

論文

過共晶Al-Si合金連続 casting における初晶Siの微細化*

岡 一 嘉** 吉 田 政 博**

Refinement of Primary Silicon of Hyper-Eutectic
Al-Si Alloy in DC Continuous Casting

Kazuyoshi Oka and Masahiro Yoshida

住友軽金属工業株式会社技術研究所

過共晶Al-Si合金連続 casting における初晶Siの微細化*

岡 一 嘉** 吉 田 政 博**

Refinement of Primary Silicon of Hyper-Eutectic Al-Si Alloy in DC Continuous Casting

Kazuyoshi Oka and Masahiro Yoshida

In recent years, there has been increasing utilization of extruded hyper-eutectic Al-Si alloy, and there existed some technical problems in the direct addition of phosphorus at furnace for refining the primary silicon. In this work, the effect of two addition methods of phosphorus on refining the primary silicon has been investigated in semi-continuous direct-chill casting of A390 alloy. The first addition method of phosphorus was the continuous in-line addition of extruded P/M Al-Cu-P alloy rod and Cu-P brazing filler metal (AWS BCuP-2) rod at launder. The second was the conventional direct addition of Cu-P alloy at furnace.

Results obtained were as follows,

- (1) The continuous in-line addition at launder was effective to employ P/M Al-Cu-P alloy rod which had finely dispersed atomized Cu-P alloy powder in aluminium matrix, and the yield rate of phosphorus was much superior to that of the direct addition Cu-P alloy at furnace.
- (2) It was possible to refine the primary silicon of A390 alloy by the use of extruded P/M Al-Cu-P alloy rod and the rising casting temperature was more effective.

In the case of Cu-P brazing filler metal rod, however, the refining effect could not be obtained in this study.

1. 緒 言

過共晶Al-Si合金は、低熱膨張係数、高耐摩耗性及び良好な高温強度を有することから、鋳物のみならず、展伸材も耐熱・耐摩耗部材として使用されるようになってきた。しかし、この合金系では、凝固時に初晶Siが粗大に晶出し、機械的性質、切削性あるいは耐摩耗性の低下等をもたらしている。このため、Pの添加によって初晶Siを微細化することが従来から行われ、それに関する数多くの研究¹⁻⁶⁾が発表されている。しかし、Pの合金溶湯への添加は、溶解・保持炉内に直接Cu-P合金等を投入するので、Pの均一添加、添加歩留り、あるいは炉内汚染、さらには、初晶Si微細化効果の持続性⁷⁻⁹⁾等、種々の問題がある。

そこで、本報では、過共晶Al-Si合金連続 casting 時の鋳込樋を流れる溶湯中へPの連続添加を行い、初晶Siの微

細化が可能であるかどうかを検討した。すなわち、Pの連続添加には、現在注目されている粉末合金押出技術によるAl-Cu-P粉末合金押出棒と、市販のCu-P合金棒を用いた。さらに、従来方式のCu-P中間合金による炉内添加も行って、上述の鋳込樋中への連続添加の場合と比較した。

2. 実 験 方 法

2.1 P 添加材

粉末合金製押出棒の製造工程は次のようである。すなわち、純アルミニウム粉末（粒径：297 μ m以下）及びCu-7.8%P合金粉末（粒径：149 μ m以下）を1：1の配合で混合し、それを1軸圧縮により外径63.5mm×高さ95mmの圧縮体（圧縮密度：80%）とした。これを肉厚2mmのアルミニウム合金6063製の円筒容器に封入し、真空脱気した。脱気は昇温とともに開始し、400℃に到達後1hr（真空度：1 $\times 10^{-5}$ mmHg以上）行った。これを400℃で直径13mm及び8mmの棒に熱間押出を行い、ロッ

* 軽金属学会第69回秋期大会（昭和60年11月13日、於・東京都）で一部発表

** 技術研究所プロセス研究部

ドAとして実験に供した。

比較に用いた市販のCu-P合金棒 (JIS Z 3264, りん銅ろうBCuP-2, 線径6 mm) は, ロッドBとして実験に供した。また, 炉内添加に用いたCu-P中間合金 (JIS H 2501, りん銅地金8PCu) は粒状 (粒径2~3 mm) のものである。

Table 1 にロッドA, B並びにCu-P中間合金の化学成分を示す。

2.2 実験方法

初晶Si微細化の検討に供した過共晶Al-Si合金はA390合金であり, **Table 2** に化学成分を示す。

供試合金は, 99.9%アルミニウム地金, Al-20%Si中間合金, Al-40%Cu中間合金, 99.9%マグネシウム地金及び結晶粒微細化剤 (Al-5%Ti-1%B) を所定量配合後, 150 kg ガス炉にて溶解した。溶湯は塩素により脱ガス処理し, グラスクロスフィルターで濾過し, 連続鑄造で外径150mm×長さ900mmに造塊した。鑄造速度及び冷却水量は, それぞれ150mm/min, 90 l/minとした。Pの鑄込樋内への連続添加 (以下, 連続添加と称する) は, 2.1項で述べたロッドA及びBを添加速度200mm/minで所定量添加した。一方, Pの炉内添加は, 脱ガス処理後行った。**Table 3** に実験条件を示す。

実験No. 0は, P添加を行わない無処理の場合である。実験No.1~4は, **Fig. 1** に示すように, ロッドA及びBを鑄込樋内の合金溶湯に連続添加した。なお, 実験No. 1~4におけるP添加から鑄造までの所要時間は約1 minであった。また, 実験No.5~8は, Cu-P中間合金を炉内添加・攪拌したもので, P添加後, 溶湯を約10min間放置後, 鑄造した。

また, 代表例として実験No.5では, 鑄塊凝固時の温度を直径0.32mmのK型熱電対を用いて鑄塊表面から中心方向へ6点, 鑄塊定常部中に挿入して測定した。実際の測定位置は, 鑄造後鑄塊を切断して実測した。測定温度の記録はマルチチャンネルデータロガーにより高速ロギングし, このデータから冷却曲線を求めた。

Table 1 Chemical compositions of P addition agents.

P addition agents	Chemical Composition (wt.%)		
	Cu	P	Al
Rod A	46.1	3.9	Bal.
Rod B	Bal.	7.4	—
Cu-P Alloy	Bal.	8.2	—

Table 2 Chemical composition of the material.

Material	Chemical composition (wt.%)								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
A390	17.0	0.15	4.5	0.01	0.55	0.00	0.02	0.02	Bal.

Table 3 Casting and P added conditions.

Run No.	P added method ⁽¹⁾	Casting Temp. (°C)	Temp. of P addition (°C)	Amount of P addition (ppm)
0	—	740	—	—
1	A	750	750	490
2	A	730	730	490
3	A	750	750	180
4	B	730	730	500
5 ⁽²⁾	C	755	790	500
6	C	685	785	500
7	C	745	785	1000
8	C	690	790	1000

(1)A: continuous in-line addition of Rod A at launder.

B: continuous in-line addition of Rod B at launder.

C: Cu-P alloy addition at furnace.

(2) Measured the cooling rate by inserted thermo-couple method.

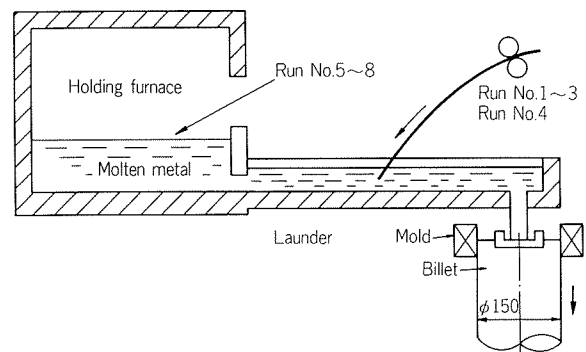


Fig. 1 Schematic diagram of experimental procedure.

得られた鑄塊の頭部及び底部を除き, 定常部から, 長手方向直角断面スライスを採取し, 鑄塊表面から中心部にわたって顕微鏡組織観察を行った。初晶Si粒径は, 画像解析装置を用いて, その最大長を測定した。Pの分析は, 鑄塊中央部から採取した試料について行い, 抽出吸光度法で求めた。

3. 実験結果及び考察

3.1 P添加材の顕微鏡組織

実験に供したロッドA及びBの長手方向直角断面の顕微鏡組織を**Fig. 2**に示す。

ロッドAでは, マトリックス中にCu-P合金粉末粒子が均一に分散し, その界面には約3 μm程度の薄い層が形成されていた。一方, ロッドBでは, Cu-Cu₃Pの共晶組織が観察された。

Fig. 3は, 走査電顕によるロッドAのCu-P合金粉末粒子とマトリックス界面の2次電子像及びEDX分析結果を示す。前述の界面 (**Fig. 3 b**)には, Cu及びAlのピー

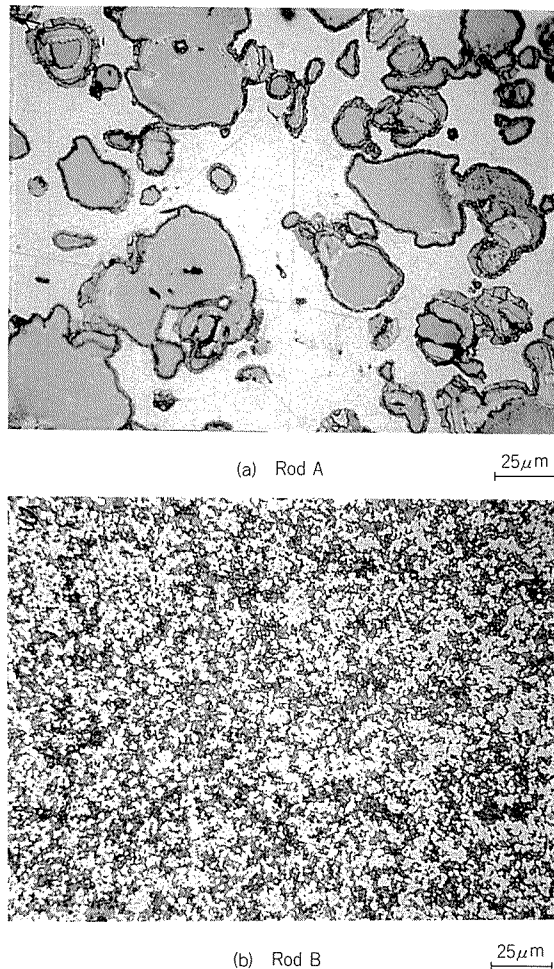


Fig. 2 Microstructures of cross section, Rod A and B.

クが観察され、Pのピークはなかった。さらに、EDX分析によれば、PとAlのピークが同時に観察される箇所が認められなかった。AlはCu-P合金粉末粒子中へ拡散せず、Cu-P合金粉末粒子中のCuのみがマトリックス中へ拡散している。このため、2次電子像にも認められたように、Cu-P合金粉末粒子とマトリックス界面にカーケンドール空孔が生じたものと考えられる。Cuの拡散がさらに進行した場合、合金化につれてカーケンドール空孔が多数発生し、脆くなる可能性がある。このため、真空脱気、押出等の昇温条件はさらに検討する必要がある。

3.2 P添加歩留

各実験におけるP添加量とその分析値をTable 4に、また、P添加方法によるその歩留りとの関係をFig. 4にそれぞれ示す。

ロッドAの連続添加によるP添加歩留りは、添加温度730℃～750℃において約19～22%であった。また、ロッドBの場合には約1%であった。これは、ロッドBの溶解が添加速度と比較して遅かったためであり、铸造終了後、鑄込樋内を調べると未溶解残渣が認められた。一方、炉内添加した場合のP添加歩留りは、添加温度が780℃

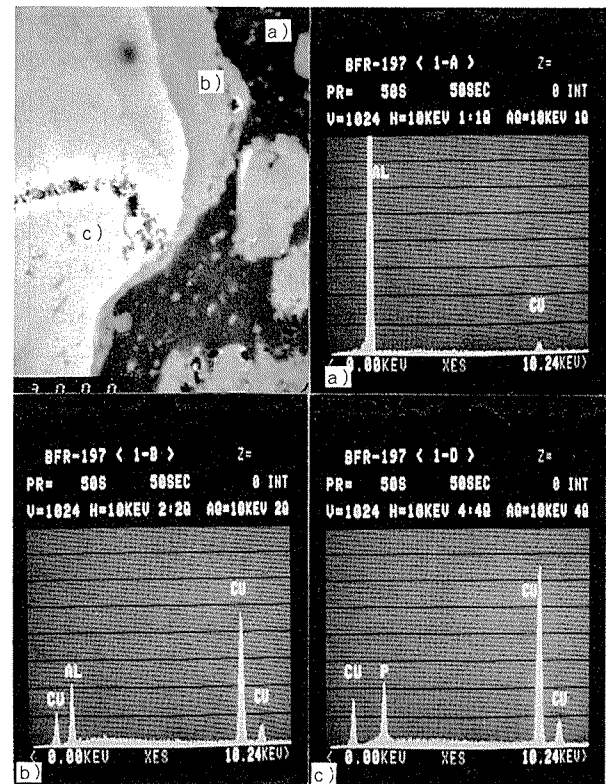


Fig. 3 S.C. image and EDX analysis of cross section of Rod A.

Table 4 The yield rate of P additions.

Run No.	Amount of P addition (ppm)	Content of P (ppm)	Yield rate of P addition (%)
1	490	110	22.4
2	490	94	19.2
3	180	36	20.0
4	500	5	1.0
5	500	31	6.2
6	500	21	4.2
7	1000	25	2.5
8	1000	27	2.7

～790℃と比較的高温であったにもかかわらず、約3～6%に止まった。

このように、ロッドAの連続添加によるP添加歩留りは極めて優れた結果を得た。これは以下の理由によるものと推定される。すなわち、Cu-P合金粉末粒子は、マトリックスに包まれているために、添加時に酸化等の損失がなく溶湯中に入り、続いて、マトリックスの溶解により素早く分散するものと考えられる。さらに、溶湯中に分散したCu-P合金粉末粒子は微細であるため、ロッドBと比較して、単位重量あたりの溶解反応界面は大きく、短時間で溶解が完了するものと考えられる。

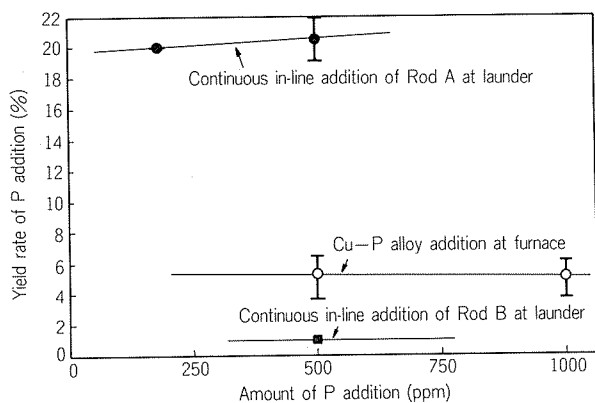


Fig. 4 Relation between the amount and the yield rate of P addition in Rod A, Rod B and Cu-P Alloy.

3.3 鋳塊の顕微鏡組織及び初晶 Si 粒径分布

Fig. 5 に初晶 Si 粒径分布測定結果の一例を、また、Fig. 6 には鋳塊中心部の顕微鏡組織の一例をそれぞれ示す。

ロッド A を連続添加した場合の初晶 Si 粒径は、P 無処理のものに比べて著しく微細化され、Fig. 6(a), (b) に示すように、その初晶 Si は粒状化し、均一に分散していた。一方、ロッド B を連続添加した実験 No. 4 の初晶 Si 粒径は Fig. 6(c) に示すように粗大で、かつ、不規則な形状となり、その分散も不均一である。これは、初晶 Si 粒径が P 無処理のものよりも小さいが、3.2 項でも述べたように、

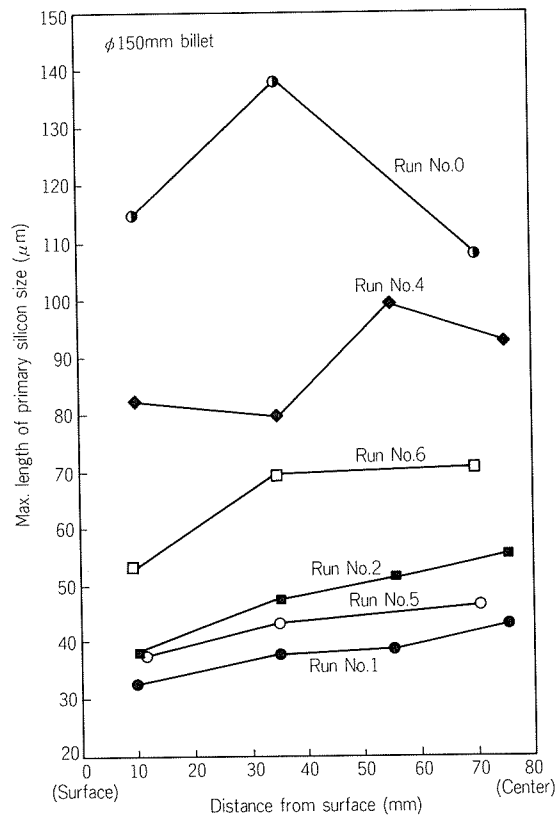


Fig. 5 Distribution of size of primary silicon.

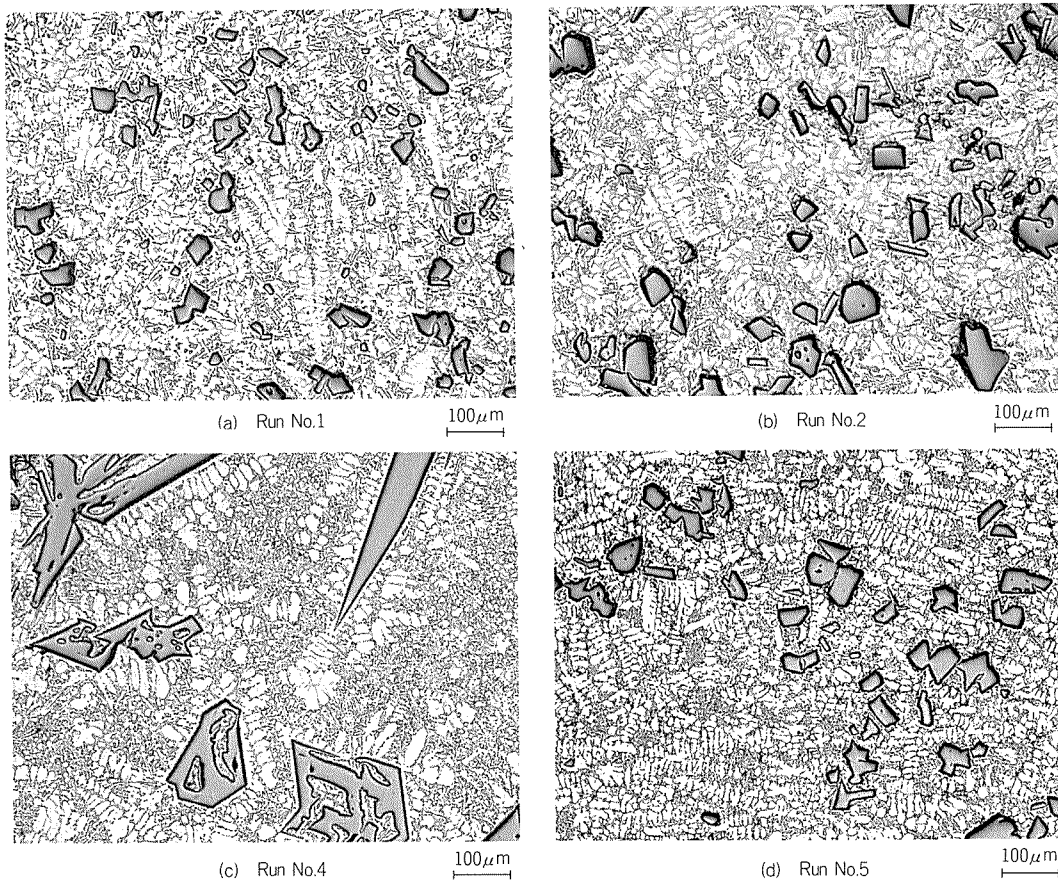


Fig. 6 Microstructures at 70~75mm distance (near the center) from surface.

Pが十分に添加されなかったためであると考えられる。

次に、Pを炉内添加した場合の初晶Si粒径は、ロッドAを連続添加したものと同様に微細化され、Fig. 6(d)に示すように粒状化して均一に分散している。

3.4 冷却速度が初晶Si微細化に及ぼす影響

実験No.5における鋳塊の冷却曲線をFig. 7に示す。

凝固時の鋳塊各位置の温度は、液相線に達すると徐々に低下し始め、時間の経過につれて進行し、固相線に達すると急激に低下する。冷却曲線から得られた液相線温度及び固相線温度はそれぞれ約655℃、555℃であり、文献¹⁰⁾とほぼ一致する。冷却速度は、凝固温度範囲（液相線温度と固相線温度の差）を凝固時間で除した値とし、冷却曲線から鋳塊内冷却速度を求め、Fig. 8に示す。

Fig. 9は、本実験で得られた初晶Si粒径と冷却速度の関係を示す。ロッドAの連続添加及びPの炉内添加の場合、両者の初晶Siは、冷却速度及び鋳造温度の上昇に伴い微細化している。この結果は過去の研究^{1,5,6)}と一致した。また、両者の初晶Si微細化程度は、鋳造温度が等しい場合には、ほぼ同様であった。しかしながら、本実験におけるP炉内添加の場合、用いた炉は小型炉であり、溶湯の攪拌が比較的容易で、かつ、Pの全溶湯に対する均一添加が可能であった。また、P処理後、鋳造終了までの溶湯保持時間は約10～20minと比較的短い。

大型溶解炉あるいは保持炉におけるP炉内添加の場合には、溶湯の十分な攪拌が困難であり、また、Pの添加形態により添加物の沈降・浮上が考えられる。このため、本実験の炉内添加の場合と比較して、Pの全溶湯に対する均一添加は困難であり、添加歩留りはさらに低下するものと考えられる。また、P処理後、全溶湯の鋳造終了までの溶湯保持時間が数時間に及ぶ場合がある。溶湯保持時間と初晶Si粒径との関係については、P処理後の時間経過に伴って初晶Siが粗大化する⁷⁻⁹⁾。このため、安定した鋳塊品質を得ることは困難であると考えられている。一方、ロッドAの連続添加の場合、全溶湯に対して高歩

留りでPの均一添加が可能であり、P添加から鋳造までの時間は常に一定である。しかも、Pの炉内汚染はない。なお、ロッドBの連続添加の場合、本実験においてはPが十分に添加されなかったために、P無処理のものと同様、粗大であった。

以上のように、Pの連続添加に本実験で製作したロッドA、すなわち、Al-Cu-P粉末合金押出棒を用いた場合、鋳造条件（冷却速度、鋳造温度等）を適切に選択することにより、初晶Siを微細化することが可能である。

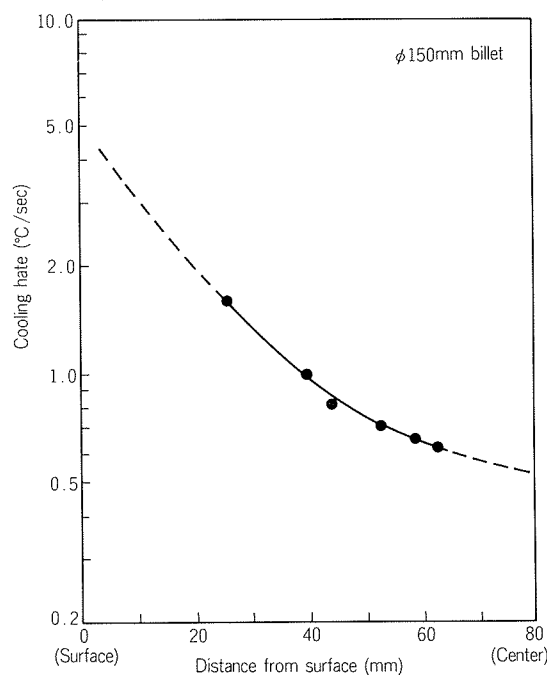


Fig. 8 Distribution of cooling rate in Run No. 5.

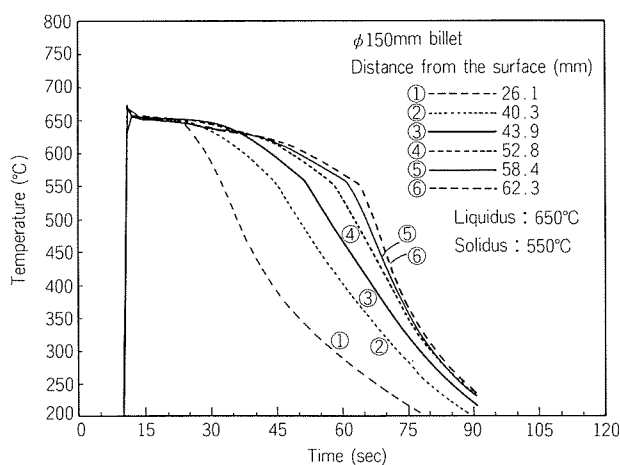


Fig. 7 Cooling curves at various points in Run No.5.

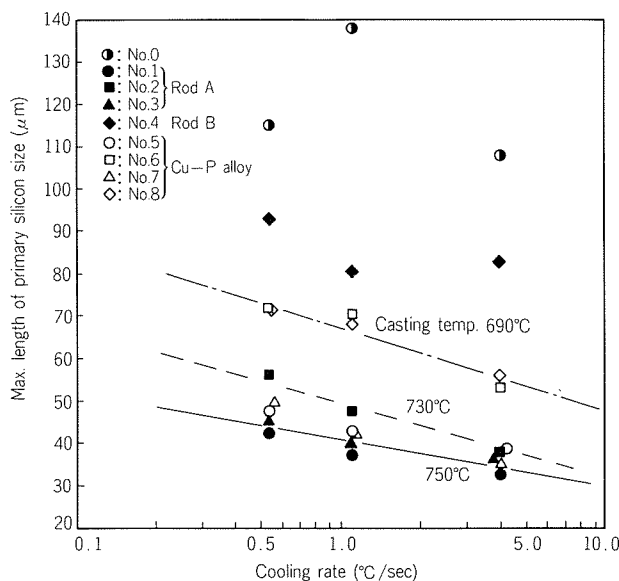


Fig. 9 Effect of cooling rate on the primary silicon.

4. 結 言

過共晶 Al-Si 合金 A390 の連続鋳造において、鋳込樋を流れる合金溶湯へ Al-Cu-P 粉末合金押出棒を用いて P の連続添加を行い、初晶 Si 微細化を検討し、次の結果を得た。

(1) P の溶湯への連続添加材として、Cu-P 合金粉末をアルミニウム中に均一分散せしめた Al-Cu-P 粉末合金押出棒を用いるのがよい。

(2) Al-Cu-P 粉末合金押出棒を用いて鋳込樋中で添加したときの P の歩留りは、炉内添加の場合よりも極めて優れている。

(3) Al-Cu-P 粉末合金押出棒の連続添加により、過共晶 Al-Si 合金の初晶 Si を微細化し、かつ、鋳造温度が高い方が効果的である。なお、市販のりん銅ろう棒によ

る P の連続添加は、本実験では効果がそれほど認められなかった。

文 献

- 1) 田上道弘, 芹田陽: 軽金属, **26** (1976), 273.
- 2) 大日方一司, 小松登, 小林研一: 日本金属学会誌, **22** (1958), 621.
- 3) 寺井士郎: 住友金属, **10** (1958), 174.
- 4) 宮手敏男: 軽金属, **22** (1972), 695.
- 5) 久恒中陽, 西田司: 軽金属, **15** (1965), 161.
- 6) 鈴木寿, 川勝一郎, 佐藤純一: 軽金属, **16** (1966), 219.
- 7) 安達充: 軽金属, **34** (1984), 429.
- 8) S.J. Ashton et al.: Metal Ind., **87** (1961), 123.
- 9) 稲垣伍三郎, 山田泰生: 日立評論, 別冊 No.42 (1961), 88.
- 10) ASM 編: *Metals Handbook, 9th Edition* (1979), Vol. 2. 171.

論 文

交流エッチング後の静電容量に及ぼす高純度
アルミニウム箔中の微量添加元素の影響

福 岡 潔* 倉 橋 正 晴*

Effect of Added Elements on the Capacitance
of A.C. Etched High Purity Aluminium Foil

Kiyoshi Fukuoka and Masaharu Kurahashi

住友軽金属工業株式会社技術研究所

交流エッチング後の静電容量に及ぼす高純度アルミニウム箔中の微量添加元素の影響

福岡 潔* 倉橋 正晴*

Effect of Added Elements on the Capacitance of A.C. Etched High Purity Aluminium Foil

Kiyoshi Fukuoka and Masaharu Kurahashi

Effects of added trace elements in high purity aluminium foil have been investigated on the capacitance and weight loss in A.C. etching process, and also on weight reduction after immersion to 20% hydrochloric acid.

- (1) Addition of <117ppm Si, <32ppm Zn, <36ppm Fe, or <60ppm Cu to high purity aluminium were not affectable on the degree of chemical weight reduction. But in the case of $350^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ intermediate annealed foil containing 50~101ppm Fe, the chemical weight reduction was 25% higher value compared with non-intermediate annealed one, in order to precipitate Al-Fe intermetallic compounds.
- (2) The capacitances of foils added <117ppm Si, <101ppm Fe, or <32 ppm Zn were obtained 3~6.5% higher values, and for foil added 60ppm Cu, the capacitance was 12.5% higher and the A.C. weight loss was 2.2% lower than that of high purity aluminium foil.

The weight loss of foil added Cu in A.C. etching process could not be explained by the degree of Cu precipitation and chemical reaction in this study and authors consider that the phenomenon depend on mechanical separation of sponge structure from the core during the process.

1. 緒 言

アルミニウム電解コンデンサは、小型で容量が大きく、しかも、安価に製造できることから、電子回路に広く使用されている。電気機器の生産量の増加に伴い、昭和61年の年間生産量は400億個、また、電極用のアルミニウム箔の使用量は、陽極と陰極を合せて15,000 tonに達する見込みである。

電極のアルミニウム箔は表面積の拡大を目的として、塩化物水溶液中で直流、交流、または両者を組合せた条件で、電気化学的にエッチングされる。この内、比較的低い化成電圧の、いわゆる、低圧電解コンデンサの陽極のアルミニウム箔には、 $0.5\mu\text{m}$ 前後の均一で微細なエッチピットが形成され、エッチング後にも強度の低下が少ない交流エッチング法が適用されている。

アルミニウム箔の交流エッチングについては、その方

法^{1~3)}、エッチピットの発生と生長^{3~8)}、および前処理に関する研究⁹⁾ などがある。また、交流エッチングの挙動に及ぼすアルミニウム箔の化学成分の影響については次の二、三の報告がある。

井上ら¹⁰⁾は、放射性同位元素⁵⁵Feを用い、純度99.93%のアルミニウム箔に含まれている0.04%Feの挙動を電解液との関係において検討している。それによれば、アルミニウム箔表面に露出している鉄化合物が選択的に溶解するか、あるいは、その化合物の周囲から溶解するかして孔食が形成され、孔食内部から溶出してくる鉄イオンの挙動がその後の孔食の伝播あるいは生長に大きな影響を与えるとしている。また、電解液へのトリポリリン酸ソーダの添加が溶出した鉄イオンと錯体を作り、箔表面への局部的吸着を抑制し、以後の孔食の伝播を円滑にすることを示している。

星野ら¹¹⁾は、1 N99、1080および1100のアルミニウム箔を用い、焼鈍温度と交流エッチング後の静電容量の関係を求めている。1 N99は素材の不均一性が小さく、表

* 技術研究所金属材料研究部

面皮膜中に大きな欠陥が少ないことから、高い静電容量が得られる。これに対し、1100には大きな欠陥の多い表面皮膜が存在し、これに起因した不均一なエッチング面が形成されるため、静電容量が低いと推定している。また、1080では晶出物による不均一性が存在するが、ある程度の皮膜厚さとなると皮膜中の大きな欠陥が少なくなるので、300℃程度で焼鈍した箔の静電容量は比較的高くなる。しかし、表面皮膜が厚くなりすぎると、エッチングの開始点が減少し、静電容量はかえって低下するとして交流エッチング時の静電容量を、表面皮膜の欠陥の影響として整理している。

本報は、交流エッチング後の静電容量に及ぼす珪素、鉄、銅、および亜鉛の影響を、低圧電解コンデンサの陽極用の高純度アルミニウム箔の化学成分範囲内において検討したものである。

2. 実験方法

2.1 供試材

99.99%の高純度アルミニウムに、珪素50~100 ppm、鉄30~100ppm、銅10~60ppm、亜鉛10~30ppmの範囲内でそれぞれ単独に添加した。 castingは、黒鉛るつばを用いて溶解後、30×175×175mmの鋳型に鋳込んだ。鋳塊の発光分光分析値をTable 1に示す。

鋳塊は両面を5 mm面削し、600℃で24hr均質化処理後、500℃で厚さ2 mmまで熱間圧延を行った。その後、冷間圧延によって厚さ0.1mmとしたものを実験に供した。なお、一部の供試材は、途中工程の厚さ0.5 mmにおいて、350℃で1 hrの中間焼鈍を施した後、0.1mmに圧延した。

2.2 評価方法

電解コンデンサ用アルミニウム箔の生産ラインにおいては、交流でエッチングする場合、間接通電方式が採用されていることが多い。Fig. 1は、この場合の電解槽に

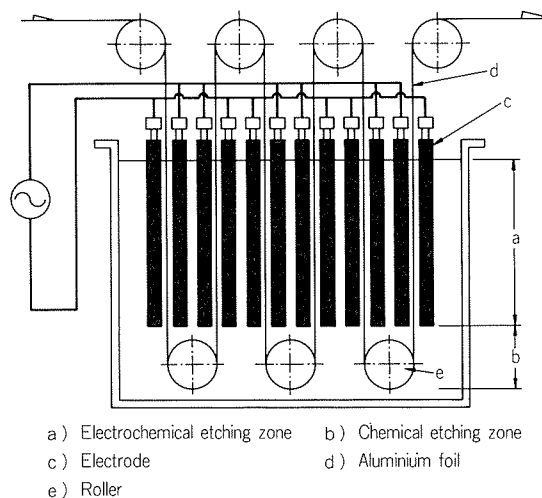


Fig. 1 A.C. etching cell (Indirect contact current supply)¹²⁾.

おける電極とアルミニウム箔の相対位置の模式図である¹²⁾。Fig. 1のaの範囲では、アルミニウム箔は通電状態にあり、電解エッチング反応が起きている。一方、bの範囲では非通電状態にあって、電解液と化学反応が生じているものと考えられる。本報では、通電時間内の反応を交流エッチング時の静電容量および重量減少量で、非通電時間内の反応は電解液に浸漬した時の溶解減少量で、それぞれ評価することとした。

(1) 塩酸浸漬試験 非通電状態を想定して、アルミニウム箔を塩酸に浸漬した時の溶解減少量を測定した。この試料には、有機溶剤で脱脂した50mm角のものを用いた。溶解減少量は、80℃の純水800 mlに36%塩酸を200 ml加えた溶液中に、20min浸漬し、その前後の重量差から算出した。

(2) 交流エッチング試験 前項と同様に脱脂した25×200mmの箔を用い、55℃の純水815mlに36%塩酸 125 mlと75%磷酸60mlとを加えた溶液の中で、60Hzの交流によって600mA/cm²で3 min間エッチングを行った後の、静電容量並びに重量減少量を測定した。

Table 1 Chemical compositions of specimens.

No.	alloy	Chemical composition (ppm)									
		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Ga	Al(%)
1	base	27	20	< 1	< 1	< 1	1	< 1	2	1	99.995
2	Al-Si	57	12	< 1	< 1	< 1	2	< 1	1	3	99.993
3	"	72	12	< 1	< 1	< 1	1	< 1	1	< 1	99.992
4	"	117	7	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	99.988
5	Al-Fe	8	36	< 1	< 1	< 1	1	< 1	1	1	99.996
6	"	11	50	< 1	1	< 1	2	< 1	2	3	99.994
7	"	13	101	< 1	2	< 1	1	< 1	1	2	99.989
8	Al-Cu	13	10	11	< 1	< 1	2	< 1	1	2	99.996
9	"	12	14	33	1	< 1	2	< 1	1	4	99.997
10	"	12	7	60	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	99.992
11	Al-Zn	10	16	< 1	< 1	< 1	1	8	< 1	< 1	99.997
12	"	8	13	< 1	< 1	< 1	1	32	< 1	< 1	99.995

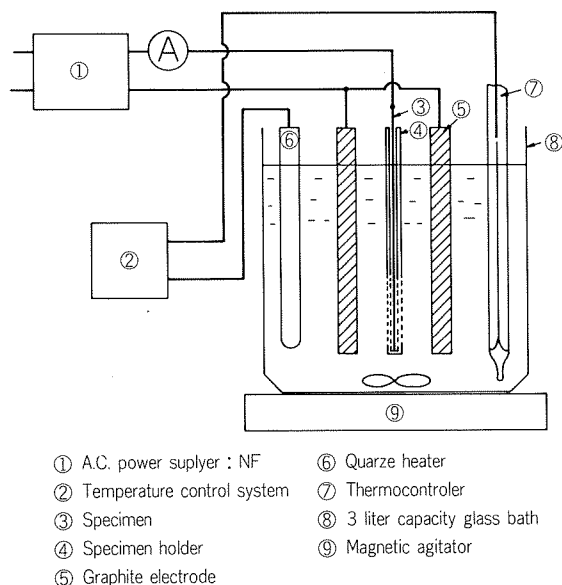


Fig. 2 Apparatus schema for A.C. etching.

交流エッチングには、Fig. 2 に示す装置を用いた。すなわち、交流電源に(株)NF回路設計ブロック製の電力増幅器TA-250型を用い、出力端子の一端を試料に、他端を試料から10mm離して両側に配置した黒鉛板に接続する直接通電で行った。なお、試料はアクリル樹脂製のホルダに装入し、エッチング面積を20×50mmと規制した。

交流エッチング後の試料は、85℃の純水1l中に、75% 燐酸0.25mlと燐酸二水素アンモン1.4gを加えた溶液¹³⁾中で、40Vに化成したのち、硼酸アンモニア水溶液中で、横河ヒューレットパッカード(株)製の4262A型LCRメータを用いて120Hzの並列等価回路で静電容量を測定した。

(3) その他 冷間圧延後の集合組織の測定には、理學電機(株)製RAD-III A型ガイガーフレックスカウンタを用いた。電気抵抗の測定には、試料を3mm幅の短冊型に成形したものを用い、液体窒素中で、200mmの測定端子間隔の4端子法にて行った。測定装置には、(株)横河電機製ダブルブリッジType2752とガルバノメータType2709を使用した。交流エッチング中の電位変化は、飽和カロメル電極を基準とし、(株)NF回路設計ブロック製オシロスコープOS332型で測定した。

3. 実験結果

3.1 塩酸浸漬試験結果

各試料を20%塩酸に20min間浸漬後の溶解減少量をFig. 3に示す。

Fig. 3 の下段に図示した中間焼鈍を施さなかった試料では、いずれの供試材も溶解減少量は、3.5~4.0g/m²の範囲にあり、化学成分による差は認められなかった。

一方、中間焼鈍を施した試料では、硅素、銅、亜鉛お

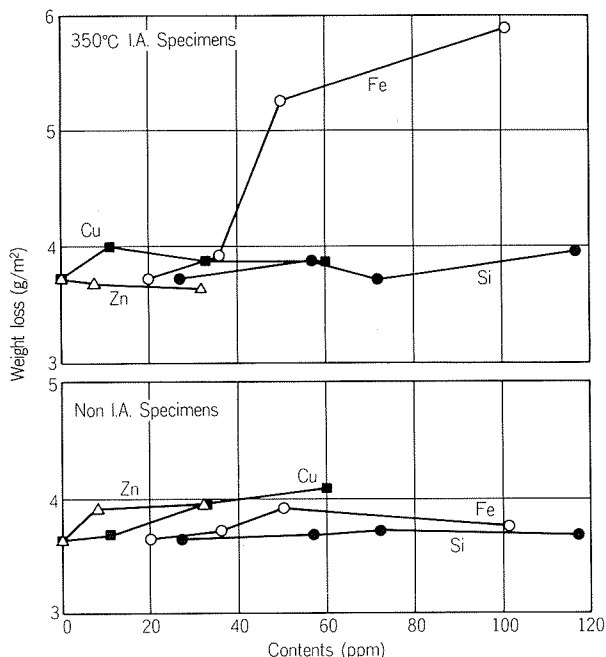


Fig. 3 Effects of elements on weight loss after 20min immersion in 20vol% hydrochloric acid at 55°C.

よび36ppm以下の鉄を添加したものの溶解減少量は、中間焼鈍をしなかった場合と同様、3.5~4.0g/m²の範囲にあったが、50ppm以上の鉄を添加したものは、5~6g/m²の高い溶解減少量を示した。

Fig. 4は、鉄を36ppmおよび101ppm添加した試料の、塩酸浸漬後の表面を示す。6 g/m²の高い溶解減少量を示した101ppmの鉄添加試料は、約60%の表面が溶解しているのに対し、鉄36ppm添加試料には微小なエッチング点が全面に見られ、表面の溶解は生じていなかった。

塩酸浸漬試験に用いた試料の(111)極点図をFig. 5に、ミクロ組織写真をFig. 6にそれぞれ代表例として示す。中間焼鈍を施さなかった試料のグループと、施した試料のグループの間には、組織の差が認められたが、それぞれのグループ内における添加元素の影響の差は認められなかった。

3.2 交流エッチング試験結果

Fig. 7は、中間焼鈍を施さなかった試料を、塩酸-燐酸電解液中で交流エッチングした時の重量減少量である。

純度99.99%Alの試料(No.1)の重量減少量が49g/m²であるのに対し、約100ppmの硅素、鉄または、32ppmの亜鉛を添加した試料では48.5g/m²と約1.4%低い。銅を添加した試料は、添加量に応じて重量減少量が小さくなり、60ppmの添加により約2.2%であった。以上のように、交流エッチングにおける重量減少量は、添加成分によって差が認められた。

Fig. 8に交流エッチング後の試料を40Vに化成した時の静電容量を示す。純度99.99%Alの試料の静電容量は8.25μF/cm²であるが、鉄および亜鉛を添加した試料は静電容量がそれより約3%、72~117ppmの硅素を添加し

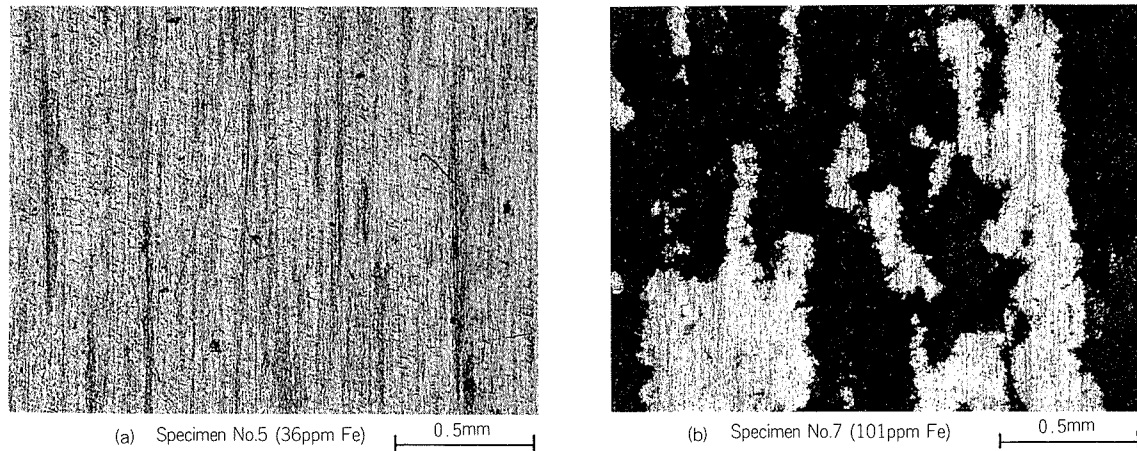


Fig. 4 Appearance of $350^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ intermediate annealed foils after 20min immersion in 20vol% hydrochloric acid at 55°C .

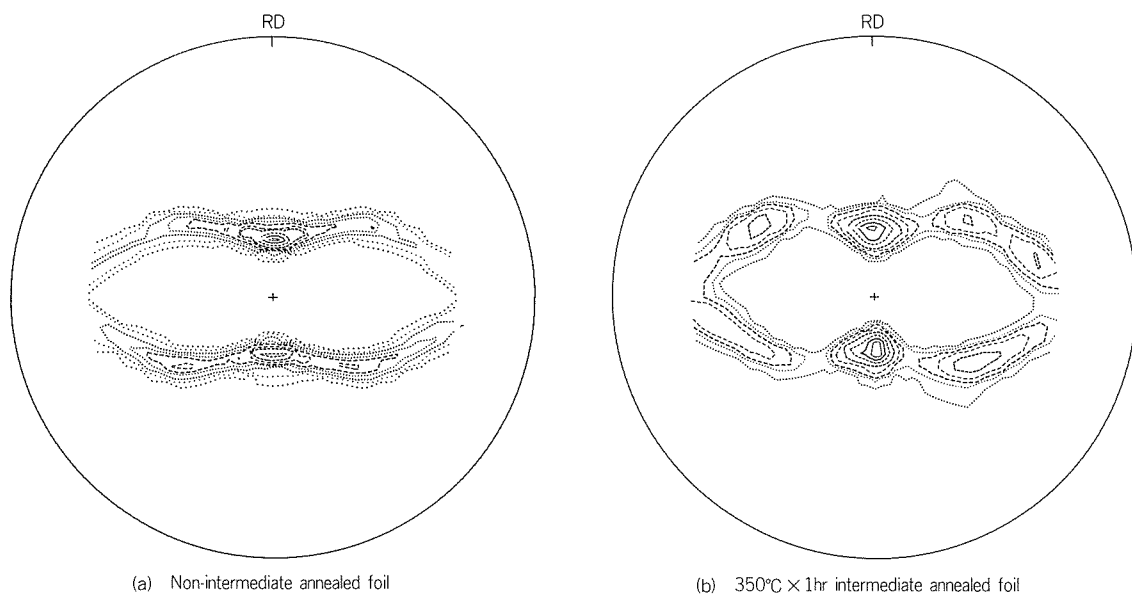


Fig. 5 (111) pole figures of specimen No.7 (101 ppmFe, 0.1mm in thick).

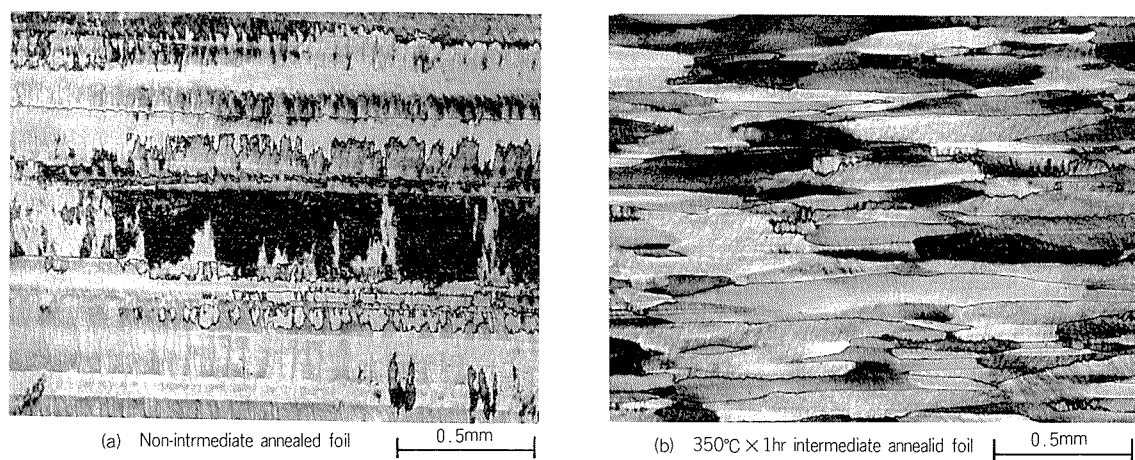


Fig. 6 Micro structures of surface in cold rolled specimen No.7 (101ppm Fe, 0.1mm in thick).

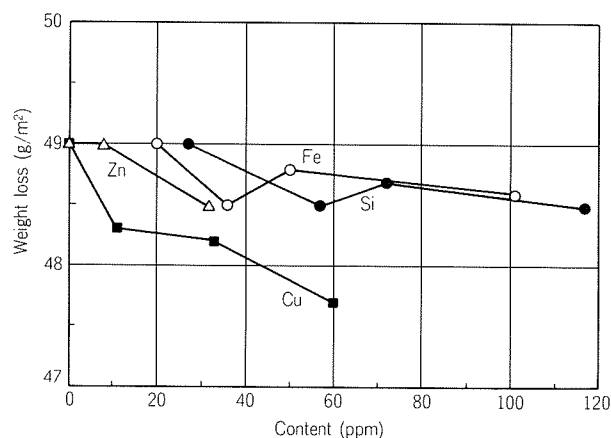


Fig. 7 Effects of elements on weight loss after A.C. etching process.

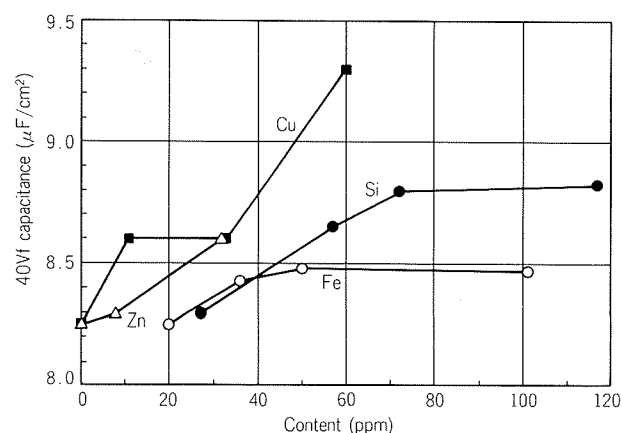


Fig. 8 Effects of elements on 40Vf capacitance after A.C. etching process.

Table 2 AC-etching results of specimen No.6 (50ppm Fe).

Intermediat annealing treatment (I.A.)	Weight loss (g/m ²)	Capacitance (μF/cm ²)		
		20Vf	40Vf	80Vf
Non I.A.	48.8	18.2	8.48	2.34
350°C × 1 hr I.A.	49.6	16.7	8.14	2.24

たものは6.5%の向上を示した。また、60ppmの銅を添加した試料の静電容量は9.3μF/cm²と12.5%向上した。このように、前述した重量減少量の場合と同様、添加成分による差が認められた。

Table 2に鉄50ppmを添加した試料の、交流エッチング時の重量減少量と静電容量を、中間焼鈍の有無の場合について示す。塩酸浸漬の場合と同様、中間焼鈍を施さなかった試料の方が、交流エッチング時においても重量減少量が小さく、また、静電容量は高い結果を得た。

4. 考 察

4.1 塩酸浸漬時の溶解減少量について

酸にアルミニウムを浸漬した時の反応は電気化学的に説明され、アルミニウムより貴な電位の金属または金属間化合物が表面に析出している場合に反応速度が速くなることは、よく知られている¹⁴⁾。そこで、本実験の範囲における添加成分のアルミニウムからの析出の可能性について検討した。

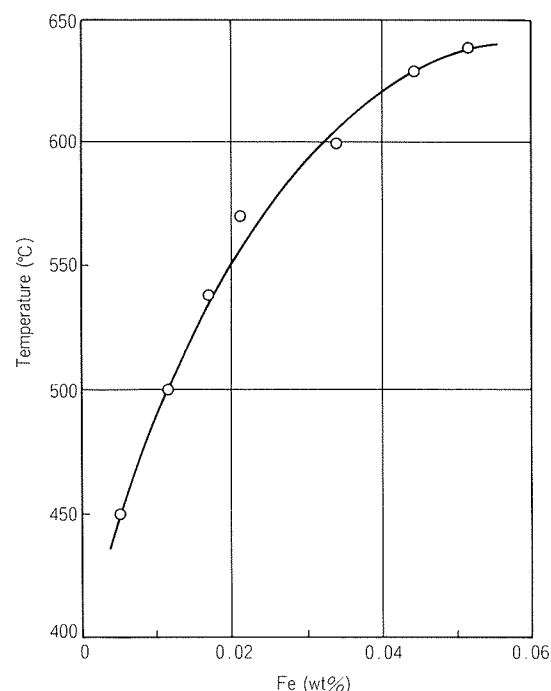


Fig. 9 The solidus curve in Al-Fe alloy system at Al-rich side¹⁶⁾

アルミニウム中への各種元素の固溶限に関するTable 3¹⁵⁾および、鉄の固溶限に関する西尾ら¹⁶⁾のデータ (Fig. 9参照)によれば、本実験範囲の硅素、銅および亜鉛の添加は固溶範囲内にある。しかし、鉄50ppm以上の場合、均質化処理温度600°Cでは固溶範囲内、中間焼鈍温度350°Cで

Table 3 Solid solution limits for elements in aluminium¹⁵⁾.

Added element	Eutectic temp.(°C)	Solid solubility in aluminium (wt %)										
		eutec. temp.	650°C	600°C	550°C	500°C	450°C	400°C	350°C	300°C	250°C	200°C
Cu	548	5.65	0.50	2.97	5.55	4.05	2.55	1.50	0.85	0.45	0.20	—
Fe	655	0.052	0.049	0.025	0.013	0.006	—	—	—	—	—	—
Si	577	1.65	0.12	1.00	1.30	0.80	0.48	0.29	0.17	0.10	0.07	0.05
Zn	382	82.8	2.4	14.6	27.4	40.7	64.4	81.3	81.5	79.0	22.4	12.4

Table 4 Specific electrical resistance in liquid nitrogen.

Specimen	Specific electrical resistance ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	
	Non I. A.	350°C × 1 hr I. A.
No.1 (20ppm Fe)	0.248	0.247
No.5 (36ppm Fe)	0.258	0.251
No.6 (50ppm Fe)	0.271	0.254
No.7 (101ppm Fe)	0.271	0.252

は析出している可能性がある。**Table 4**に鉄を20~101ppm添加した各試料の液体窒素中における電気抵抗の測定結果を示す。いずれの場合も、中間焼鈍を施した試料の方が低い電気抵抗を示し、特に50ppm以上の鉄を添加した試料ではその差が著しい。この結果は、**Fig. 3**の塩酸浸漬時の溶解減少量の結果と同一の傾向を示した。

以上より、50ppm以上の鉄を添加した場合において、中間焼鈍を施した試料の塩酸浸漬時の溶解減少量が高いのは、中間焼鈍時にアルミニウムと鉄の金属間化合物が析出し、電気化学的反応を促進するためと推定される。

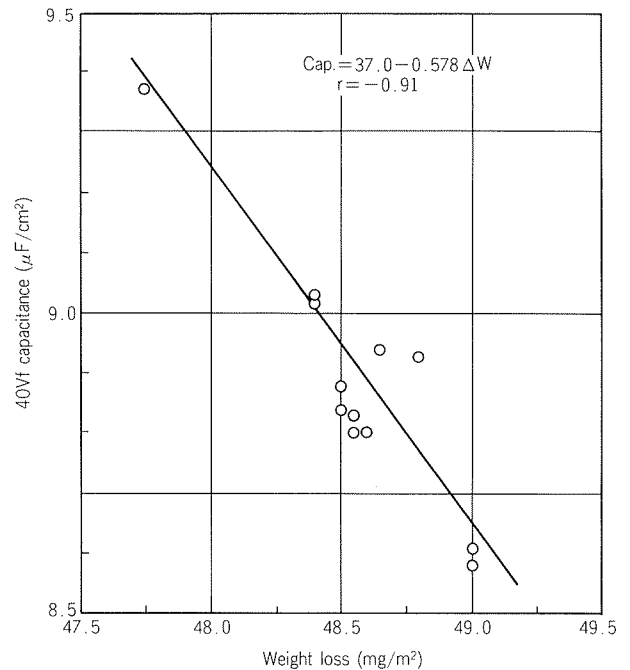
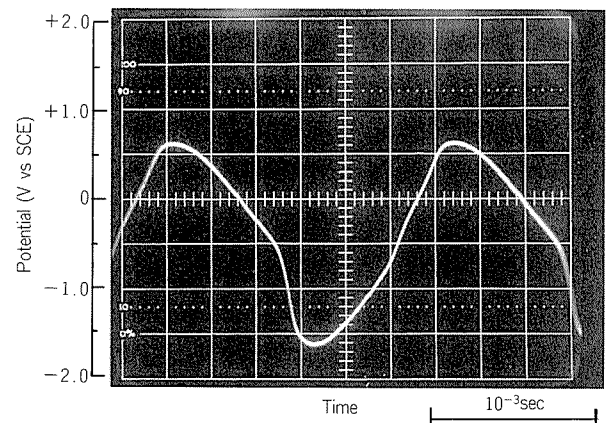
4.2 交流エッチング

交流エッチング時の重量減少量は、合金元素を添加したすべての試料において小さくなる傾向をもつ。中でも、銅を添加した試料が著しい。また、静電容量は、合金元素を添加すると向上し、特に銅を添加した場合が顕著であった。

Fig. 10には、交流エッチング時の重量減少量と静電容量の関係を示す。交流エッチング時の重量減少量と、静電容量には相関があり、重量減少量の小さい程高い値を示した。**Table 2**の塩酸浸漬時の溶解減少量の大きい試料の方が、交流エッチング時の重量減少量も大きい傾向を示したことは、次のように推定される。すなわち、本実験の交流エッチングの重量減少量には、電解エッチング反応による量と、化学反応による量とが含まれている。前者による重量減少量を一定とすれば、後者における重量減少量の少ない試料の方が、高い静電容量をもつ傾向にあると考える。

本実験条件下の電解エッチング反応による重量減少量を、通電電流量から算出した結果は、45g/m²であった。実験値は約49g/m²であり、計算値の108%に相当する。

交流エッチングの場合、アノード分極時に溶解した元素が、カソード分極時に析出する可能性があり、重量減少量に影響すると考えられる。合金元素の溶解と析出の挙動を調べる目的で、エッチング中の電位変化を測定した。代表例を**Fig. 11**に示す。すなわち、交流エッチングのアノード分極時にはカロメル基準で最大0.6V、カソード分極時には最小-1.6Vを示した。カソード分極時の金属の析出電位Eは、標準単極電位E₀、析出過電圧を η 、電解液中の金属イオンの活量をaとすれば、式(1)で与えられる¹⁷⁾。

**Fig. 10** Relation between the weight loss and 40Vf capacitance after A.C. etching process.**Fig. 11** Stationary sine-wave chronopotentiogram.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a - \eta \quad \cdots (1)$$

式(1)から、鉄、銅および亜鉛について本実験条件下における析出電位を求めると、式(2a~2c)が得られる。

$$E_{\text{Fe}} = -0.8 + 0.03 \log a_{\text{Fe}} \quad \cdots (2a)$$

$$E_{\text{Cu}} = 0.1 + 0.06 \log a_{\text{Cu}} \quad \cdots (2b)$$

$$E_{\text{Zn}} = -1.0 + 0.03 \log a_{\text{Zn}} \quad \cdots (2c)$$

ただし、鉄以外の析出過電圧は0とし、鉄は0.1Vと仮定した。式(2)で、金属イオンの活量をPourbaixの提案¹⁸⁾の 10^{-6} とすれば、銅と鉄および亜鉛の析出電位には約1Vの差があることになる。従って、**Fig. 11**からは、鉄、銅および亜鉛が析出する可能性はあるが、銅イオンが共存する場合には、鉄と亜鉛は析出しないか、析出しても量的には銅と比べて非常に少ないものと考えられる。

次に、銅の析出の確認をした。**Fig. 12**に交流エッチ

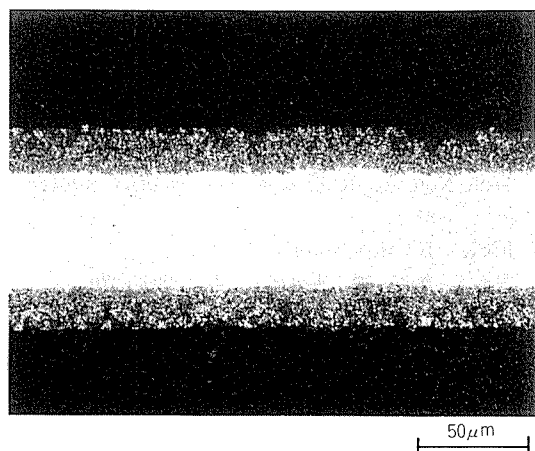


Fig. 12 Cross section of A.C. etched foil (Sample No.10).

Table 5 Weight reduction of A.C. etched specimens after 5min immersion in 20vol.% HCl at 50°C.

Specimen	Weight reduction (Δw g/m ²)	3Vf Capacitance ^c (μ F/cm ²)	Ratio $\Delta w/\mu F$ (%)
No.1 (0ppm Cu)	10.9	91.0	0.120 (100)
No.9 (33ppm Cu)	14.5	99.5	0.146 (122)
No.10 (60ppm Cu)	15.0	113	0.133 (111)

ングした試料の断面写真を示す。両外層の海綿状組織の合計厚み $35\mu\text{m}$ と $55\mu\text{m}$ の心から成立っている。海綿状組織の部分のみを硝酸で溶解し、溶解量と溶解液の分析値から、銅の析出量を求めた。銅を 60ppm 添加した試料の交流エッチング時の重量減少量は 47.7g/m^2 、海綿状の部分の重量は 59.0g/m^2 であった。 47.7g/m^2 中の銅 2.86mg/m^2 が全量 59.0g/m^2 の部分に析出したとすれば、計算からは海綿状組織の部分の平均銅含有量が 0.011 % となる。一方、硝酸溶解液の分析値から求めた海綿状組織の平均銅含有量は 0.010 % であり、両者はよく一致した。従って、銅は溶解量のほぼ 100 % が析出しているものと考えられる。

次に、Fig. 7 から重量減少量の差を求めると 1.3g/m^2 である。銅が 100 % 析出した時の重量は、前述の計算から 0.003g/m^2 と見積られるので、銅の析出のみでは重量減少量の差を説明できない。さらに、高純度アルミニウム箔の表面に銅が析出した場合、塩酸浸漬時の溶解減少量が増加することは Metzgar ら¹⁹⁾の実験でも明らかである。確認のため、交流エッチングした試料について塩酸浸漬試験を実施した結果を Table 5 に示す。表面積の差を考慮しても、銅添加試料の溶解減少量の方が、明らかに 10~22 % 大きい結果となった。

以上の結果からは、銅を添加した場合に交流エッチング後の重量減少量が小さくなる理由を説明できなかった。さらに、交流エッチング時には、アノード電流が流れ始めてから溶解開始までの話導期間 (Fig. 13 の τ) が存在す

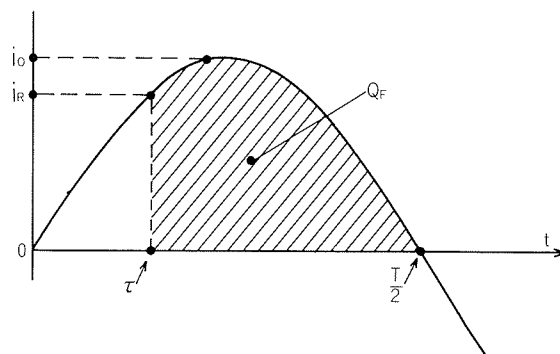


Fig. 13 Schematic representation of the induction time (τ) and the electric charge corresponding to dissolution of metal (Q_F) in an A.C. cycle⁶⁾.

ることは、VuQung ら⁶⁾ および船越ら²⁾ によっても確認されている。それにもかかわらず、前述のように計算値の約 108 % の重量減少量が実測されたことは、交流エッチング時においても大きな化学溶解量の存在を仮定するか、交流エッチング反応と化学反応以外に第三の重量減少の原因となる要因、例えば、海綿状組織の機械的な脱落を考慮する必要があるものと考ええる。

5. ま と め

電解コンデンサ用アルミニウム箔として、99.99 % アルミニウムに微量の硅素、鉄、銅、または亜鉛をそれぞれ単独に添加した厚み 0.1mm の供試材を用い、交流エッチング後の静電容量と重量減少量に及ぼす影響を検討した。この場合、間接通電方式の交流エッチングラインが生産に用いられていることから、エッチング槽中で通電時間と非通電時間が存在すると考え、前者の反応を想定してピーカ中で交流エッチング試験を、後者については塩酸浸漬試験をそれぞれ実施した。得られた結果は次のようである。

(1) 117ppm 以下の硅素、36ppm 以下の鉄、60ppm 以下の銅、または、32ppm 以下の亜鉛の添加は、塩酸浸漬時の溶解減少量に影響を及ぼさない。

(2) 50~101ppm の鉄の添加は、中間焼鈍を施した場合には塩酸浸漬時の溶解減少量を 25 % 高める。鉄とアルミニウムの金属間化合物の析出が化学反応を促進したと考えられる。

(3) 117ppm 以下の硅素、101ppm 以下の鉄、32ppm 以下の亜鉛の添加により、交流エッチング後の重量減少量は 1.4 % 低く、静電容量は 3~6.5 % 向上した。銅の場合は添加量により影響の程度が異なり、60ppm の添加すると重量減少量が 2.2 % 低く、静電容量が 12.5 % 向上した。

銅添加による交流エッチング後の重量減少量については、銅の析出および化学溶解量からは説明できなかった。交流エッチング反応と化学反応以外の第三の重量減少の原因となる要因、例えば、海綿状組織の機械的な脱落を

考慮する必要がある。

文 献

- 1) 小林久雄：電解蓄電器評論, **31** (1977), No.2, 31.
- 2) 船越 明：同上, **40** (1986), No.1, 1.
- 3) 永田伊佐也：アルミニウム乾式電解コンデンサ, 日本蓄電器工業, (1983), 208.
- 4) C.K. Dyer and R.S. Alwitt : J. Electrochem. Soc., **128** (1981), 300.
- 5) H.J. deWit and H.M. J.Boot : J. Appl. Phy., **54** (1983), 2727.
- 6) K. VuQuang et al. : J. Electrochem. Soc., **130** (1983), 1248.
- 7) W.M. Moore, C.T. Chem and G.A. Shirn : Corrosion-NACE, **40** (1984), 644.
- 8) 黒田孝一：金属化学, **16** (1979), 59.
- 9) 松本健三, 他 4 名：金属表面技術, **37** (1986), 655.
- 10) 井上 健, 石田洋一：生産研究, **32** (1980), 106.
- 11) 星野晃三, 碓井栄喜：軽金属学会第65回秋季大会予稿集, (1983), 44.
- 12) T. Kudo and M. Watase : The 159th Meeting of Electrochem. Soc., (1981), Mineapolic, and Nippon Chemi-Con Tech. Note (3), *AC Etching techn. for Al. electrolytic capacitors*, (1981).
- 13) JCC編：JCC資料 No.781
- 14) 例えば, 岡本 剛：電気化学, **22** (1954), 26.
- 15) ASM編：Aluminium, I (1967), 362.
- 16) 西尾通卓, 那須三郎, 村上陽太郎：金属学会誌, **34** (1970), 1173.
- 17) 沖 猛雄：金属電気化学, 共立出版 (1969), 77.
- 18) M. Pourbaix : *Atlas of Electrochemical Equilibria*, Pergamon Press, 増子 昇：アルミニウムを中心とした腐食の基礎理論より引用.
- 19) M. Metzgan, G. R. Ramagopal and O.P. Arora : Trans. of AIME, **221** (1961), 250.

論文

肋骨構造体の曲げ応力に及ぼす肋骨形状の影響*

アルミニウム合金製溶接肋骨構造体の強度に及ぼす
肋骨形状の影響 (第2報)

難波圭三** 佐野啓路**
竹島義雄**

Effect of Frame Size on Bending Stress
of Frame Structures

Effect of Frame Size on Strength of Aluminium
Welded Frame Structures (Rep. 2)

Keizo Nanba, Hiromichi Sano and Yoshio Takeshima

住友軽金属工業株式会社技術研究所

肋骨構造体の曲げ応力に及ぼす肋骨形状の影響*

アルミニウム合金製溶接肋骨構造体の強度に及ぼす
肋骨形状の影響 (第2報)

難 波 圭 三** 佐 野 啓 路**
竹 島 義 雄**

Effect of Frame Size on Bending Stress of Frame Structures

Effect of Frame Size on Strength of Aluminium
Welded Frame Structures (Rep. 2)

Keizo Nanba, Hiromichi Sano and Yoshio Takeshima

Overall section modulus of an aluminium welded frame structure composed of plural frames or frame units, where these are stiffeners with outside platings, has been considered to be decided by total of section modulus of each frame unit designed from the space and loads. Therefore, it is assumed that the overall section modulus does not depend on the size of each frame unit.

The objective of the present study is to investigate the effect of the frame unit size on the strength of frame structures under the condition in which that the overall section modulus is held constant.

The specimens were designed and fabricated by modeling bottom platings for a fishing boat using 5083-H32, 6mm thick plates.

Stress distributions on each part of the frame structures were firstly examined by applying static loads, but little effect of frame unit sizes was observed, as shown in Report 1.

Then, by using neutral axis of each frame unit which was determined from the stress distribution, the section modulus was calculated and through it the relationship between measured and designed maximum bending stresses, σ_m and σ_d respectively, was studied.

As a result, we concluded that the ratio σ_m/σ_d depends on the frame unit size which was defined by the ratio of the stiffener height to the thickness and "rigidity of restraint" of the frame by the floor-plate.

1. 緒 言

本研究は、外板、肋骨及び肋板骨部材から構成される肋骨構造体全体の断面係数を一定に保持し、肋骨形状とその数を変えて、肋骨構造体全体の強度に及ぼす影響を検討するものである。

前報¹⁾では、製作した肋骨構造の供試体に静荷重を負

荷して各部における応力分布を測定し、肋骨形状による応力分布の動向への影響は認められなかったことを明らかにした。本報では、前報にて得られた肋骨及び肋板における応力分布の内、最大の曲げ応力が発生した荷重点直下の骨部材における応力分布から、それぞれの中立軸を求めて、中立軸より肋骨、肋板の断面係数を算出した。そして、この断面係数を介して、実測最大曲げ応力と、本供試体を製作するに当って算定した肋骨形状から計算される設計最大曲げ応力との関係を検討した。

* 軽金属溶接, 24 (1986), 405に掲載

** 技術研究所応用研究部

2. 供試体と検討方法

2.1 供試体

供試体形状概略をFig. 1に、肋骨と肋板の詳細をTable 1にそれぞれ示す。Table 1には以下の検討に用いるため、 h/t 、骨部材の断面二次モーメント、後述の固定度の指標とする、 $(H/T)/(h/t)$ 等も併記した。前報において詳述したように、これらの供試体はいずれも肋骨及び肋板構造体全体の断面係数 Z_{dof} 及び Z_{dop} を一定とし所定の水圧 P_1 に耐えられるように算定された縦肋骨構造の船底外板のモデルである。

2.2 検討方法

Fig. 1のように、本供試体の肋骨、肋板骨部材に、それぞれ W_f 、 W_p の静荷重を負荷して求めた外板及び骨部材各部における応力分布は、前報において明らかにした。この内、最大の曲げ応力が認められた位置、すなわち、荷重 W_f 、 W_p 直下の肋骨及び肋板骨部材における σ_y 及び σ_x のみの応力分布をそれぞれ抽出し、それより、骨部材縁部の実測曲げ応力（最大曲げ応力であるが、以下には単に曲げ応力と示す） σ_{my} 及び σ_{mx} 並びに中立軸の位置をそれぞれ求めた。このとき、応力分布としては、各肋骨、肋板に対して、3~4個の W_f 、 W_p の値における結果を選定し、骨部材両面における応力分布の平均値を用いた。中立軸の位置は、Fig. 2のように e_1/e_2 によって示した。Fig. 2には板付き肋骨とする場合の外板側における有効幅 b も示した。次にこの中立軸を用いて断面一次モーメントから各々の肋骨、肋板における有効幅 b_e を求め、それから各々の断面係数 Z_{ef} 、 Z_{ep} を順次算出した。そして肋骨形状と算出した b_e の関係及び Z_{ef} 、 Z_{ep} と本供

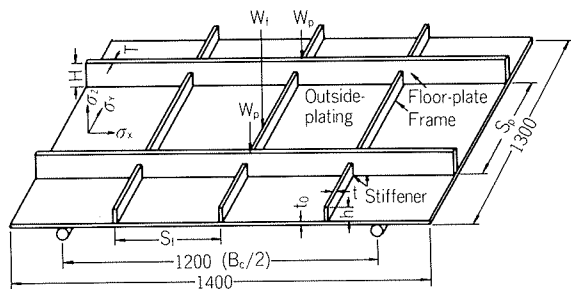


Fig. 1 Schematic representation of specimen and applied load points.

試体の製作に当って算定した Z_{df} 、 Z_{dp} との関係についてそれぞれ回帰直線を求めた。また、 Z_{ef} を用いて、本供試体の設計基準²⁾に基いて両端固定として、肋骨骨部材縁部における曲げ応力 σ_{cy} を算出し、実測曲げ応力 σ_{my} との比と、肋骨形状との関係について回帰直線を求めた。

以上の結果を用いて、肋骨形状と、実測曲げ応力 σ_{my} 、算定した断面係数 Z_{df} を用いて計算される肋骨骨部材縁部における設計曲げ応力 σ_{dy} の比 σ_{my}/σ_{dy} との関係式を求め、両者の関係を数値計算によって図示した。

Table 2には、本報において用いた記号とその定義を示す。

3. 結果と考察

3.1 算出結果

前報¹⁾において、荷重点直下の骨部材における σ_y あるいは σ_x のみを抽出した例としてFig. 3を示す。Fig. 3に示した σ_{mx} が骨部材縁部の（最大）曲げ応力であり、この応力と外板における応力の比を e_1/e_2 として、肋骨、肋板の中立軸の算出に供した。

実測及び計算によって得られた値の一例を肋骨及び肋板に関してそれぞれTable 3及び4に示す。

3.2 肋骨形状と有効幅の関係

肋骨形状と b_e/t_0 の関係については、その形状を代表するものとして h/t 、骨部材の断面二次モーメント $th^3/12$ と $\log(th^3/12)$ などを選定して相関を求めたが、 $\log(th^3/12)$ 、 $\log(TH^3/12)$ との相関係数が0.99であったのに対し、その他ではそれが0.86~0.97であった。そこで、ここでは、 $\log(th^3/12)$ あるいは $\log(TH^3/12)$ と b_e/t_0 の関係について回帰直線を求めた。それをFig. 4に示す。回帰式は式(1)である。

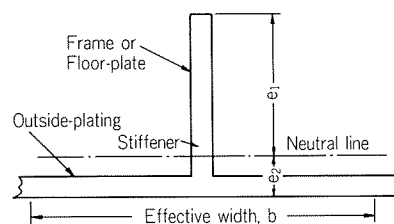


Fig. 2 Location of neutral line.

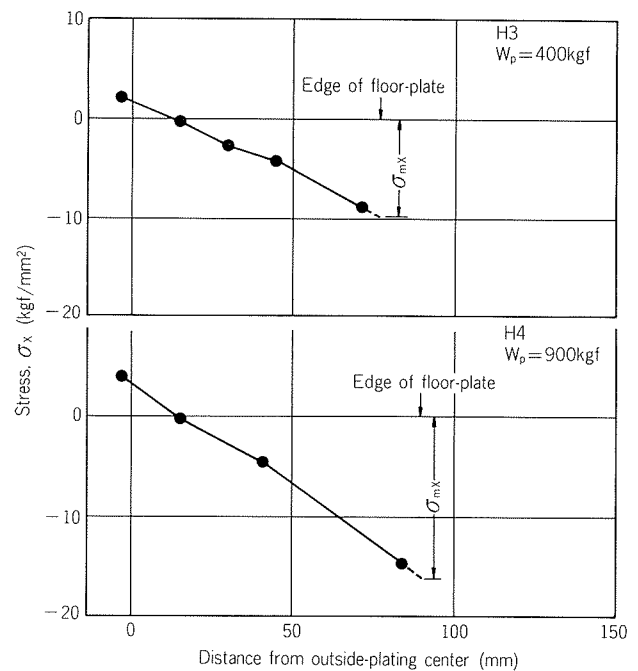
Table 1 Dimensions, geometrical moment of inertia and modulus of specimens.

Specimen	Frame							Floor-plate							(H/T) (h/t)
	S _f (m)	h (mm)	h/t	th ³ /12 (mm ⁴)	Z _{df} (mm ³)	Number of stiffeners	Z _{dof} (mm ³)	S _p (m)	H (mm)	H/T	TH ³ /12 (mm ⁴)	Z _{dp} (mm ³)	Number of stiffeners	Z _{dop} (mm ³)	
H3	0.3	22.0	3.67	5,320	1,400	4	5,600	0.3	74.4	12.4	206,000	11,200	(4) ⁽¹⁾	44,800	3.38
H4	0.4	37.8	6.3	27,000	3,310	3	9,900	0.4	86.7	14.5	326,000	14,900	(3) ⁽¹⁾		2.29
H6	0.6	74.4	12.4	206,000	11,200	2	22,400	0.6	108	18.0	630,000	22,300	2		1.45

(1) Number of stiffeners in these specimens is 2.

Table 2 List of symbols.

t_0 and b	: Thickness and Effective width of outside or bottom-plating
S_f	: Frame space
t, h and Z_f	: Thickness, Stiffener height and Section modulus on frame (-unit)
S_p	: Floor-plate space
T, H and Z_p	: Thickness, Stiffener height and Section modulus on floor-plate (-unit)
e_1/e_2	: Location of neutral axis
$(H/T)/(h/t)$: "Rigidity of restraint"
W	: Applied static load
σ	: Stress
(Suffix)	
f	: Frame (-unit)
p	: Floor-plate (-unit)
of or op	: Overall frame or floor-plate structure
d	: Designed value
m	: Measured value
c	: Calculated value
X, Y, Z	: Axes

**Fig. 3** Stress distribution on floor-plate, where static load is applied to floor-plate.**Table 3** Values on frame obtained from measurement and calculation.

Specimen	W_f (kgf)	σ_{mY} (kgf/mm ²)	e_1/e_2	b_c (mm)	b_c/t_0	Z_{cf} (mm ³)	σ_{cY} (kgf/mm ²)	σ_{cY}/σ_{mY}	Z_{cf}/Z_{df}
H3	250	8.1	3.45	71	11.8	1,220	7.72	0.95	0.868
	300	9.5	3.28	66	11.0	1,210	9.34	0.98	0.861
H4	500	11.6	4.30	118	19.7	3,140	7.96	0.69	0.949
	750	17.9	4.27	118	19.7	3,140	11.9	0.67	0.949
H6	1,000	12.3	5.13	222	37.0	11,100	6.73	0.55	0.995
	1,400	17.3	5.09	219	36.5	11,100	9.43	0.55	0.994

Table 4 Values on floor-plate obtained from measurement and calculation.

Specimen	W_p (kgf)	σ_{mX} (kgf/mm ²)	e_1/e_2	b_c (mm)	b_c/t_0	Z_{cp} (mm ³)	Z_{cp}/Z_{dp}
H3	250	5.5	4.81	203	33.8	11,100	0.988
	400	9.1	4.74	198	33.0	11,000	0.987
H4	700	13.4	4.71	218	36.3	14,800	0.991
	800	15.3	4.68	215	35.8	14,700	0.990
	900	17.1	4.55	207	34.5	14,700	0.986
	1,000	18.9	4.49	202	33.7	14,700	0.984
							0.985
H6	1,000	11.0	4.77	258	43.0	22,500	1.01
	1,250	14.1	4.69	254	42.3	22,500	1.01

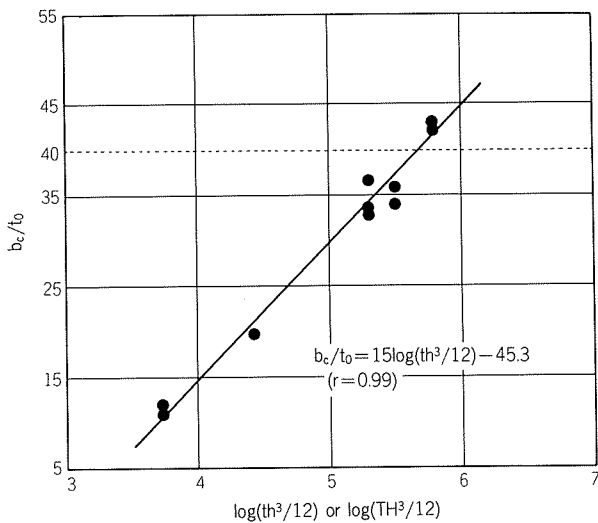


Fig. 4 Relationship between $\log(th^3/12)$ or $\log(TH^3/12)$ and b_c/t_0 .

$$b_c/t_0 = 15 \log(th^3/12) - 45.3$$

あるいは

$$= 15 \log(TH^3/12) - 45.3 \quad \dots\dots(1)$$

Fig. 4あるいは式(1)から、 b_c/t_0 は $\log(th^3/12)$ あるいは $\log(TH^3/12)$ に依存する。設計基準など^{2,3)}では、 b は心距あるいは $40t_0$ の小さい方を用いるとされており、本研究では、前報¹⁾に報告したように $40t_0$ (240mm)を用いて Z_{df} を算定した。しかし、この基準が適用できるのは、Fig. 4中に点線で示した $b_c/t_0 \geq 40$ の範囲である。すなわち、式(1)の右辺が40以上となる式(2)に示した肋骨形状の場合に限られることになる。

$$(th^3/12) \text{ あるいは } (TH^3/12) \geq 49 \times 10^4 \text{ mm}^4 \quad \dots\dots(2)$$

$th^3/12$ あるいは $TH^3/12$ が低い場合は、有効幅が実質上小さくなり、 t_0 の40倍もの部材（外板）が強度部材として作用しない。これは、3.3に示すように、 Z_{cf} が、 $th^3/12$ あるいは $TH^3/12$ によって Z_{df} より低い場合のあることを意味する。

3.3 肋骨形状と Z_c/Z_d の関係

3.2の結果から、肋骨形状と Z_c/Z_d の関係を検討した。前項と同様にして、肋骨形状を h/t あるいは H/T 、 $th^3/12$ あるいは $TH^3/12$ とし、 Z_c/Z_d の関数として、2乗、平方根、 \log などを選定して、相関を求めた。その内 $\log(h/t)$ あるいは $\log(H/T)$ と Z_c/Z_d 間において、相関係数が0.96と、外の場合 (0.81~0.93) に比べ高い値が得られ、両者の関係も簡略化できることが分かった。

そこで $\log(h/t)$ あるいは $\log(H/T)$ と Z_c/Z_d の関係について回帰直線を求めた。それをFig. 5に示す。回帰式は式(3)である。

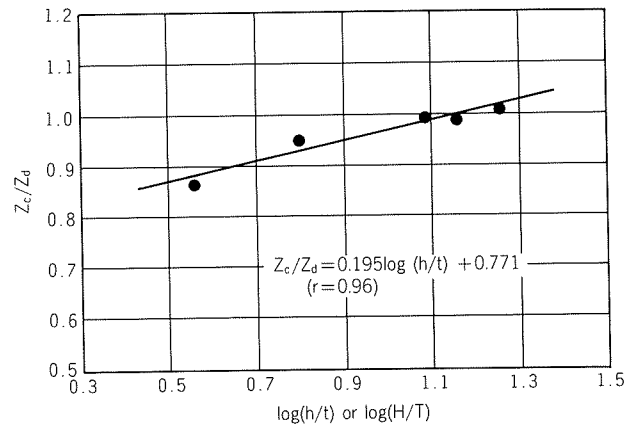


Fig. 5 Relationship between $\log(h/t)$ or $\log(H/T)$ and Z_c/Z_d .

$$Z_c/Z_d = 0.195 \log(h/t \text{ あるいは } H/T) + 0.771 \quad \dots\dots(3)$$

Fig. 5 あるいは式(3)より、3.2の結果が確認できる。すなわち、実質上の断面係数は h/t あるいは H/T により、式(2)による肋骨形状において、設計どおりの断面係数が得られていることになる。それ以外で設計どおりの断面係数を得るには、骨部材形状を改良して補強する必要がある。

3.4 肋骨形状と σ_{cy}/σ_{my} の関係

肋骨の Z_{df} は、肋骨が肋板によって両端固定されているとして算定される²⁾。しかし、完全固定 (absolutely built-in) は、かなり難かしく、式(4)から算出した曲げ応力 σ_{cy} と σ_{my} の間には差が生ずると考えられる。この差について検討した。

$$\sigma_{cy} = W_f \cdot S_p / 8 Z_{cf} \quad \dots\dots(4)$$

この場合、肋骨が肋板によって両端固定されているとしているため、固定度 (rigidity of restraint) と σ_{cy}/σ_{my} の関係を求めるのが適切であると考えられる。そこで固定度の指標として、 $(H/T)/(h/t)$ (ここでは $T=t$ であるため H/h)、断面二次モーメントの比 ($T^3H/12/th^3/12$) あるいはこれらの \log 関数などを用いて σ_{cy}/σ_{my} との相関を求めた。その結果、 $(H/T)/(h/t)$ と σ_{cy}/σ_{my} の間において、相関係数が0.99と、外の場合に比べ (ただし、例えば $\log(T^3H/12)/(th^3/12)$ との相関係数は0.96であるため、その差は少ないが)、高い値が得られた。

ここでは、3.3と同様な理由もあって、 $(H/T)/(h/t)$ を固定度と定義して、 σ_{cy}/σ_{my} との関係について回帰直線を求めた。それをFig. 6に示す。回帰式は式(5)である*1。

*1 なお、肋板においては、その両端が単純支持されているとして、算出した曲げ応力 σ_{cx} と実測した曲げ応力 σ_{mx} との差はほとんどなく、 σ_{cx}/σ_{mx} は1.1~1.2の範囲であったことを付記しておく。ただし、船底外板においては、肋板がチェーン側では単純支持されているもののキール側では固定されているとしており²⁾ 本報におけるような検討が必要であろう。

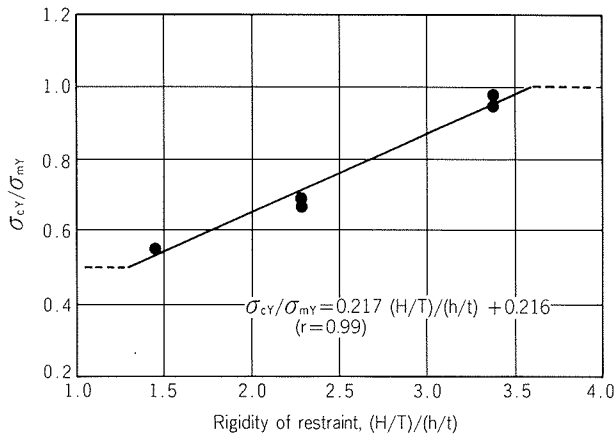


Fig. 6 Relationship between rigidity of restraint, $(H/T)/(h/t)$ and σ_{cY}/σ_{mY} .

$$\sigma_{cY}/\sigma_{mY} = 0.217 \left(\frac{H/T}{h/t} \right) + 0.216 \quad \dots\dots(5)$$

Fig. 6 あるいは式(5)より, 固定度の増加とともに σ_{cY}/σ_{mY} が1に近づく。すなわち, 肋骨の支持は完全固定に近くなる。なお, 式(5)の値は0.5(すなわち, 両端単純支持の場合)より低くなることはない。

今, H/T を一定とすると h/t の増加とともに固定度が低くなり, 両端単純支持に近づく。 σ_{cY} と σ_{mY} の差は大きくなり, σ_{cY} が σ_{mY} より, かなり低くなる。一方, 式(3)からは, h/t の増加とともに Z_{ef} が Z_{df} に近づく。したがって, 式(3)および(5)から, Z_{ef} 及び σ_{cY} を介して, 肋骨形状と σ_{dY} と σ_{mY} の関係が得られ, かつ, σ_{mY}/σ_{dY} を最小とする肋骨形状が求められると考えられる。

3.5 肋骨形状と σ_{mY}/σ_{dY} の関係

σ_{dY} は式(6)で与えられる。

$$\sigma_{dY} = W_f \cdot S_p / 8 Z_{df} \quad \dots\dots(6)$$

Z_{df} は式(3)において $Z_d = Z_{df}$,

Z_{ef} は式(5)と(6)において $\sigma_{cY} = \sigma_{dY}$

として, それらを式(6)に代入すると式(7)が得られる。

$$\begin{aligned} \sigma_{mY}/\sigma_{dY} &= 1 / [\{ 0.195 \log(h/t) + 0.771 \} \\ &\quad \times \{ 0.217 (H/T)/(h/t) + 0.216 \}] \quad \dots\dots(7) \end{aligned}$$

ただし, $0.5 \leq \sigma_{cY}/\sigma_{mY} \leq 1$ であるから, 式(8)の制限がある。

$$1.4 \leq (H/T)/(h/t) \leq 3.6 \quad \dots\dots(8)$$

すなわち, $(H/T)/(h/t) \geq 3.6$ あるいは ≤ 1.4 のとき, それぞれ

$$0.217[(H/T)/(h/t)] + 0.216 = 1 \quad \text{あるいは} \quad = 0.5 \quad \dots\dots(9)$$

式(7)を式(9)のもとで $H/T = 1 \sim 60$ として, 適宜, 数値

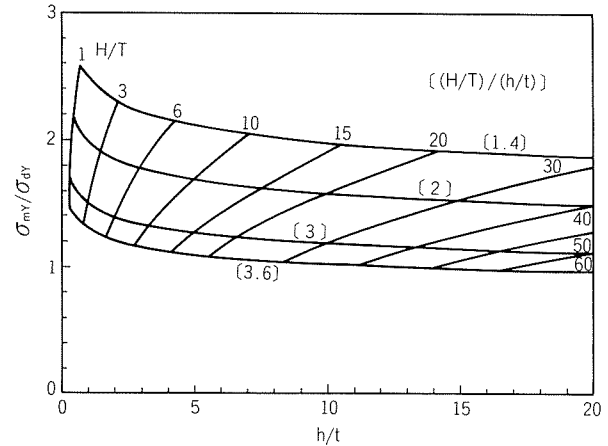


Fig. 7 Relationship between frame size and σ_{mY}/σ_{dY} .

計算を行うと, Fig. 7 のようになる。なお, Fig. 7 には, 固定度の値として, 1.4, 2, 3 及び3.6を示す。Fig. 7 から以下のことが明らかとなる。

ほとんどすべての肋骨, 肋板形状の組合せのもとで, $\sigma_{mY} \geq \sigma_{dY}$ となり, その範囲はおおよそ $\sigma_{mY} \div 1 \sim 2.6 \sigma_{dY}$ である*2。 $\sigma_{mY} = \sigma_{dY}$ となるのは H/T が30以上, h/t が10以上の組合せにおいてである。

H/T 一定の場合, h/t の減少とともに σ_{dY} は σ_{mY} に近づく。これは主として式(5)による。すなわち, 肋板による肋骨の固定度が増すためである。しかし, それも固定度が3.6までであり, それ以下の h/t では逆に σ_{dY} は σ_{mY} から離れる。これは式(3)のためであり, 実質的な断面係数が設計値より小さくなるためである。

h/t 一定のもとでは H/T の増加(固定度の増加)とともに σ_{dY} は σ_{mY} に近づく。

すなわち, Fig. 8 に示したような肋骨骨部材縁部における曲げ応力(σ)は, 肋骨構造体全体の断面係数を一定に保持しても肋骨形状の影響を受け, それとともに変化

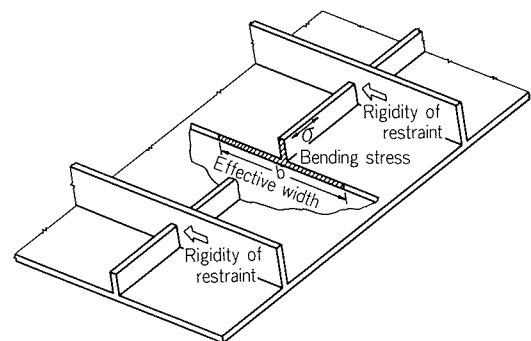


Fig. 8 Schematic representation of factors affecting on bending stress of frame structures.

*2 縦肋骨構造の船底外板の場合, 肋骨あるいは肋板はそれぞれ所定水圧 P_1 の1/3あるいは1/9の等分布荷重を受けるとして, これらの断面係数 Z_{df} あるいは Z_{dp} が算定される^{1,2)}。Fig. 7 では $\sigma_{dY} > 1/3 \sigma_{mY}$ であるから, 船底外板においては, σ_{dY} が σ_{mY} を下回ることはないと考えられる。

する。そして、式(7)あるいはFig. 7から、曲げ応力の変化する状態が求められる。式(7)あるいはFig. 7は、強度的に有効な肋骨構造体を選定する際の指標となり、合理的な強度設計あるいは軽量化への設計に活用できる。例えば、本供試体の内では、H3が最も高い強度を有した構造体であるといえる。このような関係が生じたのは、Fig. 8に示した板付き肋骨における外板の有効幅 b と肋板による肋骨の固定度が肋骨形状によって変化するからである。

ただし、式(7)あるいはFig. 7の関係は、(i)肋骨及び肋板骨部材間が等しい心距を有した正形状で、外板、骨部材が同一の肉厚を有した、比較的単純化した肋骨構造体の場合において、(ii)肋骨の中立軸を荷重点直下の最大曲げ応力が生ずる位置のみにおいて、(iii)断続溶接による溶接部の有無の区別なく、求められた結果である。したがって、このような関係式——それを構成する h/t や $(H/T)/(h/t)$ のパラメーター及びそれにかかる係数——がより十分な客観性を有しうするため、上記、諸点からの検討が必要である。また、等分布荷重による確認及び3～4本の肋板を有した供試体における確認も必要であろう。しかし、いずれの検討においても、Fig. 8に示した有効幅と固定度の評価の重要性は変わらないと考えられる。

さらに今後このような肋骨構造体に対して、動的な試験を行って、上記の結果を実証、確認することも極めて重要である。ただし、その場合、供試体に十分な配慮が必要である。例えば、外板と骨部材の溶接による影響（断続溶接部における応力集中、溶接熱による素材の変質、溶接残留応力など）のため、最大曲げ応力が生ずる肋骨骨部材縁部よりもむしろ、このような溶接部近傍が、肋骨構造体の強度を支配する懸念がある。したがって、最近汎用されつつある、骨部材と外板が一体構造の大型押出型材を適用した場合の方が、あるいは適切であると考ええる。

最後に、工業的、実用的な観点から、やはり、経済性も重要であり、骨部材の重さ、溶接施工なども考慮して肋骨形状を選定する必要のあることはいうまでもない。

4. 結 言

本研究は、外板、肋骨及び肋板骨部材から構成される肋骨構造体全体の断面係数を一定に保持し、肋骨形状とその数を変えて、肋骨構造体全体の強度に及ぼす影響を検討したものである。

本報では、肋骨形状と実測最大曲げ応力 σ_{mY} 及び設計最大曲げ応力 σ_{dY} との関係を検討した。

得られた結果は以下のとおりである。

- 1) σ_{mY}/σ_{dY} は肋骨形状の影響をうけ、それとともに変化する。すなわち、肋骨構造体全体の断面係数を一定に保持しても、 σ_{mY} は肋骨形状の影響をうけ、それとともに変化する。
- 2) σ_{mY}/σ_{dY} の肋骨形状に対する変化状態を計り、強度的に有効な肋骨構造体の選定の指標となる、肋骨形状と σ_{mY}/σ_{dY} の関係式を明らかにした。
- 3) このような関係が生じたのは、板付き肋骨における外板の有効幅と肋板による肋骨の固定度が肋骨形状によって変化するからである。

文 献

- 1) 難波圭三、佐野啓路、竹島義雄：住友軽金属技報，27（1986），184.
- 2) アルミニウム合金船委員会：アルミニウム合金製漁船，（1983），60.
- 3) 例えば、林毅編：軽構造の理論とその応用（上），日本科学技術連盟，（1966），367.

論文

防汚型APF復水器管の開発*

永田 公二** 須藤 久治***

Development of APF Condenser Tube Having
Anti-Biofouling Properties

Koji Nagata and Kyuji Sudo

住友軽金属工業株式会社技術研究所

防汚型APF復水器管の開発*

永田 公二** 須藤 久治***

Development of APF Condenser Tube Having Anti-Biofouling Properties

Koji Nagata and Kyuji Sudo

In order to improve the anti-fouling properties of conventional APF condenser tube, some quantities of copper, 90/10 cupronickel and Cu_2O powders were separately prepared up to 50 wt.% to APF film. These samples of sheet and/or tube were tested for max.7 months at the marine facilities using clean sea water without chlorination. The following results were obtained.

- (1) The addition of copper powder showed more effective to prevent the attachment of barnacle than those of 90/10 cupronickel powder or Cu_2O powder.
- (2) More than 20wt.% copper powder addition was necessary to suppress the macro and micro biofouling. The anti-fouling effect of copper powder became saturation at the 40% addition.
- (3) The heat transfer rate increased with the copper powder addition. APF-A2 of 25 μm thick containing 40wt.% copper powder showed only 3% drop in heat transfer rate compared with new aluminium brass tube.
- (4) The dissolution rate of copper ion from APF film containing more than 30wt.% copper powder was calculated to be about 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{day}$ from weight loss of sheet sample of 5 months' immersion test. If this dissolution rate will be constantly kept, life time of anti-fouling properties of APF film 25 μm thick will be estimated to be 20 to 30 months.
- (5) At the surface side of APF film, copper was found to be depleted. It is due to the dissolution of copper to sea water and the insufficient diffusion of copper from tube side. Therefore, anti-fouling life will be expected to be prolonged although the anti-fouling ability may decrease.

1. 緒 言

厚さ約20 μm の有機樹脂皮膜を、その内面に形成したAPF復水器管は海水耐食性に優れ、発電、石油、造船、造水等の熱交換器に多量に使用されてきた¹⁾。しかし、本皮膜には防汚性がないため、塩素無処理海水を冷却水に使用する場合には海生生物が付着しやすく、使用環境や条件によってはフジツボ付着下での腐食²⁾やスライム^{*1}

形成による伝熱性能低下等の障害の生じる恐れがある。このため、防汚機能を有するAPF皮膜の開発が必要となってきた。

防汚塗膜の実用化は古くから船底や海水配管を対象に行われてきた。最近になって、特に発電プラントにおける冷却海水に対する塩素処理の規制が強化されることに伴い、環境に対する影響の少ない塗装系の研究開発が塗料製造業者、需要家間で活発になっており関係者の関心を集めている³⁾。現在、実用あるいは研究段階にある防汚塗料を整理すると次のようである。市販の防汚塗料は、抽出型 (Insoluble matrix)、自己研磨型 (Self polishing) 及び低表面エネルギー型 (Low surface energy) の三種に大別される。抽出型は最も古くから実用化されてきたもので、 Cu_2O 、三有機錫化合物等の防汚成分を樹脂中に分

* 電気化学協会海生生物汚損対策懇談会主催。"無公害生物付着防止対策シンポジウム"(昭和61年9月、於・東京)で発表

** 技術研究所金属材料研究部 工学博士

*** 技術研究所金属材料研究部

*1 バクテリア、菌類、珪藻類、原生動物等による生物皮膜を"スライム"と称した。

散させ、海水との接触界面に防汚皮膜を形成し、効力を発揮させるものである。本塗料は、大型海生生物付着防止には有効であるが、海藻等の植物性海生生物には効果が小さく、かつ、防汚成分の溶出速度が経時的に低下するため、有効期間が長くない等の欠点があるといわれている⁴⁾。自己研磨型は、長期間の防汚性の持続と植物性海生生物への防汚効果を目的に研究開発が行われてきたもので、アクリルポリマー樹脂に三有機錫化合物、例へば、トリフェニル錫、トリブチル錫、を化学結合させたアクリル共重合体がその代表例で、昭和48年より日本造船工業会が使用を許可し、今日では広く使用されている⁵⁾。本塗料の場合、海水との接触面が加水分解して防汚成分を溶出し、同時に塗膜も海水の流動により溶出する。従って、防汚機能は塗膜が消耗するまで接続するとされており、厚膜化によってかなり長期にわたる効果が期待できる。しかし、欠点として、海水が塗膜内に浸漬してから加水分解が生じるまでにかなり時間がかかるため、この間に生物付着が生じることである。この欠点を補うために Cu_2O を分散させた併用型も実用化されている。低表面エネルギー型は、環境保全の立場から最近活発に開発されつつあるもので、シリコン系合成樹脂を使用した例が紹介されている^{6,7)}。しかし、実績面では十分とはいえない。

以上述べた防汚塗料は、専ら船底、海水配管や橋梁を対象にしたものであり、復水器管を対象にする場合に必要となる伝熱性は考慮されていない。また、後者は長尺小口径であるから、塗装性に対する配慮も重要である。銅あるいは銅合金は良好な防汚性、電気伝導性を有することから、このような復水器管内面塗膜に要求される諸性能を満たす添加物として好都合のものとみなされる。銅イオンの海生生物付着に対する優れた防汚効果は多くの研究者が認めており^{8,9)}、そして、フジツボ付着防止に有効な銅イオン濃度として0.03ppm、あるいは銅イオン溶出速度として $10\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ 以上との報告もある¹⁰⁻¹²⁾。銅粉末を塗料防汚剤に使用しようとする考えは、船底や浮標を対象とした米国特許にみられる¹³⁾。本特許では、100~325メッシュ(44~149 μm)の銅粉末を表面の酸化物を除去した後、50wt%以上をエポキシ塗料(焼付型)に添加して使用するものである。本特許以外には、銅粉末を添加物とした防汚塗料に関する記事は見当たらず、実用化に対する問題点は明らかでない。

本報では銅粉末をAPF皮膜中に添加した場合の防汚性及び伝熱管としての諸性能を調査したものである。防汚機能をより長期的にわたって持続させる目的で10%キュプロニッケル粉末添加塗料についても一部検討を加えた。更に、市販の有機錫系塗料、低表面エネルギー型塗料についても、その特性を比較調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材

JIS H3300 C6871の板(幅50mm、長さ110mm、厚み1.2mm)及び管(外径25.4mm、肉厚1.24mm、長さ1,000mm)内面に、以下の粉末を最大50wt%まで添加したAPF塗料を、前者については浸漬法で両面に厚さ100 μm 、後者はエアスプレー法によって管内面に厚さ25 μm を目標として塗装した。銅粉の種類は、電解銅(樹枝状、 $3\phi\times 10\mu\text{m}$ 以下、銅粉Eと称す)、搗碎銅(りん片状、 $3\text{t}\times 30\mu\text{m}$ 以下、銅粉C、Lと称す)、10%キュプロニッケル(粒状、15 μm)及び亜酸化銅(粒状、15 μm)である。比較材は、無塗装アルミニウム黄銅管(C6871)、従来型APF管及び市販の防汚塗料(有機錫アクリル共重合体、代表面エネルギー型シリコン系合成樹脂)塗布アルブラック管である。Fig. 1にLタイプの銅粉末30wt%添加APF皮膜の断面写真を示す。

2.2 海水浸漬及び通水試験装置

Fig. 2に浸漬試験片取付方法を示す。試験片4枚を塩ビ製ラックに固定し、これを内容積200lの塩ビ水槽中に浸漬した。この水槽中に、塩素無処理の清浄な海水を50l/minの割合で導入し、所定期間連続して試験した。一方、通水試験装置は、取水ポンプ、塩ビ配管(約100m)、弁、塩ビ水室及び試験管取付部(21本同時装着)からなり、試験管内の流速調整は塩ビ弁にて行った。

2.3 実験方法

試験は、瀬戸内海に面したA、B2か所の発電所取水口近傍に設置した前記装置にて行った。両発電所とも取水

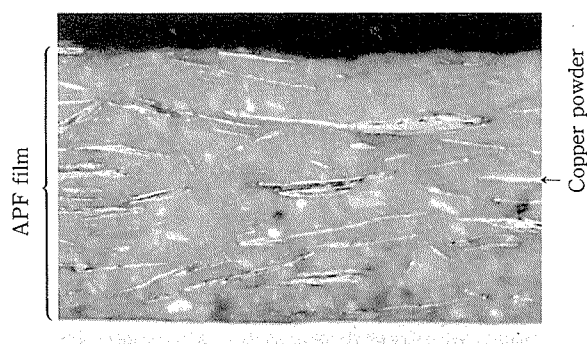


Fig. 1 Cross section of APF film containing 30% copper powder of type L. ($\times 300$)

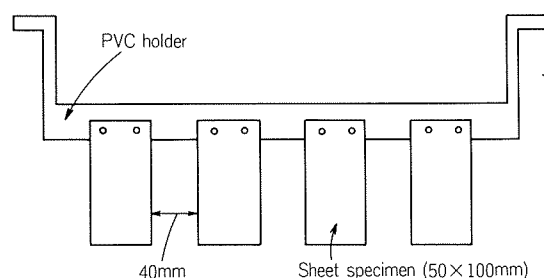


Fig. 2 Setting samples for immersion test in sea water.

海水は清浄であった。

浸漬試験は、A 発電所では昭和59年7月から37日間、B 発電所では昭和60年7月より同年12月まで153日間実施した。供試材として、前者では銅粉末、10%キュプロニッケル粉末、亜酸化銅粉末をそれぞれ20wt%まで添加したものを、後者では防汚効果が認められた銅粉末に限りて添加量を50wt%まで増やしたものを使用した。本試験では専ら大型の海生生物（フジツボ）の付着個数を評価対象とした。

通水試験は、B 発電所において昭和60年5月末より同年12月末までの203日間実施した。この間、約40日目毎に管内の付着物をφ26mm中硬質のスポンジボールを2回通すことにより採取し、管内面を清浄面に復帰させた後、次の試験に供した。すなわち、同一供試材にて5回にわたって通水試験を繰り返した。供試材は、A 発電所浸漬試験で防汚効果が認められた銅粉末添加試料のみとし、その添加量はスプレー塗装が容易に行える20wt%までとした。比較には、市販の2種類の防汚塗料塗布アルブラック、従来型APF及び無塗装アルブラックを用いた。管内海水平均流速は、海生生物が付着しやすく、かつ、実用上の下限値に近い0.5m/sec及び1.2m/secとした。約40日の通水試験毎に、各供試管内面の付着物をピーカに採取し、これを試験管内に移し、24hr沈静させてから、その体積を求めた。これを湿体積とし、供試管内面積当り(cc/cm²)で表示した。その後、これを濾過し、採取物

を75℃で15hr乾燥させて重量を求め、乾燥重量(mg/cm²)とした。見掛け比重は乾燥重量対湿体積として整理した。

3. 実験結果

3.1 板状試験片浸漬試験

A 発電所において37日間浸漬試験した場合の、各試験片のフジツボ付着個数を Fig. 3 に示す。銅粉末の添加は、最も防汚効果が大きく、20wt%添加試料ではフジツボ付着が零であった。10%キュプロニッケル粉末の防汚効果は亜酸化銅粉末と同程度であって、20wt%添加試料でやや効果が認められるものの銅粉末に比べ小さかった。

B 発電所においては銅粉末のみを取上げ、50wt%まで添加した試料について153日間浸漬した。約40日目毎にラックを引上げ、フジツボの付着状況を目視観察した。最初の40日間のフジツボ付着数は銅粉無添加 APF 試料でも100cm²当り3個と少なかった。続く40日間で5～10個まで増えたが、その後さほど増加せず、A 発電所での試験に比べ著しく少なかった。153日後のフジツボ付着個数と銅粉添加量との関係を Fig. 4 に示す。銅粉の添加は明らかにフジツボ付着低減に有効であって、30wt%以上の添加では付着個数が零であった。

3.2 管状試験片通水試験

3.2.1 フジツボの付着

フジツボの管内面への付着は、管内流速に著しく依存した。すなわち、流速1.2m/secの場合、5月からの7か月間の試験期間中において、わずかに7月～8月の間通水した場合に限って、銅粉添加量10wt%の試料で3個、添加量20wt%の試料で1個の付着が認められたにすぎない。一方、流速0.5m/secの場合、11月～12月の期間を除き最大90個に及ぶ付着が認められた。第1期から第5期

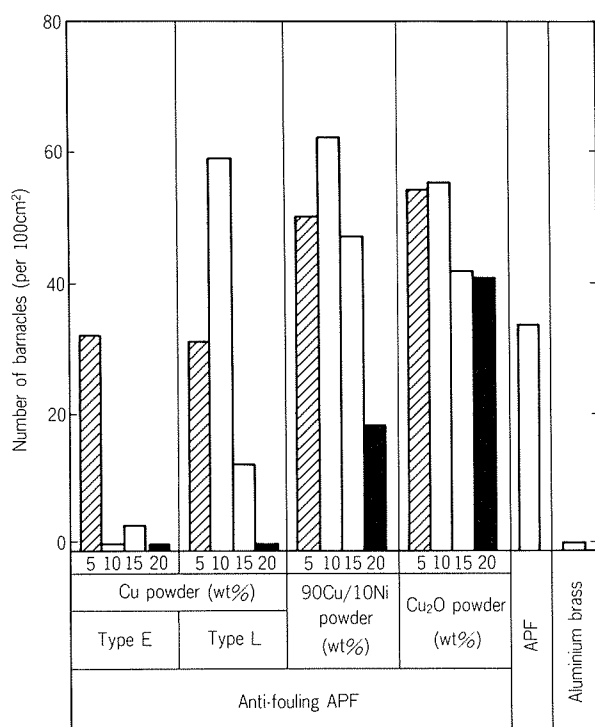


Fig. 3 Effect of various types of powder added to APF film on attachment of barnacles to sheets immersed into clean sea water at A power station for 37 days.

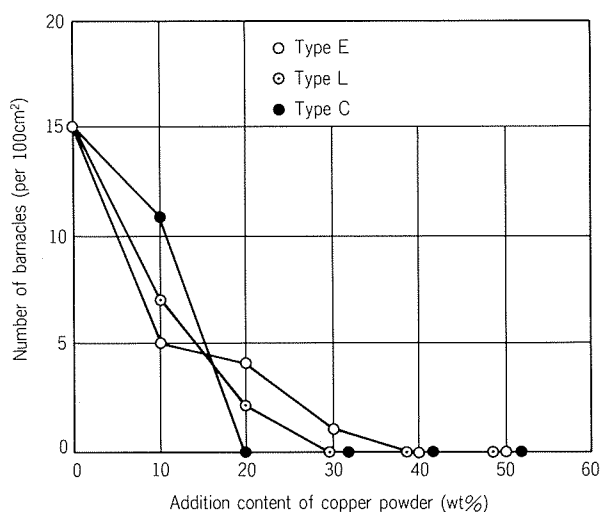


Fig. 4 Effect of copper powder contents of APF film on attachment of barnacles to sheets immersed into clean sea water at B power station for 153 days.

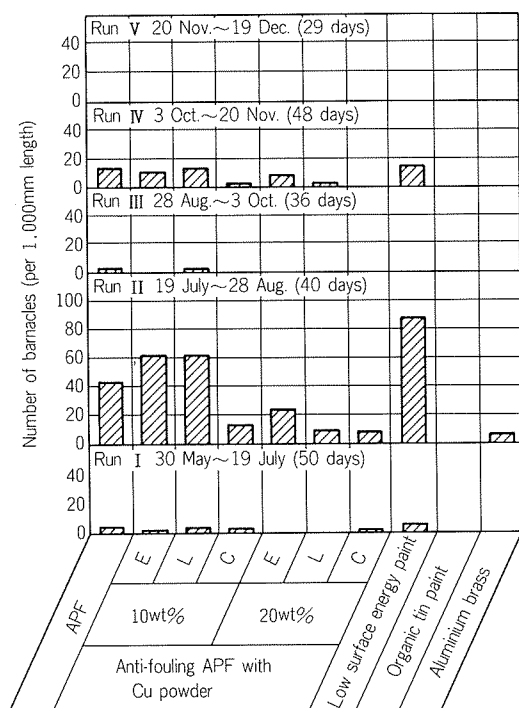


Fig. 5 Comparison of number of barnacles attached to aluminium brass tube coated by various types of anti-fouling paint tested repeatedly during end of May to mid of December in 1985. Non-chlorinated clean sea water passed to sample tubes at the velocity of 0.5m per second.

にわたる各試験期毎の付着個数を Fig. 5 に示す。7月～8月の期間において、いずれの試料にも多量の付着が認められるが、銅粉添加量20wt%試料が無添加や10wt%添加試料に比べ付着個数が少ない。市販の防汚塗料の内、低エネルギー型シリコン系には全くその効果が認められず、一方、有機錫系には極めて大きな防汚効果が認められたものの、スポンジボールにて付着物を採取する際に塗膜も同時に研削除去され、3か月目以降の試験（すなわち、8月28日以降の試験）ではアルミニウム黄銅の表面にもどった。なお、銅粉添加 APF 皮膜は、7か月間の通水後においても、極めて良好な塗膜密着性を示した。

3.2.2 スライムの付着

管内の付着物は軟質の沈土状で、試験管内に沈積した状態では深緑色を呈した。湿体積ベースで求めた各試験期毎のスライム付着速度を Fig. 6 に示す。試験結果について通水時期の影響をみると、流速1.2m/sec系列では、第4期（10月3日～11月20日）で最大値を示し、次いで、第5期（11月20日～12月19日）、第3期（8月29日～10月3日）、第2期（7月19日～8月29日）、第1期（5月30日～7月19日）の順に減少した。流速0.5m/sec系列では、第5期が最大値を示し、次いで第4、第3、第2、第1の順に減少したが、第5期を除き期間の差は小さかった。

銅粉末の影響をみるため、3種類の銅粉末を一括して添加量毎にデータを平均し、比較材とともに Fig. 7 に示

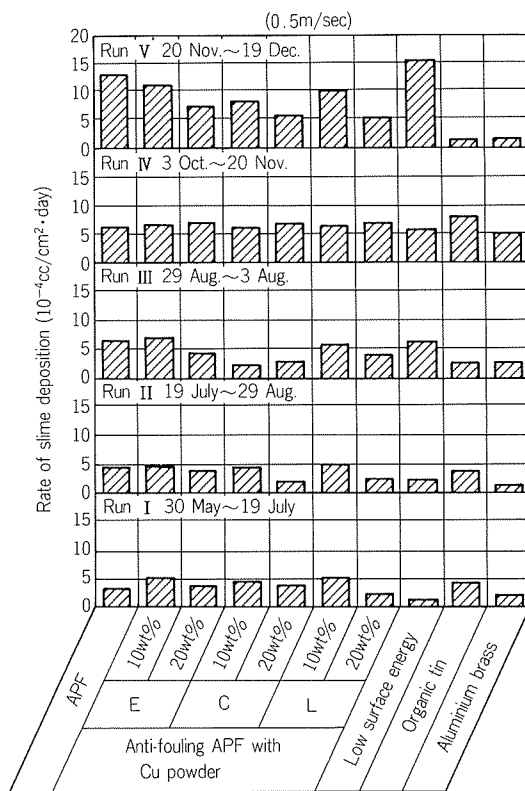
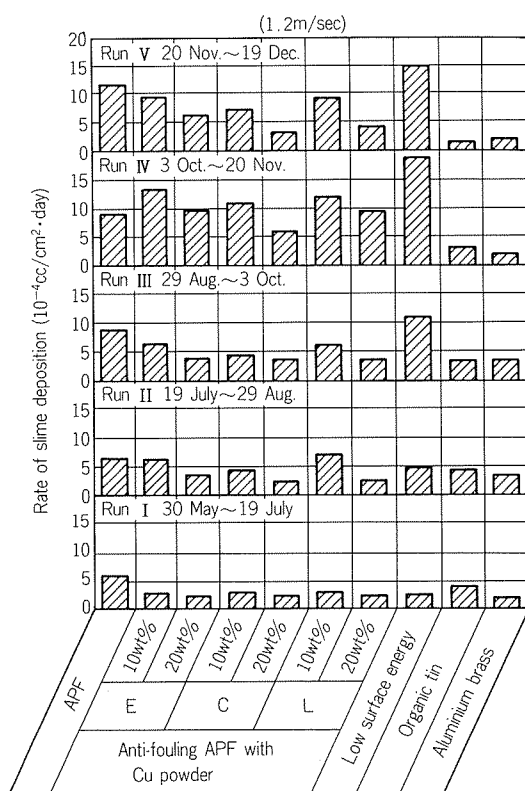


Fig. 6 Comparison of the rate of deposition of slime of aluminium brass tubes coated by various types of anti-fouling paint tested repeatedly during end of May to mid of December in 1985. Slime was measured by wet volume base.

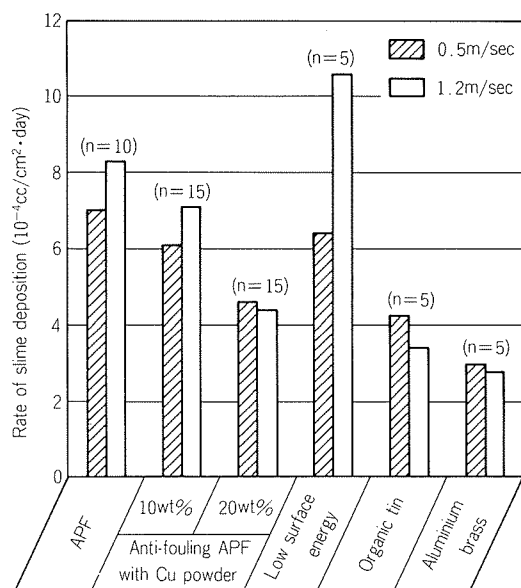


Fig. 7 Mean slime deposition rate of aluminium brass tubes coated by some anti-fouling paints.

した。銅粉末添加の効果はいずれの流速の場合とも認められ、20wt%添加試料の値は無添加試料に比べ30~50%の減少となっている。しかし、アルミニウム黄銅に比べると1.5倍程度と大きい。更に、これを各通水期毎に無添加試料に対する比率に直してFig. 8に示した。本図にみられるように、スライム付着防止効果が明瞭に認められた時期もあるが、そうでなかった時期もあり、特に、スライム付着が大きかった第4期では防汚効果が小さい。また、流速0.5m/secにおいては、1.2m/secにおけるよりも防汚効果が小さい。

ビーカ内に沈静したスライムを濾紙上に集めて乾燥させた後、求めた重量に関する各種試験要因の影響は、前述の湿体積の場合と類似していた。乾燥重量/湿体積にて求めた比重について、同一試験期の試料間の差異はほとんど試められない。試験時期及び流速については、Fig. 9に示すような傾向がみられた。すなわち、第1期より第5期にかけて漸増の傾向があり、かつ、0.5m/secにおいて常に1.2m/secより10~30%大きい。このような見掛け比重の変化、差異は付着物質の違いによるものと考えられた。Table 1に、見掛け比重に著しい差異が認められた第1期と第5期の0.5m/sec試料の付着物分析結果(EPMAによる)を示す。第1期試料の付着物には、Al, Si, Fe, S, Clが多く、一方、第5期試料の付着物にはOが著しく多い。今回、LOIあるいは有機物に関する分析を行っていないので明言できないが、Si量の差からみて第1期試料の付着物は珪藻類をはじめとするスライム類がより支配的であったとみなされ、一方、第5期では極端に高い酸素量と見掛け比重値より土砂や金属酸化物がより支配的であったものと推察される。なお、銅粉末添加試料の付着物から、少量ではあるがCu分が検出され

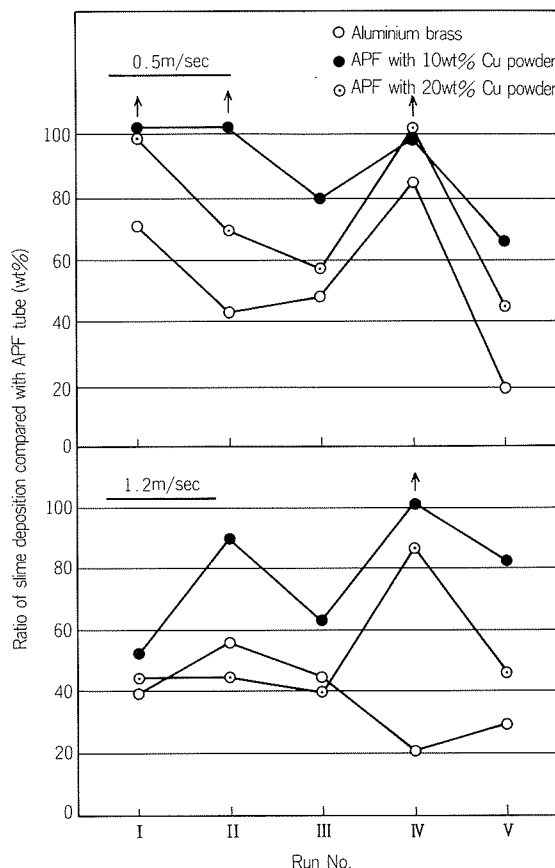


Fig. 8 Changes of slime deposition rate of anti-fouling APF tubes containing copper powder compared with conventional APF tube during five terms from May to December in 1985.

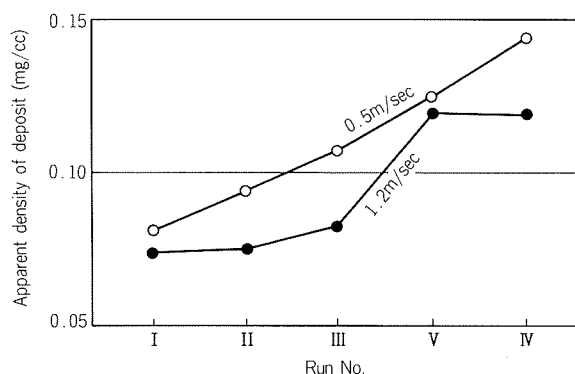


Fig. 9 Changes of apparent density of deposition at tube inside with test term. Figure is mean value of all sample tubes for each term.

ており、溶出した銅イオンが海生生物付着防止に有効であったことを裏付けている。また、第1期試験における有機錫塗料試料の付着物から多量のSnとCuが検出されているが、これは本塗料が有機錫とCu₂Oとの併用型であることを示している。なお、第5期試験における同試料からは両成分とも検出されていないが、これは先に述べたように本塗料が第3期以降消失したことによる。

Table 1 Chemical analysis of inside deposit by EPMA. (wt%)

Specimen (0.5m/sec)			O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Mn	Fe	Cu	Sn
Run I	APF		24.1	1.9	2.2	13.5	33.6	2.1	5.6	0.5	0.3	6.9	0.0	—
	Anti-fouling APF containing 20wt% Cu powder	E type	20.4	1.7	1.9	11.8	29.2	1.1	1.2	0.4	0.2	6.7	0.1	—
		L type	16.0	1.3	1.9	10.1	24.8	3.5	3.3	0.4	0.1	6.0	0.2	—
	Low surface energy paint		18.7	1.3	2.5	13.8	32.9	3.7	2.5	0.5	0.3	8.8	0.0	—
	Organic tin paint		19.7	1.2	2.7	14.0	29.9	3.5	2.7	0.6	0.3	9.0	1.5	0.7
	Aluminium brass		25.0	1.5	1.7	12.3	30.0	4.7	4.5	0.7	0.1	6.0	0.5	—
Run V	APF		55.4	1.8	1.1	8.0	18.4	0.6	1.0	0.2	0.4	1.5	<0.1	—
	Anti-fouling APF containing 20wt% Cu powder	E type	54.1	0.8	1.9	9.5	17.6	1.4	1.3	0.5	0.2	5.0	0.2	—
		L type	47.9	1.4	1.0	5.2	16.8	3.4	0.9	0.3	0.1	3.2	0.2	—
	Low surface energy paint		59.7	1.2	1.3	7.9	18.0	0.6	0.8	0.5	0.2	3.0	0.0	—
	Organic tin paint		45.8	1.5	1.2	8.1	15.3	1.7	2.4	0.8	0.2	3.1	0.0	0.0
	Aluminium brass		47.6	1.9	1.2	6.8	16.2	1.3	3.3	0.5	0.3	9.0	0.5	—

3.3 防汚効果の有効期間

板状試験片の153日間浸漬後の試験前に対する重量減少量を、銅粉末添加量との関係で Fig. 10 に示した。銅粉末添加量とともに重量減少量が大きくなり、ほぼ30%添加量にて飽和値に達している。重量減少が APF 皮膜からの銅イオンの溶出のみによるとし、試料表面積当りの銅イオン溶出速度を求めた結果を Fig. 11 に示す。更に各試料についての溶出速度が持続すると仮定し、膜厚25 μ mのAPFに10~50wt%の銅粉を添加した場合のすべての銅粉が溶出するまでの時間を求めて併記した。APF 皮膜への銅粉末添加量とともに溶出速度も増大している。溶出速度は30~40%銅粉末添加試料で10 μ g/cm²・day程度であって、この値は防汚効果の期待できる溶出速度の下限にある^{10~12)}。仮りに、本図に併記した溶出時間を防

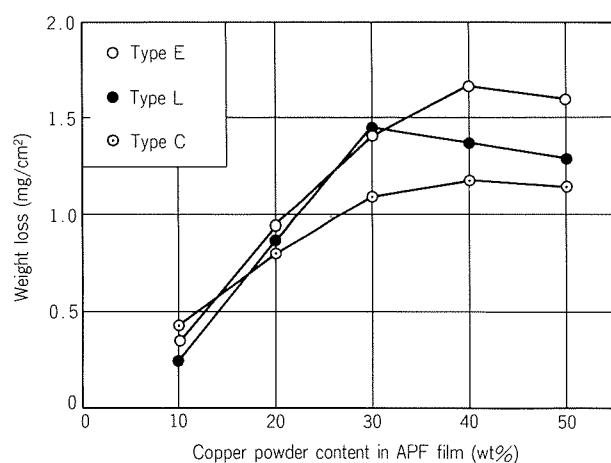


Fig. 10 Effect of copper powder contents of anti-fouling APF on weight loss of sheet sample immersed in clean sea water at B power station for 153 days.

汚ライフとすると20~30か月間となる。

Fig. 12に30wt%銅粉末添加 APF 皮膜断面の海水浸漬試験前及び153日間浸漬後の EPMA による銅原子に関する面分析結果を示す。海水浸漬前試料では、ほぼ均一に銅原子が存在しているが、153日間浸漬後の試料では表層部において銅原子欠乏層が不規則に形成されている。防汚機能を維持するには内部に存在する銅原子が皮膜内に浸漬した海水中に溶解し、これが表層まで拡散してくる必要があろう。153日間海水浸漬した板状試料について、その表面付着物を水洗除去した後、500mlの3%NaCl中に10日間浸漬し、溶出した銅イオン量を原子吸光光度法によって測定した。なお、比較材として塗装直後の試料

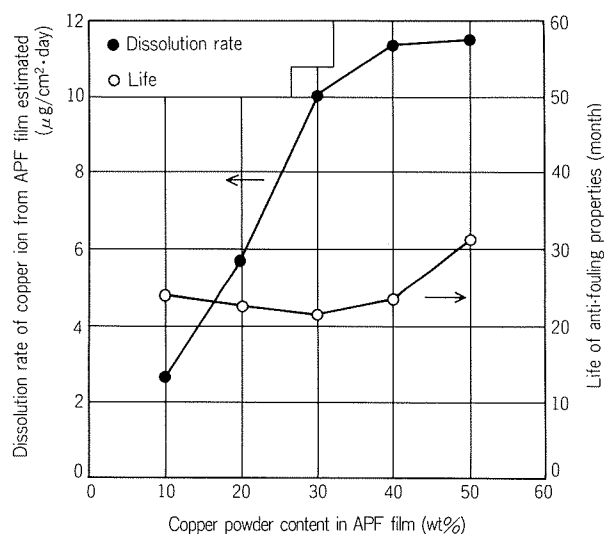


Fig. 11 Effect of copper powder contents of APF film on copper ion dissolution rate estimated from data in Fig. 10 and the time to full dissolution of copper powder (life of anti-fouling properties)

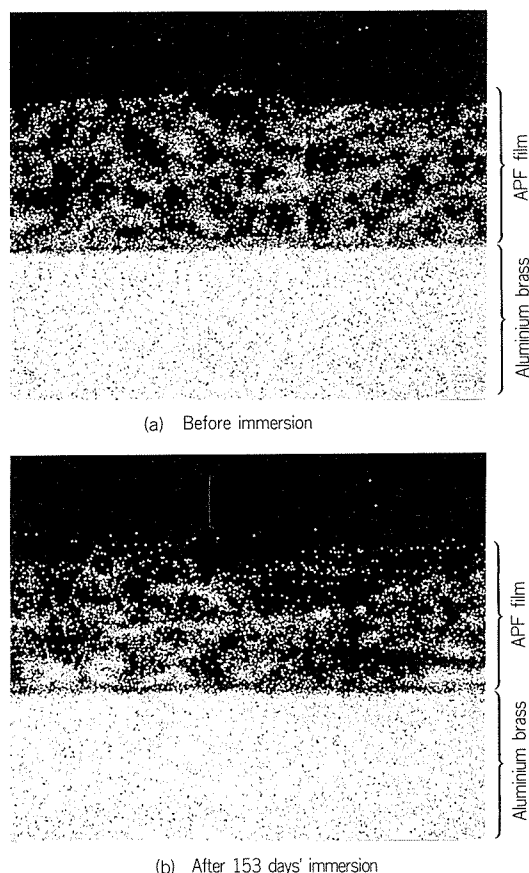


Fig. 12 Distribution of copper in APF film containing 30 wt% copper powder detected by EPMA before and after immersion test of 153 days ($\times 250$)

及びアルブラックも試験に供した。試料表面積当りの溶出銅イオン濃度を Fig. 13 に示す。153日間浸漬後の試料においても銅粉末添加量とともに溶出銅イオン量は増加傾向にあるもののその差異は小さく、かつ、溶出量そのものが塗装直後の値に比べ1/20程度にまで減少している。

以上の調査から銅粉末添加 APF 皮膜の防汚能力は時間とともに低下するが、そのライフは Fig. 11 にて推定した値より更に長時間である可能性も考えられる。長期間の海水通水試験により防汚ライフを知ることともに寿命延長のために、APF皮膜の厚膜化、銅粉末とキュープロニッケル粉末の混合添加、30%以上の多量の粉末含有塗料のスプレー塗装技術等の検討が必要である。

3.4 伝熱管としての性能

3.4.1 熱貫流率

25 μ m厚みの膜厚を有するAPF管(外径1", 肉厚1.245 mm)の伝熱性能に及ぼす銅粉末添加の影響を求めた。伝熱測定は、管外面100℃飽和蒸気、管内面流速2 m/secの工水との熱交換条件下にて行った。復水器におけるアルミニウム黄銅管の熱貫流率を3,110 kcal/m²h℃として、この値を基準にして APF 管の熱貫流率、無塗装管に対する低下率及び APF 皮膜の伝熱抵抗値を求めた。

測定結果を Fig. 14 に示す。銅粉末添加量とともに皮

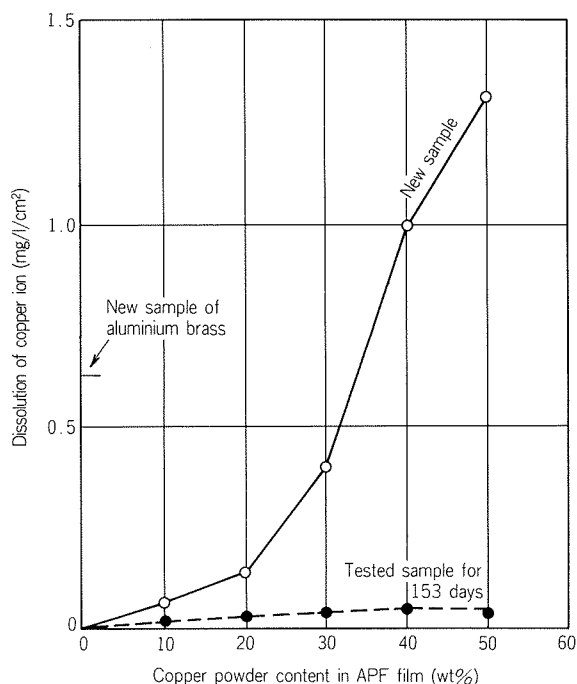


Fig. 13 Comparison of copper ion dissolution of tested sample with that of new sample. Copper ion dissolution test was made by dipping sheet samples into 3% NaCl for 10 days.

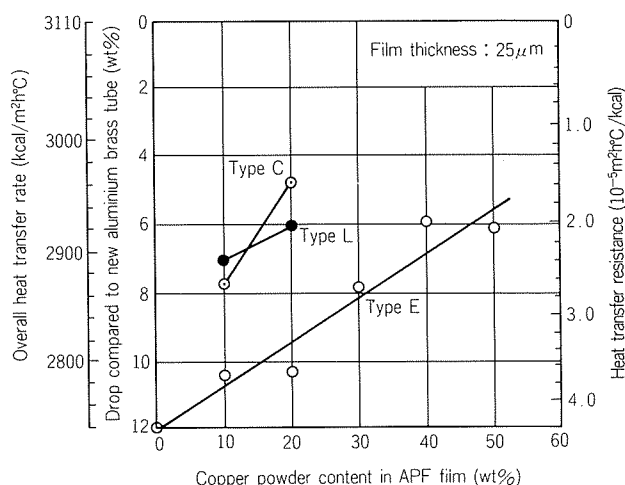


Fig. 14 Relation between copper powder contents of APF-A2 film and heat transfer rate.

膜の伝熱抵抗値は減少し、タイプE粉末では添加量10wt%当り $0.4 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ h}^\circ \text{C} / \text{kcal}$ 改善している。タイプC, L粉末の添加はこれより更に伝熱抵抗値の減少幅を大きくする傾向にあり、10wt%当り $1 \sim 1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ h}^\circ \text{C} / \text{kcal}$ 改善している。これを熱貫流率の低下率でみると、銅粉末無添加 APF 管の無塗装アルブラック管に対する低下率が12%であるのに対し、タイプE粉末を30wt%添加した場合には8%, タイプC, L粉末を30%添加した場合には3%の低下率にとどまると推定される。

3.4.2 電気化学的性質

流動海水中における自然電極電位及び分極抵抗値を測定した。前者は -300mVSCE 、後者は $30\sim 40\text{W}\Omega\text{cm}^2$ であって、従来のAPF管と同程度の値を示した。また、約7か月間海水通水後の試料においても特性値の低下はみられなかった。

4. 結 言

APF管に防汚性を供与する目的で銅粉末、10%キュプロニッケル粉末、亜酸化銅粉末を最大50wt%まで添加したAPF塗料を塗布し、板状試験片による浸漬試験と管状試験片への通水試験を行い、最長7か月間にわたって各種粉末添加の効果を評価した。

(1) 銅粉末の添加は、 Cu_2O 粉末及び10%キュプロニッケル粉末に比べフジツボの付着に対する抑制効果が大きかった。

(2) 銅粉末を20wt%以上添加した場合に、フジツボ付着及びスライム付着に対する抑制効果が認められた。

(3) 銅粉末添加量の増加とともに防汚効果も向上し、40wt%添加量にてその効果は飽和する。スプレー塗装性の点からも40wt%程度が添加量の上限值である。

(4) 銅粉末20wt%添加試料において、7か月間の海水通水後においても十分な防汚性、耐食性、塗膜密着性を示した。

(5) 銅粉末の添加は、伝熱性能の向上をもたらした。40wt%の銅粉末添加APF-A2塗料を $25\mu\text{m}$ 厚みでアルミニウム黄銅管に塗布した場合、無塗装アルミニウム黄銅管に対する熱貫流率低下率が3%程度に収まる。

(6) 銅イオンの溶出速度は、30wt%以上の銅粉末を含む試料の5か月間の浸漬試験における重量減少量から $10\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{day}$ と見積られた。この溶出速度がその後も持続すると仮定すると、 $25\mu\text{m}$ 厚みのAPF皮膜の銅粉末が

溶出するのに20~30か月かかる。

(7) APF皮膜の表層部側では銅原子の欠乏部がみられる。これは、銅の海水への溶出に対し金属地肌側からの銅の拡散が遅れたためと考えられる。従って、APF皮膜の防汚ライフは、防汚力が時間と共に低下するものの、前項の推定値より長くなるであろう。

文 献

- 1) 永田公二, 佐藤史郎: 本誌, **27** (1986), 18.
- 2) 川辺允志, 永田公二, 須藤久治, 田部善一, 加戸隆介, 橘高二郎: 腐食防食協会, 第32回腐食防食討論会予稿集, 60年8月, (於)札幌.
- 3) 例えば, EPRI主催 "Condenser Biofouling Control Symposium, The State-of-the-Art," 18-20 June 1985, Florida, U.S.A.
- 4) 例えば, 木田孝道, 山本達雄, 安井勝美: 関電総研報告, **25** (1979), 163; 冬木享: "防食塗装シンポジウム" 予稿集, **41**, 1984年7月, (於)東京, 電気化学協会海生生物汚損対策懇談会.
- 5) 神例昭一: 防食技術, **31** (1972), 362.
- 6) 広田信義: "防汚塗装シンポジウム" 予稿集, 80, 1984年7月, (於)東京.
- 7) 米原洋一, 平間敏郎, 名西靖: "無公害生物付着防止対策シンポジウム" 予稿集, 48, 1986年9月, (於)東京, 電気化学協会海生生物汚損対策懇談会.
- 8) 例えば, A. Hall and A.J.M. Baker: ICNRA Proj. No. 306 (Dec. 1982).
- 9) 永田公二, 須藤久治, 川辺允志, 勝山一郎: 本誌**27** (1986), 80.
- 10) T.A. Banfield: J. Oil Col. chem. Assoc., **69** (1980), 93.
- 11) C.M. Sghibartz: *Proceeding of 6th International Congress on Marine Corrosion and Fouling, Vol.2 Marine Biology, Greece* (Sep. 1984), 399.
- 12) K.E.J. Miller: *Proceeding of Conference, Copper Alloys in Marine Environments*, CDA paper No. 19, 1985.
- 13) D.M. Marshall: 米国特許 No. 886951, (Mar. 15, 1978).

論文

防汚型APF復水器管の開発*

永田 公二** 須藤 久治***

Development of APF Condenser Tube Having
Anti-Biofouling Properties

Koji Nagata and Kyuji Sudo

住友軽金属工業株式会社技術研究所

防汚型APF復水器管の開発*

永田 公二** 須藤 久治***

Development of APF Condenser Tube Having Anti-Biofouling Properties

Koji Nagata and Kyuji Sudo

In order to improve the anti-fouling properties of conventional APF condenser tube, some quantities of copper, 90/10 cupronickel and Cu_2O powders were separately prepared up to 50 wt.% to APF film. These samples of sheet and/or tube were tested for max. 7 months at the marine facilities using clean sea water without chlorination. The following results were obtained.

- (1) The addition of copper powder showed more effective to prevent the attachment of barnacle than those of 90/10 cupronickel powder or Cu_2O powder.
- (2) More than 20wt.% copper powder addition was necessary to suppress the macro and micro biofouling. The anti-fouling effect of copper powder became saturation at the 40% addition.
- (3) The heat transfer rate increased with the copper powder addition. APF-A2 of 25 μm thick containing 40wt.% copper powder showed only 3% drop in heat transfer rate compared with new aluminium brass tube.
- (4) The dissolution rate of copper ion from APF film containing more than 30wt.% copper powder was calculated to be about 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{day}$ from weight loss of sheet sample of 5 months' immersion test. If this dissolution rate will be constantly kept, life time of anti-fouling properties of APF film 25 μm thick will be estimated to be 20 to 30 months.
- (5) At the surface side of APF film, copper was found to be depleted. It is due to the dissolution of copper to sea water and the insufficient diffusion of copper from tube side. Therefore, anti-fouling life will be expected to be prolonged although the anti-fouling ability may decrease.

1. 緒 言

厚さ約20 μm の有機樹脂皮膜を、その内面に形成したAPF 復水器管は海水耐食性に優れ、発電、石油、造船、造水等の熱交換器に多量に使用されてきた¹⁾。しかし、本皮膜には防汚性がないため、塩素無処理海水を冷却水に使用する場合には海生生物が付着しやすく、使用環境や条件によってはフジツボ付着下での腐食²⁾やスライム^{*1}

形成による伝熱性能低下等の障害の生じる恐れがある。このため、防汚機能を有する APF 皮膜の開発が必要となってきた。

防汚塗膜の実用化は古くから船底や海水配管を対象に行われてきた。最近になって、特に発電プラントにおける冷却海水に対する塩素処理の規制が強化されることに伴い、環境に対する影響の少ない塗装系の研究開発が塗料製造業者、需要家間で活発になっており関係者の関心を集めている³⁾。現在、実用あるいは研究段階にある防汚塗料を整理すると次のようである。市販の防汚塗料は、抽出型 (Insoluble matrix)、自己研磨型 (Self polishing) 及び低表面エネルギー型 (Low surface energy) の三種に大別される。抽出型は最も古くから実用化されてきたもので、 Cu_2O 、三有機錫化合物等の防汚成分を樹脂中に分

* 電気化学協会海生生物汚損対策懇談会主催、「無公害生物付着防止対策シンポジウム」(昭和61年9月、於・東京)で発表
 ** 技術研究所金属材料研究部 工学博士
 *** 技術研究所金属材料研究部
 *1 バクテリア、菌類、珪藻類、原生動物等による生物皮膜を“スライム”と称した。

散させ、海水との接触界面に防汚皮膜を形成し、効力を発揮させるものである。本塗料は、大型海生生物付着防止には有効であるが、海藻等の植物性海生生物には効果が小さく、かつ、防汚成分の溶出速度が経時的に低下するため、有効期間が長くない等の欠点があるといわれている⁴⁾。自己研磨型は、長期間の防汚性の持続と植物性海生生物への防汚効果を目的に研究開発が行われてきたもので、アクリルポリマー樹脂に三有機錫化合物、例へば、トリフェニル錫、トリブチル錫、を化学結合させたアクリル共重合体がその代表例で、昭和48年より日本造船工業会が使用を許可し、今日では広く使用されている⁵⁾。本塗料の場合、海水との接触面が加水分解して防汚成分を溶出し、同時に塗膜も海水の流動により溶出する。従って、防汚機能は塗膜が消耗するまで接続するとされており、厚膜化によってかなり長期にわたる効果が期待できる。しかし、欠点として、海水が塗膜内に浸漬してから加水分解が生じるまでにはかなり時間がかかるため、この間に生物付着が生じることである。この欠点を補うために Cu_2O を分散させた併用型も実用化されている。低表面エネルギー型は、環境保全の立場から最近活発に開発されつつあるもので、シリコン系合成樹脂を使用した例が紹介されている^{6,7)}。しかし、実績面では十分とはいえない。

以上述べた防汚塗料は、専ら船底、海水配管や橋梁を対象にしたものであり、復水器管を対象にする場合に必要となる伝熱性は考慮されていない。また、後者は長尺小口径であるから、塗装性に対する配慮も重要である。銅あるいは銅合金は良好な防汚性、電気伝導性を有することから、このような復水器管内面塗膜に要求される諸性能を満たす添加物として好都合のものとみなされる。銅イオンの海生生物付着に対する優れた防汚効果は多くの研究者が認めており^{8,9)}、そして、フジツボ付着防止に有効な銅イオン濃度として0.03ppm、あるいは銅イオン溶出速度として $10\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ 以上の報告もある¹⁰⁻¹²⁾。銅粉末を塗料防汚剤に使用しようとする考えは、船底や浮標を対象とした米国特許にみられる¹³⁾。本特許では、100~325メッシュ(44~149 μm)の銅粉末を表面の酸化物を除去した後、50wt%以上をエポキシ塗料(焼付型)に添加して使用するものである。本特許以外には、銅粉末を添加物とした防汚塗料に関する記事は見当たらず、実用化に対する問題点は明らかでない。

本報では銅粉末をAPF皮膜中に添加した場合の防汚性及び伝熱管としての諸性能を調査したものである。防汚機能をより長期的にわたって持続させる目的で10%キューブロニッケル粉末添加塗料についても一部検討を加えた。更に、市販の有機錫系塗料、低表面エネルギー型塗料についても、その特性を比較調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材

JIS H3300 C6871の板(幅50mm、長さ110mm、厚み1.2mm)及び管(外径25.4mm、肉厚1.24mm、長さ1,000mm)内面に、以下の粉末を最大50wt%まで添加したAPF塗料を、前者については浸漬法で両面に厚さ100 μm 、後者はエアスプレー法によって管内面に厚さ25 μm を目標として塗装した。銅粉の種類は、電解銅(樹枝状、 $3\phi\times 10\mu\text{m}$ 以下、銅粉Eと称す)、搗碎銅(りん片状、 $3\text{t}\times 30\mu\text{m}$ 以下、銅粉C、Lと称す)、10%キューブロニッケル(粒状、15 μm)及び亜酸化銅(粒状、15 μm)である。比較材は、無塗装アルミニウム黄銅管(C6871)、従来型APF管及び市販の防汚塗料(有機錫アクリル共重合体、代表表面エネルギー型シリコン系合成樹脂)塗布アルブラック管である。Fig. 1にLタイプの銅粉末30wt%添加APF皮膜の断面写真を示す。

2.2 海水浸漬及び通水試験装置

Fig. 2に浸漬試験片取付方法を示す。試験片4枚を塩ビ製ラックに固定し、これを内容積200lの塩ビ水槽中に浸漬した。この水槽中に、塩素無処理の清浄な海水を50l/minの割合で導入し、所定期間連続して試験した。一方、通水試験装置は、取水ポンプ、塩ビ配管(約100m)、弁、塩ビ水室及び試験管取付部(21本同時装着)からなり、試験管内の流速調整は塩ビ弁にて行った。

2.3 実験方法

試験は、瀬戸内海に面したA、B2か所の発電所取水口近傍に設置した前記装置にて行った。両発電所とも取水

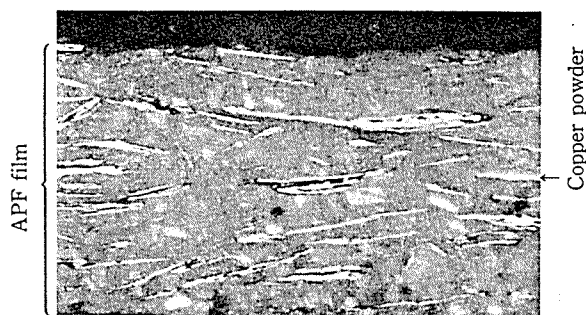


Fig. 1 Cross section of APF film containing 30% copper powder of type L. ($\times 300$)

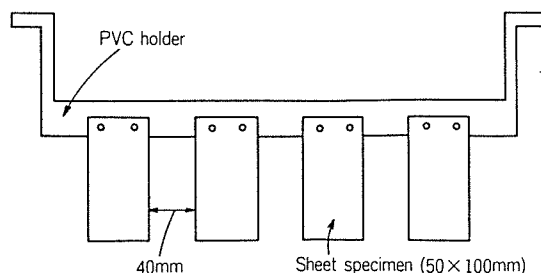


Fig. 2 Setting samples for immersion test in sea water.

海水は清浄であった。

浸漬試験は、A 発電所では昭和59年7月から37日間、B 発電所では昭和60年7月より同年12月まで153日間実施した。供試材として、前者では銅粉末、10%キュプロニッケル粉末、亜酸化銅粉末をそれぞれ20wt%まで添加したものを、後者では防汚効果が認められた銅粉末に限りて添加量を50wt%まで増やしたものを使用した。本試験では専ら大型の海生生物（フジツボ）の付着個数を評価対象とした。

通水試験は、B 発電所において昭和60年5月末より同年12月末までの203日間実施した。この間、約40日目毎に管内の付着物をφ26mm 中硬質のスポンジボールを2回通すことにより採取し、管内面を清浄面に復帰させた後、次の試験に供した。すなわち、同一供試材にて5回にわたって通水試験を繰返した。供試材は、A 発電所浸漬試験で防汚効果が認められた銅粉末添加試料のみとし、その添加量はスプレー塗装が容易に行える20wt%までとした。比較には、市販の2種類の防汚塗料塗布アルブラック、従来型APF及び無塗装アルブラックを用いた。管内海水平均流速は、海生生物が付着しやすく、かつ、実用上の下限値に近い0.5m/sec及び1.2m/secとした。約40日の通水試験毎に、各供試管内面の付着物をピーカに採取し、これを試験管内に移し、24hr沈静させてから、その体積を求めた。これを湿体積とし、供試管内面積当り(cc/cm²)で表示した。その後、これを濾過し、採取物

を75℃で15hr乾燥させて重量を求め、乾燥重量(mg/cm²)とした。見掛け比重は乾燥重量対湿体積として整理した。

3. 実験結果

3.1 板状試験片浸漬試験

A 発電所において37日間浸漬試験した場合の、各試験片のフジツボ付着個数をFig. 3に示す。銅粉末の添加は、最も防汚効果が大きく、20wt%添加試料ではフジツボ付着が零であった。10%キュプロニッケル粉末の防汚効果は亜酸化銅粉末と同程度であって、20wt%添加試料でやや効果が認められるものの銅粉末に比べ小さかった。

B 発電所においては銅粉末のみを取上げ、50wt%まで添加した試料について153日間浸漬した。約40日目毎にラックを引上げ、フジツボの付着状況を目視観察した。最初の40日間のフジツボ付着数は銅粉無添加 APF 試料でも100cm²当り3個と少なかった。続く40日間で5～10個まで増えたが、その後さほど増加せず、A 発電所での試験に比べ著しく少なかった。153日後のフジツボ付着個数と銅粉添加量との関係をFig. 4に示す。銅粉の添加は明らかにフジツボ付着低減に有効であって、30wt%以上の添加では付着個数が零であった。

3.2 管状試験片通水試験

3.2.1 フジツボの付着

フジツボの管内面への付着は、管内流速に著しく依存した。すなわち、流速1.2m/secの場合、5月からの7か月間の試験期間中において、わずかに7月～8月の間通水した場合に限って、銅粉添加量10wt%の試料で3個、添加量20wt%の試料で1個の付着が認められたにすぎない。一方、流速0.5m/secの場合、11月～12月の期間を除き最大90個に及ぶ付着が認められた。第1期から第5期

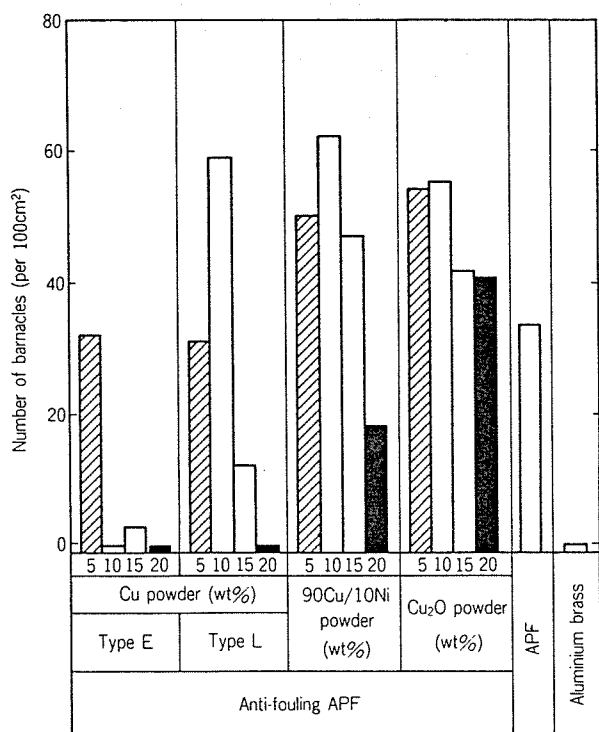


Fig. 3 Effect of various types of powder added to APF film on attachment of barnacles to sheets immersed into clean sea water at A power station for 37 days.

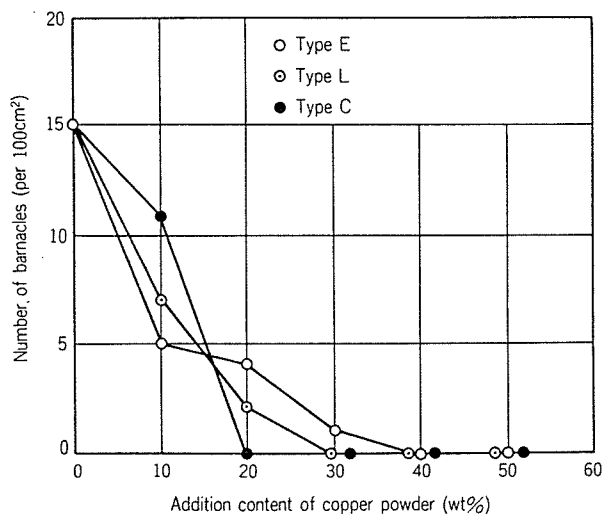


Fig. 4 Effect of copper powder contents of APF film on attachment of barnacles to sheets immersed into clean sea water at B power station for 153 days.

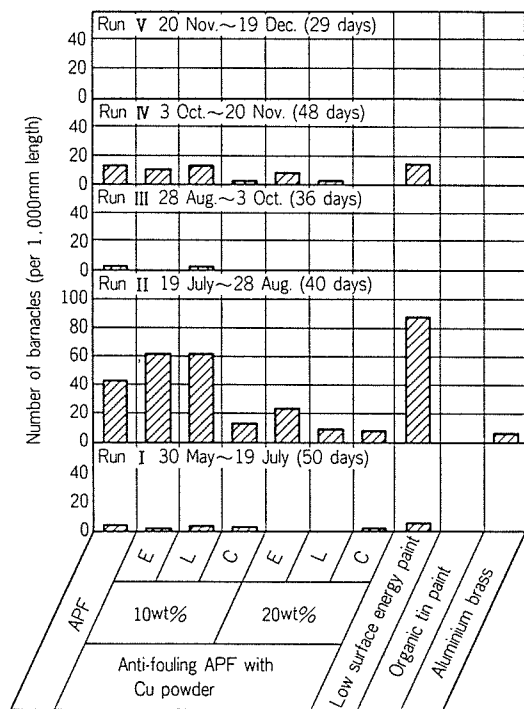


Fig. 5 Comparison of number of barnacles attached to aluminium brass tube coated by various types of anti-fouling paint tested repeatedly during end of May to mid of December in 1985. Non-chlorinated clean sea water passed to sample tubes at the velocity of 0.5m per second.

にわたる各試験期毎の付着個数を Fig. 5 に示す。7 月～8 月の期間において、いずれの試料にも多量の付着が認められるが、銅粉添加量 20wt% 試料が無添加や 10wt% 添加試料に比べ付着個数が少ない。市販の防汚塗料の内、低エネルギー型シリコン系には全くその効果が認められず、一方、有機錫系には極めて大きな防汚効果が認められたものの、スポンジボールにて付着物を採取する際に塗膜も同時に研削除去され、3 か月目以降の試験（すなわち、8 月 28 日以降の試験）ではアルミニウム黄銅の表面にもどった。なお、銅粉添加 APF 皮膜は、7 か月間の通水後においても、極めて良好な塗膜密着性を示した。

3.2.2 スライムの付着

管内の付着物は軟質の沈土状で、試験管内に沈積した状態では深緑色を呈した。湿体積ベースで求めた各試験期毎のスライム付着速度を Fig. 6 に示す。試験結果について通水時期の影響をみると、流速 1.2m/sec 系列では、第 4 期（10 月 3 日～11 月 20 日）で最大値を示し、次いで、第 5 期（11 月 20 日～12 月 19 日）、第 3 期（8 月 29 日～10 月 3 日）、第 2 期（7 月 19 日～8 月 29 日）、第 1 期（5 月 30 日～7 月 19 日）の順に減少した。流速 0.5m/sec 系列では、第 5 期が最大値を示し、次いで第 4、第 3、第 2、第 1 の順に減少したが、第 5 期を除き期間の差は小さかった。

銅粉末の影響をみるため、3 種類の銅粉末を一括して添加量毎にデータを平均し、比較材とともに Fig. 7 に示

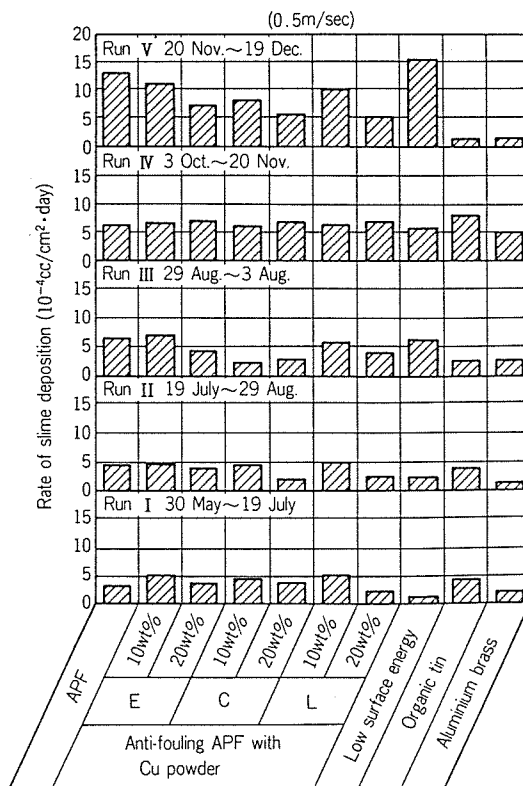
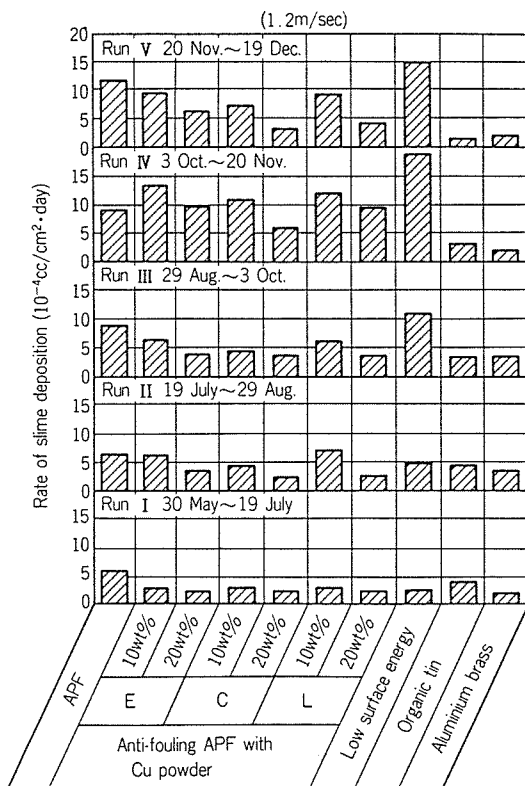


Fig. 6 Comparison of the rate of deposition of slime of aluminium brass tubes coated by various types of anti-fouling paint tested repeatedly during end of May to mid of December in 1985. Slime was measured by wet volume base.

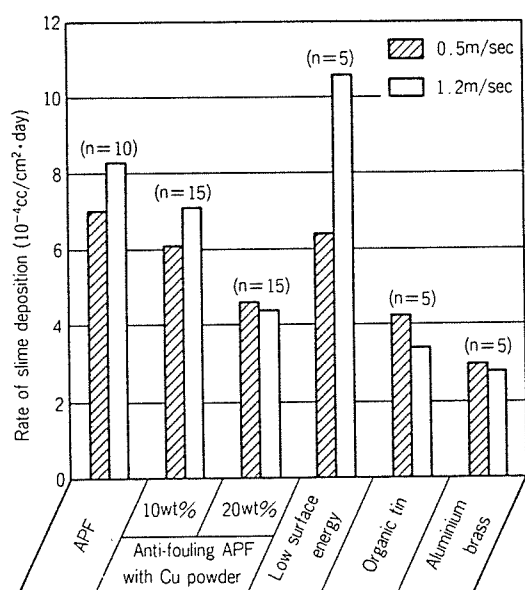


Fig. 7 Mean slime deposition rate of aluminium brass tubes coated by some anti-fouling paints.

した。銅粉末添加の効果はいずれの流速の場合とも認められ、20wt%添加試料の値は無添加試料に比べ30～50%の減少となっている。しかし、アルミニウム黄銅に比べると1.5倍程度と大きい。更に、これを各通水期毎に無添加試料に対する比率に直してFig. 8に示した。本図にみられるように、スライム付着防止効果が明瞭に認められた時期もあるが、そうでなかった時期もあり、特に、スライム付着が大きかった第4期では防汚効果が小さい。また、流速0.5m/secにおいては、1.2m/secにおけるよりも防汚効果が小さい。

ピーカ内に沈静したスライムを濾紙上に集めて乾燥させた後、求めた重量に関する各種試験要因の影響は、前述の湿体積の場合と類似していた。乾燥重量/湿体積にて求めた比重について、同一試験期の試料間の差異はほとんど認められない。試験時期及び流速については、Fig. 9に示すような傾向がみられた。すなわち、第1期より第5期にかけて漸増の傾向があり、かつ、0.5m/secにおいて常に1.2m/secより10～30%大きい。このような見掛け比重の変化、差異は付着物質の違いによるものと考えられた。Table 1に、見掛け比重に著しい差異が認められた第1期と第5期の0.5m/sec試料の付着物分析結果(EPMAによる)を示す。第1期試料の付着物には、Al, Si, Fe, S, Clが多く、一方、第5期試料の付着物にはOが著しく多い。今回、LOIあるいは有機物に関する分析を行っていないので明言できないが、Si量の差からみて第1期試料の付着物は珪藻類をはじめとするスライム類がより支配的であったとみなされ、一方、第5期では極端に高い酸素量と見掛け比重値より土砂や金属酸化物がより支配的であったものと推察される。なお、銅粉末添加試料の付着物から、少量ではあるがCu分が検出され

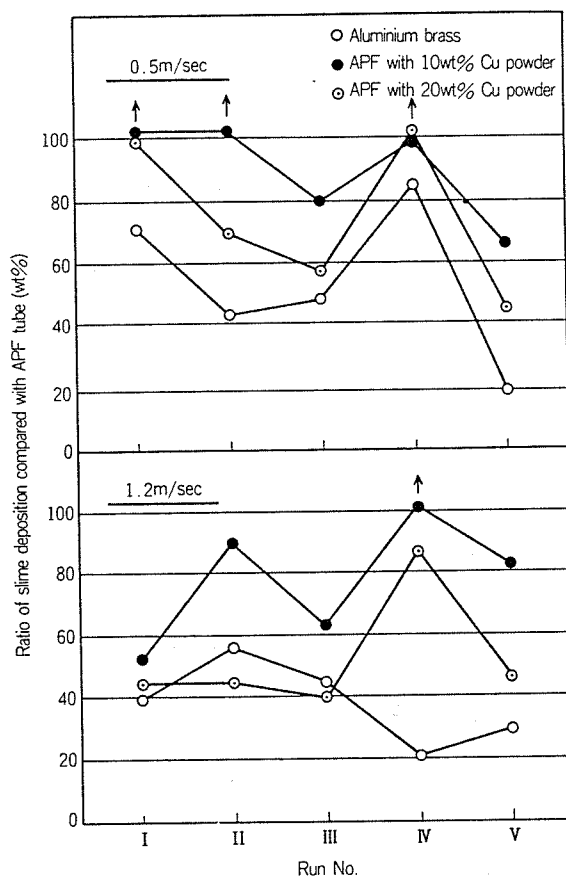


Fig. 8 Changes of slime deposition rate of anti-fouling APF tubes containing copper powder compared with conventional APF tube during five terms from May to December in 1985.

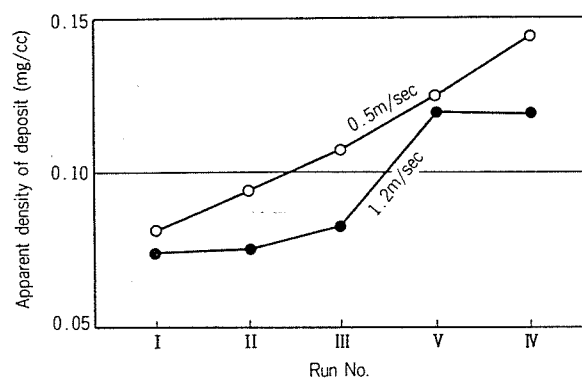


Fig. 9 Changes of apparent density of deposition at tube inside with test term. Figure is mean value of all sample tubes for each term.

ており、溶出した銅イオンが海生生物付着防止に有効であったことを裏付けている。また、第1期試験における有機錫塗料試料の付着物から多量のSnとCuが検出されているが、これは本塗料が有機錫とCu₂Oとの併用型であることを示している。なお、第5期試験における同試料からは両成分とも検出されていないが、これは先に述べたように本塗料が第3期以降消失したことによる。

Table 1 Chemical analysis of inside deposit by EPMA. (wt%)

Specimen (0.5m/sec)			O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Mn	Fe	Cu	Sn
Run I	APF		24.1	1.9	2.2	13.5	33.6	2.1	5.6	0.5	0.3	6.9	0.0	—
	Anti-fouling APF containing 20wt% Cu powder	E type	20.4	1.7	1.9	11.8	29.2	1.1	1.2	0.4	0.2	6.7	0.1	—
		L type	16.0	1.3	1.9	10.1	24.8	3.5	3.3	0.4	0.1	6.0	0.2	—
	Low surface energy paint		18.7	1.3	2.5	13.8	32.9	3.7	2.5	0.5	0.3	8.8	0.0	—
	Organic tin paint		19.7	1.2	2.7	14.0	29.9	3.5	2.7	0.6	0.3	9.0	1.5	0.7
	Aluminium brass		25.0	1.5	1.7	12.3	30.0	4.7	4.5	0.7	0.1	6.0	0.5	—
Run V	APF		55.4	1.8	1.1	8.0	18.4	0.6	1.0	0.2	0.4	1.5	<0.1	—
	Anti-fouling APF containing 20wt% Cu powder	E type	54.1	0.8	1.9	9.5	17.6	1.4	1.3	0.5	0.2	5.0	0.2	—
		L type	47.9	1.4	1.0	5.2	16.8	3.4	0.9	0.3	0.1	3.2	0.2	—
	Low surface energy paint		59.7	1.2	1.3	7.9	18.0	0.6	0.8	0.5	0.2	3.0	0.0	—
	Organic tin paint		45.8	1.5	1.2	8.1	15.3	1.7	2.4	0.8	0.2	3.1	0.0	0.0
	Aluminium brass		47.6	1.9	1.2	6.8	16.2	1.3	3.3	0.5	0.3	9.0	0.5	—

3.3 防汚効果の有効期間

板状試験片の153日間浸漬後の試験前に対する重量減少量を、銅粉末添加量との関係で Fig. 10 に示した。銅粉末添加量とともに重量減少量が大きくなり、ほぼ30%添加量にて飽和値に達している。重量減少が APF 皮膜からの銅イオンの溶出のみによるとき、試料表面積当りの銅イオン溶出速度を求めた結果を Fig. 11 に示す。更に各試料についての溶出速度が持続すると仮定し、膜厚25 μ mのAPFに10~50wt%の銅粉を添加した場合のすべての銅粉が溶出するまでの時間を求めて併記した。APF皮膜への銅粉末添加量とともに溶出速度も増大している。溶出速度は30~40%銅粉末添加試料で10 μ g/cm²·day程度であって、この値は防汚効果の期待できる溶出速度の下限にある¹⁰⁻¹²⁾。仮りに、本図に併記した溶出時間を防

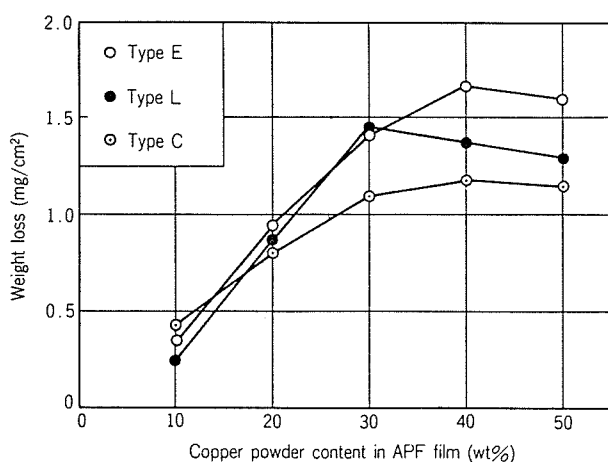


Fig. 10 Effect of copper powder contents of anti-fouling APF on weight loss of sheet sample immersed in clean sea water at B power station for 153 days.

汚ライフとすると20~30か月間となる。

Fig. 12に30wt%銅粉末添加 APF 皮膜断面の海水浸漬試験前及び153日間浸漬後の EPMA による銅原子に関する面分析結果を示す。海水浸漬前試料では、ほぼ均一に銅原子が存在しているが、153日間浸漬後の試料では表層部において銅原子欠乏層が不規則に形成されている。防汚機能を維持するには内部に存在する銅原子が皮膜内に浸漬した海水中に溶解し、これが表層まで拡散してくる必要があろう。153日間海水浸漬した板状試料について、その表面付着物を水洗除去した後、500mlの3%NaCl中に10日間浸漬し、溶出した銅イオン量を原子吸光光度法によって測定した。なお、比較材として塗装直後の試料

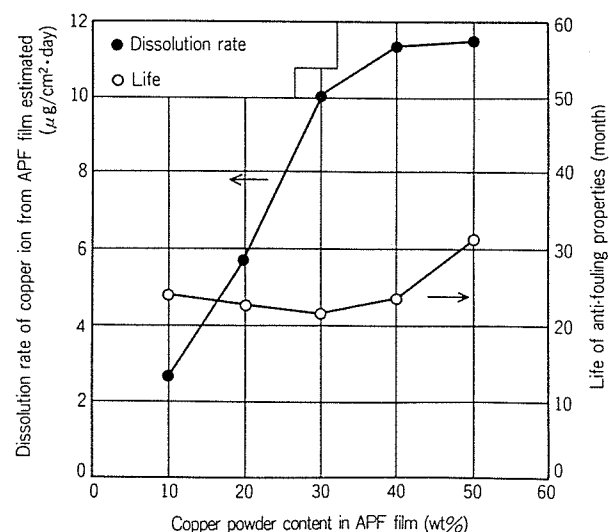


Fig. 11 Effect of copper powder contents of APF film on copper ion dissolution rate estimated from data in Fig. 10 and the time to full dissolution of copper powder (life of anti-fouling properties)

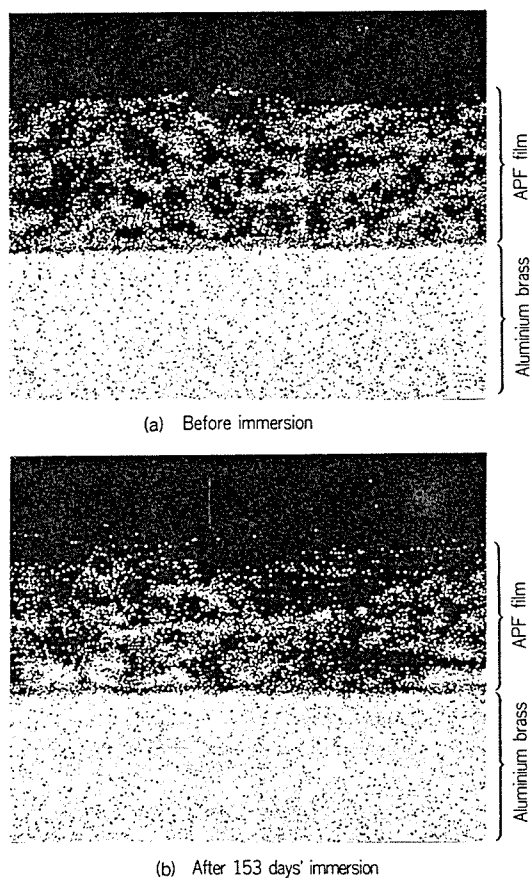


Fig. 12 Distribution of copper in APF film containing 30 wt% copper powder detected by EPMA before and after immersion test of 153 days ($\times 250$)

及びアルブラックも試験に供した。試料表面積当りの溶出銅イオン濃度を Fig. 13 に示す。153日間浸漬後の試料においても銅粉末添加量とともに溶出銅イオン量は増加傾向にあるもののその差異は小さく、かつ、溶出量そのものが塗装直後の値に比べ1/20程度にまで減少している。

以上の調査から銅粉末添加 APF 皮膜の防汚能力は時間とともに低下するが、そのライフは Fig. 11 にて推定した値より更に長時間である可能性も考えられる。長期間の海水通水試験により防汚ライフを知ることともに寿命延長のために、APF皮膜の厚膜化、銅粉末とキューブロニッケル粉末の混合添加、30%以上の多量の粉末含有塗料のスプレー塗装技術等の検討が必要である。

3.4 伝熱管としての性能

3.4.1 熱貫流率

25 μ m厚みの膜厚を有するAPF管(外径1", 肉厚1.245 mm)の伝熱性能に及ぼす銅粉末添加の影響を求めた。伝熱測定は、管外面100 $^{\circ}$ C飽和蒸気、管内面流速2 m/secの工水との熱交換条件で行った。復水器におけるアルミニウム黄銅管の熱貫流率を3,110 kcal/m 2 h $^{\circ}$ Cとして、この値を基準にして APF 管の熱貫流率、無塗装管に対する低下率及び APF 皮膜の伝熱抵抗値を求めた。

測定結果を Fig. 14 に示す。銅粉末添加量とともに皮

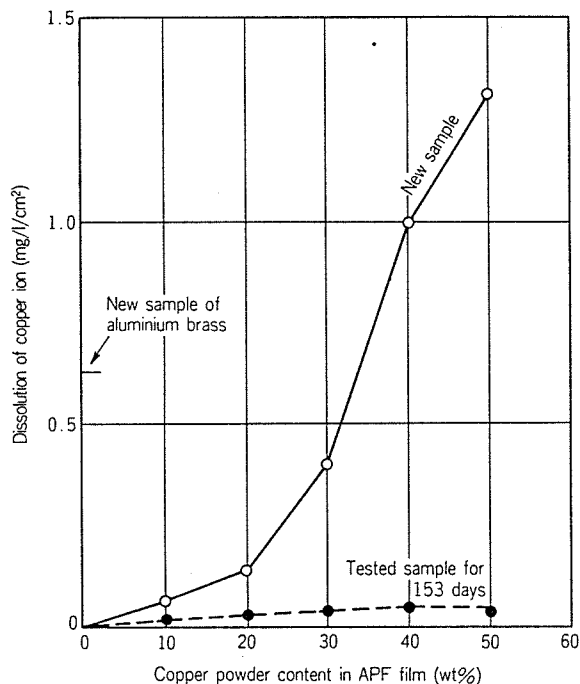


Fig. 13 Comparison of copper ion dissolution of tested sample with that of new sample. Copper ion dissolution test was made by dipping sheet samples into 3% NaCl for 10 days.

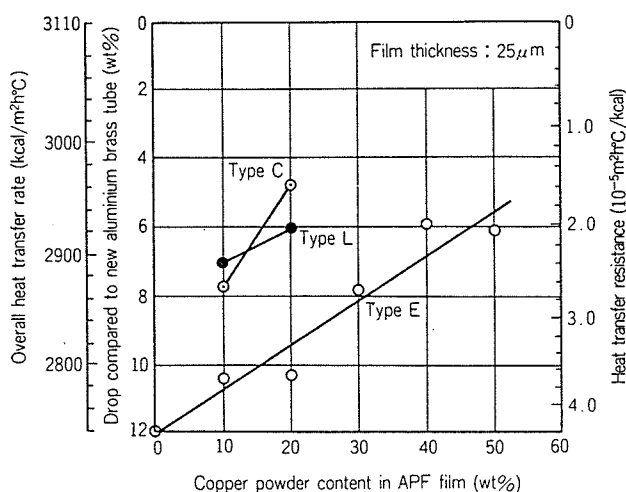


Fig. 14 Relation between copper powder contents of APF-A2 film and heat transfer rate.

膜の伝熱抵抗値は減少し、タイプE粉末では添加量10wt%当り $0.4 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ h}^{\circ} \text{C} / \text{kcal}$ 改善している。タイプC, L粉末の添加はこれより更に伝熱抵抗値の減少幅を大きくする傾向にあり、10wt%当り $1 \sim 1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ h}^{\circ} \text{C} / \text{kcal}$ 改善している。これを熱貫流率の低下率でみると、銅粉末無添加 APF 管の無塗装アルブラック管に対する低下率が12%であるのに対し、タイプE粉末を30wt%添加した場合には8%, タイプC, L粉末を30%添加した場合には3%の低下率にとどまると推定される。

3.4.2 電気化学的性質

流動海水中における自然電極電位及び分極抵抗値を測定した。前者は -300mVSCE 、後者は $30\sim 40\text{万}\Omega\text{cm}^2$ であって、従来の APF 管と同程度の値を示した。また、約7か月間海水通水後の試料においても特性値の低下はみられなかった。

4. 結 言

APF管に防汚性を供与する目的で銅粉末、10%キュプロニッケル粉末、亜酸化銅粉末を最大50wt%まで添加した APF 塗料を塗布し、板状試験片による浸漬試験と管状試験片への通水試験を行い、最長7か月間にわたって各種粉末添加の効果を評価した。

(1) 銅粉末の添加は、 Cu_2O 粉末及び10%キュプロニッケル粉末に比べフジツボの付着に対する抑制効果が大きかった。

(2) 銅粉末を20wt%以上添加した場合に、フジツボ付着及びスライム付着に対する抑制効果が認められた。

(3) 銅粉末添加量の増加とともに防汚効果も向上し、40wt%添加量にてその効果は飽和する。スプレー塗装性の点からも40wt%程度が添加量の上限值である。

(4) 銅粉末20wt%添加試料において、7か月間の海水通水後においても十分な防汚性、耐食性、塗膜密着性を示した。

(5) 銅粉末の添加は、伝熱性能の向上をもたらした。40wt%の銅粉末添加 APF-A2 塗料を $25\mu\text{m}$ 厚みでアルミニウム黄銅管に塗布した場合、無塗装アルミニウム黄銅管に対する熱貫流率低下率が3%程度に収まる。

(6) 銅イオンの溶出速度は、30wt%以上の銅粉末を含む試料の5か月間の浸漬試験における重量減少量から $10\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{day}$ と見積られた。この溶出速度がその後も持続すると仮定すると、 $25\mu\text{m}$ 厚みのAPF皮膜の銅粉末が

溶出するのに20~30か月かかる。

(7) APF皮膜の表層部側では銅原子の欠乏部がみられる。これは、銅の海水への溶出に対し金属地肌側からの銅の拡散が遅れたためと考えられる。従って、APF皮膜の防汚ライフは、防汚力が時間と共に低下するものの、前項の推定値より長くなるであろう。

文 献

- 1) 永田公二, 佐藤史郎: 本誌, 27 (1986), 18.
- 2) 川辺允志, 永田公二, 須藤久治, 田部善一, 加戸隆介, 橋高二郎: 腐食防食協会, 第32回腐食防食討論会予稿集, 60年8月, (於)札幌.
- 3) 例えば, EPRI主催 "Condenser Biofouling Control Symposium, The State-of-the-Art," 18-20 June 1985, Florida, U.S.A.
- 4) 例えば, 木田孝道, 山本達雄, 安井勝美: 関電総研報告, 25 (1979), 163; 冬木享: "防食塗装シンポジウム" 予稿集, 41, 1984年7月, (於)東京, 電気化学協会海生生物汚損対策懇談会.
- 5) 神例昭一: 防食技術, 31 (1972), 362.
- 6) 広田信義: "防食塗装シンポジウム" 予稿集, 80, 1984年7月, (於)東京.
- 7) 米原洋一, 平間敏郎, 名西靖: "無公害生物付着防止対策シンポジウム" 予稿集, 48, 1986年9月, (於)東京, 電気化学協会海生生物汚損対策懇談会.
- 8) 例えば, A. Hall and A.J.M. Baker: ICNRA Proj. No. 306 (Dec. 1982).
- 9) 永田公二, 須藤久治, 川辺允志, 勝山一郎: 本誌27 (1986), 80.
- 10) T.A. Banfield: J. Oil Col. chem. Assoc., 69 (1980), 93.
- 11) C.M. Sghibartz: *Proceeding of 6th International Congress on Marine Corrosion and Fouling, Vol.2 Marine Biology, Greece* (Sep. 1984), 399.
- 12) K.E.J. Miller: *Proceeding of Conference, Copper Alloys in Marine Environments*, CDA paper No. 19, 1985.
- 13) D.M. Marshall: 米国特許 No. 886951, (Mar. 15, 1978).

論文

Improvement of Surface Condenser Performance by In-Situ Artificial Protective Film Coating*

Tadashi Nosetani**, Yasushi Hotta** and Shiro Sato***

Improvement of Surface Condenser Performance by In-Situ Artificial Protective Film Coating*

Tadashi Nosetani**, Yasushi Hotta** and Shiro Sato***

A seriously fouled condenser of the Sakai-Port Power Station, which started in 1965 has been renovated by in-situ artificial protective film (APF) coating of the condenser tubes. The condenser of No.2 unit with a capacity of 250 MW has two water boxes called "A" and "B" condensers installed with aluminum-brass tubes. The gradual decrease in heat transfer performance of the condenser tubes has been revealed by inspections of removed tubes. Based on measurements carried out in October 1983 for evaluating in-situ APF coating, in March 1984 in-situ APF coating was applied to A condenser. No treatment was made on B condenser. The comparative measurement conducted in October 1984 proved that the condenser vacuum was improved by about 0.53kPa (4mmHg). The removed APF coated tubes presented sound coated surface except some tiny blisters at both ends, and no indication of corrosion. In-situ APF coating is concluded as a good countermeasure against corrosion and fouling.

1. Introduction

Aluminum-brass condenser tubes are in service in 238 units of 263 Japanese commercial power units with a capacity of more than 125MW. 15 units have AP bronze tubes¹⁾. There are only 10 units installed entirely with welded titanium tubes; 8 units of 31 nuclear power units and 2 units of 232 thermal power units. Of 232 thermal power units, 77 units have titanium tubes and 4 units have 30% cupronickel tubes at the air cooling section. The capacity of almost all of these 81 units is more than 250MW. These figures show that the main condenser tube material in Japan has been almost exclusively aluminum-brass until the present.

Combined with many corrosion-protection and cleaning techniques such as ferrous ion injection, cathodic protection and sponge ball cleaning, the aluminum-brass tube has given satisfactory performance against clean sea water. But, this material has the disadvantages that it is susceptible to unexpected perforation by lodgement of foreign bodies (local impingement attack) and severe corrosion by sulfide-polluted sea water (sulfide attack). A recent survey makes it clear that the failure rate during

1970 to 1981 has been less than one tube leakage per 10000 tubes per year; the main cause of leakage is local impingement attack²⁾. This problem has been cured by restricting the admission of debris, particularly by using a mechanical process of mussel filter by Taprogge. Tube leakage by sulfide attack was more than one tube per 10000 tubes per year until 1970, but afterwards the leakage rate decreased to one tenth²⁾. A comprehensive review of countermeasures is provided by Sato et al^{3,4)}.

Another significant aspect of sulfide attack is corrosion fouling due to the tenacious inside deposit composed of corrosion product and/or iron-oxide scale formed by ferrous ion injection. The tube-side fouling is well known as a major contributor to poor condenser performance. There has been more emphasis placed on the increase in thermal efficiency of condensers, particularly since 1975⁵⁾. Economical renovation technologies for condenser performance have increasingly been called upon.

It is widely recognized that corrosion resistance of copper alloy condenser tubes depends upon the formation of a protective film. An iron-rich oxide layer formed by ferrous ion injection into sea water grows as a protective film. Instead of this iron-oxide film, a coating technique to make an artificial protective film (APF) has been developed in the mid-1970s⁶⁾, and the results obtained in many trial operations were fairly promising⁷⁾. In addition to

* This paper was presented at the Winter Annual Meeting of The American Society of Mechanical Engineers, Miami Beach, Florida, Nov. 17~22, 1985.

** Technical Research Laboratories, Applied Technology Dept.

*** Technical Research Laboratories, Dr. Eng.

the suppression of local impingement attack, APF coating is effective in preventing the sulfide attack. One of the merits of APF coating is that it is completely applicable to existing tubes (in-situ APF coating) as well as to new tubes. In this case, the inside surface must be thoroughly cleaned prior to the coating.

The objective of this report is to describe a successful application of in-situ APF coating to a heavily fouled condenser installed with aluminum-brass tubes, including performance test measurements for its evaluation.

2. No.2 unit of Sakai-port thermal power station

No.2 unit with a capacity of 250 MW started in August 1965. The condenser of this unit has two water boxes called "A" and "B" condensers installed with 13330 aluminum-brass tubes of 25.4mm O.D. \times 1.245mm thickness \times 15330mm length (Fig. 1). Each condenser contains two tube bundles with the cooling water making a single pass through the tubes. The flow direction is opposite in the two

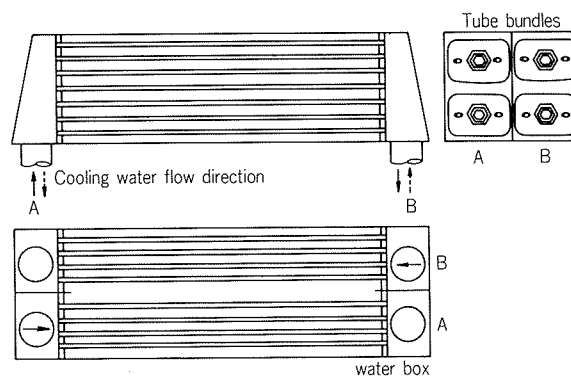


Fig. 1 Condenser of Sakai-Port No.2 unit.

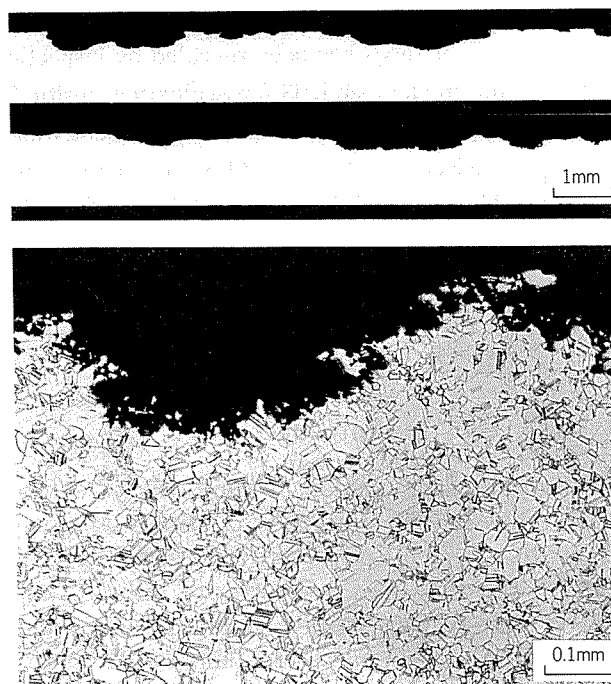


Fig. 2 Longitudinal cross sections of aluminum-brass condenser tube removed from Sakai-Port No.2 unit in 1968.

Nomenclature

- C : Constant
 C_p : Specific heat at constant pressure (kJ/(kg·K))
 d_o, d_i : Outer and inner diameter (m)
 F_m : Amount of inside deposit (dry) (mg/cm²)
 F_v : Amount of inside deposit (wet) (cm³/cm²)
 ΔH : Pressure difference in Pitot tube (Pa)
 l : Tube length (m)
 p : Condenser pressure (kPa)
 Δp : $p - p^*$ Recovery in condenser pressure (kPa)
 r : Fouling resistance (m²·K/W)
 r_{APF} : Thermal resistance of APF coating (m²·K/W)
 S : Heat transfer surface (m²)
 T_i, T_o : Inlet and outlet cooling water temperature (°C)
 T_s : Saturation steam temperature (°C)
 ΔT : Log-mean temperature difference (°C)
 U : Overall heat transfer coefficient (W/(m²·K))
 v : Cooling water velocity (m/s)
 W : Cooling water flow rate (m³/s)
 ρ : Density (kg/m³)
- Subscripts
 A : "A" condenser
 B : "B" condenser
 c : Clean or sand-blasted tube
 f : fouled tube
- Superscripts
 $*$: After in-situ APF coating
 $-$: Average value

condensers. Tube cleanliness was expected to be maintained by a Taprogge ball cleaning system.

The cooling water intake is located at the innermost part of Sakai-Port, and its water quality was thought to be intermittently polluted by sulfide. At the start-up of this unit, the authorities unfortunately began dredging the port. In order to prevent the condenser tubes from severe attack by sulfide contaminated from the sea bottom, ferrous ion injection with 1ppm (Fe²⁺) for one hour every day and intermittent sponge ball cleaning for 24 hours once a week were carried out from the start. In addition, the condenser was back-washed every week.

In 1968, eleven tubes with a high magnitude of deflection in an eddy current test were removed for a check. The upper inside layer of every tube was covered with a thin and powdery iron-oxide. The lower layer was heavily covered with a thick

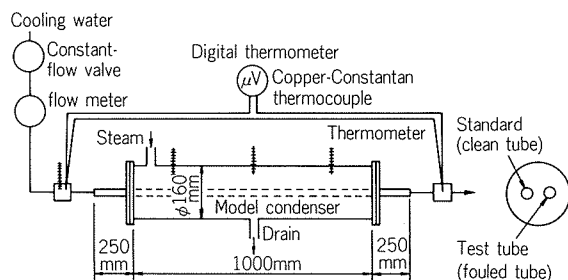


Fig. 3 Apparatus for measuring fouling resistance.

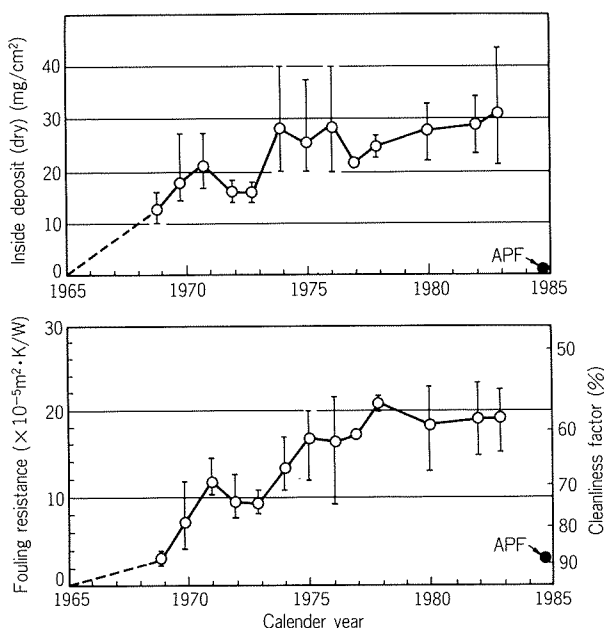


Fig. 4 Variations of inside deposit and fouling resistance of aluminum-brass condenser tubes removed from Sakai-Port No.2 unit. The tubes have been in service since 1965. The cleanliness factor is based on an overall heat transfer rate of $3610 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$.

and tenacious brown film, which was not removed by nylon-brush cleaning. At the metal interface, densely clustered tiny pits which are characteristic of sulfide attack were observed. In the pits, a pale green corrosion product was formed. Also, a thin and black film, supposedly sulfide, was surrounding the pits. The amount of these inside deposits measured from weight change by acid cleaning of the inside was 15.3 to 18.9 (average 17.0) mg/cm^2 for the A condenser tubes and 9.9 to 13.3 (average 11.7) mg/cm^2 for the B condenser tubes; the former clearly had more inside deposit than the latter. A chemical analysis of the inside deposit showed that it contained the maximum value of 1.2% sulfur, other than that of sulfuric oxide ion (SO_4^{4-}), and a great amount of iron originated from ferrous ion injection. The longitudinal cross section is given in Fig. 2. The maximum corrosion depth reached to about 0.4mm, and the grain boundary corrosion peculiar to sulfide attack occurred.

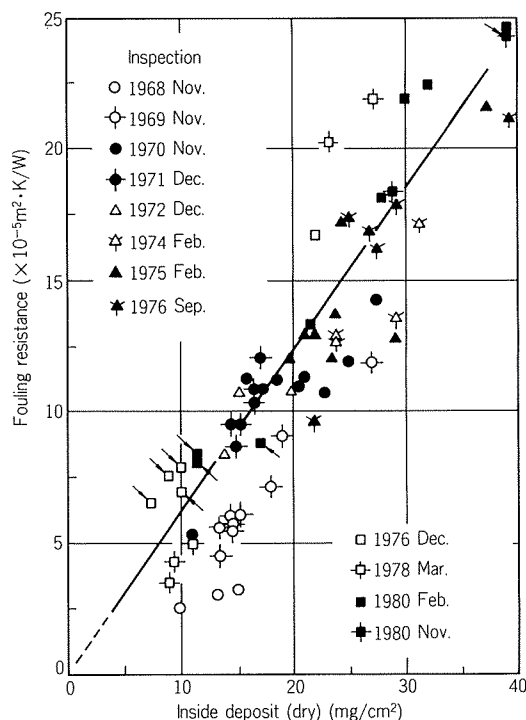


Fig. 5 Relation between inside deposit and fouling resistance for aluminum-brass condenser tubes of Sakai-Port No.2 unit. Tubes without and with arrow mark were installed in 1965 and 1974, respectively.

The fouling factor was measured using the apparatus illustrated in Fig. 3⁸⁾. The cut sample of the removed tube from the unit and the clean tube were horizontally arranged side by side in the model condenser. Then the steam at slightly more than 100°C was introduced to the model condenser. The water velocity was kept at 2.0m/s. From the temperature measurements, overall heat transfer coefficients U_f and U_c of both tubes were calculated as defined below. The fouling resistance r was obtained from Eq. (1).

$$r = \frac{1}{U_f} - \frac{1}{U_c} \quad \dots\dots(1)$$

The measured fouling resistance varied from 2.6×10^{-5} to $3.4 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$, being less than expected from the amount of the inside deposit. Fig. 4 shows the variation of inside deposit and fouling resistance. The gradual increase in inside deposit, and correspondingly the steady decrease in heat transfer performance of the condenser tubes were revealed by inspections of successively removed tubes. In 1971, the fouling resistance of removed tubes increased to about $12 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ (70% cleanliness factor) despite the sponge ball cleaning. In 1975, the fouling resistance of removed tubes increased to $17 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ (60% cleanliness factor) with the increase in inside deposit mentioned above. After-

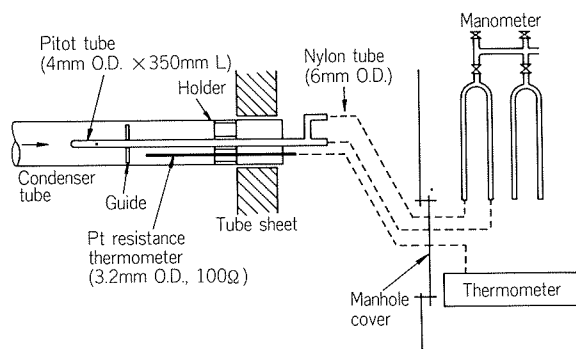


Fig. 6 Instrumentation for CW flow rate and CW outlet temperature measurements.

wards, it became asymptotic to the value of $20 \times 10^{-5} \text{m}^2 \cdot \text{K/W}$. The relation between the amount of inside deposit and fouling resistance of those removed tubes is given in Fig. 5. The regression line is;

$$r = (6.2 \times 10^{-5}) F_m \quad \dots\dots(2)$$

The corrosion depth of tubes which have been serving since 1965 did not increase more than 0.6 mm even in 1983. But, a small number of replaced tubes installed in 1974, 1975 and 1977 suffered from the same severe sulfide attack as those in 1965. Fouling resistances of some of these tubes are plotted in Fig. 5. The situation is explained by the fact that sulfide attack can be prevented by ferrous injection in case in which sea water contains sulfide intermittently⁹⁾. In addition, it is known that a protective iron-rich film is hardly formed under the condition of sea water continuously containing sulfide. From these observations the cooling water of Sakai-Port is concluded to have been intermittently contaminated by sulfide, maybe during summer time.

3. Measurements for evaluation of in-situ APF coating

In 1983, the need to maximize thermal efficiency caused Kansai Electric Power Co. to carefully evaluate the application of in-situ APF coating to the No.2 unit. The measurements for the evaluation was carried out on the 12th and 13th of October 1983.

3.1 Measurements

Measurements were as follows:

1. Condenser pressure
2. Low pressure turbine exhaust temperature
3. Hotwell temperature
4. Air leakage rate
5. CW (Cooling Water) inlet temperature
6. CW outlet temperature (each test tube)

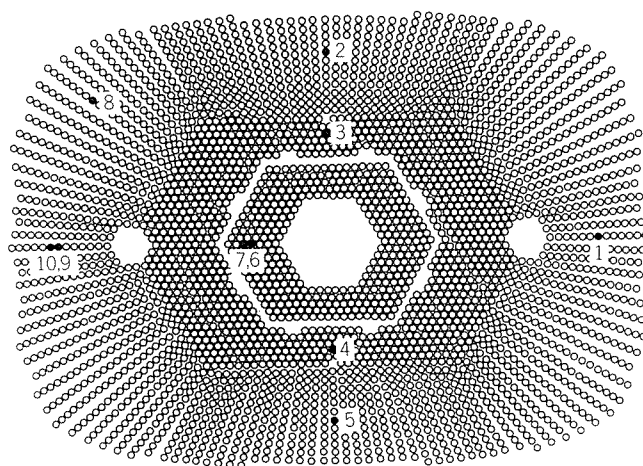


Fig. 7 Locations of test tubes Nos. 1 to 10 in the lower bundle of A condenser. Test tube Nos. 10 to 20 in B condenser are located in mirrorimage to those of A condenser. Inner surfaces of Nos. 6(16) and 10(20) tubes are completely sand-blasted as controls.

7. CW flow rate (each test tube)

In order to provide detailed information on the heat transfer distribution in each condenser, the overall heat transfer coefficient of each test tube was calculated based on these test data. Measurements 1~4 were obtained from station instrumentation.

The instrumentation for the CW flow rate and outlet temperature of each test tube is given schematically in Fig. 6. The inlet and outlet temperatures of the cooling water were measured using Pt resistance thermometers of 3.2mm O.D. x 150mm length. A Pitot tube of 4mm O.D. x 350mm length gave the mean water velocity of each condenser tube. One thermometer and one Pitot tube were combined to locate at a condenser tube outlet using a special holder. The Pitot tube has a guide downstream from the static pressure holes to align itself at the tube center. Lead wires and couples of small bore nylon tubes were connected to a scanner unit and manometers, respectively, via a manhole cover with water-tight fittings. The accuracy of the thermometer is within 0.1°C at 25°C. The preliminary experiment produced the following equation between the pressure difference of the Pitot tube and the mean water velocity:

$$v = 0.0321(\Delta H)^{0.507} \quad \dots\dots(3)$$

Eq.(3) includes the correction due to the increase in head loss as the result of inserting the above-mentioned sensors in the tube end.

The locations of ten test tubes for each condenser were carefully selected in the lower bundle shown in Fig. 1. Their locations as viewed in the inlet

Table 1 Data at full load in the evaluation test of in-situ APF coating.

Date : 15 : 30 13th October 1983					
Steam temp. : T_s 35.7°C					
Condenser vacuum : P 5.87kPa (44.0mmHg abs)					
CW inlet temp. : T_i 23.2°C					
Con- denser	Tube No.	T_o (°C)	v (m/s)	U (W/(m ² ·K))	U at 2.2m/s (W/(m ² ·K)), (%)
A	1	28.1	2.19	1480	1480 (47)
	2	27.5	1.93	1100	1170 (37)
	3	28.2	1.54	1070	1280 (40)
	4	28.8	2.29	1840	1840 (58)
	5	28.7	1.58	1240	1460 (46)
	6 : Control	30.2	2.28	2540	2500 (79)
	7	28.1	1.87	1260	1370 (43)
	8	29.2	2.27	2020	1990 (63)
	9	28.8	2.23	1800	1790 (56)
	10 : Control	31.3	2.26	3210	3170(100)
B					\bar{U}_f 1550
					\bar{U}_c 2840
	11	29.3	2.37	2150	2070 (63)
	12	28.7	2.29	1800	1760 (54)
	13	29.4	2.34	2180	2110 (65)
	14	29.4	2.29	2130	2090 (64)
	15	29.7	2.25	2240	2210 (68)
	16 : Control	30.6	2.29	2780	2720 (83)
	17	29.6	2.02	1960	2050 (63)
	18	30.6	1.71	2030	2300 (71)
	19	30.4	1.82	2120	2330 (71)
	20 : Control	31.4	2.31	3340	3260(100)
					\bar{U}_f 2120
					\bar{U}_c 2990

water-box are given in **Fig. 7**. Tube numbers for A and B condensers are 1 to 10 and 11 to 20, respectively. Nos. 6, 10, 16 and 20 tubes are controls, for which the inside deposit was completely removed by sand-blast prior to instrumentation.

The overall heat transfer coefficient is defined as follows:

$$U = \frac{W \rho C_p (T_o - T_i)}{S \Delta T} \quad \dots\dots(4)$$

$$\text{where } \Delta T = \frac{T_o - T_i}{\ln \left(\frac{T_s - T_i}{T_s - T_o} \right)} \quad \dots\dots(5)$$

$$\text{and } S = \pi d_o l \quad \dots\dots(6)$$

$$W = \frac{\pi}{4} d_i^2 v \quad \dots\dots(7)$$

The power output was automatically kept at 250 MW and two CW pumps were operated with their discharge at design rate. In spite of a prolonged back-wash, small shell fragments of mussel which flowed into the tubes were entangled in some of the sensor holders, so that the water velocity of some

tubes gradually decreased. This situation was revealed when removing sensors after the measurements. On the other hand, almost all of the tubes except some test tubes were free from the blockage of shell fragments.

The data obtained at full load in about 4 hours of operation after the back-wash on October 13th are given in **Table 1**. At the beginning of the measurements, just after the back-wash, the average cooling water velocities in the test tubes in A and B condensers were 2.27 and 2.31 m/s, respectively. These values were nearly equal to the design value of 2.2 m/s. In order to evaluate the in-situ APF coating, overall heat transfer coefficients at 2.2 m/s of water velocity were calculated by standard methods^{10,11)} from measured ones according to:

$$U = C v^{0.5} \quad \dots\dots(8)$$

In the following description, we will use these normalized overall heat transfer coefficients given in **Table 1**. The average overall heat transfer coefficients of the A and B condenser tubes, except controls, were $(\bar{U}_f)_A = 1550$ and $(\bar{U}_f)_B = 2120$ W/(m²·K), respectively. On the other hand, the overall heat transfer coefficients of controls in both condensers were almost the same within experimental error. Therefore, we could conclude that A condenser is more heavily fouled than B condenser. Also, the condenser vacuum decreased by 0.93 kPa (7.0mmHg) from the design point (see **Fig. 8**).

3.2 Evaluation

The variation of condenser pressure in the case in which only A condenser was treated with in-site APF coating was calculated under the assumptions that the total heat load does not change regardless of a considerable increase in the heat transfer performance by APF coating and the cooling water velocity is kept at 2.2m/s. The average overall heat transfer coefficients, U^*_A , of A condenser after APF coating is:

$$\frac{1}{U^*_A} = \frac{1}{(\bar{U}_c)_A} + r_{APF} \quad \dots\dots(9)$$

where from **Table 1**, $(\bar{U}_c)_A = 2840$ W/(m²·K) (Nos. 6 and 10) and $r_{APF} = 2.6 \times 10^{-5}$ m²·K/W⁴⁾. Therefore, $U^*_A = 2650$ W/(m²·K). On the other hand, as B condenser is not treated, $U_B = (\bar{U}_f)_B$ remains at 2120 W/(m²·K). Then, after an APF coating of A condenser the unit average overall heat transfer coefficient U^* becomes $U^* = (U^*_A + U_B)/2 = 2390$ W/(m²·K).

The average cooling water outlet temperature T_o is given as:

$$T_o = T_i + (T_s - T_i) (1 - \exp \left(- \frac{US}{W \rho C_p} \right)) \quad \dots\dots(10)$$

From **Table 1**, $T_i=23.2^\circ\text{C}$, $T_s=35.76^\circ\text{C}$ (saturation steam temperature), $W=9.06 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$, $S=1.223 \text{ m}^2$, $U=((\bar{U}_f)_A+(\bar{U}_f)_B)/2=1840 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$, $\rho=1025 \text{ kg}/\text{m}^3$ and $C_p=3.935 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ make $T_o=29.0^\circ\text{C}$. Therefore, the saturation steam temperature after the APF coating T_s^* is:

$$T_s^*=T_i+(T_o-T_i)/(1-\exp\left(-\frac{U^*S}{W\rho C_p}\right))$$

$$=33.7^\circ\text{C} \quad \dots\dots(11)$$

This saturation steam temperature corresponds to a condenser vacuum p^* of 5.24 kPa (39.3mmHg).

In conclusion, it was estimated that the APF coating of only A condenser would improve

$$\Delta p=p-p^*=5.87-5.24$$

$$=0.63 \text{ kPa (4.7mmHg)} \quad \dots\dots(12)$$

In the case of an APF coating of both A and B condensers, we would expect improvement of about 0.87 kPa (6.5mmHg) of the condenser vacuum.

4. Measurements of performance of in-situ APF coating

In March 1984, the inside deposit on 6605 tubes in A condenser was eliminated by sand-blasting as thoroughly as possible and the exposed surface was coated by APF resin. Both ends (50mm along the tube length) were not coated because these portions are practically prevented from corrosion by the cathodic protection. No treatment was made on B condenser. In April 1984, No.2 unit restarted with a significant improvement in the condenser vacuum. In October 1984, when the temperature of the cooling water was nearly same as that at the previous measurement, comparative measurements were conducted to confirm the effect of in-situ APF coating. Simultaneously, some APF coated tubes were removed for inspection. During these months, the condenser tubes had been used under the following conditions:

Ferrous ion injection

A condenser : 0.2ppm(Fe^{2+}) for 3 hours once a week

B condenser : 0.2ppm(Fe^{2+}) for 3 hours every day

Chlorination 0.1ppm(Residual at condenser inlet) for 8 hours every day

Sponge ball cleaning 750 balls for 30 minutes every 3 days

Back-wash Alternating flow directions every 3 days

Cathodic protection -400mV vs. SCE at the tube plate

The same instrumentation as in the previous test was employed, and the same tubes were retested. Control tubes that were plugged were again sand-basted in the preparation. In addition to the performance test at full load, a test at half load was tried using each condenser.

We can precisely estimate the thermal resistance of the APF coating of No.9 test tube from its overall heat transfer coefficient and that of the neighboring control tube, if the fouling resistance of the inside deposit which covers the APF coating could be canceled. For this purpose, the inside deposit of No.9 test tube was measured. In addition, those of the other test tubes and their neighboring tubes were measured for discussion about some properties of the fouling layer formed by the ferrous ion injection.

The sequence of the performance tests was as follows*1:

Date	A condenser	B condenser
September 28th	SB*2 cleaning	Last SB*2 cleaning
29th	On operation	Instrumentation
30th	On operation	Measurement ID*3
October 1st	On operation	On operation
2nd	On operation	On operation
3rd	On operation	On operation
4th	Last SB*2 cleaning	On operation
5th	Instrumentation	On operation
6th	Instrumentation	On operation
7th	Measurement ID*3	On operation
8th	Full load test	
9th	Full load test	
10th	Full load test	
11th	Half load test	
12th	On operation	On operation
13th	On operation	On operation
14th	Measurement ID*4	

The measurement of inside deposit was carried out as follows. A nylon-brush was passed through from one end of the condenser tube by high pressure water, and the water including the removed inside deposit was collected in a polyethylene sheet bag. The sediment was poured into a beaker from the bottom of the bag, and allowed to settle for 4 hours. The volume of sediment obtained with the treatment was defined as the "wet" volume of the inside deposit. After filtration, the inside deposit was dried in an oven at 75°C for 24 hours, then its

*1 : Ferrous ion injection was continued during the test.

*2 : Sponge ball

*3 : Inside deposit on tubes neighboring test tubes.

*4 : Inside deposit on test tubes.

Table 2 Data at full load in the performance test of in-situ APF coating on A condenser tubes.

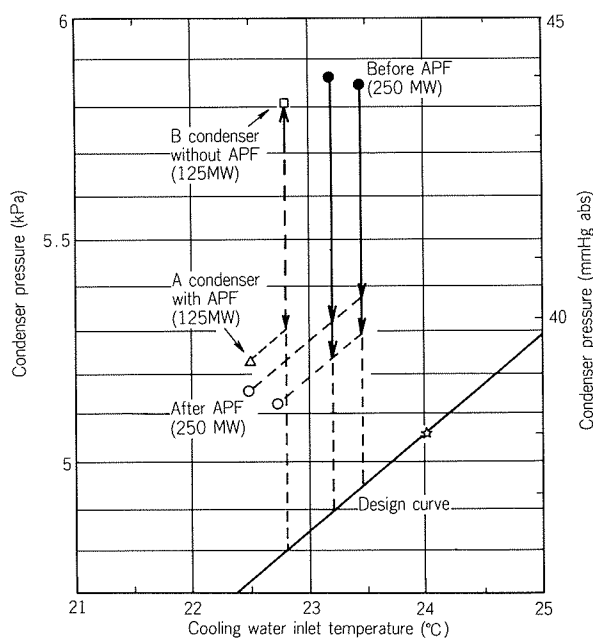
Date : 15 : 40 8th October 1984					
Steam temp. : T_s 33.7°C					
Condenser vacuum : P 5.13 kPa (38.5mmHg abs)					
CW inlet temp. : T_i 22.8°C					
Con- denser	Tube No.	T_o (°C)	v (m/s)	U (W/(m ² ·K))	U at 2.2m/s (W/(m ² ·K)),(%)
A	1	29.4	2.31	2920	2850 (84)
	2	29.0	2.36	2690	2600 (76)
	3	28.9	2.34	2600	2520 (74)
	4	29.3	2.39	2950	2830 (83)
	5	29.3	2.35	2890	2800 (82)
	6 : Control	29.1	2.43	2840	2700 (79)
	7	28.4	2.38	2330	2240 (66)
	8	29.8	2.36	3280	3170 (93)
	9	29.5	2.32	3000	2920 (86)
	10 : Control	30.1	2.35	3520	3410(100)
				\bar{U}_f 2740	
				\bar{U}_c 3060	
B	11	28.1	2.35	2120	2050 (56)
	12	27.9	2.43	2080	1980 (54)
	13	28.1	2.26	2040	2010 (55)
	14	28.3	2.32	2210	2150 (59)
	15	28.9	2.11	2350	2400 (66)
	16 : Control	29.4	2.30	2900	2840 (78)
	17	28.2	2.20	2040	2040 (56)
	18	29.5	1.96	2540	2690 (74)
	19	28.0	2.18	1910	1920 (53)
	20 : Control	30.3	2.43	3840	3650(100)
				\bar{U}_f 2190* ¹	
				\bar{U}_c 3250	

*¹ No.19 is not included because of an exceptionally great amount of inside deposit.

Table 3 Comparative data of A and B condensers with and without in-situ APF coating at half load.

Date : 11 : 20 11th October 1984					
Steam temp. : T_s 33.4°C					
Condenser vacuum : p 5.23 kPa (39.2mmHg abs)					
CW inlet temp. : T_i 22.5°C					
Con- denser	Tube No.	T_o (°C)	v (m/s)	U (W/(m ² ·K))	U at 2.2m/s (W/(m ² ·K)),(%)
A	1	29.3	2.39	3170	3040 (80)
	2	28.2	2.44	2450	2330 (61)
	3	28.6	2.45	2730	2590 (68)
	4	29.1	2.42	3060	2920 (76)
	5	28.6	2.38	2640	2540 (66)
	6 : Control	29.1	2.47	3120	2940 (77)
	7	28.3	2.42	2490	2370 (62)
	8	29.6	2.45	3500	3320 (87)
	9	29.5	2.35	3280	3170 (83)
	10 : Control	30.2	2.40	3990	3820(100)
				\bar{U}_f 2790	
				\bar{U}_c 3380	
Date : 15 : 30 11th October 1984					
Steam temp. : T_s 35.6°C					
Condenser vacuum : p 5.81 kPa (43.6mmHg abs)					
CW inlet temp. : T_i 22.8°C					
B	11	29.8	2.27	2200	2170 (61)
	12	28.9	2.32	1850	1800 (51)
	13	29.5	2.32	2120	2060 (58)
	14	29.6	2.31	2150	2100 (59)
	15	29.9	2.23	2200	2190 (62)
	16 : Control	30.9	2.09	2530	2600 (73)
	17	29.4	2.21	1970	1970 (55)
	18	31.1	2.10	2650	2710 (76)
	19	29.5	2.24	2040	2020 (57)
	20 : Control	32.4	2.15	3520	3560(100)
				\bar{U}_f 2140* ¹	
				\bar{U}_c 3080	

*¹ No.19 is not included because of an exceptionally great amount of inside deposit.

**Fig. 8** Improvement in condenser vacuum by in-situ APF coating of A condenser tubes.

mass was measured and recorded as the "dry" mass of the inside deposit.

Tables 2 and 3 list the results at full and half loads. Differing from the previous evaluation test in 1983, the cooling water velocity was particularly steady.

4.1 Improvement in Condenser Vacuum

Condenser pressures are plotted as a function of cooling water inlet temperature in **Fig. 8**. The improvement in the condenser vacuum has been corrected only for cooling water inlet temperature deviations from the previous evaluation test according to the design curve. The correction for cooling water velocity difference was neglected because the difference in cooling water velocity between

the present and previous tests at full load was within approximately 0.1 m/s.

The in-situ APF coating of only A condenser has shown the improvement in the condenser vacuum of 0.49 to 0.64 kPa(3.7 to 4.8mmHg) as previously estimated. In the comparative performance test at half load, the condenser vacuum of A condenser was superior by about 0.53 kPa(4.0mmHg) compared to that of B condenser.

4.2 Improvement of overall heat transfer coefficient

Table 4 shows the effect of APF coating of the A condenser tubes on the overall heat transfer coefficient. The average overall heat transfer coefficient measured in the present performance test was 2740 W/(m²·K), in good coincidence with the calculated value of 2650 W/(m²·K). Overall heat transfer coefficients of control tubes in A and B condensers were 8 to 9% greater than those at the previous evaluation test. We think this is not a significant increase but is within experimental error.

4.3 Inside deposit

The color of the soft inside deposit removed by nylon-brush cleaning varied from light to dark brown. The inside deposit was mainly particulate, and scarce filamentous bacteria such as sheathed iron ones were observed in a microscope. Amounts of the inside deposit are given in Table 5.

The fouling resistance of the iron-rich and soft inside deposit formed by ferrous ion injection is expressed as follows⁸⁾:

$$r = (1.5 + 2.3 F_m) \times 10^{-5} \quad \dots\dots(13)$$

The thermal resistance of the APF coating of No.9 test tube is roughly computed from Tables 2 and 5 using Eq. (13):

$$\begin{aligned} & 1/2920 - 1/3410 - (1.5 + 2.3 \times 0.09) \times 10^{-5} \\ & = 3.2 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W} \end{aligned}$$

This is nearly equal to the design value of $2.6 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$.

Compared to the other tubes, No.19 test tube and tubes neighboring Nos.9 and 19 have an exceptionally great amount of inside deposit. An additional measurement of inside deposit was carried out to clarify the situation. The tubes located in the lower left corner of the tube bundle in Fig. 7 tended to have more inside deposit than those in the other portion. Therefore, it was concluded that sponge balls were not uniformly distributed due to some irregular flow pattern of the cooling water in the water box.

Table 4 Comparison of overall heat transfer coefficient*1 (W/(m²·K)).

Condenser	A		B	
In-situ APF coating	No	Yes	No	No
Date of measurement	October 1983	October 1984	October 1983	October 1984
Test tube (average) (W/(m ² ·K))	1550	2740	2120	2190*2
Control (average) (W/(m ² ·K))	2840	3060	2990	3250

*1 At full load

*2 No.19 is not included because of an exceptionally great amount of inside deposit.

Table 5 Inside deposit removed by nylon-brush cleaning.

Condenser	A		B	
Date	October 7th	October 14th	September 30th	October 14th
Tube	Neighbor	Test tube	Neighbor	Test tube
Nos. 9, 19 & Neighbors		(No.9)		(No.19)
F_m	1.49	0.09	1.58	0.52
F_v	0.0109	0.0008	0.0196	0.0103
Average*1				
F_m	0.24	0.09	0.17	0.23
F_v	0.0019	0.0007	0.0018	0.0036
Range*1				
Min. F_m	0.02	0.02	0.08	0.12
F_v	0.0001	nil	0.0005	0.0022
Max. F_m	0.72	0.25	0.30	0.37
F_v	0.0055	0.0024	0.0032	0.0048

*1 Nos.9 and 19, and their neighboring tubes are not included.
 F_m : dry (mg/cm²), F_v : wet (cm³/cm²)

The average values of inside deposit on test tubes except Nos.9 and 19 after the performance test were 0.09 mg/cm² for A condenser and 0.23 mg/cm² for B condenser. But, those on tubes neighboring test tubes before the performance test were about 0.2 mg/cm² for both A and B condensers; the inside deposit of B condenser tubes showed a steady increase of 0.06 mg/cm² for 13 days, however that of A condenser tubes scattered.

The relation between wet volume and dry mass for the inside deposits removed by the nylon-brush cleaning is shown in Fig. 9. In spite of the rough measurement, a good correlation was obtained:

$$F_m \simeq 100 F_v \quad \dots\dots(14)$$

Substituting in Eq. (13),

$$r = (1.5 + 230 F_v) \times 10^{-5} \quad \dots\dots(15)$$

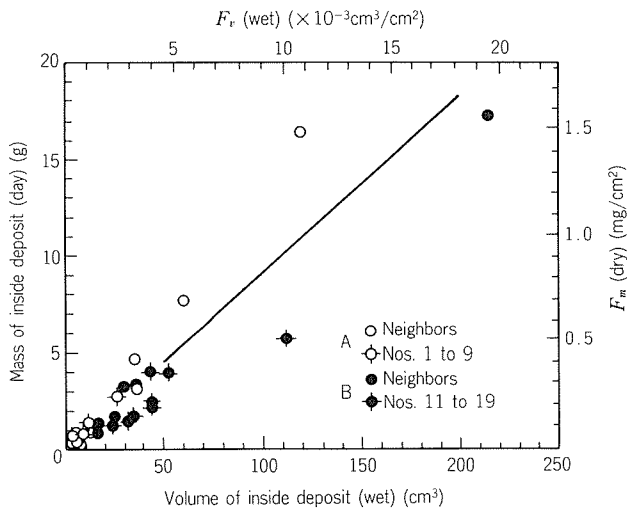


Fig. 9 Relation between dry mass and wet volume of inside deposit removed by nylon-brush cleaning in the performance tests in 1984.

For the microbiofouling due to filamentous bacteria, the following equations are reported¹²⁾.

$$r = (1.7 + 470 F_v) \times 10^{-5} \quad \dots\dots(16)$$

$$F_m \approx 50 F_v \quad \dots\dots(17)$$

Eqs.(14) to (17) suggest that the inside deposit of the present tests is more compact in density and more thermally conductive than the filamentous fouling layer.

Chemical compositions of the inside deposits removed by the nylon-brush cleaning are given in Table 6. A significant difference in iron content was detected between the inside deposit of A condenser and that of B condenser.

4.4 APF coating film

The removed APF coated tubes showed a sound surface except some tiny blisters at both ends (150 to 200mm along the tube length), and no indication of corrosion. We would expect the same long life of this APF coating film in many other cases. The thickness of APF resin varied between 16 and 28 μm , within the specified range. In addition to its previously noted thermal resistance, the measured thickness of the APF coating film suggested that the APF coating technique has been well established.

5. Conclusions

(1) A coating technique to make an artificial protective film (APF) was successfully used on seriously fouled aluminum-brass condenser tubes of the Sakai-Port Power Station No.2 unit in 1984. APF coating was developed for the purpose of up-

Table 6 Chemical compositions of inside deposits (mass %).

Condenser	Fe	Cu	Mn	SiO	Total C	Water	LOI* ¹
A	7.9	0.2	6.15	6.8	13.5	3.3	43.3
B	22.7	0.93	4.0	6.8	10.6	5.9	37.4

*1 Loss on ignition

grade in reliability of copper alloy condenser tubes against corrosion and fouling by sea water in the mid-1970s. But this was the first field experience with the treatment of existing tubes (in-situ APF coating). Also, a series of measurements for evaluation and confirmation of its effect on the condenser vacuum and heat transfer performance was comprehensively carried out.

(2) The condenser of No.2 unit has two water boxes called "A" and "B" condensers. Based on the evaluation measurement, in-situ APF coating was applied to A condenser. No treatment was made on B condenser. The confirmation measurement proved that the condenser vacuum was improved by about 0.53 kPa(4.0mmHg) as previously estimated. In the case of APF coating of both A and B condensers, we would expect improvement in vacuum of about 0.87 kPa(6.5mmHg), resulting in reaching the design point.

(3) The in-situ APF coated tubes removed after 6 months of operation showed a sound coated film except for some tiny blisters at both ends, and no indication of corrosion. The thermal resistance of the APF coating film was nearly equal to the design value of $2.6 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$, and its thickness was within the specified value of 15 to 30 μm .

(4) These facts suggest that the APF coating technique has been well established and in-situ APF application is concluded to be a good countermeasure against corrosion and fouling.

Acknowledgements

The authors wish to thank Kansai Electric Power Company and Sumitomo Light Metal Industries for their permission to publish this paper and also colleagues Dr. Nagata, Mr. Ohkawa, Mr. Ogiso, Mr. Atsumi and Mr. Kawano for their significant contributions.

References

- 1) S. Sato : Sumitomo Light Metal Technical Reports, **14** (1973), 7.
- 2) K. Nagata, A. Ogiso and S. Sato : The Thermal and Nuclear Power, **34** (1983), 1,421.
- 3) S. Sato, K. Nagata and S. Yamauchi : Sumitomo Light Metal Technical Reports., **24** (1983), 118.

- 4) S. Sato : *ibid.*, **24** (1983), 114.
- 5) M. Rowe : "Power Plant condenser-Recent CEGB Experience",
I. Chem. E. Symposium Series No.75, Condensers: Theory and
Practice, (1983), 113.
- 6) S. Sato, K. Nagata, A. Ogiso and D. Sudo : Sumitomo Light
Metal Technical Reports, **18** (1977), 80.
- 7) S. Sato and K. Nagata : *ibid.*, **27** (1986), 18.
- 8) S. Sato and T. Nosetani : *ibid.*, **11** (1970), 271.
- 9) S. Sato, A. Ogiso, S. Ando, Y. Yamaguchi and K. Onda : *ibid.*,
14 (1973), 76.
- 10) HEI : *Standards for Steam Surface Condensers*, 7th Edition, 1978.
- 11) J.A. Ferrison, M. Rowe and G. Beckett : "Testing of The INCE
"B" Condensers", EPRI Symposium on State of the Art Conden-
ser Technology, Hyatt Orlando Hotel, Orlando, Florida, June
7~9, 1983.
- 12) T. Nosetani, S. Sato, K. Onda, J. Kashiwada and K. Kawaguchi
: Sumitomo Light Metal Technical Reports, **22** (1981), 30.

技術資料

Quality Control in the Production of Aluminium Sheet and Plate*

Shigeru Kondo**, Shiro Sato***,
Yoshio Baba*** and Yasuhiro Kato****

Quality Control in the Production of Aluminium Sheet and Plate*

Shigeru Kondo**, Shiro Sato***,
Yoshio Baba*** and Yasuhiro Kato****

Production capacity of sheet and plate of Nagoya Works of Sumitomo Light Metal is 16,000 ton per month. Majority of products is thin gauge strip. Main end uses are can end and body stock, cap and closure stock, fin stock, litho sheet, nameplate, brazing sheet (clad), architectural panel, computer disk blank, etc. To meet the user's requirements, sophisticated quality control systems are applied in all manufacturing processes.

Selection of optimum composition of metals and alloys is made with occasional anomalies to the standard specifications. In-line degassing and filtering system for molten metal, control system for the metallurgical structure and the sheet crown control in hot rolling, automatic gauge control system in cold rolling, in-line quality assurance system in finishing line and the activation of manpower for quality are the highlight of our quality control.

1. Introduction

Shipments of aluminium flat rolled products in Japan in 1985 was 798,600ton, a record in the history. Nagoya Works of Sumitomo Light Metal is the largest in the production of aluminium flat rolled products in the country and its market share is about 25%. Major end uses are as following;

- (1) Can coil stock for can bodies and easy open tops (ends),
- (2) Cap and closure coil stock for bottle caps,
- (3) Fin coil stock for air conditioners and refrigeration units,
- (4) Litho sheet for chemically and mechanically grained plates,
- (5) Bright sheet for nameplates or decorative panels,
- (6) Brazing sheet (clad) for heat exchangers,
- (7) Painted or anodized sheet for architectural panels,
- (8) Disk blank for computer memory disks.

To meet the demands from varieties of customers for rolled aluminium products, Sumitomo Light

Metal has consistently made a lot of modernization of the plants as well as of process developments. Recently, however, several demands toward further improvements and/or development of qualities, being accompanied with further gauge down of strip as shown in **Fig. 1**, are presented from our customers as following;

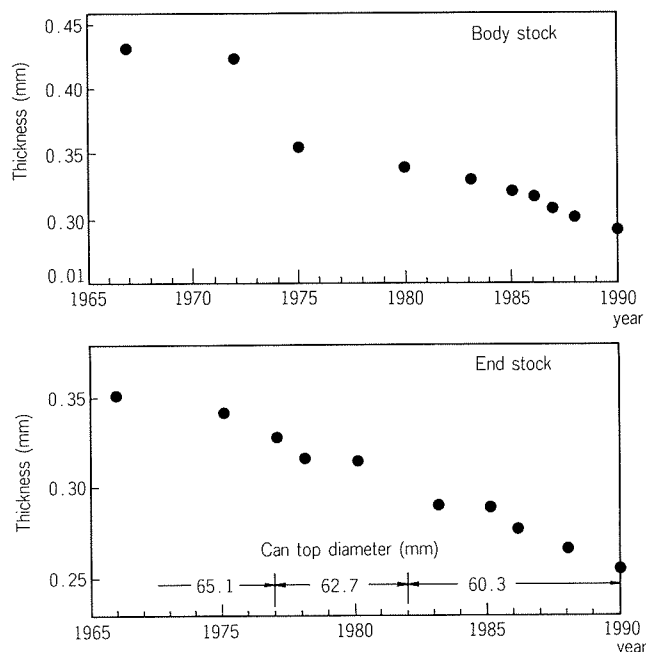


Fig. 1 Trends for gauge down of can coil stocks for can bodies and easy open tops (ends).

* This paper was presented to the BNF 6th International Conference "Quality in the Metals Industries", Birmingham, September 2nd and 3rd, 1986.

** Head Office

*** Technical Research Laboratories, Dr. of Eng.

**** Nagoya Works, Quality Assurance Department

- (1) Reducing the level of gauge tolerance in $\pm 5 \mu\text{m}$ and eliminating non-metallic inclusions in can body and can end coil stock to achieve the gauge down of cans.
- (2) Modifying the surface of can body coil stock to prevent bleed through defect appeared on sidewall of DI can, particularly, of white or light base colour coat.
- (3) Improving the non-earing property and developing the advanced surface treatment to cut the processes of trimming and of size coating respectively for closure coil stock.
- (4) Minimizing the gauge tolerance to achieve further gauge down (0.10mm or less) of ironing fin and developing the novel surface treatment process to enhance heat transfer without post treatment for fin coil stock.
- (5) Improving the uniformity in the micro-structure to guarantee low noise level for blanks of computer memory disks.

This paper deals with the outline of the production and the quality control of flat rolled products of Nagoya Works of Sumitomo Light Metal Ind., Ltd.

2. Metals and alloys

Aluminium and aluminium alloys of standard compositions are generally used for the sheet and the plate in major commercial applications. However, some modifications and/or minor anomalies are occasionally made for the specifications of alloy composition in order to meet with the specific requirements of customers.

2.1 Can body stock

3004 alloy in the H19 temper (super hard) is available for can body. Close control is required in ingot homogenizing, hot rolling, intermediate annealing and cold rolling to obtain the optimum combination of strength and ironing characteristics.

The tensile strength of sheets decreases during baking. The sheets processed by intermediate annealing in continuous annealing line, CAL-IA process, have higher tensile strength by about 1kgf/mm² than those by the intermediate annealing in batch furnace, BATCH-IA process, after baking as shown in Table 1.

2.2 Can end stock

5182-H18 for can ends and 5082-H18 for their tabs are used for beer cans or carbonated drink ones with internal gas pressure, while 5052-H18 is used for fruit juice cans without gas pressure.

In manufacturing the can end stock of less anisotropy, high strength and sufficient formability, the particular attention is paid to select the best combination of the conditions for hot rolling, intermediate annealing and cold rolling. The typical mechanical properties of alloys employed in can end stock are shown in Table 2.

2.3 Cap and closure stock for bottle caps

Al-Fe-Si alloy, 8011 (Sumitomo FS 08), which is non-earing sheet with 2% or less earing, is used for pilfer proof caps for whisky or drinks without gas pressure. This alloy has good tearing-off property and deep drawing formability. For drinks with gas pressure, non earing sheet of Al-Mn alloys, 3003, 3105 are available. The typical mechanical

Table 1 Typical mechanical properties of can body stock, 3004-H19.

Process	Thickness (mm)	Yield strength (kgf/mm ²)	Tensile strength (kgf/mm ²)	Elongation (%)	Earing (%)	LDR
BATCH-IA	0.4	29.0 (25.5)	29.5 (28.5)	2 (6)	2.5-45°	1.90
CAL-IA	0.45	29.5 (26.5)	30.0 (29.5)	2 (6)	2.5-45°	1.88

() : after baking at 205°C for 10min

Table 2 Typical mechanical properties of can coil stock for easy open ends (after baking at 205°C for 10min).

Alloy	Thickness (mm)	Yield strength (kgf/mm ²)	Tensile strength (kgf/mm ²)	Elongation (%)	Earing (%)	LDR
5052-H18	0.3	26	29	8	2-45°	2.10
5082-H18	0.35	30	37	9	3-45°	2.05
5182-H18	0.35	32	38	9	4-45°	2.05

Table 3 Typical mechanical properties of cap and closure coil stock.

Alloy	Thickness (mm)	Yield strength (kgf/mm ²)	Tensile strength (kgf/mm ²)	Elongation (%)	Earing (%)	LDR
8011—H14	0.25	12	13	12	<2	2.10
3003—H14	0.25	13	15	12	2—3—45°	2.10
3105—H14	0.25	16	19	9	<2	2.00

properties are shown in **Table 3**.

2.4 Fin coil stock for air conditioners and refrigeration units

1050—H22 and 1100—H22 with 0.12—0.13mm in gauge have been used for fins fabricated by stretch forming (bulging by punch) process. Recently 0.10—0.11mm thick coil stock is increasingly used since ironing process has been developed for the fabrication of fins using thinner gauge strip. For the latter fin, commercially pure aluminium or aluminium alloys containing trace element, Ti, Zr or Mn etc, in H26 condition are available.

2.5 Litho sheet for chemically and mechanically grained plates

1050—H18 (0.24mm thick) is mainly used. Surface of the plates should be clean, uniform and free from any surface defects such as structural streaks, pencil line and so on. In the production of ingots, using ceramic filter, particular attention is paid to avoid even minor inclusions.

2.6 Bright sheet for nameplates or decorative panels

1080, 1050, 1100, 3002, 5252 and 5657 are commonly available for bright finishing sheets. High purity Al—Mn (3002) or Al—Mg (5252, 5657) alloys are used to obtain glossy surface even after anodizing. In manufacturing these alloys, it is important to eliminate fine inclusions from ingots. Intensified shower quenching during hot rolling is often desirable to make finished surface excellently glossy.

2.7 Brazing sheet (clad) for heat exchangers

W31C for vacuum brazing fins has been developed by ourselves¹⁾. This alloy sheet consists of Al—Mn—Sn alloy as fin core and 4005 (Al—9.8% Si—0.6% Mg) as both side clad. Al—Zn alloy, 7072, has conventionally been employed as fin core material to play the roll as the sacrificial anode to protect the tubes from corrosion. However, this alloy was not suitable for vacuum brazing fin because zinc in the alloy tended to vaporize during brazing. W31C, which contains Sn in the fin core material instead of Zn, has been developed and extensively

used as a vacuum brazing fin which is anodic to tube material.

These brazing sheets are manufactured in H14 temper with 0.13—0.16mm thick in gauge. The grain size of the sheets is controlled into more than 100 μ m in diameter to prevent the excessive diffusion of silicon from clad into core during brazing.

2.8 Painted or anodized sheet for architectural panels

Commercially pure aluminiums, 1050, 1100, and Al—Mg alloy, 5005, are widely used because of their good finishing after anodizing and color matching with 6063 extruded shapes. The structural streaks which appear on the surface after anodizing are one of the defects often experienced and are prevented by controlling the casting process since these defects corresponds to the heterogeneity of the metallurgical structure of ingots, such as fir-tree structure or suspended crystal.

2.9 Disk blank for computer memory disks

5086, possessing both the strength and the machinability, is employed for disk blank. In casting this alloy, the filtering system of molten metal is indispensable to eliminate fine inclusions which result in the defects of memory disk.

Recently, Al—Mg alloys produced by melting high or super purity aluminium (99.9—99.99%) are developed as the material for high density memory disks since the size and spacing of intermetallic compounds is known to influence the density of memory. The size of these compounds is controlled into 5 μ m or less in diameter to guarantee the high density of memory.

3. Melting and casting

Ingots for rolling (slabs) are manufactured by the melting in the reverberating furnaces and the semi-continuous casting. To meet the demand for close control of gauge in cold rolling ($\pm 5 \mu$ m), chemical composition of metal should be controlled in the limited range because the variation of chemical composition significantly affect the output of X-ray thickness gauge. X-ray absorption index value

(AI value) of metal is calculated for each lot based on the chemical composition of metal by process computer and fed to the gauge control system of cold rolling mill for necessary compensation.

In the practice of melting and casting, the control of hydrogen gas content and the eliminating non-metallic inclusions in the metal have long been the matters of the greatest concerns of casting engineers and this is true even today. In Sumitomo, the development of in-line degassing and filtering system as shown in **Fig. 2** has been made²⁾. In the system, degassing is made by rotary fluxing process using the mixed gas of argon and chlorine.

Normal level of hydrogen content in the metal is in the range of 0.15–0.20ml/100gr. Direct reading gas analyser developed by our laboratories has been applied successfully in our in-line degassing and filtering system³⁾. This gas analyser is designed based upon thermo-physical principle analogous to Telegas and manufactured using micro-processors. The analysers have been sold outside the company and being used extensively.

To eliminate or reduce non-metallic inclusions in the molten metal, the porous ceramic tube filters as shown in **Fig. 3** have been used in in-line degassing and filtering system. Four different grade (porosity) of tube filters as shown in **Fig. 4**, B(rough) ~ E(very fine), is available. Selection of grade of filter to be applied is made depending on the quality requirements. Grade C filters -median porosity- are commonly used but Grade D filters -finer porosity- are selected for computer disk material to eliminate non-metallic inclusions. It has been experienced that, even if the molten metal is filtered, metal is occasionally contaminated by small fragments of refractory materials which are liberated from the structural material located in the down stream of filter. In this sense, selection of suitable

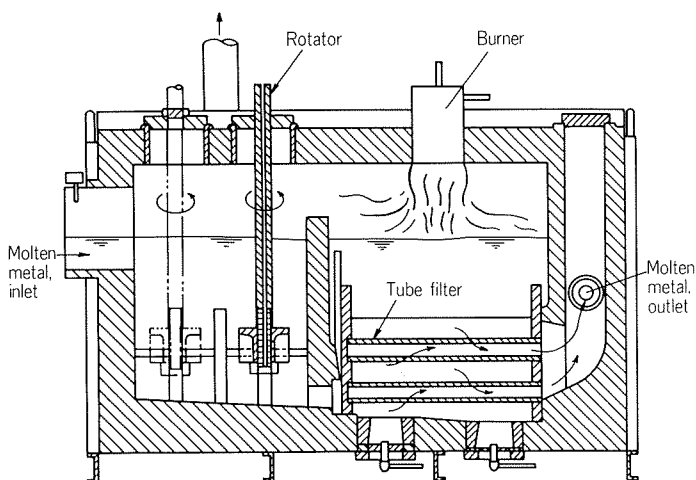


Fig. 2 Degassing and filtering system for molten metal.

refractory materials for lining onto the trough is also essential to keep metal clean, inclusion free.

In order to produce the anodizing quality sheets the ingots must be fine and uniform in macro-and micro-structures. In practice of casting, cooling rate of molten metal near the ingot surface should be kept as uniform as possible. Hot top casting is often applied attaching the ceramic fiber sheets inside the casting mould⁴⁾ as shown in **Fig. 5**.

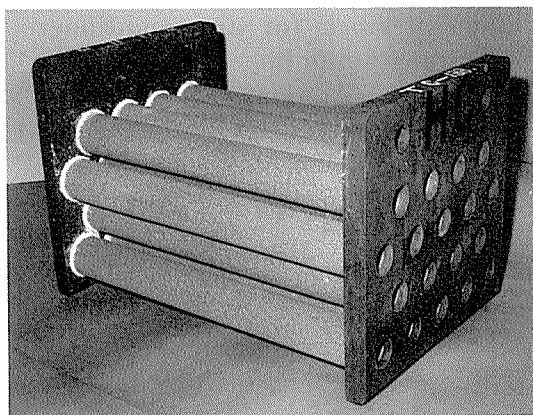


Fig. 3 Ceramic tube filter.

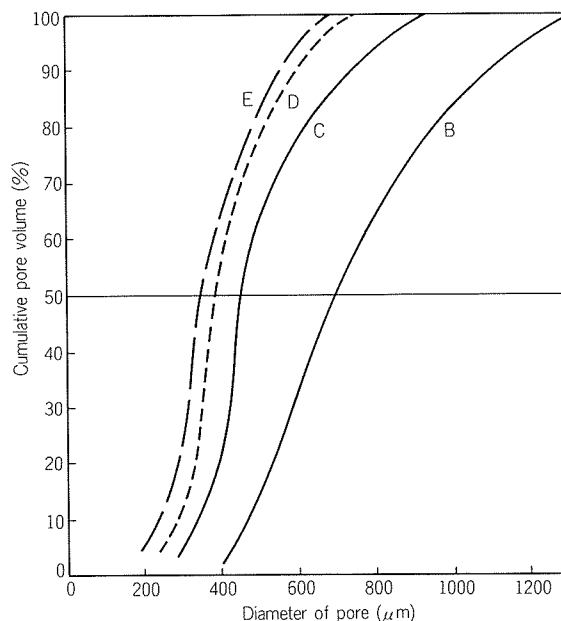


Fig. 4 Porosity distribution of ceramic tube filter for molten metal.

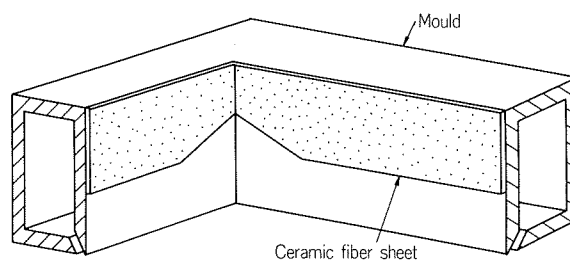


Fig. 5 Schematic illustration of "fiber sheet hot top casting process"⁴⁾.

4. Hot rolling

Hot rolling line includes a scalping unit for ingot, the heating and soaking pit furnaces, a 130" reversing break-down mill and 3-tandem 90" finishing mill. Outline of these units are shown in **Table 4**. This hot rolling line was installed in 1966 and, since then, the modernization and the rationalization of the line have been made from time to time⁵⁾.

Table 4 The main specifications of the hot rolling line.

	Break down mill	Finishing mill
Type	Reversing mill	3 stand tandem mill
Rolls	φ950mm/φ1,410mm×3,300mm	φ733mm/φ1,380mm×2,286mm
Main motor	DC 2,250kW×2	DC 2,600kW (each stand)
Roll speed	Max. 180m/min	Max. 288m/min

Scalping of ingot is made not only on both flat surfaces but also on both edge surfaces. Scalping depth is one of the matters of the greatest concerns in the light of productivity vs. quality. It has been confirmed that edge scalping of ingot can provide appreciable reduction of edge trimming width of hot rolled sheet. In addition, edge scalping is very useful to prevent the contamination of hot rolling unit with crashed particles of oxide-metal mixtures. As a result, edge scalping is useful to eliminate the defects on metal surface such as rolled-in oxide/metal and sliver. Versatility of edge scalping is particularly significant for aluminium-magnesium alloys such as 5082 and 5052 because these alloys tend to cause severe edge cracks and, consequently, contaminate the hot line with fine fragments if edge scalping of ingot were not made.

After construction of hot rolling line, the modernizations and the rationalization of line have been made from wide varieties of aspects. The highlight was the development of process computer control system for hot rolling line^{5,6)}. The system consists of a mini-computer, TOSBAC-7/70, as host computer and five PC-100, as process controller, which covers all hot line processes. As a result, many operational variables are automatically controlled and the break-down mill and the finishing mill are operated by each one operator.

In setting the operational conditions, several engineering key points which affect the basic quality of rolled products have carefully been examined and settled in the system. In break-down mill, sheet metal temperature of last pass is controlled to the optimum of each material by automated shower-

spray devices. Thickness control of sheet is made by computerized presetting using mathematical model.

In finishing mill, in order to keep the sheet metal temperature in the optimum range, rolling speed is controlled by feedback automatic control. Temperature deviation of sheets were $\pm 5^\circ\text{C}$. Thickness control in finishing mill is made by the preset of roll gaps and the automatic gauge control (AGC), where roll gaps for three roll stands are computed and controlled by X-ray thickness data at the exit of final rollstand referring with data from break-down mill on the metal temperature and the thickness.

X-ray thickness gauge showed that thickness deviation of sheets in finishing mill is ± 0.02 and ± 0.05 mm in stationary and non-stationary (both ends) portions respectively.

In finishing mill, strip crown control system has been developed. In the system, the strip crown (S_c) is calculated from a simplified linear model, and the thermal crown, (C_{WR}^H), is estimated based on strip crown ratio, (S_{CT}^A), measured by the profile meter. Then, the reduction schedule and the setting value of crown control equipments are determined.

$$S_c = \alpha_P P - \alpha_B P_B - \alpha_C C_{WR} - \alpha_{CB} C_{BUR} + \alpha_e S_{Ce} + \alpha_0$$

$$C_{WR}^H = \frac{1}{\alpha_C} (\alpha_P P_A^I - \alpha_B P_B^I - \alpha_{CB} C_{BUR}^I + \alpha_e S_{Ce} + \alpha_0 - h_A^I S_{CT}^I) - C_{WR}^I$$

where, S_c : strip crown, $\alpha_P \sim \alpha_0$: polynomials of strip thickness, width and work roll diameter, P : roll force, P_B : roll bending force, C_{WR} : work roll crown, C_{BUR} : back up roll crown, S_{Ce} : entry strip crown, h : thickness, S_{CT} : strip crown ratio, suffix A: measured, suffix I: initial roll crown, suffix 3: 3rd rollstand of tandem mill.

As the controllable equipments for strip crown, the roll bending unit, the roll cooling unit and the hydraulic variable crown roll (VC Roll) unit⁷⁾ are available. Roll bending unit with the feedback control system is applied for all three stands and VC rolls with preset control system are applied for backup rolls.

5. Cold rolling

Cold rolling in Nagoya Works of Sumitomo Light Metal is made by three units of single-stand 4-high rolling mills and one unit of 2-tandem 4-high rolling mill.

Among these rolling mills, 2-tandem 4-high rolling mill (64" width) is the one of the prime impor-

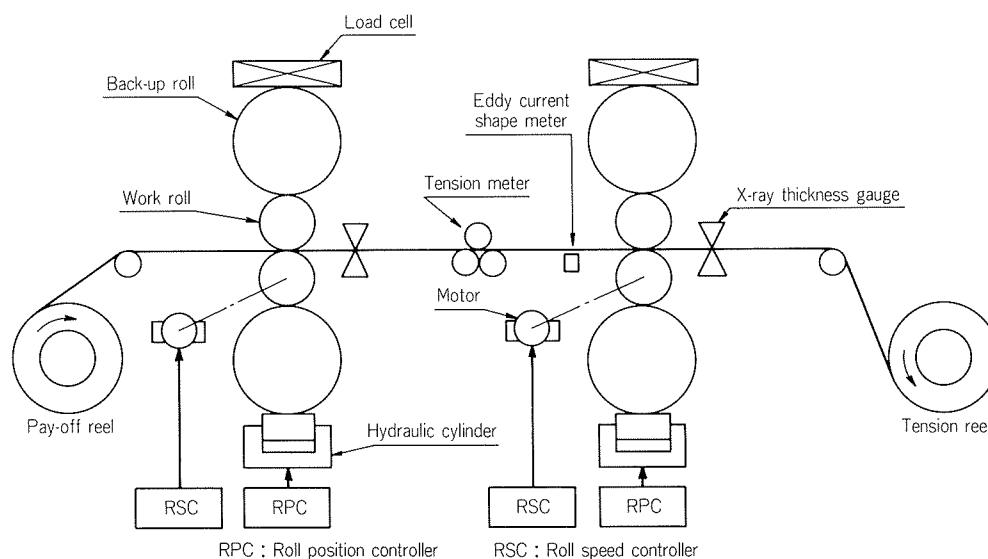


Fig. 6 Schematic diagram of the two-stand cold tandem mill.

Table 5 Main specifications of the 2-tandem 4-high cold rolling mill.

Type	4 high 2 stand tandem mill
Work roll	$\phi 485\text{mm} \times 1,620\text{mm}$
Back-up roll	$\phi 1,230\text{mm} \times 1,620\text{mm}$
Main motor	#1 2—1,680kW #2 3—1,370kW
Roll speed	#1 Max. 1,080m/min #2 Max. 1,530m/min

tance. Main specifications and schematic diagram of this unit are shown in Table 5 and Fig. 6.

Recently, to meet the stringent requirement for tolerance of strip thickness ($\pm 5\mu\text{m}$), the renovation of automatic gauge control system of 2-tandem mill has been made⁸⁾. In cold rolling of aluminium strip, the thickness subjects not only to the roll gap but also to the interstand tension. This means that, in the automatic gauge control system, the thickness and the interstand tension have the mutual interaction.

In renovating AGC system of 2-tandem cold rolling mill, the multi-variable control theory has been applied. The system has been designed and composed to deal with the mutual interaction of the thickness and the interstand tension with particular attention to compensate the disturbances in the mill environment⁹⁾. In the system, necessary informations are collected from the sensing devices and put into the processor to compute the reasonable commands based on the linear model of the mill.

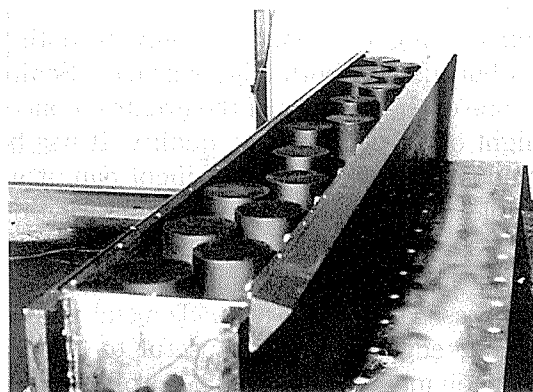


Fig. 7 Eddy current sensor probes located in the interstand of 2-tandem rolling mill to monitor the width-wise steepness of strip.

Automatic flatness control (AFC) system is also applied in 2-tandem mill. AFC system has two shape sensors. One is ASEA's Stresso meter installed at the outlet of No.2 stand and used to control the coolant of rolls and the roll bending unit. Another is the eddy current type shapemeter¹⁰⁾ which was developed by ourselves and installed at the interstand position to monitor the distortion of sheet. Eddy current type shapemeter has sixteen distance sensor probes across the width and effective to monitor the width-wise steepness in interstand position as shown in Fig. 7.

In the marketplace of aluminium strip, the strict control of surface quality -cleanliness- are required. To meet the customer's request, the modification of filtering equipments for coolant oil has been made. This modification is believed to have been useful to prevent the varieties of complaints of our customers.

6. Finishing and quality assurances

In the finishing facilities there are two modernized combined finishing lines, two continuous coil annealing furnaces and one coil coating line as newest addition along with conventional equipments such as tension levelers, degreasing line, slitters, flying shears and batch-type annealing furnaces.

To enhance the reliability of our product in marketplace, our recent concerns are focussed upon the in-line application of varieties of sensing devices in our finishing line for quality assurance. Several examples are shown as following;

- (1) sheet surface defect detectors using laser beam or conventional beam installed in shear line,
- (2) X-ray and β -ray thickness gauges installed in finishing line,
- (3) lamination defect detector using ultra-sonic technique,
- (4) total chromium gauge for chemical conversion sheet using fluorescent X-ray installed in combination line,
- (5) sheet bow gauge using load cell,
- (6) sheet width gauge using CCD image sensor,
- (7) coil length gauges using synchronized motor,
- (8) moisture gauge for lacquer installed in coil coated line,

7. Conclusive remarks

Majority of flat rolled products of aluminium in Nagoya Works of Sumitomo Light Metal Ind., Ltd. is thin gauge strip. Two important trends are noticed on aluminium strip. One trend is that the users of aluminium strip, such as can manufacturers or heat exchanger manufacturers, have consistently been trying to use thinner gauge of strip and to increase the production speed by automated production line in order to cut the unit cost of their products. Another trend is that the aluminium strip manufacturers have been trying to increase the ingot size and to roll as fast as possible in order to save manufacturing cost.

On the other hand, the strip has to meet the varieties of quality requirements characteristic to each end use which include the formability, stiffness,

ductility, crystalline isotropy, dimensional conformity and the surface. In the mass production of strip, the quality must be the best compromise among the varieties of factors above mentioned and, most importantly, be completely free from harmful defects.

In this context, the stringent and efficient in-line quality control system is essential for the production of aluminium strip of required quality. For example, in comparison with the past, "smaller defects in larger mass" should be checked out more rapidly nowadays.

Activation of man-power is a matter of significance for excellent quality control. In Nagoya Works of Sumitomo Light Metal, working people involved in the production line are motivated to organize small group, so-called "Quality Circle", to serve for the modification or the improvement of quality level. Number of group members is generally five to ten and the group is self-controlled in nature.

Quality of aluminium sheet is, like many other sophisticated products, the complex mixture of wide varieties of factors belonging to not only the technology but also the personal management. For good quality control, the total systems related to the quality should be activated as TQC.

References

- 1) Z. Tanabe, Y. Baba, T. Fukui and S. Kimura : U.S. Patent 4244756, Jan., 1981.
- 2) T. Yoshida : U.S. Patent 4401295, Aug., 1983.
- 3) M. Imai, S. Kato and Y. Iijima : Sumitomo Light Metal Tech. Reports, **25** (1984), 134.
- 4) M. Yoshida and S. Inumaru : U.K. Patent GB 2122522A, Jan., 1986 ; U.S. Patent 4558730, Dec., 1985.
- 5) M. Okubo, J. Ueno, T. Fujimoto and H. Kimura : Sumitomo Light Metal Tech. Reports, **25** (1984), 257.
- 6) A. Sugie, H. Kimura, T. Yamaguchi and T. Okamoto : *ibid.*, **26** (1985), 11.
- 7) T. Nagai, J. Yamada, T. Masui and T. Kuwayama : Iron and Steel Engineer, Jan. (1983), 56.
- 8) I. Hoshino, A. Sugie and Y. Maekawa : Sumitomo Light Metal Tech. Reports, **25** (1984), 160.
- 9) I. Hoshino, Y. Maekawa, T. Fujimoto, H. Kimura and H. Kimura : to be presented at IFAC 10th World Congress, July 26~31, (1987), Munich.
- 10) N. Mutoh, T. Nosetani, M. Naoe, Y. Takeda and M. Ohkubo : Sumitomo Light Metal Tech. Reports, **26** (1985), 5.

技術資料

給湯配管材料としての Wirsbo-PEX[®] 管

長谷川 義 文*

Wirsbo-PEX[®] Pipes for Domestic Hot Water
Supply Installations

Yoshifumi Hasegawa

住友軽金属工業株式会社技術研究所

給湯配管材料としての Wirsbo-PEX[®] 管

長谷川 義 文*

Wirsbo-PEX[®] Pipes for Domestic Hot Water Supply Installations

Yoshifumi Hasegawa

Plastic pipes are now getting more and more popular for domestic hot water supply installations in Japan.

Sumitomo Light Metal Industries, Ltd. is importing Wirsbo-PEX[®] pipes from Wirsbo Bruck AB in Sweden and selling them in Japanese market. In answer to our customers' questions, the following items are described in this report;

- 1 Wirsbo-PEX[®] pipes are manufactured by Engel process.
- 2 The service life of Wirsbo-PEX[®] pipes is expected to be 50 years at a continuous temperature of up to 80 °C.
- 3 Wirsbo-PEX[®] pipes conform JIS K 6762 (6.6) and Notification No. 20 (1982) of the Ministry of Public Welfare.

1. は じ め に

プラスチック管（主として架橋ポリエチレン管）の給湯配管、床暖房配管への利用は、欧米では広く普及しており、我が国においても生活様式の変化に伴って急速に需要が伸びている。

当社では、数年前からスウェーデンのヴィルスボ社 (Wirsbo Bruck AB) 製架橋ポリエチレン管（商品名：Wirsbo-PEX[®]）の輸入販売を行っている。最近、需要家各位より

- ① ポリエチレン樹脂の架橋方法における Wirsbo-PEX[®] の位置付け
- ② 給湯配管材料としての Wirsbo-PEX[®] の耐久性についての問合せが多いので、本報は、この機会に同社の技術資料に基づいて詳細を述べると共に、併せて衛生性についても言及する。

2. 架橋ポリエチレンの特長と工業的發展

架橋ポリエチレンを未架橋のものと比べた場合の一般的特長は、次のようである。

- ① 耐熱性が向上する

- ② 高温クリープ強度が改善される。
- ③ 管偏平後における給湯による復元性が良い
- ④ 耐有機溶剤性が向上する

このような性質は、電力ケーブル用材料および給湯／温水暖房用配管材料としての要求性能と良く適合するため、架橋ポリエチレンの製造技術は、この両分野を通じて工業的な技術改良がなされてきた¹⁾。すなわち、1957年に電力ケーブル用としてβ放射線架橋法が工業化されて以来、1959年には米国ゼネラル・エレクトリック社より、有機過酸化物を添加したポリエチレンを押出加工後高圧水蒸気を用いて加熱架橋反応を行わせる有機過酸化物／高圧水蒸気加熱法が登場し、さらに、同法の改良技術として1966年から1976年にかけて、住友電気工業(株)の熱線架橋プロセス、日立電線(株)のガス架橋プロセス、藤倉電線(株)の加熱オイルによる液体加熱架橋プロセス、英国ゼネラル・エンジニアリング社の金属熔融塩による液体加熱プロセス等の改良技術が次々と工業化されてきた。

一方、有機過酸化物を用いた架橋方法ではあるが、上述の第一工程で未架橋ポリエチレン樹脂を押出後、第二工程で加熱により架橋を行う方法とは異なり、押出時に高温・高圧をかけて架橋する方法がある。すなわち、1967年に Thomas Engel が発表した高圧加熱プロセス

* 技術研究所化学研究部

よる発熱は 85~95℃, 導管の加熱保持温度は 110℃, ダイの温度は 160℃ 以上, ダイ出口における架橋反応中のポリエチレンの温度は 200~210℃ といわれている²⁾

Wirsbo-PEX[®]管の製造工程を図3に示す。注目すべき点は、プラスチック成形のプロセスとして検査項目および頻度が多いことで、品質の確かさを示している。

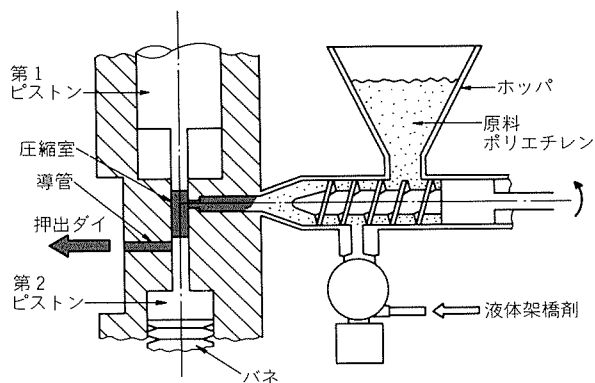


図1 エンゲルプロセス押出機の押出部

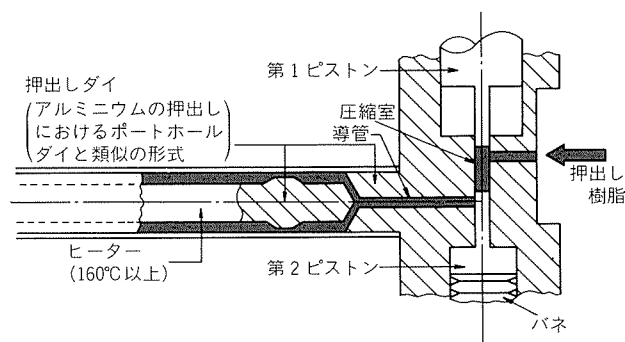


図2 エンゲルプロセス押出機のダイ部

4. Wirsbo-PEX[®] の耐久性

4.1 耐久性の推定方法

架橋ポリエチレン管を高温に保持して内圧を加えると、ある時間を経過後、破壊を生じる。管の温度を一定とし各内圧における破壊までの時間との関係を求めた線図をフープ応力 - 破壊時間曲線という。給湯用配管としての耐久性は、使用される状況にもよるが、約50年程度は必要と考えられる。一方、架橋ポリエチレン管の使用実績は長期にわたっているものでも10数年なので、通常、フープ応力 - 破壊時間試験の結果から長期耐久性の推定が一般に行われている。このような推定には疑問点が含まれる場合があるので、試験結果からは合理的に結論を導く必要がある。以下に、ウィルスボ社で行われているWirsbo-PEX[®]管の耐久試験方法を述べる。

(1) 試験規模と要因 フープ応力 - 破壊時間試験結果から合理的に結論を導き出せるように、各要因の水準数が十分に多くとられている。

- ① 試験装置：650セット
- ② 供試管の寸法：最大 $\phi 118\text{mm}$
- ③ 試験温度範囲：24~125℃
- ④ 試験圧力：0~3 MPa まで50水準
- ⑤ 試験媒体 管内：温水 (80~125℃), 空気, ストレスクラッキングを惹起する化学薬品類
管外：温水 (80~125℃), 空気

(2) フープ応力 - 破壊時間曲線の求め方 十分に信頼性の有る線図を得るため、各試験温度に対し、少なくとも15点以上の測定を実施している。典型的なフープ応

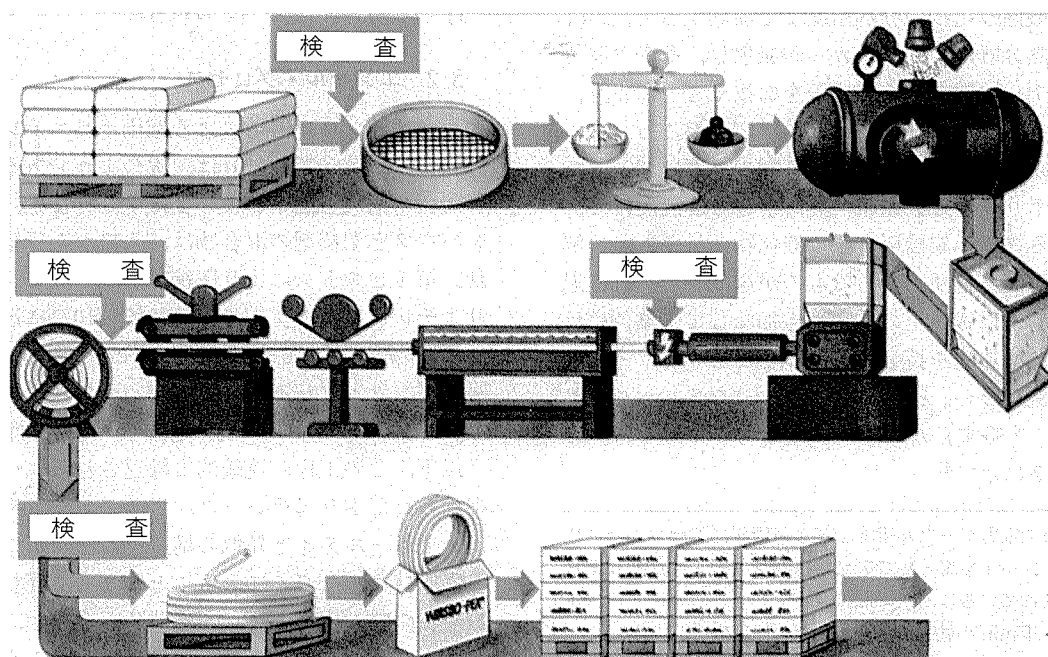
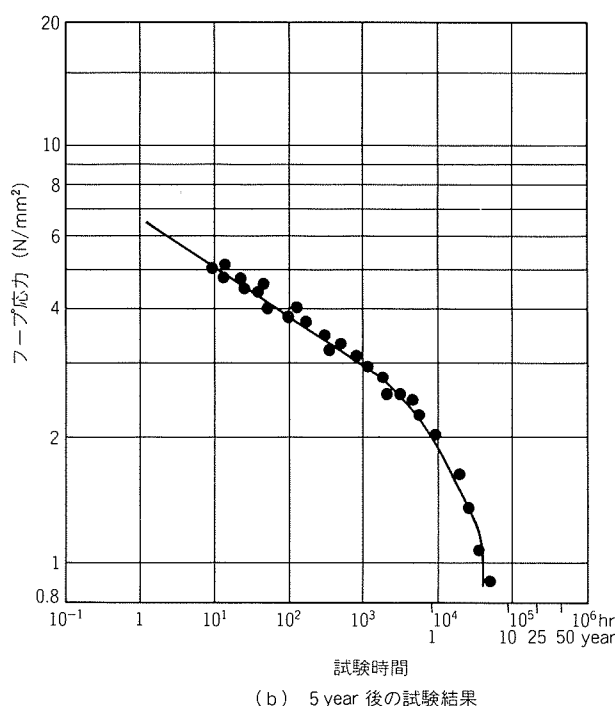
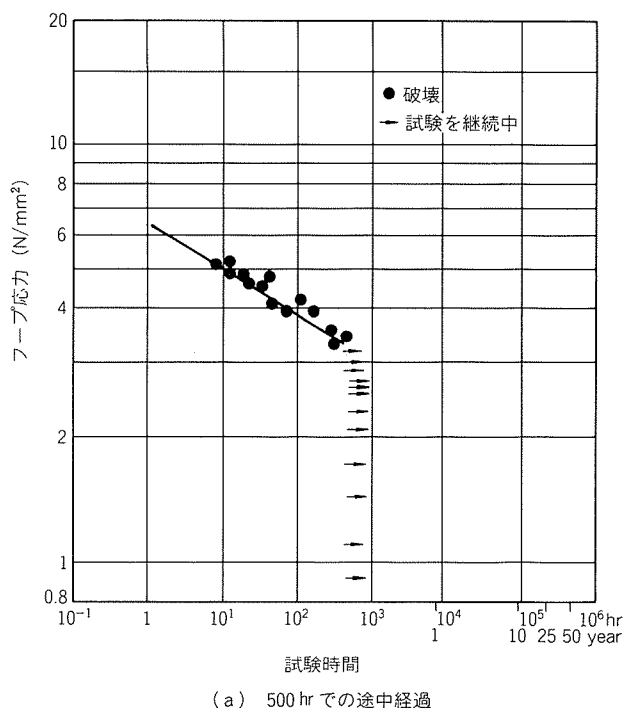


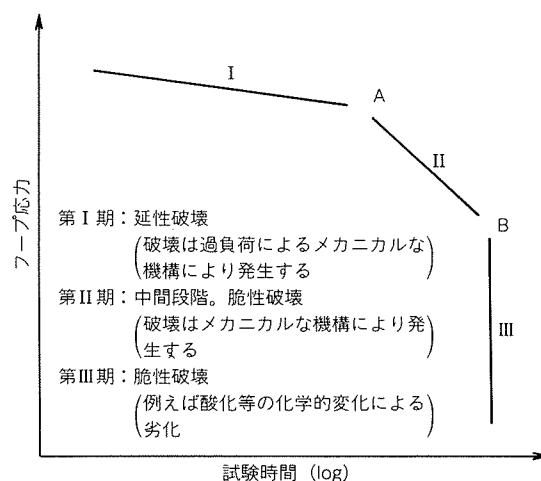
図3 Wirsbo-PEX[®]の製造工程³⁾

図4 Wirsbo-PEX® のフープ応力-破壊時間曲線の作成過程³⁾

力-破壊時間曲線を得る過程を図4に示す。図4(a)は試験時間 5×10^2 hr まで経過した状態を示し、フープ応力 *3 3.2 N/mm^2 までのものは破壊している。しかし、それ以下の応力水準のものは、各内圧下で試験を継続中で破壊を生じていない。図4(b)は、その後 5×10^4 hr まで継続した場合を示す。

(3) 測定値の取扱い フープ応力-破壊時間試験から得られたデータは、一般にばらつきが大きい。そこで、線図を作成する場合、各フープ応力における破壊時間の平均を通るように描くか、最低値を通るように描くかにより、得られる結論は異なる。Wirsbo-PEX® のフープ応力-破壊時間試験は常に最低値を採用することとして、約99%の信頼性を与えている。フープ応力-破壊時間曲線は、どこまでが実測値であり、どこから外挿によるものか、さらには、外挿方法の論拠が明確でなければならない。しかし、試験時間についての特定の基準は無く、例えば、米国では 10^4 hr までの実測値から10年間までの外挿を許しているが、ISO では 4×10^4 hr の実測値の必要性を検討している。Wirsbo-PEX® のフープ応力-破壊時間試験の実績は後述のように 95°C で約 10.5×10^4 hr (約12年間) であり、さらに継続されている。

(4) 破壊機構の解析 ヴィルスボ社は、フープ応力-破壊時間曲線を求めるだけでなく、Wirsbo-PEX® 管の破壊機構を明らかにして、その結果に基づいて同曲

図5 Wirsbo-PEX® の定性的フープ応力-破壊時間曲線³⁾

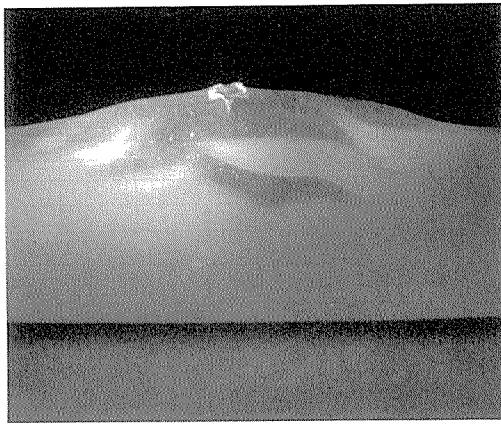
線を合理的に外挿する手法を確立している。

Wirsbo-PEX® の定性的なフープ応力-破壊時間曲線を図5に示す⁵⁾ この線図は時間の経過につれて延性破壊(第I期)、脆性破壊(第II期)、化学的変化を受けた第III期の脆性破壊とに大別される。すなわち、第I期は高フープ応力を受ける場合に発生する破壊の形態で、過負荷による延性破壊である(図6(a)参照)。第II期も同様に中間段階で表われる脆性破壊で、破壊時間は主としてフープ応力の大きさに関係する。第III期は脆性破壊(図6(b)参照)であり、この段階では酸化に代表される化学的な変質により破壊する。Wirsbo-PEX® の耐久性は、第III期の脆性破壊が発生する時期をもって寿命としている。

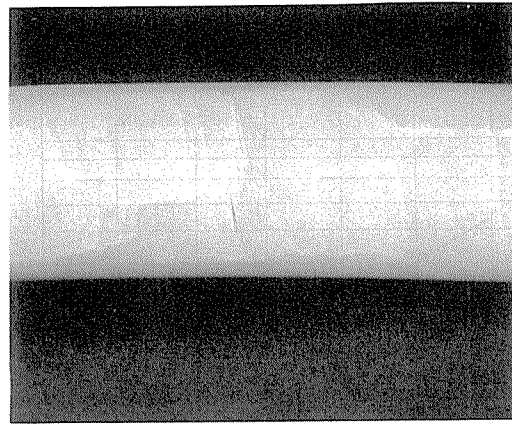
また、Wirsbo-PEX® は他の樹脂管と比べて、フープ

^{*3} 管内圧Pによって生じる管のフープ応力 σ は、パイプの外径を d_o 、 t_o をパイプの肉厚とすれば、式(3)で示す薄肉円筒式によって得られる。

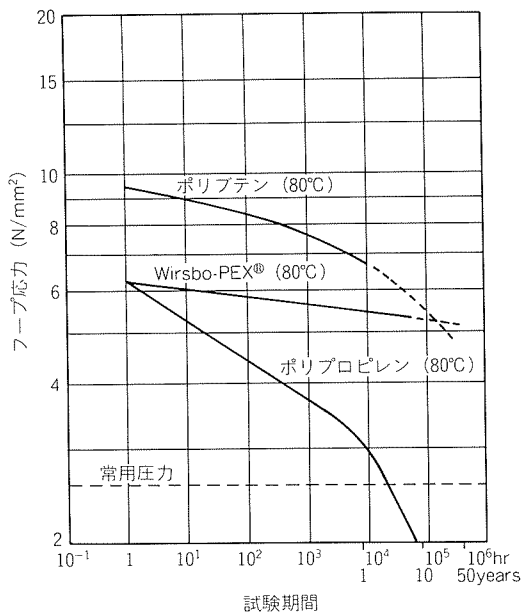
$$\sigma = P(d_o - t_o) / 2t_o \quad (3)$$



(a) 延性破壊



(b) 脆性破壊

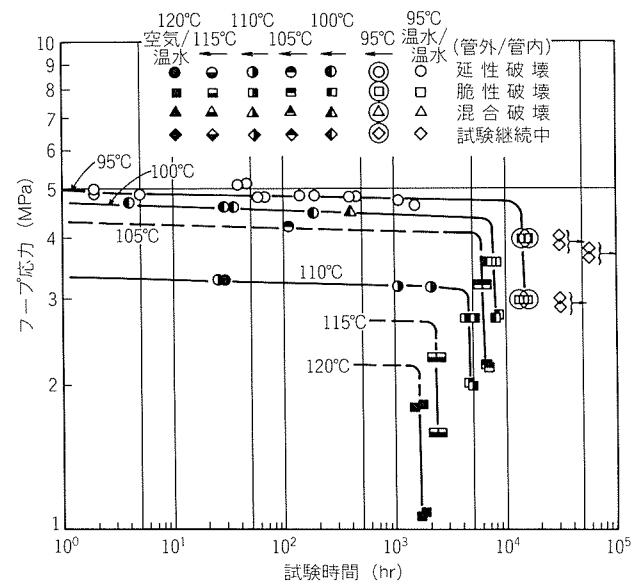
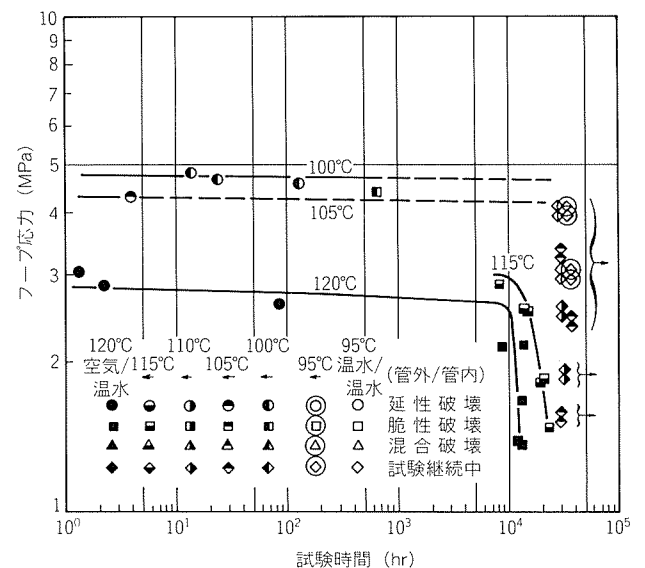
図6 Wirsbo-PEX® 管のフープ応力-破壊時間試験における破壊³⁾図7 Wirsbo-PEX®, ポリプロピレン, ポリエチレンのフープ応力-破壊時間曲線³⁾

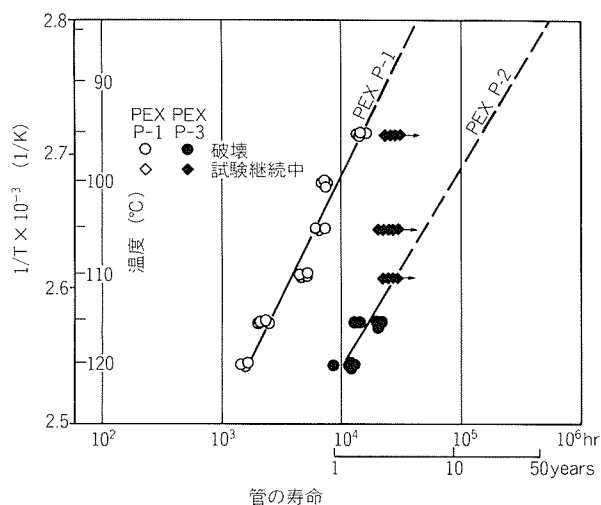
応力-破壊時間曲線の傾斜がなだらかであるという特長をもつ。図7にウィルスボ社で実施したポリプロピレン管、ポリエチレン管との比較試験の結果を示す³⁾

4.2 Wirsbo-PEX® の耐久性

スウェーデンのユニフォス社、ユブノール社、ウィルスボ社およびスタドスヴィック・エネリギテクニク社の4社でWirsbo-PEX®のフープ応力-破壊時間試験を行い、その耐久性を評価している⁵⁾。*4その方法は、使用条件より高い95~120℃の温度範囲で試験を実施し、得られた管の寿命のアレニウスプロット^{*5}を用いて使用温度(65~85℃)への外挿を行って耐久性を求めている。

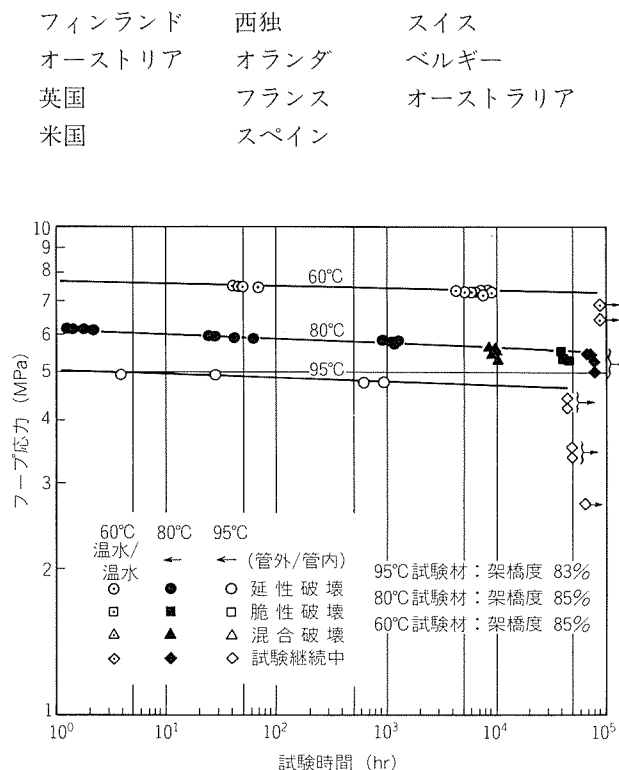
図8および9に2種類のWirsbo-PEX®による95~120℃での試験結果を示す。ここでは例示のため、長期耐久性に差のあるグレードを選んである。図10は両者の試験結果のアレニウスプロットである。図10より、耐久性の良いグレードのものは85℃における連続使用で50年

図8 Wirsbo-PEX® (PEX P-1, 架橋度81%)のフープ応力-破壊時間試験⁵⁾図9 Wirsbo-PEX® (PEX P-3, 架橋度81%)のフープ応力-破壊時間試験⁵⁾

図10 Wirsbo-PEX® 管の寿命のアレニウスプロット⁵⁾

の耐久性が、また、耐久性の劣るグレードのものは65℃で50年の耐久性がそれぞれ期待できることが、外挿により求められている。前者の110℃以下での試験は引続き継続中であり、耐久性（推定値）はさらに大きくなるものと予想される。

なお、本試験における最も長期間の60～95℃での試験結果を図11に示す。本試験は現在約12年を経過しており、さらに、継続中である。

図11 Wirsbo-PEX® のフープ応力-破壊時間試験⁵⁾

注 95℃：架橋度 83%，80℃および60℃：架橋度 85%

5. Wirsbo-PEX® の衛生性

Wirsbo-PEX® は、我が国の下記に示す規格並びに基準類に合格している。

- ① JIS K 6762-1982「水道用ポリエチレン管」
- ② 食品衛生法に基づく昭和57年厚生省告示第20号「ポリエチレン及びポリプロピレンを主成分とする合成樹脂の器具又は容器包装」

表3および4は(財)日本プラスチック検査協会における上述の規格並び基準類についての試験結果を示す。

なお、Wirsbo-PEX® は、KIWA（オランダ）、NSF No. 14（米国）を始めとする下記の各国の飲料水配管材料規格に合格している。

スウェーデン ノルウェー デンマーク

*4 同試験においては、アゾ化合物架橋ポリエチレン、シラン架橋ポリエチレンの評価も併せて行っているが、本報では割愛する。

*5 アレニウス式は、反応速度と温度との関係を表す実験式で、反応速度定数 k は、気体定数を R 、絶対温度を T とすれば、式(4)で示される。

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \text{または} \quad \log k = -\frac{E}{2.303RT} + C \quad (4)$$

ここで、 E は活性化エネルギー、 A は頻度因子、 C は定数である。従って、 k に破壊時間の対数を取り、これを $1/T$ に対しプロットすると一般に直線関係が得られる。

表3 Wirsbo-PEX® の抽出試験結果

試験項目	規格	Wirsbo-PEX® 試験結果
濁度 (度)	0.5 以下	0.5 以下
色度 (度)	1 以下	1 以下
過マンガン酸カリウム消費量 (mg/ℓ)	2 以下	0.6
残留塩素の減量 (ppm)	1 以下	0.4
におい及び味	異常でないこと	異常なし

注. JIS K 6762「水道用ポリエチレン管」による

表4 Wirsbo-PEX® の抽出試験結果

試験項目	規格	Wirsbo-PEX® 試験結果
材質試験	鉛 (ppm)	100以下
	カドミウム (ppm)	100以下
	重金属	1以下
溶出試験	水	30以下
	4% 酢酸	30以下
	20% アルコール	30以下
	n-ヘプタン	150以下
	過マンガン酸カリウム消費量 (ppm)	10以下

注. 食品衛生法に基づく昭和57年厚生省告示第20号第3項「ポリエチレン及びポリプロピレンを主成分とする合成樹脂製の器具又は容器包装」による。

6. ま と め

当社がスウェーデンのヴィルスボ社より輸入販売を行っている Wirsbo-PEX[®] について、耐久性等について述べた。

(1) Wirsbo-PEX[®] は、有機過酸化物を添加したポリエチレンを高温・高圧下で架橋と同時に押出すエンゲル・プロセスを用いて製造されている。

(2) Wirsbo-PEX[®] 管を給湯用配管として用いた場合の耐久性は、高温におけるフープ応力 - 破壊時間試験結果のアレニウスプロットから、80℃での連続使用で50年以上と推定される。なお、95℃でのフープ応力 - 破壊時間試験は約12年を経過し、継続中である。

(3) Wirsbo-PEX[®] は、JIS K 6762 水道用ポリエチレン管、および食品衛生法に基づく厚生省告示昭和57年第20号に適合している。

文 献

- 1) 大谷寛治：プラスチック，29-10 (1978)，5.
- 2) 池貝鉄工(株)：技術資料 ET-4，池貝 RK 押出成形機
- 3) Wirsbo Bruck AB：技術資料 *Water and Pipes*
- 4) 化薬ヌーリー(株)：技術資料，有機過酸化物
- 5) M. Ifwarsson and P. Eriksson： *Plastic Pipes VI*， (1981)，40A. 1-11