(1)$$

と表わされ、信号の位相角を示す。通常、コイルの揺動振号を水平軸と一致するように調整し、その位相を基準とすると Fig. 2 (a) に示す人工欠陥に対して同図に示す軌跡を

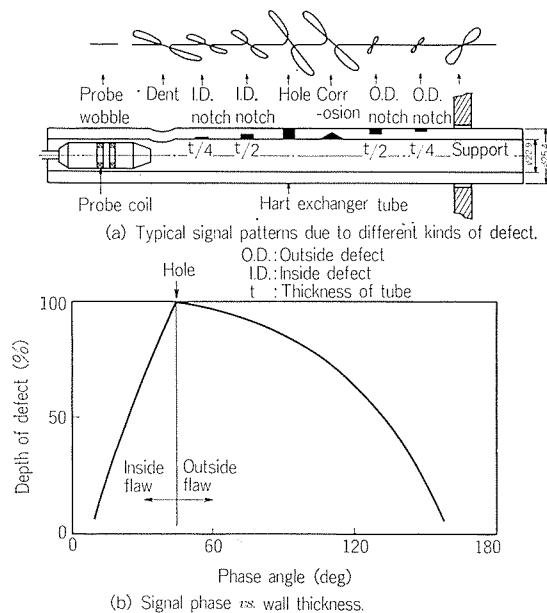


Fig. 2 Flaw detection by phase angle evaluation method.

得る。これらの軌跡の位相と欠陥深さ（減肉率）の関係は Fig. 2 (b) となり、欠陥信号の位相角を知ることにより減肉率が推定できる。この関係は、探傷周波数、供試管材質およびコイル形状等により変化するが、詳細については後述する。また、欠陥形状によっても、この関係は多少変わるものであるが、ある程度の誤差を許容すれば欠陥形状と無関係に減肉率を推定することができる。

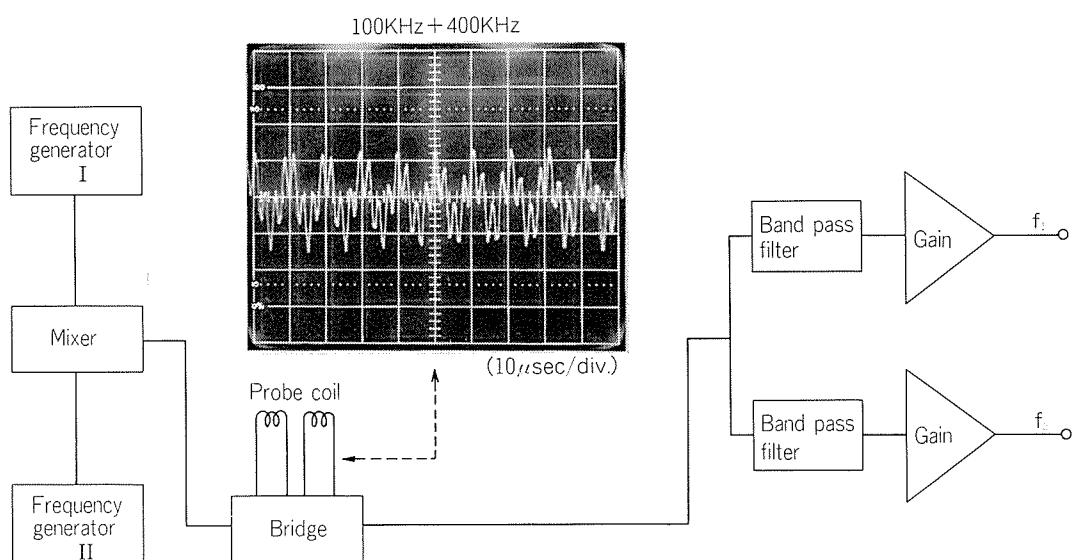
2.2 多重周波数式渦流探傷法

MF-ECT は複素表示型渦流探傷法の探傷周波数が一つであるのに対し、1 個のコイルに異なる 2 段階以上の周波数を同時に与え、その結果として得られる複数の信号をベクトル演算することにより不要信号を消去するものである。不要信号とは、管板、支持板、コイルの揺動あるいは管内径の微小変化等からの欠陥以外の信号を指す。単周波数の渦流探傷法（以下、SF-ECT と略す）においては、これらの不要信号の影響を受け、欠陥発生位置によっては欠陥信号と不要信号の判別の困難な場合がある。MF-ECT はこの問題を解決するものであり、特に厳正な探傷を要求される原子力発電所蒸気発生器管の検査手法として、米国において開発、進歩してきた^{2,3)}。以下に MF-ECT の概要について述べる。

2.2.1 励起周波数

複数の周波数により 1 個のコイルを励磁する方法として、重畠式および時分割式の二つの方法がある。

(1) 重畠式 重畠式は Fig. 3 に示すように、複数の発振器からの周波数をミキサーにおいて重ね合せ、複数の周波数成分を有する一つの励磁電流としてコイルに流す方法である。得られる探傷信号も複数の周波数成分を有しているため、帯域フィルターを通して各周波数成分を分離する。

Fig. 3 Frequency control of MF-ECT.
(a) Piling method

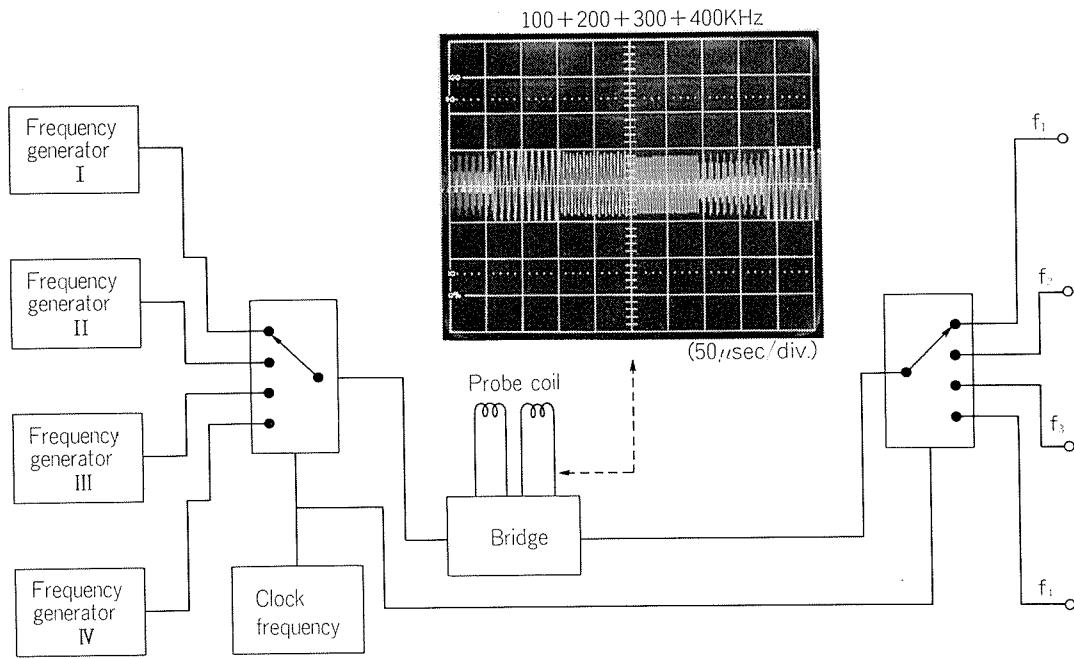


Fig. 4 Frequency control of MF-ECT.
(b) Time sharing method

(2) 時分割式 時分割式は Fig. 4 に示すように、複数の発振器からの各信号を電子走査スイッチにより切替え、短時間毎に周波数が変化する一つの励磁電流としてコイルに流す方法である⁴⁾。探傷信号も同様に切替え、発振周波数毎の探傷信号に分離する。

2.2.2 不要信号の消去

不要信号消去のためのブロックダイアグラムを Fig. 5 に示す。 f_1 における不要信号（支持板信号）に対し、 f_2 の不要信号の大きさおよび位相角がほぼ同じとなるように波形成形および位相調整を行う。ミキサーにおいて f_1 および f_2 信号間の引算処理をすることにより、合成信号（Mix 1）に不要信号は殆ど含まれず、欠陥信号のみが残る。Mix 1 信号の大きさおよび位相角は、SF-ECT と同様に探傷感度設定に合致するよう調整を行う。さらに、別の不要信号を消去するには Mix 1 および f_3 信号を用いて同様の調整を行い、Mix 2 信号とする。

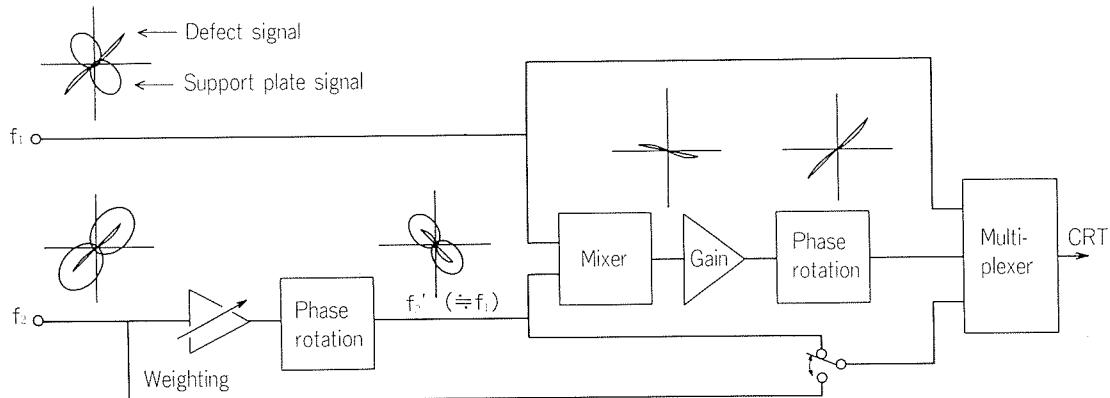


Fig. 5 Block diagram of MF-ECT.

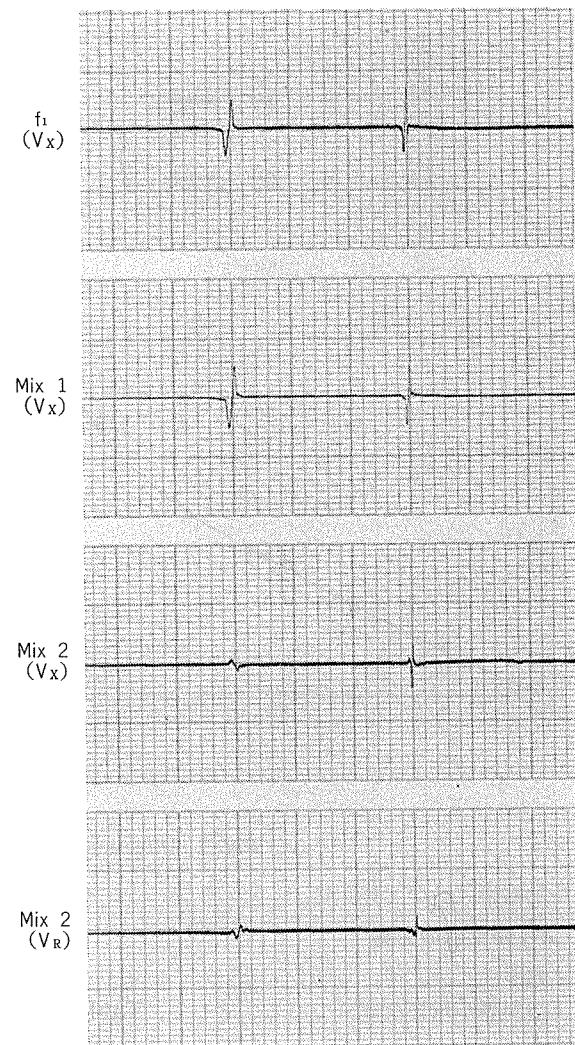
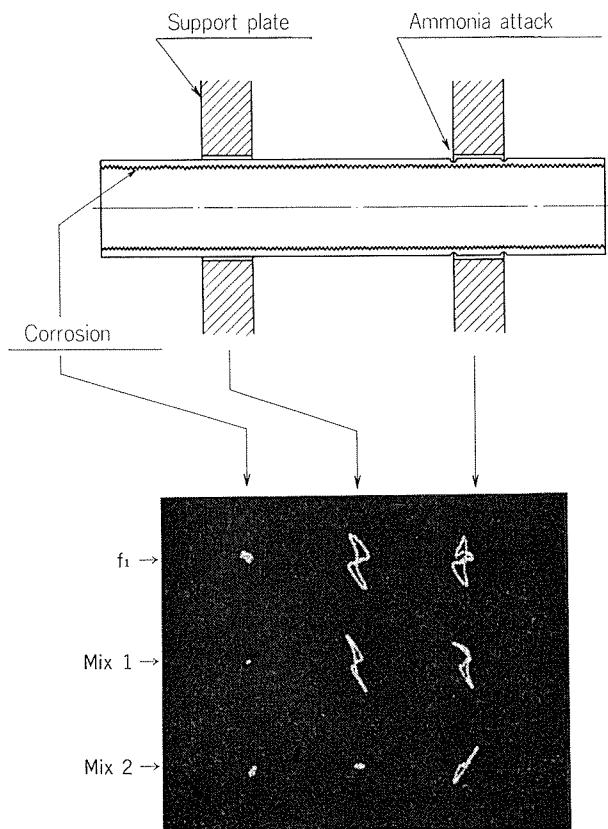


Fig. 6 Suppression of disturbance signal by MF-ECT (used 3 frequencies).

2.2.3 相互比較形コイルとの同時出力

自己比較形コイルによる探傷は局部的な腐食の深さ推定には有効であるが、インレットアタックやサンドエロージョンのように連続し、かつ広い面積を有する減肉欠陥の深さ推定は行えない。このような欠陥の検出には相互比較形コイルによる探傷が有効である。

MF-ECT 器においては f_1 を自己比較形、 f_2 を相互比較形コイルとすることが可能であり、1回の走査で局部腐食および全面腐食信号の同時出力が行える。相互比較形コイルによる人工欠陥検出能および同時出力時の探傷例を Fig. 7 に示す。相互比較出力により、インレットアタックを生じている部分の減肉状況が明瞭に検出されている。

3. 渦流探傷結果に及ぼす諸要因

ECT の結果からできる限り有用な情報を得るために、対象管の材質・寸法および目的とする欠陥形状を考慮し、探傷周波数の選択およびプローブコイルの形状を決定する必要がある。探傷周波数については、従来から渦電流の浸

透深さ（材料の電気伝導度に依存する）が一つの指標とされてきたが、位相法が一般化するにつれて欠陥の種類や深さをある程度推定できる周波数が選択されるようになった。また、プローブコイルの形状のうち、外径については管内径とコイル巻直径との 2 乗比、すなわち充填率を 50~70% とするのが一般的である。S/N 比を向上させるためには充填率の高い方が好ましいが、供用中検査では管内面の凹凸やスケールによるプローブコイルの詰りが生じるため、上記の値が妥当とされている。コイルの巻幅および間隔についての定説は特にないようであり、従来からの経験的な数値（巻幅 2~6 mm、間隔 1~3 mm）が用いられている。コイルの巻数は探傷器とのインピーダンス整合性を考慮して決められ、従来使用している市販の探傷器の場合はコイルのリアクタンス分 (ωL) を 50~100Ω とするのがよいようである。基本的には欠陥感受性、すなわち目的とする欠陥信号の S/N 比が最大となるように各定数を決める必要がある。

以上のことを背景に、自己比較形コイルの形状（巻幅、間隔）、巻数と周波数の関係および探傷速度の影響につい

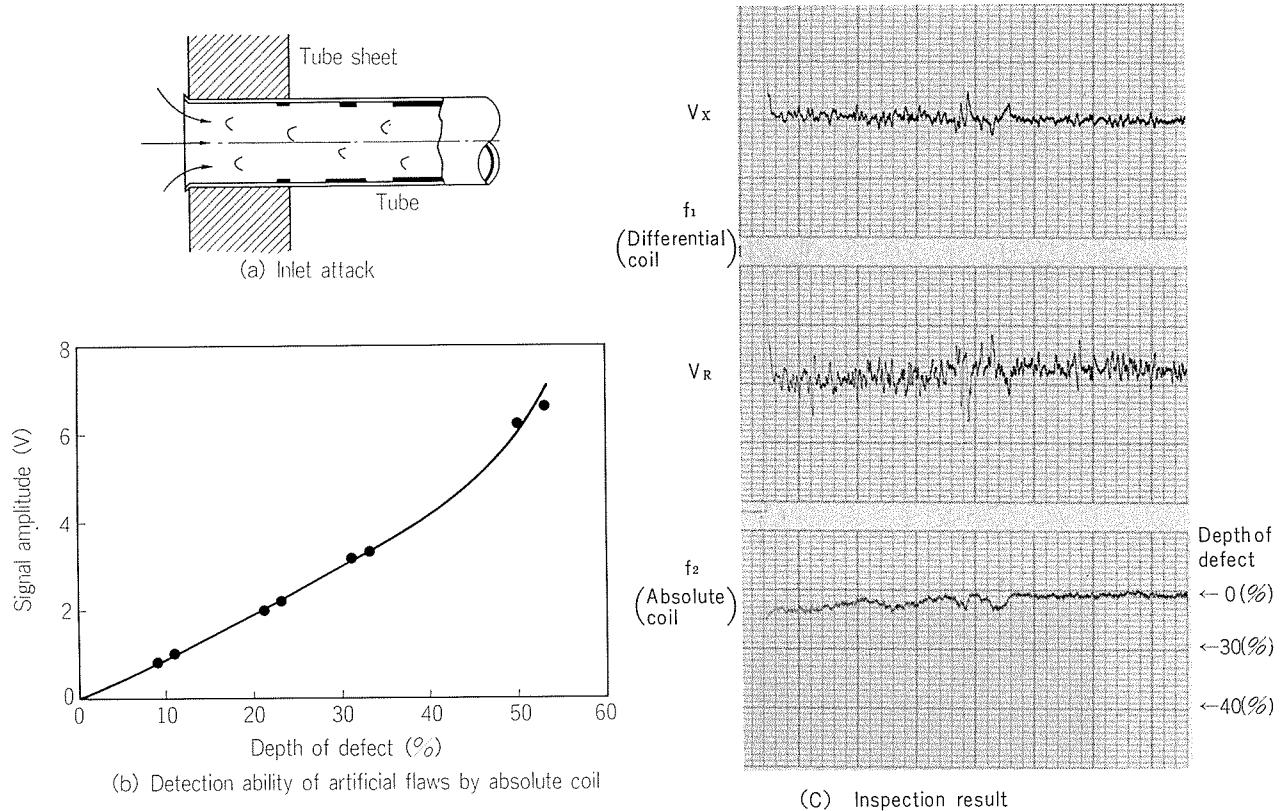


Fig. 7 Difection of inlet attack by absolute coil.

て調査した結果について述べる。

3.1 コイル形状の影響

自己比較形コイルでは、対向して巻いた二つのコイルの巻幅および間隔が重要な要素である。そこで、Table 1 に示す9種のプローブコイルA～Iを製作し、その検出信号を比較した。調査には次のものを使用した。

- ① 探傷器——MIZ-12(米国、ZETEC社製)
- ② 供試管——アルブラック管(C6871T, $\phi 25.4 \times t1.25$ mm)
- ③ 人工欠陥—— $\phi 2$ 貫通ドリル穴
- ④ 探傷周波数——30 KHz

各プローブコイルによる $\phi 2$ mm ドリル穴の信号軌跡を Fig. 8 に示す。これらの結果は次のことを示している。

Table 1 Distance and breadth of probe coils.

(O.D.=22mm, $\omega L=60\Omega$)

No.	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Distance (mm)	1	2	3	4	5	3	3	3	3
Breadth (mm)	2	2	2	2	2	1	3	4	5

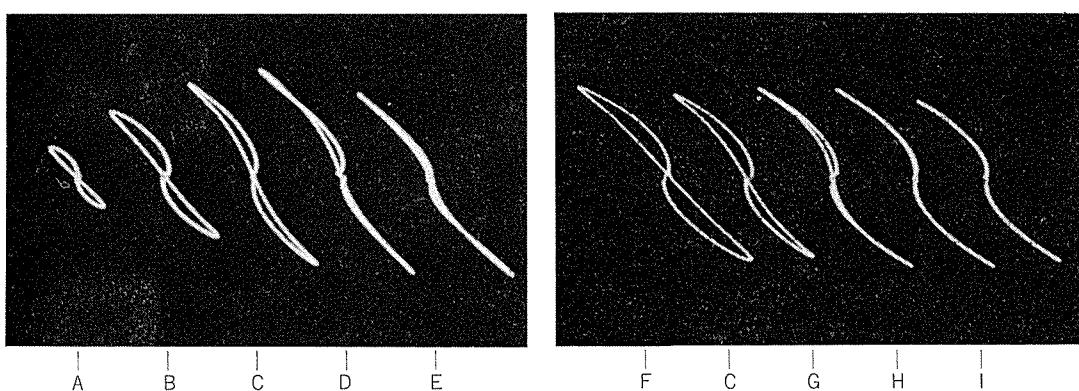
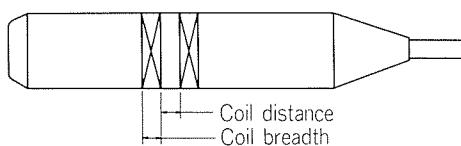


Fig. 8 Signal patterns on various coils.

(Tube ; C6871T, $\phi 25.4 \times t1.25$ mm
(Flaw ; $\phi 2$ mm Hole, Frequency 30KHz))

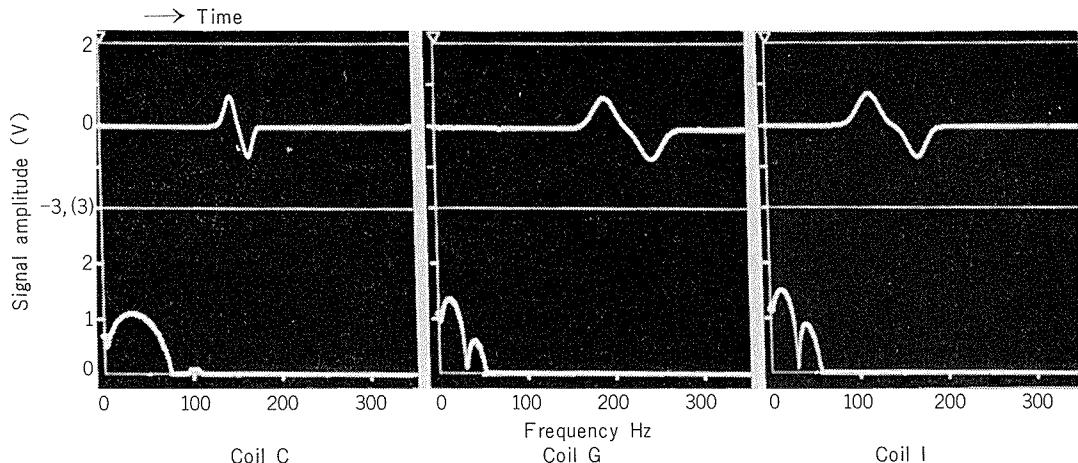


Fig. 9 Analysis of signal patterns by Fast Fourier Transfer.

(1) 巻幅が大きくなるほど、信号の絶対振幅値は大きくなる傾向をもち、4 mm の時に最大となった。これは、対象欠陥にφ2mm のドリル穴を用いたためである。欠陥の大きさ（特に管軸方向の長さ）に応じ、絶対振幅値が最大となるコイル巻幅は変わる。

(2) コイルの間隔が大きくなってしまっても絶対振幅値の大きさは同じであったが、信号軌跡の形態はかなり変化した。これについては次のように考えられる。自己比較形コイルの信号軌跡は二つのコイル信号のベクトル和として与えられる。従って、コイル間隔が大きく、二つのコイル信号に干渉がない場合には單一コイルを組合せた軌跡を示す。間隔が小さく二つのコイル信号が干渉する場合には8の字パターンを示すようになる。コイル間隔をさらに小さくした場合には干渉の度合が大きくなり、絶対振幅値が小さくなることは容易に予測される。適正なコイル間隔についての文献は探し得ていないが、これも欠陥信号の S/N 比から求めなければならない。一方、間隔が大きくて二つのコイルに干渉が殆どない場合には、自己比較形コイルとしての意味がないことは明らかである。

参考のために、欠陥信号の時間的変化（記録計出力と同じ）とそのフーリエ解析の結果を Fig. 9 に示す。コイル間隔が大きいほど信号強度のピーク値は零成分に近くなってしまい、ハイパスフィルターによる S/N 比の向上が望めないことを示している。

(3) 巻幅および間隔の違いが信号軌跡の位相角に及ぼす影響は殆どなかった (Fig. 8)。これは供試 プローブコイルのリアクタンスが同一となるような巻数としたためと考えてよい。

3.2 コイル巻数と周波数の関係

巻数は前述のように探傷器とのインピーダンス整合性を考慮して決定すべきであるが、探傷器の信号増幅度が不足している時にコイルの巻数を増やす場合がある。そこで、巻数と周波数の関係の調査結果を次に述べる。

φ2mm ドリル穴検出における巻数と信号振幅値の関係を Fig. 10 に示す。この実験は各巻数において最大振幅値が同じとなるように感度調整を行った。巻数の多いほど低い周

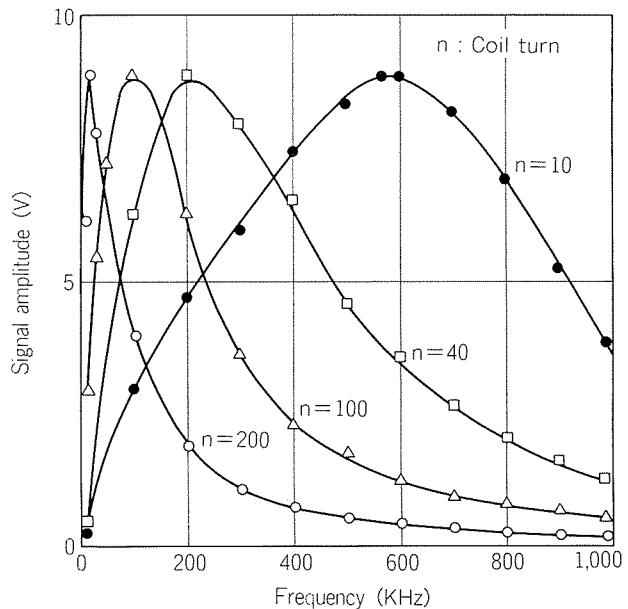


Fig. 10 Signal amplitude vs. Frequency.

波数において最大感度を示し、また半価幅（最大感度の $1/2$ 振幅となる周波数の範囲）が狭くなる傾向をもつ。このことより、探傷器の感度不足を補うには、そのコイルの最大感度周波数を調査した後、巻数調整を行うのが良いと考えられる。次に、この最大感度周波数 f_{max} と巻数 n の関係の調査結果を Fig. 11 に示す。この関係は

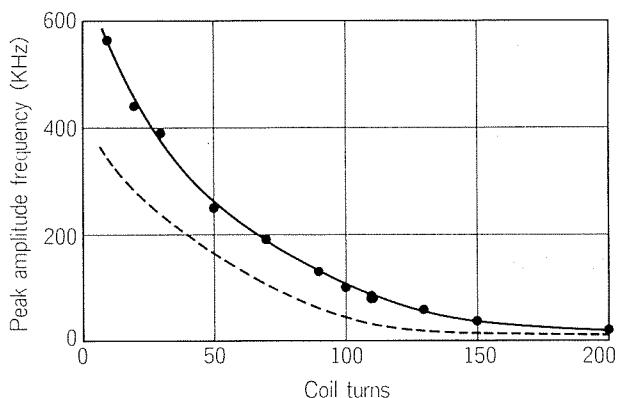


Fig. 11 Peak amplitude frequency vs. Coil turns.

$$f_{\max} = 657 \exp(-0.0183 \times n) \quad \dots\dots (2)$$

と求められ、相関係数 r は 0.988 と非常に高い値を示した。探傷周波数が決められている時、最大感度を得る巻数は(2)式を用いて求めることができる。ただし、この関係の調査時（ケーブル長 25 m）よりさらにケーブルを 25 m 長くすると、図中の破線のように最大感度を示す周波数が低下した。これはケーブルの持つリアクタンス分の影響と考えられ、周波数の高いほど変化が著しい。また、探傷器が異っても同様の変化を生じるものと推定される。従って、(2)式を用いて巻数を求めるには、探傷器および使用ケーブル長を限定した上で測定しなければならない。

3.3 探傷速度の影響

通常、探傷感度設定用の人工欠陥は短い管（0.3～1.5 m が多い）に加工されるため、プローブコイルの走査は手動にて行われることが多い。手動走査の速度には個人差があり、同一欠陥を探傷しても絶対振幅値の大きさにはばらつきを生じことがある。手動にて実機探傷を行う場合には、さらに大きな速度変化が予想される。

可变速式ブッシャープラートを用いて探傷速度と絶対振幅値の関係を調査した結果を Fig. 12 に示す。速度が 4 倍（19→76 m/min）になると振幅値が 25% 減少した。これは、探傷器内電子回路（增幅、位相弁別回路等）の処理速度に限界があるためと考えられる。

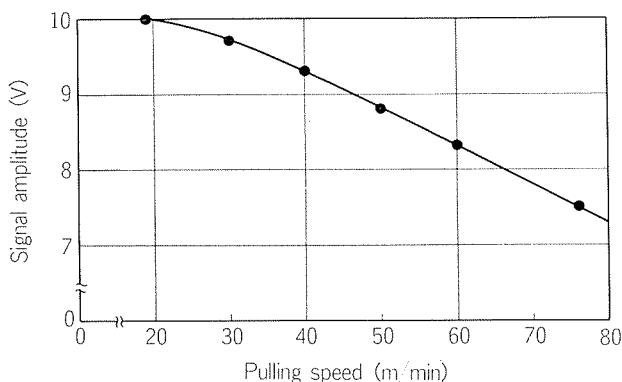


Fig. 12 Effect of pulling speed.

以上のように正確な欠陥評価のためには、感度設定用供試管および実機伝熱管とともにプラートを用い、プローブコイルを定速度で走査させる必要がある。また、定速度走査により欠陥の位置決め、および欠陥波形の解析等の精度が向上するものと考えられる。

4. 人工欠陥の探傷

4.1 周波数の決定

人工欠陥を用い、探傷周波数および控除周波数を求める実験結果を次に述べる。

供試管には代表的な伝熱管材料である次の 4 種類を選択した。

① アルミニウム (C6871T)

② AP ブロンズ

③ 10% キュプロニッケル (C7060T)

④ 30% キュプロニッケル (C7150T)

いずれの管も外径 25.4mm、肉厚 1.25mm である。これらの材料の物理的性質を Table 2 に示す。人工欠陥形状は幅 2 mm の周方向グループ（全周）とし、内外面に深さを変えて（減肉率 6～70%）加工した。MF-ECT による不要信号の消去対象は模擬支持板（SS41 製、肉厚 22 mm、穴径 25.7 mm）とした。

Table 2 Physical properties of heat transfer tubes.

Materials Item	Aluminum Brass (C6871T)	AP BRONZE	10% Cupronickel (C7060T)	30% Cupronickel (C7150T)
Conductivity (%IACS)	20.0	12.0	9.1	3.6
Resistivity ($\mu\Omega\text{cm}$)	7.5	14.4	18.9	48.0
Heat transfer coefficient (cal/cm ² /sec/°C/cm)	0.240	0.150	0.110	0.062
Specific gravity	8.4	8.8	8.9	8.8

φ 2 mm ドリル穴信号の位相角が常に 45° となるよう注意し、最も深い内面欠陥（減肉率 6～8%）信号の位相角が 10° 以下となるような探傷周波数と控除周波数の組合せを調査した。続いて、調査した周波数の組合せのうち、内外面欠陥信号の振幅値の差が最も少ないものを最適周波数とした。深い内面欠陥信号の位相角を 10° 以下となるよう調整したのは、探傷信号位相角からの減肉率推定精度を向上させるためである。結果を周波数の値とともに Fig. 13 に示す。振幅減肉曲線において内外面欠陥の曲線が図の中央部に向って湾曲するのは、渦流の浸透深さによる影響である。

次に、上記の結果として選択した探傷周波数と比抵抗の関係を Fig. 14 に示す。両者は良好な比例関係をもち、これに供試管の厚みおよびコイル定数を加味すると探傷周波数の選定式が得られる。

4.2 欠陥形状の影響

アルミニウム管（C6871T）に周方向長および管軸方向長さの異なるノッチ疵（幅 2 mm、深さ 0.6 mm）をつけ、信号振幅値との関係を検討した。欠陥の周方向長さ（欠陥の体積）と振幅値とは Fig. 15 (a) に示すように比例関係をもち、軸方向の場合は Fig. 15 (b) のごとく、8 mm 以上で振幅値が飽和する。後者は、使用したコイル巻幅（3 mm × 2）とコイル間隔（2 mm）の和と同じ値である。

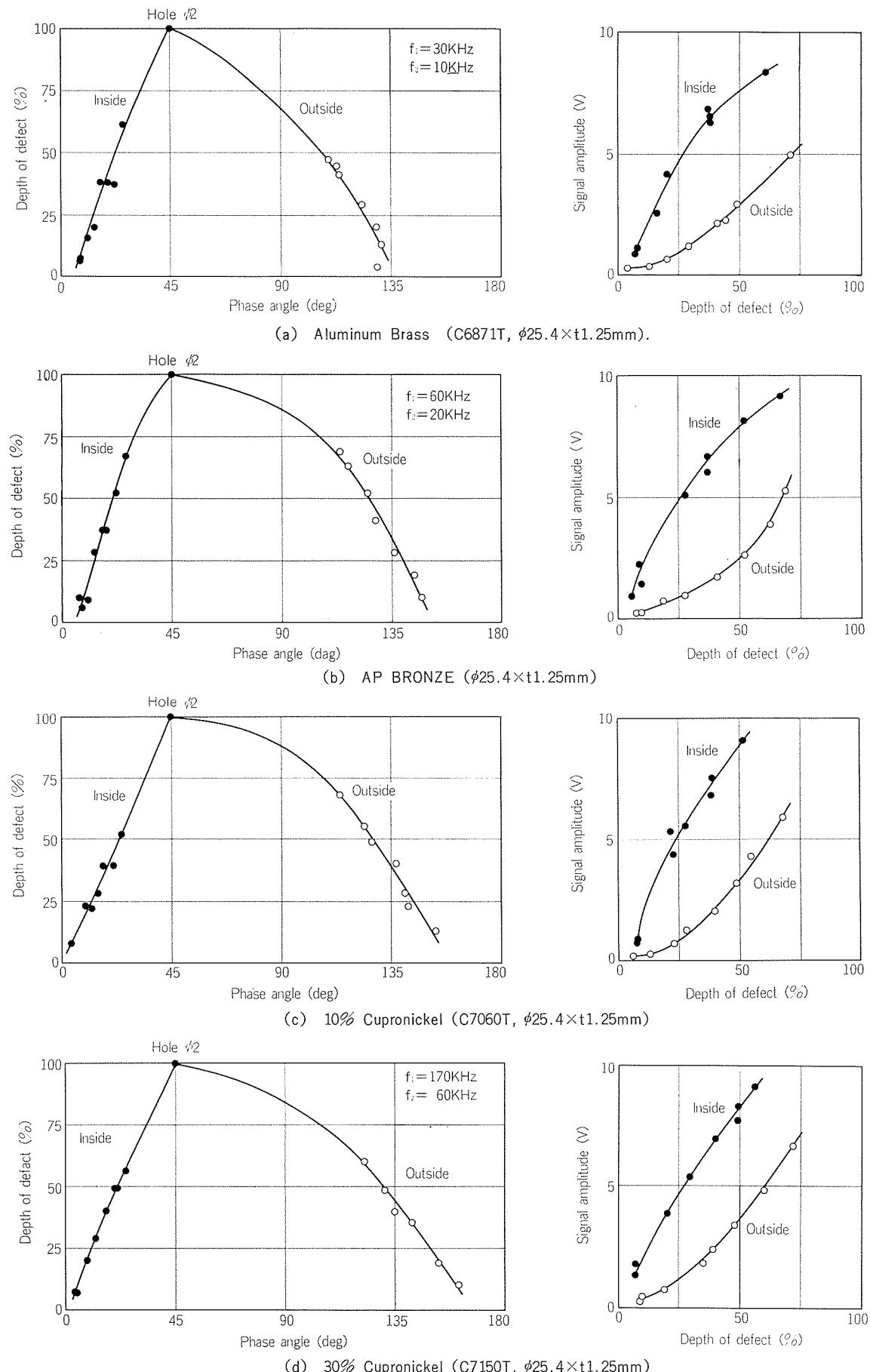


Fig. 13 Depth of defect vs. Phase angle and Signal and amplitude vs. Depth of defect.

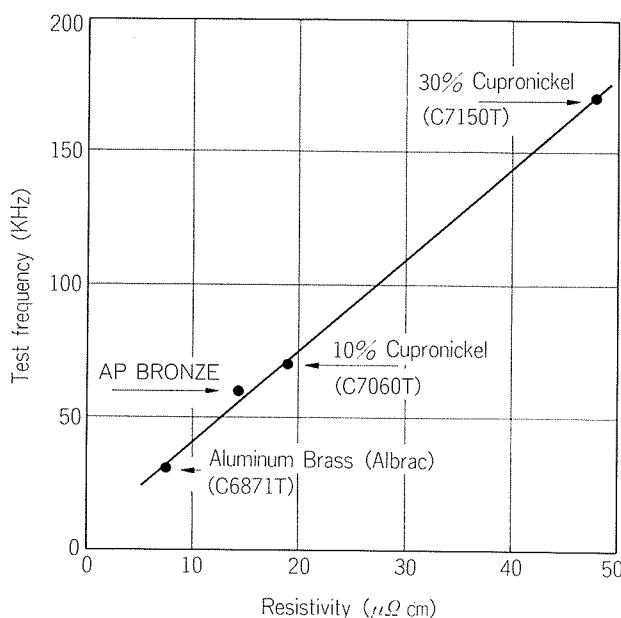


Fig. 14 Test frequency vs. Resistivity.

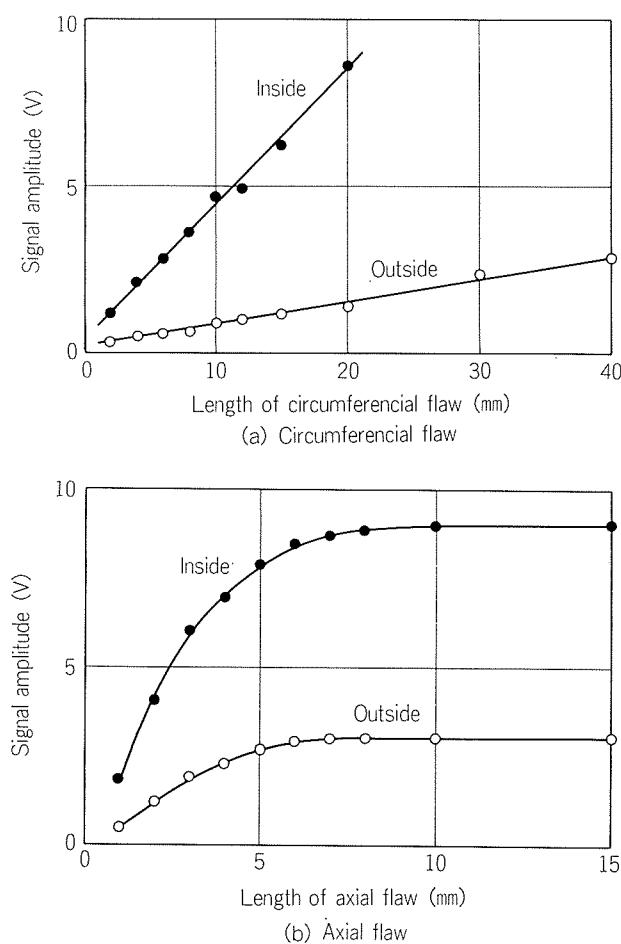


Fig. 15 Signal amplitude vs. Configuration of artificial flaw.

5. 溶接チタン管の渦流探傷

溶接チタン管は、その優れた海水耐食性およびその高信頼性が確認され⁵⁾、原子力発電所用復水器の伝熱管として急速に普及し始めた。溶接チタン管の供用期間中における腐食の発生は皆無と考えられているが、装着後の管の健全性および供用期間中の予期せぬ事態（例えば、管の振動に伴う摩耗等）を発見するために、供用前および供用中にECTが実施されている例もある。

通常、溶接チタン管は薄肉であるため、ECTを実施すると支持板信号が銅合金の場合よりもはるかに大きく、支持板直下およびその近傍にある欠陥の識別は困難であった。この問題に対処するためMF-ECTの適用が検討された。2周波数MF-ECTによる支持板信号の消去例をFig. 16に示す。支持板直下の貫通穴（φ1.1 mm）が、支持板のない個所の貫通穴と同様に検出され、MF-ECTによる効果が十分に確認される。そこで、当社ではこの方法を実機の復水器に適用し、検査実績を得、その実用性を実証している。

4. 渦流探傷の信号処理

探傷法（振幅法、SF-MF-ECT）の差異にかかわらず探傷結果はチャート上に記録される場合が多くチャートからの読み取り、計算および判定に時間を使い、まれには読み取り誤差さえ生じることがあって改善が望まれていた。この点を改良すべく、マイクロコンピュータを用いたECT用データ解析器を開発した。Fig. 17にそのフローチャートおよび出力例を示す。あらかじめ減肉率が既知な人工欠陥を用いて位相減肉曲線および振幅減肉曲線を作成し、そのデータをもとに探傷データを解析するものである。

この解析器の開発により、次の利点があげられる。

- (1) リアルタイムで解析を行い、解析に要する大幅な時間短縮が得られた。
- (2) 探傷現場における熱交換器管の欠陥の確認および再探傷の判断が行えた。
- (3) データ解析は渦流探傷に習熟した者が行っていたが、経験の浅い者でも解析が可能となった。
- (4) 欠陥発生位置を明確にすることにより、欠陥解析作業の能率が向上した。
- (5) 貫通式コイル法にも使用可能なため、製管ラインにおけるECTにも用いられる。

今後、大型コンピュータによる探傷結果の分布図作成、波形解析およびデータ管理についても検討中であり、有効なデータ解析方法の開発を続ける予定である。

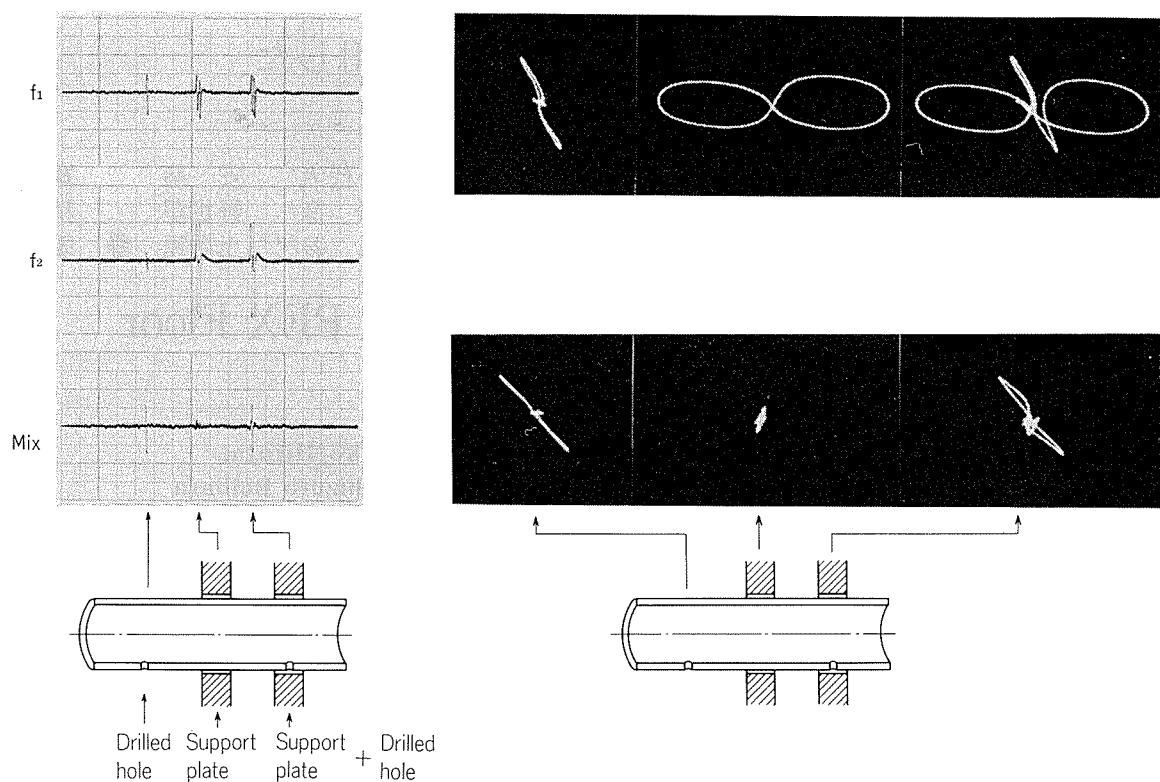
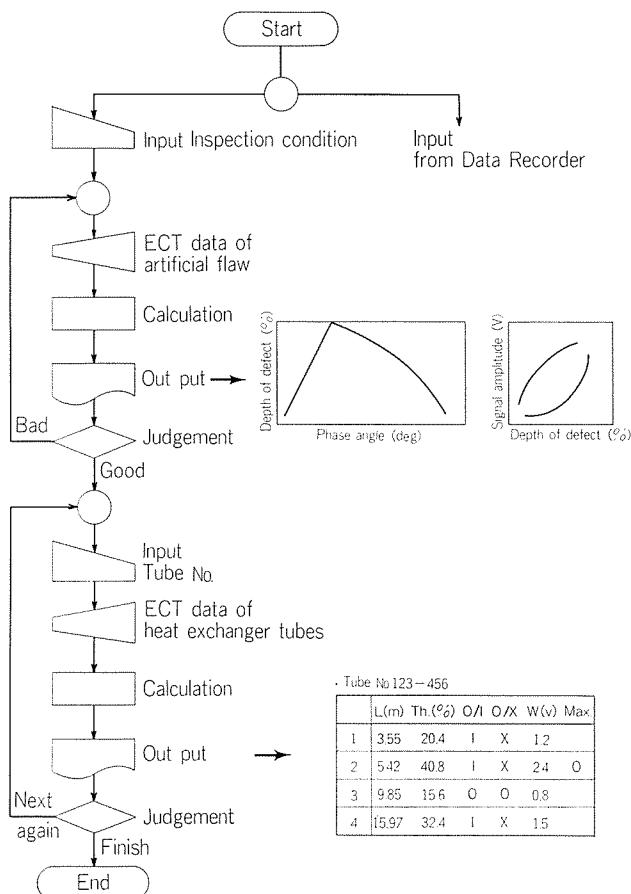
Fig. 16 Suppression of support plate signal by MF-ECT (Titanium tube, $\phi 25.4 \times t0.7\text{mm}$).

Fig. 17 Flow chart of ECT data analyzer.

7. ま と め

熱交換器用伝熱管におけるMF-ECT技術の概要および探傷条件設定のための基礎的検討について紹介した。現在、MF-ECTは蒸気発生器管検査に適用されているのが殆どであるが、銅合金管およびチタン管の検査に対しても検出精度の向上が計られるのは明らかである。今後、コンピュータの導入による波形解析技術、すなわち欠陥弁別法の確立が予想されるので多くの情報を同時に得られるMF-ECTが有利である。MF-ECTはまだ発展段階であり、その応用分野も拡大し、今後の渦流探傷技術の主流となるとも考えられる。

文 献

- 1) 金森照夫, 野世渕精: 本誌 19 (1978), 21.
- 2) 遠藤 丘, 荒木保夫, 神村武男, 江頭良大: NDI 資料, 3655 (1980), 33.
- 3) T. J. Davis: Materials Evaluation, Jan. (1980), 62.
- 4) R. Becker, K. Betzold: ASTM, STP 722 (1981), 213.
- 5) 佐藤史郎, 杉山禎彦, 永田公二, 難波圭三, 下野三樹雄: 火力原子発電, 28 (1977), 53.

技術資料

PEX フロアヒーティングを併用した
ソーラーシステムの運転実績

若松千代治* 安藤 寛**
平田勝彦* 野世溪 精*
堤信義*** 土居原 静郎***

Performance of Solar System with PEX Floor
Heating

by Chiyoji Wakamatsu, Yutaka Ando, Katsuhiko Hirata,
Tadashi Nositani, Nobuyoshi Tsutsumi and Shizuro Doihara

PEX フロアヒーティングを併用した ソーラーシステムの運転実績

若松千代治* 安藤寛**
 平田勝彦* 野世溪精*
 堤信義*** 土居原静郎***

Performance of Solar System with PEX Floor Heating

by Chiyoji Wakamatsu, Yutaka Ando, Katsuhiko Hirata,
 Tadashi Nosedani, Nobuyoshi Tsutsumi and Shizuro Doihara

1. はじめに

太陽熱冷暖房給湯システムの採用は自然エネルギーを有効に活用する省エネルギーの一手段であり、盛んに開発研究がなされている。

本報では、当社と日本アルミニウム工業（株）が共同して設計・施工し、住軽アルミ箔（株）・管理厚生棟に設置した、PEX フロアヒーティングを併用した給湯・冷暖房ソーラーシステムについてその概要を述べる。

2. 建物および設備の概要

2.1 建物概要

表1に建物の概要を、図1に建物の全景を、図2にその平面図をそれぞれ示した。

表1 建物概要

建物名称	住軽アルミ箔（株）管理厚生棟
所在地	群馬県伊勢崎市粕川町1670 (北緯 36.3°, 東経 139.2°)
構造	鉄骨平家造
延床面積	850.5 m ²
空調面積 (ソーラーシステム) (利用面積)	暖房 : 519.4 m ² 冷房 : 28 m ²
外壁面積	412.8 m ²
窓面積	121.4 m ² (外壁面積の 29.3%)
建物断熱	外壁 : ガラスウール 25mm 屋根 : ポリスチレンフォーム 4 mm ガラスウール 25mm 床 : スタイロフォーム 25mm



図1 管理厚生棟

2.2 設備概要

本システムは、事務室・食堂の暖房、会議室の冷暖房および浴室・厨房の給湯用として利用するものである。事務室の暖房には PEX フロアヒーティング¹⁾を主とし、コンベクタ暖房を補助とする方式を採用しており、これが本システムの最大の特徴となっている。

表2に設備の概要を、図3にシステムフロー図をそれぞれ示した。なお、平板型太陽集熱器²⁾は NSQA型（認定番号 0238402）を用いた。

本システムの設計における太陽熱依存率は40%であり、ソーラーシステムとして一般に計画される太陽熱依存率30~70%に対して、比較的小さな部類に属する。

2.3 運転および制御

システムの運転モードは、集熱自動運転、空調自動運転、給湯自動運転、補助熱源自動運転の4モードから成る。

(1) 集熱運転 集熱運転は差温制御による運転であり、蓄熱槽水温より集熱板表面温度が5°C以上高い時、集熱ポンプが作動し、集熱板表面温度と蓄熱槽水温の温度差1°Cで集熱ポンプは停止する。

(2) 夏期および中間期の沸騰防止 蓄熱槽水温が95°Cを越えた時、集熱ポンプは停止する。集熱ポンプには逆止

* 技術研究所

** 伸銅品部

*** 日本アルミニウム工業（株） 設計開発部

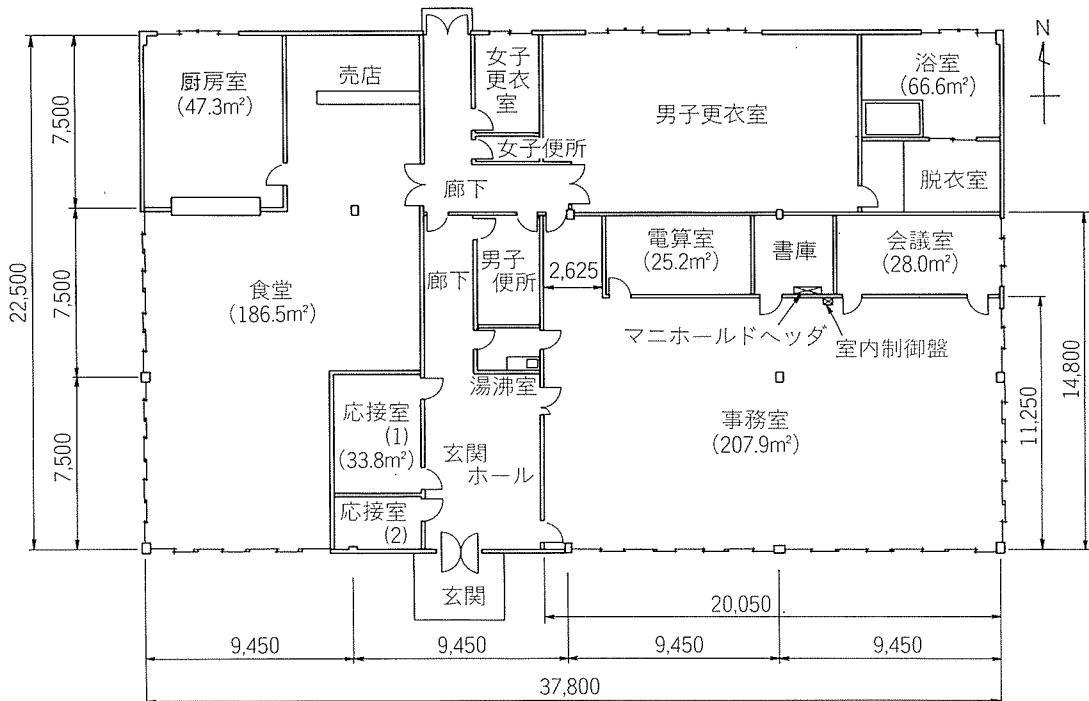


図2 管理厚生棟平面図

弁を設けておらず、停止と同時に集熱器内および集熱配管内温水は自動的に蓄熱槽へ還水される。

(3) 冬期の凍結防止 集熱ポンプの停止により、集熱器内および集熱配管内温水は自動的に蓄熱槽へ還水され、凍結を防止する。

(4) 空調運転 夏期、蓄熱槽温度が78°C以上の時、吸収式冷凍機の熱媒として冷凍機運転に入る。太陽熱による集熱が充分でない時は、蒸気による補助熱源運転により冷凍機を運転する。

一方、冬期に蓄熱槽温度が45°C以上の時、蓄熱槽より直接温水槽へ送り暖房運転を行う。なお、太陽熱による集熱が充分でない時は、熱交換器にて蒸気加温を行う。

(5) 補助熱源運転 給湯においては、給湯槽温度55°C以下で補助熱源運転を行い、給湯槽温度60°Cで補助熱源運転を停止する。

また、夏期冷房運転は蓄熱槽温度80°Cで補助熱源運転を行い、蓄熱槽温度90°Cで補助熱源運転を停止する。

一方、冬期暖房運転は蓄熱槽温度50°Cで補助熱源運転を行い、蓄熱槽温度55°Cで補助熱源を停止する。

3. 運転実績

3.1 システム運転実績

本報における計測および解析対象期間は、運転開始後約1年を経過した昭和58年6月から昭和59年1月までの8か月間である。

図4に月別の負荷形態および集熱量を、表3に月別の集熱ポンプ稼動時間実績および有効集熱日数実績をそれぞれ示す。月別の給湯負荷は年間を通じてかなり均一であった。

表2 設備概要

部品	仕様
集熱器	型式：平板型（NSQA型）100枚使用 （一重ガラス選択吸収膜付集熱板） 外形寸法：2,029 ^L ×1,029 ^W ×93 ^H mm 有効集熱面積：1,91m ² 設置傾斜角：30°，方位角：0°（南向）
蓄熱槽	型式：SUS 444 パネルタンク 容量：10m ³ 寸法：2,000 ^W ×2,000 ^L ×2,500 ^H mm 温：発泡ポリエチレン 100 mm
貯湯槽	型式：SUS 444 タテ型 容量：3 m ³ 寸法：1,300 ^W ×1,950 ^H mm 温：グラスウール 100 mm
冷水槽 (温水槽)	型式：SUS 444 パネルタンク 容量：1.5m ³ 寸法：1,000 ^W ×1,000 ^L ×1,500 ^H mm 温：発泡ポリエチレン 100 mm
太陽熱利用 吸収式冷凍機	型式：吸収式冷凍機 冷凍能力：22,500 kcal/h 冷水：14~9°C 75 ℥/min 冷却却水：31~24°C 182 ℥/min 太陽熱温水：85~78°C 107 ℥/min
空調用熱交換器 (補助熱源)	型式：シェルアンドチューブ型 能力：120,000 kcal/h 热源：蒸気 1 kg/cm ² G
給湯用熱交換器 (補助熱源)	型式：シェルアンドコイル型 能力：150,000 kcal/h 热源：蒸気 1 kg/cm ² G
室内放熱器	ファンコイルユニットおよびPEXチューブ 床暖方式 (20 ^t ×2 ^t mm×延930m)

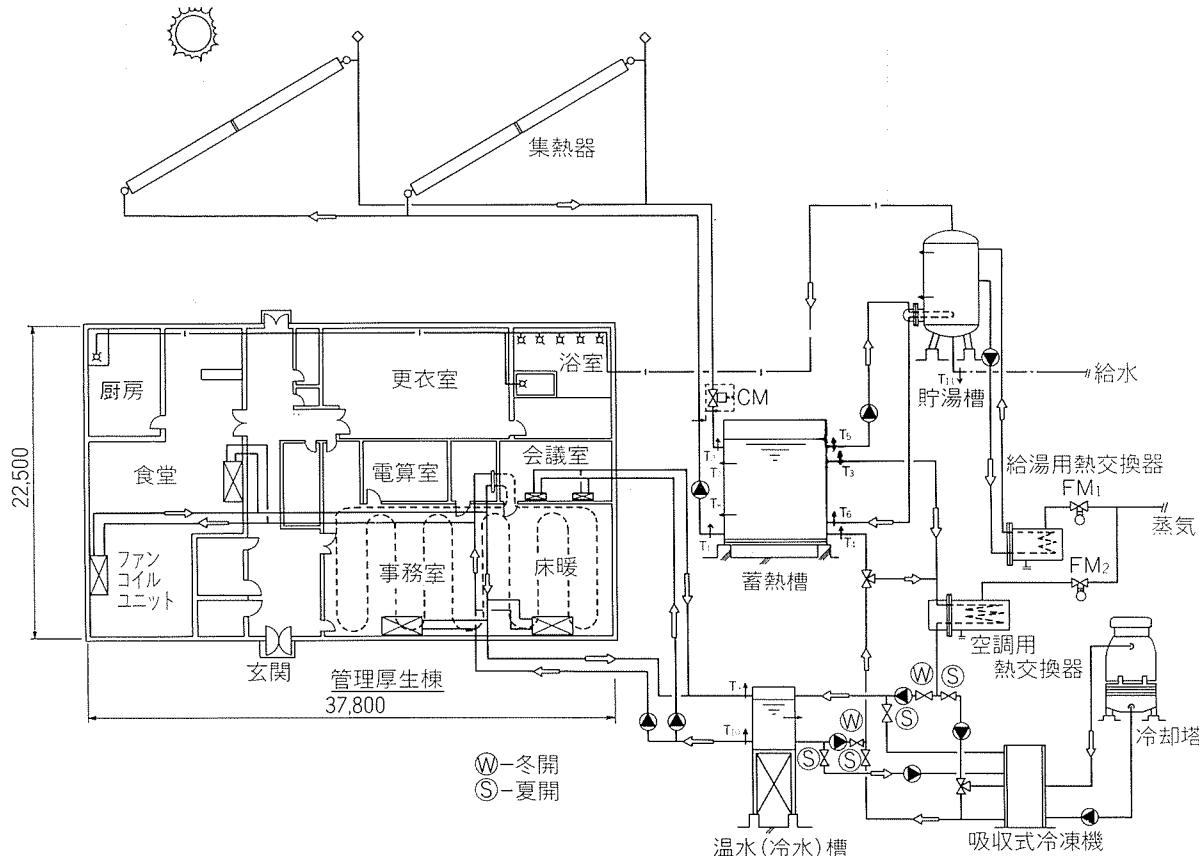


図3 ソーラーシステムフロー図

平均給湯量は $190\text{m}^3/\text{月}$ であり、設計値の $200\text{m}^3/\text{月}$ に近い使用量となっていた。また、夏期 8 月の空調負荷は冷房であり、8月22日から31日までの10日間について集中的に冷房運転を行った。一方、集熱ポンプ運転時間は天候の影響が大きく、6月、7月、9月の3か月間が比較的短かく、その他の月は $160\text{hr}/\text{月}$ 前後の値を示した。

3.2 期別代表月の運転実績

運転実績の代表例をそれぞれ、夏期 8 月、中間期 10 月および冬期 1 月について図 5 ~ 7 に示す。晴天日における集熱量の平均は 8 月が 300Mcal/day ($1.6\text{Mcal/m}^2\text{ day}$)、10 月が 290Mcal/day ($1.5\text{Mcal/m}^2\text{ day}$)、1 月が 170Mcal/day ($0.9\text{Mcal/m}^2\text{ day}$) であった。

3.3 夏期および冬期の代表日計測結果例

図 8 および図 9 に夏期および冬期の代表的と考えられる計測データを示す。最大日射時における集熱器入口・出口温度はそれぞれ夏につき 67°C と 76°C 、冬につき 54°C と 60°C であった。なお、集熱器循環水量は約 $150\ell/\text{min}$ である。

性能解析の結果、集熱面日射量 $100\text{kcal/m}^2\text{h}$ 以上で集熱可能となっている。

3.4 集熱器の効率

図 10 に月別による集熱器の熱量関係運転実績を示す。計測時間における集熱器有効面積基準集熱効率は昭和58年 6 月から昭和59年 1 月において、 $21\sim29.5\%$ であり、他の文

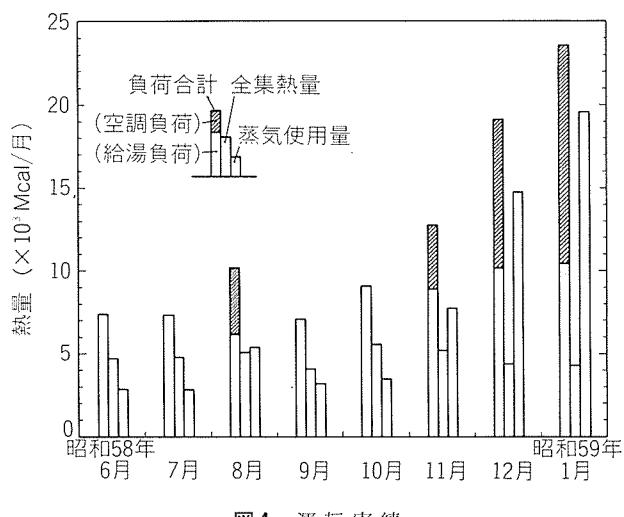


図4 運転実績

表3 集熱ポンプ運転時間および有効集熱日数

項目	昭和 58 年							59 年
	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	
集熱ポンプ運転時間(h)	141.2	153.1	160.8	133.5	159.6	160.1	161.9	162.2
有効集熱日数(day)	25	25	26	25	27	27	30	29

献³⁾と比較しても平板式集熱器としては良好な値を示していると考えられる。

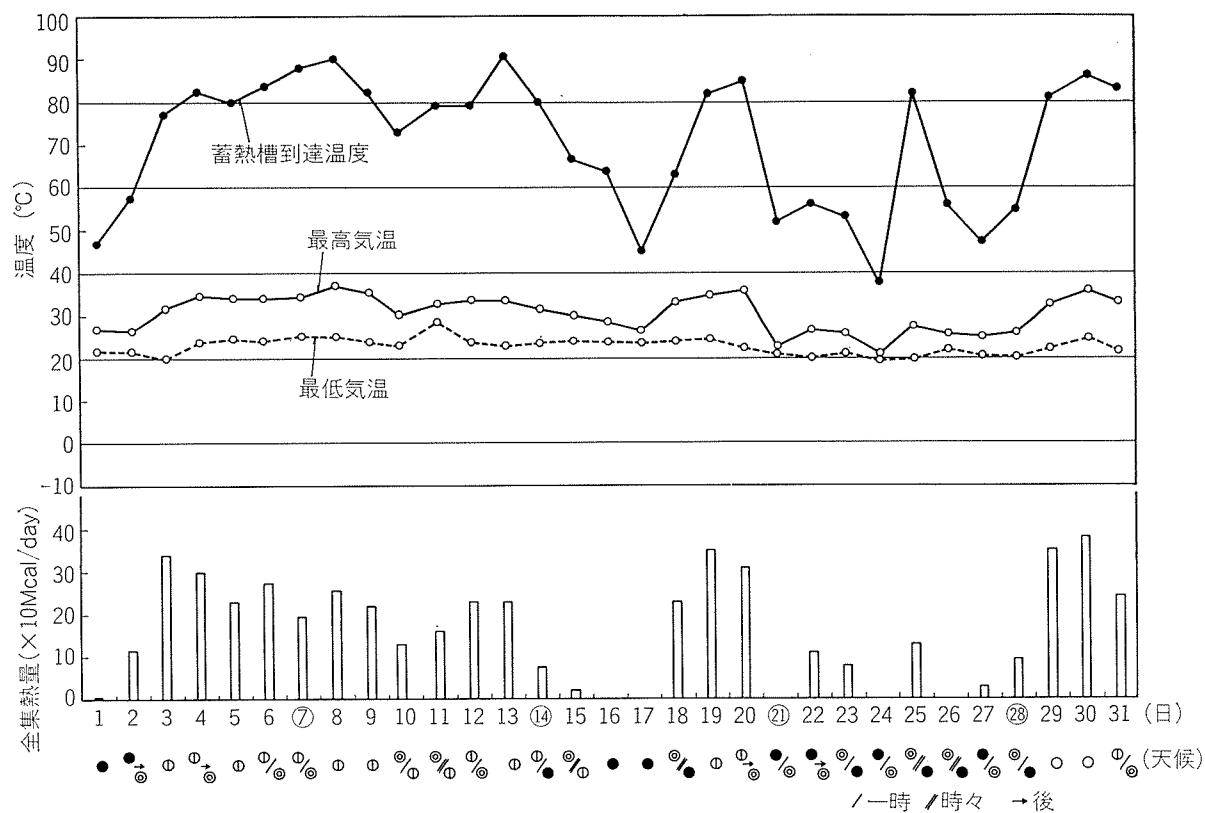


図5 昭和58年8月(夏期)運転実績

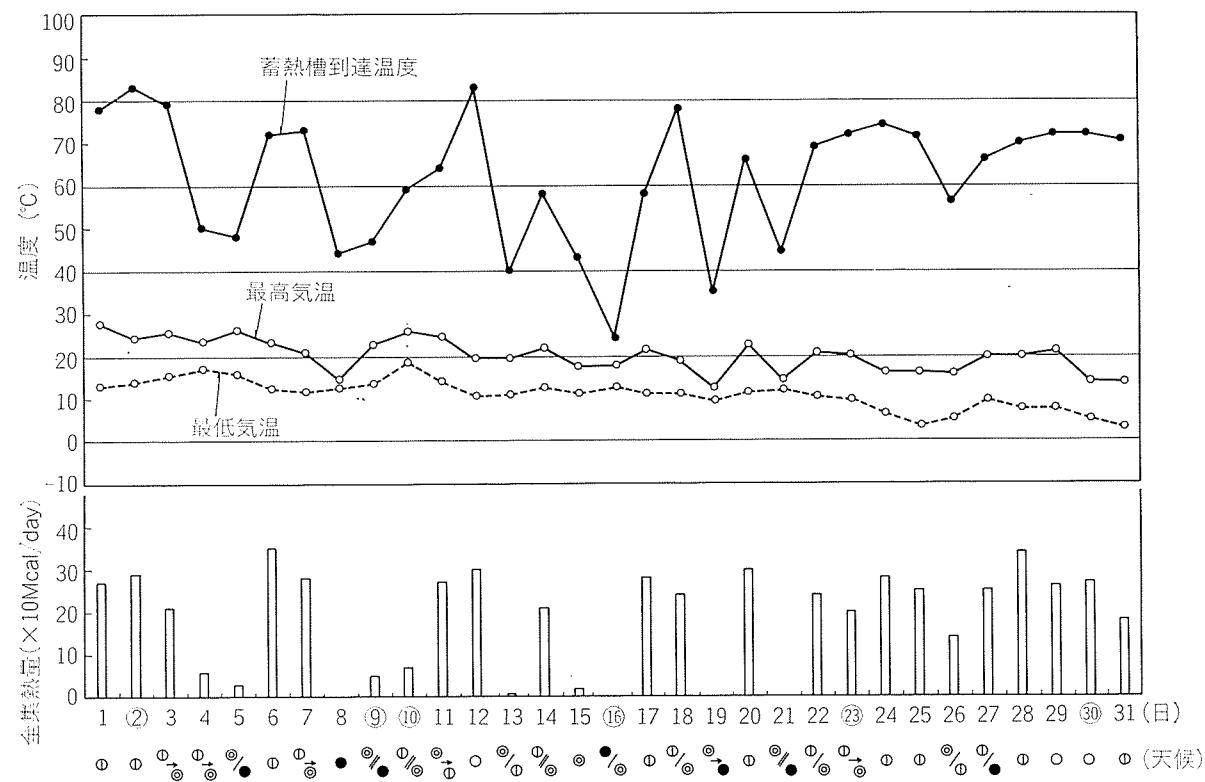


図6 昭和58年10月(中間期)運転実績

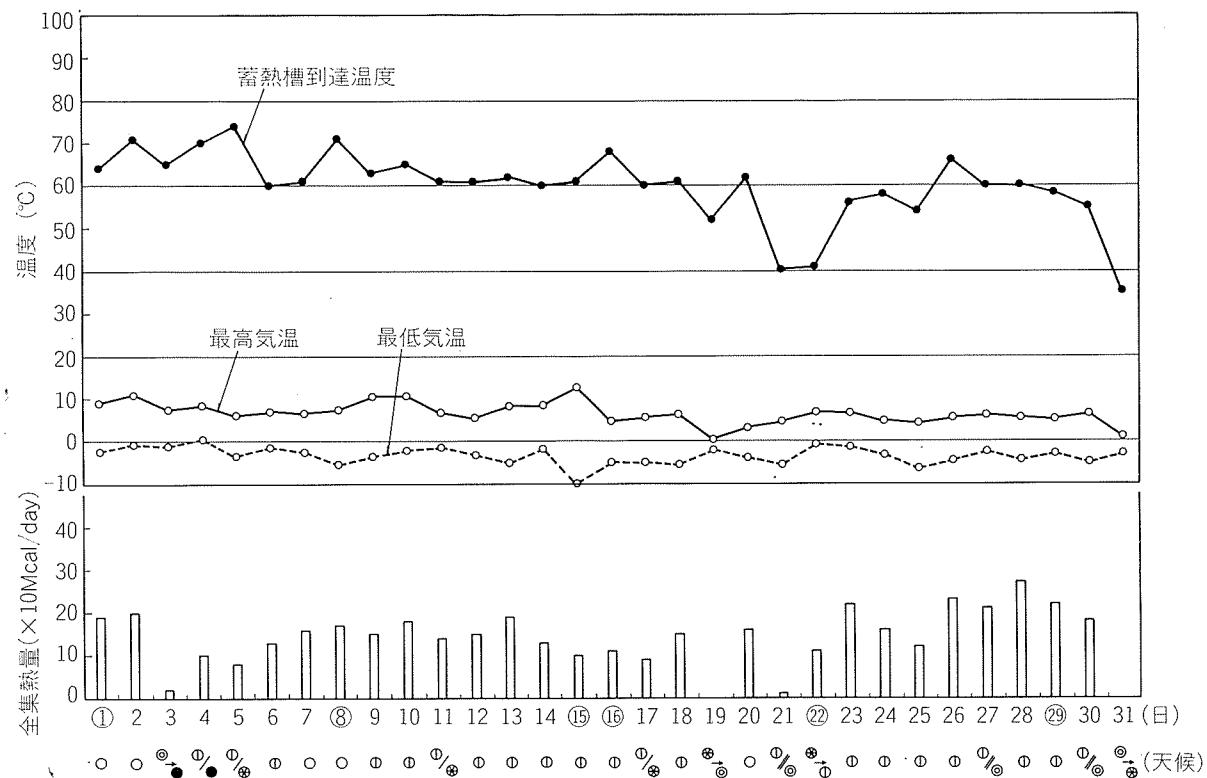


図7 昭和59年1月(冬期)運転実績

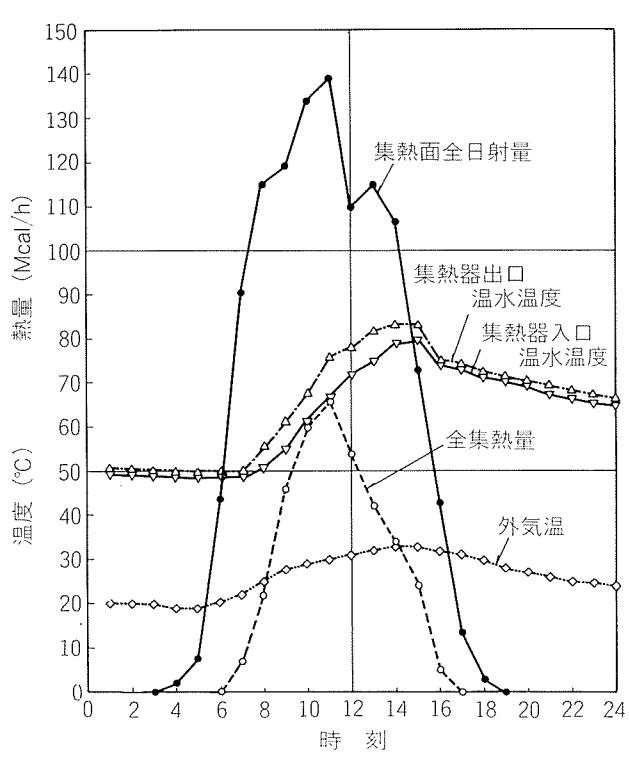


図8 夏期計測結果代表例(昭和58年7月19日(火))

3.5 節約熱量

夏期(6~9月), 中間期(10~11月)および冬期(12~1月)における期別節約エネルギー量ならびに太陽熱依存

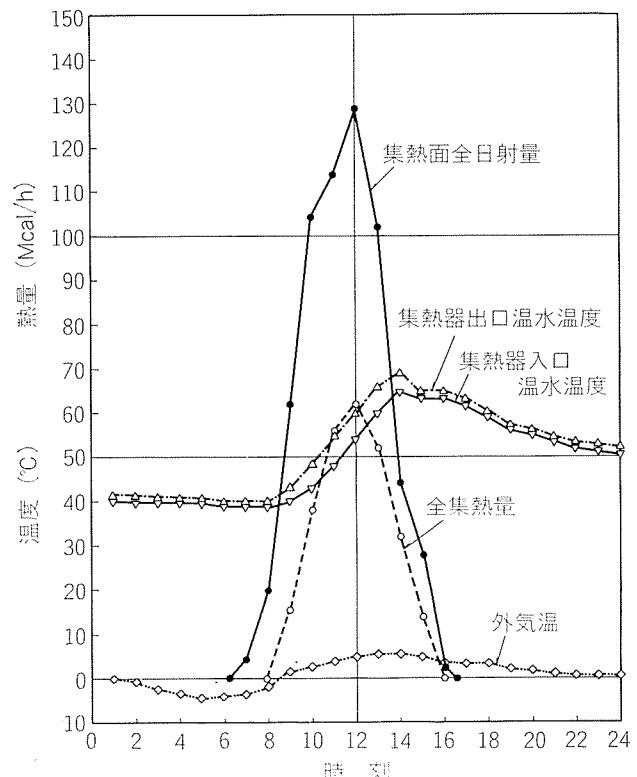


図9 冬期計測結果代表例(昭和59年1月28日(土))

率を表4に示す。8か月間の総計でみると、節約エネルギー量は 42.1×10^6 Mcal、太陽熱依存率は 43.5% であった。ここで、節約エネルギー量は次式で算出した。

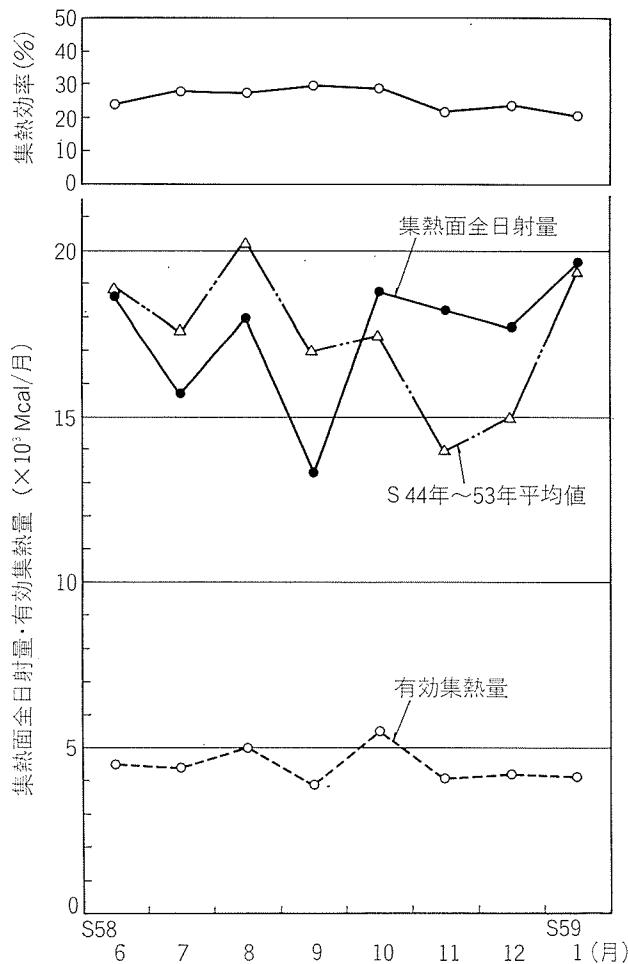


図10 集熱器の月別熱量関係運転実績

表4 期別節約エネルギー量および太陽熱依存率

項目	夏 期 (6月～9月)	中 期 (10月～11月)	冬 期 (12月～1月)	総 計 (6月～1月)
節約エネルギー ⁽¹⁾ 量 (Mcal)	21.0×10^3	11.3×10^3	9.8×10^3	42.1×10^3
太陽熱依存率 (%)	66.3	51.6	22.9	43.5

注 (1) 節約エネルギー量はボイラーエfficiency 0.85として算出

節約エネルギー量 = 有効集熱量 / ボイラーエfficiency

給湯のみにおける太陽熱依存率は50～70%であり、目標値を達成していた。

暖房運転は PEX チューブ床暖房および東・南面に窓面積を大きくとる建屋構造で、消費エネルギーの低減に考慮をはらった。12月及び1月の運転実績では、設計値(64,400 kcal/h)の約67%のエネルギー消費であり、初期の目標を達成した。

冷房運転は吸収式冷凍機の性能、太陽熱利用による効果をつかむため、会議室のみを対象とした。

昭和58年の夏期日射量は、図10に示すように、昭和44年～昭和53年の10年間の実績平均値より約15%低く、吸収式

冷凍機の最低運転条件である熱媒温度が75°C以上となる日数は6月～9月の間に半数しかなかった。8月の10日間の運転実績では、補助熱源による運転が80%となり、太陽熱依存率は20%と低い結果となった。

冷房を主体とするシステムの設計においては、熱媒温度75°C以上を保持できる集熱システム設計およびシステム制御が肝要であると考えられる。

集熱量の計算においては、配管、蓄熱槽等よりの熱損失率は10%を見込んだ仕様としているが、今回の計測結果では、夏期・中間期6%，冬期7%の損失率となった。

3.6 集熱器の性能

昭和57年7月から昭和59年1月まで1年6か月間設置されていたガラス面が汚れたままの集熱器（供試集熱器）の効率と、同仕様の新しい集熱器（標準集熱器）の効率線図とを比較して図11に示す。供試集熱器のガラス面分光透過率測定値は83.6%であり、汚れによる低下は少なかった。このことは雨水により汚れが適度に洗浄されていたものと推察され、これらの測定結果から、供試集熱器における性能低下は殆ど認められなかった。

表5には選択吸収面の標準性能値と1年6か月間使用された選択吸収面の計測結果とを比較して示す。吸収率 α と放射率 ϵ の性能低下ではなく、標準性能値を維持しており、長期にわたって初期性能を保ち続けることが期待できる。

4. PEX フロアヒーティングシステム

4.1 暖房負荷と床暖房能力

初期の設計では我が国の工場事務所としては常識的な壁構造の建屋が予定され、外気に面した壁や屋根の熱通過率

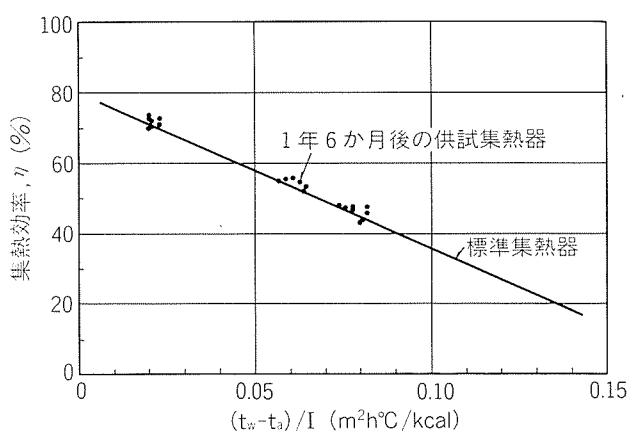


図11 集熱器集熱効率線図

表5 集熱板選択吸収面性能

項目	標準性能値	供試集熱器実測値
吸 収 率 α	0.93	0.92 ~ 0.94
放 射 率 ϵ	0.12	0.03 ~ 0.10

はそれぞれ 2.5, 1.5 kcal/m²h°C, 室内外の温度差 22°C として暖房負荷は 140 kcal/m²h と計算されていた。一方、床暖房の能力は、快適性の点から床表面の最高温度が 29°C といわれているため、室温等にもよるが定常状態時において、100kcal/m²h 以下に抑えざるを得ない。このような事情から、暖房は必要に応じてファンコンベクタも併用できるようにし、また、省エネルギーの点も考え併せて、外気に面した壁と屋根に断熱材として厚さ 25mm のグラスウールを組込んだ。その結果、暖房負荷は室内外の温度差を 22°C としても約 82 kcal/m²h に低減され、床暖房の単独使用でも適正な室温を維持できると考えられた。負荷条件と使用条件を表 6~7 に示す。

4.2 床暖房の構造と配管工法

床暖房を設置した事務室（図 1 参照）は東と南の 2 面が屋外に面し、窓が大きくとってあり、天井の上がすぐ屋根となった構造である。従って、部屋の面積の割に通過熱負荷が大である壁体の面積が大きいので、室温を低めに抑え、低温輻射で暖をとる床暖房方式が望ましいと考えられた。

図 12 に暖房床の構造を示した。床スラブの上に断熱材として発泡ポリスチレン・パネルを敷き、さらに溶接金網を置いた上に放熱管である PEX チューブを所定のピッチで配管し、専用の結束線を用いて溶接金網に固定した。次にシンダコンクリートを打って床面を造成し、ビニルアスペストタイルで化粧仕上げを行った。

用いた PEX チューブは外径 20 mm, 肉厚 2 mm の床暖房用標準寸法材である。配管方式はピッチ 250 mm の蚊取線香形で、隣接する管の流れ方向は常に対向し、水温の平均値が等しくなるよう配慮した。図 13 に放熱管の配管状況を示した。全暖房床を 9 区画に分割し、北側に隣接した書庫内に設置したマニホールドヘッダの一方から PEX チューブを伸ばしていき、それぞれの区画内で蚊取線香形の回路を形成してもう一方のヘッダに戻るまで一本ものである。

4.3 室温制御

一般的な空調システムやパネル型床暖房では暖房負荷より

も大きめの能力をもつ機器を設置し、室温が設定範囲をはずれる度に供給熱量を増減させたり、熱源の停止と再作動を行うのが普通である。

埋込式床暖房では床構造そのものが発熱体であり、蓄熱量が極めて大きいため、発熱面の温度を急激に上昇させて発熱量を急増させたり、逆に温度を下げる放熱を急停止させることは不可能である。従って、室温制御の基本はその部屋の暖房負荷と発熱量のバランスが常にとられているよ

表 7 床暖房の使用条件と放熱量

設定条件	運転条件	放熱量
室温 20°C	通湯入側温度 45°C	対流放熱量 41.9 kcal/m ² h
非加熱面平均幅 射温度 17.5°C	通湯総流量 45ℓ/min	輻射放熱量 35.9 kcal/m ² h
床表面温度 29°C		総放熱量 77.8 kcal/m ² h 16,170 kcal/h

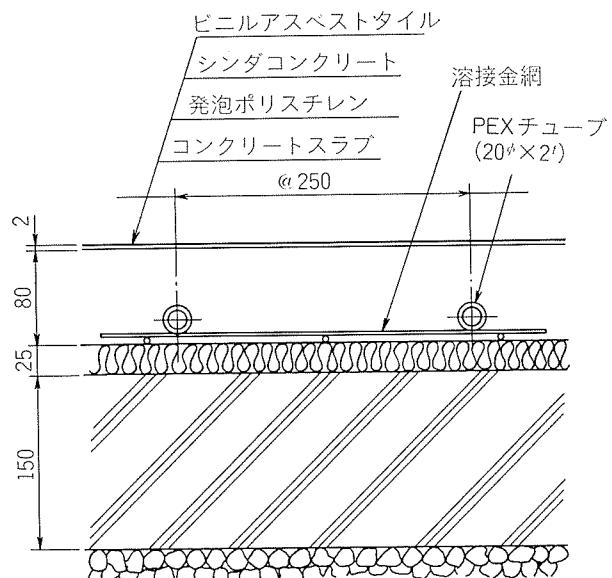


図 12 床構造断面図

表 6 管理厚生棟事務室の壁体構成と暖房負荷

項目	壁体の構成 (厚さ mm)	面積又は対象人員	熱通過率又は 換気熱損 (kcal/m ² h°C)	室内外の温度差 (°C)	負荷 (kcal/h)
外気に面した壁	カラー鉄板 / ガラス / 空気層 / LGS ベップ 0.6 / ウール 25 / 12	69.0 m ²	1.0	22	1,518
屋根	カラー鉄板 / 発泡ポリスチレン / 空気層 / ガラス / ジップ 0.8 / チレン 4 / ウール 25 / トーン 9	207.9 m ²	0.9	22	4,116
窓ガラス	ガラス 5	20.7 m ²	5.5	22	2,505
間仕切	LGS ベップ 12 / 空気層 / LGS ベップ 12	89.7 m ²	2.3	11	2,269
多人数換気	—	40 人	7.5	22	6,600
暖房負荷	—	—	—	—	17,008 (81.8 kcal/m ² h)

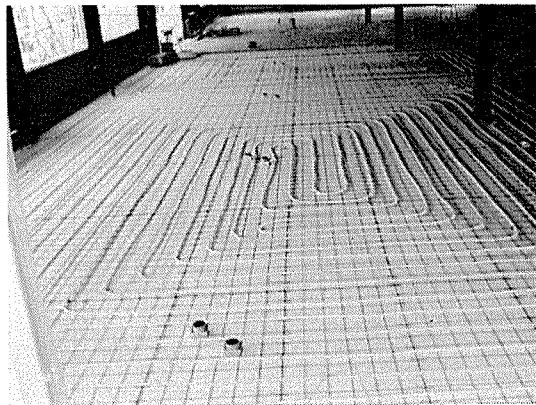


図13 放熱管の配管状況

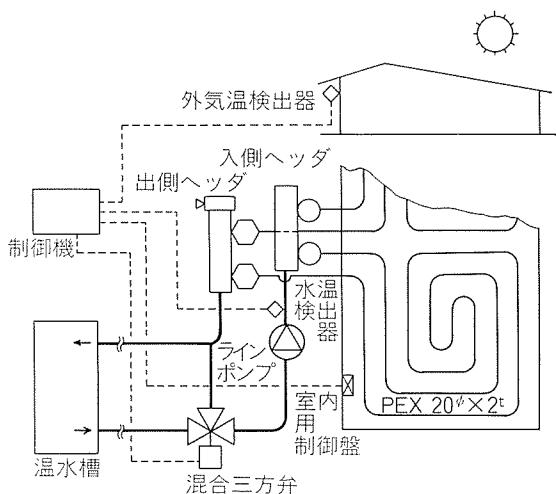


図14 床暖房システム模式図

うにすることである。しかし、暖房負荷は一定でなく、その変動要因の最大のものは外気温である。外気温は小刻みに変動していることが多いが、午後2時前後に最高、夜明け直前に最低となる1日1サイクルの大きな変動と天候の移り変りによる変化に追従して熱バランスがとれればよい。

制御を含む床暖房システムの概要を図14の模式図で示す。外気温の変化に応じて暖房水の温度を変化させる、いわゆる外気温補償水温制御にはスウェーデンの Tour & Andersson 社のものを採用した。このシステムは制御機本体と外気温検出器、水温検出器、モータ駆動混合三方弁、室内用制御盤とからなる。室内用制御盤はWiークリタイマとポテンショメータを組合せたもので、曜日ごとに暖房時間帯を自由に設定できる。暖房時間帯外は完全に暖房を停止させのではなく、水温を最高約6°C下げるだけで通湯は止めず、床温度が大幅に低下して翌日の立上り時間が長引くのを防止する機構になっている。

制御機能として、制御機には図15に示すように9種類の外気温補償水温制御のプログラムがあり、その一つをダイヤルで選ぶと、検出した外気温に応じた水温が得られるよう混合三方弁の混合比率を調整する機能がある。この外

気温・水温曲線は別のダイヤルで上下に平行移動させることができるので、あらかじめ計算しておいた制御パターンに合せることができる。

4.4 運転状況

床暖房システムでは一般に立上り時間が長く、これが問題とされるケースが多いので立上り時間と各所の温度を測定した。計測項目はヘッダ入側および出側水温、流量、室温、外気温、PEXチューブの真上および配管ピッチ中央における床表面温度とシンダコンクリート上部温度、PEXチューブの真下および配管ピッチ中央における断熱層下面温度である。

通湯条件は外気温0°Cにてヘッダ入側水温が45°C、外気温の変化1°Cに対して入側水温の変化-1°C、流量は約48ℓ/minに設定した。貯湯槽内で53°Cに制御された温水が混合三方弁によって外気温に応じた入側水温に調節される。試験開始前の各所の温度は、外気温-3°Cに対し、室温7°C、床表面温度9°C、シンダコンクリート温度および管内水温11°Cであった。

測定データの一部を図16に示した。外気温が-3~ -2°Cの場合、ヘッダ入側水温は約48°Cとなり、室温が18°Cおよび20°Cに到達するのにそれぞれ約5 hrと7 hrを要した。そのため、通常運転においては、夜間・休日の暖房をしない時間帯でも完全に通湯を止めてしまうのではなく、水温を日中の場合より5°C程度下げて床の保温を続け、次の立上り時間を2 hr程度にするような制御パターンとしている。

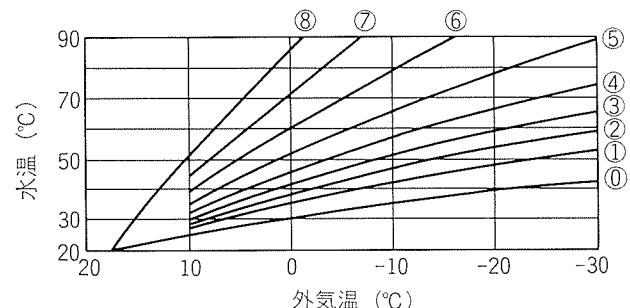


図15 外気温補償水温制御曲線

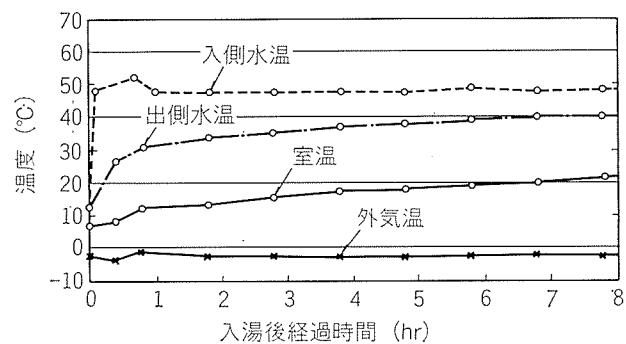


図16 立上り昇温試験結果

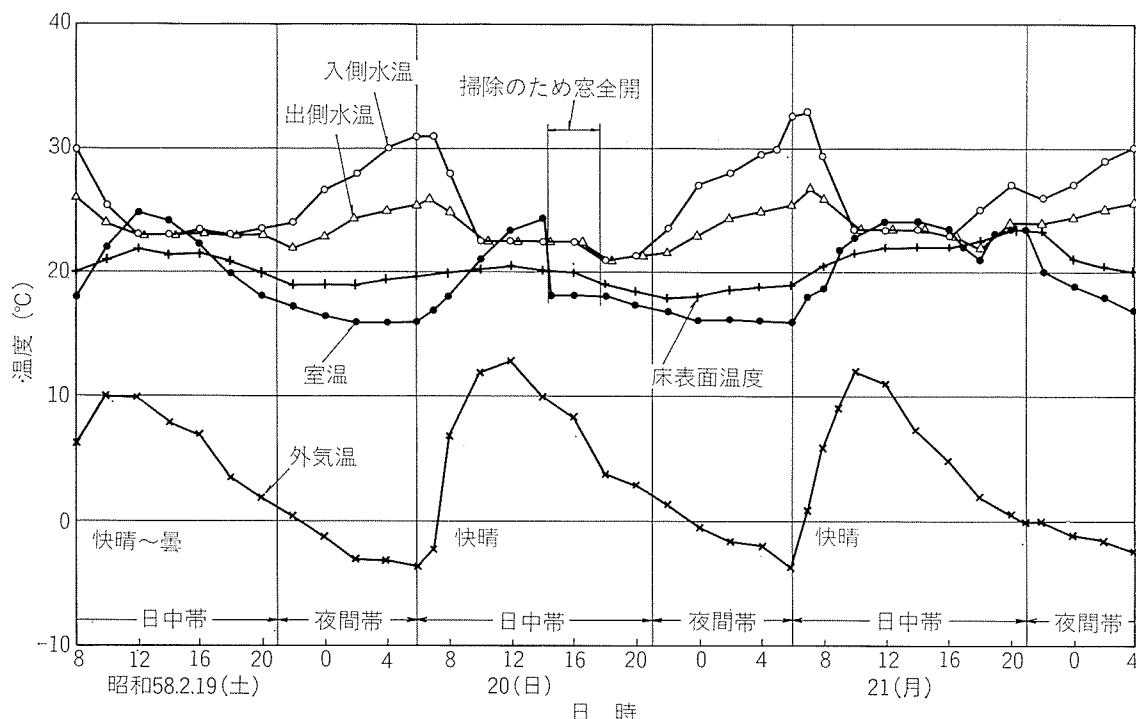


図17 床暖房運転中の各所の温度

通常運転時の各所の温度測定例を図17に示す。目標とした室温制御範囲は日中時間帯（午前6時～午後9時）が20～22°C、夜間時間帯（午後9時～午前6時）が15～17°Cであった。快晴日の日中は室温が23～25°Cに上昇し、床表面温度よりも高くなっていた。これは太陽光が窓から直接差し込むためと考えられた。日中室温が17～18°Cとなっても早朝の一時を除いて不快感は全くなく、事務室としては適正な室温であり、当初の目標である20°Cに拘泥する必要はないものと思われた。

以降、この事務室の床暖房システムは上述の制御状況で運転を続け、既に2シーズン目に入っている。昭和58年12月～昭和59年1月にかけては気温が低く、朝8時前の出勤時に室温が18°C程度では寒いと感じることがあるため、ファンコンベクタを併用しているがその使用時間は0.5～1hr程度である。

4.5 今後の課題

床暖房の快適さに関しては事務室利用者に異論は全くなく、これの採用は成功であった。予想外の問題点は晴天日の日射の影響である。南面のみで13.5 m²の窓から入り込む太陽熱エネルギーは数千 kcal/hのオーダーになるはずで、暖房負荷と比べ決して小さくはない。日射によって室温が25°C前後となることは大きな問題ではないが、省エネルギーの観点からは、感度の良い室温補償によって日射の影響も制御できることが望ましく、今後の課題である。

5. まとめ

昭和58年6月から昭和59年1月までの8か月間について、PEX フロアヒーティングを併用したソーラーシステムの

解析を行った結果、次のことがわかった。

(1) 晴天日における集熱量は夏期が1.6 Mcal/m² day程度、冬期が0.9 Mcal/m² day程度であった。なお、本システムにおける集熱時間は約160 hr/月であった。

(2) 太陽熱依存率は夏期が66.3%、中期が51.6%、冬期が22.9%であり、8か月の総計値は43.5%となり、目標値の40%を達成した。

(3) 集熱器の計測時間における集熱効率は21～29.5%であり、平板式集熱器としては良好な値を示していた。1年6か月経過した集熱器の性能は標準性能を保持しており、かつ、ガラス面の汚れによる分光透過率の低下は小さかった。

(4) PEX フロアヒーティングは快適な暖房方式であることが再認識された。この暖房システムへの通湯温度は最大45°C、使用実績では30～35°Cと比較的低温ですむところから、ソーラーコレクタとPEX フロアヒーティングとの組合せは、快適、かつ省エネルギータイプの優れた暖房方式であると評価された。

本施設の計測は継続して実施されているが、計測にあたって御協力をいただいた住軽アルミ箔(株)生産技術部はじめ関係各位に謝意を表するものである。

文 献

- 1) 荒内岑也、鈴木敏夫：本誌、24 (1983), 71.
- 2) 竹内勝治、平田勝彦、竹島義雄、今井正也、安藤誠、入江宏、岡本正司、大中隆、岡田哲郎：本誌、23 (1982), 46.
- 3) 稲沼實、小原俊平：冷凍、58 (1983), 52.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-278)

技術資料

航空機用 7050 合金押出材の諸特性

吉田英雄* 宇野照生*
馬場義雄**

Characteristics of Extruded 7050 Aluminium
Alloy for Aircraft Applications

by Hideo Yoshida, Teruo Uno and Yoshio Baba

住友軽金属工業株式会社技術研究所

航空機用 7050 合金押出材の諸特性

吉田 英雄* 宇野 照生*
馬場 義雄**

Characteristics of Extruded 7050 Aluminium Alloy for Aircraft Applications

by Hideo Yoshida, Teruo Uno and Yoshio Baba

1. はじめに

最近の航空機は安全強度を高め、重量を軽減し、高性能化、省エネルギー化等達成のため、設計の基本概念に損傷許容設計という考え方方が導入されている。これらはフェイル・セーフ構造あるいはダメージ・トレラント設計と呼ばれている。すなわち、どれか一つの構造要素にき裂が生じても残りの構造で制限荷重に耐え得る構造、あるいは機材の欠陥または検査不可能な傷などによるき裂成長が運航期間中に致命的な破壊に発展しないような設計にすることである。このため、機体全体および主要部材の破壊非性や疲労強度の解析を行い、構造設計が行われている。そして、使用する構造材料自体の強さに対しても新しい概念の導入が要求されるようになり、単なる静的強度だけでなく応力拡大係数、疲労き裂伝播速度などの破壊力学に基づく材料特性が必要となってきている。

このような航空機の設計の考え方に対応して、アルミニウム合金も静的強度だけでなく、破壊非性、耐疲労き裂伝播抵抗のすぐれた材料の開発が重要となってきている。米国ではすでに高非性アルミニウム合金の研究に着手して、7050, 7150などの新合金が開発され、一部実用化されるまでに至っている。わが国では、戦時の超タジュラルミン(ESD)などのすぐれた合金の開発の歴史があるが、戦後は途絶えていた。しかし、最近ではB767の機体の一部の国産化の動きにみられるように、今後は、国産技術による新たな材料開発が必要となってきている。

以上のような状況に鑑みて、古河アルミニウム工業(株)、(株)神戸製鋼所および当社の三社は、昭和55年度から三か年にわたって、(財)日本航空宇宙工業会の委託研究として「高非性アルミニウム合金の開発に関する研究」を実施してきた。

本資料では、この研究の成果の一部である7050系押出材の諸性能に関するデータをのせ、今後の高非性アルミニウ

ム合金の開発のための資料とするものである。

そもそも 7050 合金は Alcoa 社が Naval Air System Command および Air Force Material Laboratories の支援を受けて、強度、焼入れ性、耐応力腐食割れ性等の向上を目的として開発した航空機用アルミニウム合金である¹⁾。この合金はこれまでの 7000 系の合金と異なり、Cr の代りにZr を添加して焼入れ性の改善をはかり、Cu/Mg 量比を 0.85 より大きくし、特に Cu 量を高めにすることで強度の向上と肉厚方向の耐応力腐食割れ性の改良をはかっている。その他に Fe, Si 等の不純物元素を規制することにより破壊非性値が向上し、Cu 量を増加させることにより、高湿度中での疲労き裂伝播抵抗が改良されたことが報告されたことが報告されている²⁾⁻⁵⁾。

なお、7050合金は鍛造材、板、押出材等の各種バリエーションがある。機体適用例としては、鍛造材ではランディングギア、プレート材では上部、下部ウイングスキン、スペー、リブ等、押出材ではブラケット、小物フィッティング等があり、今後広く使用されていくものと考えられる⁶⁾。

2. 供試材の製造条件

供試材は工場にて製作した 7050 および 7075 合金押出材であり、7050合金には 99.9% の高純度アルミニウム地金を使用して製作した。表1に化学成分を示す。7050 合金は

表1 合金成分の分析値 (wt%)

合金	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr
7050	0.06	0.08	2.37	0.00	2.38	0.01	6.21	0.04	0.11
7075	0.07	0.16	1.56	0.02	2.42	0.20	5.16	0.02	—

(参考) Aluminum Association の規格値 (wt%)

合金	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr
7050	≤0.12	≤0.15	2.0-2.6	≤0.10	1.8-2.6	≤0.04	5.7-6.7	≤0.06	0.08-0.15
7075	≤0.40	≤0.50	1.2-2.0	≤0.30	2.1-2.9	0.18-0.28	5.1-6.1	≤0.20	0.25 (Zr+Ti)

* 技術研究所

** 技術研究所 工学博士

7075合金に比べてZnとCuを増やし、Crに代ってZrを添加しているのが特徴である。図1には、代表的な7000系航空機用アルミニウム合金の組成範囲と供試材の組成位置を示す。

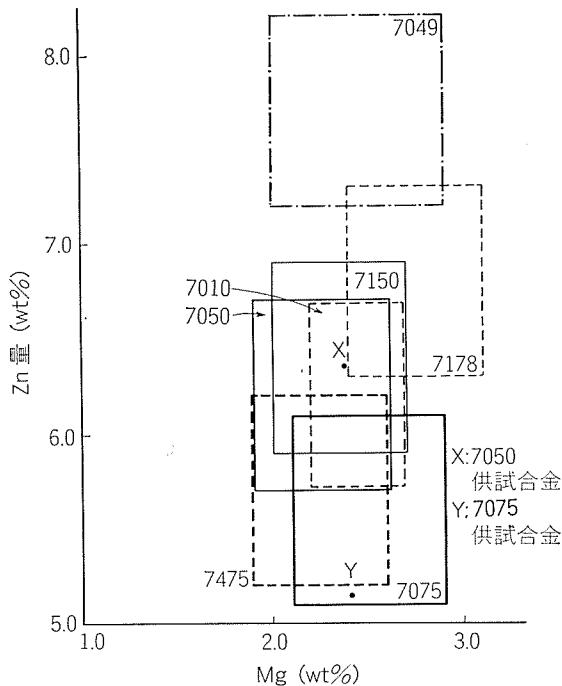


図1 代表的な7000系合金の組成範囲と供試合金の組成

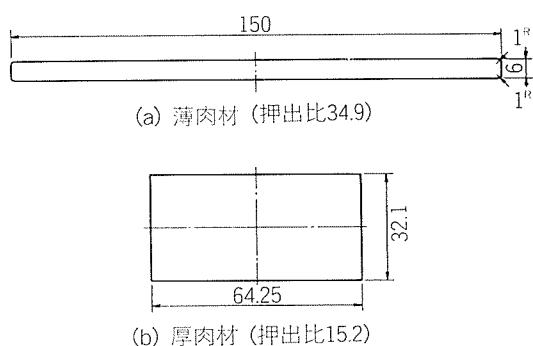


図3 供試材の断面形状

図2に製造工程を示す。供試材は試験目的にあわせて図3に示す二つの断面形状とした。

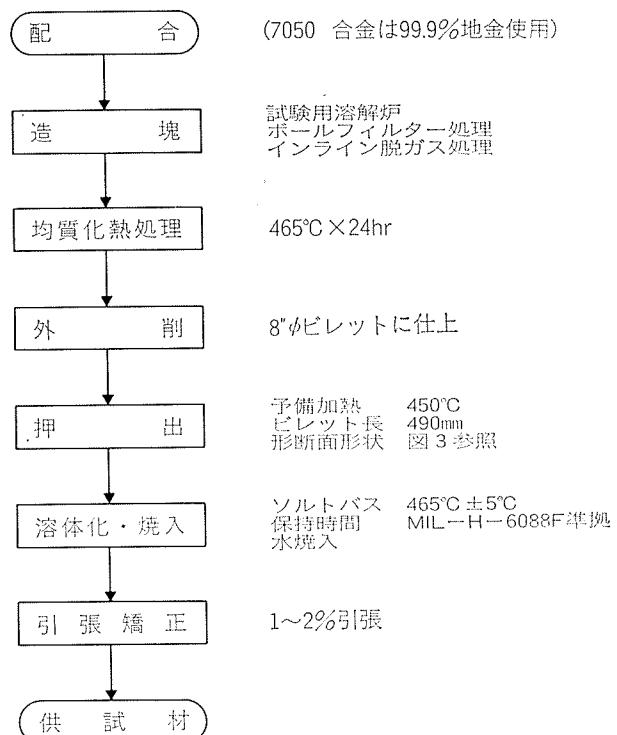


図2 供試材の製造工程

供試材の熱処理はMIL規格⁶⁾に準じて実施し、焼入後の残留応力を除去のため1~2%の引張矯正を実施した。その後、種々の条件で時効(T651, T7651, T7351等)し、諸性能を評価した。以下においては、7075合金と比較して述べる。

3. 7050合金の諸性能調査結果

3.1 時効特性

最適熱処理条件を決定するため供試材(a)を使用し、時効に伴う引張性質、ビッカース硬さ、および電気伝導度等の変化を調べた。

焼入後の時効特性は、7050合金および7075合金共に120°C時効特性と、第1段が120°C(7050合金)あるいは107°C(7075合金)で第2段が177°Cの2段時効特性について調査した。

図4~5に120°C時効性を示す。また、図6~7にはこれらの合金の177°C2段時効特性を示す。これらの結果より7050合金および7075合金の最適熱処理条件と引張性質を表2に示す。T651, T7651, T73651, T7351等のいずれの調質の場合でも7050合金が7075合金より強度が1~2kg/mm²高い。

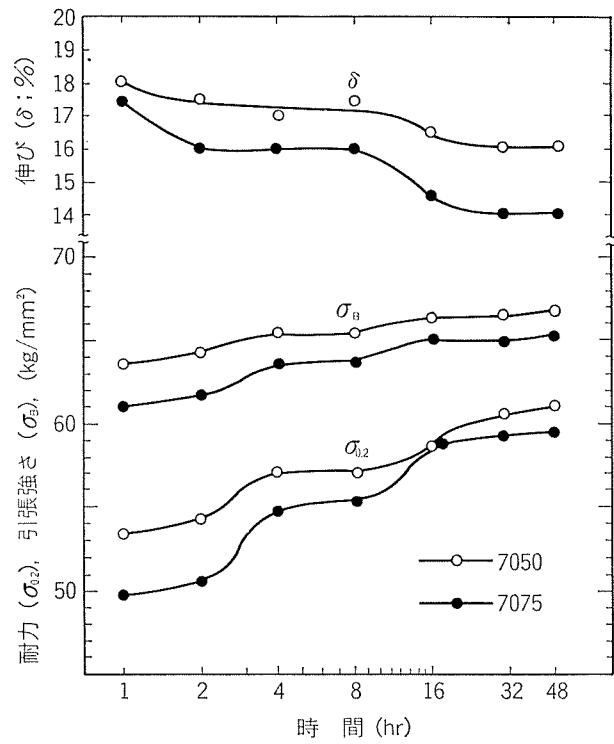


図4 120°Cでの時効特性(引張性質)

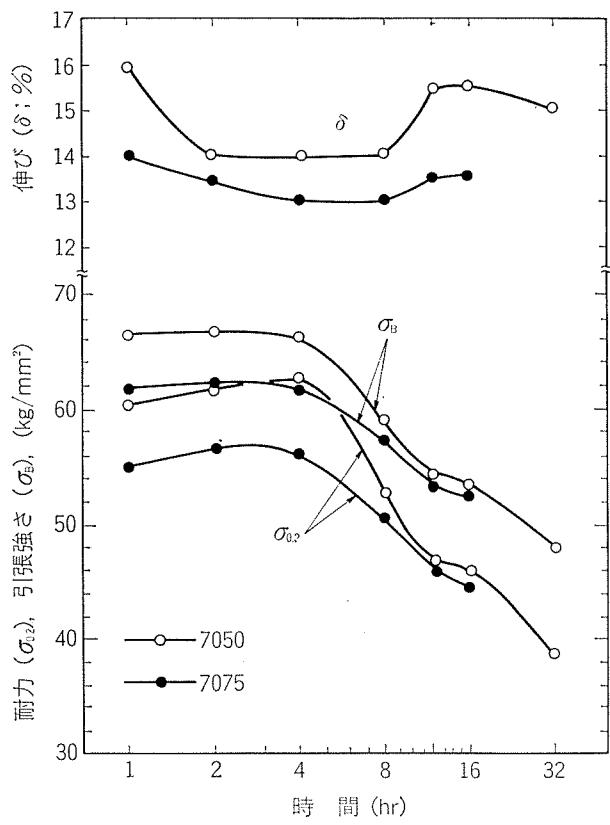


図6 177°Cでの時効特性(引張性質)

(第一段時効: 7050は120°C×16hr,)
(7075は108°C×16hr, 図7も同様)

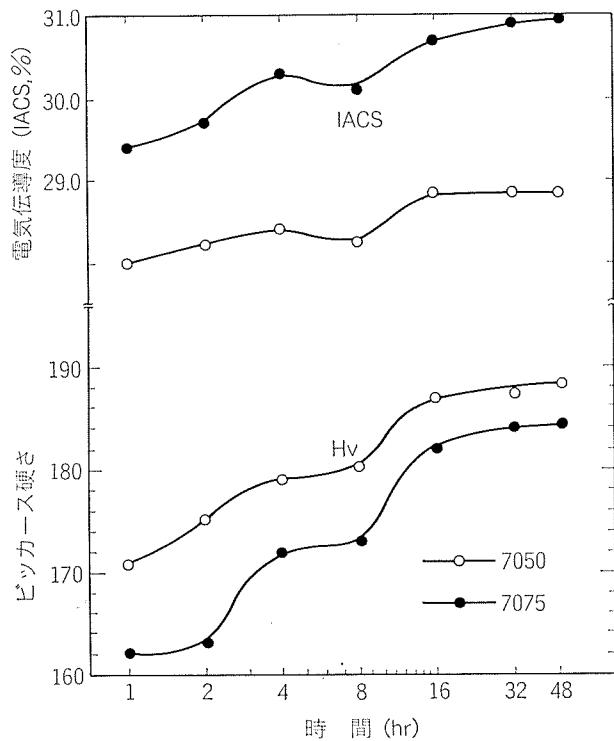


図5 120°Cでの時効特性(ビッカース硬さ, 電気伝導度)

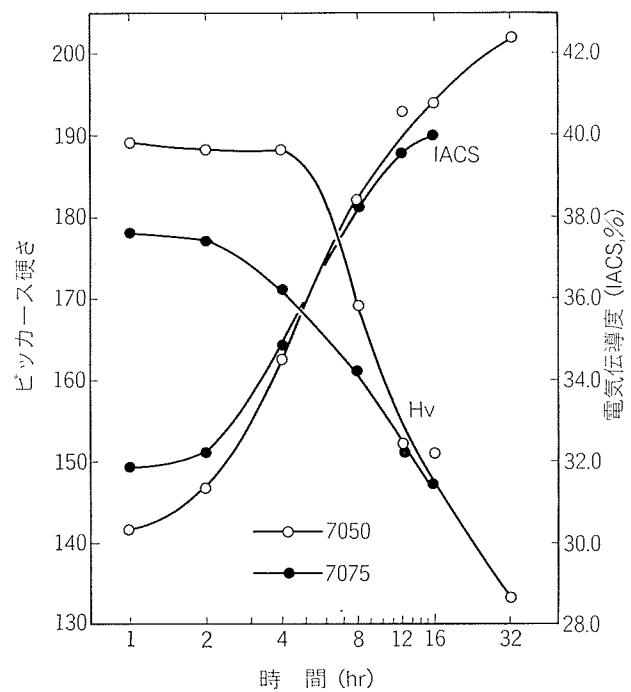


図7 177°Cでの時効特性(ビッカース硬さ, 電気伝導度)

表2 7050および7075合金の調質と引張性質の関係

合金	調質	時効熱処理条件	引張性質		
			耐力 (kg/mm²)	引張強さ (kg/mm²)	伸び (%)
7050	T651	120°C × 24h	60.0	66.5	16
	T7651	120°C × 16h → 177°C × 5h	59.0	63.5	14
	T73651	120°C × 16h → 177°C × 7h	54.5	60.0	14
	T7351	120°C × 16h → 177°C × 9h	51.0	57.0	14
7075	T651	120°C × 24h	59.0	65.0	14
	T7651	108°C × 16h → 177°C × 5h	54.5	60.0	13
	T73651	108°C × 16h → 177°C × 7h	52.0	58.0	13
	T7351	108°C × 16h → 177°C × 9h	50.0	56.5	14

3.2 破壊靶性

7050合金および7075合金の靶性を評価するため、ASTM-E399に準じて破壊靶性試験を行った。試験片は供試材(b)より成形したコンパクト・テンション(CT)型試験片である。図8(a)に試験片の形状を図9には素材からの試験片の採取方向をそれぞれ示す。試験機は油圧サーボ式疲労試験機を使用した。試験結果を表3に示す。()内の値は測定結果がASTMの基準 $B \geq 2.5 (K_Q / \sigma_Y)^2$ を満たしていないために K_{Ic} とは判定できなかった値、すなわち、 K_Q 値である。従来、7050合金は7075合金より靶性に優れている^{3), 5)}とされているが、表2に示した結果から判断する限り、そのようなことはいえないようである。

試験機を使用した。試験結果を表3に示す。()内の値は測定結果がASTMの基準 $B \geq 2.5 (K_Q / \sigma_Y)^2$ を満たしていないために K_{Ic} とは判定できなかった値、すなわち、 K_Q 値である。従来、7050合金は7075合金より靶性に優れている^{3), 5)}とされているが、表2に示した結果から判断する限り、そのようなことはいえないようである。

表3 7050および7075合金の破壊靶性値

合金	調質	破壊靶性 K_{Ic} (kg/mm ^{3/2})		
		L-T	T-L	S-L
7050	T651	(136.1)	86.8	86.4
	T7651	107.4	77.1	72.5
	T73651	106.1	69.8	70.0
	T7351	110.6	78.2	75.6
7075	T651	(115.4)	78.3	83.0
	T7651	(118.7)	85.6	79.0
	T73651	(125.8)	83.3	84.7
	T7351	(124.2)	(102.1)	88.4

注、()は K_Q 値

3.3 疲労特性

7050合金と7075合金の疲労特性を評価するため、供試材(b)を使用して疲労き裂伝播特性とS-N曲線を求めた。疲労き裂伝播速度の測定には図8(a)に示したCT試験

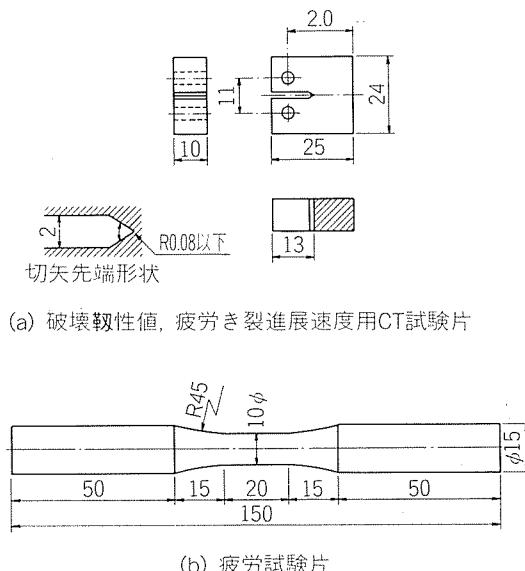


図8 破壊靶性及び疲労試験片

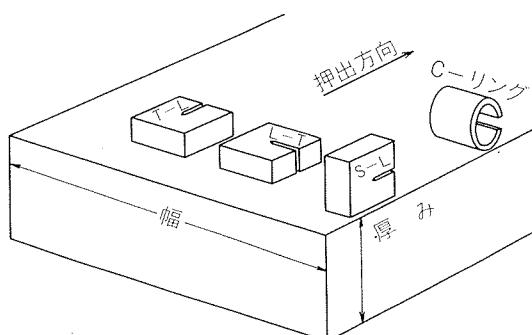


図9 CT試験片とCリング試験片の採取方向

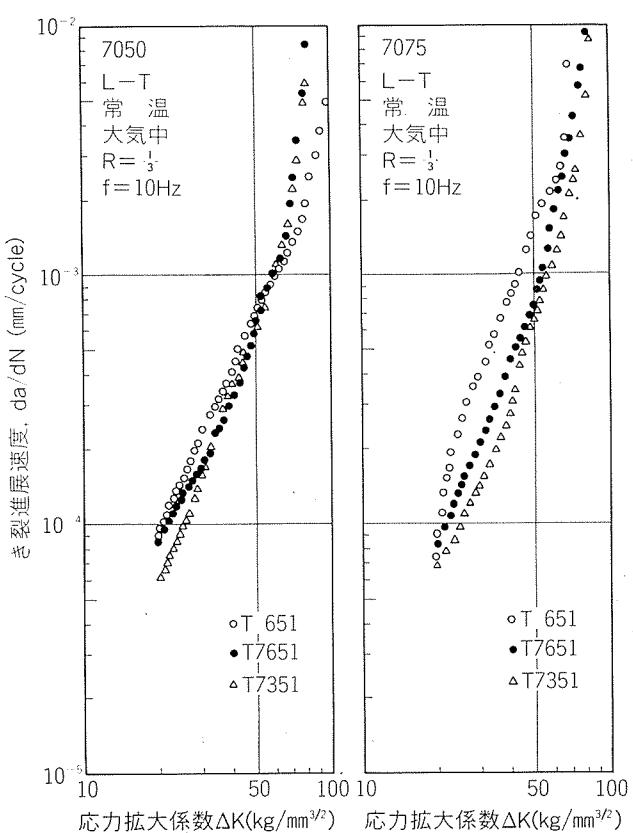


図10 7050及び7075合金の疲労き裂進展曲線(L-T方向)

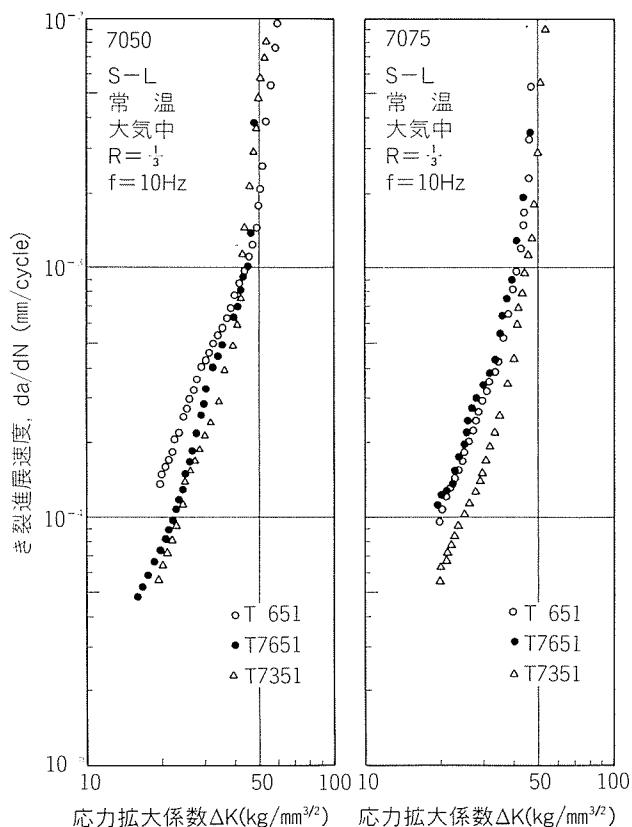


図11 7050, 7075合金の疲労き裂進展曲線(S-L方向)

片を使用し、荷重一き裂の方向がL-T, S-L方向になるように採取した。試験機は前述の油圧サーボ式疲労試験機を使用し、応力比 $R = \frac{1}{3}$ 、繰返し速度 $f = 10\text{Hz}$ の試験条件で行った。

図10~11には試験結果を示す。同じ応力拡大係数 ΔK で比較すると、S-L方向がL-T方向よりき裂伝播速度が速い。L-T方向の場合は特に7075合金-T651材が7075合金の過時効材や7050合金よりき裂伝播速度が速い。7075合金では過時効になる程速度が遅くなるが、7050合金では大差ない。

S-N曲線を求めるために、図8(b)に示した丸棒平滑試験片を押出方向に沿って採取した。試験機はバイブロフォア型疲労試験機を使用し、試験条件は片振 ($R = 0$) で $f = 6900\text{cpm}$ で行った。図12および図13には合金別の試験結果を示す。この結果から、 $N = 10^7$ における疲労強度 (σ_{\max}) を比較すると7050合金が7075合金より 2 kg/mm^2 程度高い。また、調質毎に比較するとT651材およびT73651材が最も疲労強度が高く、T651材が最も低い。

3.4 応力腐食割れ性

7050合金および7075合金の耐応力腐食割れ性を評価するため、供試材(b)を使用し、定荷重引張試験法およびJIS H 8711に準じたCリング法により試験を行った。

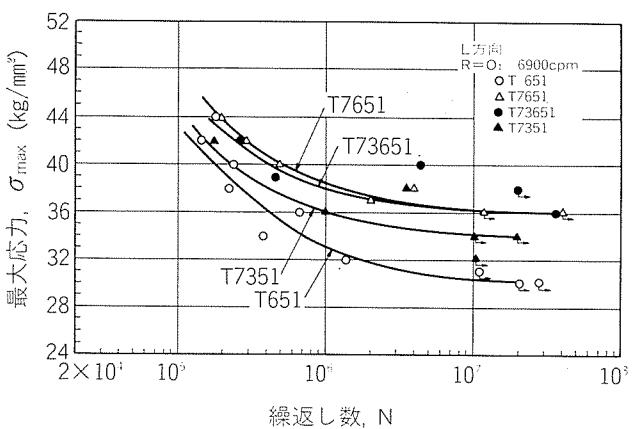


図12 7050合金押出材のS-N曲線

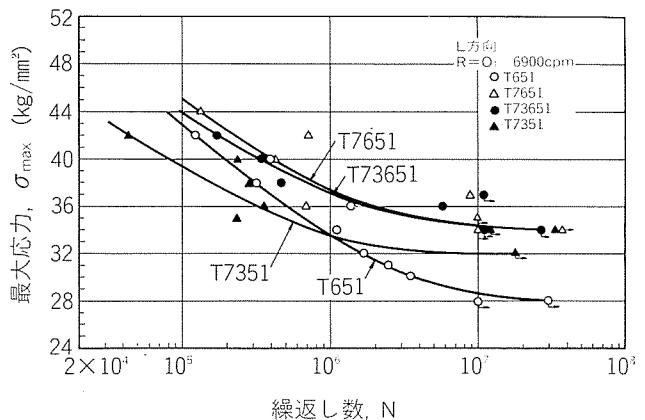
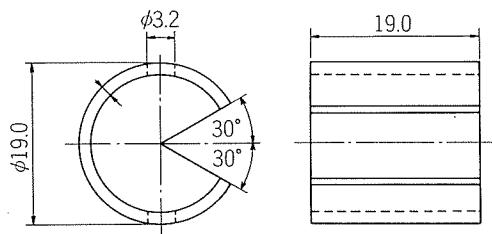
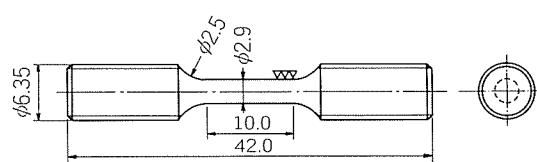


図13 7075合金押出材のS-N曲線



(a) Cリング試験片



(b) 定荷重型引張試験片

図14 応力腐食割れ試験片の形状

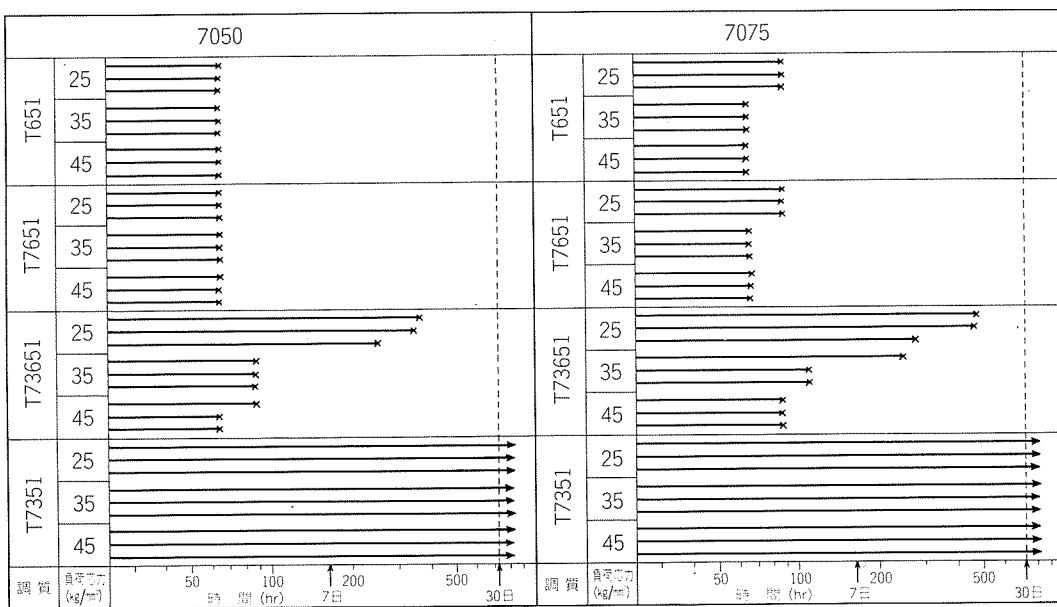


図15 7050 及び 7075 合金の押出材肉厚方向の耐応力腐食割れ性 (C リング試験片, 3.5%NaCl 交互浸漬)

図14には試験片の形状を示す。なお、C リングの採取は図9に示した。

負荷応力は 25, 35 および 45 kg/mm² であり、腐食環境は 25°C の 3.5% 食塩水中で 10min 間浸漬、50min 間乾燥の交互浸漬である。

押出方向の定荷重引張試験では、7050 合金 および 7075 合金共に負荷応力 45 kg/mm² の場合でも、30 日間の交互浸漬試験によっても割れは発生しなかった。

肉厚方向の C リング試験結果を図15に示す。各負荷応力を毎に 3 個づつ試験し、割れが発生した時間を ×印で示している。いずれの合金も T7351材では応力腐食割れは発生しないが、他の調質においては割れ発生時間は両合金ほぼ同じである。以上の結果から、7050合金の耐応力腐食割れ性は 7075 合金と同程度であると考えられる。

3.5 焼入れ性

7050 合金および 7075 合金の焼入感受性を評価するため、供試材 (a) を 465°C で 40min 溶体化処理し、その後、種々の冷却速度で室温まで冷却した後に 120°C × 24hr 時効し、ビッカース硬さを測定した。図16には時効材の硬さにおける冷却速度の影響を示す。

7050 合金は 7075 合金より焼入れ性に優れており、溶体化処理温度より徐冷しても高強度が得られる特徴がある。

このように 7050 合金は 7075 合金に比べ焼入れ性に優っているが、これは 7075 合金の Cr に代って 7050 合金では Zr を添加しているためとされている²⁾。

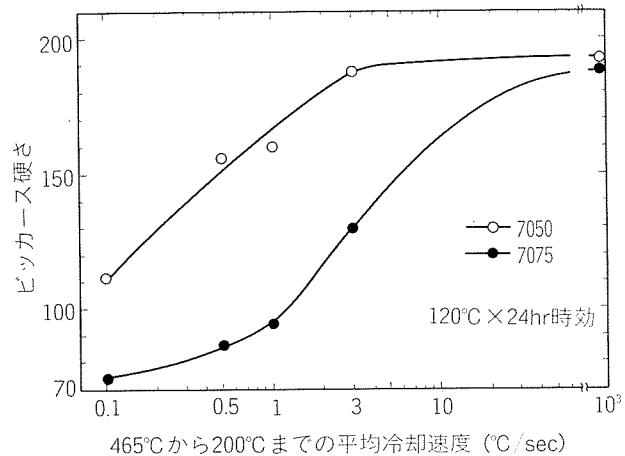


図16 7050 及び 7075 合金の焼入れ性の比較

3.6 冶金学的試験

MIL 規格^①に準じて 7050 合金および 7075 合金の各調質材について共晶融解、高温酸化、粒間腐食、剝離腐食等の冶金学的試験を行った。いずれの合金においても共晶融解、高温酸化および粒間腐食等の冶金的性質は良好であった。

剝離腐食試験後の外観を図17に示す。T651 材ではいずれの合金も顕著な剝離腐食が生じたが、T7651材や T7351 材ではピット状の腐食を生じ、T651 材のような顕著な剝離腐食は観察されなかった。図18には 7050 合金-T651 材の剝離腐食部の断面ミクロ組織を示す。

従来より 7075 合金のような 7000 系航空機用アルミニウム合金 T6 材では顕著な剝離腐食が生じることが知られており、この防止対策として T76 処理法^③が開発されたが、7050 合金についても T76 処理程度の過時効処理を行えば剝離腐食の問題はないと考えられる。

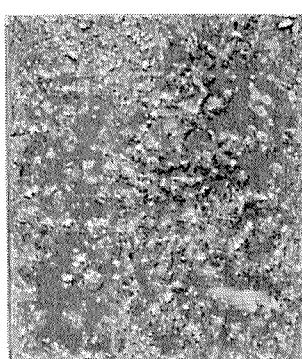
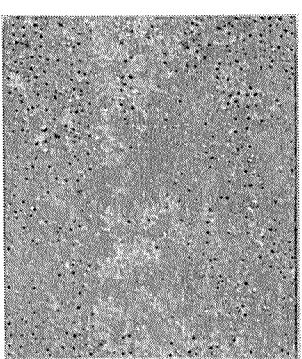
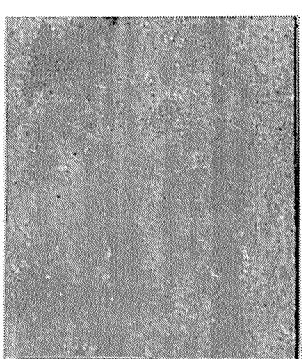
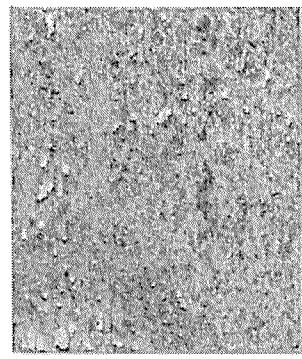
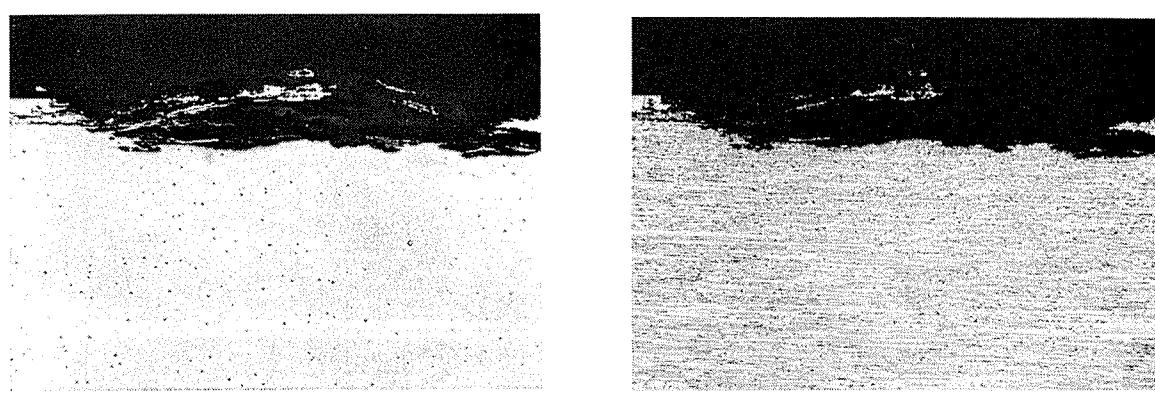
		T651	T7651	T7351
7050	外観			
	コード T ₆₅₁	E	P	P
7075	外観			
	コード T ₇₆₅₁	E	P	P

図17 7050 および 7075 合金の剥離腐食試験結果

(コードは ASTM G34 による)
 E: 剥離腐食, P: ピット腐食



(a) エッティング前

(b) エッティング後

図18 7050-T651 材剥離腐食試験後の断面写真 ($\times 100 \times 4\%$)

3.7 組織観察

7050合金および7075合金供試材(a), (b)のミクロ組織を図19~22に示す。押出形材の断面形状によって、押出方向に直角な断面の組織が大きく変化する。これは主として押出比の大小によると考えられる。

7050合金および7075合金供試材(a)の透過電子顕微鏡組織を図23および図24に示す。T651材では粒内析出物はいずれの合金も微細であるが、T7351材では粒内析出物は粗大化し、粒界にも大きな析出物が析出している。また、いずれの合金にも100~1000Å程度の大きな化合物が存在しているが、これらの化合物は7050合金ではZr系の化合物、7075合金ではCr系の化合物である⁷⁾。

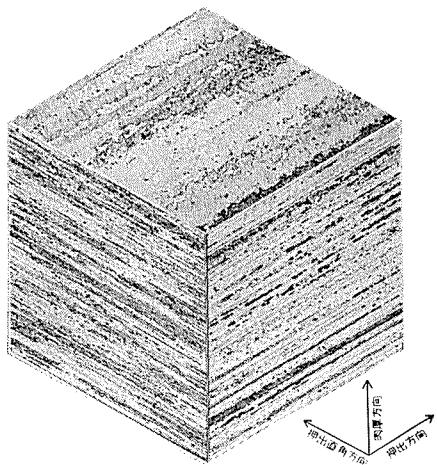


図19 7050合金押出材(a)のミクロ組織($\times 100 \times \frac{1}{2}$)

4. まとめ

航空機用7050合金押出材を製作し、その諸性能を7075合金と比較検討して以下の結果を得た。

(1) 7050合金は7075合金に比べて各調質共に静的強度が1~2kg/mm²程度高い。

(2) 破壊靶性値については7050合金は7075合金よりやや劣り、従来からいわれているような7050合金の優位性は確認できなかった。この点に関しては今後さらに検討が必要である。

(3) 疲労き裂進展速度は7050合金共に△Kの小さい領域で大きくなる傾向があり、7075合金のL-T方向が特に大きい。また、疲労強度(σ_{max})は7050合金が7075合金より2kg/mm²程度高い。

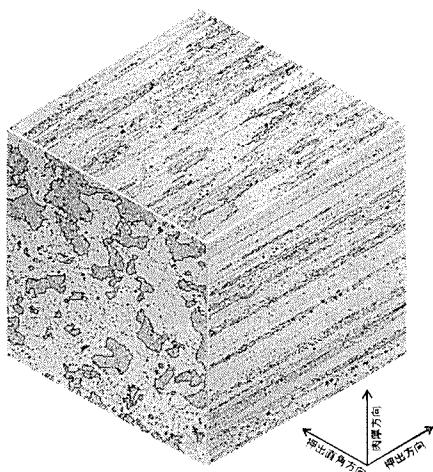


図21 7050合金押出材(b)のミクロ組織($\times 100 \times \frac{1}{2}$)

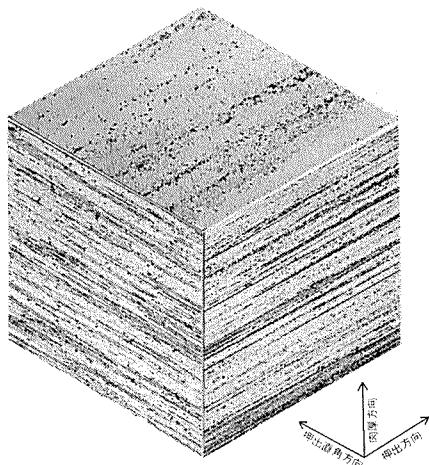


図20 7075合金押出材(a)のミクロ組織($\times 100 \times \frac{1}{2}$)

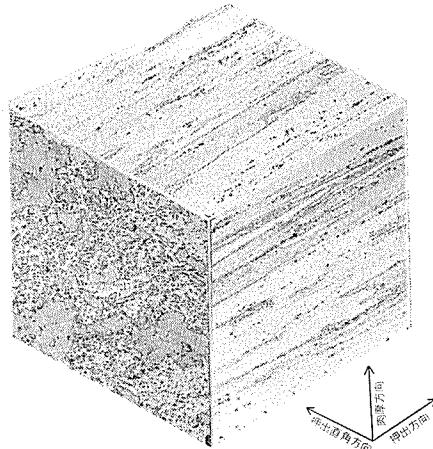


図22 7075合金押出材(b)のミクロ組織($\times 100 \times \frac{1}{2}$)

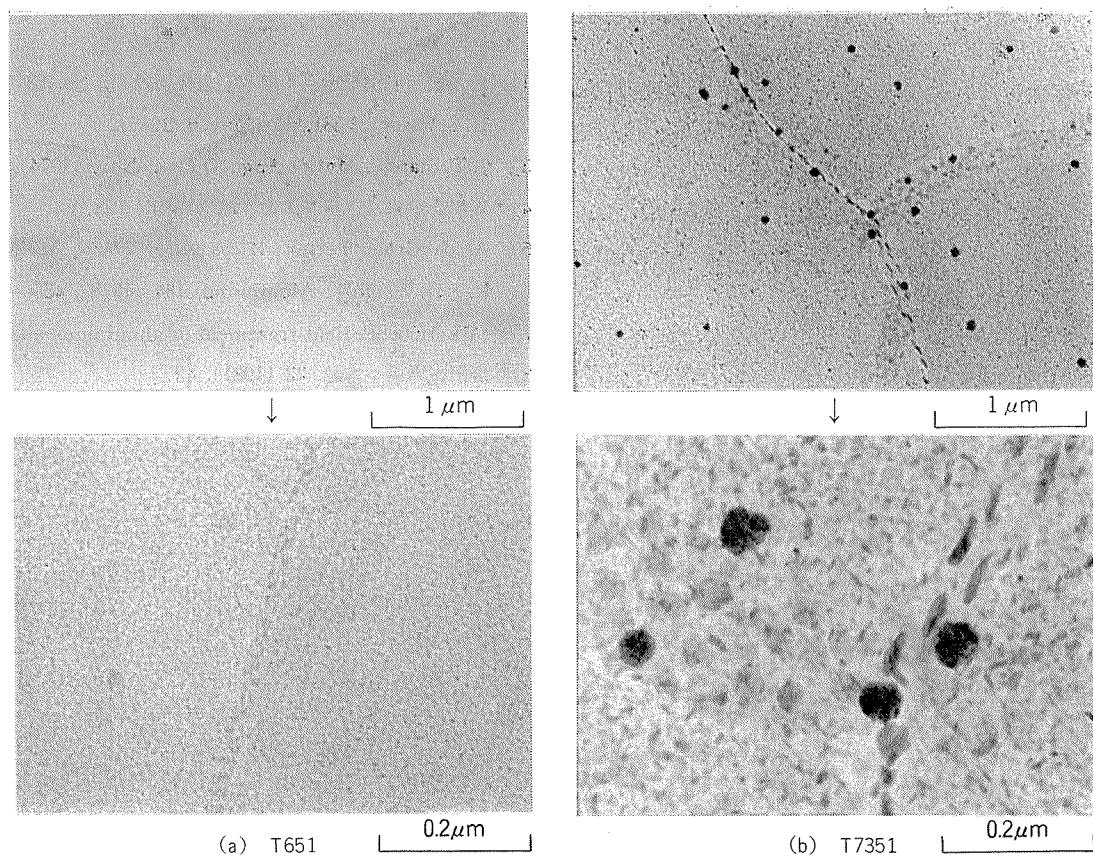


図23 7050合金焼戻し処理後の電子顕微鏡組織

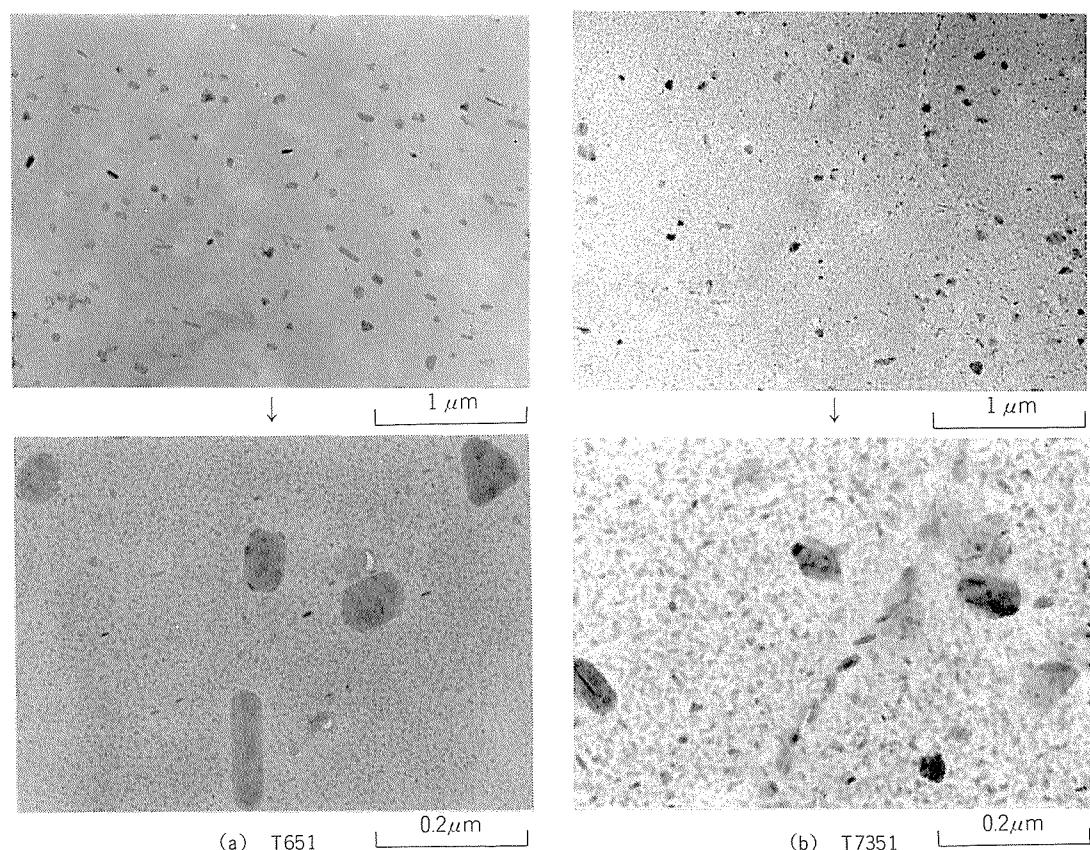


図24 7075合金焼戻し処理後の電子顕微鏡組織

(4) 耐応力腐食割れ性については、7050合金は7075合金とほぼ同レベルと考えられる。

(5) Zrを添加した7050合金はCrを添加した7075合金より焼入れ性に優れている特徴がある。

(6) 以上の結果を要約すると、7050合金に比べて強度や疲労強度が1~2kg/mm²高く、しかも焼入性に優っているため、厚肉のプレート材や大型鍛造品などの用途に適した高強度合金と考えられる。

なお、本研究は昭和55年度航空宇宙工業会委託研究として行ったものである。

文 献

- 1) 日本航空宇宙工業会：航空宇宙技術動向，No. 23 (1979. 3).
- 2) U. S. Patent 3,881,966 (May 6, 1975).
- 3) J. T. Staley : Metals Eng. Quart., Nov. (1974), 50.
- 4) 馬場, 宇野, 吉田: 本誌, 21 (1980), 123.
- 5) Alcoa Green Letter : *Alcoa Alloy 7050*, (1976).
- 6) R. J. H. Wanhill : Aluminium, 154 (1978), 455.
- 7) MIL-H6088F, Heat treatment of aluminium alloys, (1981).
- 8) 吉田, 馬場: 本誌, 22 (1981), 42.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-279)

技術資料

極値統計学の腐食評価への応用*

田 部 善 一**

Application of Extreme Value Statistics
to Estimation of Corrosion Rate

by Zen-ichi Tanabe

住友軽金属工業株式会社技術研究所

極値統計学の腐食評価への応用*

田 部 善 一**

Application of Extreme Value Statistics to Estimation of Corrosion Rate

by Zen-ichi Tanabe

1. はじめに

極値統計の目的は、与えられた大きさの標本や与えられた期間、長さ、面積、体積などの中に現われた観測極値を説明し、併せて或る一定の期間、長さ、面積、体積などのうちに起り得るものと期待される極値を予言することにある。この手法における条件は、まず統計変数を取扱っているということ、次に極値が得られた基の分布とそのパラメーターは標本ごとに不变である、すなわち、何らかの変化が起ったと看做された時、その変化を見極めてその影響を除くことができるということ、そして、もう一つは観測された極値が独立なデータから成る標本中の極値でなければならないということである¹⁾。

極値に関する問題を統計的に扱うことは、それほど古ないことではない。もともと確率が大きなものである限り、人々は統計的方法の有効性を認めるであろう。ところが、小さな確率を含む応用も可能であることが原理的に証明されたのは 1898 年 Bortkiewicz¹⁾ によってであった。はじめは馬に蹴られて死亡したプロシャ兵の数に適用された稀現象の法則も、今では確率論の応用での一つの重要な分布となっている。従って、確率が非常に小さい場合を取り扱う極値についても、確率論が応用できないという理由はない。腐食評価の場合においても、通常の平均値で判断する場合が多いが、アルミニウム合金のような材料では、全面腐食が問題となることはなく、実際の寿命を決定するものは孔食、すき間腐食、応力腐食割れなどの極値であるから、これら平均値での判断は何ら定量的意味を持たない。

寿命決定のための評価が正しくなければ、せっかく開発された合金や防食方法が利用されなかったり、あまり適当

でないものを我慢しながら使ったりすることとなる。このようなことでは、耐食性を利用した製品の薄肉化や新製品の開発が困難である。特に熱交換器のように 1 個の貫通孔がその機能を失わせるような場合には、孔食の発生確率や孔食進行速度を予測することは極めて重要となる。孔食やすき間腐食などの不均一腐食は、一定の環境において起こるかも知れないし、起らないかも知れない確率的なもので、従来のような方法では正しく評価することができない。そこで、本稿ではアルミニウム合金の腐食評価に適用している極値統計の応用例について概説する。

極値統計の理論やそれを応用した予測技術については多くのすぐれた文献¹⁾⁻⁴⁾ があるので詳述しないが、アルミニウム合金を使用した大量生産品における合金選定の考え方や、実験結果から何がわかるかなど、極値統計を利用した例を紹介する。

2. アルミニウム合金の孔食発生確率

アルミニウム合金の耐食性を評価する上で最も重要視されるのは孔食であって、その用途が、土木・建築関係内外装品のように美しさを必要とされる場合には孔食発生確率が問題にされる。また、貫通孔が機能破壊となるような配管、熱交換器などの場合には最大孔食深さとその成長速度が問題にされる。

アルミニウムの孔食の確率的な考え方 Mears と Brown⁵⁾ が 2S で行っており、孔食発生確率と孔食深さが無関係であることを示している。そして、この孔食発生数の分布は図 1 のようである。これは 4 cm² の 2S アルミニウム板材 80 枚を 100 g/l の濃度の NaCl 水溶液中に浸漬して孔食の数を数えたもので、ポアソン分布になることを理論的に考察している。これはポアソン分布の理論曲線と比べるとかなりずれているが、孔食間の相互干渉作用を示唆しているものと考えられている。

* 「極値統計による寿命予測」シンポジウム（昭57. 1. 29, 於・東京大学生産技術研究所）にて講演。

防食技術, 32 (1983), 47 に主要部を掲載

** 技術研究所

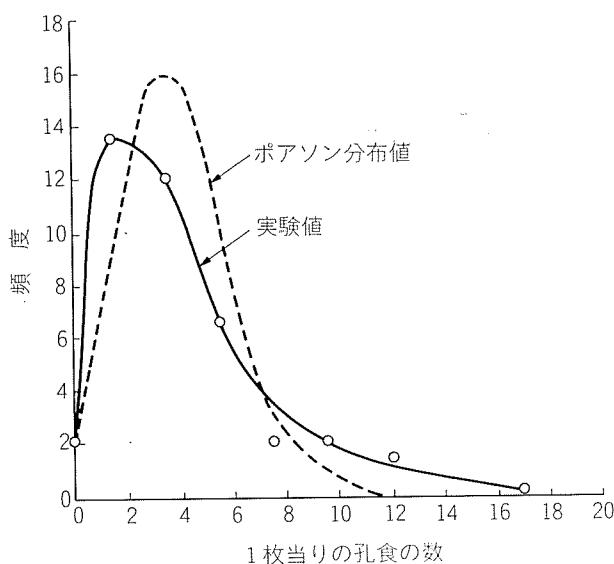


図1 孔食発生数の分布

ただし、アルミニウム合金の孔食発生確率が、その材料の採否の判断基準となることは少ない。今後この方面的研究がもっと進歩することを願うものである。

これに対して、アルミニウム合金の孔食深さの確率は材料や防食方法の採否に決定的役割を演じている。次にこの問題について述べる。

3. アルミニウム合金の孔食の成長と極値解析

孔食に関する研究において実際上必要なものは、使用期間中における最大孔食深さであり、これを求めるには適当な試験片を腐食環境中に一定期間暴露し、発生した孔食深さを測定することによって求めることとなる。このような測定を時間を変えて行えば、いわゆる、孔食成長速度が求められる。(ここでいう孔食とはガルバニック・コロージョンやすき間腐食によるものも含まれている)。しかし、このような測定結果は非常にばらつきが大きく、長期間の結果の方が短期間の結果より深さが小さい場合もある、このままでは定量的解釈ができない場合がある。そこで、この結果の解釈に極値統計の考え方を導入する必要がある。

孔食深さに対する確率的解釈はAziz⁶⁾の論文が有名であって、孔食深さに対する頻度は図2～4のようであり、浸漬2か月から後は、分布がわずかに右に移動するだけで、大多数の孔食は不活性となっており、少數のものだけが成長を続けることを示している。そして、一定の面積の中で見出される最大孔食深さが x をこえない分布関数 $\phi(x)$ は(1)式のように二重指數関数で示されるとしている。

$$\phi(x) = \exp[-\exp\{-\alpha(x-u)\}] \quad \dots\dots(1)$$

この関係を利用すれば、比較的小さな面積の試験片により孔食深さを測定しただけで、試験片の n 倍の面積を持つ実機などにおける最大孔食深さを推定することが可能となる。

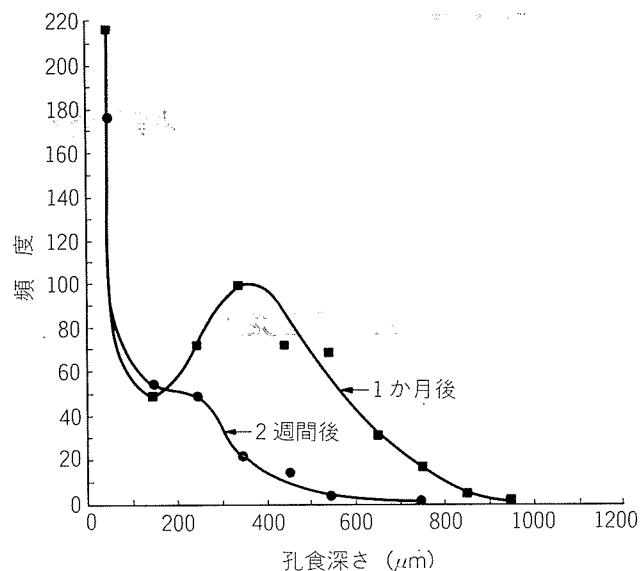


図2 2S-O材における孔食の深さ分布

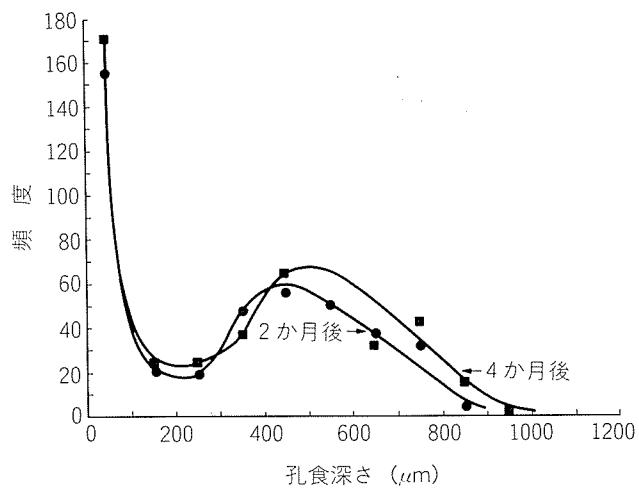


図3 2S-O材における孔食の深さ分布

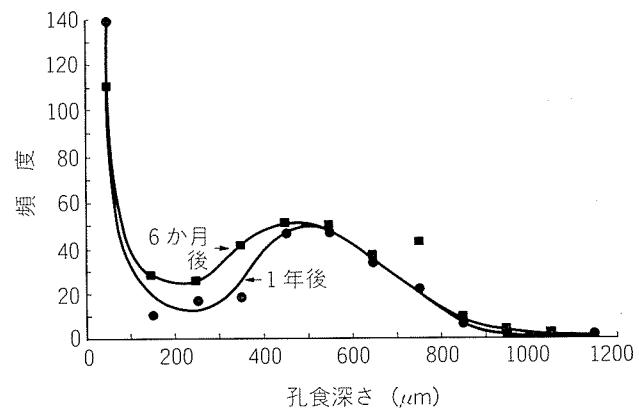


図4 2S-O材における孔食深さの分布

ここで u と α は分布のパラメータで、 u は分布のモード、 α はスケールパラメータである。そして、 α は標準偏差の $\pi/\sqrt{6}$ に等しく、 極値確率紙にデータをプロットすれば、 α は勾配、 u は $\phi(x)=0.368$ (または $Y=0$) との交点の横座標から得られる。これは Gumbel の第 1 漸近分布といわれ、 最大値の分布に対して広く使用されている。また、 式の形からわかるように二重指数分布ともいわれている。

この式の両辺について二度対数をとり、 整理すると(2)式のようになる。

$$x = -\ln[-\ln\phi(x)]/\alpha + u \quad \dots\dots(2)$$

いま N 個の測定値 x_i ($i=1, 2, \dots, N$) があるとき、 x_i に対して $\ln[-\ln\phi(x_i)]$ をプロットすれば、 両者は直線関係が成立する。

前述のように、 1 回の測定値が x_0 をこえない確率が $\phi(x_0)$ だから、 x_0 という値が測定されるのが n 回目である確率 $\omega_{(n)}$ は、 $(n-1)$ 回は x_0 以下の値、 1 回だけ x_0 以上の値が得られるのであるから(3)式のように表される。

$$\omega_{(n)} = \{1 - \phi(x_0)\} \{\phi(x_0)\}^{n-1} \quad \dots\dots(3)$$

この n の平均値 \bar{n} を求めると

$$\bar{n} = \sum_{n=1}^{\infty} n \omega_{(n)} = \sum_{n=1}^{\infty} n (1 - \phi) \phi^{n-1} = 1 / \{1 - \phi(x_0)\} \quad \dots\dots(4)$$

この \bar{n} を x_0 に対する再帰期間と呼び $T(x_0)$ で表す。

$$T(x_0) = \bar{n} = 1 / \{1 - \phi(x_0)\} \quad \dots\dots(5)$$

N 個の測定値を小さいほうから順序づけると m 番目の測定値 x_m に対する $\phi(x_m)$ は

$$\phi_{(m)} = m / (N+1) \quad \dots\dots(6)$$

で与えられる。この ϕ は plotting position (打点位置) と呼ばれる。

Gumbel 分布に基づく推計を行うには極値解析紙を利用する。

するのが便利である。以下にその方法を概説する。

N 個の試料を測定し、 各試料で得られた最大孔食深さ $x_{(m)}$ ($m=1, 2, \dots, N$) を小さい順に並べ、 その順序から度数分布 $\phi(x_m)$ を計算し、 確率紙に x_m と $\phi(x_m)$ の関係としてプロットすると両者の間に直線関係が得られる。この直線を $T=a$ まで外挿して得られた値は、 試料の a 倍の面積をもつ材料の最大孔食深さのモードとなる (極値確率紙には通常 T と目盛られている)。例えば、 2S-O 材の $5'' \times 2''$ の試料を水道水に浸漬したとき、 生じた孔食の最大深さの測定値が表 1⁶⁾ に示されたとする、 ϕ に対して x をプロットした場合 図 5⁶⁾ のようになる。この直線を必要とする T まで延長して得られた値が、 その面積において見られるであろう最大孔食深さのモードを表していることとなる。ただこれをあまり長く延長しそぎるのは、 ただできえプロットの点がばらついているのであるから、 誤差の大きいものとなってしまう恐れがある。

表 1 2S-O 材の水道水中における最大孔食深さの測定値⁶⁾
(Kingston, 水道水)

順位 m	打点 位置	最大孔食深さ (μ)				
		1週間後	1か月後	3か月後	6か月後	1年後
1	0.0909	180	460	480	620	640
2	0.1818	266	500	578	620	680
3	0.2727	290	510	610	620	700
4	0.3636	301	580	610	680	760
5	0.4545	334	580	610	680	800
6	0.5454	340	640	660	720	810
7	0.6363	340	654	690	740	820
8	0.7272	410	680	718	740	840
9	0.8181	410	692	760	760	840
10	0.9090	545	692	798	760	900

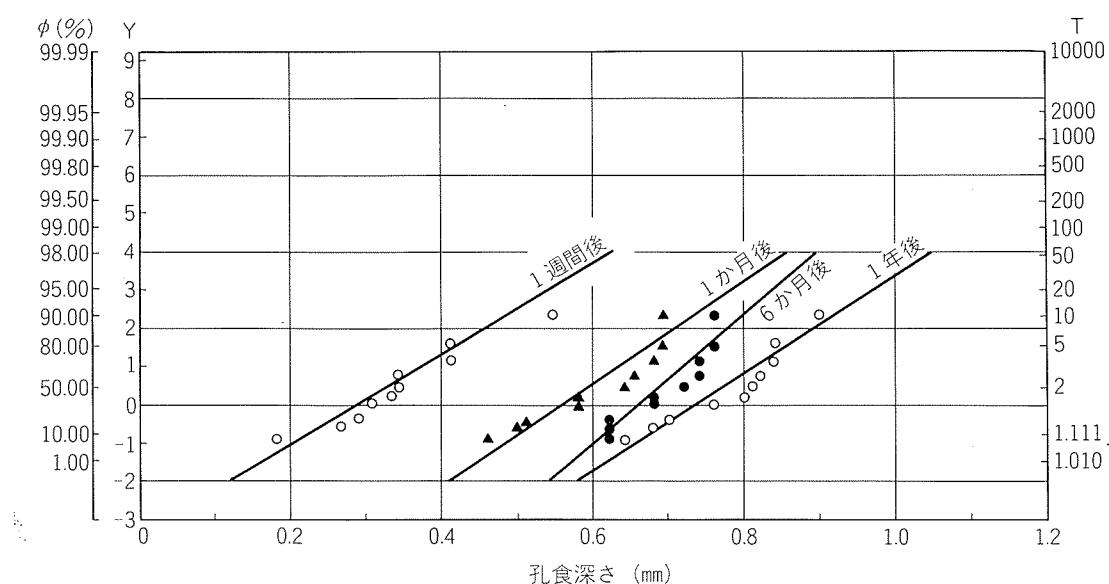


図 5 表 1 のデータによる極値解析

4. アルミニウム合金製熱交換器の孔食寿命推定

アルミニウム合金を使用した場合、その孔食が最も致命的となるのは熱交換器である。従って、設計に際しては孔食進行速度を予測して材料の選定、肉厚の決定などを行うが、その基礎となる孔食の定量的検討例は少ない。

Godardら⁷⁾はいろいろの組成の水の中でアルミニウム合金の最大孔食深さ y が時間 t の立方根の関数として

$$y = kt^{1/3}$$

で表されることを示している。

しかしながら、熱交換器の高性能化に伴い、ろう付接合など異種金属の組合せで製作されることが多くなり、これに伴ってアノード部とカソード部が固定化し、必然的に孔食進行速度が増加する(図6)。また、これを防止するためにMBV処理を行ったり、亜鉛拡散処理⁸⁾を行ったりすることが多い。

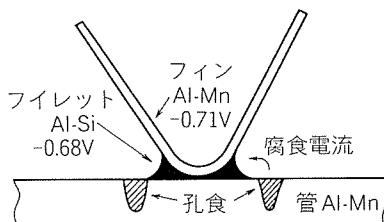


図6 ろう付部の腐食

このような複雑な系では、統計的手法を用いることによって理解がしやすくなる。

ここでは鉄道車両用油冷却器の例について述べる。この場合、油側の腐食に問題がないので、空気側の腐食のみが問題となる。図7にMBV処理した油冷却器の実機の $\frac{1}{10}$ の熱交換面積を有するモデルの1年および3年の実地暴露

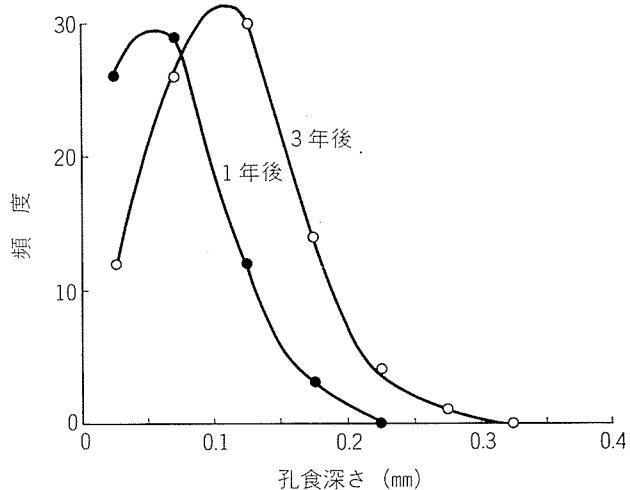


図7 MBV処理した油冷却器に発生した孔食深さの分布

試験後の孔食深さの分布を示す。これは前述のようにろう付接合したもので、孔食深さの分布は時間の経過に従ってほぼ平行に移動している。これはアノード部とカソード部の固定しない一般的の試片にみられるような分布変化(図2～4のような)とは異なっている。通常の孔食の場合には分布が時間経過に従って変化し、少數のもののみが成長を続け、多くの孔食はその成長が停止するが、このようにガルバニック・コロージョンが関与する場合には、発生した孔食の大部分が成長を続けるような分布曲線を示している。

鉄道車両用熱交換器の腐食を推定することは、運転系統による運転時間、運転路線などがよく管理されているので比較的容易であり、モデルによる暴露試験から同一運転状況の全機中の最大孔食深さの推定が可能である。そこで前記 $\frac{1}{10}$ のモデルを構成する五つの熱交換面の各々から最大孔食深さを探し出してプロットしたものが図8である。これから全機160台の最大孔食深さを推定するため、 $T = 160 \times 10 \times 5 = 8,000$ まで外挿したものが求める値である。(再

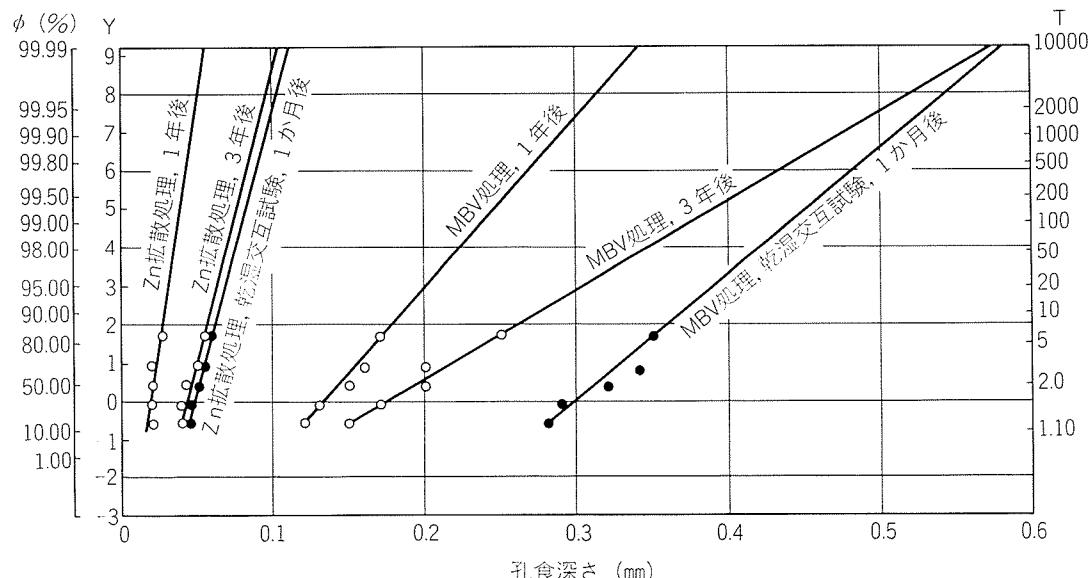


図8 油冷却器の実地暴露試験と乾湿交互試験結果の極値解析

帰期間をこのように大きくとることは、ただできえプロット点が少なく、また、ばらついているので、誤差の点からいって危険である⁹⁾が、アルミニウム合金の孔食を推定する場合には $T < 10,000$ の範囲内で実際上有効に使用できる。)

この値から求められた最大孔食深さから、孔食の成長則としての $y = kt^a$ を使用することによって、孔食進行速度を求めたものが図9である。これによれば 0.9 mm のブレージングシート（ろう材のクラッド率両面各10%，組立後の肉厚0.72 mm）を熱交換面に使用した場合には、160台中の最初の1台が洩れるまでの時間は、MBV処理の場合5年以下であることを示している。これは実際に生じた洩れ事故までの期間4年半とよく一致している。

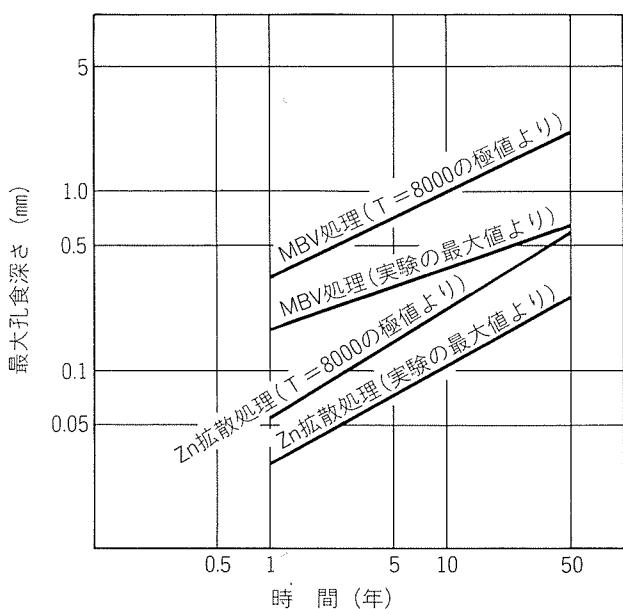


図9 油冷却器の寿命推定

図8、図9では同時に行われた亜鉛拡散処理したものの結果も示しているが、これによれば車両使用年限である10年では洩れ事故が発生しないであろうことを示しており、事実、これは同期間中に洩れ事故は起こしていない。（MBV処理とは一種の防食皮膜を生成する化学皮膜処理である）

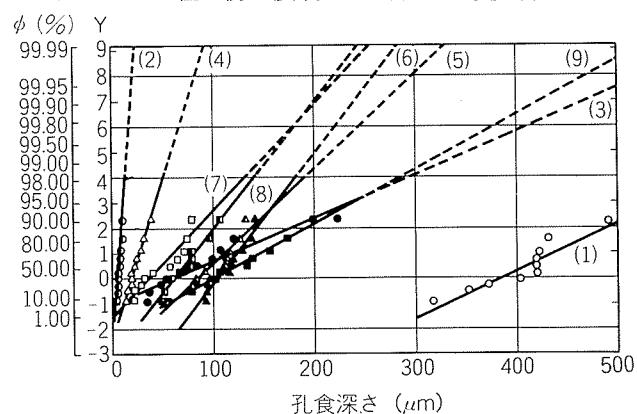


図10 ラジエータの水側の腐食における極値解析の一例
(ちっ素雰囲気ろう付法)

り、亜鉛拡散処理は表面に薄い亜鉛めっきをした後熱拡散した一種の陰極防食処理⁸⁾である。この結果は熱交換器における陰極防食法の有利さを示すものである。

自動車用熱交換器の寿命推定は、鉄道車両用のものに比して精度が悪くなることは、運転状況、腐食環境のばらつきが大きいことを考えると仕方のないことであろう。しかしながら、亜鉛拡散処理した肉厚0.4 mmのラジエータの100,000台以上が、6年間以上走行しているが洩れ事故は発生していない。これは図9の外挿値からも十分推察し得ることであろう。

また、ラジエータの冷却水側の腐食についての極値解析結果の一例を図10および11に示す。これは各種のアルミニウム材料を使用してちっ素雰囲気ろう付法（図10）または真空ろう付法（図11）でラジエータを作製し、その水側の腐食を材料ならびに腐食環境によって整理したものの一例である。図中の(1)および(11)は0.5 mm厚さの3003合金を水管に使用してASTM合成水を入れて静止させたものの値である。(2)および(12)はこれを1日8時間運転し、16時間休止させることを繰返したものである。(3)および(13)は同腐食液に10 ppmのCu⁺を添加して、同じく運転を繰返した場合である。水管に7072合金を10%クラッドした0.4 mm厚さの3003合金を使用した場合には、同じ環境で(4)～(6)、(14)～(16)のようにろう付中に7072合金中の亜鉛が拡散（ちっ素雰囲気ろう付法）または飛散（真空ろう付法）して腐食挙動が変化し、ちっ素雰囲気中でろう付したラジエータは洩れ事故発生率が小さいであろうことを示唆している。（腐食条件は(1)=(4)=(14)、(2)=(5)=(15)、(3)=(6)=(16)。真空ろう付法においては亜鉛が飛散するので、それに代って非飛散性の錫を微量添加して犠牲陽極材料を作り、これを10%クラッドした3003合金を水管に使用した場合には(7)～(9)および(17)～(19)のような挙動を示し、真空ろう付によるラジエータの信頼性が向上する。（腐食条件は(1)=(7)=(17)、(2)=(8)=(18)、(3)=(9)=(19)）。

このようなこともGumbelの最大値分布を使用した極値解析を使用することによって明確な判断を下すことができる。

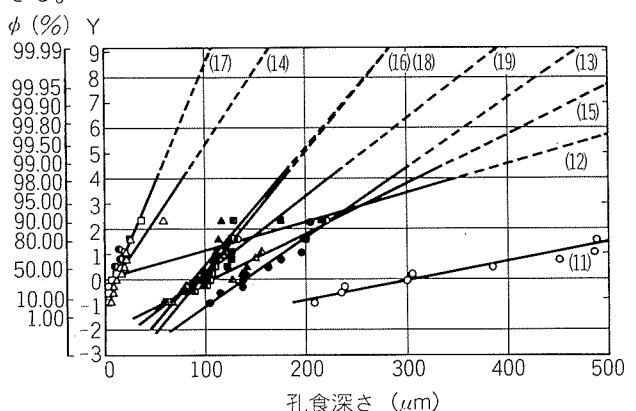


図11 ラジエータの水側の腐食における極値解析の一例
(真空ろう付法)

5. おわりに

以上限られたデータから腐食挙動を定量的に予測して、合金の肉厚や防食方法を決定する手段としての極値解析の有効性を概説した。

アルミニウム合金を使用する目的は、当初軽量化ということであったが、いまや特定の分野においては高信頼性化というように変化してきた。ここにいたるまでは、速度論的な防食技術の進歩もさることながら、確率論的な腐食寿命予測の方法がようやく信頼されてきたためでもあろう。今後積み上げられたデータを整理し、貴重な先達の技術をより有用なものにしなければならない。

本稿は東京大学生産技術研究所で行われた「極値統計による寿命予測」シンポジウムにおいて講演したもの一部をまとめたものであり、かかる機会を与えていただいた東京大学 増子 昇教授に謝意を表する。

文 献

- 1) 加瀬滋男 訳：標準化，**10** (1957), 213, 301, 375, 461, 536, 622, 704, 788, 867.
- 2) 増子 昇：防食技術，**21** (1972), 347.
- 3) 柴田俊夫：防食技術，**27** (1978), 23.
- 4) 石川雄一：防食技術，**38** (1979), 278.
- 5) R. B. Mears and R. H. Brown: Ind. Eng. Chem., **29** (1937), 1087.
- 6) P. M. Aziz: Corrosion, **12** (1956), 495t.
- 7) P. M. Aziz and H. P. Godard: Ind. Eng. Chem., **44** (1952), 1971.
- 8) 田部善一, 萩原理樹, 重永光治：防食技術，**23** (1974), 485.
- 9) 加瀬滋男：防食技術，**31** (1982), 481.

技術資料

アルミニウム及びアルミニウム合金溶湯の
水素含有量の測定について

今井正也* 加藤榮*
飯島泰正**

Determination of Hydrogen Concentration
in Aluminium and its Alloy Melts

by Masaya Imai, Sakae Kato and Yasumasa Iijima

アルミニウム及びアルミニウム合金溶湯の水素含有量の測定について

今井正也* 加藤榮*
飯島泰正**

Determination of Hydrogen Concentration in Aluminium and its Alloy Melts

by Masaya Imai, Sakae Kato and Yasumasa Iijima

1. はじめに

高品質の健全なアルミニウム及びアルミニウム合金鋳塊を製造するためには、それら溶湯中に溶解している水素を効率的に除去する工程が生産技術の重要な一環となっている。

これは、これら溶湯中水素含有量をあらかじめ許容できる濃度まで除去しないと、溶湯の凝固時に放出・生成される過飽和の水素が鋳塊中に強制固溶または気泡を生成したりして欠陥を生じることによる。さらに、不純物としてこの微量の水素は、それら鋳塊の圧延過程で板表面に“フクレ”欠陥を生じたりして、製品の品質を損う原因となる^{1,2)}。

このため、アルミニウム及びアルミニウム合金溶湯中水素量の絶対値を溶湯状態で短時間に精度よく測定できる方法が、溶湯品質を管理するために重要かつ必要となる。これは、Ransley らによる“Telegas”^{3,4)}を改良して開発された“アルミニウム合金溶湯中水素測定装置”⁵⁾によって容易に叶えられる。

本稿では、溶湯品質をよりよく管理するための基礎的検討として、この“アルミニウム及びアルミニウム合金溶湯中水素測定装置”を用いて行ったアルミニウム及びアルミニウム合金溶湯の水素含有量に及ぼす環境空気中水蒸気分圧の影響に関する一、二の実験結果を述べることにしたい。

2. 主な装置と実験方法

2.1 アルミニウム及びアルミニウム合金溶湯中水素測定装置

2.1.1 装置の技術及び機能的特徴

実験には弊社製（販売中）の装置を用い、その外観は図1に、そして、その主な機能は図2にブロック図で示したようである。この装置の技術的及び機能的特徴は次のようにある：

* 技術研究所

** 住軽アルミ铸造株式会社 製造課

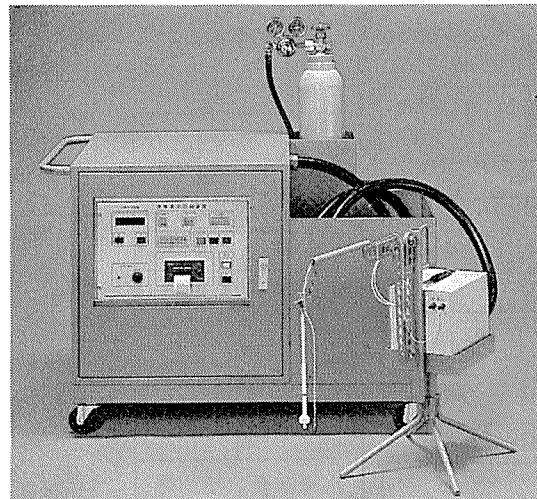


図1 アルミニウム及びアルミニウム合金溶湯中水素測定装置

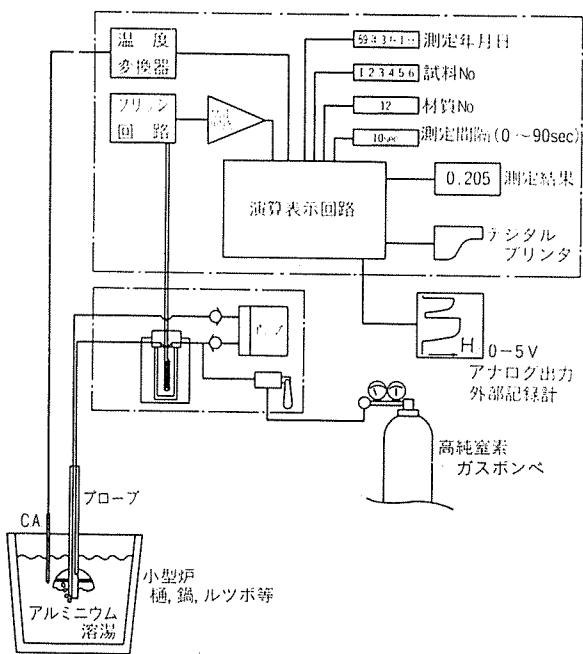


図2 溶湯中水素測定装置の機能ブロック図

- (1) 溶湯中水素濃度の絶対値が、いろいろな種類のアルミニウム合金溶湯について、オンラインの場で測定できる。
- (2) 新しく開発された特殊構造の検出器 (Katharometer)⁶⁾により、立ち上り性の速さに加えて長時間にわたり極めて安定な計測が可能となっている。
- (3) 装置の初期検量値は、その後も長期にわたって安定であるので、実用上の再校正は事実上不要となっている。もし確認が必要であれば、高純度水素ガスを用いて容易に行うことができる。
- (4) 測定操作は簡単であり、測定値は実時間でデジタル表示、プリントまたは記録計を接続してグラフ化できるので、記録管理が便利である。

図3は、測定操作をフロー図で示したものである。このように簡単な操作で、計測制御の立場から最も好ましい制御対象“溶湯中水素濃度の絶対値”を測定して、溶湯脱水素システムにフィードバックすることができる。

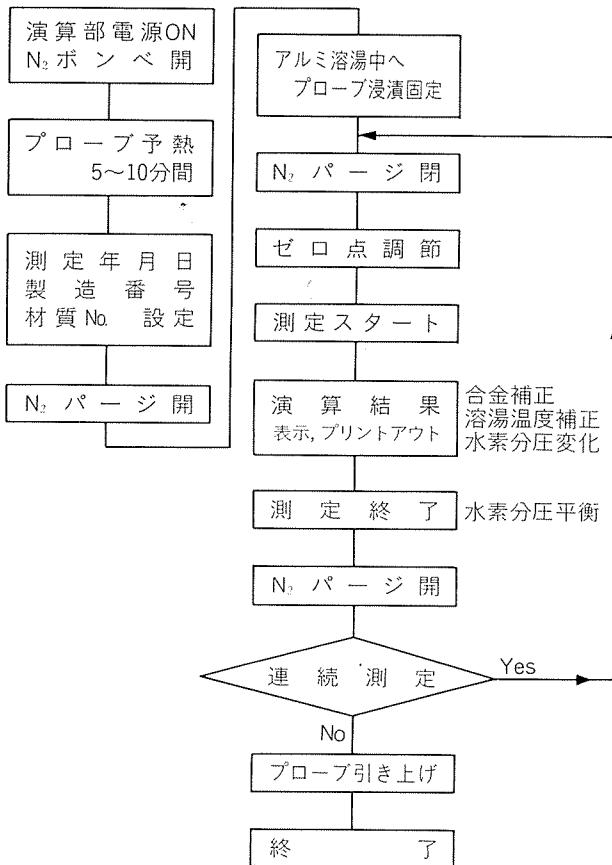


図3 測定操作のフロー図

2.1.2 測定原理

2原子分子ガス水素のアルミニウム等純金属への平衡溶解度を示す Sieverts 式⁶⁾は次のように表される。

$$S = K \cdot P_{H_2}^{1/2} \quad \dots \dots (1)$$

ここに、 S は水素の平衡溶解度、 $m\ell H_2 NTP/100g$ 金属、 K は金属の温度と性質によって定まる定数、及び P_{H_2} は金属と接した気相の平衡水素分圧、 $mmHg$ ($133.3P_a$) である。

一方、その平衡溶解度の温度依存性に関しては、Henry の法則式(2)が当て嵌まる。

$$S = C \exp[-\Delta H/(2RT)] \quad \dots \dots (2)$$

ここに、 C は定数、 ΔH は水素分子の水素原子への解離反応熱及び水素原子の金属への溶解反応熱を含めた水素のみかけ溶解熱、 R は気体定数、及び T は絶対温度である。

式(1)と(2)をまとめると式(3)が得られる。

$$\log S = -A/T + B + 1/2 \log P_{H_2} \quad \dots \dots (3)$$

固体及び液体アルミニウムへの水素の溶解熱を当て嵌めて、水素の 99.99% アルミニウム中平衡溶解度を表す式がそれぞれ次のように与えられている⁷⁾。

$$\log S = -0.652 - \left(\frac{2080}{T} \right) + \frac{1}{2} \log P_{H_2} \text{ (固相)} \dots \dots (4)$$

$$\log S = -1.356 - \left(\frac{2760}{T} \right) + \frac{1}{2} \log P_{H_2} \text{ (液相)} \dots \dots (5)$$

式(4)及び(5)から 99.99% アルミニウム中水素の平衡溶解量—温度関係線を求めたのが図4である。アルミニウム

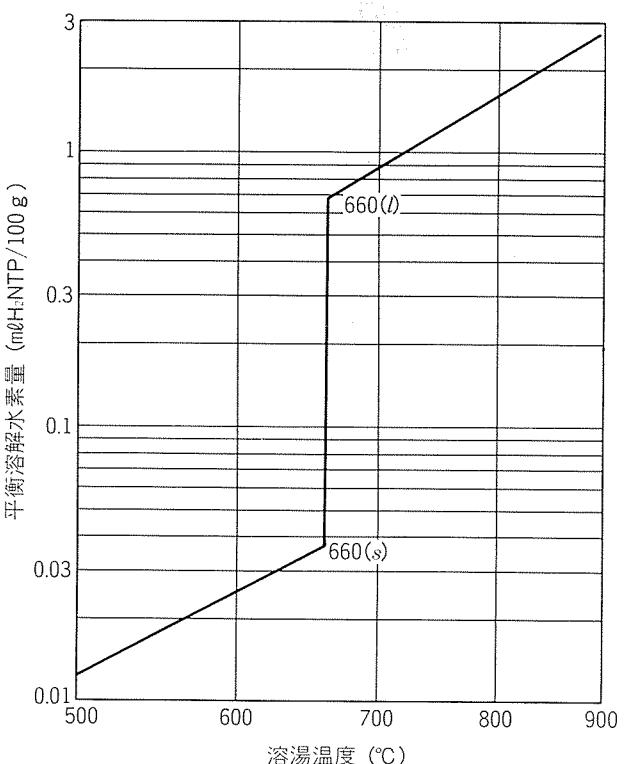


図4 一気圧の水素と平衡した 99.99% アルミニウム中水素の平衡溶解量

中への水素の溶解は吸熱溶解であり、それゆえ、その溶解度は温度が高いほど大きい。

いま、アルミニウム溶湯中にプローブを插入し(図2参照)、不活性ガスの循環回路をつくると、アルミニウム溶湯中水素は溶湯の自由表面と接した循環気相中に速やかに拡散して、遂にはこの2相間に Sieverts 式(1)に従った平衡濃度を与える。このとき、循環系において Katharo-

meter の非平衡出力を連続して取り出すことにより、その出力の最大値から平衡水素分圧の大きさが求まる。

そこで、1気圧の水素と接した99.99%アルミニウム溶湯中水素の平衡溶解度を S_0 とすると、式(1)は次のようになる。

$$S_0 = K(760)^{1/2}, \text{ mℓH}_2 \text{ NTP}/100\text{gAl} \quad \dots\dots (6)$$

任意の平衡水素分圧に対する平衡溶解度の関係は、式(1)と(6)から次のように求められる。

$$S = S_0(760)^{-1/2}(P_{\text{H}_2})^{1/2} \quad \dots\dots (7)$$

S_0 は式(5)から与えられるので、アルミニウム溶湯温度とその平衡水素分圧を測定すれば、アルミニウム溶湯中水素量の絶対値が測定できることになる。 S_0 の値は、温度のほかに合金の種類によって異なるので、合金の種類ごとにあらかじめ精密に測定して定められている。

2.2 実験方法

アルミニウム及びアルミニウム合金溶湯の水素含有量に及ぼす環境空気中水蒸気分圧の影響は、図5に示した実験炉を用いて行った。溶湯の水素量の変化は、アルミニウム及びアルミニウム合金溶湯中水素測定装置により溶湯中に挿入したプローブを介して連続測定して表示、そして記録させた。溶湯温度の測定・入力は熱電対によった。なお、溶湯表面の循環空気の水蒸気分圧の調整は、清浄空気をあらかじめ検討して定めた所定の温度に調節した水浴中に一定流量で通して行った。

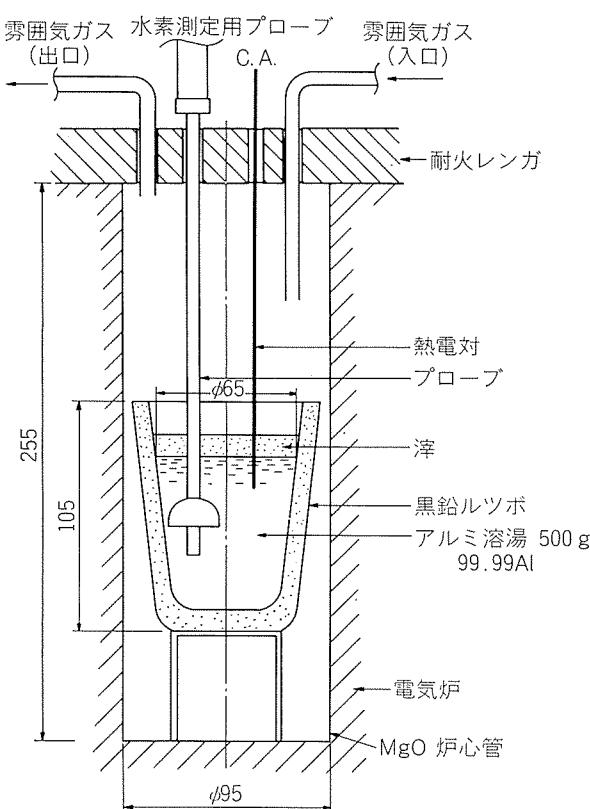


図5 実験用電気炉

3. 実験結果 及び 考察

3.1 アルミニウム溶湯の水素吸収

アルミニウム溶湯温度が720及び830°Cの条件で、その溶湯表面に4, 18及び24vol%の水蒸気を含有する空気をそれぞれ流して、アルミニウム溶湯の水素量の変化を測定した結果を図6に示した。なお、図6にはAl-Mg系合金について検討した結果の一例も併せて示した。

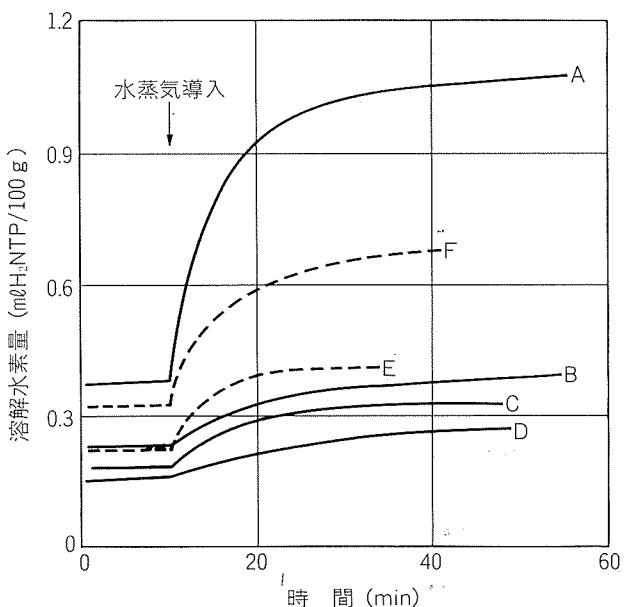


図6 アルミニウム及びアルミニウム合金溶湯中水素量における空気中水蒸気濃度の影響

記号	合 金	溶湯温度 (°C)	導入空気の水蒸気濃度 (vol %)
A	99.99 Al	830	24
B	"	720	24
C	"	720	18
D	"	720	4
E	Al-4%Mg	720	18
F	Al-1%Mg	790	22

アルミニウム溶湯の水素吸収は、放物線的経過であり溶湯温度が高いほど空気中水蒸気濃度の影響を大きく受け、溶湯温度830°C付近では24vol%水蒸気含有空気を循環して約10min経過時点で0.4mℓH₂NTP/100gAlの初期値から~1mℓH₂NTP/100gAlに増加した。

なお、合金元素マグネシウムの共存による影響の評価は、さらに実験数を加えて検討し確認したうえで行うのが適切かと考えられた。

3.2 アルミニウム溶湯からの水素放出

アルミニウム溶湯温度830°Cで、24vol%の水蒸気を含有する空気を溶湯表面を通して循環させて、アルミニウム溶湯の水素吸収を連続測定し、その吸収がみかけ平衡状態に達した時点で乾燥空気の流通に切り替えて、アルミニウム溶湯からの水素放出を引き続き測定した。図7は、アル

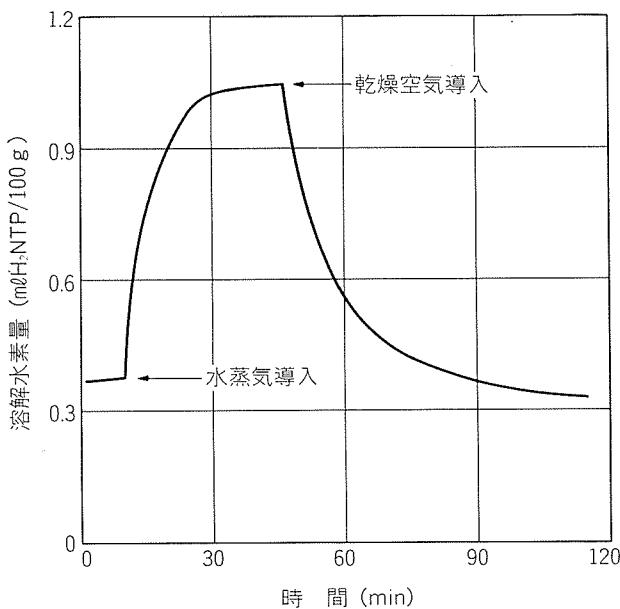


図7 アルミニウム溶湯の水素吸収と水素放出の例
溶湯温度: 830°C, 水蒸気濃度: 24 (vol%)

ミニウム溶湯の水素吸収と放出についての実験結果の一例を示したものである。ちなみに、乾燥空気は循環空気の水蒸気分圧調整系を固体二酸化炭素トラップとモレキュラーシーブ5A充填管よりなる乾燥系に切り替えて製した。

アルミニウム溶湯への水素吸収及びアルミニウム溶湯から乾燥空気中の水素放出は、ともに放物線的経過を与えた。それゆえ、この水素吸収は溶湯表面に生成している酸化アルミニウムを主成分とした津物質層中の水蒸気拡散により、また放出は溶湯から拡散した水素の津物質層中移動によって律速されることを意味しているものと考えられた。

3.3 考察

大気中における一般的実験や実操業の場において、アルミニウム及びアルミニウム合金の溶解・鋳造過程でそれら溶湯中に溶解する水素は、大気中水蒸気及び石油燃料の燃焼によって生ずる燃焼ガス霧囲気中水蒸気を水素源として、図8に示した反応場において生じたものと考えることができる。

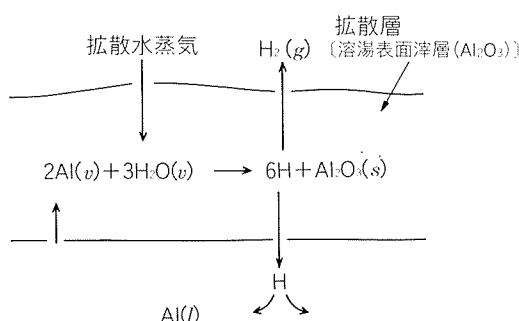
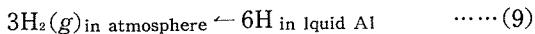
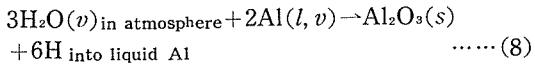


図8 溶湯アルミニウム中の水素溶解の模型化

それゆえ、アルミニウム溶湯の水素吸収と溶湯からの水素放出についての反応は、実験結果からも考察されるよう、それぞれ非可逆的な反応系の複合系として考えることができよう。すなわち⁸⁾,



この複合系について、それぞれの反応速度を v_n 、そしてその速度定数を k_n として、

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1 [\text{H}_2\text{O}]^3 [\text{Al}]^2 \\ v_2 &= k_2 [\text{Al}_2\text{O}_3] [\text{H}]^6 \end{aligned} \quad \left. \right\} \dots\dots (8')$$

$$\begin{aligned} v_3 &= k_3 [\text{H}_2]^3 \\ v_4 &= k_4 [\text{H}]^6 \end{aligned} \quad \left. \right\} \dots\dots (9')$$

であるから、式(8)及び(9)の複合系反応の平衡を仮定すると、その平衡定数とアルミニウム溶湯中水素の活量が次のように求まる。

$$\begin{aligned} k_{2,1} \cdot k_{4,3} &= \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{k_4}{k_3} = \frac{a_{\text{H}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/4} \cdot P_{\text{H}_2}^{1/4}} \\ a_{\text{H}} &= k_{2,1} \cdot k_{4,3} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/4} \cdot P_{\text{H}_2}^{1/4} \end{aligned} \quad \dots\dots (10)$$

ここに、 a_{H} はアルミニウム溶湯中水素の活量である。

式(10)は、環境空気又は霧囲気中水蒸気と水素の分圧の大きさが $P_{\text{H}_2\text{O}} \gg P_{\text{H}_2}$ であり、かつ $P_{\text{H}_2} \rightarrow 0$ であることを考慮して、アルミニウム溶湯の水素吸収は

$$a_{\text{H}} = k_{2,1} P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} \quad \dots\dots (10a)$$

また、アルミニウム溶湯から環境霧囲気への水素放出は

$$a_{\text{H}} = k_{4,3} P_{\text{H}_2}^{1/2} \quad \dots\dots (10b)$$

で示されることを意味する。

式(10a)は、アルミニウム及びアルミニウム合金中に溶解する水素量について Ransley ら⁹⁾により導かれた次式(11)と同意のものとなる。

$$[\text{H}] = k \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} \quad \dots\dots (11)$$

ここに、 $[\text{H}]$ はアルミニウムの水素吸収量、 k はアルミニウムの温度と性状、表面酸化皮膜の状態によって決まる定数、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ は霧囲気の水蒸気分圧である。

3.1及び3.2節で述べたアルミニウム溶湯の水素吸収実験結果、すなわち、アルミニウム溶湯中水素量の実測値は、各々に対応した循環空気の水蒸気分圧（又は、水蒸気分圧からの水素吸収量概算値）と相関させると図9に示したようになる。

図9において、理想相関曲線からの偏倚は、多分にアルミニウム溶湯表面に生成する酸化アルミニウムを主成分とした津物質の物性、密度、層の厚さに基づいて、この津層中反応場と物質の拡散・移動が律速されることに原因して生じた結果によるものと考えられる。このような諸因子の解明に加え、液体アルミニウム中水素の拡散係数など参照できる数値が、測定の困難さのために殆ど見当らないので定量的な考察は今のところできない。

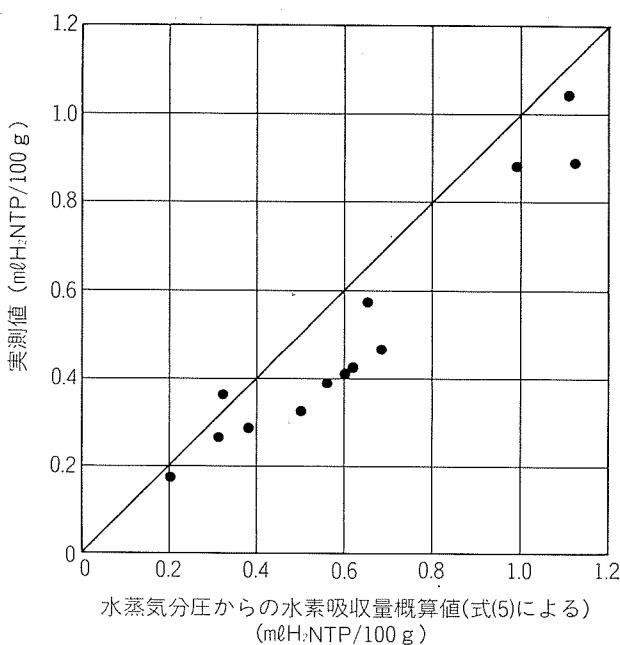


図9 水蒸気分圧とみかけ平衡溶解水素量実測値の関係

図10は、アルミニウム溶湯の水素吸収量におけるアルミニウム溶湯温度とその環境空気中水蒸気濃度の影響を相関的に示したものである。アルミニウムの溶解作業において、アルミニウム溶湯温度とその環境空気中水蒸気濃度から、アルミニウム溶湯中にみかけ平衡溶解する水素濃度の目安値を知ることができる。例えば、図10において、気温が30°Cであるとするとその飽和水蒸気濃度は4.2%が求まる。実測から相対湿度が70%であれば水蒸気濃度は2.9%となるので、この水蒸気濃度と平衡したアルミニウム溶湯中水素濃度は、溶湯温度が700°Cのときおよそ0.17 mℓH₂ NTP/100g Al, 750°Cのときおよそ0.25 mℓH₂ NTP/100g

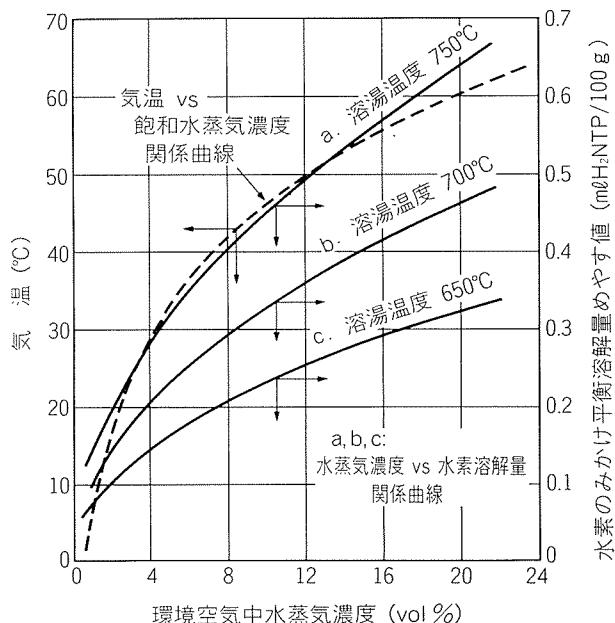


図10 アルミニウム溶湯中水素のみかけ平衡溶解量目安値

Alと見積もられる。ただし、図10は他のアルミニウム溶解条件にこのまま適用できない。このような相関図は、それぞれのアルミニウム及びアルミニウム合金溶解作業条件において、その条件そして合金の種類ごとに測定して作らなければならない。

他方、アルミニウム溶湯からその雰囲気中への水素の放出は、さきに図7に示して考察したようである。この場合、水素の放出は式(10b)、すなわち、式(1)に基づいた平衡水素濃度の変化として説明できよう。

図11は、アルミニウム及びアルミニウム合金溶湯中水素測定装置により、鋳造過程におけるそれら溶湯中水素量の絶対値を測定したものである¹⁰⁾。必要な溶湯処理が行われて鋳込中溶湯の水素量の絶対値は、0.15 mℓH₂ NTP/100g Al以下に制御されている。図11に示した測定経過は、さきに述べたアルミニウム溶湯の水素吸収とその溶湯からの水素放出についての実験結果及び考察に基づいてみると、アルミニウム及びアルミニウム合金溶湯中水素量の制御技術に関する示唆を与えよう。

4. む す び

アルミニウム及びアルミニウム合金溶湯品質をよりよく管理するための基礎的検討の一環として、それら溶湯の水素含有量に及ぼす雰囲気中水蒸気分圧の影響について検討し考察した。

(1) 実験に用いた弊社製アルミニウム及びアルミニウム合金溶湯中水素測定装置の主な機能と溶湯中水素量の絶対値測定原理を取りまとめた。

(2) アルミニウム溶湯の水素吸収は、溶湯温度が高いほど水蒸気濃度の影響を大きく受け著しく増大した。また、溶湯からの水素放出は、温度が高いほど速やかなものと考察された。この水素及び放出はともに放物線的経過を与えた。それゆえ、この二つの反応の律速段階は、溶湯表面に生成する津層中反応及び生成物質の拡散・移動にあるもの

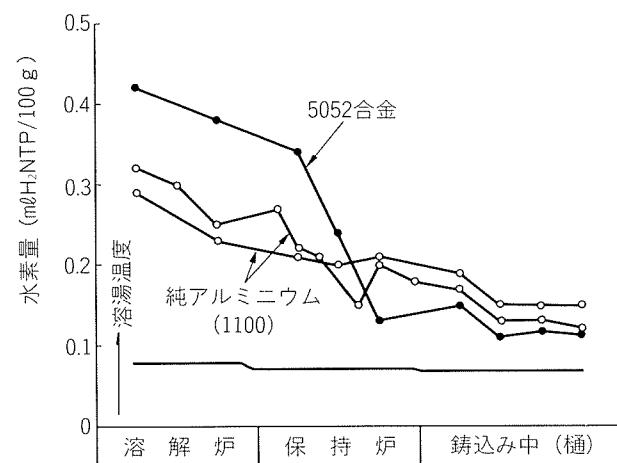


図11 アルミニウム、アルミニウム合金の溶解鋳造における溶湯中水素量の絶対値の測定経過

と考察した。

(3) アルミニウム溶湯の水素吸収とその溶湯からの水素放出に関し、それぞれが非可逆的な反応系よりなる複合系として考察を行い、大気雰囲気中アルミニウム溶湯の水素吸収と溶湯からの水素放出について理論平衡式を導いた。

(4) アルミニウム及びアルミニウム合金溶湯中水素量の制御に関する技術的示唆が得られた。

文 献

- 1) H. Kostron : Z. Metallkde., 43 (1952), 269, 373.
- 2) L. I. Sokol'skaya : *Gases in Light Metals*, Pergamon Press, (1961).
- 3) C. E. Ransley, D. E. J. Talbot und H. C. Barlow : Aluminum, 34 (1958), 643.
- 4) ALCOA : *Telegas Hydrogen Determination Instrument, Instruction Manual*, (1976).
- 5) 当社：特許出願中。
- 6) A. Sieverts : Z. Metallkde., 21 (1929), 37.
- 7) C. E. Ransley, H. Neufeld : J. Inst. Metals, 74 (1948), 599.
- 8) 加藤 栄, 今井正也 : 未公表.
- 9) C. E. Ransley, D. E. J. Talbot : Z. Metallkde., 46 (1955), 328.
- 10) 加藤 栄, 今井正也 : 計装, 1 (1984), 22.