

論文

## 吸収冷温水機の吸収器用伝熱促進管

佐々木 直 栄 野世溪 精  
古 川 雅 裕 金 子 敏 之

住友軽金属工業株式会社技術研究所

## 吸收冷温水機の吸収器用伝熱促進管\*

佐々木 直 栄\*\* 野世溪 精\*\*\*  
 古川 雅 裕\*\*\*\* 金子 敏 之\*\*\*\*

Enhanced Heat Transfer Tubes for Absorber  
of Absorption Chiller/Heater

Naoe Sasaki, Tadashi Nosetani,  
 Masahiro Furukawa and Toshiyuki Kaneko

For the purpose of development of high performance absorption chiller/heater utilizing lithium bromide aqueous solution as working fluid, it is the most effective to improve the performance of absorber with the largest heat transfer area of the four heat exchangers.

This paper introduces two kinds of double fluted tubes for the absorber of absorption chiller/heater. Arm tube and Floral tube have about 40% higher heat transfer performance than the plain tube conventionally used in absorber. The former is manufactured by double drawbench process, while the latter by single dwawbench process. Therefore, Floral tube is expected to realize both high heat transfer performance and low cost.

## 1. 緒 論

冷媒として水を、吸収剤として臭化リチウム水溶液を用いる吸収冷温水機は、蒸発器、吸収器、再生器、凝縮器の4つの主要熱交換器で構成される。それらの中でも吸収器は伝熱面積及び容積が最大で、吸収冷温水機全体の効率に与える影響度が最も大きいとされている<sup>1)</sup>。吸収器では臭化リチウム水溶液を作動媒体として用いるため、熱及び物質伝達を促進する伝熱管が求められている<sup>2~9)</sup>。従来の吸収器には比較的肉厚の薄い平滑管が用いられているが、平滑管を用いた場合でも、臭化リチウム水溶液中への界面活性剤の添加によって容易に伝熱性能を向上できるため、コストパフォーマンスに優れた伝熱促進管の開発は容易ではない<sup>10)11)</sup>。本報では、抽伸加

工により伝熱管外面に管軸方向の溝を有する2種類の吸収器用伝熱促進管を試作し、従来の平滑管に対して優れた伝熱特性を得たので報告する。また、伝熱促進管の溝数の最適化についても考察を加えた。

## 使 用 記 号

\* 第29回日本伝熱シンポジウム（1992年5月、於・大阪市）  
及び第32回伸銅技術研究会講演会（1992年11月、於・新宿区）にて発表、

日本冷凍協会論文集、10（1993）、219に掲載

\*\* 技術研究所応用研究部

\*\*\* 名古屋製造所板生産技術部、工学博士

\*\*\*\* 三洋電機(株)産機システム事業本部環境システム事業部吸  
収式技術部

$C_i$	: 定数	
$c_p$	: 冷却水の比熱	(kJ/(kg·K))
$C_{si}$	: 濃溶液吸収器入口水分質量分率	(kg/kg)
$C_{so}$	: 稀溶液吸収器出口水分質量分率	(kg/kg)
$C_{sie}$	: 濃溶液吸収器入口平衡水分質量分率	(kg/kg)
$C_{soe}$	: 稀溶液吸収器出口平衡水分質量分率	(kg/kg)
$\Delta C$	: 対数平均水分質量分率差	(kg/kg)
$D_i$	: 伝熱管内径	(mm)
$D_o$	: 伝熱管外径	(mm)
$G_l$	: 溶液の質量流量	(kg/s)
$G_w$	: 冷却水の質量流量	(kg/s)
$\Delta G_r$	: 冷媒蒸気吸収量	(kg/h)
$k$	: 冷却水の熱伝導率	(kW/(m·K))
$m_t$	: 伝熱管の単位長さ当たりの質量	(g/m)
$N_d$	: 溝数	

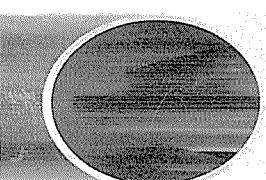
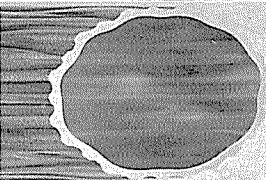
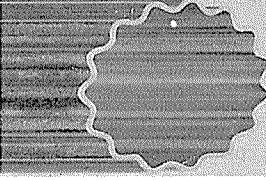
$N_s$	: スパイラル溝数
$p$	: 吸収器流入冷媒蒸気温度換算圧力 (mmHg = ×133.32Pa)
$Pr$	: プラントル数 (—)
$P_s$	: スパイラル溝ピッチ (mm)
$Q$	: 交換熱量 (kW)
$S$	: 伝熱面積 (m <sup>2</sup> )
$T_{sie}$	: 濃溶液吸収器入口平衡温度 (°C)
$T_{so}$	: 稀溶液吸収器出口温度 (°C)
$T_{wi}$	: 冷却水吸収器入口温度 (°C)
$T_{wo}$	: 冷却水吸収器出口温度 (°C)
$\Delta T$	: 対数平均温度差 (K)
$U$	: 熱通過率 (kW/(m <sup>2</sup> ·K))
$v$	: 管内冷却水流速 (m/s)
$x$	: 溶液濃度 (mass%)
$\alpha_i$	: 管内熱伝達率 (kW/(m <sup>2</sup> ·K))
$\alpha_o$	: 管外熱伝達率 (kW/(m <sup>2</sup> ·K))
$\beta$	: 物質伝達率 (m/h)
$\Gamma$	: 液膜流量 (kg/(m·s))
$\gamma$	: 溶液密度 (kg/m <sup>3</sup> )
$\nu$	: 冷却水動粘性係数 (m <sup>2</sup> /s)

## 2. 実験装置及び実験方法

### 2.1 供試伝熱管

供試伝熱管の外観及び寸法を Table 1 に示す。アーム管は 2 回の抽伸加工により得られたもので、最初の抽伸

Table 1 Specification of test tubes.

Tube	Appearance	Dimension
Plain tube (P)		$D_o = 19.05$ $D_i = 17.8$ $m_l = 315$
Arm tube (A)		$D_o = 19.05$ $D_i = 16.9$ $N_d = 20$ $N_s = 10$ $P_s = 30$ $m_l = 441$
Floral tube (F)		$D_o = 19.05$ $D_i = 17.9$ $N_d = 15$ $m_l = 334$

$D_o$  : Outside diameter (mm),  $D_i$  : Inside diameter (mm),  
 $N_d$  : Number of grooves,  $N_s$  : Number of spiral grooves,  
 $P_s$  : Pitch of spiral grooves (mm),  
 $m_l$  : Mass of tube per unit length (g/m)

加工により管軸方向に平行な溝からなるダブルフルーテッド管を成形し、次いで浅いゆるやかなスパイラル溝をオーバーラップさせたものである。管軸方向に平行な溝は界面活性剤による搅乱作用を水平方向に促進するために、また浅いスパイラル溝は溝に沿った液膜の流下により搅乱作用を更に促進するために設けられた。

花柄管は 1 回の抽伸加工によって得られた管軸方向に平行な溝からなるダブルフルーテッド管である。アーム管と比較して約半分の加工工程で製造でき、単重も 25% 程度削減できることから、コストパフォーマンスに優れた吸収器用伝熱促進管として期待できる。

### 2.2 性能測定条件と装置

Table 2 に性能測定条件を、Fig. 1 に性能測定装置の概略図を示す。単列 5 段の吸収器に外径 19.05mm × 有効長 500mm の供試伝熱管を拡管装着した。伝熱管の垂直段ピッチは 35mm である。臭化リチウム水溶液は最上段の伝熱管の上方に設けた三角トレーの孔 ( $\phi 2$  mm × ピッチ 20mm) より滴下した。冷却水は最下段の伝熱管から 5 パスとして供給した。吸収器の側壁にはトレーから最下段の伝熱管及び伝熱管のほぼ全長にわたるガラス板がはめこまれており、臭化リチウム水溶液の流下液膜の流动状況を観察できる。

性能測定はバッチ運転方式とした。測定開始前に臭化リチウム水溶液濃度を 58mass% に調整する。吸収器の供試伝熱管に濃溶液及び冷却水を所定流量供給する一方で、蒸発器に冷媒及び冷水を供給し、熱負荷を加える。この際、吸収器圧力が所定の値になるように蒸発器の負荷を調整し、定常状態になった時点で各部の温度及び流量を計測する。各温度は互換誤差 ±0.03°C 以内の厳選したサーミスター温度計により、各流量は浮子式流量計により、溶液濃度は比重計によりそれぞれ測定した。冷媒吸収後の稀溶液濃度は、Fig. 1 の切換弁を利用してサンプラーにより稀溶液を採取し、溶液出口温度に調節後測

Table 2 Experimental conditions.

	Evaporation pressure of refrigerant (kPa)	2.0 ± 0.07
	Inlet concentration (mass%)	58 ± 0.5
LiBr solution	Inlet temperature (°C)	40 ± 1
	Mass flow rate (kg/s)	0.013 ~ 0.042
	Inlet temperature (°C)	28 ± 0.3
Cooling water	Flow velocity (m/s)	1
	n-octyl alcohol content (ppm)	0 250

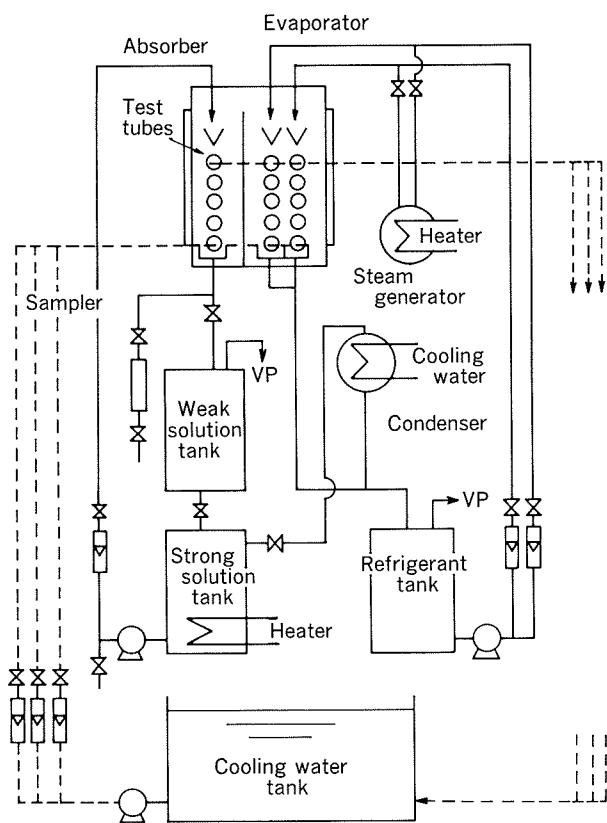


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

定した。

なお、供試伝熱管の管内熱伝達率は、あらかじめ蒸発器最上段及び蒸気発生器を利用して蒸気凝縮実験を行い、  
ウィルソンープロット法により求めた。

### 2.3 性能評価方法

#### 2.3.1 管内熱伝達率 $\alpha_i$ (kW/(m<sup>2</sup>·K))

管内熱伝達率  $\alpha_i$  は管内の強制対流乱流熱伝達の整理式として一般に用いられている Dittus-Boelter の式の定数を  $C_i$  と置き換えた次式により求める。

$$\alpha_i = C_i \{k / (D_i \times 10^{-3})\} \times \{(D_i \times 10^{-3})v / \nu\}^{0.8} Pr^{0.4} \quad (1)$$

各供試伝熱管の  $C_i$  は、あらかじめ蒸気凝縮実験を行い、  
ウィルソンープロット法により求めた値で、平滑管が0.025、アーム管及び花柄管が0.030である。

#### 2.3.2 熱通過率 $U$ (kW/(m<sup>2</sup>·K))

熱通過率  $U$  は次式により求める。

$$U = Q / (S \cdot \Delta T) \quad (2)$$

$$Q = G_w \cdot c_p \cdot (T_{wo} - T_{wi}) \quad (3)$$

$$S = 0.149 m^2 \quad (4)$$

$$\Delta T = (T_1 - T_2) / \ln(T_1 / T_2) \quad (5)$$

$$T_1 = T_{sie} - T_{wo} \quad (6)$$

$$T_2 = T_{so} - T_{wi} \quad (7)$$

なお、伝熱面積  $S$  には伝熱管外径を基準とした平滑管換算の伝熱面積を用い、濃溶液吸收器入口平衡温度  $T_{sie}$  は

次に示す植村<sup>12)</sup>の実験式より算出する。

$$\log_{10} p = A - B / (T_{sie} + 230) \quad (8)$$

$$A = -2.7773 + 0.4713x - 5.0404 \times 10^{-3}x^2 \quad (9)$$

$$B = -1864.7 + 153.21x - 1.5485x^2 \quad (10)$$

#### 2.3.3 管外熱伝達率 $\alpha_o$ (kW/(m<sup>2</sup>·K))

管外熱伝達率  $\alpha_o$  は次式により求める。

$$1 / \alpha_o = 1 / U - (D_o / D_i) / \alpha_i \quad (11)$$

#### 2.3.4 物質伝達率 $\beta$ (m/h)

物質伝達率  $\beta$  は永岡等の定義法<sup>11)13)</sup>と異なり、吸收器入口及び出口における溶液温度と吸収器圧力に対する溶液中の水分平衡濃度と溶液中の水分濃度との差を向流モデルにおける駆動力として単純に定義する。

$$\beta = \Delta G_r / (S \cdot \Delta C \cdot \gamma) \quad (12)$$

$$C = (1 - x / 100) \quad (13)$$

$$\Delta C = (C_1 - C_2) / \ln(C_1 / C_2) \quad (14)$$

$$C_1 = C_{sie} - C_{si} \quad (15)$$

$$C_2 = C_{soe} - C_{so} \quad (16)$$

なお、 $C_{sie}$  及び  $C_{soe}$  に対応する溶液濃度  $x$  は式(8)より溶液入口、出口温度及び吸収器圧力  $p$  から求める。

### 3. 性能測定結果

#### 3.1 吸収器の交換熱量

蒸発器の冷凍能力に対応する吸収器の交換熱量を Fig. 2 に示す。図中の○印は界面活性剤を添加しない場合の平滑管のデータを、●印は界面活性剤を添加した場合の平滑管のデータを、▲印は界面活性剤を添加した場合のアーム管のデータを、■印は花柄管のデータを示す。また、横軸にとった液膜流量  $\Gamma$  は伝熱管の片側を流下する

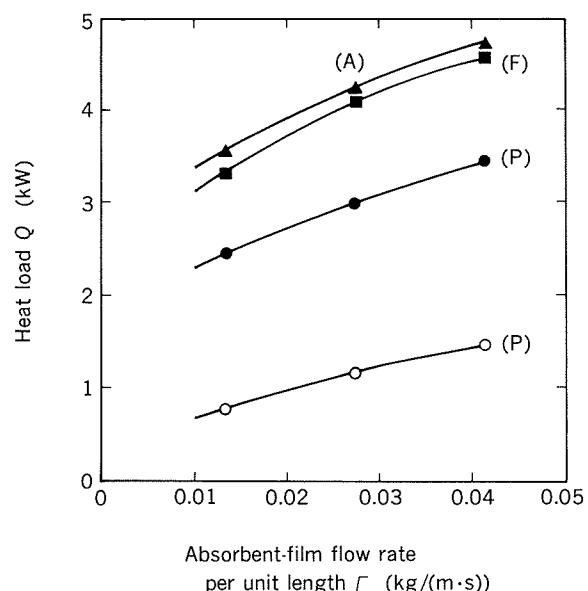


Fig. 2 Heat load of the tubes.

(○ : Without n-octyl alcohol)  
(● : With n-octyl alcohol)

溶液質量流量であり、且つ伝熱管長が0.5mであるので次式で定義した。

$$\Gamma = G_1 / (0.5 \cdot 2) = G_1 \quad (17)$$

平滑管の場合、界面活性剤を添加することにより交換熱量が2～3倍に向上了。界面活性剤を添加した場合、アーム管及び花柄管の交換熱量は同程度であり、平滑管に比較して30%強向上した。

### 3.2 熱通過率及び管外熱伝達率

熱通過率及び管外熱伝達率をFig.3に示す。平滑管の場合、界面活性剤を添加することにより熱通過率及び管外熱伝達率が2倍程度に向上了。界面活性剤を添加した場合、アーム管及び花柄管の熱通過率及び管外熱伝達率は同程度であり、平滑管に比較して熱通過率で30%強、管外熱伝達率で40%程度向上した。

### 3.3 物質伝達率

物質伝達率をFig.4に示す。平滑管の場合、界面活性剤を添加することにより物質伝達率が3～5倍に向上了。界面活性剤を添加した場合、アーム管及び花柄管の物質伝達率は平滑管に比較して40%程度向上した。

以上の結果より、アーム管と花柄管はほぼ同等の吸収伝熱性能を有し、平滑管に比較して30～40%程度の性能向上を示すことが分かった。アーム管と花柄管を比較すると、2.1節で述べたようにアーム管の約半分の加工工程で製造可能で、単位長さ当たりの質量もアーム管に対して3割近く低減できる花柄管がコストパフォーマンスに優れた吸収器用伝熱促進管として有望であることが確認できた。

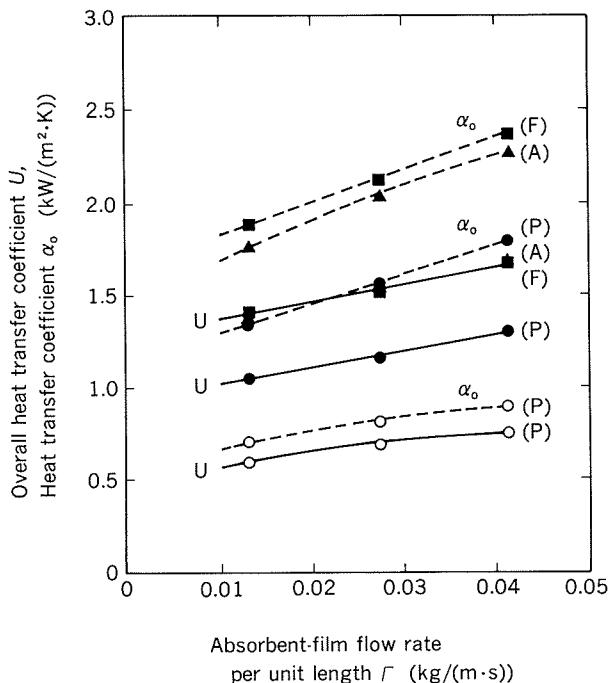


Fig. 3 Heat transfer performance of the tubes.

(○: Without n-octyl alcohol)  
(●: With n-octyl alcohol)

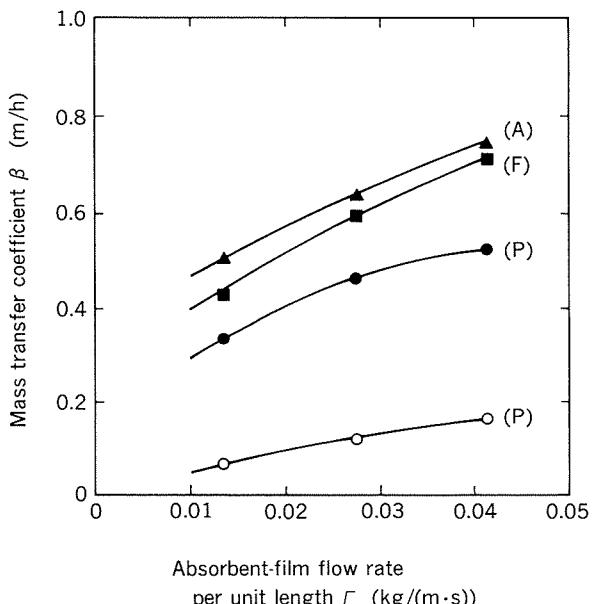


Fig. 4 Mass transfer coefficient of the tubes.

(○: Without n-octyl alcohol)  
(●: With n-octyl alcohol)

## 4. 考察

### 4.1 吸収伝熱性能と流下液膜の流動状況

液膜流量が $0.018\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$ のときの、平滑管及び花柄管の流下液膜の流動状況の一例をFig.5に示す。

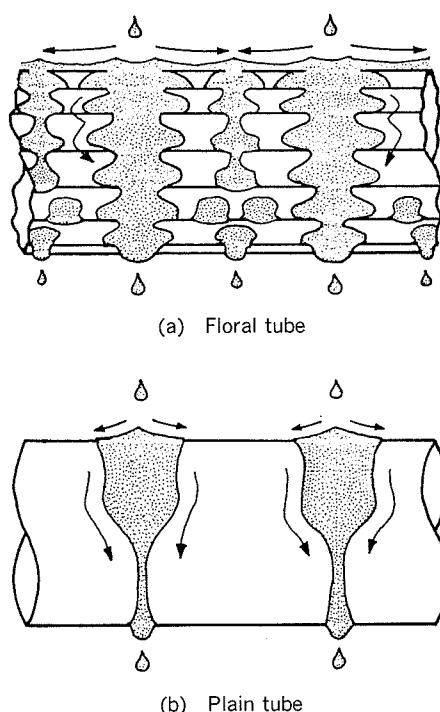


Fig. 5 Illustration of falling liquid film.

( $\Gamma=0.013\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$ )

#### 4.1.1 伝熱管上面における液膜の拡がり

平滑管の場合、滴下された溶液は管上面に接すると、その大部分は管外面を帶状に流下してしまい、管軸方向への拡がりは滴下トレーの穴径の4～5倍程度(8～10mm)と小さかった。これに対して花柄管の場合、Fig. 5(a)にみられるように、滴下された溶液は管上面に接すると、管上面の溝凸部で塞き止められるために液膜が溝凹部に沿って管軸方向へ滴下トレーの穴径の10倍(20mm)以上拡がり、溝からオーバーフローした分が隣の溝へと流れ込み、管軸方向に沿った拡がりを示した。花柄管の伝熱管上面における液膜の拡がりは平滑管の2倍以上であった。

#### 4.1.2 伝熱管側面における液膜の拡がり

平滑管の場合、Fig. 5(b)のように、帶状に流下する液膜は側面から下方に行くほどその幅が狭くなり、最終的には筋状に変化し、吸収伝熱に有効な高濃度の液膜による濡れ面積が減少する傾向を示した。これに対して花柄管の場合、Fig. 5(a)に示したように、伝熱管側面においても液膜は溝凹部に沿って管軸方向に広く分布し、吸収伝熱に有効な高濃度の液膜による濡れ面積は十分に確保されていた。

#### 4.1.3 伝熱管下面における滴下点数の増加

平滑管の場合、溶液が筋状に流下するために伝熱管下面での滴下点数の増加は見られなかった。これに対して花柄管の場合、上面から側面にかけての溝凹部に沿った管軸方向への液膜の拡がりの影響のために各伝熱管下面における滴下点数は倍近くになり、最下段では3倍近くとなつた。

#### 4.1.4 液膜の攪乱作用

平滑管の場合、界面活性剤添加によるマランゴニ対流が観察された。これに対して花柄管の場合、溝凹部に沿った管軸方向の活発な液膜の揺動が観察された。溝凹部では液膜厚さの増加により管軸方向のマランゴニ対流が強くなるのに対して、溝凸部では液膜厚さの減少により管軸方向のマランゴニ対流が弱くなるものと考えられる。そして、これらのマランゴニ対流が干渉し合うことにより、平滑管で見られる以上の活発なマランゴニ対流が観察され、液膜の攪乱を促進したものと考えられる。さらに、溝凸部からオーバーフローして溝凹部に流れ込む液膜は、溝凹部から隣接する溝凸部にかけて、液膜表面近傍に分布する稀溶液層と伝熱面近傍に分布する濃溶液層との攪乱を促進させるものと考えられる。

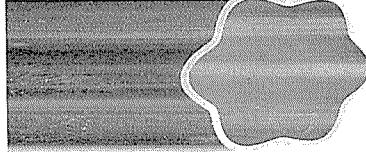
したがって、管軸方向に平行な溝を有する花柄管及びアーム管は、吸収伝熱に有効な液膜による濡れ面積を十分に確保でき、且つ液膜の攪乱作用をも促進する形状であるため、平滑管に比べて伝熱性能が大幅に向上したものと考えられる。さらに花柄管の場合は、従来のダブルフルーテッド管に比べて溝凹部の曲率半径が大きく、溝凸部の曲率半径が小さい曲面形状であるので、液膜が溝凹部で拡がりやすく、また溝凸部を越えてオーバーフロー

し、隣接する溝凹部へ流れやすい形状となっている。

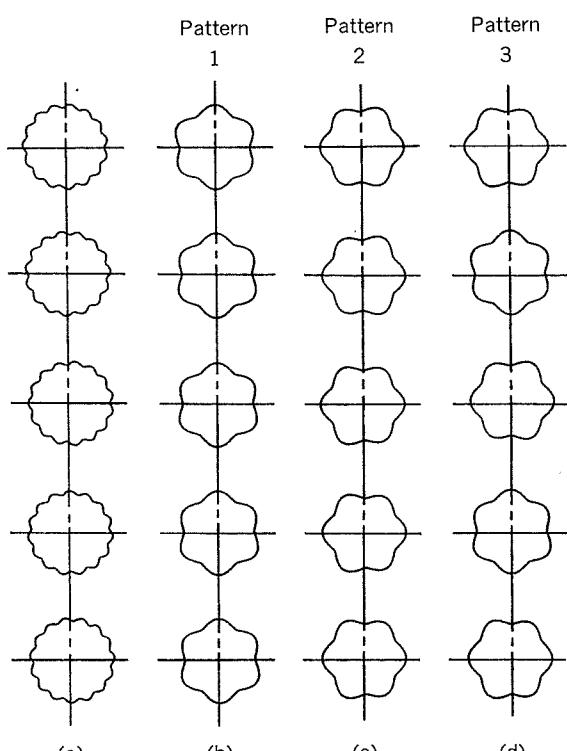
#### 4.2 花柄管の溝数及び溝設定位置の最適化

花柄管の溝数の最適化のために溝数の削減を考えた場合、溝数15の従来の花柄管に比べて流下液膜の流動状況及び伝熱性能に及ぼす溝設定位置の影響は当然大きくなるものと考えられる。これらの影響を明らかにするためにTable 3に示すような溝数6の花柄管において、Fig. 6に示す3通りの溝方向の組合せで管外熱伝達率を測定した。測定結果をFig. 7に、液膜流量が0.013kg/(m·s)のときの流下液膜の流動状況の一例をFig. 8に示す。

Table 3 Specification of test tube.

Appearance	Dimension
	$D_o = 19.05$ $D_i = 17.5$ $N_d = 6$ $m_t = 326$

$D_o$ : Outside diameter (mm),  $D_i$ : Inside diameter (mm),  
 $N_d$ : Number of grooves,  
 $m_t$ : Mass of tube per unit length (g/m)



(a) Random pattern (Floral tubes with 15 grooves)  
 (b) Pattern 1  
 (c) Pattern 2  
 (d) Pattern 3      (Floral tubes with 6 grooves)

Fig. 6 Patterns of combination of groove direction.

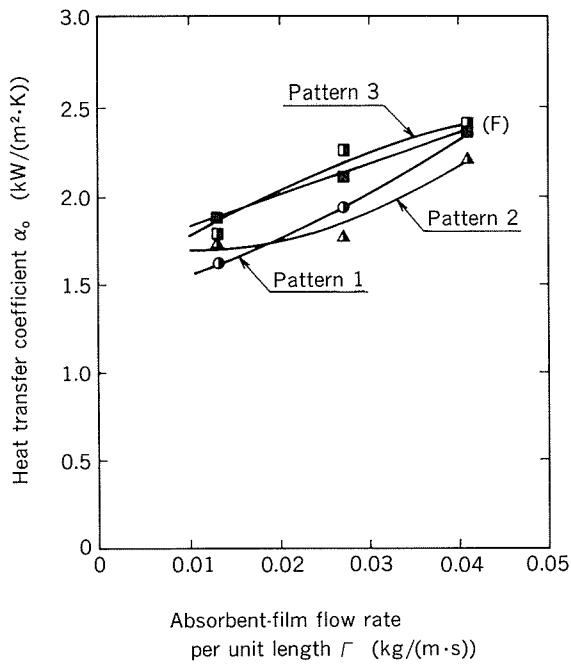


Fig. 7 Heat transfer coefficient of the tubes.

#### 4.2.1 溝方向パターン1（溝凸部を管列軸に沿って上下方向に装着した場合）

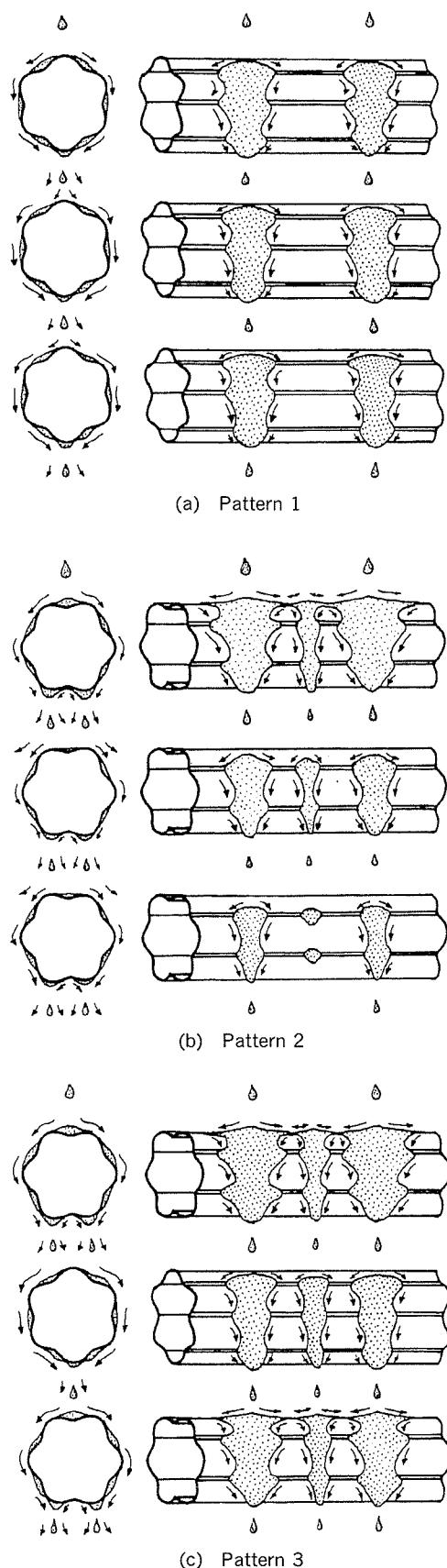
伝熱管上面に溝凸部が位置するため従来の花柄管に比べて溝凹部に沿った管軸方向への液膜の拡がりは抑制された。また、伝熱管側面から下面においてはむしろ平滑管に似通った筋状の液膜流下が観察された。このため従来の花柄管よりも熱伝達に有効な高濃度の液膜による濡れ面積が減少し、管外熱伝達率が最大15%程度低下した。

#### 4.2.2 溝方向パターン2（溝凹部を管列軸に沿って上下方向に装着した場合）

最上段の伝熱管は上面に溝凹部が位置するため従来の花柄管同様に溝凹部に沿った管軸方向への液膜の拡がりは顕著であった。しかし、伝熱管下面に溝凹部が位置するため溶液の滴下位置が2箇所に分岐し、2段目の伝熱管の中心軸上に滴下される溶液量が減少するものと考えられ、2段目以降の伝熱管上では液膜の途切れている箇所が観察された。このため従来の花柄管よりも熱伝達に有効な液膜による濡れ面積が減少し、管外熱伝達率が最大15%程度低下した。

#### 4.2.3 溝方向パターン3（パターン2と1を交互に組み合わせた場合）

溝方向パターン2で伝熱管を装着した1, 3及び5段目では、伝熱管上面に溝凹部が位置するため従来の花柄管同様に溝凹部に沿った管軸方向への液膜の拡がりは顕著である。一方、溝方向パターン1で伝熱管を装着した2及び4段目では、伝熱管下面に溝凸部が位置するため溶液の滴下位置は一箇所に限定され、直下の伝熱管の中心軸上に滴下される溶液量の減少を防止できる。このように溝方向パターン1及び2の特長を組み合わせること

Fig. 8 Illustration of falling liquid film.  
( $\Gamma=0.013\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$ )

により、従来の花柄管に匹敵する熱伝達に有効な液膜による濡れ面積が確保され、管外熱伝達率も同等の値を示したものと考えられる。

したがって、溝数を削減した花柄管の高性能化のためには、伝熱管上面から側面の領域では主に溝凹部に沿った管軸方向への溶液の拡がりを促進することが、また伝熱管下面では主に直下の伝熱管上に確実に溶液を滴下することが求められる。

前者の対策としては、溝凹部を真上に向けて装着することが、また後者の対策としては、溝凸部を真下に向けて装着することが考えられ、これらの条件を同時に満たすためには花柄管の溝数は奇数であることが望ましいと考えられる。

#### 4.2.4 花柄管の溝数の最適化

本論文では、アーム管も花柄管の一種と考えると、20条、15条及び6条の管軸方向に平行な溝を有する伝熱管の性能を報告した。溝数20条のアーム管と溝数15条の花柄管は伝熱管の装着方向を考慮しなくても同程度の性能を示し、溝数6条の花柄管は溝方向をFig. 6 (d)に示すパターン3のように考慮することによって他の溝数の多い花柄管と同等の性能を示した。したがって、外径19mmの花柄管の溝数は15条（このときの溝ピッチは4mm）程度が望ましいと考えられる。

## 5. 結論

本報では、吸収器用伝熱促進管として管軸方向に平行な溝を有する2種類のダブルフルーテッド管を取り上げ、以下の結論を得た。

(1) 管軸方向に平行な溝を有する2種類のダブルフルーテッド管は、伝熱に有効な液膜による濡れ面積を十分に確保でき、且つ液膜の搅乱作用をも促進する形状であるため、平滑管に比べて40%程度伝熱性能が向上したものと考えられた。

(2) コストパフォーマンスに優れた吸収器用伝熱促進管としては、花柄管が有望である。

(3) 花柄管の溝数を6条に削減した場合、溶液の流下状況を考慮して溝の設定位置を最適化するように熱交換器に装着することにより、従来の花柄管と同等の性能が得られる。

(4) 溝数の最適化を考えた場合、花柄管の溝数は奇数であることが望ましい。

## 文献

- 1) 永岡義一、西山教之、鰯坂和浩、中村 誠：東京ガス技術研究所報告、31 (1987), 113.
- 2) 功刀能文、臼井三平、大内富久、福田民雄：日本冷凍協会論文集、2-3 (1985), 35.
- 3) 井上修行、永岡義一、西山教之、八橋 元：第20回空気調和・冷凍連合講演会講演論文集、(1986), 1.
- 4) 井上修行、永岡義一、西山教之、八橋 元：第21回空気調和・冷凍連合講演会講演論文集、(1987), 85.
- 5) 川又 治、大谷忠男：第22回空気調和・冷凍連合講演会講演論文集、(1988), 61.
- 6) N.Isshiki, K.Ogawa, H.hosaka and N.Sasaki : Preliminary Proceedings of CEC-BRITISH GAS International Workshop on Absorption Heat Pumps '88 • London, (1988), 167.
- 7) 一色尚次、小川 清、船戸 寧、橋本博實、佐々木直栄：第28回日本伝熱シンポジウム講演論文集、(1991), 547.
- 8) N.Isshiki, K.Ogawa, N.Sasaki and Y.Funato : Proceedings of Absorption Heat Pump Conference '91•Tokyo, (1991), 377.
- 9) 古川雅裕、金子敏之、佐々木直栄、野世溪 精：第29回日本伝熱シンポジウム講演論文集、(1992), 536.
- 10) 柏木孝夫：冷凍、60-687 (1985), 72.
- 11) 野世溪 精、若松千代治、西本嘉弘、鬼頭幸秀：昭和63年度日本冷凍協会学術講演会講演論文集、(1988), 57.
- 12) 植村 正：冷凍、52-600 (1977), 65.
- 13) 永岡義一、西山教之、鰯坂和浩、川又 治、只木楨力：第24回日本伝熱シンポジウム講演論文集、(1987), 504.

論文

ブレージングシートのろう付け性に及ぼす  
Al-Si ろう材成分及びろう付け条件の影響

前田興一 伊藤泰永  
難波圭三

住友軽金属工業株式会社技術研究所

## ブレージングシートのろう付け性に及ぼす Al-Si ろう材成分及びろう付け条件の影響\*

前田興一\*\* 伊藤泰永\*\*\*  
難波圭三\*\*\*\*

### The Effects of the Chemical Composition of Al-Si Filler Metal and Brazing Conditions on Brazeability of the Brazing Sheet

Koichi Maeda, Yasunaga Itoh and Keizo Namba

Recently, the brazing sheet thickness is gauged down for weight reduction, performance improvement and miniaturization of the heat exchanger. Therefore, from the strength and corrosion resistance viewpoints, the dissolution of the base metal into the molten filler metal must be prevented. A study of the effects of Si content in the filler metal and brazing conditions on both fillet formation and dissolution in terms of flow and dissolution factors was conducted. In the experiment, brazing sheets composed of a 3003 alloy core cladded with filler metal whose Si content varied from 4.6% to 13.9% were used.

The following results were obtained :

- (1) The flow factor increased with both Si content of the filler metal and heating temperature but was unaffected by neither the holding time nor the filler thickness;
- (2) The dissolution factor increased linearly with the Si content of the filler metal and increased exponentially with the heating temperature but was unaffected by neither the holding time nor the filler thickness ;
- (3) Consequently, in order to increase the fillet size and reduce dissolution, the following points are recommended :
  - (i) Keep the Si content of the filler metal near the eutectic points ;
  - (ii) Keep the brazing temperature as low as possible.

#### 1. 緒 言

アルミニウムは熱伝導性の良いことから熱交換器に利用されている。しかも、その比重は銅よりも小さく、軽量化できることもあって、現在では自動車用エアコンディショナー用熱交換器のほぼ100%がアルミニウム製となっ

ており、ラジエータについてもアルミニウム化が進んで来ている。また、家庭用ルームエアコンに関してもアルミニウム製の熱交換器が検討されている<sup>1)</sup>。これらアルミニウム製熱交換器の接合方法としては、ろう付けが採用されている。

アルミニウムのろう付けには、低融点の4000系のろう材を芯材にクラッドしたブレージングシートを用いる。近年、熱交換器の軽量化、高性能化、小型化の要求から、使用されるブレージングシートが薄肉化され、強度及び耐食性の面からろう付け時の母材へのろうの侵食を抑制することが不可欠となっている。しかしながら、継手に

\* 軽金属学会第76回春期大会（1989年5月、於・大阪市）及び Seminar on Joining of Advanced Materials (1993年7月、於・神戸市、溶接学会主催) にて一部発表

\*\* 技術研究所応用研究部

\*\*\* 住輕エンジニアリング(株) BP 技術部

\*\*\*\* 住輕エンジニアリング(株) BP 技術部、工学博士

おける流動性やろうの母材への侵食を知る上で重要なろう材中の成分やろう付け条件について、系統だった検討がなされた例は少ない。

そこで本報告では、侵食の少ない良好なろう付け継手を得るために、3003合金を芯材としたブレージングシートを用いて、Al-Si二元系ろう材の成分と保持温度、保持時間、ろう材量などのろう付け条件が、フィレットの形成、ろうの流動性及び侵食などのろう付け性に及ぼす影響について系統的に検討を行った。

## 2. 供試材及び実験方法

供試材はSi濃度を4.6mass%～13.9mass%（以降、%と表記する）の間で5種類に変えたろう材を芯材3003合金の片面にクラッドして作製したブレージングシートである。その板厚は1.2mmとし、クラッド率5%（ろう材厚：0.06mm）及び10%（ろう材厚：0.12mm）のものを作製した。また、相手材として板厚1.5mmの3003合金単板を用いた。Table 1にこれら供試材の化学成分を示す。

ブレージングシート及び3003合金単板は、それぞれ30×60mm及び25×60mmに成形した。前処理としてトリクロロエタンで脱脂（70°C×2 min）を行い、硝フッ酸（2%HNO<sub>3</sub>+1%HF、室温×1 min）で洗浄後、充分

Table 1 Chemical composition of specimen. (mass%)

Specimen	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Bi	Al
A	4.6	0.4	0.01	0.05	0.09	0.013	R
B	6.8	0.4	0.01	0.05	0.10	0.012	R
Filler metal	9.2	0.4	0.01	0.05	0.09	0.013	R
	11.8	0.4	0.01	0.05	0.09	0.013	R
	13.9	0.4	0.01	0.05	0.10	0.013	R
Core alloy	0.25	0.6	0.15	1.21	0.00	—	R

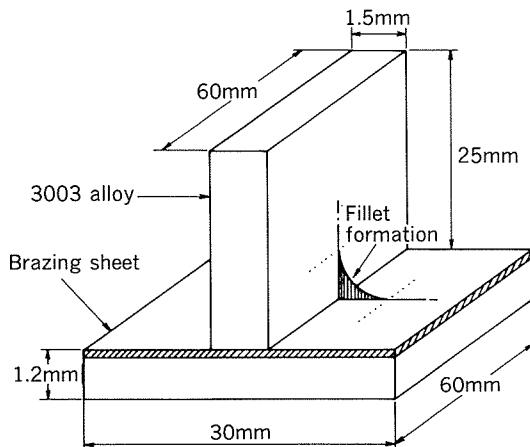


Fig. 1 Dimensions of test-specimen of "T" type joint and the components.

に水洗、乾燥したものを実験に供した。

これら供試材をFig. 1に示すように、ブレージングシートを水平材として逆T字型試験片に組み付け、これらの試験片を炉内に置き、真空引きした後、 $7.1 \times 10^4 \text{ Pa}$  (0.7 atm) のN<sub>2</sub>ガスを導入し、その雰囲気中において30°C/minでろう付け温度まで昇温した。ろう付け条件としては、供試材のSi量に対応した液相線温度である583, 601, 617及び632°Cに加熱し、各々0s, 300s, 600s及び900s保持した。その後、400°Cまで炉冷を行った。これらのろう付け条件をAl-Si二元系状態図中に示したものをFig. 2に示す。

ろう付け後の試験片について、各々のろう付け部の断面から、Fig. 3に示すようにフィレット断面積A<sub>f</sub>、侵食断面積A<sub>d</sub>を測定し、各条件における流動係数K<sub>f</sub>及び侵食係数K<sub>d</sub>を計算した。ここで流動係数はフィレット断面積A<sub>f</sub>をブレージングシートの初期ろう材量（断面積

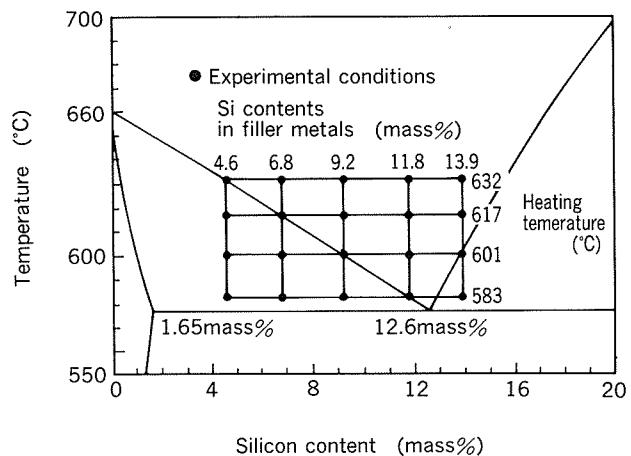


Fig. 2 Experimental conditions on phase diagram of Al-Si system.

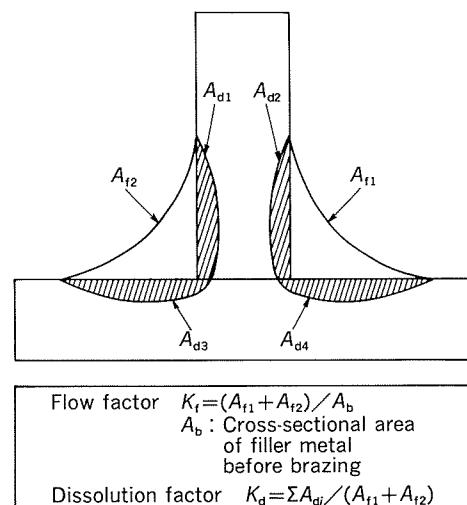


Fig. 3 Definition of flow factor,  $K_f$  and dissolution factor,  $K_d$ .

$A_b$ )で除したものである<sup>2)</sup>。また、侵食係数は侵食断面積 $A_d$ をフィレット断面積 $A_f$ で除したものとして定義した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 フィレット形成状態

保持温度601°C、保持時間300s、ろう材厚さ0.12mmの場合における各Si量での試験片のフィレットの断面ミ

クロ写真をFig.4に示す。Si量の増加に伴って、フィレットが大きくなっている。一方、母材の侵食量もやや増加しているのが認められる。

また、Si量9.2%、保持時間300s、ろう材厚さ0.12mmの場合における各温度での試験片のフィレットの断面ミクロ写真をFig.5に示す。保持温度が高くなるにつれて、フィレットが大きくなっている。一方、侵食量については、保持温度とともにより顕著に増加していることが分かる。

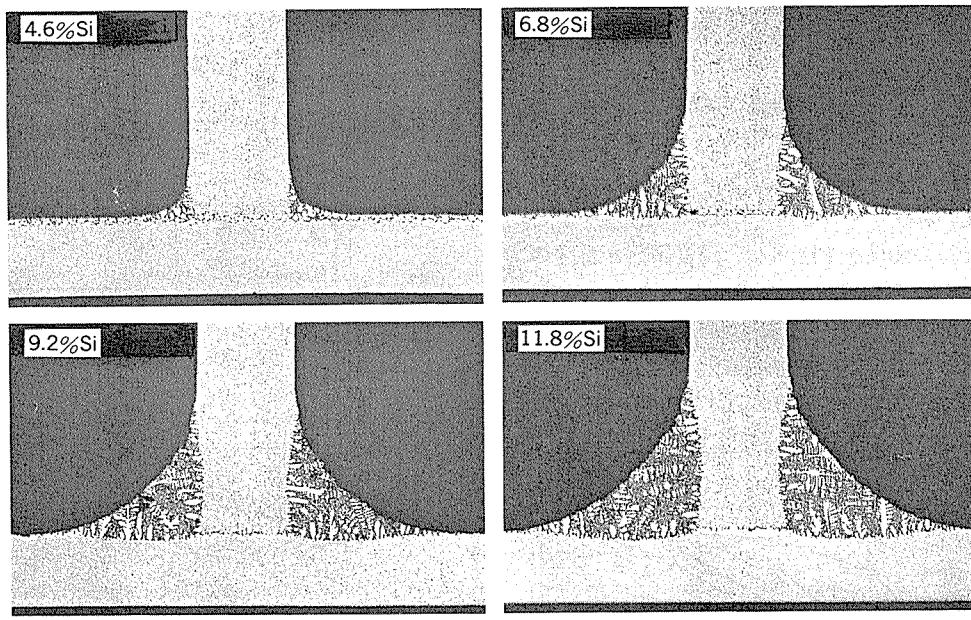


Fig. 4 Effect of Si contents in filler metals on fillet formation and dissolution.  
(Heating temperature : 601°C, Holding time : 300s, Thickness of filler metal : 0.12mm)

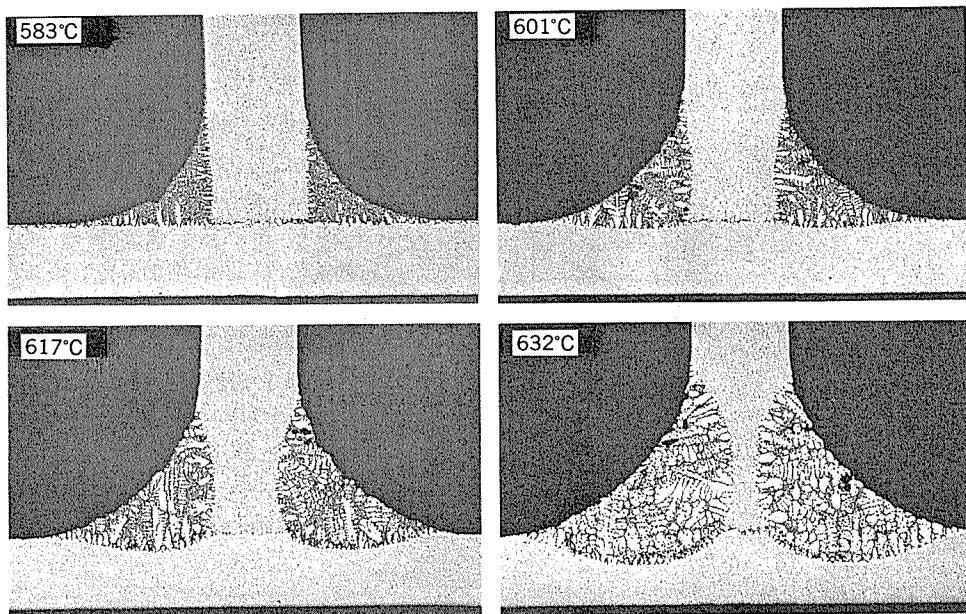


Fig. 5 Effect of heating temperatures on fillet formation and dissolution.  
(Si content in filler metals : 9.2%, Holding time : 300s, Thickness of filler metal : 0.12mm)

### 3.2 流動係数及び侵食係数に及ぼすろう付け諸因子の影響

#### (1) ろう材中の Si 量の影響

ろう材中の Si 量と流動係数の関係を Fig. 6 に、ろう材中の Si 量と侵食係数の関係を Fig. 7 にそれぞれ示す。

いずれの保持温度においても、流動係数は Si 量の増加に伴って増加している。ただし、亜共晶側 (4.6%~9.2%) での流動係数については、温度によって増加傾向は異なり、保持温度が高くなるにつれて増加比率が大きくなっている。共晶組成近傍 (11.8~13.9%) になると流動係数の増加比率は保持温度によらずほぼ一定となっている。

一方、侵食係数はいずれの保持温度においても、Si 量の増加に伴って直線的に増加している。その増加比率は保持温度が高いほど大きくなっている。

#### (2) 保持温度の影響

流動係数と温度の関係を Fig. 8 に、侵食係数と温度の関係を Fig. 9 にそれぞれ示す。

流動係数は、亜共晶組成 (4.6~9.2%) のろう材では、温度に伴って増加している。共晶組成近傍 (11.8~13.9%) のろう材は、保持温度にかかわらず、ほぼ一定の流

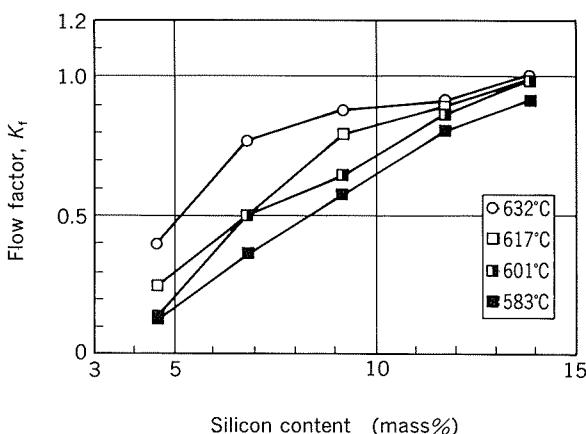


Fig. 6 Effect of Si content in filler metal on  $K_f$ .  
(Holding time : 300s, Thickness of filler metal : 0.12mm)

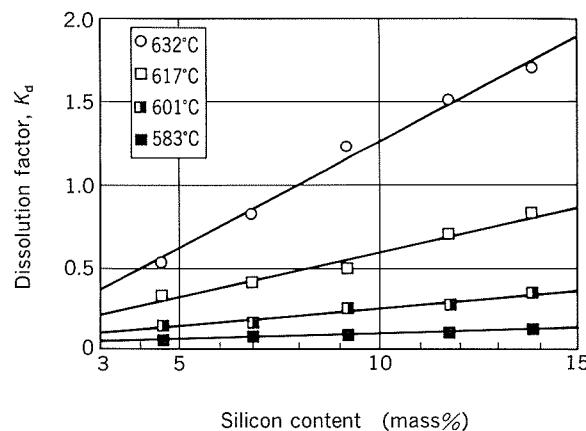


Fig. 7 Effect of Si content in filler metals on  $K_d$ .  
(Holding time : 300s, Thickness of filler metal : 0.12mm)

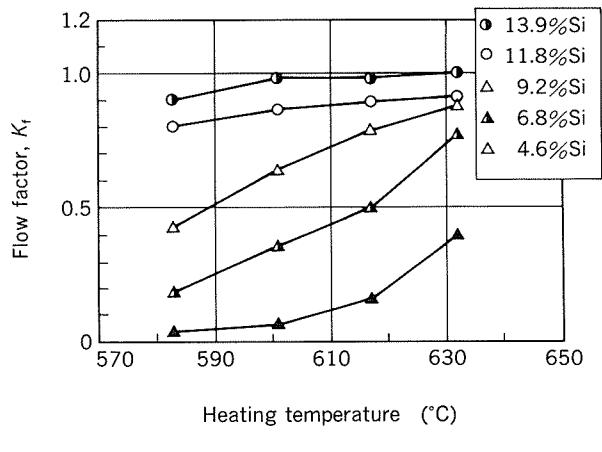


Fig. 8 Effect of heating temperature on  $K_f$ .  
(Holding time : 300s, Thickness of filler metal : 0.12mm)

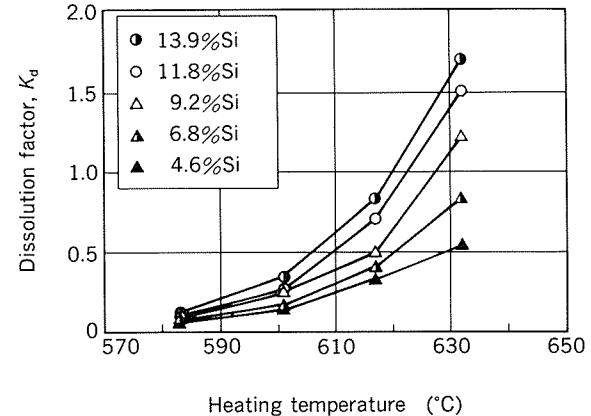


Fig. 9 Effect of heating temperature on  $K_d$ .  
(Holding time : 300s, Thickness of filler metal : 0.12mm)

動係数である。

一方、侵食係数については、いずれのろう材においても保持温度に伴って急激に増加している。その増加率は、ろう材中の Si 量が多いほど大きい。

これらの結果を、縦軸に対数を取って整理したものが Fig. 10 である。ろう材厚さ 0.06mm の場合を (a) に、ろう材厚さ 0.12mm の場合を (b) にそれぞれ示す。いずれの Si 濃度においても、侵食係数は温度の増加に伴って、対数軸上で直線的に増加していることが分かる。

#### (3) 保持時間の影響

流動係数と保持時間の関係を Fig. 11 に、侵食係数と保持時間の関係を Fig. 12 にそれぞれ示す。いずれも保持温度 583°C の場合を (a) に、保持温度 617°C の場合を (b) にそれぞれ示す。

流動係数はいずれのろう材中の Si 量及び保持温度においても保持時間にかかわらずほぼ一定で、変化はみられない。

一方、侵食係数と保持時間の関係は、保持温度 583°C では 300s まで侵食係数が増加しているのに対し、保持温度 617°C では保持時間によらずほぼ一定である。この違いは、583°C の場合、低温で保持されたために、溶解反応

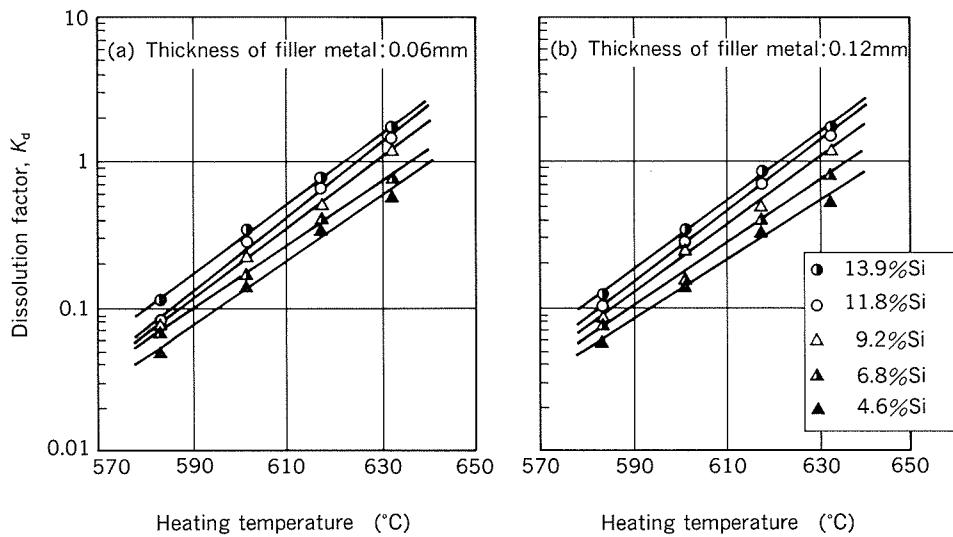


Fig. 10 Effect of heating temperature on  $K_d$ .  
(Holding time : 300s)

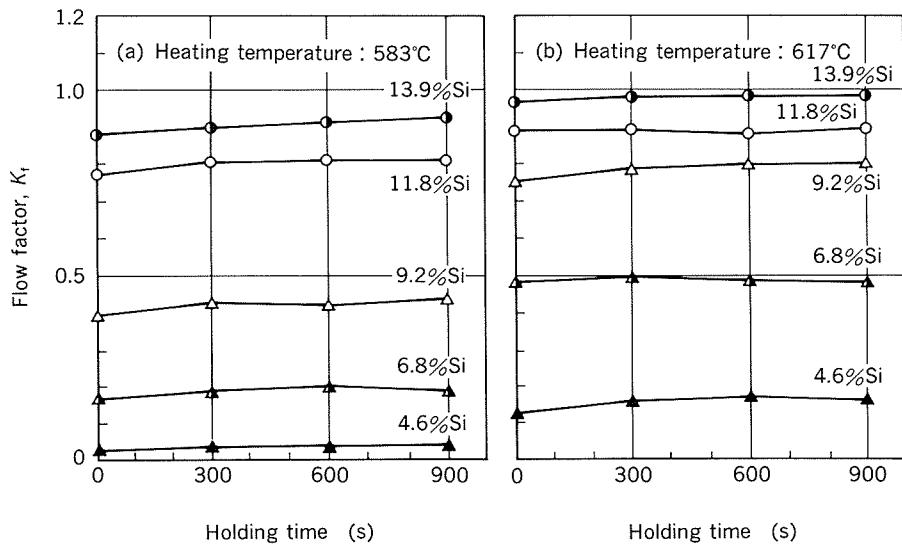


Fig. 11 Effect of holding time on  $K_f$ . (Thickness of filler metal : 0.12mm)

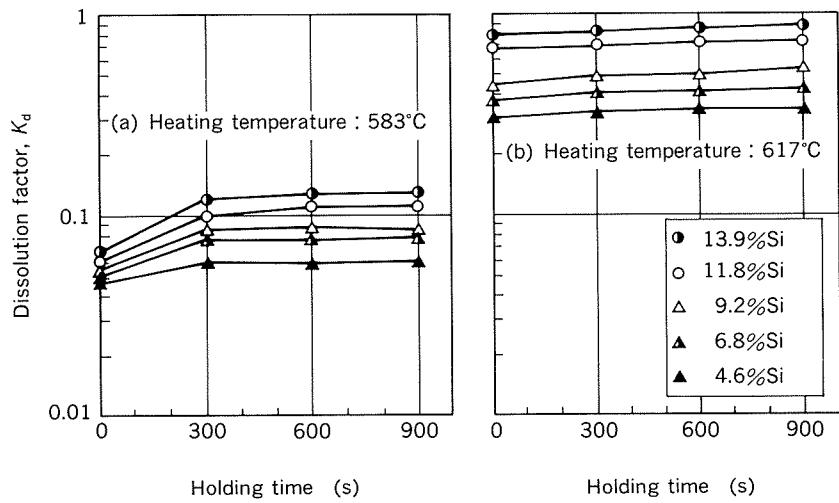


Fig. 12 Effect of holding time on  $K_d$ . (Thickness of filler metal : 0.12mm)

あるいはろうの融液中での Al の拡散のいずれかが平衡状態に至るまでに、より多くの時間を要する。ところが、ろうの溶融開始 (Al-Si 共晶温度, 577°C) から保持温度 (583°C)までの時間は短いために、保持温度に達してからも侵食が進行したものと推測される。一方、617°C の場合は、ろうの溶融後の昇温途中で、既に形成されたフィレットと母材との間での侵食がかなり進行し、保持温度に達した段階ではほぼ平衡状態になっているものと考えられる。

以上の詳細は後述の 4 章で考察する。

#### (4) ろう材量の影響

ろう材量による流動係数及び侵食係数への影響はほとんど無かった。その一例として、ろう材中の Si 量と侵食係数の関係を Fig. 13 に示す。Fig. 13 から、ろう材厚さが異なっても侵食係数はほぼ同じであることが分かる。ただし、侵食係数は同じでも、侵食量についてはその定義からフィレットが大きいほど、すなわちろう材厚さが厚いほど多くなるので注意が必要である。

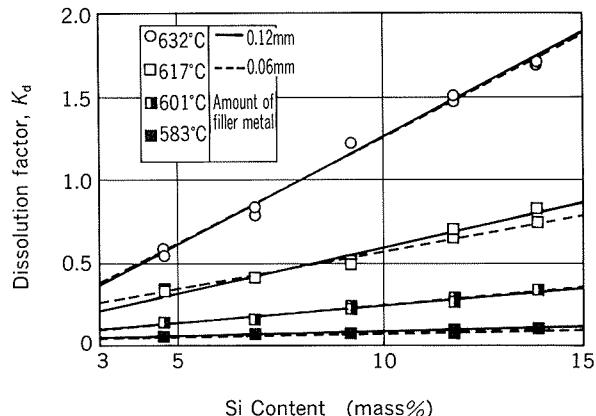


Fig. 13 Effect of amount of filler metal on  $K_d$ .

以上(1)～(4)項の結果から、ろう材中の Si 量及び保持温度は流動係数及び侵食係数に大きく影響を及ぼし、保持時間及びろう材厚さについては、本実験範囲では影響を及ぼさないことが明らかとなった。

## 4. 考察

### 4.1 侵食現象

Fig. 4 及び Fig. 5 のフィレット断面において、侵食部と母材の界面はいずれも滑らかな形状となっている。また、母材の粒界にろうが浸透した形跡は認められない。これらのことから、今まで述べてきた侵食は粒界もしくは粒内への Si の拡散・浸透ではなく、溶融ろうによる母材の溶解反応に支配されていると考えられる。また、反応境界が滑らかであることから、本実験における溶解は界面反応律速ではなく、拡散律速で進行したものと考えられる<sup>3)～6)</sup>。

溶解反応については、次のような反応速度式が導かれ

ている<sup>3)～14)</sup>。

$$\frac{dn}{dt} = K \cdot \frac{A}{V} \cdot (n_s - n) \quad (1)$$

$K$ : 溶解反応速度係数 (cm/s)

$A$ : 反応界面積 (cm<sup>2</sup>)

$V$ : 液体の体積 (cm<sup>3</sup>)

$n_s$ : 液体中の溶質の飽和濃度 (mol/cm<sup>3</sup>)

$n$ : 反応時間  $t$  秒後の溶質濃度 (mol/cm<sup>3</sup>)

$t$ : 反応時間 (s)

本実験での溶解反応は拡散律速で進行したと考えられるので、溶解反応係数  $K$  は次のように表せる。

$$K = \frac{D}{\delta} \quad (2)$$

$D$ : 液体中の溶質の拡散係数 (cm<sup>2</sup>/s)

$\delta$ : 拡散層の厚さ (cm)

また、拡散係数はアレニウス型の関数として次のように表わせる。

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (3)$$

$D_0$ : 拡散係数の振動数項 (cm<sup>2</sup>/s)

$Q$ : 活性化エネルギー (J/mol)

$T$ : 温度 (K)

$R$ : 気体定数 (J/(mol · K))

これらの式から、溶解速度は温度に対して指数関数的に増加することが分かる。従って、フィレットの大きさ、すなわち液体の体積と反応界面積、並びに溶融開始時の ( $n_s - n$ ) の値が変化しなければ、溶解が完了して、平衡状態になるまでの時間は温度が高いほど短いといえる。Fig. 12 に示した保持時間の侵食係数への影響は、このような点から推察できよう。

溶解反応は式(1)より、 $n_s = n$  となったところで完了する。ここで  $n_s$  は Al-Si 二元状態図上での亜共晶側の液相線濃度であり、保持温度によって一義的に決定される。一方の  $n$  については、ろう材中の Si の初期濃度の影響が Fig. 7 より読みとれる。以上の点から、侵食係数を温度と Si 濃度の関数として表わすことが可能であると考えられ、次の実験式を得た。

$$K_d = 6.85 \times 10^{-16} C \times \exp(0.052 T) \quad (4)$$

ここで、 $K_d$ : 侵食係数

$C$ : ろう材中の Si 濃度 (mass%)

$T$ : 保持温度 (°C)

但し、本式の適用範囲は、 $4.6\% \leq C \leq 13.9\%$ ,  $583^{\circ}\text{C} \leq T \leq 632^{\circ}\text{C}$  である。

ここで継手のフィレット面積は、流動係数の定義から次式で与えられる。

$$A_d = K_d \cdot A_f \quad (5)$$

また侵食断面積（侵食量）は、侵食係数の定義から次式で与えられる。

$$A_f = K_f \cdot A_b \quad (6)$$

これら式(4)(5)(6)を用いれば、計算によって侵食量を推

定することも可能である。

#### 4.2 流動係数と侵食係数との関係

薄肉のフィンとチューブの接合部に代表される隅肉継手(又はフレア継手)を健全にろう付けするためには、次の点が重要であろう。

(1) 流動係数が十分に大きく、必要な大きさのフィレットが得られること。

(2) その上で、侵食係数が十分に小さく、侵食による不具合が生じないようにすること。

これらを換言すれば、流動係数  $K_f$  が大きく、侵食係数  $K_d$  が小さくなるようなろう付け条件を選べば良いといえる。

この観点から、侵食係数を X 軸に、流動係数を Y 軸にとって整理したものを Fig. 14 に示す。Fig. 14 中の左

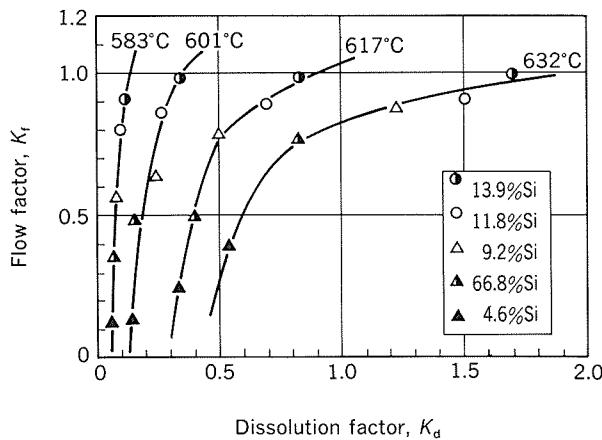


Fig. 14 Relationship between  $K_f$  and  $K_d$ .  
(Holding time : 300s, Thickness of filler metal : 0.12mm)

上の領域が上記 2 点に適合する箇所である。

また、この結果を Al-Si 二元系状態図中に表わしたもののが Fig. 15 である。ここで、共晶点直上の斜線部分近傍が良好なろう付けを得る領域であるといえる。

実際のろう付けにおいては、特に侵食係数は温度に対して指指数関数的に増加するので、温度管理を慎重に行い、ろう付け各部の温度差を極力小さくすることが大切である。

なお、今後フィン材などにおいてブレージングシートがさらに薄肉化された場合、精密な温度制御を図ることはもちろん、芯材の性質(成分、結晶粒径など)を最適化するなどして、ろうによる侵食を最小限に抑える検討が必要となろう。

#### 5. 結 言

Si 濃度を 4.6%～13.9% の間で 5 段階に変えたろう材を 3003 合金芯材にクラッドしたブレージングシートを水平材とし、3003 単板を垂直材として逆 T 字試験片に組み付けた。ろう付け条件として保持温度を 583, 601, 617 及び 632°C とし、保持時間は 0, 300s, 600s 及び 900s でろう付けを行った。これら試験片の流動係数及び侵食係数を求め、以下の結果が得られた。

(1) 流動係数はろう材中の Si 量及び保持温度に伴って増加した。しかしながら、保持時間及びろう材厚さは、本実験の範囲では流動係数にほとんど影響を及ぼさなかった。

(2) 侵食係数はろう材中の Si 量の増加に伴って直線的に増加し、保持温度の増加によって指指数関数的に増加

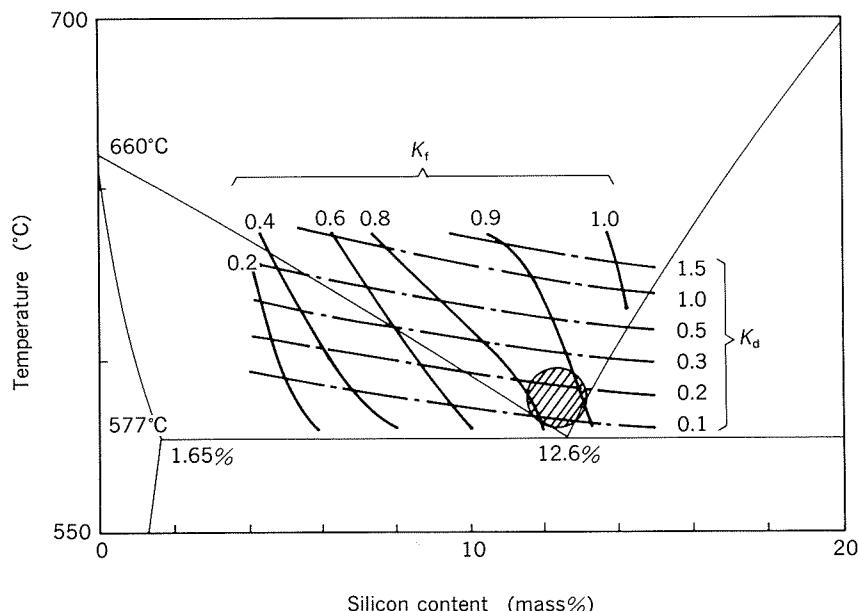


Fig. 15 Distribution of  $K_f$  and  $K_d$  values on phase diagram of Al-Si system.  
(Holding time : 300s, Thickness of filler metal : 0.12mm)

した。

(3) 保持時間は流動係数には影響を及ぼさなかった。侵食係数は保持温度が583°Cの場合のみ影響があり、保持時間300sまで増加し、それより長い時間では一定となつた。

(4) ろう材量は流動係数及び侵食係数のいずれにも影響を及ぼさなかった。

(5) 侵食係数とろう材中のSi濃度及び保持温度の関係について次の実験式を得た。

$$K_d = 6.85 \times 10^{-16} C \times \exp(0.052 T)$$

ここで、 $K_d$ ：侵食係数

$C$ ：ろう材中のSi濃度 (mass%)

$T$ ：保持温度 (°C)

但し、本式の適用範囲は、 $4.6\% \leq C \leq 13.9\%$ 、 $583^{\circ}\text{C} \leq T \leq 632^{\circ}\text{C}$ である。

(6) 継手部のフィレットを大きく、かつ母材の侵食量を少なくするろう付け条件としては、ろう材中のSi量を11.8%～13.9%程度の共晶組成(12.6%)近傍とし、かつ極力低い温度(583°C程度)とすることが望ましい。

## 文 献

- 1) 近藤近義、田村雄吉、領内正勝：第27回空気調和・冷凍連合会講演論文集、(1993), 21.
- 2) アルミニウムプレーティングハンドブック編集委員会編：アルミニウムプレーティングハンドブック、軽金属溶接構造協会、(1991), 123.
- 3) J. M. Lommel and B. Chalmers : Trans. AIME, 215 (1959), 499.
- 4) 萩輪 晋、小坂岑雄、水田雅雄：鉄と鋼, 50 (1964), 644.
- 5) 川勝一郎、山口 洋：日本金属学会誌, 31 (1965), 1387.
- 6) 有賀 正、正路美房：溶接学会誌, 47 (1978), 657.
- 7) 三宅正宣、佐野忠雄：日本金属学会誌, 26 (1962), 386.
- 8) 三宅正宣、佐野忠雄：日本金属学会誌, 28 (1964), 116.
- 9) 萩輪 晋、小坂岑雄、：鉄と鋼, 50 (1964), 1175.
- 10) 三宅正宣、井関道夫、佐野忠雄：日本金属学会誌, 29 (1965), 935.
- 11) 小坂岑雄、町田充秀、平井幸男：日本金属学会誌, 33 (1969), 465.
- 12) 石田恒雄：溶接学会誌, 39 (1970), 259.
- 13) 石田恒雄：溶接学会誌, 40 (1971), 1032.
- 14) 伊藤泰永、難波圭三：本誌, 30 (1989), 103.

論文

アルミニウム犠牲陽極材の防食距離に関する検討

加藤 健志 山内 重徳

住友軽金属工業株式会社技術研究所

## アルミニウム犠牲陽極フィン材の防食距離に関する検討\*

加藤 健志\*\* 山内重徳\*\*\*

Investigation on Corrosion Preventive Distance  
of Sacrificial Anodic Fin in Aluminium  
Heat Exchanger

Kenji Kato and Shigenori Yamauchi

The corrosion preventive distance under thin solution film for the combination of anodic fin and tube stock, that is utilized for aluminium alloy heat exchanger, were examined by mathematical analysis and corrosion potential measurements.

Under acid salt spray condition, the corrosion preventive distance was influenced by potential difference between fin and tube, electro conductivity of solution, thickness of solution film and cathodic polarization resistance of tube. By the mathematical analysis, the effect of these parameters were explained with the equation as follows :

$$E = E_0 \cdot \cosh \{(\rho / tR)^{1/2} (L-z)\} / \cosh \{(\rho / tR)^{1/2} L\}$$

where,  $E$  : Polarization of a sheet,  $\rho$  : Electro conductivity,  $t$  : Thickness of solution film,  $R$  : Cathodic polarization resistance,  $L$  : Length of a sheet,  $z$  : Distance from fin,  $E_0$  : Potential difference between isolated anodic fin and tube.

The potential distribution estimated with the equation here above has agreed to the results for initial continuous spray conditions well. But the cathodic protection area under alternative immersion conditions were not clear and could not explained by the equation. Corrosion preventive distance under long continuous spray testing of thin solution was shorter than simulated result. Such limitation was considered that electro potential became less noble continuously because of the accumulation of  $Cl^-$  in the pits.

## 1. 緒 言

軽量で伝熱性が良いことからアルミニウム材料は古くから自動車用熱交換器に使用されている。しかし、アルミニウムは腐食形態が孔食になることから、管が腐食で貫通することによって熱交換器の機能が失われることが懸念される。そこで、フィン材を電気化学的に卑にして優先的に腐食させ、管材等を防食する方法がこれまでしばしばとられてきた<sup>1)~3)</sup>。このとき作用する犠牲陽極効

果はフィンからの距離に依存するため、熱交換器の防食を考える場合、犠牲陽極効果が作用する距離を求めることが重要となってくる。犠牲陽極効果が到達する距離は、フィン材とチューブ材の電位差、液膜の比抵抗、及び液膜の厚さなどの影響を受けることは容易に推測される。一般に、フィンとチューブの電位差は大きい方が、液膜の比抵抗は小さい方がまた液膜の厚さは大きい方が犠牲陽極効果の到達する距離は大きくなると考えられる。しかし、これらの因子が及ぼす作用の影響を包括的に取り扱った議論はこれまで十分ではなく、実際には個々の実験から到達距離を求めているのが現状である。

本研究では、管材を模擬して Al-Mn 合金系ブレージングシートと犠牲陽極フィン材をろう付け接合したコアを用い、促進腐食試験結果及び電位分布等から防食距

\* 軽金属学会第82回春期大会（1992年5月、於・福岡）及び第39回腐食防食討論会（1992年10月、於・名古屋）にて一部発表

\*\* 技術研究所金属材料第二研究部

\*\*\* 名古屋製造所板生産技術部第二製品技術室

離に対する環境の影響を調査した。さらに、コアの表層に薄い水膜が存在するモデルを想定して、シミュレーションを行い、上記実測結果との比較検討を試みた。

## 2. 実験方法

犠牲陽極フィンによる防食効果に及ぼすフィンと管の電位差及び溶液の影響を調査するため、各種のフィンと管をろう付け接合した試験片を作成し、数種類の促進腐食試験に供するとともに電位分布を測定した。以下にその概要を示す。

### 2.1 供試材

本報ではアルミ合金製ラジエータを想定して、片側ろう材のブレージングシートと単体フィンを使用した。ブレージングシート芯材及びフィン材の化学成分をTable 1に示した。ブレージングシート芯材とフィン材は、共に純度99.7%のアルミニウムを用いたAl-Mn系合金で、ブレージングシート芯材には電位を貴にするためCuを、フィン材には電位を卑にするためZnを添加した。ブレージングシートの片側には、A4045ろう材を30 μmクラッドした。ブレージングシートとフィン材は、どちらも773K × 8hソーキング後、3mmの厚さまで熱間圧延、さらに冷間加工を施し、563K × 1hの条件で中間焼鈍を行った。その後、最終30%の加工度になるように冷間圧延し、最終板厚をチューブ材は0.7mmに、フィン材は0.1mmに仕上げた。

腐食試験片は、Fig. 1に示すような形状で2.5mmのピッチにコルゲート加工を施したフィンをブレージングシートの一部分にノコロック法でろう付けした。なお、ろう付け加熱条件は873K、300sとした。併せて、同様のろう付け加熱を施したブレージングシート単体も腐食試験に供試した。

### 2.2 試験方法

腐食試験には酸性塩水噴霧試験と乾湿交互浸漬試験を行った。これらの条件をTable 2に示した。酸性塩水噴霧試験では、溶液の電気伝導度の影響を評価するために、5%及び0.5%の塩化ナトリウム溶液を使用した。なお、両液とも温度は308K、酢酸でpHを3に調整した。また実際の環境では、乾燥と湿潤が繰り返される場合が想定されるため、ここでは乾燥30分(323K)と浸漬30分(5%塩化ナトリウム溶液、308K)を交互に繰り返す乾湿交互浸漬試験を行った。試験期間は、酸性塩水噴霧試験、乾湿交互浸漬試験ともに2週間及び4週間と定めた。試験後、フィンとフィンの間のブレージングシート部分(以後フィン間と称す)、フィンから離れた部分及びブレージングシート単体に区分し、孔食の発生した位置からフィンまでの距離と腐食深さを測定した。

### 2.3 電気化学的測定

塩水噴霧試験を開始してから24h後、2週間後及び4週間後に試験片の電位分布を測定した。電位は、噴霧試

Table 1 Chemical compositions of specimens. (mass%)

Brazing sheet core	Sheet A	Al-1.2Mn-0.15Cu
	Sheet B	Al-1.2Mn-0.50Cu
Fin stock	Fin C	Al-1.2Mn
	Fin D	Al-1.2Mn-1.5Zn
	Fin E	Al-1.2Mn-2.5Zn

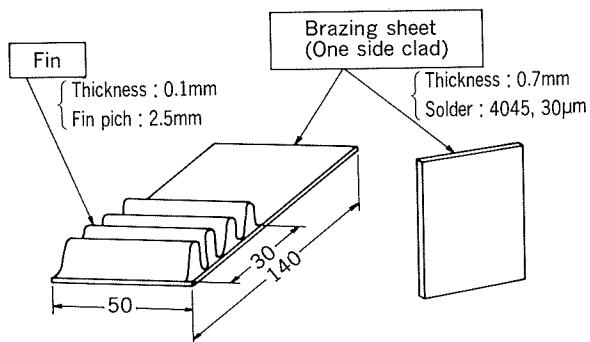


Fig. 1 Specimen configuration.

Table 2 Corrosion testing conditions.

	Solution
Acid salt spray ①	5%NaCl, pH3, 35°C
Acid salt spray ②	0.5%NaCl, pH3, 35°C
Alternative Immersion*	5%NaCl, pH3, 35°C

\* Immersion 30min → Dry(50°C)30min

験機内にカロメル電極を入れ、キャピラリ先端部をブレージングシート表面に接触させる方法で、フィンの接合端から5mm間隔ごとに測定した。なお、測定は噴霧が充満して電位が十分安定するのを待って行った。

さらに、308K、pH 3の5%塩化ナトリウム溶液と0.5%塩化ナトリウム溶液及び飽和塩化アルミニウム溶液中で、動電位分極測定を行い、ブレージングシートの孔食電位と再不働態化電位を求めた<sup>4)</sup>。その際、自然電位から20mV/minの掃引速度でアノード分極曲線を測定し、十分孔食が成長したと判断できる-520mVで電位の掃引を反転させた。また、酸素を通気した同様の液中で、ブレージングシート芯材のカソード分極を測定した。

## 3. 実験結果

酸性塩水噴霧試験①及び②におけるフィンからの位置と腐食深さの関係を、Fig. 2とFig. 3に示した。フィン間の腐食深さは、低Cu濃度のブレージングシート(シ-

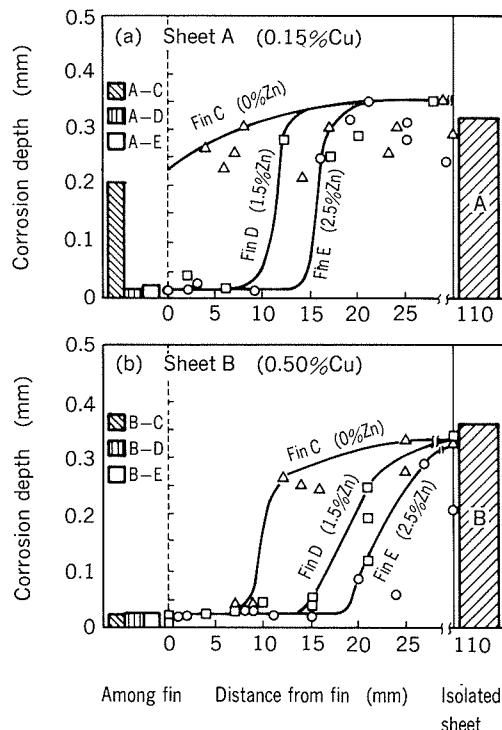


Fig. 2 Corrosion distribution by acid spray testing1.  
[5%NaCl solution after 4weeks]

トA)とZn無添加のフィン(フィンC)を組み合わせたものを除き小さかった。防食距離をろう材を通り越して芯材に至る孔食が発生する領域までの距離とすると、防食距離は、フィン材に添加したZn濃度が高いフィン(フィンE)を用いた方が長くなった。また、ブレージングシート芯材に添加したCuの濃度も、高い方(シートB)が防食距離は長くなかった。これらのことから防食距離にフィンとシートとの電位差が影響することが推測できた。また、溶液の塩化ナトリウム濃度は、0.5%よりも5%の方が防食距離は長くなっており、液の導電率の効果も明瞭であった。フィンから十分に離れた位置での腐食深さは、ブレージングシート単体の最大腐食深さとほぼ同等となっていた。

乾湿交互浸漬試験におけるフィンからの位置と腐食深さの関係をFig.4に示した。この場合は、フィンから離れるほどやや孔食深さが大きくなる傾向が認められたが、防食域と非防食域を分けることが難しく、防食距離を明確に測定できなかった。特に、低Cu濃度のシートAの液溜まり部で激しい腐食がみられた。乾湿交互浸漬試験の場合、試験片下端部等の溶液が滞留するところでは溶液の濃縮を生じるとともに乾燥時間が短くなるため、激しい腐食が進行するものとみられた。なお、シート単体の場合は、低Cu濃度のシートAに激しい腐食が生じているのに対して、高Cu濃度のシートBには激しい腐食は生じていなかった。これについては次のように考えられる。ブレージングシート芯材中のCuは、ろう付け加熱中にろう材側へ拡散し濃度勾配を形成する。この濃

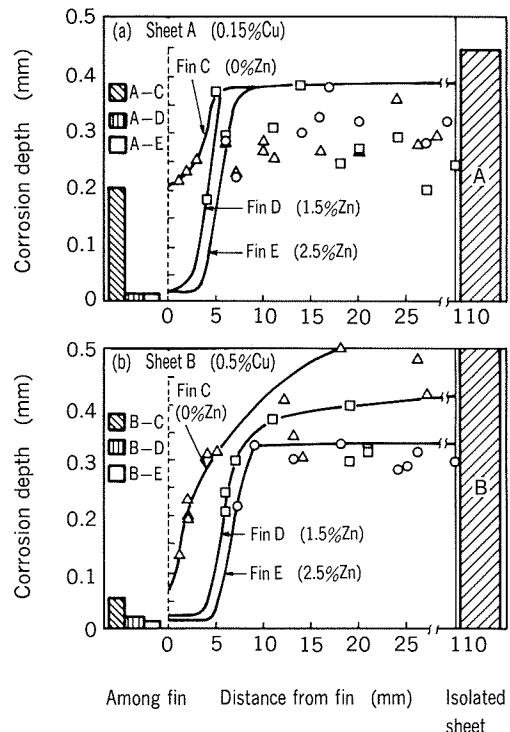


Fig. 3 Corrosion distribution by acid spray testing2.  
[0.5%NaCl sotution after 4weeks]

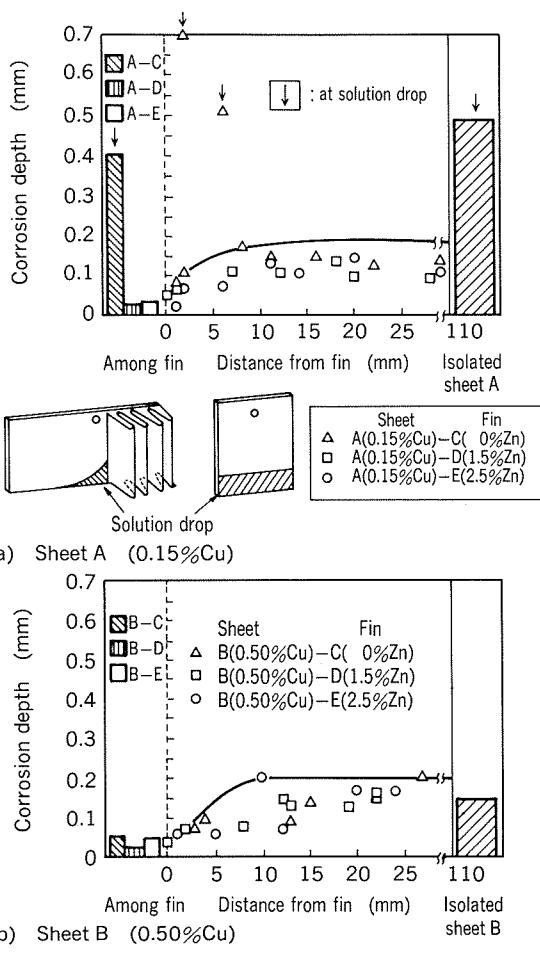


Fig. 4 Corrosion distribution by altanative immersion testing.  
[5%NaCl solution after 4weeks]

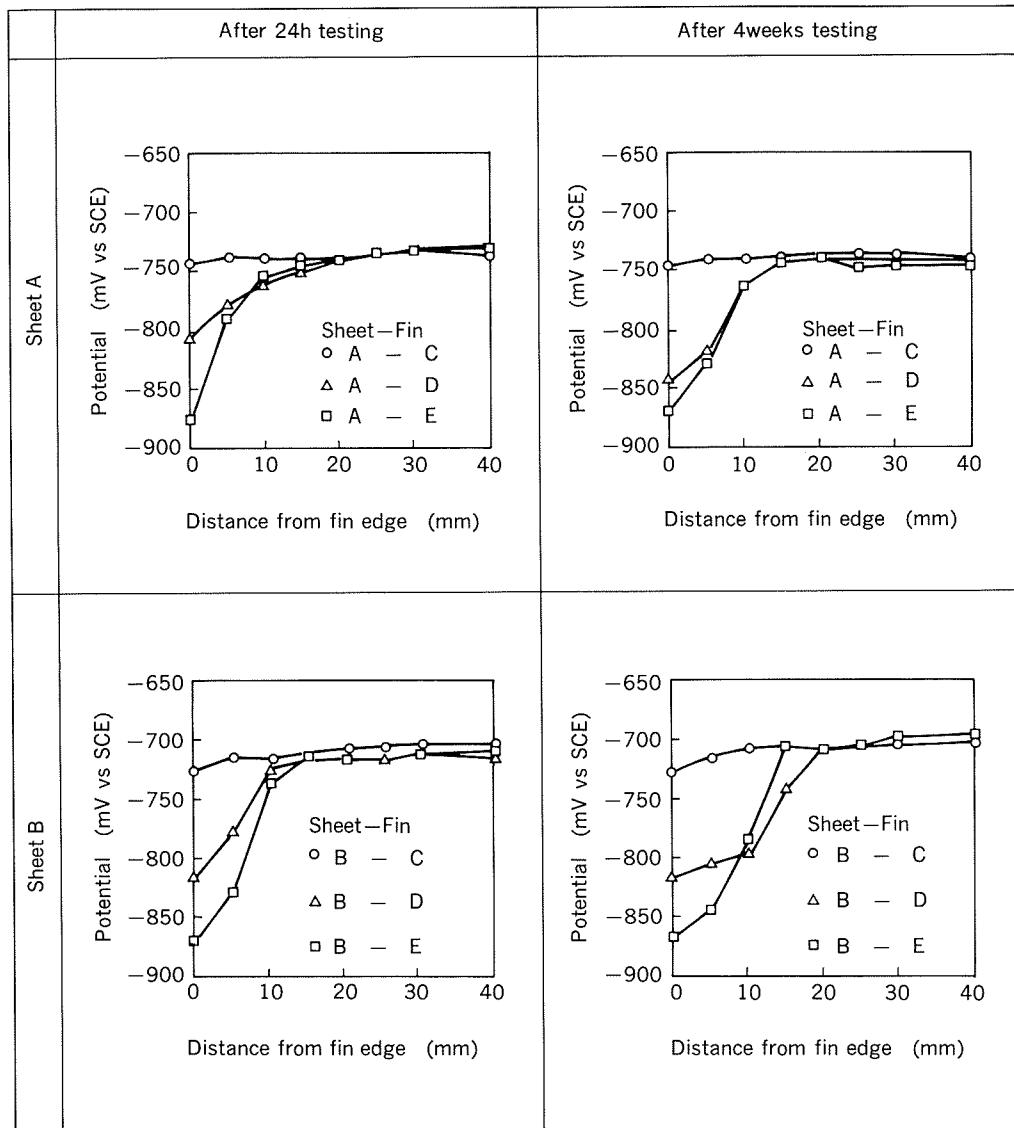


Fig. 5 Corrosion potential distribution in acid salt spray  
[5%NaCl, pH3].

度勾配は板中心部が貴でろう材側ほど卑な電位勾配を形成し、低Cu濃度のシートAよりも高Cu濃度のシートBの方が急な勾配になる。したがって、高Cu濃度のシートの方が低Cu濃度のシートよりも自己耐食性が良くなつたものと考えられた。

酸性塩水噴霧状態における電位分布を実測した結果をFig. 5とFig. 6に示した。測定が困難なためかなり大きいばらつきがみられたが、傾向を読み取ることはできた。5%塩化ナトリウム溶液の場合、噴霧開始後と長期間噴霧後の電位分布にほとんど差がなかったが、0.5%塩化ナトリウム溶液の場合では、噴霧開始後よりも長期間噴霧後の方がフィン、シートともに貴となり、電位分布がなだらかになった。また、相対的に低Cu濃度のシートAよりも高Cu濃度のシートBの方が電位は貴な傾向になつた。

#### 4. 電位分布のシミュレーション

以上のような試験結果を包括的に取り扱うために、Fig. 7のようなモデルを考え、それに基づく電位分布の算出<sup>5)</sup>を試みた。

液膜の厚さを $t$ 、シートの幅を $w$ 、液の比抵抗を $\rho$ 、シートの分極抵抗を $R$ とし、フィンからの距離 $z$ において液膜中を流れる電流を $I$ 、その位置でのシートの電位とフィンの影響を受けない位置でのシートの電位との差(すなわち分極)を $E$ と置く。このとき、微小長さ $dz$ において電流が $dI$ 変化し、 $E$ が $dE$ 変化したとするとき、次式が成り立つ。

$$dI = -E \cdot \frac{w \cdot dz}{R} \quad (1)$$

$$dE = -I \cdot \frac{\rho \cdot dz}{t \cdot w} \quad (2)$$

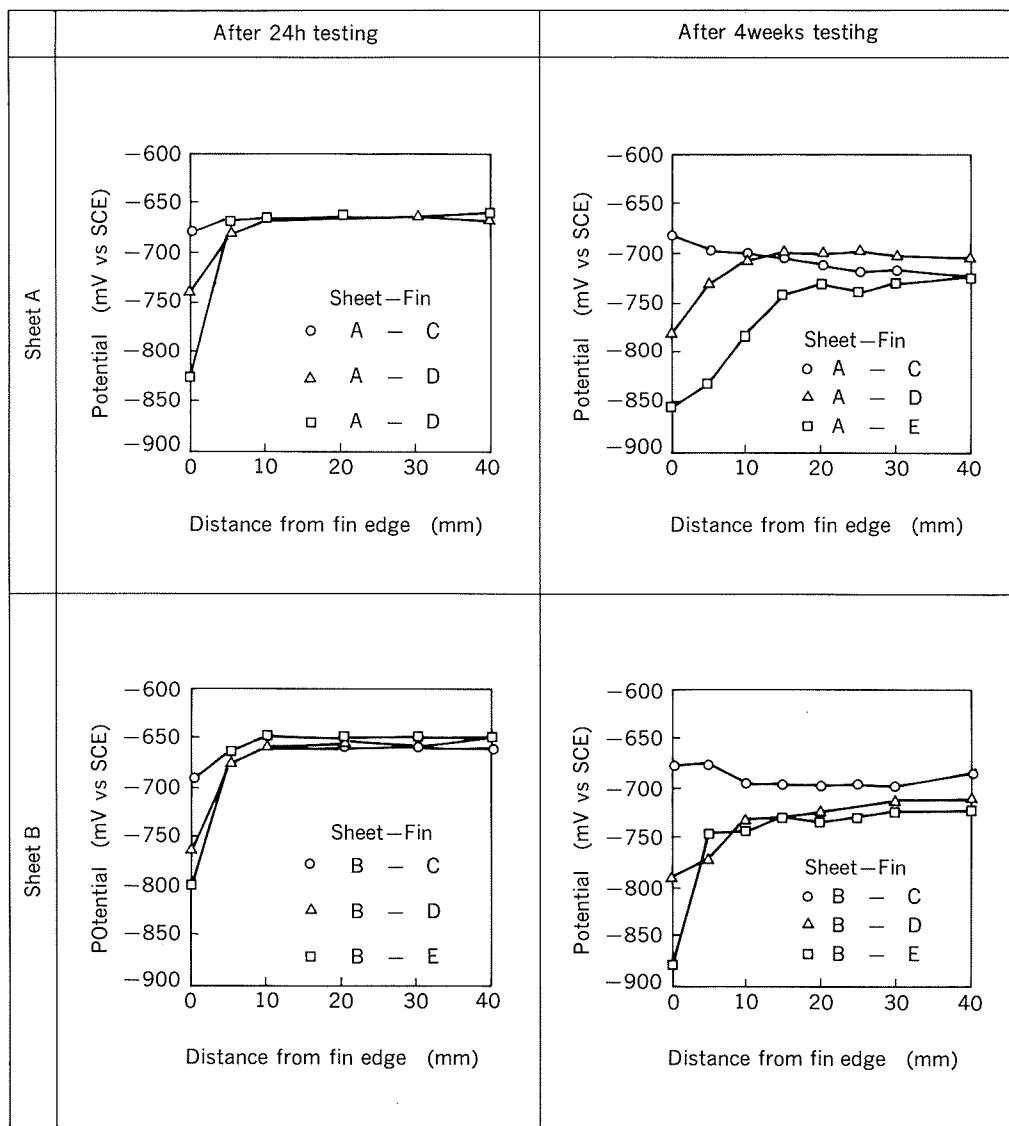


Fig. 6 Corrosion potential distribution in acid salt spray  
[0.5%NaCl, pH3].

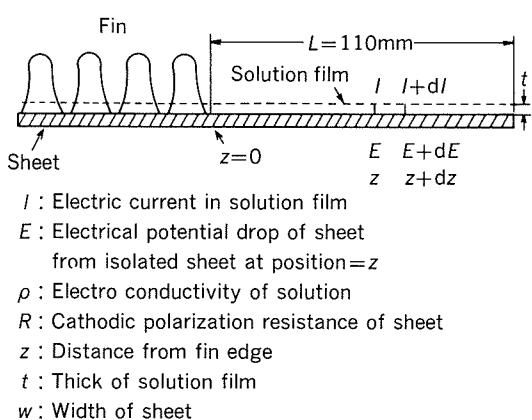


Fig. 7 Model for simulation.

したがって、式(1)、(2)より微分方程式(3)が導かれる。

$$\frac{d^2I}{dz^2} = \frac{\rho}{tR} \cdot I \quad (3)$$

この微分方程式の一般解は次式で表される。

$$I = A \exp \{(\rho / tR)^{1/2} z\} + B \exp \{-(\rho / tR)^{1/2} z\} \quad (4)$$

フィン接合部 ( $z = 0$ ) とフィンから十分に離れた位置 ( $z = L \gg 0$ ) について以下に示す境界条件を設定し、微分方程式(4)を解くとシートの電位降下分布を表す式(5)が導かれる。

〈境界条件〉

$$(a) z = L : I = 0$$

$$(b) z = 0 : E = E_0 \quad (z = 0 \text{ における分極の大きさ})$$

$$E = E_0 \frac{\cosh \{(\rho / tR)^{1/2} (L - z)\}}{\cosh \{(\rho / tR)^{1/2} L\}} \quad (5)$$

式(5)で  $E_0$  はフィン材の電位降下、つまりフィンの自然電位  $E_{fin}$  とフィンの影響を受けないフィンから遠く離れた位置におけるシート材の電位  $E_{sheet}$  との差とみなせるから、フィンの端部から  $z$  離れた位置でのシートの電位  $E(z)$  は式(6)のように示される。

$$E(z) = E_{sheet} + (E_{fin} - E_{sheet}) \cdot f(z) \quad (6)$$

ただし

$$f(z) = \frac{\cosh \{(\rho / tR)^{1/2} (L - z)\}}{\cosh \{(\rho / tR)^{1/2} L\}} \quad (7)$$

アルミニウム合金の腐食反応を考える場合、本報の促進腐食試験に用いたような溶液、つまり  $\text{Cl}^-$  を含む酸性領域中では、カソード支配になることが知られている。したがって、上式中の分極抵抗  $R$  にはカソード分極抵抗が適用できる。酸性塩水噴霧試験①、②と同じ溶液中で、ブレージングシート材のカソード分極曲線から求めた分極抵抗  $R$  を Table 3 に示した。カソード分極抵抗  $R$

Table 3 Cathodic polarization resistance of brazing sheet core. ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )

5%NaCl, pH3		0.5%NaCl, pH3	
Sheet A	Sheet B	Sheet A	Sheet B
890	760	1000	920

Table 4 Electro conductivity of solution.

	E.C. ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
5%NaCl, pH3	13.3
0.5%NaCl, pH3	52.4

は、シート A とシート B でほとんど変化しなかった。

また、溶液の比抵抗は Table 4 のように測定された。

Fig. 2～4 に示した腐食試験結果において、フィンの端部から 30mm の位置では孔食が十分発生していた。したがってここでは  $L = 60\text{mm}$  ( $\gg 0$ ) と定め、液膜の厚さを 0.05, 0.1 及び 0.2mm の 3 水準について式(6)から電位分布を算定した結果を Fig. 8 に示した。この場合、シート B とフィン C～E の電位には 24h 後の測定値を代入した。Fig. 5 に示した 24h 後の実測値と比較すると、液膜厚さを 0.10mm に規定して算定した結果が最もよく一致した。シート A の場合についても同様にして電位分布を求めるとき、液膜厚さ 0.10mm でやはり計算値と実測値がよく一致した。以上の結果から、本報で考案した式(6)は犠牲陽極フィンを接合したシートの電位分布を良好に表現できたといえよう。

カソード防食によって孔食が抑制されるためには、シートの電位がフィンの影響を受けて卑になることが必要である。カソード防食が作用する範囲を防食距離（この場合はフィン端部からの距離）とすれば、他の項が一定ならば、防食距離は  $E_0$  の絶対値が大きいほど長くなることが式(5)より容易に推察される。また、Fig. 8 によれば液膜の厚さは厚い方が、防食距離は明らかに長くなる傾向が見いだされた。よって、式(5)中の液膜厚さの項の寄与を考えると、液膜の比抵抗は小さい方が、またカソード分極抵抗は大きい方が防食距離は大きくなることが推測される。以上の傾向は全て従来のカソード防食の概念と合致しているようである。

ところで、シート表面の電位がろう材層の孔食電位よりも貴であると、ろう材層に孔食が発生すると考えられ

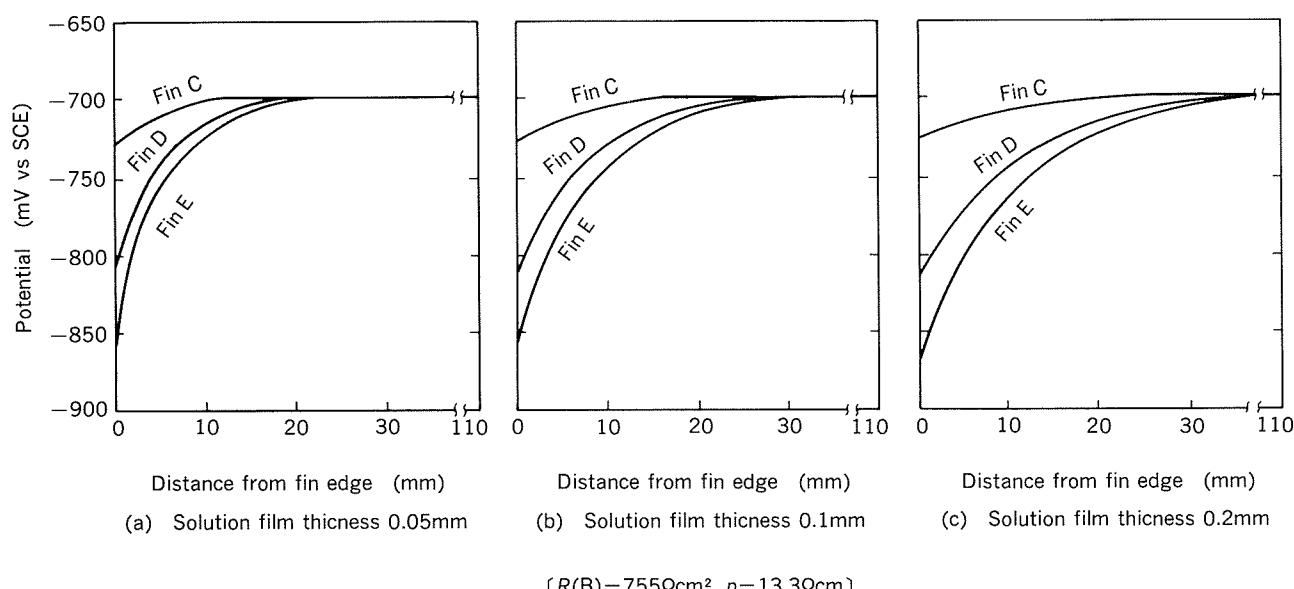


Fig. 8 Calculated corrosion potential distribution in 5%NaCl spray testing (Sheet B, After 24h) for various solution film thickness.

る。そして孔食が芯材に達した時、孔食内部の電位が孔食内部の環境中で芯材の再不働態化電位よりも貴であると、孔食はさらに進行するが、再不働態化電位よりも卑であると孔食の進行は停止すると考えられる。そこで、塩化ナトリウム濃度を変えた水溶液中でのシートBとフィンC, D又はEの組み合わせについて、水膜厚さを0.1mmに規定し、24h後の電位を用いてシミュレートした結果をFig. 9に示した。この図にそれぞれの溶液中で測定した再不働態化電位を重ね合わせると、防食距離は、電位が再不働態化電位よりも卑になる部分として求められる。このようにして求めた防食距離と腐食試験

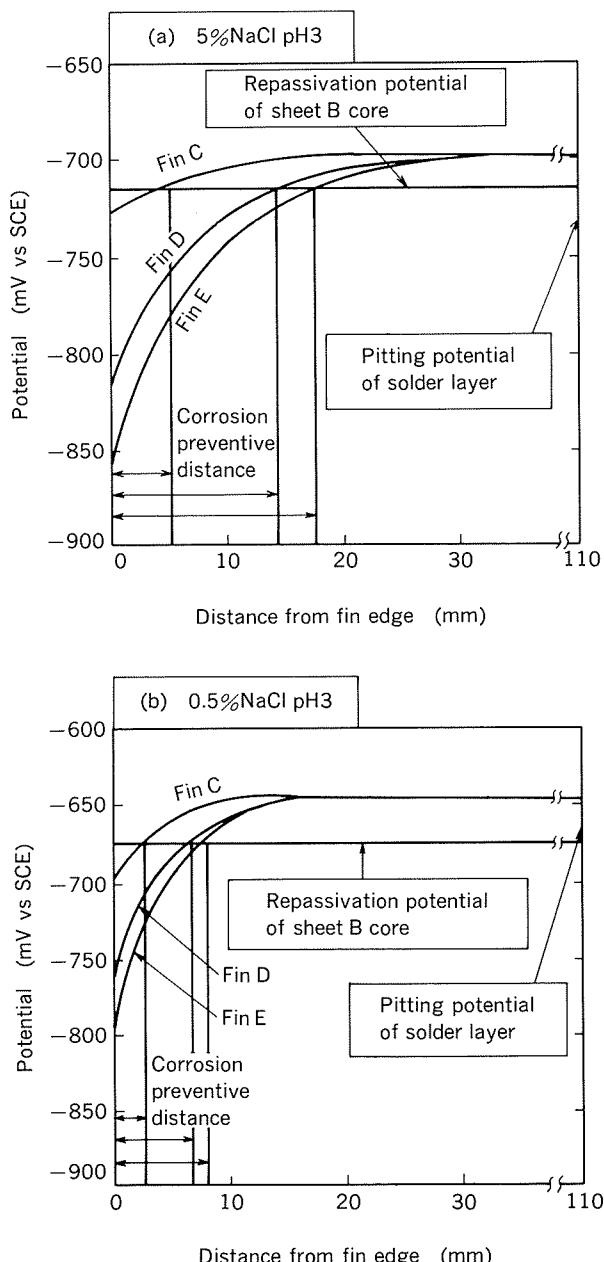


Fig. 9 Potential distribution and corrosion preventive distance simulated by eq. (6) with values for initial of testing.  
[Sheet B, after 24h, Solution film thickness 0.1mm]

Table 5 Corrosion protection distance of sheet B. (mm)

Solution	Fin	Estimated by simulation	Measured by corrosion test result
5%NaCl pH3	C	5	7
	D	14	15
	E	18	19
0.5%NaCl pH3	C	2	0
	D	6	4
	E	8	5

結果 (Fig. 2, 3) から求めた防食距離を併せて Table 5 に示した。それによれば、防食距離は溶液の濃度が高いと良く一致していたが、溶液の濃度が低いと算定値よりも実測値の方がやや短くなる傾向があった。

#### 4. 考 察

Fig. 5 に示すように5%塩化ナトリウム溶液の場合は、酸性塩水噴霧試験を長時間行っても電位が変わらなかった。しかし、Fig. 6 に示すように0.5%塩化ナトリウム溶液の場合は、長期の試験の間に自然電位が卑に変化した。そこで、この理由について考察した。

水溶液中の自然電位が卑に変化することは、すでに知られている現象である<sup>6)</sup>。アルミニウムの孔食についてはこれまで多くの研究がなされており、それによれば、孔食の発生と成長にはCl<sup>-</sup>イオンが重要な役割を果たし、孔食の内部ではCl<sup>-</sup>イオンの濃縮を生じ、塩化アルミニウムの加水分解によって酸性となることが知られている<sup>7,8)</sup>。また、分極挙動と孔食の関係についてもさかんに研究されており、孔食の発生・進行に対して孔食電位や再不働態化電位が関連していることが示され、孔食電位はCl<sup>-</sup>イオン濃度に伴って卑に変化することがよく知られている<sup>9,10)</sup>。酸性環境では水素イオンの還元が主なカソード反応で、自然電位はほぼ孔食電位と等しいことを考慮すると、本報で自然電位が卑に変化したのは孔食電位が変化したためと言え、その原因として孔食の成長に伴って内部のCl<sup>-</sup>イオン濃度が高まったことが考えられる。当摩らは、孔食電位と再不働態化電位の差は溶液濃度が希薄な場合に大きくなる傾向を見いだしており<sup>11)</sup>、その結果から、孔食内部でのCl<sup>-</sup>イオン濃縮は外部環境のCl<sup>-</sup>イオン濃度が低い場合に顕著となる傾向を類推できよう。したがって、本報において、5%塩化ナトリウムの場合には4週間連続噴霧して孔食が発生しても孔食の内外でCl<sup>-</sup>濃度が大きく変化しないため電位は変化しなかったと考えられるのに対し、0.5%塩化ナトリウム溶液の場合では、孔食が発生するにしたがって孔食内のCl<sup>-</sup>濃度が外部より高くなり自然電位が卑に変

化したと考えられる。

Table 5 に示した希薄溶液の場合について防食距離の算定値が実測値よりやや小さくなっているのはこのような電位変化によるものと考えられ、式(6)ではフィン及びシートの電位変化が考慮されていないので、 $\text{Cl}^-$  が濃縮したような場合には算定できなくなると考えられる。したがって、式(6)で比較的希薄な溶液中における長期間経過後の防食距離を推定するには、その溶液中で生じる孔食内の  $\text{Cl}^-$  濃度を考慮する必要がある。しかし、これまで孔食の中の  $\text{Cl}^-$  濃度について定量的に取り扱った研究はなされていないようである。そこで、ここでは腐食試験から得た防食距離とシミュレーション結果の対比から孔食内部における塩素イオンの濃度の推定を試みた。0.5% 塩化ナトリウム水溶液の場合、Table 5 に示した防食距離（腐食試験結果）を用いて、Fig. 9 から再不働態化電位を求める約 -710mV となつた。本実験で求めた孔食電位と再不働態化電位を塩素イオン濃度で整理すると Fig. 10 のようになる。この結果、溶液が希薄な場合に再不働態化電位と孔食電位との差が大きく、孔食電位が  $\text{Cl}^-$  濃度の対数に比例する傾向が見いだされ、前出の報告と合致した。Fig. 10 よりれば、シート B の再不働態化電位が -710mV のときの  $\text{Cl}^-$  濃度は約 0.8mol/l と読みとれた。これを塩化ナトリウム溶液の濃度に換算するとほぼ 5% となり、0.5% 及び 5% 塩化ナトリウム溶液中で発生した孔食内部の  $\text{Cl}^-$  濃度はどちらも、4週間後には 5% 程度の塩化ナトリウム溶液に相当すると推定される。この推定は、5% 塩化ナトリウム溶液の場合孔食の内外で  $\text{Cl}^-$  濃度の差があまり大きくなかったため、長期の試験で電位変化を生じなかったことも説明できる。以上のことから、稀薄溶液中で防食距離を推定するには、希薄溶液中で測定した自然電位を用いてシミュレートし

た電位分布と、濃厚溶液中での再不働態化電位とを用いることによって補正できることが考えられた。このような補正をより正しくするには、孔食内の塩素イオン濃度を求める必要があり、外部液中の  $\text{Cl}^-$  と孔食中の  $\text{Cl}^-$  濃度との関係を定量的に検討することが今後の課題である。再不働態化電位は孔食電位より貴な電位に規制されている間の時間、電位、電気量等によって異なることが当摩等によって示唆されている。本報で使用した再不働態化電位は、腐食試験におけるろう材層の腐食を想定してその測定条件を決定した。本報に示すシミュレーションをより広範に使用するためには、今後特に希薄溶液中における孔食の指標として使用できる電気化学的特性値の検討をさらに進める必要があろう。そしてより根本的には、このような電位の変化を考慮できる動的なシミュレーションを検討することも必要にならう。当面便宜的には、孔食内の  $\text{Cl}^-$  濃度を 5% 程度とみなして式(6)によって各種の  $\text{Cl}^-$  濃度環境における防食距離を算定できよう。

実際の環境では、乾燥と湿潤状態が繰り返されることが多い。そのような条件では、孔食内の  $\text{Cl}^-$  が極端に濃縮されているものと推察される。Fig. 4 に示す乾湿交互浸漬試験で防食距離が明確にでなかったのは、乾燥過程で溶液がとぎれるため  $\text{Cl}^-$  が濃縮することが原因と考えられる。この場合式(6)で算定した防食距離は、孔食内の電位が  $\text{Cl}^-$  の濃縮とともに卑に推移するためしだいに短くなっていくものと考えられる。仮に孔食内で  $\text{Cl}^-$  が極端に濃縮された状態を飽和塩化アルミニウム溶液として想定すると、飽和塩化アルミニウム溶液中の再不働態化電位は、シート A が -798mV、シート B が -770mV と求まつた。Fig. 9 にこの再不働態化電位を適用して防食距離を求めるとかなり短くなることが予想される。

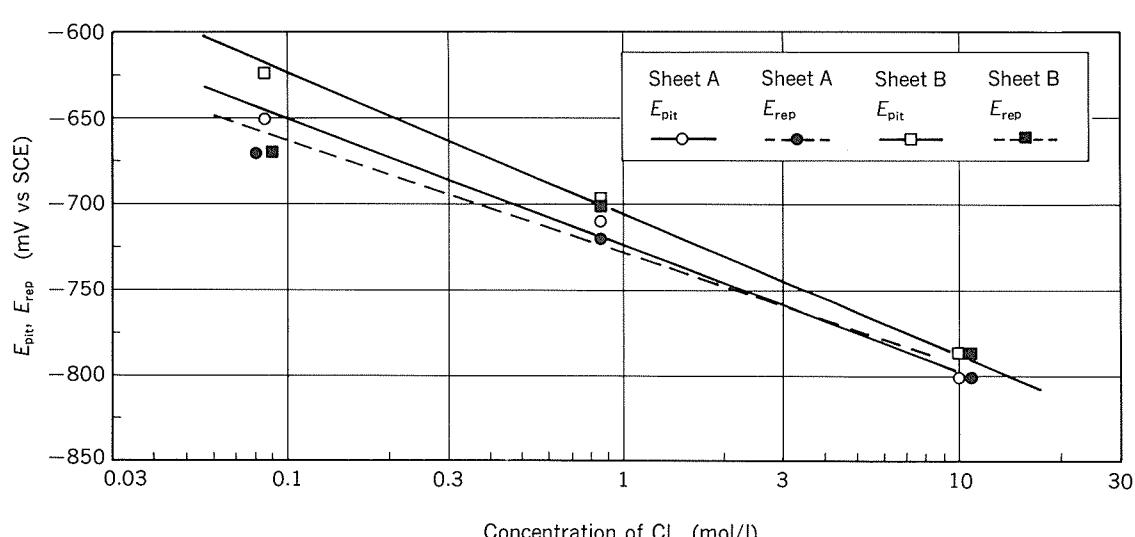


Fig. 10 Relation between  $\text{Cl}^-$  concentration and pitting potential [ $E_{\text{pit}}$ ] and repassivation potential [ $E_{\text{rep}}$ ].

## 5. 結 言

Al-Mn系合金を用い、電気化学的に貴なチューブ材と卑なフィン材を組み合わせ、促進腐食試験結果と防食距離をシミュレートすることによって、次のことが分かった。

(1) 酸性塩水噴霧状態での防食距離は、フィン接合部における電位降下が大きいほど、液膜の厚さ( $t$ )が厚いほど、液膜の比抵抗( $\rho$ )が小さいほど、またシートのカソード分極抵抗( $R$ )が大きいほど長い。これらの影響は次式で推定できる。

$$E = E_0 \cdot \cosh \{(\rho / tR)^{1/2} (L - z)\} \\ / \cosh \{(\rho / tR)^{1/2} L\}$$

(2) 噴霧開始後、孔食が発生するか否かの判定は上式によって可能である。しかし、時間が経つにつれて孔食内の電位が卑に推移していくため、犠牲陽極フィンが防食できる距離はしだいに短くなっていくものと考えられる。特に稀薄溶液の場合は、この影響を大きく受けると考えられる。

## 参考文献

- 1) 池田 洋, 田部善一: 本誌, 23 (1982), 142.
- 2) 福井利安, 入江 宏, 池田 洋, 田部善一: 本誌, 21 (1980), 114.
- 3) 田部善一, 馬場義雄, 宇野照生, 萩原理樹: 本誌, 27 (1986), 1.
- 4) 研究委員会: 軽金属学会研究部会報告書No.15「アルミニウムおよびアルミニウム合金の電気化学的分極測定」(1985).
- 5) 佐藤史朗, 山内重徳: 防食技術, 25 (1976), 611.
- 6) 当摩 建, 竹内 庸: 軽金属, 31 (1981), 422.
- 7) G.Wrangle: An Introduction to Corrosion and Protection of Metals, Institute for Metallurgy, Sweden, (1972). 吉澤四郎, 他・訳, 金属の腐食防食序論
- 8) 下平三郎: 日本国金属学会報, 16 (1977), 615.
- 9) H.Bohni, H.H.Uhlig: J.Electrochem. Soc., 116 (1969), 907.
- 10) K.Nisanciglu, H.Holtan: Corrosion Science, 18 (1978), 1012.
- 11) 当摩 建, 竹内 庸: 軽金属, 29 (1979), 232.

論文

直流エッチング時の初期ピット形成に及ぼす  
高純度アルミニウムの結晶面方位の影響

福岡 潔 大沢伸夫

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# 直流エッティング時の初期ピット形成に及ぼす 高純度アルミニウムの結晶面方位の影響\*

福岡 潔\*\* 大沢伸夫\*\*\*

## Effects of Planes on the Pit Formation Phenomena during the Initial Stage of DC Etching for High Purity Aluminium

Kiyoshi Fukuoka and Nobuo Ohsawa

The pits nucleation phenomena, such as number of pits, size distribution or growing direction, depend on the grain of high purity aluminium foil during the initial stage of DC etching in hydrochloric acid.

In this study, effects of planes, (100), (110) and (111), on the anodic polarization and the pits nucleation phenomena were investigated using high purity aluminium. The pitting potential were measured in 1.5~7.6mol/l HCl solution at 343K. Galvanostatic etching and potentiostatic etching were applied for inquiring the pits nucleation phenomena. Structures of pits were observed by resin replicas and scanning electron microscope.

Pitting potential in hydrochloric acid depended on planes, the most noble plane was (100), the next was (110) and the most less noble was (111) and this order is in opposite correlation with the atomic density in an aluminium lattice.

The transitional phenomenon was observed at the electrode potential in the galvanostatic etching for all planes, and the length of the high potential period at the initial stage of etching depended on the planes. The longest high potential period was observed at (100), next at (110) and the shortest one at (111). The defference in the number of initial pits and in the size depended on the length of the high potential period, and (100) had the smallest number of pits and the biggest size.

### 1. 緒 言

アルミニウムを塩素イオンを含む水溶液中において直流でエッティングした場合には、(100)面に垂直なピットが生成することはよく知られている。この現象を利用して、(100)面集積度の高い箔を直流エッティングしたトンネル状のピットを有する箔が、コンデンサの陽極に使用され、高容量化が図られている<sup>1)</sup>。

アルミニウムの結晶面の方位によりピットの形成状態に差が現れることは、日常経験する所である。Fig.1とFig.2に、例を示す。Fig.1では、結晶面の方位によりピットの進行方向に差が生じている。Fig.2は、50msエッティング後の状態であるが、結晶粒で初期ピットの生成数に差が認められる。

アルミニウムの結晶面の方位とピッティングポテンシャルの関係については、古くはGarzら<sup>2)</sup>の報告がある。彼らは、アルミニウム単結晶を用いた実験から、pH 8の0.1mol/lのNaCl水溶液中で測定したピッティングポテンシャルは(100)面が最も卑で、(110), (111)面の順に貴になるとの結果を得て、結晶面の表面エネルギーの

\* 軽金属学会第83秋期大会（平成4年11月11日、於・千葉市）にて一部発表

\*\* 技術研究所金属材料第一研究部

\*\*\* 技術研究所金属材料第一研究部（現・住軽アルミ箔㈱）

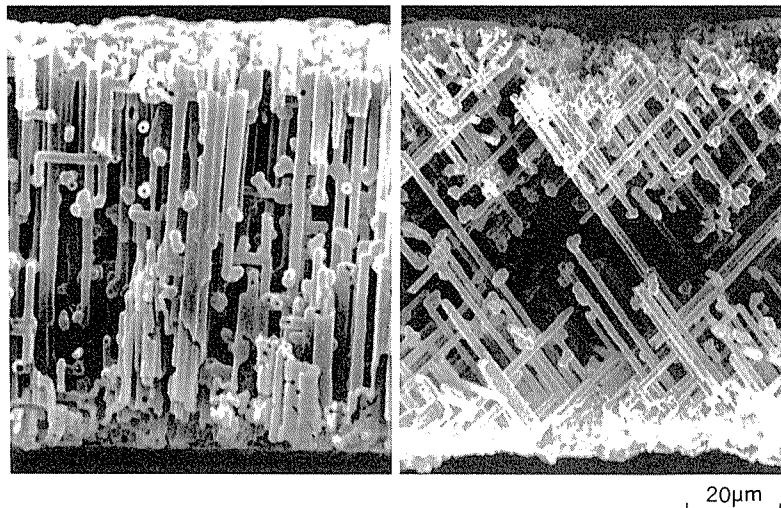


Fig. 1 Effect of planes on the pit growing direction during DC etching.

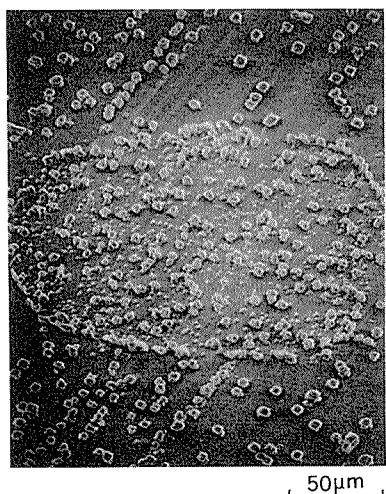


Fig. 2 Scanning electron micrographs of pits at the initial stage of DC etching.

差に基づくと説明している。

ところが、最近 Yasuda ら<sup>3)</sup>は pH6.5 の 0.5mol/l の NaCl 水溶液中でピッティングポテンシャルを測定し、上記の結果に反して(100)面が最も貴で、(110), (111)面の順に卑になるとの結果を得ている。このように、アルミニウムの結晶面の方位とピッティングポテンシャルの関係は不明確であり、さらに高純度アルミニウムの結晶面が直流エッティング時のピットの形成に及ぼす影響に関する報告は全く無く、不明な点が多い。

本報は、塩酸中における各結晶面の分極挙動と、ピットの形成挙動について調査した結果である。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

25ppm Si-41ppm Fe-他各<10ppm の純度99.99%

のアルミニウム塊の結晶面をラウエ法で確認後、(100), (110), 又は(111)面が表面に平行になるように角度を定め、放電加工にて 3 種の試験片を切り出した。加工後に所定の方方位の表面が得られていることをラウエ法で確認した。その(110)面を予定した試料の測定例を、Fig. 3 に示す。Fig. 3 では、所定の面からの傾きは 4 ~ 5 度であったが、他の面も 10 度以内の傾きであったことから、本実験に使用可能と考え供試材とした。

厚み約 5 mm の切断片をエメリーペーパー (~#2400) で研磨した後、10 × 10mm<sup>2</sup> に切断し、非測定面に 99.999% のアルミニウム線を溶接してリード線とした。測定面は、265K の 90% 過塩素酸-10% エチルアルコール浴中にて、0.1A/cm<sup>2</sup> で 120s 電解研磨した。さらに、電解研磨で生成した表面の皮膜を除去する目的で、室温の 1.5ml HF + 10ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 90ml H<sub>2</sub>O 溶液中に 30s 浸漬し、蒸留水で洗浄後、乾燥させてから<sup>4)</sup>、以下の測定に供した。

測定に使用した表面積は、アノード分極と定電流電解が 1 cm<sup>2</sup>、定電位電解が 0.125cm<sup>2</sup> とし、測定面積以外はエポキシ樹脂で被覆した。また、アルミ線は、ビニローゼで被覆した。

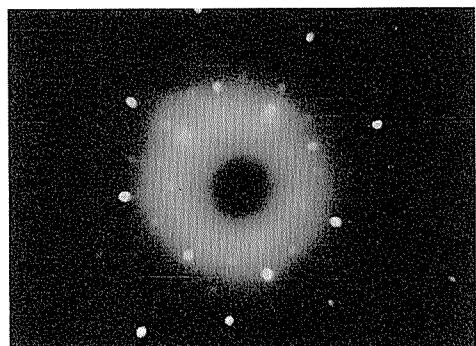


Fig. 3 Laue back scattering spots from the (110) plane by tungsten X-ray at 38kV, 20mA.

## 2.2 試験方法

定電流电解並びに定電位电解は、Table 1 に示す条件で行った。この際、電流と電位の変化をデジタルスペクトラムアナライザ（アドバンテスト R9211B）で記録した。また、アノード分極測定は、Table 1 に示した电解液中において、電位掃引速度50mV/minで行った。装置には、ポテンショスタット（北斗 HA-501G）とファンクションジェネレータ（北斗 HB-105）とを用い、測定は試料を电解液に浸漬してから30s後から開始した。ピットの形態は、樹脂レプリカ法<sup>5)</sup>により走査電子顕微鏡で観察した。

Table 1 Etching conditions.

Electrolyte	1.5~7.6mol/l HCl	
Temperature	343K	
Galvanostatic etching	Current density	200mA/cm <sup>2</sup>
	Etching time	~50ms
Potentiostatic etching	Potential	-500mV vs SCE
	Etching time	~500ms

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 アノード分極挙動

塩酸濃度1.5~7.6mol/lにおけるアノード分極曲線をFig. 4に示す。ピッティングポテンシャルは、塩酸濃度が高くなるにつれて卑に変化<sup>6)</sup>した。また、結晶面によってピッティングポテンシャルに差があり、塩酸濃度が1.5mol/lの場合、SCE基準で(100)面が-898mV、(110)面が-906mV、(111)面が-930mVと、(100)面が最も貴で(111)面が最も卑との結果を得た。塩酸濃度が高くなるにつれて結晶面によるピッティングポテンシャルの

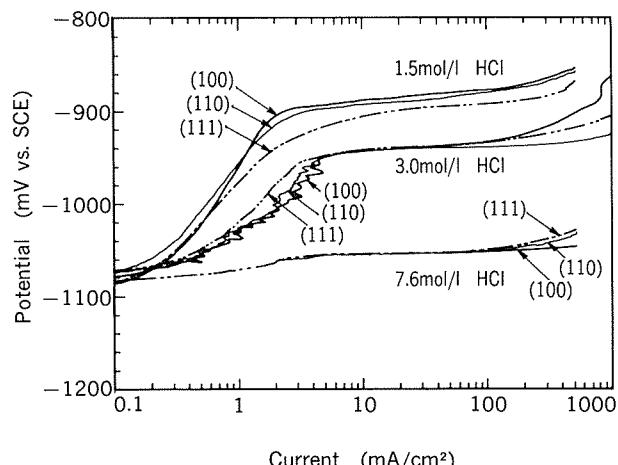


Fig. 4 Anodic polarization curves of aluminium for (100), (110) and (111) planes.

差は小さくなり、塩酸濃度7.6mol/lの場合には差はほとんど見られなくなった。

アノード分極曲線測定時に発生したピットの状態を、Fig. 5 (塩酸濃度1.5mol/l) と Fig. 6 (塩酸濃度7.6mol/l) に示す。Fig. 5 では、結晶面によりピットの発生密度に差があり、(100)面ではピット発生場所が局部的であるのに対し、(111)面ではほぼ全面であり、(110)面はその中間である。Fig. 6 では結晶面によらずピットはほぼ全面で発生しているが、その形状は Fig. 5 のトンネル状と異なり、先端の細い四角錐状である。

ピッティングポテンシャルに影響する結晶面の方位の効果については、金属学的な面以外に表面皮膜の影響についても考慮する必要がある。

Shimizu ら<sup>7)</sup>は、薄膜切片を透過電子顕微鏡で観察することにより電解研磨後の高純度アルミニウム箔の表面状態と熱酸化皮膜の成長機構を調査している。その結果

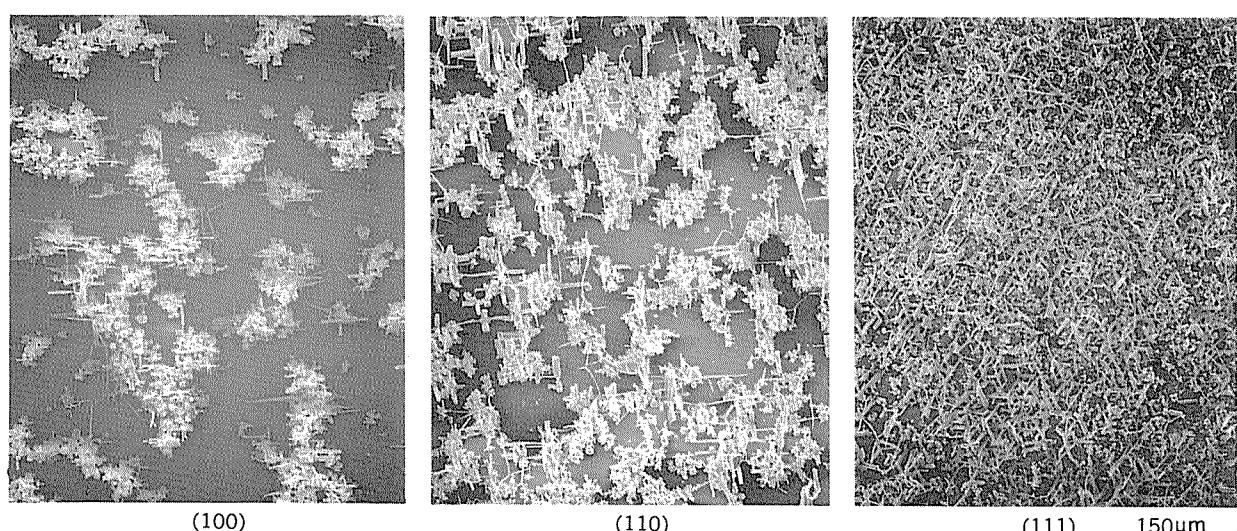


Fig. 5 Scanning electron micrographs of resin replicas of pits formed during anodic polarization measurement in the 1.5mol/l HCl.

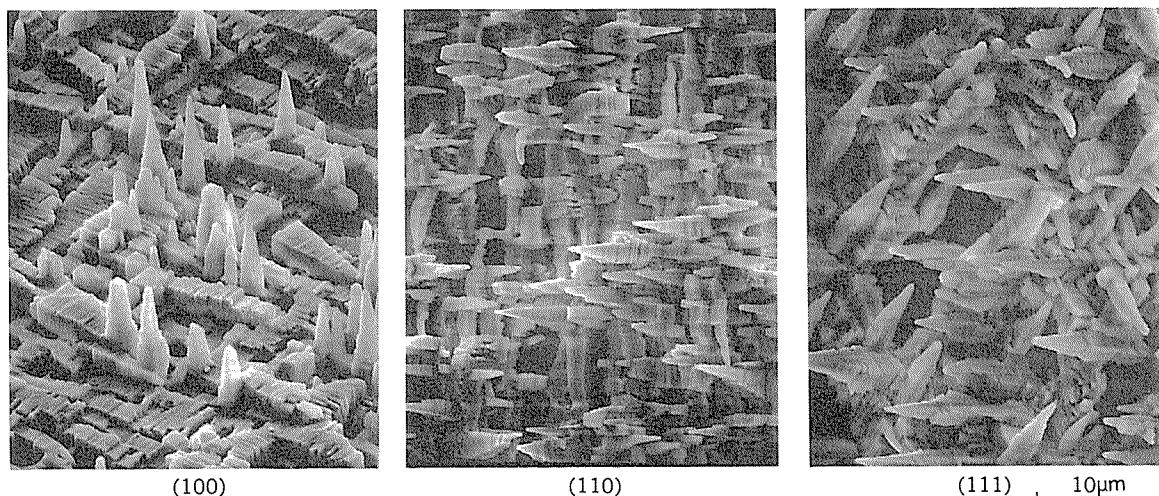


Fig. 6 Scanning electron micrographs of resin replicas of pits formed during anodic polarization measurement in the 7.6mol/ l HCl.

から、電解研磨後のアルミニウム箔の表面はミクロ的には平滑ではなく、突起部分が存在していることを見出している。しかも、この突起の分布状態は結晶面の方位により異なり、突起部の周辺では応力集中による表面皮膜のクラックが多く発生していることが確認されている。この結果から、結晶面の方位により表面皮膜欠陥の分布状態が異なり、エッティングに対する抵抗も異なると推測できる。

一方、結晶を構成する原子の密度を計算すると(111)面が最も高く、ついで(110)面、(100)面の順になる。この順序は、ピッティングポテンシャルが卑の順序に対応することから、原子密度の高い面が電気化学的には卑な面となる。

沖ら<sup>8)</sup>は、アルミニウムの結晶面の方位と表面エネルギーの関係を調査し、(111)面の表面エネルギーが最も低く、(110)面において最も高いと報告している。この結果は、今回測定したピッティングポテンシャルの傾向とは一致しない。

上記のようにピッティングポテンシャルに及ぼす要因は、相互に関係がある可能性があること、さらに結晶面の方位によらずアルミニウムを塩酸中でエッティングした時の溶け残り面は(100)面である<sup>9)</sup>こともあり、今後、さらに詳細な検討が必要である。

### 3.2 定電流エッティング試験

結晶面の方位が定電流エッティング時の初期ピット発生形態に及ぼす影響を、1.5mol/l, 3.0mol/l, 7.6mol/l の塩酸中で調査した。エッティング開始直後の電位変化を、Fig. 7 に示す。いずれの結晶面でも、また塩酸濃度でも高電位を経て安定電位に至る過渡現象が観察されたが、高電位の期間とピークの電位は、結晶面と塩酸濃度双方の影響を受け変化した。これ等の関係を Fig. 8 及び Fig. 9 に、また、1.5mol/l の塩酸中で 50ms の定電流エッティング後のピットの状態を Fig. 10 に示す。

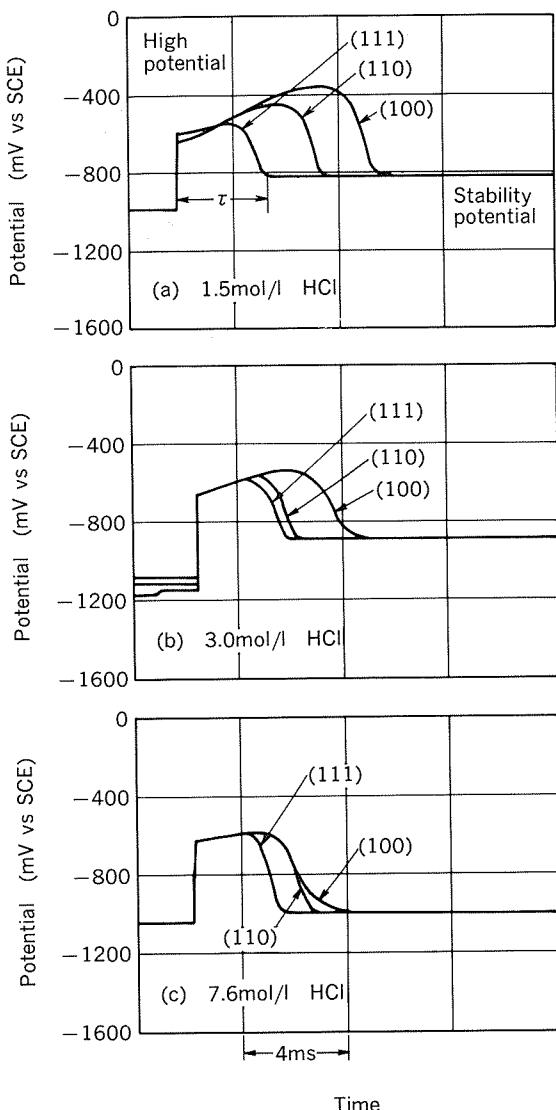


Fig. 7 Changes of electrode potential during the initial stage of galvanostatic etching in the HCl solutions for several concentration.

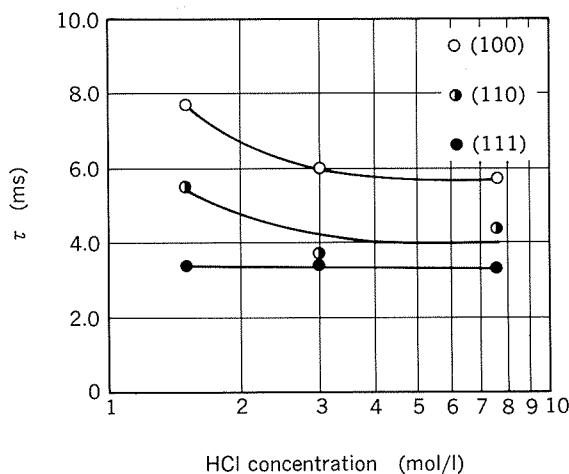


Fig. 8 Relation of the HCl concentration and the length of the high potential period ( $\tau$ ).

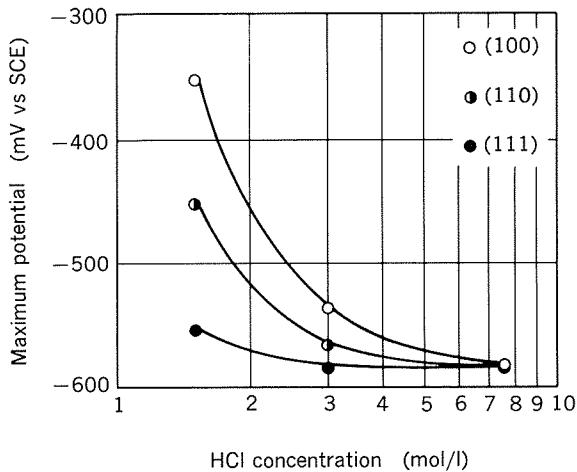


Fig. 9 Relation of the HCl concentration and the maximum potential observed in the high potential period.

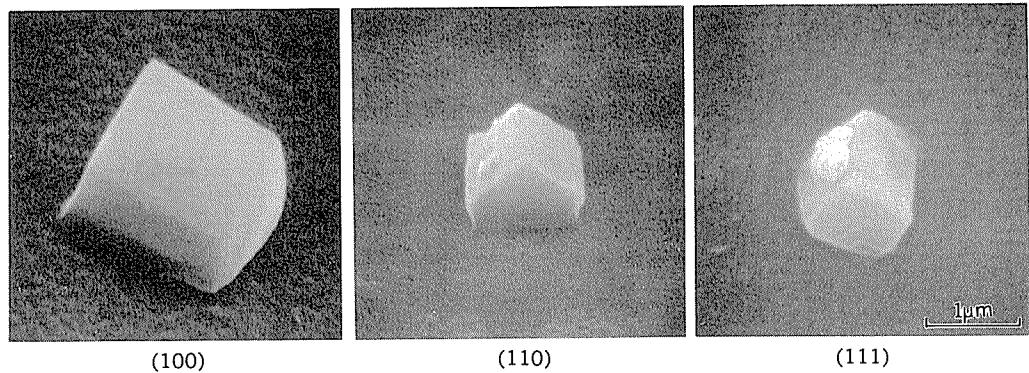


Fig. 10 Scanning electron micrographs of resin replicas of pits formed in the 50ms galvanostatic etching in the 1.5mol/l HCl solution.

高電位の期間は、(100)面で最も長く(111)面で最も短かった。また、塩酸濃度の影響は、(100)面に最も強く認められ、(111)面ではほとんど認められなかった。ピークの電位は、(100)面が最も貴で(111)面が最も卑になり、塩酸濃度が高くなるにつれて電位の差は小さくなる傾向が見られた。

Beck と Alkire<sup>10)</sup>によれば、半球状のピットの成長速度は式(1)で表わされる。

$$\frac{dr}{dt} = (i_L M) / (z \rho F) = (DC_s M) / (\rho r) \quad (1)$$

$$\therefore r = ((2DC_s M t) / \rho)^{1/2} \quad (2)$$

$C_s$  : 塩化アルミニウムの飽和濃度

$D$  : 電解液中のアルミニウムイオンの拡散係数

$i_L$  : 局部電流密度

$r$  : ピットの半径

$z$  : アルミニウムの化学当量

$M$  : アルミニウムの原子量

$\rho$  : アルミニウムの密度

$t$  : エッティング時間

$F$  : ファラデー定数

ピット径の拡大速度がピット内部におけるアルミニウムイオンの拡散速度によって律速されているとすると、式(2)より、ピットがトンネル状に成長を開始する迄の期間が長い程、ピットの径は太くなる。

ここで、 $C_s = 2.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $D = 6.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  とし<sup>11)</sup>、本実験により求めた各結晶面の高電位の期間を  $t$  に代入した。得られたピットの径と、Fig. 10 から求めたピットの幅を、Table 2 に示す。両者の値に良い一致を見たことから、高電位の期間はピットがトンネル状に成長を開始するまでの誘導期間と考えができる。

Table 2 Innitil pit size formed in the high potential period.

Planes	High potential period $\tau$ (ms)	Innitil pit size ( $\mu\text{m}$ )	
		Calculation based on model	Observation in the experiments
(100)	7.7	1.0	0.86~1.1
(110)	5.5	0.8	0.71~0.85
(111)	3.4	0.7	0.57~0.86

エッティング初期におけるピットの発生数は結晶面で異なり、(111)面で最も多く(100)面が最も少なかった。これは、高電位の期間の長さと逆の関係にあることから、高電位の期間の長い(100)面で初期に発生するピットは数が少なく太い、(111)面では逆に数が多いが細い、また(110)面ではこの両者の形態をとる。さに、Table 2 のように計算値と実測値が一致したことから、定電流エッティング時のピットの形態は、結晶面によらず初期においては半球状とみなすことができる。

なお、塩酸への塩化アルミニウムの溶解度は Fig. 11 のとおりで、溶解度は温度に依存しないものとした<sup>12)</sup>。

### 3.3 定電位エッティング試験

定電流エッティング初期に過渡的に観察された高い電位を参考にして、-500mV vs SCE で定電位エッティングを行った。この時の電流変化を、Fig. 12 に示す。エッティング開始後の電流は、直線的に上昇し結晶面の方位に関係せず一定の値に達した。電流値が一定になる屈曲点までの時間は、(100)面が100ms、(110)面が40ms、(111)面が20msと結晶面の方位により差が見られた。

-500mV vs SCE は、Fig. 7 の定電流エッティング時の電位変化からはピットの発生電位ととらえることができるが、長時間のエッティング時にはピット内部の表面の電位は卑に移行し、ピットの成長電位になっているものと考えられる。すなわち、定電位エッティング時の設定電位  $E$  とピット内部の表面の電位  $E_{sur}$  には、式(3)で示される関係が成り立つことが示されている<sup>13)</sup>。

$$E = E_{sur} + IR \quad (3)$$

ここで、 $I$  は試料電流、 $R$  は液抵抗である。式(3)において、定電位エッティング初期においては  $I$  がほぼ 0 に近いことから  $IR$  は非常に小さい。従って、 $E \approx E_{sur}$  とみなすことができる。電流の増加に伴い  $IR$  が無視できなくなった時点では、 $E_{sur} = E - IR$  となりピット内部の表面は設定電位より卑な電位になるものと考えられる。そこで、各結晶面の試料について屈曲点までの時間並びに

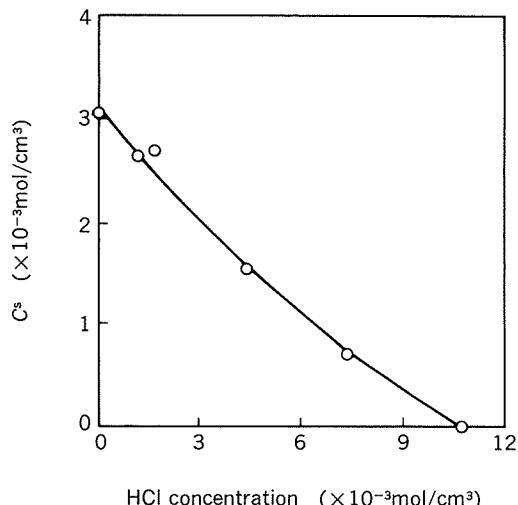


Fig. 11 Concentration of saturated aluminium chloride solution in hydrochloric acid<sup>11)</sup>.

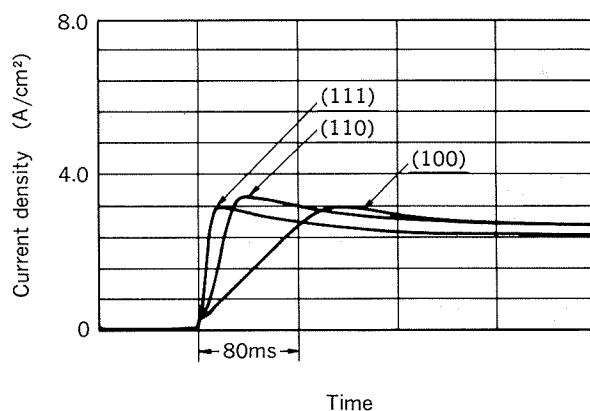


Fig. 12 Changes of current density during the initial stage of potentiostatic etching in the HCl solutions.

500ms の定電位エッティングを行い、ピットの形態を調査した。結果を、Fig. 13 と Fig. 14 に示す。屈曲点までの定電位エッティングを行った試料 (Fig. 13) に見られ

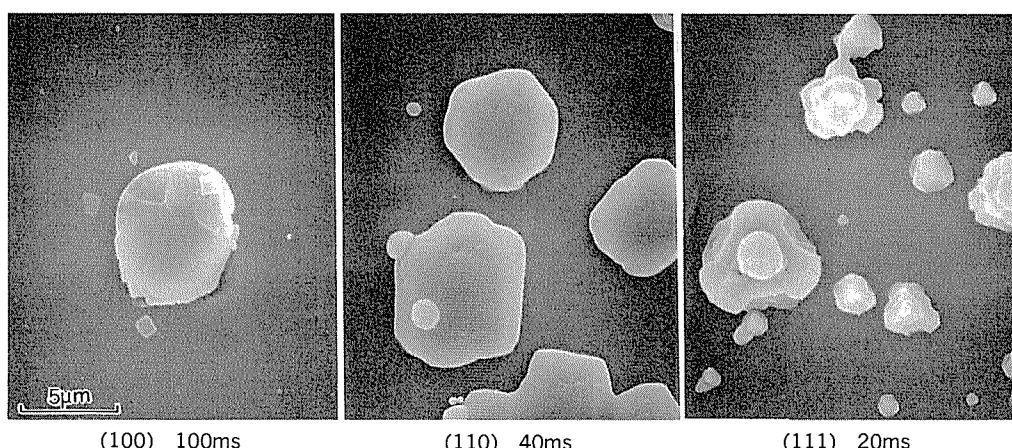


Fig. 13 Scanning electron micrographs of resin replicas of pits formed in the initial stage of potentiostatic etching.

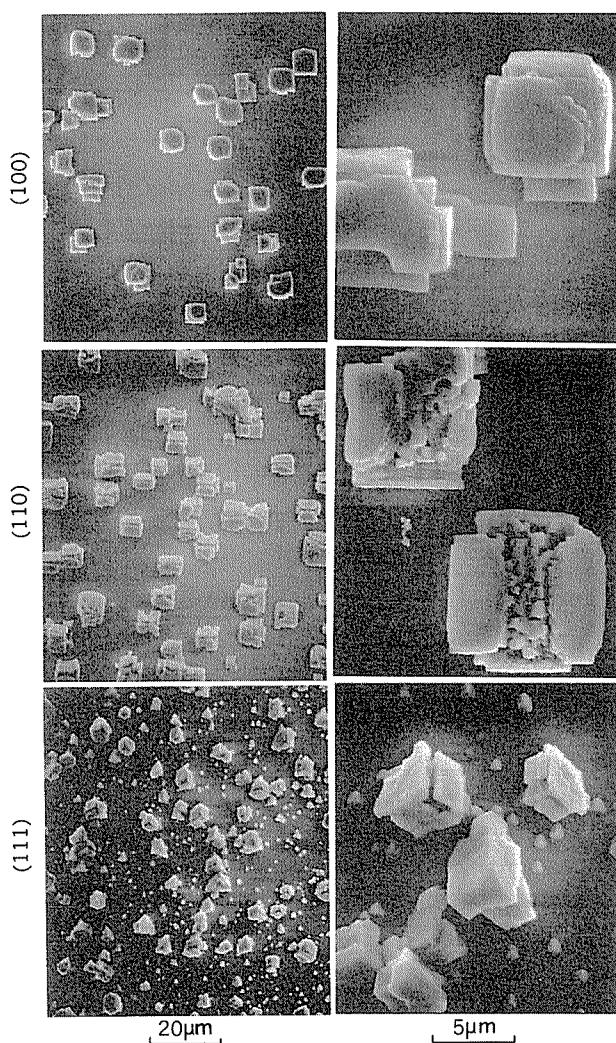


Fig. 14 Scanning electron micrographs of resin replicas of pits formed in the 500ms potentiostatic etching in the HCl solutions.

るピットは丸みを帯びていた。一方、500msのエッチングを行った試料 (Fig. 14) のピットには方位性の溶解形態が観察され、 $<100>$ 方向のファセットが多く観察された。この結果は、アルミニウムの試料表面の電位がピッティングポテンシャルより貴な電位の場合には、結晶面に依存しない球状又は半球状の溶解形態を生じ、ピッティングポテンシャル近傍の電位では結晶面の方位に依存した溶解形態を示すと考えられる。

500msの定電位エッチング後の試料に見られるピットの数は、(111)面が最も多く、次いで(110)面で(100)面は最も少なかった。また、ピットの幅は(100)面と(110)

面で約8 μm、(111)面には約5 μmと1 μmが混在していた。

以上の結果は、ピッティングポテンシャルより貴な電位に保持した時の溶解性は、(111)面が最も高く、(100)面が最も低いことを示している。

#### 4. まとめ

高純度アルミニウムの表面が、(100)面、(110)面、または(111)面に平行な試料を作成し、塩酸中におけるアノード分極挙動と直流エッチング時の初期ピットの形成状態の差を調査して、以下の結果を得た。

(1) ピッティングポテンシャルは、(100)面が最も貴で(110)面、(111)面の順に卑となり、この傾向は原子密度の低い順に対応していた。

(2) 定電流エッチング初期の高電位期の長さは、(100)面が最も長く、(110)面、(111)面の順に短かくなかった。高電位期の長さに対応して、初期ピットの大きさは大きく、数は少なくなる傾向にあった。

(3) ピットの核形成過程では、半球状のピットからトンネル状のピットに移行すると近似できた。また、この現象は結晶面の方位の影響を受けなかった。

#### 参考文献

- 1) 山口兼四郎：軽金属，35 (1985)，365.
- 2) I.Garz and W.Schatt : Z.Physik. Chem., 240 (1969), 371.
- 3) M.Yasuda, F.Weinberg and Tromans : J.Electrochem. Soc., 137 (1990), 3708.
- 4) 小林賢三、清水健一、後藤明男：表面技術，40 (1989), 788.
- 5) 丹野裕司、菅沼栄一：金属表面技術，38 (1987), 341.
- 6) M.Baumgartner and H.Kaesche : Werkst Korros., 42 (1991), 158.
- 7) K.Shimizu, R.C.Furneaux, G.E.Tompson, G.C.Wood, A.Gotoh and K.Kobayashi : Oxid. Met., 35 (1991), 427.
- 8) 長谷川恭孝、李 明勲、興戸正純、沖 猛雄：表面技術，44 (1993), 131.
- 9) 久松敬弘：電気化学，38 (1970), 691.
- 10) T.R.Beck and R.Alkire : J.Electrochem.Soc., 126 (1979), 1662.
- 11) T.R.Beck : Electrochim. Acta, 33 (1988), 1321.
- 12) 柴田雄治、木村健次朗：無機化学全書、アルミニウム、丸善、(1975), 233.
- 13) Ching-Feng Lin and K.Hebert : J.Electrochem. Soc., 137 (1990), 3723.

論文

アルミニウム連続鋳造用各種冷却法の冷却特性

常川雅功 武藤伸之  
林典史 宇野照生

住友軽金属工業株式会社技術研究所

## アルミニウム連続鋳造用各種冷却法の冷却特性\*

常川 雅功\*\* 武藤伸之\*\*  
林 典史\*\* 宇野照生\*\*\*

## Cooling Properties of Various Cooling Methods for Aluminium Semicontinuous Casting

Masanori Tsunekawa, Nobuyuki Muto,  
Norifumi Hayashi and Teruo Uno

The heat transfer coefficients of an aluminium block using various cooling methods were evaluated. Aluminium blocks with thermocouples were continuously cooled using laminar, spray or mist cooling methods. Temperatures close to the block surface were measured during the cooling process and the heat transfer coefficients were calculated. Experimental results were summarized as follows:

- (1) The laminar cooling method could obtain a high heat transfer coefficient as compared with the other two cooling processes, but the range of cooling condition was very limited.
- (2) The spray cooling method had a wide cooling condition range and a high heat transfer coefficient. Using this method controlled cooling at each ingot position and high speed casting were expected.
- (3) The mist cooling method had a low heat transfer coefficient compared with laminar and spray cooling at the same water flux density. So this method could be easily applicable for initial reduced cooling to restrain butt curl, butt bowing and cracks.
- (4) These cooling properties for aluminium were similar to the results reported for steel.

### 1. 緒 言

アルミニウムの連続鋳造プロセスにおける冷却条件は、良好な品質や高い生産性を得る上で非常に重要である。現在、アルミニウムの連続鋳造（以下連鋳と略す）では、鋳型下端から層状に水を放出して鋳塊を冷却するラミナー法が広く使用されている。鉄鋼においては、冷却に関する数多くの基礎的な評価や実用化研究がなされ<sup>1)~5)</sup>、連鋳の2次冷却でも早くからラミナー法に代わって冷却制御範囲の広いスプレー及びミストノズルによる冷却方式が採用されている。これらノズル冷却法の実用化により、鋳塊割れ不良抑制や高速鋳造実施に効力を発揮してい

る<sup>6)</sup>。

アルミニウム連鋳においても高速鋳造化のため、ラミナー水流にエアーを混入させた噴霧冷却法が特許化されているが<sup>7)8)</sup>、冷却能の制御範囲は明らかではない。また、スプレー及びミストノズルを用いたアルミニウム連鋳時の冷却能に関する報告は殆ど見あたらない。

そこで、本研究ではアルミニウム連鋳プロセスにおける冷却条件を適正化し、広範囲な冷却制御を可能にするために、ラミナー、スプレー及びミスト冷却法について、アルミニウム鋳塊に対する冷却特性を評価した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 実験装置及び冷却方法

冷却性能評価の実験装置をFig.1に示す。冷却面近傍まで熱電対を挿入したアルミニウムブロックをガス炉

\* 軽金属学会第83回秋期大会（1992年11月、於・習志野市）にて発表

\*\* 技術研究所プロセス研究部

\*\*\* 技術研究所プロセス研究部、工学博士

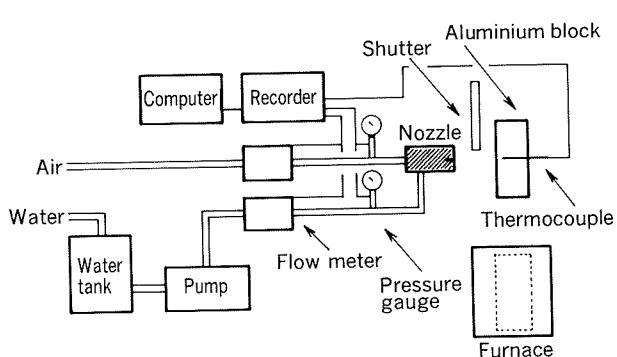


Fig. 1 Experimental apparatus.

にて510°Cまで加熱した後、実験装置にセットし、各種冷却法によりブロックを冷却した。その際のブロックの温度変化を記録計を介してコンピュータに取込み、冷却面温度や熱伝達係数の算出を行った。なお、ブロック温度計測は3Hzで実施した。

実験に用いたアルミニウムブロックは、Fig. 2に示す

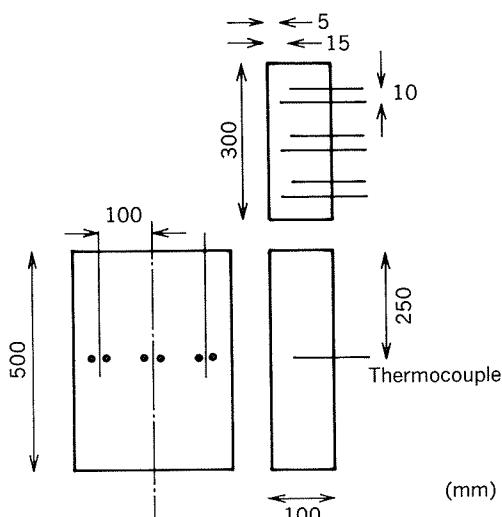


Fig. 2 Aluminium block (500×300×100mm).

ように高さ500mm、幅300mm、厚さ100mmの直方体形状で、材質はJIS1050合金である。このブロックには高さ方向中央部で幅方向に3ヵ所、冷却面から5mm及び15mm内部の位置にKタイプの熱電対が設置されている。

各冷却法における冷却実験時の温度測定位置をFig. 3に示す。ラミナー冷却法は鋳型下端から水を層状に放出して鋳塊を冷却する方法で、本実験では一般的な連鉄用鋳型の場合と同様に入射角15°でラミナーウォーターフローを出した。このときの吐出スリットは3mm、吐出幅はブロック幅と同寸法の300mmとした。なお、冷却水のブロック衝突点は熱電対位置より20mm上方とした。

スプレー及びミスト冷却法は、水を粒状水滴にしてノ

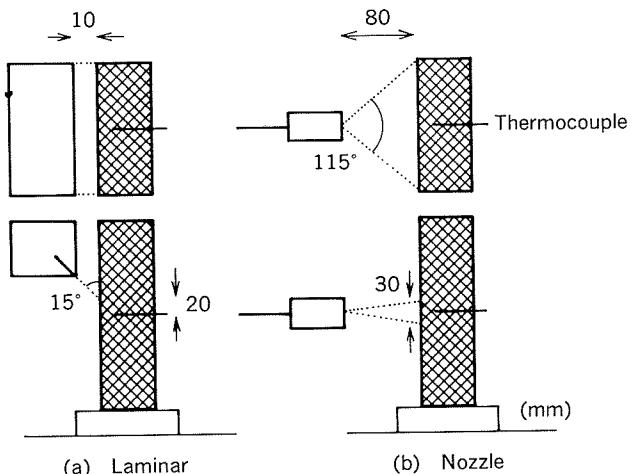


Fig. 3 Thermocouple position at cooling tests.

ズル先端から放出するもので、特にミスト冷却法ではエアによる気体流により水滴を噴出する。これらの冷却には市販のフラットタイプのノズルを使用した。いずれも噴出角115°で、ブロックを全幅にわたって冷却するためにノズル距離を80mmとした。このとき冷却水衝突部はブロック全幅で高さ30mmの矩形形状となる。なお、ノズルはブロック幅方向中央に設置した。参考までに実験に使用したノズルの指向特性をFig. 4に示す。

Table 1に実験条件を示す。ブロック冷却面の測定温度は冷却開始の500°Cから100°Cまでとし、冷却水は水

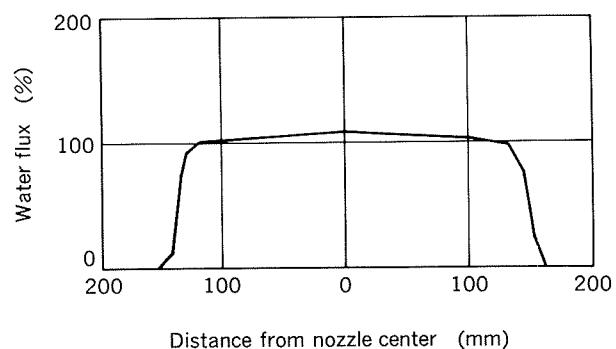


Fig. 4 Water flux distribution at nozzle cooling.

Table 1 Experimental conditions.

Cooling parameters	Cooling methods		
	Laminar	Spray	Mist
Surface temperature (°C)	100~500	100~500	100~500
Water flux (l/min)	40~100	10~100	10~60
Water pressure (kPa)	49~274	29~392	29~372
Air flux (l/min)	—	—	330~2000
Air pressure (kPa)	—	—	49~312

温 22~30°C の工水を使用した。冷却水量は連鋳用鋳型における標準的なラミナー水量 60 l/min (同幅換算) を基準に変化させた。なお、ミスト冷却時の気水比(気体体積/冷却水体積)は 10~100 の範囲とした。

## 2.2 冷却性能の評価方法

ブロック内部の温度  $\theta$  は位置  $x$  と時間  $t$  について式(1)のように得られる。

$$\frac{\partial}{\partial t} \theta(x, t) = \alpha \frac{\partial^2}{\partial x^2} \theta(x, t) \quad (1)$$

$\alpha$  : 热拡散率

式(1)右辺を Fig. 5 に示す表面温度  $\theta_0$ , 5mm 内部温度  $\theta_1$ , 15mm 内部温度  $\theta_2$  に関して差分近似を行い式(2)及び式(3)を得る。表面温度  $\theta_0(t)$  は実測された  $\theta_1(t)$ ,  $\theta_1(t - \Delta t)$  及び  $\theta_2(t)$  から式(3)により算出される<sup>9)</sup>。

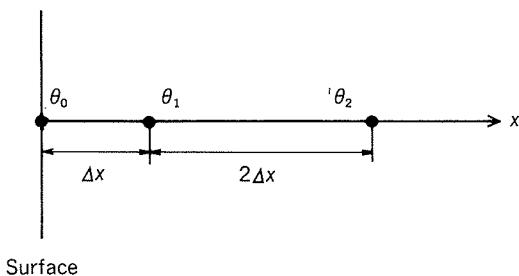


Fig. 5 Calculation model for heat transfer coefficient.

$$\frac{\partial}{\partial t} \theta(x, t) = \frac{\alpha}{6(\Delta x)^2} \{ \theta_2(t) - 3\theta_1(t) + 2\theta_0(t) \} \quad (2)$$

$$\theta_0(t) = \frac{3}{2}\theta_1(t) - \frac{1}{2}\theta_2(t) + \frac{3(\Delta x)^2}{\alpha \Delta t} \{ \theta_1(t) - \theta_2(t - \Delta t) \} \quad (3)$$

ブロック表面近傍における熱流束  $Q_1$  は式(4)で得られ、冷却水による抜熱量  $Q_2$  は熱伝達係数  $h$  を用い式(5)で得られる。

$$Q_1 = \frac{\lambda}{\Delta x} (\theta_1 - \theta_0) \quad (4)$$

$\lambda$  : 热伝導率

$$Q_2 = h (\theta_0 - \theta_w) \quad (5)$$

ブロック表面での熱収支が等しいことから式(4), 式(5)より熱伝達係数  $h$  を式(6)として得る。

$$h = \frac{\lambda (\theta_1 - \theta_0)}{\Delta x (\theta_0 - \theta_w)} \quad (6)$$

$\theta_w$  : 水温

本実験では、式(6)により算出された熱伝達係数により各種冷却方法の冷却性能評価を行う。

## 3. 実験結果

### 3.1 連続鋳造鋳塊の表面温度

熱伝達係数は表面温度依存性があるため、評価の基準表面温度を、実機鋳塊の鋳造時における温度測定を行うことにより決定した。測定は大型スラブ(幅 1570mm, 厚さ 500mm)造塊時に、鋳肌近傍の 30mm 及び 70mm 内部に熱電対を埋込んで実施し、その際の温度変化から式(3)により表面温度を算出した。Fig. 6 に示した測定

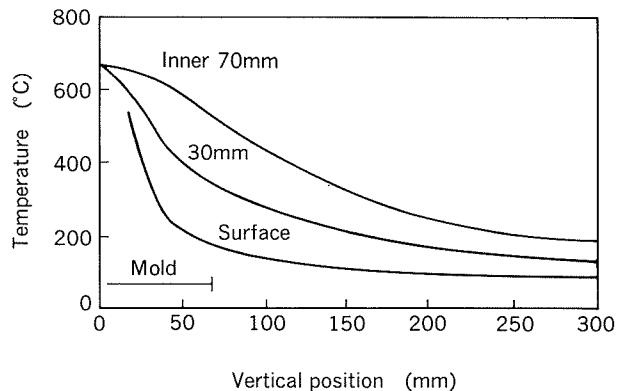


Fig. 6 Cooling curve for the slab casting.

結果から、鋳塊が鋳型を出て冷却水が衝突する位置(湯面から 90mm)では、表面温度は 120°C ~ 150°C 程度であることが判明した。そこで、本研究では、この表面温度範囲における各種冷却法の冷却性能を比較評価した。

### 3.2 ラミナー冷却法

ラミナー冷却法における水量 60 l/min 時の冷却曲線を Fig. 7 に示す。ブロックの表面温度は冷却開始温度 500°C から 150°C あたりまでは急激に低下し、それ以後は緩慢な温度低下を示す。

冷却実験では幅方向 3 カ所で各々温度測定を実施したが、幅方向の水量分布が均一であること、また、3 カ所の冷却曲線が同様な結果であったことから、幅方向では均一な冷却状態が得られたと考え、以下では幅方向中

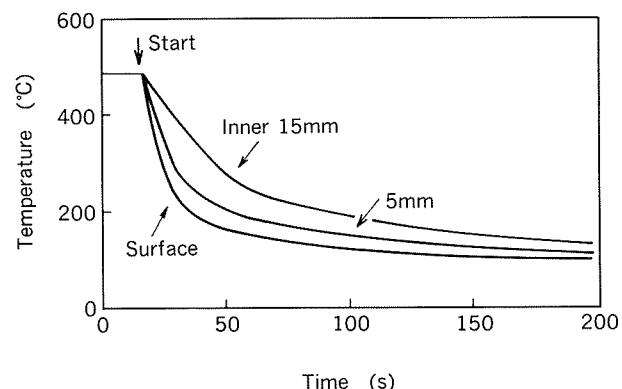


Fig. 7 Cooling curve for laminar cooling test.  
(Water flux : 60 l/min)

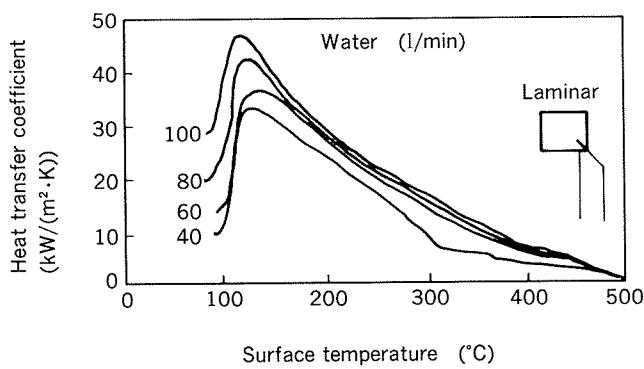


Fig. 8 Heat transfer coefficients for laminar cooling as function of surface temperature.

央部における冷却曲線の結果から得られた熱伝達係数を示す。

Fig. 8 には各水量における表面温度と熱伝達係数の関係を示す。低水量ではラミナー水流は水切れを起こし、健全な水膜が得られないため、水量下限を 40 l/min とした。いずれの水量においても熱伝達係数は顕著な表面温度依存性を示し、500°C から表面温度が低下するにつれて熱伝達係数は高くなった。これは表面温度の低下に伴いブロック表面での膜沸騰状況が徐々に緩和され、核沸騰状態に移行して冷却水による熱伝達が盛んになるためと考えられた。その後、熱伝達係数は表面温度 120~150°C で最大となり、さらに低温側では急激に減少した。この減少領域では熱伝達量が表面温度と冷却水温の差のみに依存する強制対流冷却状態にあると思われた。また、いずれの表面温度においても熱伝達係数は、水量が多いほど高くなる傾向にあった。

### 3.3 スプレー冷却法

Fig. 9 にスプレー冷却法の各水量における表面温度と熱伝達係数の関係を示す。スプレー冷却法でも熱伝達係数に及ぼす表面温度や冷却水量の影響は、ラミナー冷却法の場合と同様な傾向にあった。

Fig. 10 には表面温度 120°C 及び 150°C における水量密

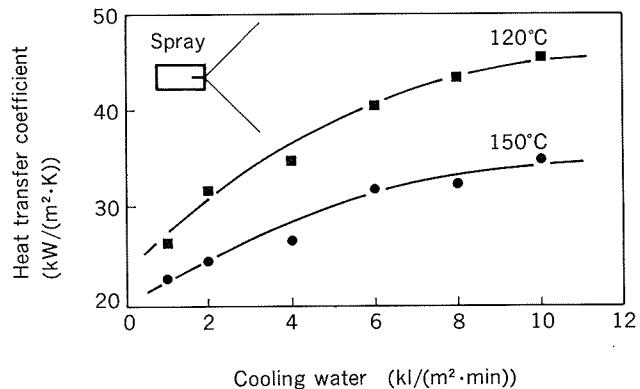


Fig. 10 Heat transfer coefficients for spray cooling as function of water flux.

度と熱伝達係数の関係を示す。鉄鋼において報告<sup>10)</sup>されているように両者の間では顕著な指数相関が見られた。

### 3.4 ミスト冷却法

Fig. 11 に気水比 25 のミスト冷却法の各水量における表面温度と熱伝達係数の関係を示す。熱伝達係数に及ぼす表面温度や冷却水量の影響は、ミスト冷却法においても先述の両冷却法と同様であった。

Fig. 12 には水量を一定 (20 l/min) としてエアー量

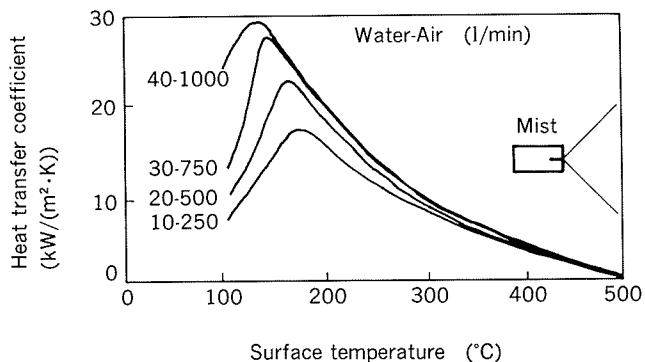


Fig. 11 Effect of water flux on heat transfer coefficients for mist cooling at constant water-air ratio.

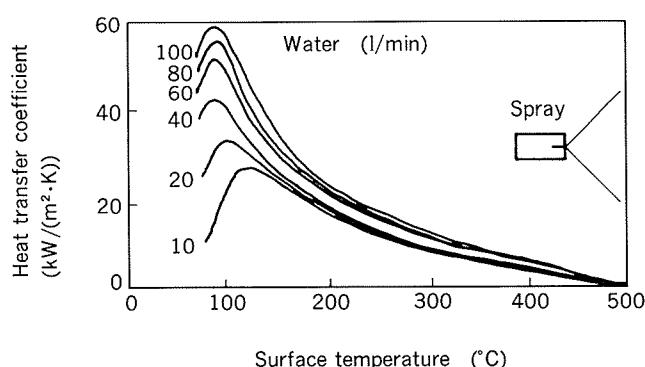


Fig. 9 Heat transfer coefficients for spray cooling as function of surface temperature.

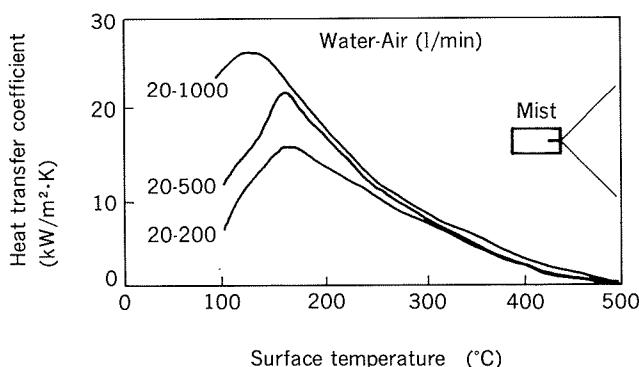


Fig. 12 Effect of water-air ratio on heat transfer coefficients for mist cooling at constant water flux.

を変化させることにより、気水比を10から50まで変化させた場合の表面温度と熱伝達係数の関係を示す。同一水量でも、気水比を高めることにより熱伝達係数が増大することが明らかである。これはエア量の増加と共に、噴出される水滴の速度が速くなり、沸騰膜を通してブロック表面での熱伝達に寄与する水滴数が多くなるためと考えられた。

## 4. 考 察

### 4.1 各種冷却法の比較評価

Fig. 13に各種冷却法での水量と表面温度120°Cにおける熱伝達係数の関係を示す。

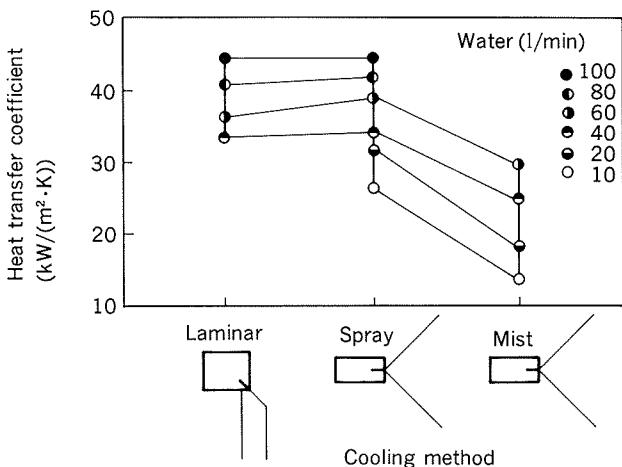


Fig. 13 Comparison with heat transfer coefficients for various cooling methods.  
(Surface temperature : 120°C)

現行の実機に使用されているラミナー冷却法は、高い熱伝達係数を得ることができるものの、冷却条件（熱伝達係数）の制御範囲が非常に狭く、また低い熱伝達係数を得ることは不可能である。したがって、鋳造初期の緩冷却には適さない。本実験で得られた熱伝達係数は、アルミニウム連鉄の2次冷却能に関する報告<sup>11)</sup>された値20~50kW/(m<sup>2</sup>·K)に近く、妥当な結果であると考えられる。

これに対して、スプレー冷却法は冷却条件範囲が広く、ラミナー冷却法の50~70%程度の少ない水量で同程度の熱伝達係数を得ることができる。したがって、鋳塊割れや湯漏れトラブル等の発生しやすい合金の2次冷却に適用し、鋳塊各部位における冷却制御や高速鋳造化への応用が期待される。

ミスト冷却法では、ラミナー及びスプレー冷却法に比べて同一水量における熱伝達係数が低く、現行実機ラミナー水量60l/minの熱伝達係数40kW/(m<sup>2</sup>·K)は得られないものの、現行ラミナー冷却法では困難な緩冷却が容易に実施でき、パルス冷却法<sup>12)</sup>やCO<sub>2</sub>プロセス<sup>13)</sup>の

代用として、鋳造初期の反りやくびれ、割れ防止に適用可能と考えられる。

### 4.2 鉄鋼における評価結果との比較

Fig. 14に表面温度120°Cにおける各冷却法の熱伝達係数を水量に対して示す。また、今回の実験条件に近い冷却条件範囲において評価された鉄鋼の熱伝達係数<sup>10)</sup>も合わせて示す。鉄鋼ではある冷却条件範囲における各冷却法の熱伝達係数 $h$ は、一般に表面温度 $\theta_0$ 、水量密度 $W$ 、流速 $V$ の関数として式(7)~式(9)として表される。

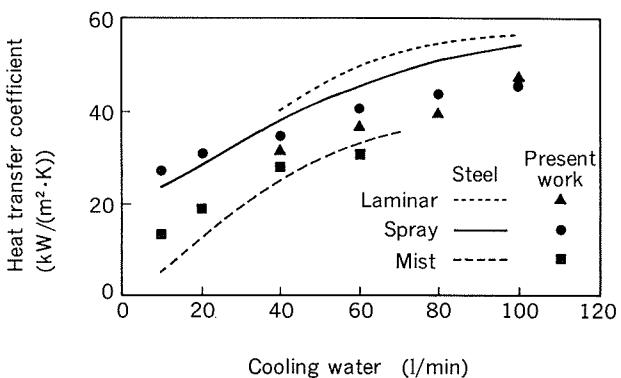


Fig. 14 Comparison with heat transfer coefficients for steel and aluminium casting.  
(Surface temperature : 120°C)

$$h \text{ (laminar)} = 2122 \exp(-0.0052 \theta_0) (\theta_0 - \theta_w)^{0.77} V^{0.46} \quad (7)$$

$$\log h \text{ (spray)} = 2.694 + 0.5946 \log W - 0.00179 \theta_0 \quad (8)$$

$$\log h \text{ (mist)} = 3.33 - 0.857 \log \theta_0 + 0.662 \log W + 0.308 \log V \quad (9)$$

スプレー及びミスト冷却法に関する本実験結果は、鉄鋼の評価結果と比較的よく一致した。

ラミナー法については、本実験の熱伝達係数は鉄鋼よりも若干低い傾向にあった。これは水平冷却面に対して上部より垂直にラミナー水流を放出する鉄鋼の方法に対し、本実験では連鉄2次冷却を想定するため垂直冷却面上部より15°の角度で冷却水を冷却面に放出した結果、実際の衝突圧や流速が異なったためと推測された。

## 5. 結 言

アルミニウムに対する各種冷却法の冷却性能を評価して得られた結果を以下にまとめる。

(1) ラミナー冷却法は、高い熱伝達係数を得ることができるもの、冷却条件（熱伝達係数）の制御範囲が非常に狭く、また低い熱伝達係数を得ることは不可能で緩冷却には適さない。

(2) スプレー冷却法は、冷却条件範囲が広く、ラミナー冷却法の50~70%程度の少ない水量で同程度の熱伝達係数を得ることができる。したがって、鋳塊各部位における冷却制御や高速鋳造化への応用が期待される。

(3) ミスト冷却法は、ラミナー及びスプレー冷却法に比べて同一水量における熱伝達係数は低く、現行鋳造時の熱伝達係数は得られないものの、現行ラミナー冷却法では困難な緩冷却が容易に実施でき、鋳造初期の反りやくびれ、割れの防止に適用可能と考えられる。

(4) 本実験における各種冷却法の冷却性能は、鉄鋼で報告された結果と同様な傾向を示した。

#### 参考文献

- 1) N. Hatta et al., : ISIJ International, 29 (1989), 238.
- 2) 三塚正志 : 鉄と鋼, 69 (1983), 262.
- 3) M. Bamberger and B. Prinz : Materials Science and Technology, (1986), 410.
- 4) R. Mahapatra et al., : Metallurgical Transaction, 22B (1991), 861.
- 5) M. Bamberger and B. Prinz : Materials Science and Technology, (1986), 389.
- 6) 手嶋俊雄ら : 鉄と鋼, 74 (1988), 86.
- 7) 特公 昭54-8611.
- 8) N. Bryson : Light Metal Age, (1972), 11.
- 9) 白岩俊男, 小林純夫 : 鉄と鋼, 57(1971), 485.
- 10) 日本鉄鋼協会 : 日本鉄鋼協会特別報告書No.29『鋼材の強制冷却』.
- 11) J. A. Bakken and T. Bergstrom : *Light Metals 1986*, ed. by R. E. Miller, Metall. Soci. Inc., (1986), 883.
- 12) F. A. Sergerie and N. B. Bryson : *Light Metals 1974*, ed. by H. Forberg, Metall. Soci. of AIME, (1974), 587.
- 13) 特公 昭55-42903.

# アルミニウム連続鋳造用各種冷却法の冷却特性\*

常川 雅功\*\* 武藤伸之\*\*  
林 典史\*\* 宇野照生\*\*\*

## Cooling Properties of Various Cooling Methods for Aluminium Semicontinuous Casting

Masanori Tsunekawa, Nobuyuki Muto,  
Norifumi Hayashi and Teruo Uno

The heat transfer coefficients of an aluminium block using various cooling methods were evaluated. Aluminium blocks with thermocouples were continuously cooled using laminar, spray or mist cooling methods. Temperatures close to the block surface were measured during the cooling process and the heat transfer coefficients were calculated. Experimental results were summarized as follows:

- (1) The laminar cooling method could obtain a high heat transfer coefficient as compared with the other two cooling processes, but the range of cooling condition was very limited.
- (2) The spray cooling method had a wide cooling condition range and a high heat transfer coefficient. Using this method controlled cooling at each ingot position and high speed casting were expected.
- (3) The mist cooling method had a low heat transfer coefficient compared with laminar and spray cooling at the same water flux density. So this method could be easily applicable for initial reduced cooling to restrain butt curl, butt bowing and cracks.
- (4) These cooling properties for aluminium were similar to the results reported for steel.

### 1. 緒 言

アルミニウムの連続鋳造プロセスにおける冷却条件は、良好な品質や高い生産性を得る上で非常に重要である。現在、アルミニウムの連続鋳造（以下連鋳と略す）では、鋳型下端から層状に水を放出して鋳塊を冷却するラミナー法が広く使用されている。鉄鋼においては、冷却に関する数多くの基礎的な評価や実用化研究がなされ<sup>1)~5)</sup>、連鋳の2次冷却でも早くからラミナー法に代わって冷却制御範囲の広いスプレー及びミストノズルによる冷却方式が採用されている。これらノズル冷却法の実用化により、鋳塊割れ不良抑制や高速鋳造実施に効力を発揮してい

る<sup>6)</sup>。

アルミニウム連鋳においても高速鋳造化のため、ラミナー水流にエアーを混入させた噴霧冷却法が特許化されているが<sup>7)8)</sup>、冷却能の制御範囲は明らかではない。また、スプレー及びミストノズルを用いたアルミニウム連鋳時の冷却能に関する報告は殆ど見あたらない。

そこで、本研究ではアルミニウム連鋳プロセスにおける冷却条件を適正化し、広範囲な冷却制御を可能にするために、ラミナー、スプレー及びミスト冷却法について、アルミニウム鋳塊に対する冷却特性を評価した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 実験装置及び冷却方法

冷却性能評価の実験装置をFig.1に示す。冷却面近傍まで熱電対を挿入したアルミニウムブロックをガス炉

\* 軽金属学会第83回秋期大会（1992年11月、於・習志野市）にて発表

\*\* 技術研究所プロセス研究部

\*\*\* 技術研究所プロセス研究部、工学博士

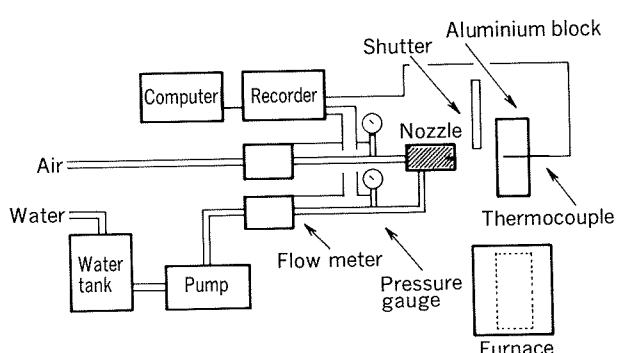


Fig. 1 Experimental apparatus.

にて510°Cまで加熱した後、実験装置にセットし、各種冷却法によりブロックを冷却した。その際のブロックの温度変化を記録計を介してコンピュータに取り込み、冷却面温度や熱伝達係数の算出を行った。なお、ブロック温度計測は3Hzで実施した。

実験に用いたアルミニウムブロックは、Fig. 2に示す

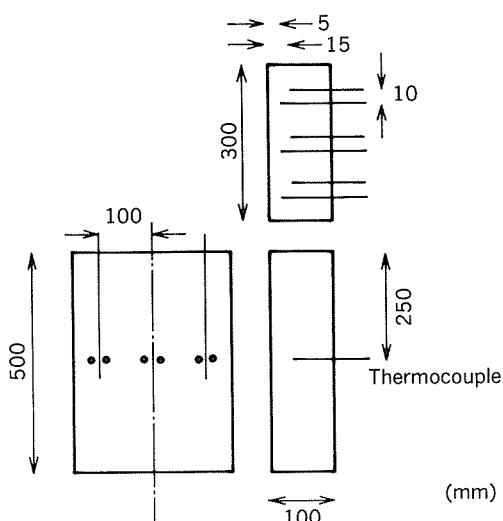


Fig. 2 Aluminium block (500×300×100mm).

ように高さ500mm、幅300mm、厚さ100mmの直方体形状で、材質はJIS 1050合金である。このブロックには高さ方向中央部で幅方向に3カ所、冷却面から5mm及び15mm内部の位置にKタイプの熱電対が設置されている。

各冷却法における冷却実験時の温度測定位置をFig. 3に示す。ラミナー冷却法は鋳型下端から水を層状に放出して鋳塊を冷却する方法で、本実験では一般的な連鉄用鋳型の場合と同様に入射角15°でラミナー水流を放出した。このときの吐出スリットは3mm、吐出幅はブロック幅と同寸法の300mmとした。なお、冷却水のブロック衝突点は熱電対位置より20mm上方とした。

スプレー及びミスト冷却法は、水を粒状水滴にしてノ

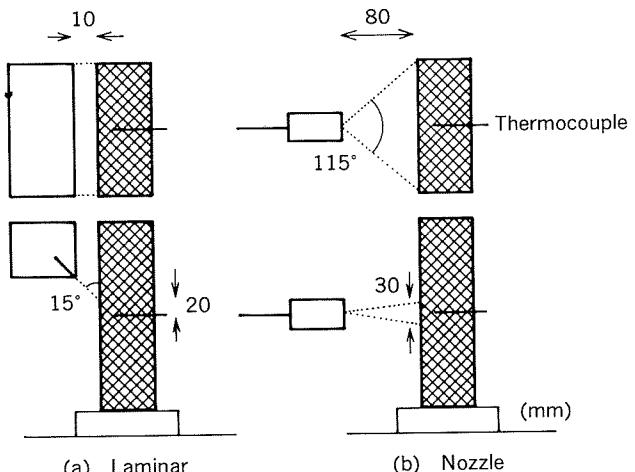


Fig. 3 Thermocouple position at cooling tests.

ズル先端から放出するもので、特にミスト冷却法ではエアによる気体流により水滴を噴出する。これらの冷却には市販のフラットタイプのノズルを使用した。いずれも噴出角115°で、ブロックを全幅にわたって冷却するためにノズル距離を80mmとした。このとき冷却水衝突部はブロック全幅で高さ30mmの矩形形状となる。なお、ノズルはブロック幅方向中央に設置した。参考までに実験に使用したノズルの指向特性をFig. 4に示す。

Table 1に実験条件を示す。ブロック冷却面の測定温度は冷却開始の500°Cから100°Cまでとし、冷却水は水

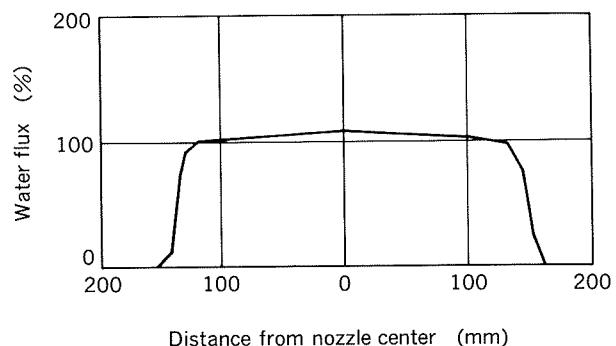


Fig. 4 Water flux distribution at nozzle cooling.

Table 1 Experimental conditions.

Cooling parameters	Cooling methods		
	Laminar	Spray	Mist
Surface temperature (°C)	100~500	100~500	100~500
Water flux (l/min)	40~100	10~100	10~60
Water pressure (kPa)	49~274	29~392	29~372
Air flux (l/min)	—	—	330~2000
Air pressure (kPa)	—	—	49~312

温22~30°Cの工水を使用した。冷却水量は連鋳用鋳型における標準的なラミナー水量60l/min(同幅換算)を基準に変化させた。なお、ミスト冷却時の気水比(気体体積/冷却水体積)は10~100の範囲とした。

## 2.2 冷却性能の評価方法

ブロック内部の温度 $\theta$ は位置 $x$ と時間 $t$ について式(1)のように得られる。

$$\frac{\partial}{\partial t} \theta(x,t) = \alpha \frac{\partial^2}{\partial x^2} \theta(x,t) \quad (1)$$

$\alpha$ : 热拡散率

式(1)右辺をFig.5に示す表面温度 $\theta_0$ 、5mm内部温度 $\theta_1$ 、15mm内部温度 $\theta_2$ に関して差分近似を行い式(2)及び式(3)を得る。表面温度 $\theta_0(t)$ は実測された $\theta_1(t)$ 、 $\theta_1(t-\Delta t)$ 及び $\theta_2(t)$ から式(3)により算出される<sup>9)</sup>。

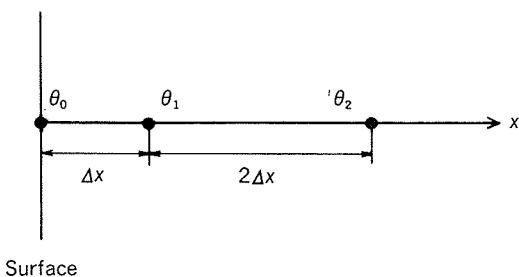


Fig. 5 Calculation model for heat transfer coefficient.

$$\frac{\partial}{\partial t} \theta(x,t) = \frac{\alpha}{6(\Delta x)^2} \{ \theta_2(t) - 3\theta_1(t) + 2\theta_0(t) \} \quad (2)$$

$$\theta_0(t) = \frac{3}{2}\theta_1(t) - \frac{1}{2}\theta_2(t) + \frac{3(\Delta x)^2}{\alpha \Delta t} \{ \theta_1(t) - \theta_2(t - \Delta t) \} \quad (3)$$

ブロック表面近傍における熱流束 $Q_1$ は式(4)で得られ、冷却水による抜熱量 $Q_2$ は熱伝達係数 $h$ を用い式(5)で得られる。

$$Q_1 = \frac{\lambda}{\Delta x} (\theta_1 - \theta_0) \quad (4)$$

$\lambda$ : 热伝導率

$$Q_2 = h (\theta_0 - \theta_w) \quad (5)$$

ブロック表面での熱収支が等しいことから式(4)、式(5)より熱伝達係数 $h$ を式(6)として得る。

$$h = \frac{\lambda (\theta_1 - \theta_0)}{\Delta x (\theta_0 - \theta_w)} \quad (6)$$

$\theta_w$ : 水温

本実験では、式(6)により算出された熱伝達係数により各種冷却方法の冷却性能評価を行う。

## 3. 実験結果

### 3.1 連続鋳造鋳塊の表面温度

熱伝達係数は表面温度依存性があるため、評価の基準表面温度を、実機鋳塊の鋳造時における温度測定を行うことにより決定した。測定は大型スラブ(幅1570mm、厚さ500mm)造塊時に、鋳肌近傍の30mm及び70mm内部に熱電対を埋込んで実施し、その際の温度変化から式(3)により表面温度を算出した。Fig.6に示した測定

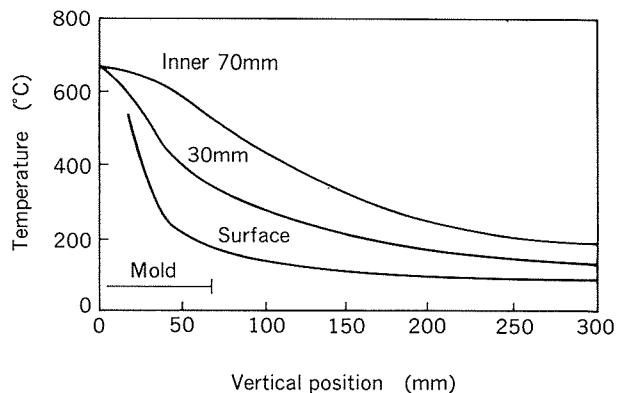


Fig. 6 Cooling curve for the slab casting.

結果から、鋳塊が鋳型を出て冷却水が衝突する位置(湯面から90mm)では、表面温度は120°C~150°C程度であることが判明した。そこで、本研究では、この表面温度範囲における各種冷却法の冷却性能を比較評価した。

### 3.2 ラミナー冷却法

ラミナー冷却法における水量60l/min時の冷却曲線をFig.7に示す。ブロックの表面温度は冷却開始温度500°Cから150°Cあたりまでは急激に低下し、それ以後は緩慢な温度低下を示す。

冷却実験では幅方向3ヶ所で各々温度測定を実施したが、幅方向の水量分布が均一であること、また、3ヶ所の冷却曲線が同様な結果であったことから、幅方向では均一な冷却状態が得られたと考え、以下では幅方向中

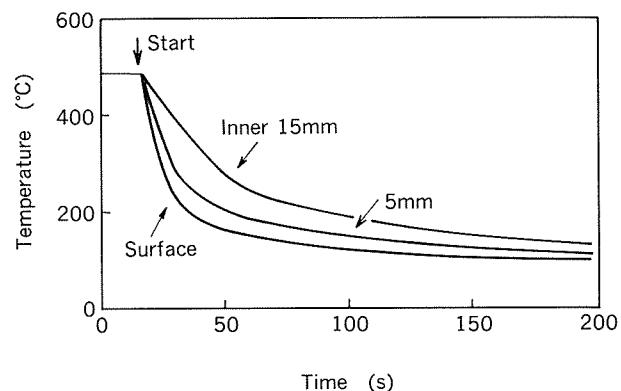


Fig. 7 Cooling curve for laminar cooling test.  
(Water flux : 60 l/min)

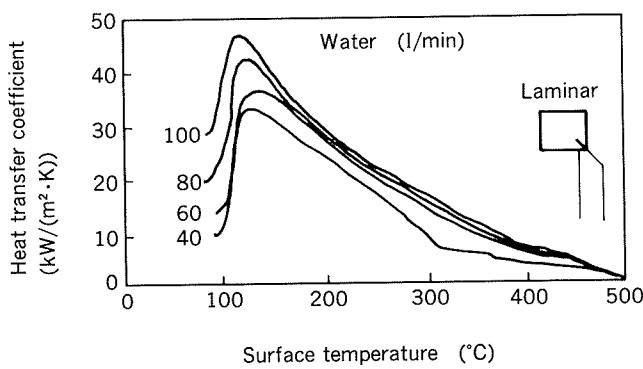


Fig. 8 Heat transfer coefficients for laminar cooling as function of surface temperature.

中央における冷却曲線の結果から得られた熱伝達係数を示す。

Fig. 8 には各水量における表面温度と熱伝達係数の関係を示す。低水量ではラミナー水流は水切れを起こし、健全な水膜が得られないため、水量下限を 40 l/min とした。いずれの水量においても熱伝達係数は顕著な表面温度依存性を示し、500°C から表面温度が低下するにつれて熱伝達係数は高くなかった。これは表面温度の低下に伴いブロック表面での膜沸騰状況が徐々に緩和され、核沸騰状態に移行して冷却水による熱伝達が盛んになるためと考えられた。その後、熱伝達係数は表面温度 120 ～ 150°C で最大となり、さらに低温側では急激に減少した。この減少領域では熱伝達量が表面温度と冷却水温の差のみに依存する強制対流冷却状態にあると思われた。また、いずれの表面温度においても熱伝達係数は、水量が多いほど高くなる傾向にあった。

### 3.3 スプレー冷却法

Fig. 9 にスプレー冷却法の各水量における表面温度と熱伝達係数の関係を示す。スプレー冷却法でも熱伝達係数に及ぼす表面温度や冷却水量の影響は、ラミナー冷却法の場合と同様な傾向にあった。

Fig. 10 には表面温度 120°C 及び 150°C における水量密

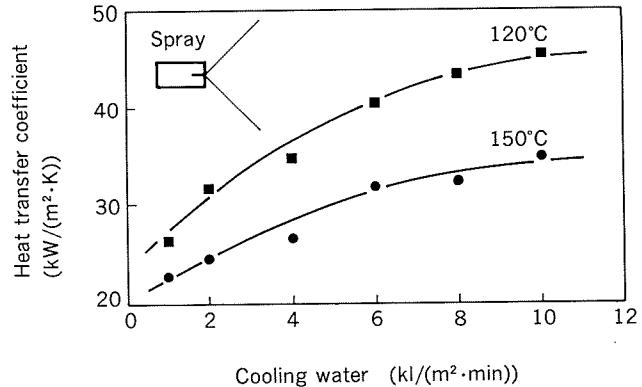


Fig. 10 Heat transfer coefficients for spray cooling as function of water flux.

度と熱伝達係数の関係を示す。鉄鋼において報告<sup>10)</sup>されているように両者の間では顕著な指数相関が見られた。

### 3.4 ミスト冷却法

Fig. 11 に気水比 25 のミスト冷却法の各水量における表面温度と熱伝達係数の関係を示す。熱伝達係数に及ぼす表面温度や冷却水量の影響は、ミスト冷却法においても先述の両冷却法と同様であった。

Fig. 12 には水量を一定 (20 l/min) としてエアーリー

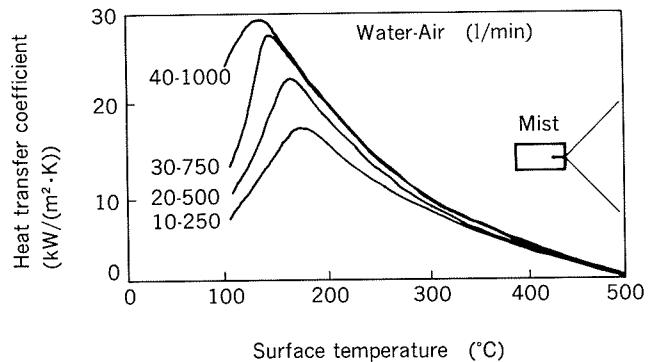


Fig. 11 Effect of water flux on heat transfer coefficients for mist cooling at constant water-air ratio.

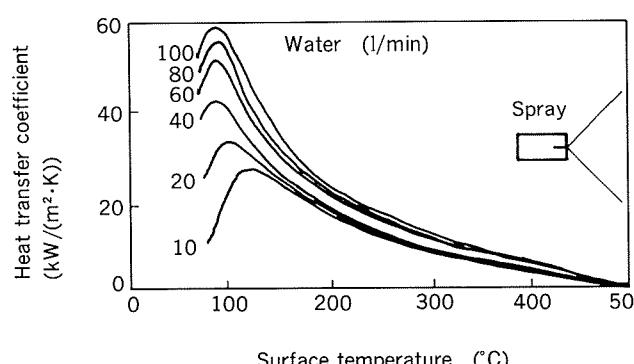


Fig. 9 Heat transfer coefficients for spray cooling as function of surface temperature.

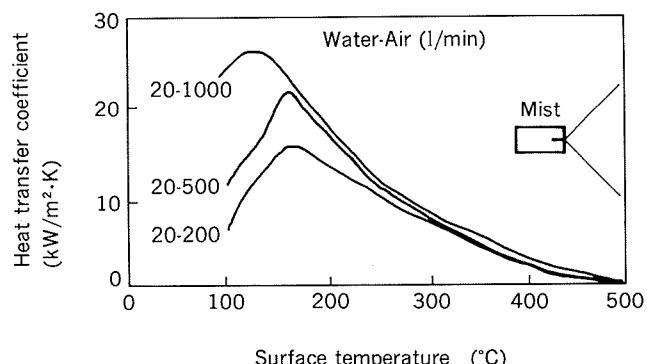


Fig. 12 Effect of water-air ratio on heat transfer coefficients for mist cooling at constant water flux.

を変化させることにより、気水比を10から50まで変化させた場合の表面温度と熱伝達係数の関係を示す。同一水量でも、気水比を高めることにより熱伝達係数が増大することが明らかである。これはエアーラー量の増加と共に、噴出される水滴の速度が速くなり、沸騰膜を通してブロック表面での熱伝達に寄与する水滴数が多くなるためと考えられた。

#### 4. 考察

##### 4.1 各種冷却法の比較評価

Fig. 13に各種冷却法での水量と表面温度120°Cにおける熱伝達係数の関係を示す。

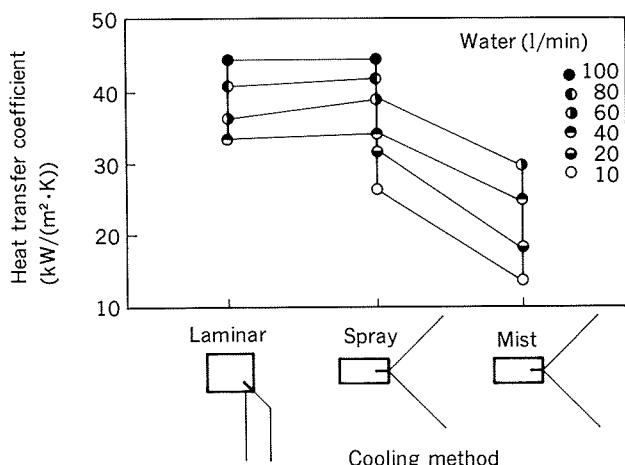


Fig. 13 Comparison with heat transfer coefficients for various cooling methods.  
(Surface temperature : 120°C)

現行の実機に使用されているラミナー冷却法は、高い熱伝達係数を得ることができるものの、冷却条件（熱伝達係数）の制御範囲が非常に狭く、また低い熱伝達係数を得ることは不可能である。したがって、鋳造初期の緩冷却には適さない。本実験で得られた熱伝達係数は、アルミニウム連鉄の2次冷却能に関して報告<sup>11)</sup>された値20~50kW/(m<sup>2</sup>·K)に近く、妥当な結果であると考えられる。

これに対して、スプレー冷却法は冷却条件範囲が広く、ラミナー冷却法の50~70%程度の少ない水量で同程度の熱伝達係数を得ることができる。したがって、鋳塊割れや湯漏れトラブル等の発生しやすい合金の2次冷却に適用し、鋳塊各部位における冷却制御や高速鋳造化への応用が期待される。

ミスト冷却法では、ラミナー及びスプレー冷却法に比べて同一水量における熱伝達係数が低く、現行実機ラミナー水量60l/minの熱伝達係数40kW/(m<sup>2</sup>·K)は得られないものの、現行ラミナー冷却法では困難な緩冷却が容易に実施でき、パルス冷却法<sup>12)</sup>やCO<sub>2</sub>プロセス<sup>13)</sup>の

代用として、鋳造初期の反りやくびれ、割れ防止に適用可能と考えられる。

##### 4.2 鉄鋼における評価結果との比較

Fig. 14に表面温度120°Cにおける各冷却法の熱伝達係数を水量に対して示す。また、今回の実験条件に近い冷却条件範囲において評価された鉄鋼の熱伝達係数<sup>10)</sup>も合わせて示す。鉄鋼ではある冷却条件範囲における各冷却法の熱伝達係数 $h$ は、一般に表面温度 $\theta_0$ 、水量密度 $W$ 、流速 $V$ の関数として式(7)~式(9)として表される。

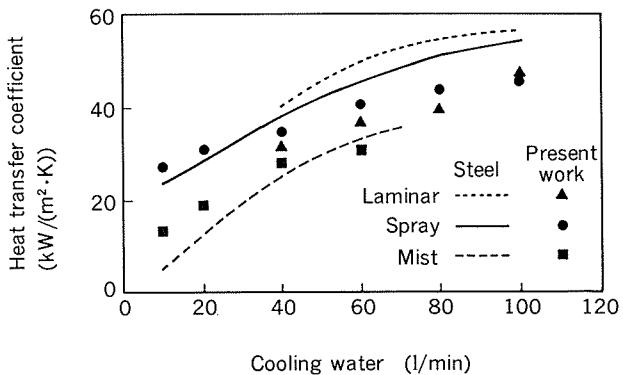


Fig. 14 Comparison with heat transfer coefficients for steel and aluminium casting.  
(Surface temperature : 120°C)

$$h(\text{laminar}) =$$

$$2122 \exp(-0.0052 \theta_0) (\theta_0 - \theta_w)^{0.77} V^{0.46} \quad (7)$$

$$\log h(\text{spray}) =$$

$$2.694 + 0.5946 \log W - 0.00179 \theta_0 \quad (8)$$

$$\log h(\text{mist}) =$$

$$3.33 - 0.857 \log \theta_0 + 0.662 \log W + 0.308 \log V \quad (9)$$

スプレー及びミスト冷却法に関する本実験結果は、鉄鋼の評価結果と比較的よく一致した。

ラミナー法については、本実験の熱伝達係数は鉄鋼よりも若干低い傾向にあった。これは水平冷却面に対して上部より垂直にラミナー水流を放出する鉄鋼の方法に対し、本実験では連鉄2次冷却を想定するため垂直冷却面に上部より15°の角度で冷却水を冷却面に放出した結果、実際の衝突圧や流速が異なったためと推測された。

#### 5. 結言

アルミニウムに対する各種冷却法の冷却性能を評価して得られた結果を以下にまとめる。

(1) ラミナー冷却法は、高い熱伝達係数を得ることができるもの、冷却条件（熱伝達係数）の制御範囲が非常に狭く、また低い熱伝達係数を得ることは不可能で緩冷却には適さない。

(2) スプレー冷却法は、冷却条件範囲が広く、ラミナー冷却法の50~70%程度の少ない水量で同程度の熱伝達係数を得ることができる。したがって、鋳塊各部位における冷却制御や高速鋳造化への応用が期待される。

(3) ミスト冷却法は、ラミナー及びスプレー冷却法に比べて同一水量における熱伝達係数は低く、現行鋳造時の熱伝達係数は得られないものの、現行ラミナー冷却法では困難な緩冷却が容易に実施でき、鋳造初期の反りやくびれ、割れの防止に適用可能と考えられる。

(4) 本実験における各種冷却法の冷却性能は、鉄鋼で報告された結果と同様な傾向を示した。

#### 参考文献

- 1) N. Hatta et al., : ISIJ International, 29 (1989), 238.
- 2) 三塚正志 : 鉄と鋼, 69 (1983), 262.
- 3) M. Bamberger and B. Prinz : Materials Science and Technology, (1986), 410.
- 4) R. Mahapatra et al., : Metallurgical Transaction, 22B (1991), 861.
- 5) M. Bamberger and B. Prinz : Materials Science and Technology, (1986), 389.
- 6) 手嶋俊雄ら : 鉄と鋼, 74 (1988), 86.
- 7) 特公 昭 54-8611.
- 8) N. Bryson : Light Metal Age, (1972), 11.
- 9) 白岩俊男, 小林純夫 : 鉄と鋼, 57(1971), 485.
- 10) 日本鉄鋼協会 : 日本鉄鋼協会特別報告書No.29『鋼材の強制冷却』.
- 11) J. A. Bakken and T. Bergstrom : *Light Metals 1986*, ed. by R. E. Miller, Metall. Soci. Inc., (1986), 883.
- 12) F. A. Sergerie and N. B. Bryson : *Light Metals 1974*, ed. by H. Forberg, Metall. Soci. of AIME, (1974), 587.
- 13) 特公 昭 55-42903.

技術資料

家庭用及び業務用空調機の熱交換器に用いられる  
アルミニウムフィン材の開発状況

清 谷 明 弘 春 日 司  
佐 藤 好 生 玉 置 充 宏

住友軽金属工業株式会社技術研究所

## 家庭用及び業務用空調機の熱交換器に用いられる アルミニウムフィン材の開発状況

清 谷 明 弘\* 春 日 司\*  
佐 藤 好 生\* 玉 置 充 宏\*

### Recent Development of Aluminium Fin Stocks for Room and Packaged Air Conditioners

Akihiro Kiyotani, Tsukasa Kasuga, Yoshio Sato, Mitsuhiro Tamaki

Recently, in order to save energy and materials, considerable thoughts in designing air conditioners have been directed towards heat transfer efficiency enhancement and volume reduction of the heat exchangers using aluminium plate fins and copper tubes.

The thinner gauge aluminium fin stocks with highly anti-corrosive and hydrophilic coatings are required to develop miniaturized highly efficient heat exchangers. The minimum thickness of fin stocks on the market is 0.100mm. Sumitomo Light Metal Ind. (SLM) has developed three types of precoated fin stocks, namely Silica, Silicate, and Non-silica types that are in practical use. They show high corrosion resistance, strong wettability, and significant press formability when used with volatile lubricant.

In future SLM will continue its efforts towards the gauge reduction of fin stocks and develop highly hydrophobic coatings and precoated fin stocks having good press formability without any lubricant.

#### 1. はじめに

最近の空調機の普及は目覚ましいものがあり、不況と2年つづきの冷夏の影響により需要が停滞したものの、家庭用ルームエアコンの販売台数は10年前の2倍強の水準にある。この普及の拡大は、省資源、省エネルギー、省スペース及び快適居住空間の実現という多様な市場ニーズに対応して、圧縮機・熱交換器・ファン等の空調機構成機器の基本性能が向上されたことだけでなく、更に、インバータ制御の採用等、システム制御技術が革新されたことによる。

空調用熱交換器の大多数を占めるプレートフィンチューブ熱交換器についてみると、この間に、高性能化・小型化・軽量化を目的として、構造改善、フィン形状の最適化、フィン間隔の狭小化、フィンの薄肉化、フィン表面に対する親水性・耐食性等の機能性付与及び銅管の高伝熱性能化・細径化・薄肉化等の技術革新が行われてきた。

この熱交換器の技術革新に関連して、アルミニウムフィ

ン材については、材料の薄肉・高強度化が進められた。また、フィン材表面には表面処理による機能性付与が検討され、親水性・耐食性に加えて、熱交換器製造上具備すべき諸特性を有したプレコートフィン材が開発されてきた。

一方、成層圏オゾン層破壊防止等の環境保全を目的として、有機溶剤洗浄省略が検討され、洗浄不要な揮発性プレス油に対応したプレコートフィン材が実用化されている。また、国内でも一部で問題視されている酸性雨は、室外熱交換器用フィン材の耐食性向上を必要とする段階にきていて、耐酸性雨用プレコートフィン材の開発を促した。

本報では、空調用熱交換器の技術革新に対応して、開発が進められてきたプレートフィンチューブ熱交換器用アルミニウムフィン材について、フィン成形方式と材料特性の関係、フィン材表面に要求される機能・特性とそれらを付与する表面処理方法、及び当社が開発したプレコートフィン材の種類・特徴・性能を報告する。

\* 技術研究所 応用研究部 空調機材開発室

## 2. 空調用熱交換器

### 2.1 热交換器の種類と構造

最近の家庭用ルームエアコンや業務用パッケージエアコン等の空調機の大半は冷暖房兼用機であり、その多くは、蒸気圧縮式冷凍機の一種である空気熱源ヒートポンプ式冷凍機が搭載されている。蒸気圧縮式冷凍機は、圧縮機・蒸発器・凝縮器・膨張弁等の主要機器で構成される。熱の吸収・放出は、これらの機器を循環する冷媒の圧縮・凝縮・膨脹・蒸発の繰り返し（冷凍サイクル）により行われる。

空調用熱交換器は蒸発器及び凝縮器として使用される。その種類を表1<sup>1)</sup>に示す。熱交換器は、一つの壁面を介して、冷媒と空気又は水との間で、互いの温度差を利用して熱交換する機器である。空気と熱交換する方式は空冷式と呼ばれ、水と熱交換する方式は水冷式と呼ばれる。家庭用ルームエアコンや業務用パッケージエアコンに最も一般的に用いられている熱交換器は、空冷式のプレートフィンチューブ熱交換器である。以下、本報では、このプレートフィンチューブ熱交換器について述べる。

プレートフィンチューブ熱交換器は、図1<sup>2)</sup>にその例を示すように、空気側のアルミニウム製プレートフィンと冷媒側の伝熱管（銅管）で構成されている。冷媒側は冷媒の相変化（蒸発及び凝縮）を伴う伝熱であり、熱伝達率が大きいのに対し、空気側は、流体が熱伝導率の小さい空気であるために、熱伝達率が低い。このため、冷媒側の10～30倍の伝熱面積を有するフィンを空気側に設け、冷媒側と空気側の間の熱抵抗の均衡をはかっている<sup>3)4)</sup>。フィンの肉厚は薄肉化が進み、最近では0.100～0.120mmが主流である。また、フィンの間隔は、多くは1.0～2.2mmであり、狭小化の傾向にある。

冷媒としては、フロン系冷媒（クロロフルオロカーボン(CFC)系、ハイドロフルオロカーボン(HCFC)系）が利用され、空調機には、中でもHCFC-22が最も多く使用されている。しかし、これらのフロン系冷媒はいずれも成層圏オゾン層破壊防止規制対象物質に指定されている。1987年にモントリオール議定書が国際的合意のもとに採択され、1992年11月のモントリオール議定書締約国

会議で、CFC系については1996年1月1日までに、HCFC-22については2030年1月1日までにそれぞれ全廃が決定された。現在、代替冷媒の開発が進められている。それに並行して冷凍機油や圧縮機等の開発が検討され、併せて、熱交換器についても代替冷媒への対応が求められている。

### 2.2 热交換器の性能改善

空調用熱交換器は、1979年10月「エネルギーの使用に関する法律」（以下、「省エネルギー法」という。）の施行を契機に、高性能化・小型化・軽量化が加速された。プレートフィンチューブ熱交換器の交換熱量Qは式(1)で表される。

$$Q = K \cdot A_a \cdot \Delta T \quad (1)$$

$$1/K = 1/\alpha_a + 1/\alpha_R \cdot (A_a/A_R) + 1/R \cdot (A_a/A_P) \quad (2)$$

ここで、K：熱通過率、A<sub>a</sub>：空気側伝熱面積、A<sub>R</sub>：冷媒側伝熱面積、A<sub>P</sub>：管表面伝熱面積、α<sub>a</sub>：空気側熱伝達率、α<sub>R</sub>：冷媒側熱伝達率、R：フィンカラーと銅管外面との接触抵抗、ΔT：空気と冷媒の温度差

熱交換器の性能向上を図るには式(1)の交換熱量Qを増大させればよく、そのためには、空気側伝熱面積A<sub>a</sub>、空気と冷媒の温度差ΔT、熱通過率Kを大きくすればよいことになる。空気と冷媒の温度差ΔTは、使用条件によって決定される定数とみてよい。空気側伝熱面積A<sub>a</sub>の増大にはフィン表面積を大きくすればよいが、小型化とは逆行することになり限界がある。熱通過率Kを大きくするには、式(2)から空気側熱伝達率α<sub>a</sub>及び／又は冷媒側熱伝達率α<sub>R</sub>を大きくすればよい。この熱通過率Kの増加は最も実現の可能性が高く数多く検討されてきた。

空気側の対流熱伝達率は、空気側と冷媒側の伝熱面積比を考慮しても、冷媒側の凝縮・沸騰熱伝達率より相当

表1 空調用熱交換器<sup>1)</sup>

方式	種類
空冷式	(1) プレートフィン付チューブ熱交換器 ① フラットフィン付チューブ熱交換器 ② コルゲートフィン付チューブ熱交換器 ③ スリットフィン付チューブ熱交換器
	(2) スパインフィン付チューブ熱交換器
	(1) 二重管式熱交換器
	(2) シェルアンドコイル熱交換器 (3) シェルアンドチューブ熱交換器

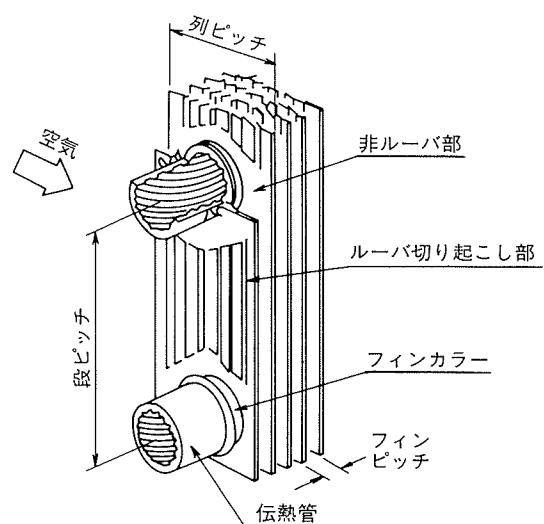


図1 プレートフィンチューブ熱交換器の例<sup>2)</sup>

小さい。このため、熱交換器の高性能化には空気側の熱伝達率増加が冷媒側のそれより重要であり、フィンの伝熱促進に開発の重点が置かれた。

フィンの高性能化に関する技術開発の結果を図2<sup>5)</sup>に例示する。1970年代前半には、渦効果（乱流化促進）を利用して波形フィンが初期の平板フィン（フラットフィン）に代わった。1970年代後半には、フィン表面に切起しがもうけられた切起しフィン（オフセットフィン、スリットフィン、中断フィン、ルーバーフィン等とも呼ばれる）が開発された。この切起しフィンは、フィン表面にもうけられた多数の切起し部分から新たな温度境界層を形成させることによって、フィン表面の温度境界層の発達を阻止する効果（前縁効果）を利用したものである<sup>6)</sup>。このような切起しフィンは、切起し幅・切起し位置・境界層の干渉を考慮することにより、更に伝熱促進された。この切起しフィンの前縁効果は、フィン表面に親水性（水濡れ性）を付与し、切起し部での凝縮水の架橋を防ぐことにより、改善された。こうして、フィン形状改善による熱伝達率は、図2に示したように、初期の主流であった平板フィンの熱伝達率に比べて2倍程度に向上した<sup>7)</sup>。その後もフィン及びスリット形状の最適化が検討され、上流側ルーバの温度境界層が下流側ルーバに影響することを避けたフィン形状<sup>8)</sup>や、伝熱管背後の死水域を減少させ、有効伝熱面積の増加を図ったフィン形状<sup>9)</sup>等が実用化されている。

フィンの高性能化によって空気側の熱抵抗が低下するに伴い、冷媒側の熱抵抗も改めて見直された。冷媒側の熱伝達率の増大は、銅管の管内に微細な溝を加工することにより得られている。溝の毛管作用と気液界面に働くせん断力によって、管底部の液体が管頂部にまで補給され、管全周にわたって良好な熱伝達が得られる<sup>10)</sup>。内面の溝は三角形から出発したが、ヒートポンプの台頭と共に

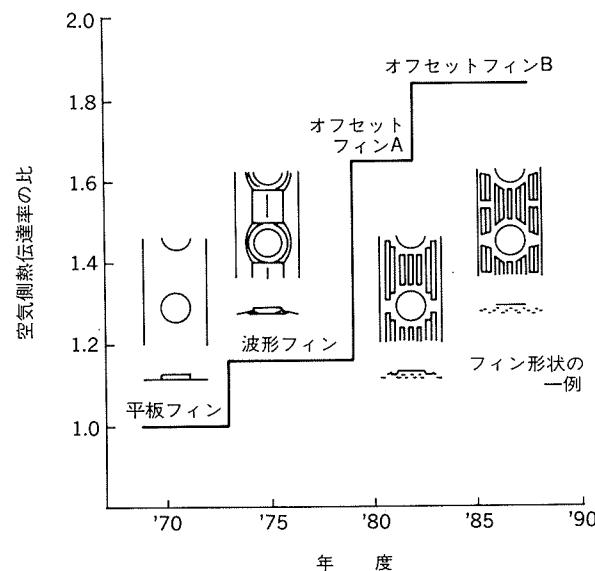


図2 フィンの高性能化における技術開発<sup>5)</sup>

に、従来の蒸発性能を損なうことなく凝縮性能に優れた管が求められ、台形溝の管が開発された<sup>11)</sup>。溝の台形化によって溝断面積が増大し、凝縮液による内面フィンの液没が軽減されたことにより、凝縮性能が向上した。台形溝付き管の蒸発及び凝縮熱伝達率は共に、平滑管の2.5倍に向上した<sup>7)</sup>。

フィンとしてプレコート親水性アルミニウムフィン材から製作した切起し高性能フィンと、伝熱管として内面溝付き銅管とを装着したプレートフィンチューブ熱交換器が、1980年代前半に出現した<sup>6)</sup>。以後、一部の主要な空調機から始まったこの組合せは、徐々に拡大し、現在では家庭用ルームエアコンの室内・室外熱交換器のほとんどに使用されている。空気側と冷媒側の伝熱促進の組合せによる熱交換器の熱通過率の向上、及び、同一能力を発揮するのに必要な熱交換器の容積の変遷を図3<sup>12)</sup>に示す。最近の、親水性が付与された切起し高性能フィンと台形溝付き管を装着した熱交換器については、初期の平板フィンと平滑管からなる熱交換器に比して、その熱

熱交換器	①	②	③	④	⑤
フィン	フラット	コルゲート	ルーバー	スリットA	スリットB
伝熱管	φ9.52 平滑	φ9.52 山形構	φ9.52 山形構	φ9.52 台形構	φ7 台形構

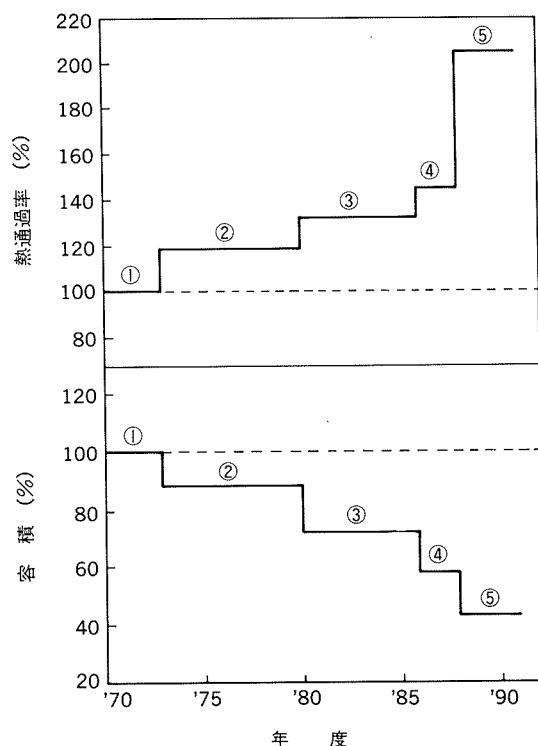


図3 熱交換器の熱通過率の向上と容積の変遷<sup>12)</sup>  
(平板フィンと平滑伝熱管の場合を100%とする)

通過率が約2倍に向上しており、また、その容積が約40%に減少している。このことから、熱交換器の高性能化技術は、主に熱交換器の小型化に反映されているといえる。

また、フィン間隔の狭小化<sup>13)</sup>、フィン材の薄肉化<sup>14)</sup>に加えて、銅管の細径化や薄肉化、銅管間隔の縮小化等<sup>15) 16)</sup>の技術的改良による熱交換器の高性能化・小型化・軽量化も平行して進められてきた。

最近では、高性能化に加えて、快適居住環境の追及から、低騒音化、及び暖房時における室外熱交換器の着霜特性改善が熱交換器には求められ<sup>17)</sup>、熱交換器の構造やフィン形状の改良、表面処理によるフィン表面性状の改良等が検討されている。

また、フロン(CFC, HCFC)規制に基づいて検討されている代替候補冷媒は、従来のHCFC-22に比して能力が低い、或いは吐出圧力が高い等の問題があり、まだ一つに絞られていない。しかしながら、いずれの代替冷媒も、粘性や熱伝導率等の物性がHCFC-22とは異なることから、熱交換器の設計変更の必要性が指摘されていて<sup>18)</sup>、現在熱交換器設計の基礎データとなる伝熱性能、流動物性、熱物性値に関する研究が進められている。

### 3. フィン成形方式とフィン用素材

#### 3.1 フィン成形方式

プレートフィンの成形方式は図4に示すように、フィンカラー部の成形方法によって分けられる。現在ではドロー方式としごき方式が主流である。また、最近ではドロー・しごき併用方式が提案されている。これらのプレス加工速度は毎分200から350ストロークであり、高速化の方向にある。

ドロー方式は当初より採用してきた方式であり、フィ

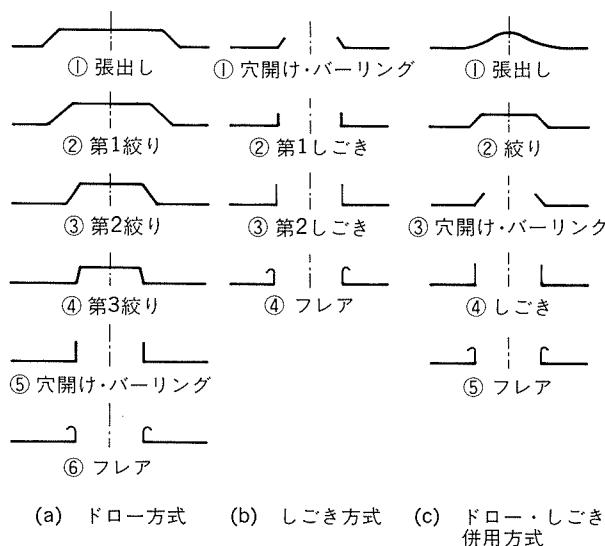


図4 プレートフィンの成形方式

ンカラーは、カラー用円錐台の張出し・絞り加工→頂部の穴開け・バーリング加工→フレア加工の順に成形される。ドロー方式では、フィンカラー高さ(=フィン間隔)は1.6~2.2mmが一般的である。これまでには、肉厚減少に伴う張出し性低下が著しいことから、フィン用素材(以下、フィン材)の薄肉化は0.115mm程度までとされていた。ところが最近、米国で薄肉用ドロー成形金型が開発され、その金型によって0.100mm厚さのフィン材から、フィンカラー高さ1.3~1.9mmのフィンをドロー成形することが可能になってきた。

しごき方式は1980年頃に開発された方式であり、ドローレス方式とも呼ばれている。このしごき方式では、フィンカラーは、穴開け・バーリング加工→第1しごき加工→第2しごき加工→フレア加工の順で成形される。しごき率は、第1しごき加工と第2しごき加工を合わせて45~60%である。しごき方式に使用されるフィン材の肉厚は0.115mm以下であり、フィンカラー高さは1.0~1.8mmの範囲にある。この方式によれば、比較的フィン材の薄肉化が容易であることから、現在ではドロー方式よりも多く使用され、0.100mm以下の薄肉化も検討されている。

ドロー・しごき併用方式は、洗浄不要な揮発性プレス油に対応する方式として最近提案された。フィン成形後のプレス油洗浄工程では、トリクロロエタン、CFC-113及びトリクロロエチレン等の有機溶剤が洗浄剤として使われてきた。しかし、CFC-113及びトリクロロエタンは大気圈オゾン層の破壊原因物質であるとして1996年1月1日の生産全廃が決定され、また、指定化学物質のトリクロロエチレンは地下浸水に対する規制が強化され、これら有機溶剤の使用が困難になってきている。この対策として、洗浄工程の省略が可能な揮発性プレス油が開発され、実用化されている。ところが、この揮発性プレス油は、従来の不揮発性プレス油に比して低粘度であり、潤滑性が低いことから、しごき加工におけるフィンカラー欠損等の成形加工上の問題が発生しやすい。ドロー・しごき併用方式は、しごき率低減によってこのしごき加工不良を防止する方式であり、しごき加工前に張出し・絞り加工を組合せることによって、低しごき率(30~45%)でも必要なフィンカラー高さが得られる。この成形方式では、フィンカラーは、張出し・絞り加工→穴開け・バーリング加工→しごき加工→フレア加工の順で成形される。この絞り・しごき併用方式は、絞り工程数は少ないものの、従来からある、フィンカラー高さが3~4mmのハイフィン用成形方式と基本的には同じである。

#### 3.2 フィン用素材

フィン用素材(以下、フィン材)には、①熱伝導性が高いこと、②成形性が高いこと、③耐食性が高いこと、④軽量であること等から、純アルミニウム系の合金が使用されている。表2に当社で開発されたアルミニウムフィン材の当社呼称、JIS呼称、化学成分及び機械的性質を

表2 空調用熱交換器用アルミニウムフィン材

フィン成形方式	フィン材			化学成分 (wt %)					機械的性質 (代表例)			
	当社呼称	JIS呼称	質別	Si	Fe	Cu	Mn	Zr	Al	耐力 (N/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)
ドロー方式	A30	1100	O	0.16	0.61	0.08	0.01	—	bal.	40	95	35
	A100	1200	H22	0.10	0.71	0.01	0.01	—	bal.	90	110	28
	A50	1050	H22	0.11	0.30	0.01	0.01	—	bal.	90	110	25
しごき方式	MF03	—	H26	0.08	0.17	0.02	0.23	<0.01	bal.	140	145	15
	FM02	—	H26	0.06	0.14	0.02	0.10	<0.01	bal.	145	155	10
	FK03	—	H26	0.09	0.29	0.07	0.01	0.11	bal.	168	181	5
ドロー・しごき併用方式	MF03	—	H26	0.08	0.17	0.02	0.23	<0.01	bal.	135	140	18

表3 ドロー成形方式の限界フィンカラー高さ<sup>19)</sup>

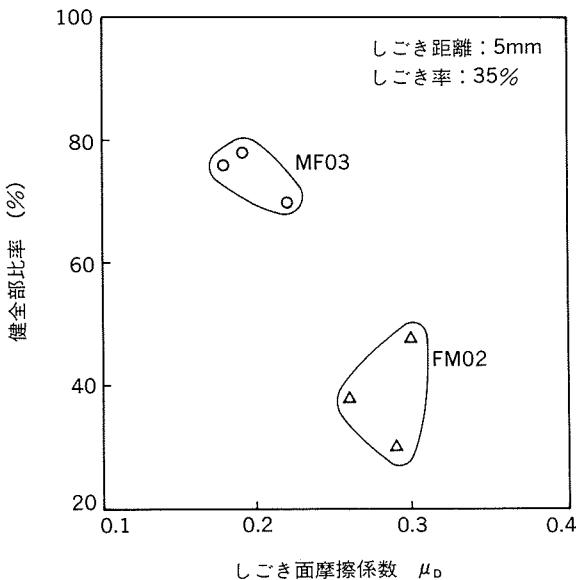
材料	機械的性質			エリクセン値 (mm)	限界フィンカラー高さ (mm)
	耐力 (N/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)		
A30-O	31	88	40	9.5	>3.0
A100-H111	39	99	37	9.0	2.8
A50-H22	123	129	20	7.0	2.4

成形条件 ① 金型種類：ドロー方式金型  
 ② フィン材肉厚：0.12mm  
 ③ カラー内径：8.3mm

示す。

ドロー方式用のフィン材には、軟質で、伸びがあり、エリクセン値の高い、1000系合金のO, H22という材料から、所要フィンカラー高さを得るに必要な成形性と、成形されたフィンの強度とが勘案されて選ばれる。表3に示すように、伸び及びエリクセン値の大きい材料ほど限界フィンカラー高さが高く<sup>19)</sup>、成形性はよいが、そのような材料は強度が低いことからフィンの腰が弱くなり、製造工程においてフィンが変形しやすい欠点を有する。近年は、フィン間隔が狭小化傾向にあり、フィンカラー高さが低くなっていることから、伸び及び強度が共に比較的大きいA100-H22及びA50-H22が多く使用されている。最近米国で開発された薄肉用ドロー成形金型で使用されるフィン材については、その肉厚が0.100mmと薄く、成形されたフィンの剛性が低いことから、高強度化が必要とされている。

しごき方式に使用されるフィン材に求められる諸性質は、①高限界しごき率、②優れたフレア性、③高強度(薄肉化に伴う腰の弱さを補うため)等であり、波形フィンの場合更に伸びも重要である。しごき方式用のフィン材は、当社ではFK03→FM02→MF03と改良されてきた。FK03は穴開け・バーリング加工に優れた材料として評価されてきた。その後、薄肉フィン材の採用が進むにつ

図5 健全部比率\*としごき面摩擦係数の関係<sup>14)</sup>

(\* : 健全部と焼付部が混在する、しごき距離5mmのしごき面円周上における、健全部長さの全周に対する比率)

れて、限界しごき率及びフレア性に優れたフィン材としてFM02が開発された。FM02は、FK03の成分中のZrをMnに置換することにより、Al<sub>6</sub>Mnの微細析出物を均一に分散させ、限界しごき率の向上とフィンカラー先端の微小割れ防止によるフレア性の改善をねらったものである。更に、しごき加工性に及ぼすMn量の影響について検討した結果、MF03が誕生し、1986年から徐々に代替するようになった。MF03のしごき加工性を通称カップしごき試験<sup>20)</sup>といわれる方法によって評価した結果を図5<sup>14)</sup>に示す。カップしごき表面には健全部と焼付部が混在していた。MF03はFM02に比して、しごき面摩擦係数が低く、かつしごき面における健全部比率が高いことから、MF03のしごき加工性はFM02より優れていることが分かる。

ドロー・しごき併用方式に使用されるフィン材には、しごき方式フィン材が応用される。このフィン材は張出し・絞り加工されることから、しごき方式より高い伸びが必要とされる。

#### 4. アルミニウムフィン材の表面処理

##### 4.1 表面処理の必要性

アルミニウムフィン材に要求される機能と特性を図6に示す。これらの機能と特性は、材料自体の特性にも関係するが、主として表面処理によって付与される。主な機能と特性は耐食性、親水性及び成形性である。

###### 4.1.1 耐食性

室内熱交換器のアルミニウムフィン表面は、冷房運転時は凝縮水によって湿潤状態にあるが、運転停止時は乾燥状態になり、乾湿が繰返される。この条件下で、アルミニウムは腐食し、フィン表面にはバイアライトとベーマイトからなる水和酸化物層が成長する。成長した水和酸化物層は、乾燥されることによりマッド・クラックを生じて剥落し(図7)<sup>21)</sup>、室内機の空気吹き出し口より白粉となって飛散する。この白粉飛散の問題は、1973年頃から、特に冷暖房兼用型空調機の暖房運転時に顕在化し始めた。その対策として、フィン表面に耐食性を付与することが必要になった。

室外熱交換器については、海岸地域における海塩粒子によるフィンの腐食の問題、特に、熱帯海洋地域での銅管周辺部の激しい腐食によるフィン脱落の問題がある。また、最近では大気汚染が進行し、酸性雨によるフィンの腐食が問題化しつつある。降水の年平均pHの最低レベルは、わが国では4.4と、また、欧米では4.2と低い値になっている<sup>22)</sup>。このように厳しい腐食環境で使用され

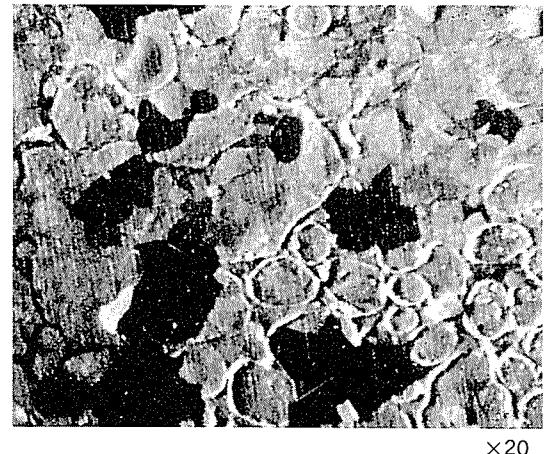


図7 腐食したフィン材の表面外観拡大写真<sup>21)</sup>  
(黒く見える部分では水和酸化物層が剥落し、  
素地が露出している)

る室外熱交換器に対しては、そのフィン表面に高度な耐食性を付与する必要がある。

###### 4.1.2 親水性と着・除霜性

蒸発器として作用する熱交換器のフィン表面温度は空気の露点よりも低下するために、空気中の水分が凝縮水あるいは霜となってフィン表面に付着する。冷房時の室内熱交換器の場合、凝縮水は、フィン表面に半円形に付着、及び／又はフィンの間や切起し部に架橋し、空気通路をふさぐために、通風抵抗の増加、前縁効果の低下、騒音の増大、場合によっては水の飛散をまねく原因となる<sup>7)13)23)~25)</sup>。また、暖房運転（着霜運転）時の室外熱交換器の場合、除霜運転時にフィン表面に残留した融解水は氷塊となり、通風抵抗の増大のみならず暖房運転時間（着霜時間）の短縮や除霜運転時間の増加をまねくこと

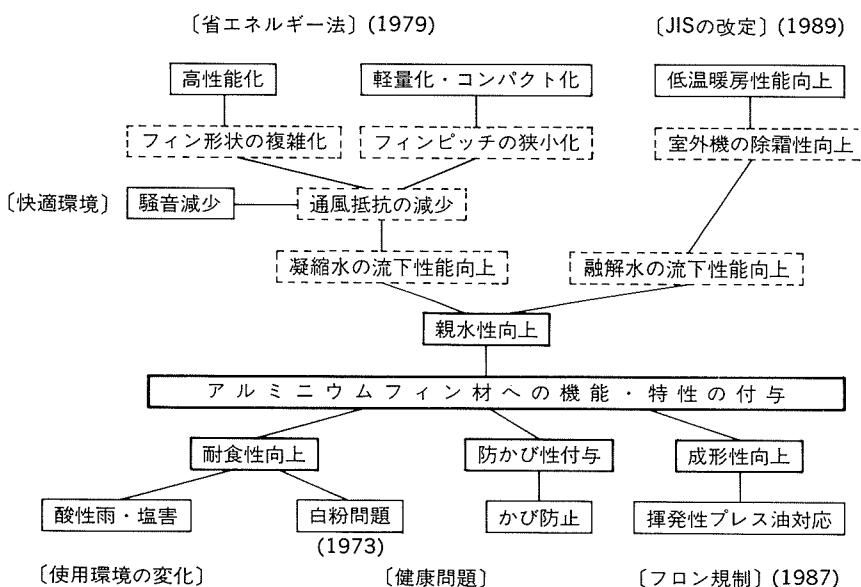
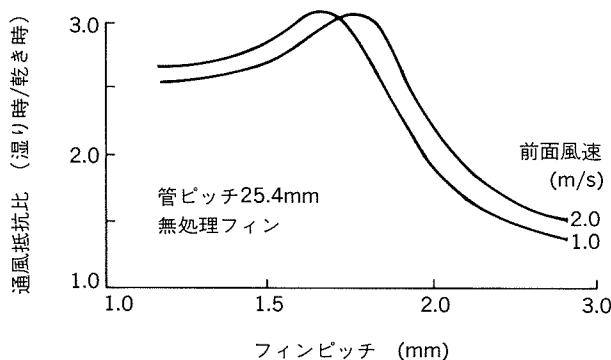


図6 アルミニウムフィン材に要求される機能と特性

図8 フィンピッチによる通風抵抗比の変化<sup>25)</sup>

になる<sup>23) 24)</sup>。

「省エネルギー法」施行を契機として加速された、熱交換器の高性能化・軽量化・小型化の動きは、フィン形状の複雑化・フィン間隔の狭小化を進め、これらの凝縮水による問題を更に顕在化している。図8<sup>25)</sup>はフィン間隔による通風抵抗比の変化を表したものであり、フィン間隔が2mmを下回ると、凝縮水の影響が特に顕著になり、濡面と乾面との通風抵抗比が著しく増加することが分かる。

更に、1989年11月にJIS C 9612「ルームエアコンディショナ」の改訂により、低温暖房性能が追加規定され、室外熱交換器の着霜対策が強く求められている。また、最近の室内機寸法縮小を目的とした、熱交換器の折り曲げ配置<sup>26)</sup>については、凝縮水が飛散しやすい構造であり、対応が必要である。

そこで、フィン表面には、付着した凝縮水や除霜運転時の融解水を、表面に沿って速やかに流下させる性能が求められる。その方法は、フィン表面に親水性、すなわち水濡れ性を付与し、凝縮水を薄い水膜にして流下させるか、あるいはフィン表面を撥水性にし、凝縮水の付着を防止する二通りが考えられる。

フィン表面の水濡れ性は水の接触角（図9）により評価される。親水性表面の場合、図10<sup>25)</sup>に示すように、水の接触角が小さくなるにしたがって通風抵抗比は低下する傾向にあり、図11に示すようにフィン表面には凝縮水滴の付着が見られなく、期待する効果が得られている。それゆえ、フィン表面に親水性を付与する技術開発が大きく進展してきた。

一方、撥水性表面の場合、フィン表面を撥水性にする方法としてフッ素樹脂等のコーティングが検討されているがその水の接触角は120度程度であり、フィン間隔が狭い場合には特に水滴を十分に滴下させることができず、期待する通風抵抗低減効果が得られない<sup>25)</sup>。最近、フィン表面に極度の撥水性を付与することによって、暖房運転時間（着霜時間）を増加させることができるとの報告<sup>27)</sup>がある。しかしながら、図12<sup>7)</sup>に示すように、除霜後の水滴の滞留によって、撥水処理の除霜間隔（着霜

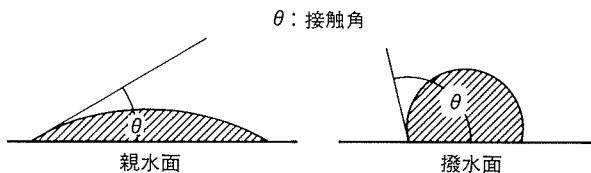
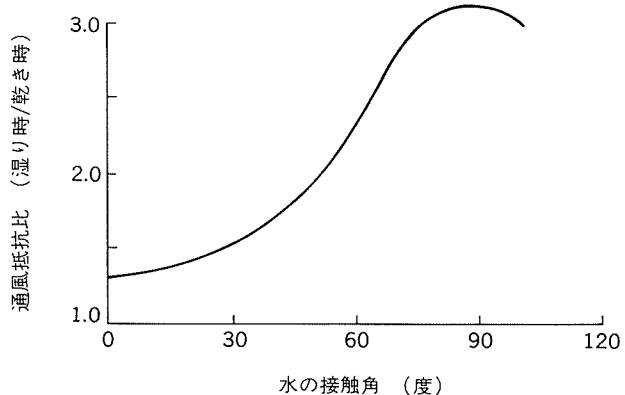
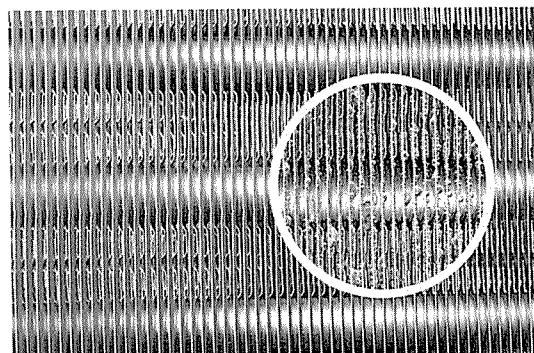
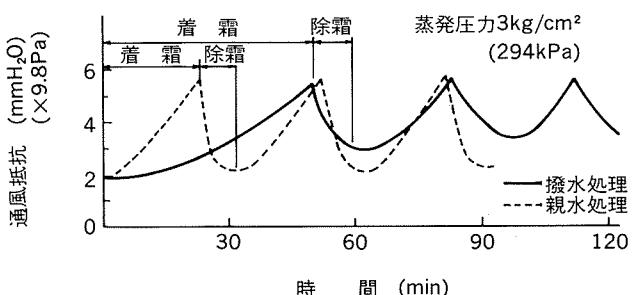


図9 フィン材塗膜上の水の接触角

図10 フィン表面性状による通風抵抗比の変化<sup>25)</sup>図11 热交換器の凝縮水の付着状況  
親水性処理フィン材と無処理フィン材(円内)の比較図12 着霜及び除霜に対する表面処理の影響<sup>7)</sup>

時間) 延長効果は、初回の着霜を除いて現れないとの指摘もあり、撥水性表面による着・除霜性改良は、現時点ではまだ実用化に至っていない。

#### 4.1.3 防かび性

健康指向から、最近の空調機の主要機種には、空気清浄器の搭載、防かび処理したフィルターやファンの装着等により、室内の塵・ほこりを除去し、ダニやかびの繁殖を抑制する機能が付与されている。熱交換器フィン表面については、かびの繁殖は比較的少ないものの、防かび性を付与することが望まれていて、フィン表面処理に対する防かび剤や抗菌剤の添加が提案されている。

#### 4.1.4 プレコートフィン材に必要な特性

アルミニウムフィンに耐食性と親水性等を付与するには、空調機メーカーで熱交換器組立後に表面処理剤に浸漬処理するポストコート方式と、素材メーカーであらかじめアルミニウム条に表面処理剤を塗布したプレコートフィン材を用いて、熱交換器を組立てるプレコート方式がある。プレコート方式は、フィン間隔やフィン形状に影響されずに薄く均一な塗膜が得られ、しかも、空調機メーカーでは表面処理設備及び処理工数を必要としないことより、その比率が高まりつつある。1993年のアルミニウムフィン材のプレコート率は50%を超えるといわれている。

プレコート方式によるプレートフィンチューブ熱交換器の代表的製造プロセスの概略を図13に示す。プレコートフィン材はプレス油塗布・プレス成形・組立・溶剤洗浄・ろう付け等の一連の工程を通るので、親水性、耐食性等の機能に加えて、ポストコート方式とは異なる多くの特性を有することが要求される。主な特性は、プレス油により親水性が低下しないこと、プレス成形によるフィン材の破断が無く、塗膜の剥離も無いこと、金型工具を摩耗させないこと、トリクロロエチレン等の有機溶剤による溶出が少ないと及ぼす管ろう付け時の熱により黄変しないこと等である。また最近では、環境保全の観点から有機溶剤によるプレス油洗浄工程の省略が検討され、

揮発性プレス油を使用してフィンを成形し、その後乾燥する方式の採用が拡大されつつある。ところが、この揮発性プレス油は潤滑性が一般の不揮発性プレス油に比べて低いことから、特にしごき方式用プレコートフィン材にはより優れた成形性が必要とされる。また、揮発油中の不揮発成分がプレコートフィン材表面に残存し、フィン材の親水性を阻害することがあるので、注意が必要である。

#### 4.2 フィン材の表面処理方法

フィン材表面に形成される処理皮膜には親水性と耐食性が必要とされるが、一般に、親水性に優れ皮膜ほど耐食性が低い。このため、プレコートフィン材には、親水性処理の下地に耐食性処理された二層構造の膜が形成され、高度な耐食性と親水性が付与されている。

##### 4.2.1 耐食性処理

プレコートフィン材に適用されている耐食性処理を表4に示す。この中で、クロメート処理、塗布型クロメート処理及び有機樹脂塗装が一般的である。クロメート処理及び塗布型クロメート処理はアルミニウムの塗装下地処理としてよく利用される。これらの処理により、耐食性及び塗膜との密着性の良好な皮膜が形成される。有機樹脂塗装はアクリル樹脂系等の水性塗料を塗布・乾燥して、通常厚さ1μm前後の塗膜を形成する処理である。有機樹脂塗装の下地にクロメート処理することにより、更に優れた耐食性が得られる。

##### 4.2.2 親水性処理

親水性処理は、表5のように、無機系処理、有機樹脂系処理及び有機・無機複合系処理に分けられる。

無機系処理には水ガラス系処理とベーマイト系処理がある。

水ガラス系処理は、アルカリケイ酸塩を主成分とする水性塗料を塗布・乾燥して塗膜を形成する処理である。

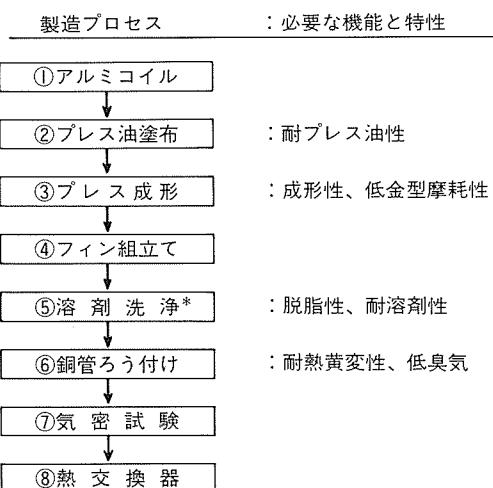


図13 プレコートフィン材を用いた熱交換器の製造プロセス  
(\* : 不揮発油の場合。揮発性プレス油の場合は熱風乾燥)

表4 プレコートフィン材耐食性処理

分類	処理法	処理名
化成処理	スプレー	クロメート処理
		①クロム酸クロメート処理
		②リン酸クロメート処理
	ロール塗布	ノンクロム処理
		①ジルコニウム系処理
		②チタン系処理
有機樹脂塗装	ロール塗布	ケイ酸塩処理
		塗布型クロメート処理
		塗布型ノンクロム処理
	ロール塗布	アクリル系樹脂塗装
		エポキシ系樹脂塗装
		ウレタン系樹脂塗装

表5 プレコートフィン材の親水性処理と性能

性 能 <sup>(1)</sup>	親水性処理		無 機 系	有機樹脂系 (親水性樹脂)	有機・無機複合系 (樹脂+シリカ)
	水ガラス系	ベーマイト系			
親 水 性	◎	◎	○～◎	○～◎	○～◎
親 水 持 続 性	◎	◎	○～◎	○～◎	○～◎
耐 食 性 <sup>(2)</sup>	△(○)	○	△(○～◎)	△～○(○～◎)	△～○(○～◎)
プレス性	ドロー	○	○	○～◎	○～◎
	しごき	○	○	○～◎	○～◎
金 型 の 摩 耗	△～○	△～○	○	△～○	△～○
耐 溶 剂 性	◎	◎	△～○	△～○	△～○
ろう付時の皮膜変色	◎	◎	△～○	△～○	△～○
冷房運転初期の臭い	△～○	△～○	○	○	○

注(1) 評価: ○; 優(全く問題なし), □; 良(問題なし), △; やや不良(実用に制約あり), ×; 不良(実用不可)

(2) ( ) 内は下地に耐食性処理した場合の評価

アルカリケイ酸塩は水に溶出するので、水性樹脂がバインダーとして用いられる。親水性は最も良好であるが、耐食性は低く、通常下地に耐食性処理される。無機物が塗膜の主成分であることから、ろう付け時の黄変はないが、反面、無処理材に比して、しごき成形性は低く、金型摩耗性は高い。このため、超硬合金及び粉末ハイスクロード(粉末高速度鋼)を使用した工具を必要とする。また、水ガラスは一般に空気中のホルムアルデヒド等の極性を有する有機化合物(臭い分子)のガスを吸着しやすい。この吸着されたガス成分は、冷房運転時にフィン表面より脱着し<sup>28)</sup>、異臭を感じさせることがある。最近では、この異臭の抑制を目的として、ガス吸着量の低い処理の開発が進められている。

ベーマイト処理は、アミン等の促進剤を含有する熱水中でフィン材を処理することによって、その表面にアルミニウムの水和酸化物皮膜(ベーマイト皮膜)を生成する処理である。この皮膜の親水性は、水ガラス系処理に劣らず良好であるが、洗浄工程で使用するトリクロロエチレンの付着により低下する。この親水性低下を防止するため、ベーマイト皮膜の上にアルカリケイ酸塩が塗布されている<sup>29)</sup>。またその上に、洗浄性・耐食性・しごき成形性の向上を目的として、更に表面改質剤が塗布された処理も実用化されている。皮膜の主成分はベーマイトであり、硬度が高い。しごき加工性及び金型摩耗性の観点からは、超硬合金及び粉末ハイスクロード製工具の使用が望ましい。この処理も水ガラス系処理と同様に臭い分子の吸・脱着性があり、冷房運転時の臭気対策が必要である。

有機樹脂系処理は、親水性樹脂を主成分とする塗膜を形成する処理である。塗膜に無機物は含まれていない。この塗膜の親水性は親水性樹脂のOH基、COOH基、NH基、SO<sub>3</sub>H基等の親水官能基による。親水補助剤として、界面活性剤が少量併用される場合が多い。塗膜の

耐食性は低く、通常、下地に耐食性処理が施される。この塗膜は、有機樹脂だけからなる塗膜であり、金型摩耗の問題は全く無い。また臭い分子の吸・脱着性が無いので、冷房運転時の臭気は無い。一方、有機樹脂塗膜であるために、ろう付け時に、熱交換器端部のフィン表面塗膜の黄変が見られる。

有機・無機複合系処理は、親水性樹脂とコロイダルシリカからなる塗膜を形成する処理である。この塗膜の親水性はシリカの親水性と保水性による。親水性の向上のために、界面活性剤が併用される場合が多い。この塗膜には、親水性樹脂とシリカが単に混ぜられた系と両者が化学的に結びつけられた系<sup>30)</sup>の2種類があり、後者のほうが親水性、耐食性共に良好である。有機・無機複合系処理塗膜のしごき加工性は良好であり、揮発性プレス油に対応した処理の開発も進んでいる。この塗膜は、シリカが含まれているために金型摩耗性があり、超硬合金製工具及び粉末ハイスクロード製工具を必要とする。また、この塗膜は、主成分が有機樹脂であることから、Uベンド管ろう付け時の熱による、熱交換器端部フィン表面塗膜の黄変は避けられないが、一方、臭い分子の吸・脱着性が無いので、冷房運転時初期の臭いは全くなく、室内熱交換器に多く使用されている。

#### 4.3 表面処理設備

フィン材表面処理設備工程図の代表例を図14に示す。これまでに、薄くてしかも均一な処理塗膜を形成するために、表面処理設備の改良が進められてきた。主な技術課題として、①脱脂によるフィン材表面汚染層の除去、②均質な化成処理皮膜(耐食性皮膜)の生成、③塗膜厚の安定化等が上げられ、それらに対して、脱脂剤及び脱脂条件の最適化、自動化成処理液管理と処理条件の最適化、コーナーの高精度化(膜厚調整機構改良、機械部品の高精度化)、オンライン膜厚計の導入等の改善が進め

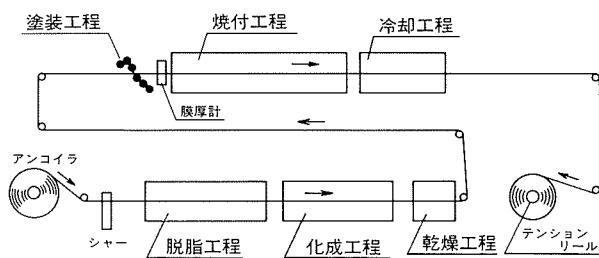


図14 フィン材表面処理設備の工程図

られてきた。また、フィン材薄肉化に対応するためのライン張力制御の高精度化等の改良も行われている。

## 5. 当社のプレコートフィン材

### 5.1 開発の経緯

プレコートフィン材の開発経緯を表6に示す。1973年頃に顕在化した無処理フィン材の腐食に起因する空調機の白粉を防止するために、クロメート処理したフィン材が、次いで熱可塑性樹脂を塗布したフィン材が開発され、実用に供された<sup>19)</sup>。これらはいずれも撥水性のプレコートフィン材であった。第一次、第二次石油危機後の1979年10月施行された「省エネルギー法」を契機に、親水性

表6 プレコートフィン材の開発経緯

年代	市場動向	プレコートフィン材
1970	・国内向小型エアコン80万台(1970) ・第一次石油危機(1973) ・無処理フィン材の腐食 →空調機の白粉問題(1973)	・耐食性処理 (クロメート) (樹脂塗膜)
1975	・国内向小型エアコン120万台(1976) ・第二次石油危機(1977) ・「省エネルギー法」(1979) 熱交換器高性能化・小型化	・親水性処理 (シリカ,水ガラス) ・薄肉化・高強度化 しごき加工
1980	・国内向小型エアコン250万台(1981)	・金型摩耗対策 (ノンシリカ)
1985	・国内向小型エアコン330万台(1985) ・フロン規制:モントリオール議定書(1987),全廃宣言(1989) ・JIS「ルームエアコンディショナ」改訂(1989)	・揮発性プレス油対応 ・除霜性の向上
1990	・酸性雨	・耐食性の向上

が重要視されるようになり、シリカ含有の有機・無機複合処理(シリカ処理)、及び無機系の水ガラス系処理を行ったプレコートフィン材が順次開発された。1980年代、空調機の生産量が増加するに連れて、金型補修頻度の低

表7 当社のプレコートフィン材の種類と特徴

分類	処理名	塗膜成分	特徴
親水性	シリカ	CC535 親水性樹脂、シリカ、界面活性剤 (クロメート下地処理)	シリカを含有する。優れた親水性・耐食性を有し、ドロー・しごきの両成形方式に使用できる。成形性に優れ、揮発性プレス油に対応可能である。金型工具材質として超硬合金が必要である。
		CC347 同上	シリカ量の調整により、金型摩耗性は低い。親水性に優れ、ドロー・しごきの両方式に使用できる。ドロー方式では、揮発性プレス油に対応が可能である。金型工具材質として超硬合金が必要である。
		CC245 同上	シリカ含有量が最も少なく、金型摩耗性は無処理材とほぼ同等である。耐食性・耐熱性に優れているが、親水性はやや劣る。
耐食性	水ガラス	CC503 CC513 特殊水ガラス、親水性樹脂 (クロメート下地処理)	優れた親水性を有し、ろう付時の加熱による変色はない。また、セメント臭は軽度である。成形性に優れ、ドロー・しごきの両成形方式に使用でき、また、揮発性プレス油にも対応できる。金型工具材質として超硬合金が必要である。
		CC343 CC345 親水性樹脂、界面活性剤 (クロメート下地処理)	ノンシリカタイプ。親水性に優れ、金型摩耗性は無処理フィン材と同等である。一般油ではドロー・しごきの両成形方式に使用できるが、揮発性プレス油ではドロー方式にだけ使用できる。
耐食性	ノンシリカ	CC349 耐食性樹脂、親水性樹脂、界面活性剤 (クロメート下地処理)	ノンシリカタイプ。親水性・耐食性に優れる。金型摩耗性は無処理フィン材と同等である。成形性に優れ、揮発性プレス油に対応でき、ドロー・しごきの両成形方式に使用できる。
		CC420 高耐食性樹脂、親水性樹脂、界面活性剤 (クロメート下地処理)	ノンシリカタイプ。酸性雨に対応可能な高耐食性を有する。親水性に優れ、また、金型摩耗性は無処理フィン材と同等である。有機樹脂を使用しているがろう付け時のフィン焼けは少ない。
		CC251 耐食性樹脂 (クロメート下地処理)	クロメート下地処理との組合せにより耐食性は非常に優れる。耐溶剤性は良い、また、ろう付時の加熱による変色は少ない。揮発性プレス油ではドロー成形方式だけに使用できる。
	CC120 特殊高耐食性樹脂 (クロメート下地処理)		特殊な高耐食性樹脂をクロメート下地処理の上に塗布した処理であり、塩害や酸性雨の激しい地域での使用に耐えられる。

減が求められ、金型摩耗性の無い親水性有機樹脂処理（ノンシリカ処理）が実用化された<sup>14)</sup>。1987年頃から1990年代初頭にかけて、フロン・トリクロロエタン等の溶剤による洗浄省略が可能な揮発性プレス油に対応した表面処理フィン材<sup>31)</sup>、及び酸性雨や塩害に耐える、室外熱交換器用の高耐食性・親水性ノンシリカ処理がそれぞれ開発され、実用化されている。

## 5.2 種類と特徴

当社で開発し、現在実用されているプレコート表面処理フィン材の種類と特徴を表7に、その性能を表8に示す。当社のプレコートフィン材はシリカ処理、水ガラス系処理、親水性ノンシリカ処理及び耐食性ノンシリカ処理に分類される。これらの処理は全て、耐食性の付与を

目的として、下地にクロメート処理されている。

シリカ処理フィン材として、CC535、CC347及びCC245がある。CC535は、優れた親水性と耐食性を示し、沖縄を除く国内の海岸地域で使用される室外熱交換器用処理としても用いられる。また、プレス油に左右されない安定した連続成形性を有している。シリカを含有するため、金型摩耗性がある。CC347は、シリカ含有量の調節により金型摩耗性を低く抑えるとともに、樹脂組成改良により親水性を向上させたものである。CC245はシリカの含有量が最も少なく、金型摩耗性は無処理材とほぼ同等であるが、親水性はやや劣る。CC535、CC347については、超硬合金製及び粉末ハイス製工具の使用によって、金型摩耗問題は実用上無い。CC245については、工具鋼

表8 当社のプレコートフィン材の性能

項目	処理名	親水性 + 耐食性										耐食性								
		CC535		CC347		CC245		CC503/CC513		CC343/CC345		CC349		CC420		CC251		CC120		
親水性	評価方法 <sup>(1)</sup>	$\theta(^{\circ})$	w(-)	$\theta(^{\circ})$	w(-)	$\theta(^{\circ})$	w(-)	$\theta(^{\circ})$	w(-)	$\theta(^{\circ})$	w(-)	$\theta(^{\circ})$	w(-)	$\theta(^{\circ})$	w(-)	$\theta(^{\circ})$	w(-)			
	初期親水性	塗装のまま	5	5	5	5	35	4-	5	5	5	5	5	5	5	5	80	1	80	1
		洗净後 <sup>(2)</sup>	20	4	15	4	40	3	10	5-	15	4	10	5-	10	5-	-	-	-	-
	親水持続性 (乾湿交互 サイクル <sup>(3)</sup> )	100回	25	4	20	4	45	3	15	4	20	4	15	4	15	4	-	-	-	-
		300回	30	4-	25	4	50	3	15	4	25	4	20	4	20	4	-	-	-	-
		500回	30	4-	25	4	50	3	15	4	25	4	20	4	20	4	-	-	-	-
		1000回	30	4-	25	4	50	3	15	4	25	4	20	4	20	4	-	-	-	-
		1500回	30	4-	25	4	50	3	15	4	25	4	20	4	20	4	-	-	-	-
耐食性	塩水噴霧試験 <sup>(4)</sup>	300 h	10.0		9.8		10.0		9.8		9.8		10.0		10.0		10.0		10.0	
		500 h	9.8		9.5		9.8		9.5		9.5		9.8		10.0		10.0		10.0	
	酸性水噴霧試験 <sup>(5)</sup>	300 h	9		-		-		-		-	9.3		9.8		-	10.0			
		500 h	8		-		-		-		-	9		9.5		-	9.8			
成形性	ドロー方式	一般油	◎		◎		◎		◎		◎		◎		◎		◎		◎	
		揮発油	◎		◎		◎		◎		◎		◎		◎		◎		◎	
	しごき方式 <sup>(6)</sup>	一般油	◎		◎		◎		◎		◎		◎		◎		◎		◎	
		揮発油	◎		○△		○		◎		×		◎		◎		×		◎	
金型の摩耗性			○ <sup>(7)</sup>		○ <sup>(7)</sup>		○		○ <sup>(7)</sup>		◎		◎		◎		◎		◎	
耐溶剤性	浸漬質量減 <sup>(8)</sup>	40°C×5min	2%		5%		5%		1%		3%		8%		9%		5%		6%	
耐熱性	外観	300°C×5min	○△		○△		○		◎		○		○△		○		○△		×	
		400°C×5min	×		×		△		◎		△		△		△		×		×	
発臭性	冷房運転時初期の臭い	◎		◎		◎		○△		◎		◎		◎		◎		◎		

注(1)  $\theta(^{\circ})$  : 水の接触角

w(-) : 水濡れ性、フィン材表面の結露水による濡れ具合。(評価点 : 5 ; 全面均一濡れ, 4 ; 全面濡れるが僅かに凹凸あり, 3 ; 全面濡れるが凹凸状, 2 ; 部分的に水寄りあり, 1 ; 水寄りが大きい)

(2) プレス油(昭和シェル石油㈱製T-98985)に浸漬した後にメチレンクロライドで洗浄したもの。

(3) 純水中浸漬2 min, 冷風乾燥6 minを1サイクルとする。

(4) 食塩水(濃度: 5wt%)を温度35°Cで噴霧(300h, 500h)。結果をRating Noで表示した。

(5) 酢酸酸性(pH=3)の食塩水(濃度: 5wt%)を温度35°Cで噴霧(300h, 500h)。結果をRating Noで表示した。

(6) 日高精機製ドローレス金型(超硬合金製しごきポンチ使用)によるプレス試験で評価。

(7) しごきポンチには超硬合金を、ビアスポンチ及びスリット刃には粉末ハイスをそれぞれ使用した金型の場合。

(8) メチレンクロライド浸漬による質量減少の割合を百分率で示した。

(9) 評価: ◎ ; 非常に良好, ○ ; 良好, ○△ ; ほぼ良好, △ ; やや不良, × ; 不良

でも摩耗の問題は少ない。CC535及びCC245は、ドロー方式、しごき方式のいずれにおいても、揮発性プレス油に対応可能であるが、CC347はドロー方式においてだけ対応可能である。CC245はUバンド管ろう付け時の黄変程度が軽いのが特長である。CC535、CC347及びCC245は冷房運転時の臭いが全く無く、室内熱交換器に最適である。CC535は防かび性を付与することも可能である。

水ガラス処理フィン材として、CC503/CC513がある。親水性は、最も優れた水準にあり、また耐食性も良好である。特殊なアルカリケイ酸塩と樹脂を組合せることにより、成形性が向上しており、超硬合金製しごきポンチ使用の場合には、揮発性プレス油を用いたしごき成形にも十分に対応できる。金型摩耗性は低く、超硬合金製及び粉末ハイス製工具使用の場合には、金型摩耗は実用上問題にならない。また、冷房運転時初期の臭いも軽度であり、室内熱交換器にも採用されている。現在、この臭気を更に抑制する検討が進められている。

親水性ノンシリカ処理フィン材として、CC343/CC345、CC349及びCC420がある。CC343/CC345とCC349は金型摩耗対策として樹脂塗料だけを塗布したフィン材であり、最近実用化された。CC343/CC345とCC349は共に良好な親水性と耐食性を有する。中でもCC349は、より優れた性能を示す。また、CC349はしごき方式においても揮発性プレス油に対応できるように、成形性が改良されている。CC343/CC345及び、CC349は、冷房運転時の臭いが全く無く、室内熱交換器に最適である。CC343/CC345はろう付け時のフィン焼けが軽微であるのが特長である。CC420は酸性雨・塩害地域向室外熱交換器用に開発されたプレコートフィン材である。特殊な高耐食性樹脂が応用されていて、酸性雨、塩害にも耐える高耐食性を有している。また親水性は、CC349と同水準にあり、優れている。

CC251とCC120は耐食性の付与を目的とした処理である。樹脂塗膜とクロメート下地処理皮膜の組合せにより、その耐食性は非常に優れたものになっている。特にCC120は、塩害や酸性雨の程度が激しい地域で使用される室外熱交換器用高耐食性フィン材として開発されたものである。

### 5.3 親水性

親水性は、一般に、塗膜上に滴下した水滴の接触角(前掲図9)により評価される。評価方式は空調機メーカーのフィン加工工程に合わせた条件を基本とするが、本報告では、プレコートフィン材から採取された試片をプレス油に48h浸漬し、トリクロロエチレン洗浄後、2min純水中浸漬、6min冷風乾燥を1サイクルとして、100回から1500回まで乾湿交互サイクル試験に供し、その接触角を測定した結果の一例を図15に示す。プレコートフィン材の接触角は、いずれも無処理材の70~90°よりもはるかに低い値であり、良好な親水性を示している。CC503/CC513が最も低い接触角を示し、次いでCC349、

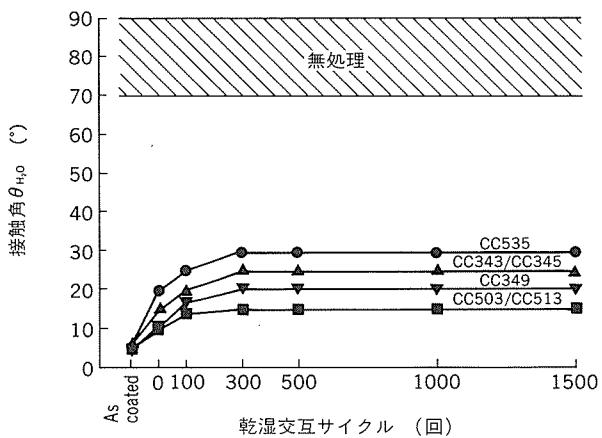


図15 乾湿交互サイクル試験による接触角の変化

CC343/CC345、CC535の順である。親水性の変化には、空気中の汚染物質の付着、界面活性剤の流出等種々の因子が考えられるが、親水官能基としてカルボキシル基を含む樹脂の場合、そのイオン交換性の親水性への影響<sup>32)</sup>が確認されている。

### 5.4 通風抵抗

通風抵抗は、冷房運転(湿り状態)時及び暖房運転(乾き状態)時の前面風速  $V_a$  が1.0m/sあるいは1.3m/sにおける湿り通風抵抗  $\Delta P_w$  及び乾き通風抵抗  $\Delta P_d$  をそれぞれ測定し、両者の比  $\Delta P_w / \Delta P_d$  (乾湿通風抵抗比)により評価する。通風抵抗の試験は  $\Delta P_w / \Delta P_d$ 、すなわち  $\Delta P_w$  の値が一定となるまで繰り返す。無処理材、CC535、CC343/CC345及びCC503/CC513の通風抵抗比を図16に示す。プレコートフィン材の乾湿通風抵抗比は、乾湿サイクル数の増加に伴い一般に大きくなるが、10回以降では安定した値となっている。その安定値は、無処理材に比較してはるかに小さい。親水性が良好なフィン材ほど乾湿通風抵抗比が低いことを示している。特に、

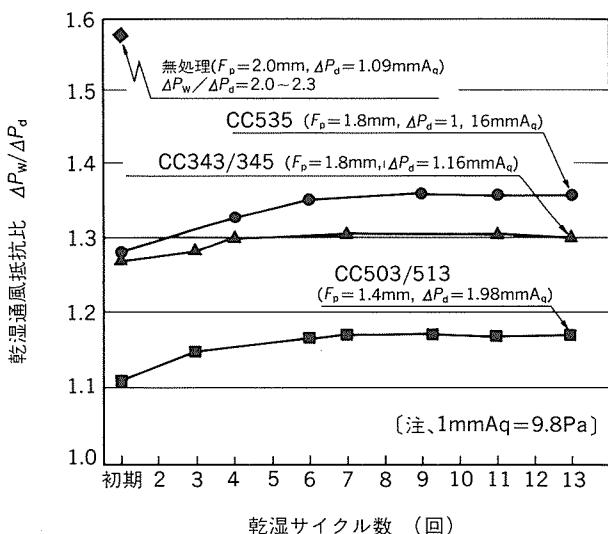


図16 乾湿通風試験における通風抵抗比の変化

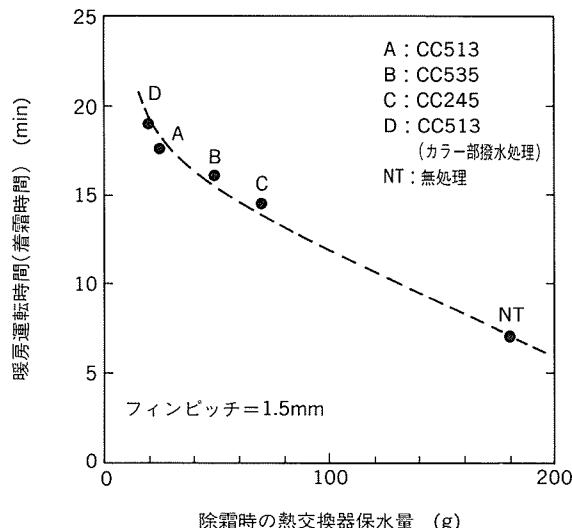


図17 暖房運転時間(着霜時間)と除霜時の熱交換器保水量との関係

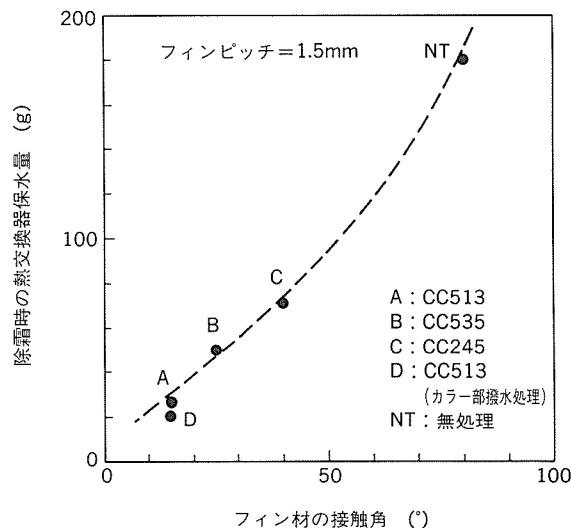


図18 除霜時の熱交換器保水量に及ぼすフィン材の接触角の影響

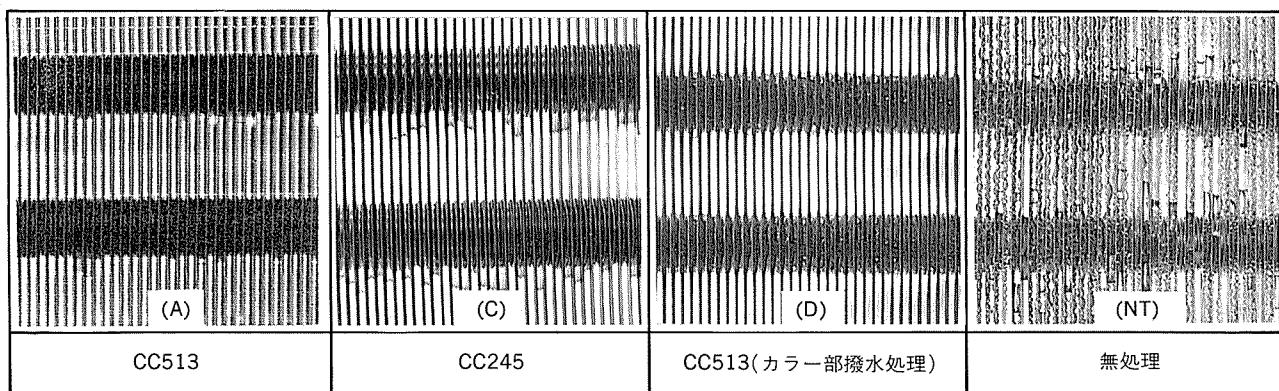


図19 各種フィン材使用の熱交換器における除霜時の保水状況<sup>33)</sup>

CC503/CC513については、フィンピッチ ( $F_p$ ) が他のプレコートフィン材の場合より小さいにもかかわらず、最も低い乾湿通風抵抗比を示しており、今後の熱交換器の小型化、高性能化に十分対応できるものと期待される。

### 5.5 除霜性

除霜運転における熱交換器内に残留した融解水量（保水量と呼ぶ）は、ヒートポンプ運転に大きく影響する（図17）。除霜時の保水量に及ぼすフィン材の接触角の影響及び保水状況を、図18及び図19<sup>33)</sup>に示す。接触角の小さいフィン材の方が保水量が少なくなることは容易に想像できるが、フィンピッチが小さくなると、保水はフィンカラーの下部に懸下しやすくなる。この保水の排除方法として、フィンカラー部を撥水性として、この部分の保水を親水性フィン面によって排除することは可能である。

### 5.6 耐食性

塩水噴霧試験及び酢酸酸性( $pH=3$ )塩水噴霧試験によりプレコートフィン材の耐食性を評価した結果を図20に示す。CC420及びCC120は、酢酸酸性塩水噴霧試験でも、レイティング数が9.5以上であり、高い耐酸性・耐

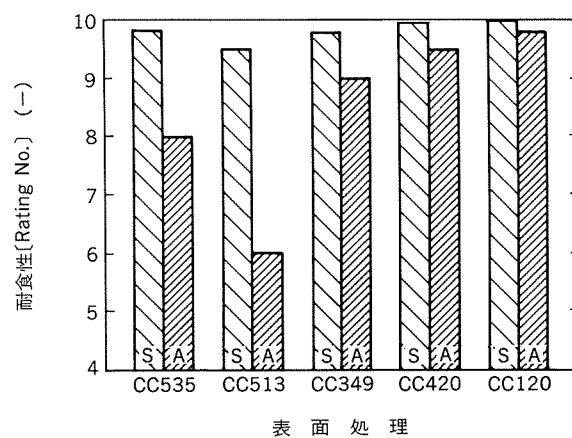


図20 各種プレートフィン材の耐食性  
[S : 塩水噴霧試験(500時間)  
A : 酢酸酸性塩水噴霧試験(500時間)]

塩害性を有している。また、他の処理も、塩水噴霧試験のレイティング数が9.5以上あり、良好な耐食性を有していることが分かる。

### 5.7 成形性

特定フロン等の有機溶剤規制強化の対策として使用されはじめた洗浄不要な揮発性プレス油は、表9に示すように一般プレス油に比して、揮発性が高いことに加えて粘度も低いために潤滑性が低く、特にしごき方式の場合、プレス成形に大きく影響する。ポンチ荷重測定金型（図21）により、しごきポンチ荷重に及ぼすプレス油粘度の影響を調査した結果を図22に示す。低粘度のプレス油ほど、しごき加工力及びストリッピング力が高い。この傾向は水ガラス処理及びシリカ処理の場合に特に大きい。この結果は、揮発性プレス油の使用によって、フィンカラーの座屈・欠け・内面塗膜剥離等の成形異常発生の確率が高くなることを示している。それゆえ、プレコートフィン材及びプレス金型の両面から、揮発性プレス油に対応するための技術的改良が進められている。

プレコートフィン材については、成形性と潤滑性の向上が検討され、現在、シリカ処理のCC535、水ガラス処理のCC503/CC513及びノンシリカ処理のCC349、CC420とCC120が、揮発性プレス油によるしごき成形に対応可能となっている。

一方、プレス金型については、しごき率の低減をはかったドロー・しごき併用方式が、しごき方式に代わるものとして提案されている。また、超硬合金製しごきポンチの採用が一般化している。超硬合金は耐摩耗性が高く、

表9 挥発性プレス油の性質

項目	温度 (°C)	揮発性プレス油			一般油
		A	B	C	
粘土(cSt)	40	1.28	1.84	2.14	5~15
揮発速度 (mg/(m <sup>2</sup> ·s))	25	12	7	3	<0.5
	43	320	170	70	-

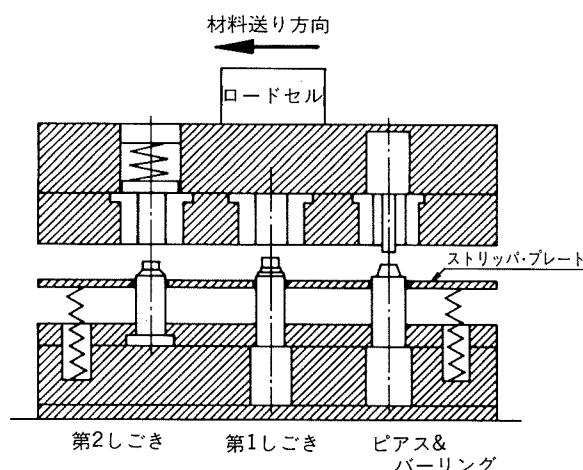


図21 ポンチ荷重測定金型  
(φ7mm銅管用しごき方式金型)

水ガラス処理やシリカ処理の加工に使用した場合でもポンチの摩耗が軽微である。また超硬合金はすべり性が良く、摩擦係数が小さいことから、図23<sup>34)</sup>に示すように、しごき力の低減が可能である。

霧囲気温度の上昇につれて、揮発性プレス油の揮発速度は、その粘度低下と共に、著しく大きくなる（表9）。この温度上昇による揮発速度の増大は、フィン材に付着するプレス油不足を引き、プレス油粘度低下と相まって、潤滑性を大きく低下させる。図24に霧囲気温度が20°Cと40°Cにおいて、ノンシリカ処理フィン材をしごき成形したフィンカラーの内面を示す。20°Cでは塗膜はほとんど剥離しないが、40°Cでは、塗膜が強く剥離していることが認められる。揮発性プレス油を使用する場合、夏期について、冷房の実施等、プレス機の霧囲気温度管理に十分注意することが必要である。

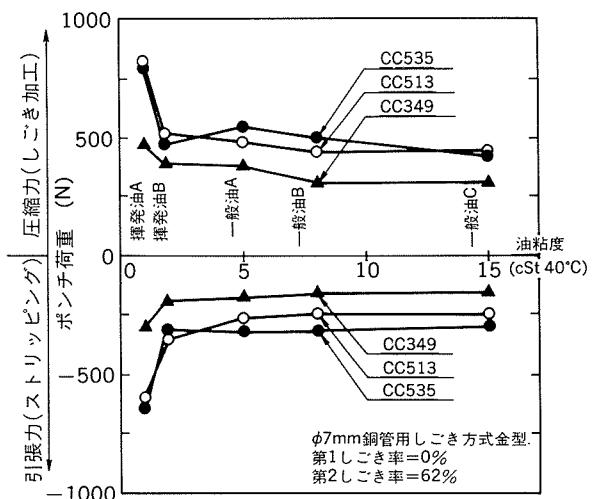


図22 第2しごきポンチ荷重に及ぼす油粘度の影響

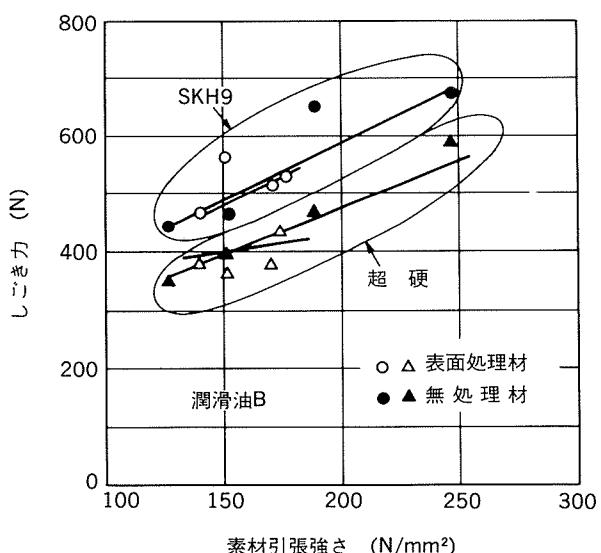


図23 ポンチ材質としごき力の関係<sup>34)</sup>

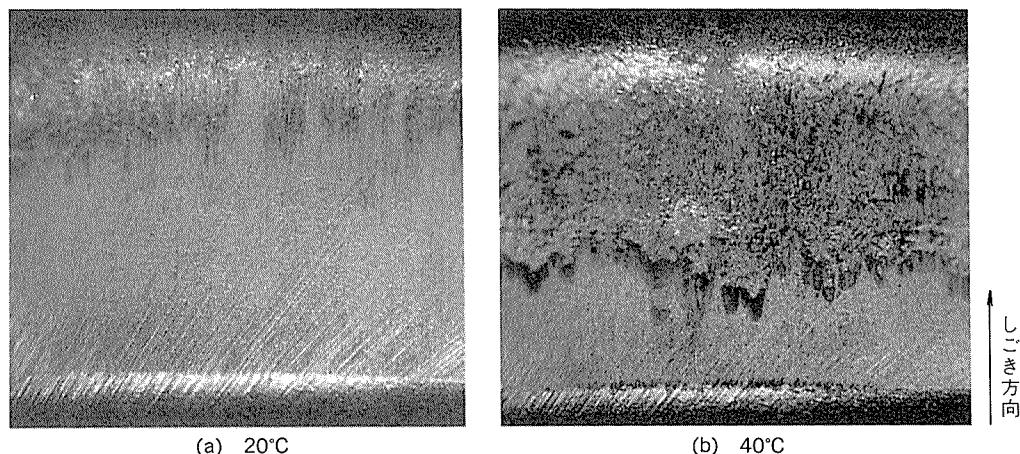


図24 振発性プレス油Aを用いてしごき成形したフィンカラー内面  
(ノンシリカフィン材, しごき率55%)

## 6. 今後の課題

省資源、省エネルギー、省スペースに加えて、今後はフロン代替冷媒対応が強く求められ、熱交換器の高性能化・小型化・軽量化のため、熱交換器の構造改善、フィンの形状改善、フィン間隔の狭小化、フィンの薄肉化、及び銅管の細径化・高性能化等の技術改善は更に進むものと考えられる。また、快適居住環境の追及から、空調機の低騒音化、暖房時における室外熱交換器の着霜性改善、空気質（臭気、塵埃等）の向上も求められている。プレコートフィン材についても、この熱交換器の技術改善に対応していくことが必要である。材料に関しては、一層の薄肉化・高強度化が求められ、また、ドロー成形方式及びしごき成形方式のいずれでもフィンカラーの成形が可能な材料の開発が必要とされる。表面処理については、高親水持続性を有しかつ臭いのない室内熱交換器用表面処理の開発、及びフィン表面に難着霜性を付与する極度の撥水性表面処理の開発が望まれている。一方、洗浄省略を目的として、揮発油によるプレス成形が可能なプレコートフィン材が実用化されてきているが、今後は更に一步進んだ、プレス油を使用しなくてもプレス加工できるノンオイルプレスプレコートフィン材開発の必要性も高くなると考えられる。

## 7. おわりに

空調用プレートフィンチューブ熱交換器の高性能化・小型化・軽量化の進展、及び、熱交換器製造工程における洗浄省略可能な揮発性プレス油の採用に対応して、その熱交換器に使用されるアルミニウムフィン材の技術開発が進められてきた。

これまでに、材料の薄肉化が一貫して検討され、現在では、板厚は0.100mmまで薄くなっている。また、表面処理によるフィン材表面への機能性・特性の付与がはから

れ、親水性・耐食性に優れ、かつ揮発性プレス油に対応可能な各種プレコートフィン材（当社では、シリカ処理フィン材、水ガラス処理フィン材及びノンシリカ処理フィン材の三種類に分類）が開発された。これらのプレコートフィン材は、熱交換器の通風抵抗の減少及び除霜性の向上に有効であり、熱交換器の性能改善に大きく寄与してきた。

省資源・省エネルギーに加えて、快適居住環境の形成及びフロン代替冷媒対応が熱交換器に求められる中、今後も、プレコートフィン材の必要性は高く、その機能・特性の向上が重要であると考えられる。

更には、空調用熱交換器として、オールアルミニウム熱交換器、 $\phi 4\text{ mm}$ 銅管使用熱交換器等の新型熱交換器の開発も進められていて、これらに対応するアルミニウムフィン材の検討も必要と考えられる。

## 文 献

- 1) 大塚政尚、大山健一：空調用ヒートポンプ、日刊工業新聞社、(1987), 69.
- 2) 青木美昭、吉越 明、渡辺吉典、牧 裕二：三菱重工技報、26 (1989), 212.
- 3) 石川治男、杉浦廣陽：第33回伸銅技術研究会講演会講演概要集、(1993), 31.
- 4) 中田春夫：冷凍、65-758 (1990), 1201.
- 5) 田口哲夫、田中順一郎：冷凍、63-727 (1988), 472
- 6) S.Oshima, H.Nakata and T.Onishi : HF-HR Commission E2, Lyngby, Denmark, (1983).
- 7) 鳥越邦和、川端克宏、中田春男、山本博康：冷凍、63-734 (1988), 1369.
- 8) 伊藤正昭、小暮博志、宮城政弘、望月貞成、八木良尚：第24回空気調和・冷凍連合講演会論文集、(1990), 49.
- 9) 杉尾 孝、ほか5名：National Technical Report, 35 (1989), 654.
- 10) 吉田 駿：日本機械学会第69期全国大会講演会講演論文集 (Vol.B), (1991), 523
- 11) 例えば、目時 寛、西本嘉弘、橋本博實、宮田勝夫、野世溪 精、若松千代治：本誌、27 (1986), 28.

- 12) 茂木 仁 : 第33回伸銅技術研究会講演会講演概要集, (1993), 34.
- 13) M.Mimaki : ASHRAE TRANSACTIONS 1987, 93, Pt.1 (1987).
- 14) 野世渕 精, 前田利徳, 竹島義雄, 知念武廣, 西野正男, 森山 勉 : 本誌, 28 (1987), 101.
- 15) 松井 満, 中田春男, 大嶋 進 : 第21回空気調和・冷凍連合講演会講演論文集, (1987), 49.
- 16) 田中博由, 青山繁男, 小間八郎, 安立正明 : 日本冷凍協会論文集, 5-3 (1988), 359.
- 17) 鳥越邦和, 山下浩幸, 蛭子 豪, 川端克宏 : 冷凍, 67-782 (1992), 1329.
- 18) 堅田晃英 : 第33回伸銅技術研究会講演会講演概要集, (1993), 43.
- 19) 斎藤莞爾, 土田 信, 関谷仁司, 前田利徳 : 本誌, 23 (1982), 42.
- 20) 斎藤正美, 済木弘行, 河谷 望 : 日本機会学会論文集 (C編), 51 (1985), 2434.
- 21) 鈴木敏夫 : 本誌, 17 (1976), 88.
- 22) 指宿堯嗣 : 日本機械学会誌, 94 (1991), 276
- 23) 桑原永治, 山崎雅也, 河村敏明 : 日本冷凍協会論文集, 2-3 (1985), 203.
- 24) 山口善吉, 桑原永治, 星 隆夫 : 第19回空気調和・冷凍連合講演会講演論文集, (1985), 49.
- 25) 山崎起助, 丸山和弘, 加峯茂行, 湯山 茜 : 冷凍, 56-648 (1981), 823.
- 26) 小井戸哲也, 田中達夫, 長岡良明, 横野泰之, 佐々木富也 : 第26回空気調和・冷凍連合講演会講演論文集, (1992), 165.
- 27) 津田義之, 岩本明子 : National Technical Report, 38 (1992), 108
- 28) 長谷川義文, 今井正也, 西野正男 : 本誌, 28 (1987), 62.
- 29) 岩間哲治, 勝又 堅, 三田村康二, 竹内 康 : 軽金属学会第64回春季大会講演概要, (1983), 111.
- 30) 三代沢良明 : 実務表面技術, 34 (1987), 199.
- 31) 清谷明弘, 春日 司, 野世渕 精, 佐藤好生 : 本誌, 32 (1991), 255.
- 32) 清谷明弘, 今井正也, 春日 司 : 本誌, 30 (1989), 31.
- 33) 春日 司, 清谷明弘, 佐藤好生, 野世渕 精 : 本誌, 34 (1993), 20.
- 34) 斎藤莞爾 : 軽金属学会第69回秋季大会講演概要, (1985), 53.

技術資料

家庭用及び業務用空調機の熱交換器に用いられる  
リップルフィンチューブ(内面溝付銅管)の開発の推移

飯 島 茂 男	森 田 浩 之
石 黒 則 充	鬼 頭 幸 秀
目 時 寛 明	清 谷 弘
佐 藤 好 生	

## 家庭用及び業務用空調機の熱交換器に用いられる リップルフィンチューブ(内面溝付銅管)の開発の推移

飯島茂男\* 森田浩之\*  
石黒則充\* 鬼頭幸秀\*\*  
目時寛\* 清谷明弘\*\*\*  
佐藤好生\*\*\*

### Development of Ripple Finned Tubes (Inner Grooved Tubes) for Room and Packaged Air Conditioners

Shigeo Iijima, Hiroyuki Morita, Norimitsu Ishiguro, Yukihide Kitou,  
Hiroshi Metoki, Akihiro Kiyotani and Yoshio Sato

The concept of energy efficiency and resource conservation have become increasingly important in the design of both industrial and household devices since the first oil crisis, and have therefore promoted technical developments in every field. Room air-conditioners are not an exception to this trend and considerable efforts have been made to improve the performance of heat exchangers in terms of Energy Efficiency Ratio (E.E.R.).

Cross-finned coils have been conventionally used for room air-conditioners, and inner grooved copper tubes (Ripple Finned Tubes) have been applied to them to enhance the heat transfer coefficient. The demand for more compact and lighter heat exchangers has been increased, and so highly efficient Ripple Finned Tubes have been developed.

Recently, more and more demand for highly efficient Ripple Finned Tubes is increasing by reason of the change of refrigerants accompanied with the international Flon Control.

This paper outlines the history and future trend of development on Ripple Finned Tubes.

#### 1. はじめに

古くは第一次石油危機以降、さまざまな分野において省エネルギー・省資源が重要な課題の一つとなってきた。空調・冷凍機の省エネルギー化に関しては、まず圧縮機やファンなどのような機械部品から改良が加えられ、その後これらに組み込まれたモータの電力使用量の低減に大きく寄与する熱交換器の性能向上に力が注がれるようになってきた。一方、軽薄短小化は時代の要請であり、省スペース及び軽量化の観点から、熱交換器の小型化も重要な課題となってきた。このような背景のもとで、熱交換器の高性能化については、アルミフィン及び伝熱管の双方において開発が進められてきた。特に伝熱管に関しては、内面溝付銅管の出現<sup>1)</sup>が高性能化に大きく貢献

した。その後、各銅管メーカーにおいて、内面溝付銅管の形状開発並びに細径化が急ピッチで行われてきた。また、コストダウンを目的として内面溝付銅管の薄肉化も進められてきた。当社においても、リップルフィンチューブの商品名で同様の内面溝付銅管を開発し高性能化を進めてきた<sup>2),3)</sup>。

さらに、伝熱管の高性能化に拍車をかける要因として、いわゆるフロン規制の問題がある。1987年に採択された「オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書」に基づき、1989年7月から、空調・冷凍機の冷媒として広く用いられてきたCFC（クロロフルオロカーボン）規制がスタートし、1992年のコペンハーゲン会議において、全廃時期が1996年と採択された。また、HCFC（ハイドロクロロフルオロカーボン）についても、2020年に一部の用途を除き生産の原則全廃が決定している<sup>4)</sup>。このような状況の中で、新たな冷媒を見いだす検討は成されているものの現在考えられている代替冷媒では、従

\* 伸銅所製造部

\*\* 伸銅所品質保証部

\*\*\* 技術研究所応用研究部

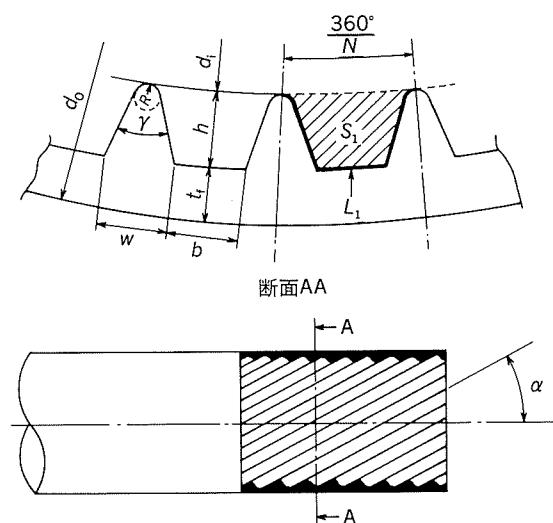
来用いられてきたHCF-22に比べ性能ダウンとなることは必至である<sup>5)</sup>。したがって、従来よりもさらに高性能な伝熱管の開発が望まれている。

そこで、本報では、当社で製造しているリップルフィンチューブの形状開発と製造技術の変遷及び今後の動向について紹介する。

## 2. リップルフィンチューブの形状の変遷

### 2.1 リップルフィンチューブとは

リップルフィンチューブは、内面に多数の螺旋状微小溝を有する銅管であり、1979年以降、空調機や冷凍機の熱交換器、ヒートパイプ等に多く用いられている。内面に施された多数の螺旋状微小溝により、伝熱面積の増加、乱流の促進、凝縮液膜厚さの減少、沸騰気泡核の増加等が引き起こされ管内伝熱性能が向上する。なお、リップルフィンチューブの形状は、図1に示すようにさまざまな寸法因子により決定される。



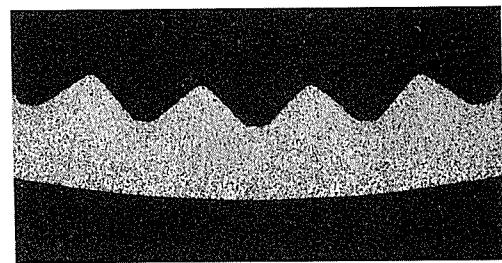
$d_o$ : 管外径 (mm)	$\alpha$ : ねじれ角 (°)
$d_i$ : 管内径 (mm)	$w$ : フィン底幅 (mm)
$h$ : フィン高さ (mm)	$b$ : 溝底幅 (mm)
$t_f$ : 底肉厚 (mm)	$L$ : 濾縁長さ (mm)
$\gamma$ : フィン頂角 (°)	(但し, $L=NL_1$ )
$R$ : フィン先端半径 (mm)	$S$ : 液温面積 (mm <sup>2</sup> )
$N$ : 条数 (mm)	(但し, $S=NS_1$ )

図1 リップルフィンチューブの形状

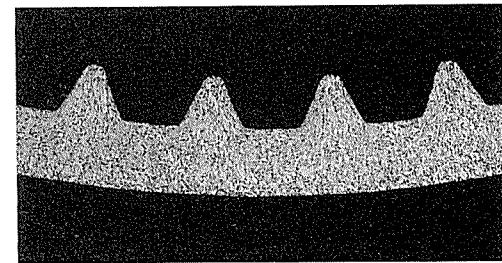
### 2.2 形状の分類と変遷

リップルフィンチューブの形状は、次の4種類に大別される。

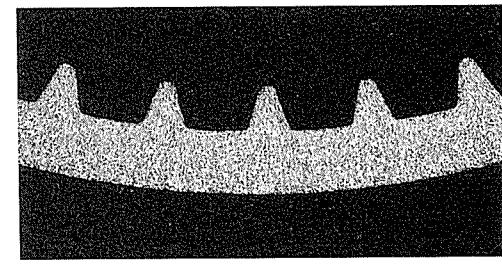
- (a) 山形溝（以下AAタイプと呼ぶ。）
- (b) 台形溝（以下FFタイプと呼ぶ。）
- (c) 頂角がスリムな台形溝（以下FNタイプと呼ぶ。）
- (d) 頂角がスリムでかつフィンが高い台形溝  
(以下SAタイプと呼ぶ。)
- (a)～(d) それぞれのタイプの軸に直角な断面形状写



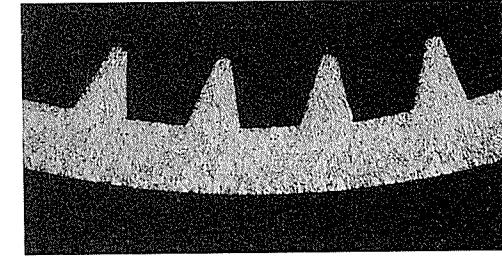
(a) AAタイプ



(b) FFタイプ



(c) FNタイプ



(d) SAタイプ

図2 リップルフィンチューブの形状の分類( $\times 35$ )

真を図2に示す。リップルフィンチューブの形状の開発は、AAタイプから始まり、FFタイプ、FNタイプ、SAタイプへと変遷してきている。ただし、SAタイプは試作段階のものである。伝熱性能向上を目指し、内表面積及び溝部における冷媒液収容量を増加するために、フィン頂角を小さくし溝の底辺を長くする、あるいはフィンを高くする改良が成されてきた。

### 2.3 伝熱性能の測定方法

リップルフィンチューブの変遷を述べる上で、伝熱性能の向上が最も重要な点である。ここで、伝熱管の単管伝熱性能の測定方法について説明しておく。なお、熱交換器全体の伝熱性能は、伝熱管単管の性能のみではなく、空気側のアルミフィンとの組み合わせで決定されるが、アルミフィンの形状開発を含めた熱交換器全体での性能

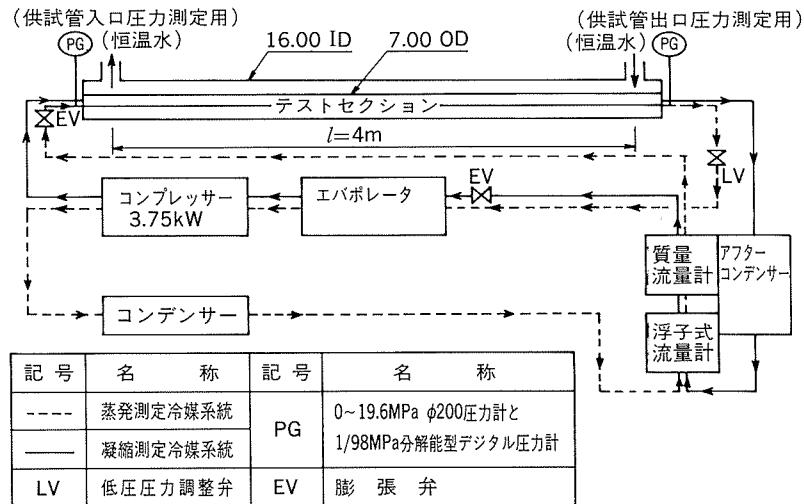


図3 伝熱性能測定装置の冷媒循環系統図

表1 伝熱性能測定条件

種類	弁前温度(K)	蒸発温度(K)	凝縮温度(K)	過熱度(K)	過冷却度(K)	弁前圧力(MPa)	管入口圧力(MPa)	管出口圧力(MPa)
蒸発性能	313	出口 280.5	—	5	—	1.84	—	0.53
凝縮性能	—	—	入口 323	35	5	—	1.84	—

向上化に関しては、本誌同時掲載（1～16頁）の清谷らの報文を参照されたい。

伝熱性能測定装置の冷媒循環系統を図3に示す。テスト部は水冷二重管構造であり、管の有効長さは4mである（ただし、外径6.35mm以下の極細径品は2m）。冷媒としては、HCFC-22を用いた。なお、測定条件を表1に示す。

測定結果の整理方法は、まず水の入・出口温度と流量を測定し、式(1)より交換熱量  $Q$  (kW) を求め、冷媒の飽和蒸気温度から式(2)を用いて対数平均温度差  $\Delta T_m$  (K) を求め、式(3)より熱通過率  $K$  ( $\text{kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ) を算出した。つぎに、管外熱伝達率  $\alpha_o$  ( $\text{kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ) を式(4)により計算で求め、式(5)を用いて管内熱伝達率  $\alpha_i$  ( $\text{kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ) を算出した。また冷媒流量は式(6)によりエンタルピーから求めた。

$$Q = G_w \cdot c_p \cdot |T_{w1} - T_{w2}| \quad (1)$$

$$\Delta T_m = \frac{|T_{w1} - T_{r1}| - |T_{w2} - T_{r2}|}{\ln \frac{|T_{w1} - T_{r1}|}{|T_{w2} - T_{r2}|}} \quad (2)$$

$$K = \frac{Q}{A_o \cdot \Delta T_m} \quad (3)$$

$$\alpha_o = 0.023 \cdot \frac{\lambda_w}{D_e} \cdot Re^{0.8} \cdot Pr^{1/3} \quad (4)$$

$$\alpha_i = \frac{1}{1/K - 1/\alpha_o} \quad (5)$$

$$G_r = \frac{Q}{H} \quad (6)$$

ここで、

$Q$  : 交換熱量 (kW)

$K$  : 熱通過率 ( $\text{kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ )

$\alpha_o$  : 管外熱伝達率 ( $\text{kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ )

$\alpha_i$  : 管内熱伝達率 ( $\text{kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ )

$G_r$  : 冷媒流量 (kg/h)

$\Delta T_m$  : 対数平均温度差 (K)

$G_w$  : 水の流量 (kg/h)

$c_p$  : 水の比熱 (J/(kg·K))

$T_{w1}$  : 水入口温度 (K)

$T_{w2}$  : 水出口温度 (K)

$T_{r1}$  : 冷媒の入測圧力基準飽和蒸気温度 (K)

$T_{r2}$  : 冷媒の出測圧力基準飽和蒸気温度 (K)

$A_o$  : 供試管外表面積 ( $\text{mm}^2$ )

$\lambda_w$  : 水の熱伝導率 (( $\text{kW}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ))

$D_e$  : 環状部の水力相当直径 (m)

$Re$  : 水側のレイノルズ数

$Pr$  : 水側のプラントル数

$H$  : エンタルピー (J/kg)

ただし、

蒸発時  $H = (149.5 - 111.8) + 0.20 T_{sh}$

凝縮時  $H = (160.0 - 115.0) + 0.32 T_{sc}$

$T_{sh}$  : 過熱度 (K)  $T_{sc}$  : 過冷却度 (K)

また、圧力損失は、供試管入側圧力と出側圧力を圧力計から読み取り、式(7)より求めた。

$$\Delta P = (P_{G1} - P_{G2}) / l \quad (7)$$

表2 供試管(フィン形状の影響調査用)

呼称	外径 $d_o$ (mm)	底肉厚 $t_f$ (mm)	フィン高さ $h$ (mm)	フィン傾角 $\gamma$ (°)	ねじれ角 $\alpha$ (°)	条数 $N$ (条)	濡縁長さ $L$ (mm)	液滴面積 $S$ (mm <sup>2</sup> )
AA	7.00	0.25	0.15	80	18	60	28.5	1.53
FF	7.00	0.25	0.15	55	18	60	30.7	1.85
FN	7.00	0.25	0.18	40	18	50	32.3	2.49
SA	7.00	0.25	0.24	30	18	50	37.9	3.23
P/T(平滑管)	7.00	0.25	—	—	—	—	20.4	0

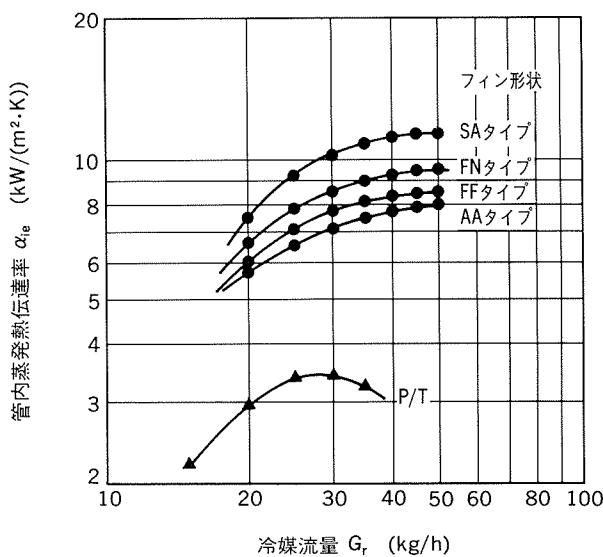


図4 管内蒸発熱伝達率に及ぼすフィン形状の影響

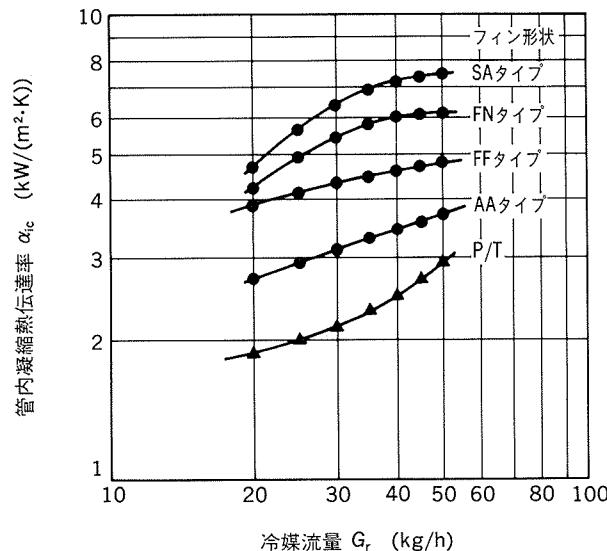


図5 管内凝縮熱伝達率に及ぼすフィン形状の影響

ここで、

$$\Delta P : 圧力損失 (Pa/m)$$

$$P_{G1} : 入側圧力 (Pa)$$

$$P_{G2} : 出側圧力 (Pa)$$

$$l : 供試管長さ (m)$$

#### 2.4 形状と伝熱性能

リップルフィンチューブのフィン形状が伝熱性能に及ぼす影響を整理した。供試管の種類と寸法諸元を表2に示す。比較のためP/T(平滑管)も測定した。なお、供試管外径は7.0mmで統一した。

各フィン形状毎の管内蒸発熱伝達率を図4に、管内凝縮熱伝達率を図5にそれぞれ示す。管内蒸発熱伝達率及び管内凝縮熱伝達率は、共にSAタイプ、FNタイプ、FFタイプ、AAタイプの順で前者の方が高い値を示している。また、管内圧力損失を図6に示す。管内蒸発圧力損失は、SAタイプ、FNタイプ、FFタイプ、AAタイプの順で前者の方が大きくなっている。管内凝縮圧力損失は、平滑管の値からの増加率で表すと、SAタイプ、FNタイプ、FFタイプは共にほぼ48%、AAタイプは33%上昇している。

リップルフィンチューブのフィン形状の開発年と伝熱性能の向上の推移を図7に示す。縦軸は平滑管の伝熱性能を1.0とした場合の管内熱伝達率の比であり、図中の

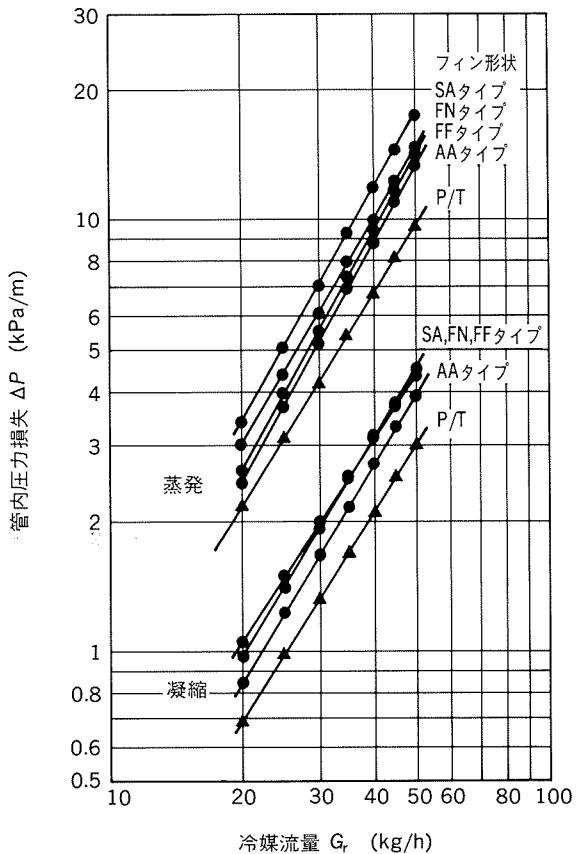


図6 管内圧力損失に及ぼすフィン形状の影響

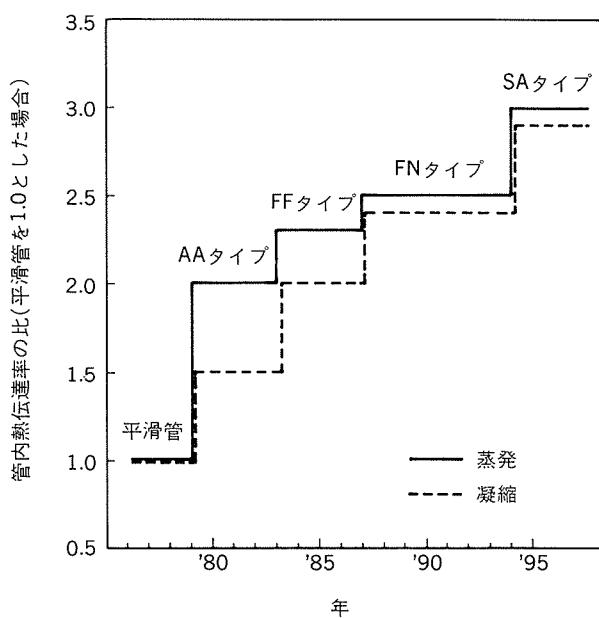


図7 リップルフィンチューブ高性能化の推移

実線と破線は、それぞれ管内蒸発熱伝達率と管内凝縮熱伝達率を示す。年を追う毎のフィン形状の改良により、リップルフィンチューブの伝熱性能は、管内蒸発熱伝達率で2.0～3.0倍、また管内凝縮熱伝達率で1.5～2.9倍と大幅に向上してきている。

### 3. リップルフィンチューブの細径化と薄肉化及び軽単重化の変遷

#### 3.1 管外径と伝熱性能

管内熱伝達性能に及ぼす管外径の影響を整理した。供試管の寸法諸元を表3に示す。比較のため各管径に対応

表3 供試管(管外径の影響調査用)

呼称 <sup>(1)</sup>	外径 $d_o$ (mm)	底肉厚 $t_f$ (mm)	フィン高さ $h$ (mm)	フィン頭角 $\gamma$ (°)	ねじれ角 $\alpha$ (°)	条数 $N$ (条)	濡縁長さ $L$ (mm)	液溜面積 $S$ (mm <sup>2</sup> )
$\phi 9.52\text{ FF}$	9.52	0.30	0.20	55	18	60	42.3	3.70
$\phi 8\text{ FF}$	8.00	0.27	0.17	55	18	55	34.2	2.62
$\phi 7\text{ FF}$	7.00	0.25	0.15	55	18	60	30.7	1.85
$\phi 6.35\text{ FF}$	6.35	0.25	0.14	55	16	55	27.2	1.59
$\phi 4\text{ FN}$	4.00	0.25	0.15	35	8	40	19.2	0.96
$\phi 9.52\text{ P/T}$	9.52	0.30	—	—	—	—	28.0	—
$\phi 8\text{ P/T}$	8.00	0.27	—	—	—	—	23.4	—
$\phi 7\text{ P/T}$	7.00	0.25	—	—	—	—	20.4	—
$\phi 6.35\text{ P/T}$	6.35	0.25	—	—	—	—	18.4	—
$\phi 4\text{ P/T}$	4.00	0.25	—	—	—	—	11.0	—

注(1) P/Tは平滑管を意味する。

するP/T(平滑管)も測定した。なお、リップルフィンチューブの形状は、FFタイプで統一した。ただし、外径4mmのリップルフィンチューブのみFNタイプとした。

管外径毎の管内蒸発熱伝達率を図8に、管内凝縮熱伝達率を図9にそれぞれ示す。また、各管外径で一般的に使用されているそれぞれの冷媒流量域(管外径9.52mm, 8.0mm, 7.0mm, 6.35mm, 4.0mmでそれぞれ45～55kg/h, 35～45kg/h, 20～30kg/h, 20～25kg/h, 7～10kg/h)における、平滑管を基準とした伝熱性能の向上比を表4に示す。管外径により若干の差はあるものの、管内蒸発熱伝達率は平滑管のおよそ2.5倍であり、管内凝縮熱伝達率はおよそ2.0倍である。

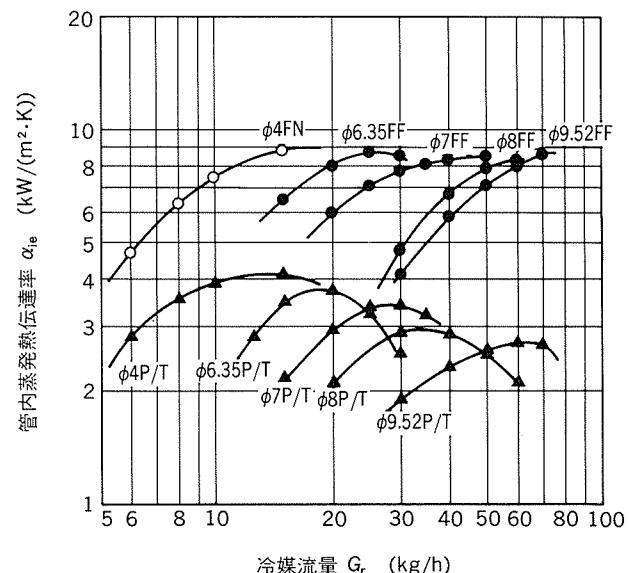


図8 管内蒸発熱伝達率に及ぼす管外径の影響

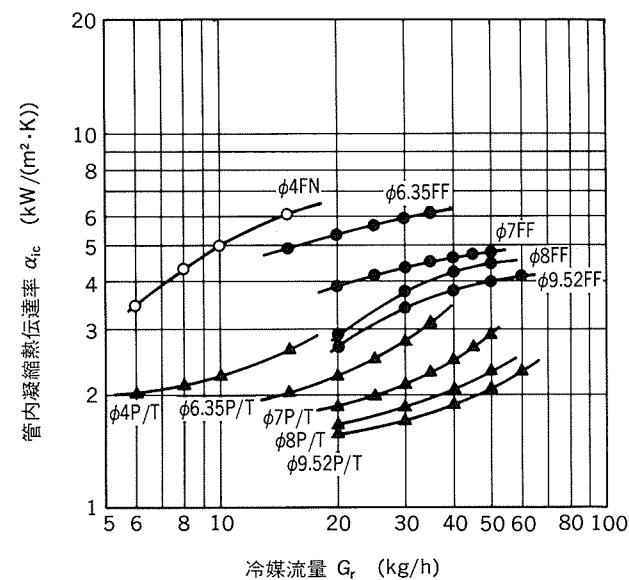


図9 管内凝縮熱伝達率に及ぼす管外径の影響

表4 管外径毎のリップルフィンチューブの  
平滑管に対する伝熱性能向上比

外径 (mm)	$\phi 9.52$	$\phi 8.0$	$\phi 7.0$	$\phi 6.35$	$\phi 4.0$
冷媒流量(kg/h)	45~55	35~45	20~30	20~25	7~10
蒸発性能比	2.7~2.8	2.0~2.5	2.1~2.6	2.1~2.6	1.7~1.9
凝縮性能比	1.9~2.0	2.0~2.1	2.0~2.1	2.2~2.3	1.9~2.2

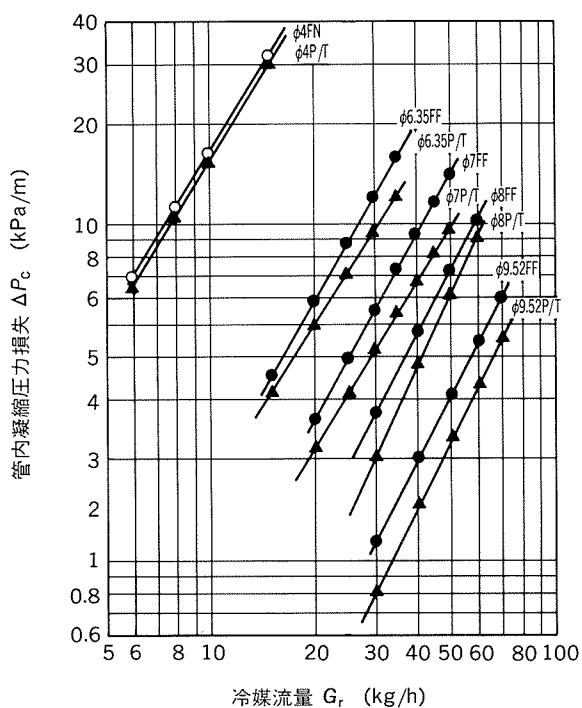


図10 管内蒸発圧力損失に及ぼす管外径の影響

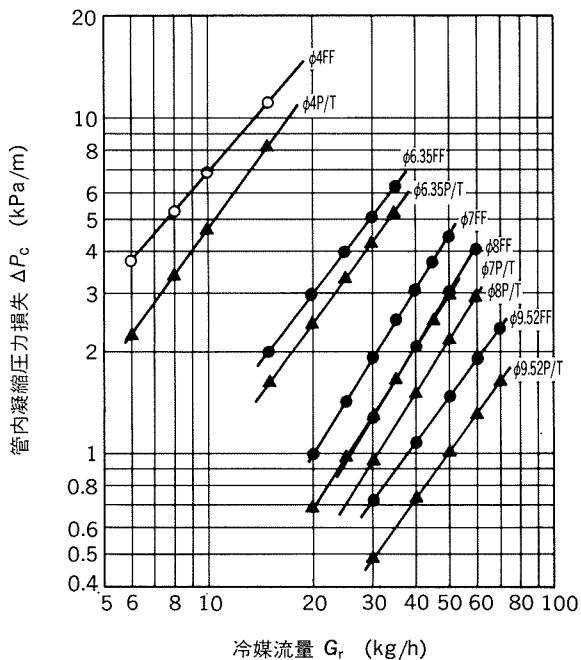


図11 管内凝縮圧力損失に及ぼす管外径の影響

また、管外径毎の管内蒸発圧力損失を図10に、管内凝縮圧力損失を図11にそれぞれ示す。管外径が小さくなるほど管内壁からの抵抗が大きくなるため、管内蒸発圧力損失と管内凝縮圧力損失は、管外径が小さくなるほど増加している。平滑管とリップルフィンチューブを各管外径毎に比較すると、管内蒸発圧力損失は平滑管のおよそ1.25倍であり、管内凝縮圧力損失はおよそ1.4倍である。

### 3.2 細径化と軽単重化の変遷

リップルフィンチューブの細径化、底肉厚の薄肉化、フィン頂角のスリム化及び軽単重化の変遷を図12にまとめて示す。なお、ここで単重とは1m当たりの管の質量である。リップルフィンチューブの管外径は、9.52mmからスタートし、8.0mm、7.0mm、6.35mmと細径化が進み、現在、管外径4.0mmの検討が行われている。

伝熱性能の向上を目指して、フィンは高くなる傾向にある。フィン高さの増加に伴う単重の増加を抑制し、かつ軽単重化をも狙い、底肉厚の薄肉化及びフィン頂角のスリム化が進められてきた。管外径9.52mm及び8.0mmは、開発当初に比べ10~15%の軽単重化が成されている。

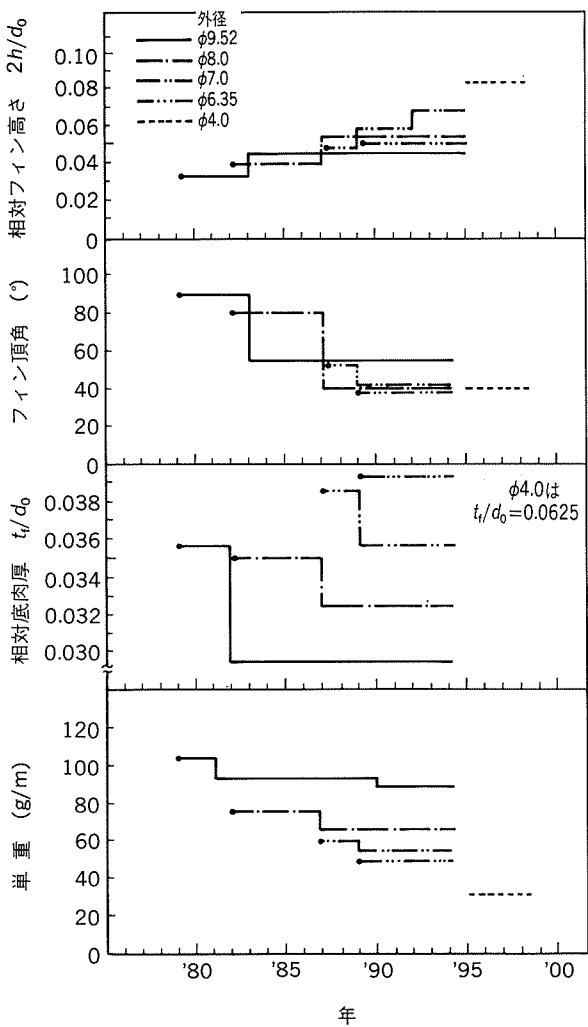


図12 リップルフィンチューブの寸法と単重の推移

#### 4. リップルフィンチューブの伝熱性能に及ぼす形状各諸元の影響

既に述べたリップルフィンチューブの形状及び管外径以外で、伝熱性能に大きく影響を及ぼすと考えられる諸元に関して、その影響度を整理した。なお、後述のそれぞれの結果は、今まで量産あるいは試作した数多くの種類のリップルフィンチューブの伝熱性能のデータを整理したものであり、寸法諸元の詳細は省略する。

##### 4.1 フィン高さの影響

管内蒸発熱伝達率に及ぼす相対フィン高さ ( $2h/d_0$ ) の影響を図13に示す。ここで、横軸に相対フィン高さを用いたのは、管外径の影響を消すためと、無次元化された指標を用いるためである。なお、それぞれの管外径における管内熱伝達率は、等冷媒質量速度 ( $250\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ ) を用いて整理した。なお、冷媒流量  $G_r$  ( $\text{kg}/\text{h}$ ) で表すと  $250\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$  は、管外径9.52mm, 8.0mm, 7.0mmにおいて、それぞれおよそ  $55\text{kg}/\text{h}$ ,  $40\text{kg}/\text{h}$ ,  $30\text{kg}/\text{h}$  である。図13より明らかなように相対フィン高さの増加に伴い管内蒸発熱伝達率も増加していくが、相対フィン高さ0.07付近から飽和状態になることが分かる。また管内凝縮熱伝達率に及ぼす相対フィン高さの影響を図14に示す。相対フィン高さの増加に伴い管内凝縮熱伝達率は、

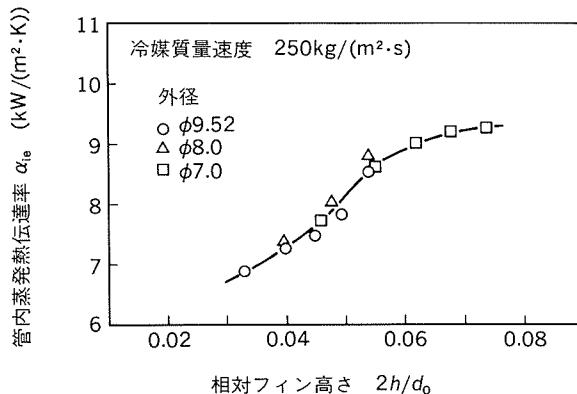


図13 管内蒸発熱伝達率に及ぼす相対フィン高さの影響

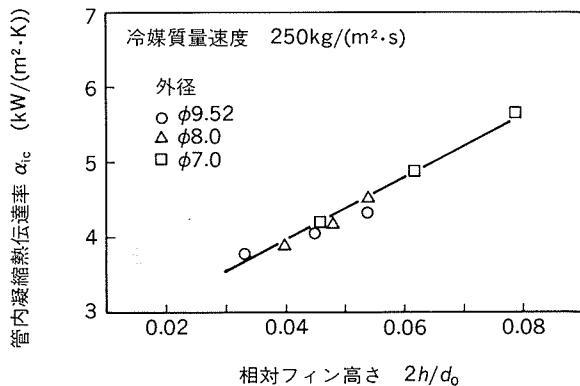


図14 管内凝縮熱伝達率に及ぼす相対フィン高さの影響

ほぼ比例的に増加する傾向にある。管内蒸発熱伝達率と管内凝縮熱伝達率は、等冷媒質量速度の場合、管外径に関係なく共に一つの曲線あるいは直線で近似できることが分かる。

##### 4.2 濡縁長さの影響

管内蒸発熱伝達率に大きく影響を及ぼすと考えられる濡縁長さに関して、相対濡縁長さ ( $L/\pi d_0$ ) を用いて整理した結果を図15に示す。相対濡縁長さの増加に伴い管内蒸発熱伝達率は増加している。ただし、相対フィン高さの場合と同様に、相対濡縁長さが増加するほど管内蒸発熱伝達率の増加率は減少している。

##### 4.3 液溜り面積の影響

管内凝縮熱伝達率に大きく影響を及ぼすと考えられる液溜り面積に関して、液溜り面積を除く管内面積で無次元化した相対液溜り面積 ( $S_1/S_2$ ) を用いて整理した結果を図16に示す。相対液溜り面積の増加に伴い管内凝縮熱伝達率は、ほぼ比例的に増加する傾向にある。

##### 4.4 ねじれ角の影響

管外径毎に熱伝達率が最大となるねじれ角（最適ねじれ角）が存在する。特に、この傾向は管内蒸発熱伝達率の場合に顕著であり、管外径と最適ねじれ角の関係を整理した結果を図17に示す。管外径が小さくなるに伴い最適ねじれ角も小さな値となっていくのが分かる。また、

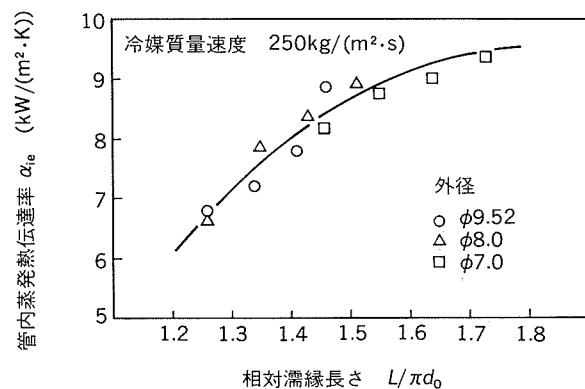


図15 管内蒸発熱伝達率に及ぼす相対濡縁長さの影響

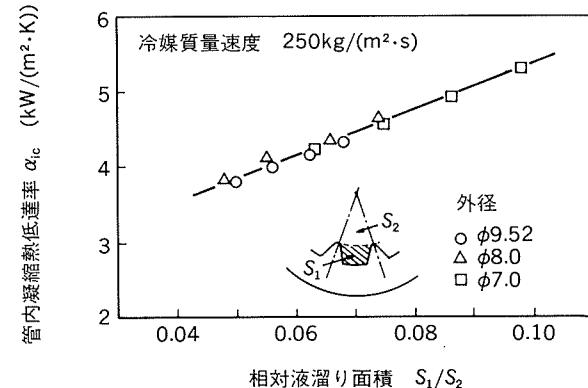


図16 管内凝縮熱伝達率に及ぼす液溜り面積率の影響

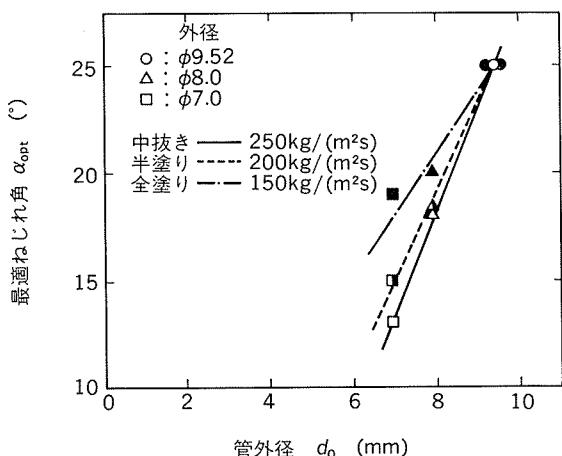


図17 外径と最適ねじれ角の関係

低冷媒質量速度の場合の方が、高冷媒質量速度の場合よりも最適ねじれ角は大きな値となっており、その傾向は、管外径が小さい時ほど顕著である。

## 5. リップルフィンチューブの製造技術の変遷

### 5.1 転造方式

リップルフィンチューブは、いわゆる転造法により製造される。用いる工具の違いにより、(a) ロール転造法と(b) ボール転造法の2種類があり、概略を図18に示す。基本的な部分は両者共通であり、管内に溝プラグを保持し、転造ロールあるいは転造ボールが管を溝プラグに押し付けながら自転及び遊星回転をする。管の送りは、出側に設けられた引取り装置により与えられる。ロール転造法は、フラット部分を有するロールを用いるため管表面が比較的きれいに仕上がる。しかし、転造ロールの自転のためロール内側にはベアリングが組み込まれており、工具費の増加、セッティングの煩雑さ等の問題がある。また、転造ロールを組み込む転造ヘッドが大きく、質量が増加すること、回転のバランス調整が難しくなること等から、転造ヘッドの高速回転は難しい。一方、ボール転造法は、管表面との接触部分が球面状であるため、

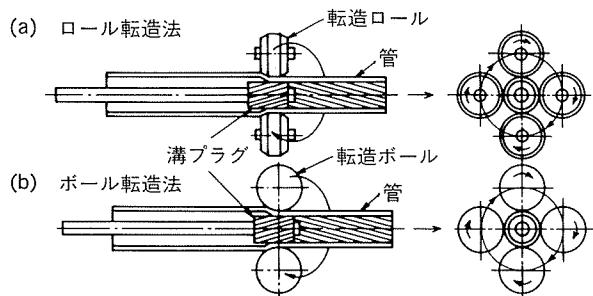


図18 (a)ロール転造法と(b)ボール転造法

管表面に加工跡（いわゆるポールマーク）が残る。しかし、転造ロールの場合のようにベアリングの必要はないため、工具費は安く、セッティングも容易である。また、転造ボールを組み込む転造ヘッドは小さく、軽量であるため、転造ヘッドの高速回転が可能である。

### 5.2 転造ヘッドの回転方式

転造ロールあるいは転造ボールを組み込んだ転造ヘッドの回転方式は、大別すると2種類ある。一つは、モータの回転をベルト等を介し間接的に転造ヘッドに伝達する方式（図19）であり、もう一つは、モータのロータシャフトの先端に転造ヘッドを取り付け、直接モータの回転を伝達する方式（図20）である。また、後者的方式は、ロータシャフトの支持方法の違いにより、(a) スティールベアリング方式と(b) 磁気ベアリング方式の二つに分類することができる。

ベルト方式は、市販のモータを用いることができ安価である。しかし、ランニングコスト（ベルト、ベアリン

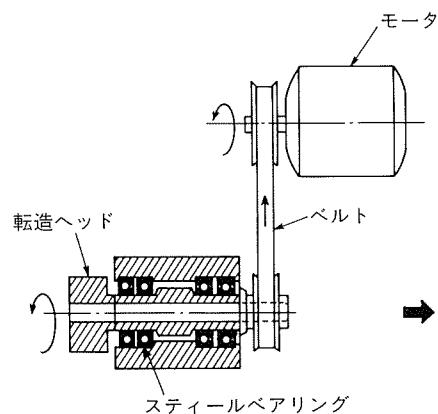
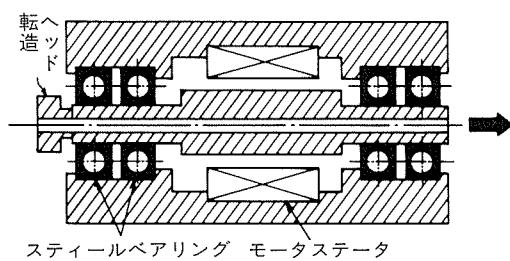
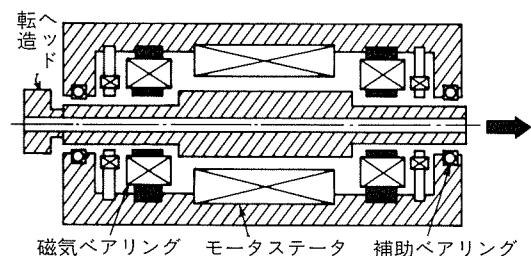


図19 転造ヘッド間接回転方式(ベルト方式)



(a) スティールベアリング方式



(b) 磁気ベアリング方式

図20 転造ヘッド直接回転方式

グ等)が高い、スペースをとる、回転数が低い(～10000 rpm)等の問題がある。スティールベアリング方式は、コンパクトではあるが特注のモータのため高価であり、ランニングコスト(ベアリング等)も高い。回転数は比較的高回転である(～25000rpm)。磁気ベアリング方式もコンパクトであるが特注のモータであるため高価である。しかし、ロータは磁気浮上しステータと接触しないため、スティールベアリングのように定期的な部品交換の必要はなく、ランニングコストは安い。また、ロータが非接触のため高速回転が可能である(～45000rpm)。

### 5.3 細径化に伴う空引き方式

前述の如く、近年リップルフィンチューブの細径化が進められている。細径のリップルフィンチューブを直接転造法により製造する場合、溝プラグを始めとする加工工具が小さくなり、加工工具の製作自体が難しくなること、加工工具の強度の問題、さらに製品単重の軽量化に加えて、転造速度が遅くなることによる能率ダウン等多くの問題がある。管外径の大きなところで転造加工を行い、加工速度が速い空引き加工により、縮径のみを行う方法も考えられたが、空引き加工時に発生する底肉厚の増加が大きな問題であった。近年、この空引き加工における底肉厚の増加を抑制する方法として、後方張力を付加しつつ空引き加工を行う方法が開発された<sup>6)～8)</sup>。

### 5.4 製造技術の変遷

リップルフィンチューブの製造技術の重要な課題は、いかに高速回転で転造加工を行うかということである。より高速回転での転造を目指して、転造方式はボール方式に、また転造ヘッドの回転方式は直接回転方式の磁気ベアリング方式へと移行してきている。さらに、細径品の効率的な製造方法として、後方張力を付加した空引き法が実用化されてきている。

## 6. 代替冷媒対策

### 6.1 フロンの規制

フロンガスは、低毒性、不燃性、化学的・熱的安定性、優れた熱力学的性質、低腐食性、選択性の溶解性等多くの特長により、冷媒、発泡剤、噴射剤、洗浄剤等の分野で広く使用してきた。しかし、昨今、地球環境問題の一つとして、オゾン層破壊の問題があり、表5及び表6に

示す一部のフロンがオゾンを破壊する一因であると見られている<sup>9)10)</sup>。これらの中で、空調・冷凍機の冷媒として広く用いられているCFC、HCFCに関しては、1987年に採択されたモントリオール議定書に基づき、1989年7月からCFC規制がスタートしている。1992年のコペンハーゲン会議により、図21に示すようにCFCの削減は、大幅に前倒しとなり、新たにHCFCの規制も追加され採択された<sup>11)</sup>。

### 6.2 代替冷媒の開発状況

現在、開発中の空調・冷凍機用の代表的な代替冷媒の特性と、開発状況を表7に示す。CFCの代替冷媒として、HCFCも開発されているが、HCFCも規制の対象であるので将来的には、HFCへの転換が必要となってくる。空調機用の冷媒として広く使用されているHCFC-22の代替候補冷媒を表8に示す。また、表9に主な代替候補冷媒の特性を示す。表8及び表9に示すように代替候補冷媒としては、2種類以上の混合冷媒が有力であるが、いずれも個別の解決すべき技術的課題を有しており、まだ代替冷媒の選定には至っていない<sup>5)</sup>。

なお、空調機用の代替冷媒としては、上述のHFC系の混合冷媒が最有力候補であるが、将来的な脱フロン(脱ハロゲン化炭化水素)の観点から、フッ素化アルコール・エーテル類、炭化水素系、二酸化炭素、アンモニア等の検討も開始されている<sup>12)13)</sup>。例えば、米国では、パッケージエアコンにプロパンを使用した実験結果も報告されている<sup>14)</sup>。

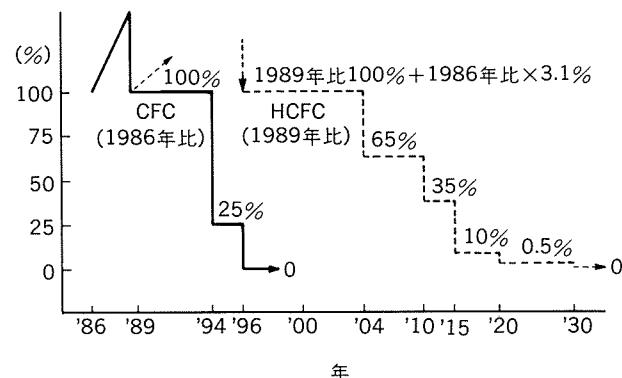


図21 CFC及びHCFCの削減計画<sup>11)</sup>

表5 フロンの種類と特性<sup>9)</sup>

種類	名 称	特 徴
FC	フルオロカーボン	オゾン層を破壊しない。大気圏で安定で長寿命である。
CFC	クロロフルオロカーボン	大気圏で安定でオゾン層を破壊する。C3以下のCFCが規制対象である。
HCFC	ハイドロクロロフルオロカーボン	大気圏で分解しやすい。オゾン層を破壊する力が弱い。過渡的物質。
HFC	ハイドロフルオロカーボン	オゾン層を破壊しない。大気圏でHCFCより安定で長寿命。
ハロン	ブロモクロロフルオロカーボン	CFCより3～10倍オゾン層を破壊する力が強い。

表6 代表的な規制対象ハロゲン化炭化水素と代替冷媒の性質<sup>10)</sup>

冷 媒	化 学 式	CA登録番号	分子量	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>b</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	LT(y)	ODP	GWP	毒性	可燃性
<規制対象特定フロン CFC類>											
CFC-11	CCl <sub>3</sub> F	75-69-4	137.37	-111	23.8	198	75	1.0	1.0	低	無
CFC-12	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	75-71-8	120.91	-158	-29.8	111.8	111	1.0	2.8	低	無
CFC-113	CCl <sub>2</sub> FCClF <sub>2</sub>	76-13-1	187.38	-35	47.6	214.1	90	0.8	1.2	低	無
CFC-114	CClF <sub>2</sub> CClF <sub>2</sub>	76-14-2	170.92	-94	3.6	145.6	185	1.0	3.6	低	無
CFC-115	CClF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	76-15-3	154.47	-106	-38.7	79.8	380	0.6	4.0	低	無
<代替フロン HCFC類>											
HCFC-22	CHClF <sub>2</sub>	74-45-6	86.47	-160	-40.8	96.15	16	0.05	0.34	低	無
HCFC-123	CHCl <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	306-88-2	152.98	-107	27.7	183.71	2	0.02	0.02	低*	無
HCFC-123a	CHClFCClF <sub>2</sub>	354-23-4	152.93	-78	28	(185)	-	-	-	(低)	無
HCFC-124	CHClFCF <sub>3</sub>	2837-89-0	136.48	-199	-12.1	122.5	7	0.02	0.09	低*	無
HCFC-141	CH <sub>2</sub> ClCHClF	25167-88-8	116.95	-6	76	(269)	-	-	-	(低)	有
HCFC-141b	CH <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> F	1717-00-6	116.95	-103	32.1	204.2	9	0.08	0.10	低*	9~16%
HCFC-142b	CH <sub>3</sub> CClF <sub>2</sub>	75-68-3	100.50	-131	-9.2	137.2	19	0.05	0.3	低	9~15%
HCFC-225ca	CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub>	422-56-0	202.94	-94	51.1	203.6	-	<0.04	-	低*	無
HCFC-225cb	CClF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CHClF	507-55-1	202.94	-97	56.1	211.8	-	<0.04	-	低*	無
<代替フロン HFC類>											
HFC-23	CHF <sub>3</sub>	75-46-7	70.01	-163	-82.1	25.9	-	0	-	低	無
HFC-32	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	75-10-5	52.02	-	-51.8	78.4	-	0	0.13	低	14~28%
HFC-125	CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	345-33-6	120.02	-103	-48.5	66.2	25	0	0.84	低*	無
HFC-134	CHF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	359-35-3	102.03	-89	-23	118.5	-	0	-	(低)	無
HFC-134a	CH <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub>	811-97-2	102.03	-101	-26.2	101.15	21	0	0.3	低*	無
HFC-143	CH <sub>2</sub> FCHF <sub>2</sub>	430-66-0	84.04	-84	5.0	71.2	-	0	-	(低)	有
HFC-143a	CH <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	420-46-2	84.04	-111	-47.4	73.1	42	0	0.75	(低)	有
HFC-152a	CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>	75-37-6	66.05	-117	-24.7	113.5	2	0	0.03	低	4~18%

T<sub>m</sub>: 融点, T<sub>b</sub>: 沸点, T<sub>c</sub>: 臨界温度, LT: 大気中寿命(単位 年), ODP: オゾン破壊係数, GWP: 地球温暖化係数,  
毒性欄の\*は試験中, 可燃性欄の数字は爆発限界(空気中の vol.%)を示し, 括弧内の数値は推算値である。

表7 代替フロンの特性と開発状況<sup>9)</sup>

項 目	HCFC (Hydrochlorofluorocarbon)						HFC (Hydrofluorocarbon)						
	22	123	124	141b	142b	225ca	225cb	23	32	134a	125	143a	152a
名 称	CHClF <sub>2</sub>	CHCl <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CHClF -CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> F	CH <sub>3</sub> CClF <sub>2</sub>	CHCl <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CHClF -CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CHF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>
化 学 式													
沸 点(°C)	-40.8	27.5	-12.0	32.0	-9.7	51.1	56.1	-82.1	-51.7	-26.3	-48.5	-47.4	-25.0
オゾン破壊能(ODP)	0.055	0.02	0.022	0.11	0.065	0.025	0.033	0	0	0	0	0	0
地球温暖(GWP)	510 (0.36)	29 (0.02)	150 (0.1)	150 (0.12)	540 (0.42)	55 (0.04)	230 (0.15)	12000 (5.7)	220 (0.13)	420 (0.25)	860 (0.84)	1000 (0.76)	47 (0.03)
化能(H-GWP) <sup>(1)</sup>	15	1.6	6.6	8	19	2.6	7.7	310	6	16	28	41	1.7
ライフタイム(年)	-	I	III	II	-	IV	IV	-	V	I	III	-	-
化 密 法 <sup>(2)</sup>	2-93	2-97	審査済	審査済	2-100	審査済	審査済	2-47	-	審査済	-	審査済	2-86
許容濃度(ppm) <sup>(3)</sup>	1000	10	500	500	1000	-	-	1000	-	1000	-	1000	-
燃 烧 性 (燃 烧 範 囲 %)	不燃	不燃	不燃	9.0~15.4	6.8~18.2	不燃	不燃	不燃	13.3~ 29.3	不燃	不燃	7.0~19.0	4.0~19.6
用 途													
冷 媒	○	○	○		○			○	○	○	○	○	○
発 泡 劑	○	○	○	○	○				○	○	○		
噴 射 劑	○		○	○	○								
洗 净 劑				○				○					
消 火 劑			○							○			
代替対象フロン	12	11, 113	114	11, 113	12		113	13	22, 502	12	22, 502	22, 502	12
開 発 状 況	上 市	上 市	開 発 中	上 市	上 市	試 販 中 <sup>(4)</sup>		上 市	開 発 中	上 市	開 発 中	開 発 中	上 市

注(1) GWP : Global Warming Potential CO<sub>2</sub>の値を1.0とした相対値 H-GWP : Halocarbon GWP CFC-11の値を1.0とした相対値

(2) 数字は既存科学物質ナンバー, 審査済は化密法の審査済みのもの

(3) PAFT の暫定値及び簡易試験による推定値を含む

(4) HCFC-225ca と HCFC-225cb のミックス品を試販中

表8 HCFC-22の代替候補冷媒<sup>5)</sup>

候補冷媒	組成(質量%)
① 32/125	60/40
② 32/134a	30/70
③ 32/125/134a	10/70/20
④ 134a	—
⑤ 32/125/134a/290	20/55/20/5
⑥ 32/125/134a	30/10/60
⑦ 32/134a	25/75

表9 主な代替候補冷媒の特性<sup>5)</sup>

代替冷媒 特性	HCFC-22	134a	32/125/134a (30/10/60)	32/125 (60/40)	32/134a (25/75)
GWP <sup>(1)</sup>	0.36	0.25	0.28	0.44	0.23
可燃性 <sup>(2)</sup>	◎	◎	○	○	△?
取り扱い易さ <sup>(3)</sup>	○/○	○/△	△/○	○/△	△/○
理論COP比	1.00	0.97	0.96	0.91	0.97
能力比	1.00	0.60	0.98	1.45	0.89
吐出圧力 $P_{dab}$ (MPa)	1.94	1.32	2.10	3.10	1.88
吐出温度 $T_d$ (°C)	91	68	85	90	84

注(1) CFC-11を1(基準)とした地球温暖化係数

(2) ◎: 不燃, ○: 実用上殆ど不燃, △: ある条件で可燃?

(3) 左側; ○: 単一 or 非共沸冷媒, △: 非共沸冷媒  
右側; △: 圧力, 性能面での短所あり

### 6.3 代替冷媒に対する伝熱管側の対応

#### 6.3.1 伝熱性能の向上化

まだ代替冷媒が決定されていない状況下ではあるが、現在検討されている代替冷媒では、従来のHCFC-22と比較し、伝熱性能の低下が考えられる。これを補うべく高性能伝熱管の開発が必須課題である。4章に述べたように、フィンを高く、頂角をスリムに、さらに最適ねじれ角及び最適な条数を選定することにより、リップルフィンチューブの高性能化が進められている。しかし、これらの諸元の改善により得られる濡縁長さと管内蒸発熱伝達率との関係からも明らかなように、ある領域以上では伝熱性能は飽和する傾向にある。したがって、更なる伝熱性能の向上に関しては、従来の三角形フィンのシングル溝という範囲から抜け出た新形状の開発が必要である。

#### 6.3.2 管内面残油量の低減化

ルームエアコン等では、長時間停止の際に、冷媒はコンプレッサ内に蓄えられる。コンプレッサ内で冷媒と冷凍機油が二層分離すると、起動時に冷凍機油をほとんど含まない液冷媒を吸収するため、コンプレッサの摺動不

良を発生する危険性が高まる。このため冷凍機油は、冷媒と相溶することが要求される。現在検討されている代替冷媒は、一般的に鉱物系潤滑油と相溶性が悪いため、新たな冷凍機油の検討が行われている<sup>15)</sup>。一方、銅管の加工時に用いられる加工用潤滑油に関しては、従来熱交換器組立ての際に実施されていた洗浄工程が、トリエタン等の有機溶剤の使用規制により廃止されつつあることに伴い、銅管内の残留油分は洗浄されずそのまま管内に残ることになる。管内に残留した銅管の加工用潤滑油と冷凍機油及び代替冷媒の共存下でそれぞの相溶性の問題等が懸念され、銅管加工用潤滑油の見直し及び銅管内の残油量の規定(0.1mg/m以下)が検討されている。

## 7. おわりに

空調・冷凍機の熱交換器用伝熱管として広く用いられてきているリップルフィンチューブに関して、高性能化、省スペース化、軽量化を目的として行われてきた数々の改良の変遷とそれに伴う製造技術の変遷を整理して紹介した。また、フロンの削減規制に伴い代替冷媒を使用する際、伝熱管に要求されている課題の一部を紹介した。

平滑管に比べ管内面熱伝達率で約3倍の向上を実現したリップルフィンチューブではあるが、今後の代替冷媒化の動きの中、更なる伝熱性能の向上を目指した高性能用新形状の開発が不可欠であると考えられる。

## 参考文献

- 伊藤正昭, 木村秀行: 日本機械学会論文集, 45-389 (1979), 118.
- 日時 寛, 西本嘉弘, 橋本博實, 宮田勝夫, 野世渕 精, 若松千代治: 本誌, 27 (1986), 1.
- H.Morita, Y.Kito and Y.Sato : Tube & Pipe Technology, Nov. & Dec. (1993), 53.
- 森川喜之: 日本冷凍協会シンポジウム「代替フロン技術の開発状況」, (1993), 47.
- 堅田晃英: 第33回伸銅技術研究会講演概要集, (1993), 43.
- 特公告平4-57406.
- 特公告平4-74086.
- 特公告平4-74087.
- 高市 侃: 冷凍, 68-786 (1993), 1.
- 蒔田 葵: 冷凍, 68-786 (1993), 24.
- 角南元司: 冷凍, 68-786 (1993), 111.
- 高田秋一: 日本冷凍協会セミナー「フロンを使わない冷凍機の開発動向」, (1993), 57.
- Per-Ering Frivik : JAR Seminar' International Seminar on Heat Transfer, Thermophysical Properties and Cycle Performance of Alternative Refrigerants', Japan, (1993).
- David E.Treadwell : International Conference on Alternatives of CFCs and Halons, Berlin, (1991).
- 高木 実: 日本冷凍協会シンポジウム「代替フロン技術の開発状況」, (1993), 15.

技術資料

冷凍空調機器熱交換器銅管の損傷事例と対策

永田公二 河野浩三

住友軽金属工業株式会社技術研究所

## 冷凍空調機器熱交換器銅管の損傷事例と対策\*

永田公二\*\* 河野浩三\*\*\*

### Failure and Its Countermeasure of Copper Tubes of Aire Conditioners and Refrigerators

Koji Nagata and Kozo Kawano

This paper describes the case studies on the failures due to pitting corrosion of copper tubes in the heat exchanger and piping of air conditioner and refrigerator. In addition, failures by SCC, fatigue crack and crack due to freezing which have rarely occurred due to mishandling/improper design are introduced. Pitting corrosion is classified into two types. One is called as formicary corrosion having very small pit of around 0.1mm dia. and complicated cavern occurred in wet atmosphere. The other is fairly large size pit similar to usual one experienced in circulating cooling/heating water piping.

Formicary corrosion occurs prematurely at workshop of heat exchanger of air conditioning units. Following two substances used during installation of units are confirmed as corrosive media. One is 1.1.1-trichloroethane used for degreasing/rinsing expanding oil. The other is some kinds of self evaporating lubricant oil which is likely to adopt to avoid rinsing by organic chlorine solvents from view point of earth environment. In addition, heat exchanger tube of refrigerator set at dinning room or air connditioner at machinery factory failed due to formicary corrosion. In all cases, corrosion media is estimated to be carboxylic acid in humic condition, such as formic acid, acetic acid and so on, which is decomposed from 1.1.1-trichloroethane, lubricant oil or machining oil. This paper shows the evaluation methode of self lubricant oil having anti-formicary corrosion based on the hydrysia and corrosion test.

Pitting corrosion in air conditioning coils occurs in the system having the open heat storage water tank. The result of EPMA/EDX of scale covered with pit shows invariably existence of P. This fact suggests that inhibitor of phosphoric added to circulating water in this system is closely related to the causes of this type of pit, which is much different from conventional type of pits, so called Type I /Type II. Laboratories test makes clear that new type of pit occurs in the specific complex addition of some kinds of inhibitor, e. g. aminotrimethylene phosphonic acid (ATMP) and ZnSO<sub>4</sub> and BTA. To prevent pitting, water treatment by increasing pH and increasing Ca hardness is effective.

SCC is rarely experienced in copper piping with the specific plastic cover from which ammonium ion is likely to be detected. Fatigue is also rarely experienced in piping due to the vibration generated from compressor during operation and the oscillation of truck during land transport of units.

#### 1. はじめに

冷凍空調機器熱交換器や配管には大量の銅管が使用されており、その使用実績は極めて良好であるが、製造条

件や使用環境によっては稀に腐食や割れによる漏洩事故を経験している。漏洩の原因は、蟻の巣状腐食、孔食、応力腐食割れ、疲労割れ等である。

このうち、熱交換器銅管に生じた腐食は、主として、蟻の巣状腐食と孔食である。前者は熱交換器製造工程時に使用する脱脂洗浄剤（塩素系有機溶剤）やプレス成形や拡管に使用された潤滑油の腐食作用によると推定され

\* 第33回伸銅技術研究会(1993年11月、於・大阪)にて発表

\*\* 技術研究所金属材料第二研究部、工学博士

\*\*\* 技術研究所金属材料第二研究部

てきたが、最近の研究により、これらの物質の分解生成物であるギ酸や酢酸等の低級カルボン酸による腐食であることが明らかにされた<sup>1)</sup>。後者は、冷温水を銅管の内側に循環させる空調システムにおいて、冷温水質や投入されるインヒビターとの関係で生じるが、特に、インヒビターとして重合リン酸塩系のものが添加された開放型のコンクリート製蓄熱槽を有するシステム中での事例が多い。最近の研究によれば、重合リン酸塩系防錆剤添加冷温水における水質条件と孔食発生との間に密接な関係のあることが立証され、この結果に基づき適切なインヒビターの用い方が提示された<sup>2)</sup>。

一方、空調機器配管部に漏洩の生じることは極めて稀であるが、応力腐食割れ、疲労割れ、膨張破断等が経験されている。これらの破断事故には、銅管外側の被覆に用いた断熱材料から溶出したアンモニア、運転時におけるコンプレッサーの振動や輸送時に機器に加わる振動あるいは管内に滞留した水の凍結等が各々関与したものである。

このように、熱交換器銅管の損傷事例に対しユーザーのご協力のもとで多くの調査、研究がなされ、原因と対策についてユーザー各位とその都度協議してきた。本稿では、主として当社に持ち込まれた銅管の損傷事例を損傷形態別に分類し、原因と対策を示した。なお、ここで対象とした製品は、ルームエアコン、パッケージエアコン、大型空調機器のファンコイルユニットやエアハンドリングユニット及び冷媒配管等であり、吸収式冷凍機は、本機器の実績がさほど多くないものもあって対象外とした。

## 2. 蟻の巣状腐食

### 2.1 塩素系有機溶剤による腐食事例

冷凍空調機の生産が本格化した1970年代の後半より図1に示す特異な形態を持つ腐食が国内外で生じるようになった。微小な孔食が管肉厚内部において複雑に入り組んで進行しており、このような形態から蟻の巣状腐食と名付けられた<sup>3)</sup>。当時この種の腐食に関する報告は皆無であり、原因の解明、対策の樹立は容易でなかったが、

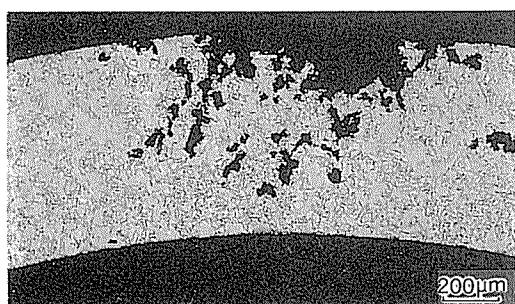
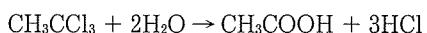


図1 1,1,1-トリクロロエタンにて脱脂洗浄した空調機熱交換器の銅管に生じた典型的な蟻の巣状腐食

漏洩事故発生状況から冷凍空調機の組立工程〔アルミ板のフィンプレス加工→銅管への差込み抜管→脱脂→リターンペンド部硬ろう付→水圧検査〕のうち、プレス成形や抜管に使用した潤滑油の洗浄に用いた塩素系有機溶剤が腐食媒として有力視された。とりわけ、漏洩事故が1.1.1-トリクロロエタンを使用したラインに限られ、トリクロロエチレンやメタクレンを用いたラインでは皆無であったことから、1.1.1-トリクロロエタンが腐食に関与していることは明白であった。しかし、なぜ1.1.1-トリクロロエタンのみが腐食媒になるのか謎であった。

能登谷らはギ酸や酢酸等の低級カルボン酸がリン脱酸銅管に蟻の巣状腐食を生ぜしめることを明らかにした<sup>4)</sup>。これにヒントを得て、浜元らが市販の工業用塩素系有機溶剤について加水分解実験を行い、加水分解反応において1.1.1-トリクロロエタンのみが次式に従い酢酸を生じること、このテスト環境でのみ蟻の巣状腐食が再現されるとの結果を得たことから、蟻の巣状腐食の本質はギ酸、酢酸等の直鎖アルキルカルボン酸を含む湿った環境に於ける腐食であることが明らかになった<sup>4)</sup>。



対策として、水圧検査後十分な乾燥を行うこと、例えば、スチームページ後高温(75°C)の空気で乾燥する、あるいは銅管内の湿った空気を窒素ガスでページして両端を封じ保管する等水分と空気を管内に残存させないことであり、冷凍空調機の組立工場において効果を發揮している。

### 2.2 撥発性潤滑油による腐食事例

冷凍空調機の組立工程の洗浄工程において有機溶剤を使用することは、環境問題から規制される傾向にあり、アルミ板のフィンプレス加工、銅管のヘアピンや抜管加工後に洗浄を要しない撃発性潤滑油の実用化が検討され一部で採用されている。しかし、最近米国某社の撃発性潤滑油により蟻の巣状腐食が生じた<sup>5)</sup>。この腐食事故例の調査において、潤滑油の加水分解によりギ酸の生成することが確認され、加工後水分を除去乾燥することが重要であると指摘された。潤滑油の加水分解によるギ酸の生成は、パラフィンを主成分とする基油自体の分解ではなく、油性向上等のために添加されているアルコール、エステル、エーテル等が加水分解したものであろう。

撃発性潤滑油にも蟻の巣状腐食を生ぜしめる場合のあることが判明し、適正な撃発性潤滑油の選定に関心が集まるようになった。すなわち、潤滑油選定に際し、潤滑性、撃発性、金型摩耗性、作業環境性、表面処理アルミフィンの親水性への影響等に加え、蟻の巣状腐食性も考慮する必要がある。蟻の巣状腐食防止のために上述のように潤滑油の腐食性評価試験法を確立する必要があり、当社では次の二種類の試験法を検討しているのでその概要を紹介する。

テスト（1）油の酸化促進（分解）試験：油5gと蒸留水50mlを還流冷却器付フラスコ(150ml)内で24

時間沸騰させ、冷却後水層約2mlをシリングで抜取りイオンクロマトグラフ法にて有機酸を分析する。併せてpHを測定する。なお、Cu, Cu<sub>2</sub>Oを共存させた場合についても同様の試験を行い、有機酸生成への影響を評価する。

テスト(2)銅管腐食試験： $\phi 7 \times t 0.35\text{mm}$ の内面溝付銅管をイソパラフィン100%の潤滑油でU曲げ後、内面未洗浄のまま供試管とする。試験油と蒸留水を容積比で1:9に調整後3mlを供試管内に加え、両端をペンチで圧着密封し、この状態で炉内150°Cあるいは400°Cの空気炉に直立状態で5分間保持する。その後炉外に取出し冷却後両端を開放しO<sub>2</sub>ガスを封入して（比較のため封入無も実施）再度密封し、1～3週間放置後銅管内面及びその断面を観察する。

油選定試験結果の一例を以下に示す。評価対象とした揮発性潤滑油は、蟻の巣状腐食の生じた米国製潤滑油（油A）、イソパラフィン100%の基油（油B）及びこれに潤滑性向上剤（高級アルコール、エステル）等を数%添加したもの（油B'）更に数種類の国内油メーカー試作の潤滑油（油C）である。テスト(1)におけるギ酸イオン生成量とpHを図2に示す。油AのHCOO<sup>-</sup>は油Bに比べ2桁以上高いこと、油B'は油Bに比べHCOO<sup>-</sup>が著しく増大することから蟻の巣状腐食発生傾向の大きいものと推定され、一方、国内メーカー試作品についてはHCOO<sup>-</sup>が著しく少なく蟻の巣状腐食発生傾向の小さいものと推定された。テスト(2)において、U曲げ部（底部）より約40mm上部の内面が白紫色に変色しこの部分に蟻の巣状腐食が生じた。腐食部の断面例を図3に示す。この油はテスト(1)においてCu, Cu<sub>2</sub>Oとの共存下でHCOO<sup>-</sup>が増大したものである。テスト(1)におけるHCOO<sup>-</sup>量とテスト(2)の銅管の腐食発生状況を表1に示す。ギ酸イオン生成量の極めて多くかつ蟻の巣状腐食事故を生じた油Aは加熱温度、放置時間によらず、すべての条件下で蟻の巣状腐食が再現され、400°C加熱材においてより典型的

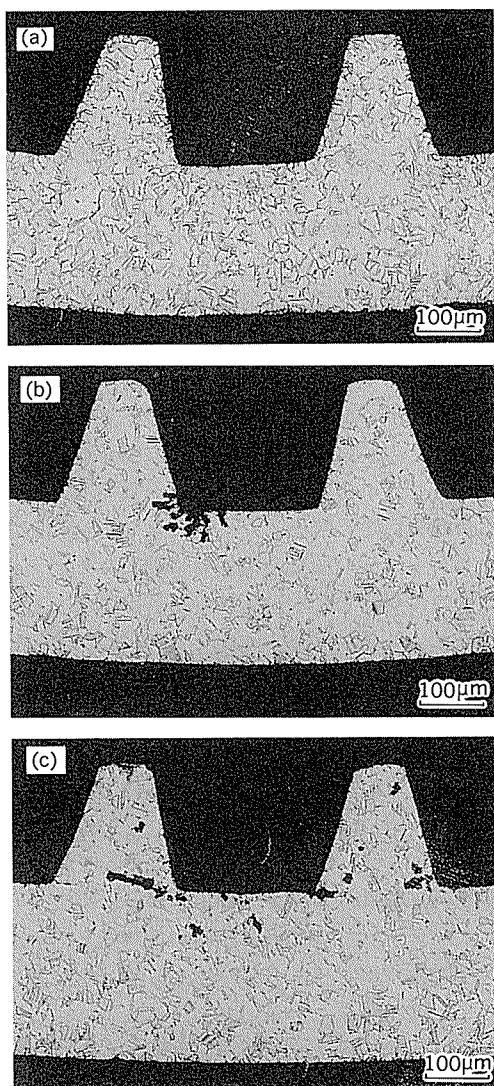


図3 自己揮発性油C<sub>1</sub>による銅管の腐食状況  
(a) 150°Cで5分間加熱後室温にて3週間保持  
(b) 400°Cで5分間加熱後室温にて1週間保持  
(c) 400°Cで5分間加熱後室温にて3週間保持

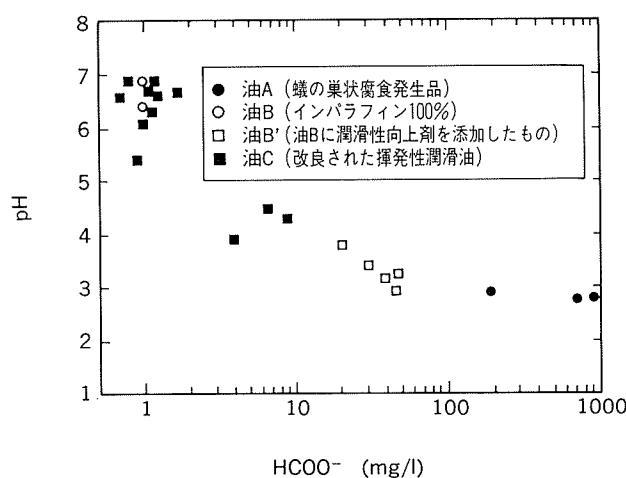


図2 各種自己揮発性油の沸騰水24時間処理後のpH値とHCOO<sup>-</sup>生成量

表1 各種自己揮発性油による蟻の巣状腐食の発生と加水分解試験におけるギ酸イオンの生成

供試油	実験1(分解試験)	実験2(腐食試験) <sup>(1)</sup>
	ギ酸イオン生成量(mg/l)	150°C×5min 400°C×5min
A	700～900	×
B	<1～2	○ ○
B'	26～43	△ ○
C <sub>1</sub>	4～7	○ ×
C <sub>2</sub>	5～13	○ ×
C <sub>3</sub>	0.9	○ ○
C <sub>4</sub>	<0.3	○ ○

注(1) 蟻の巣状腐食: ×発生 △僅かに発生 ○腐食なし

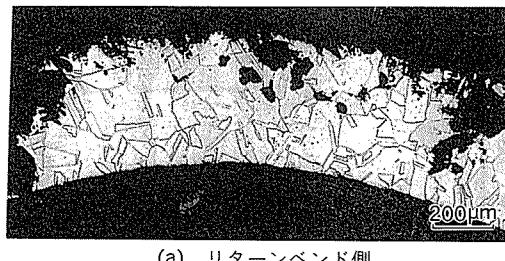
な蟻の巣状腐食が生じた。更に、フィンプレス性、金型摩耗性を向上させた国内メーカー試作油の一部（C1, C2）にも400°C加熱、O<sub>2</sub>封入有の条件で蟻の巣状腐食が生じたが、この油の場合も、テスト(1)においてCu, Cu<sub>2</sub>Oとの共存下でギ酸イオン量が増大したものである。その他の改良された揮発性潤滑油C3～C5は、ギ酸イオン量も極めて少なく蟻の巣状腐食は発生していない。以上のように、テスト(1)におけるHCOO<sup>-</sup>量とテスト(2)の銅管の腐食発生傾向との間にかなり良い対応がみられるが、両者に若干の食い違いもみられることから当面両テストを併用し評価するのが望ましいと考える。

### 2.3 使用環境下での腐食事例

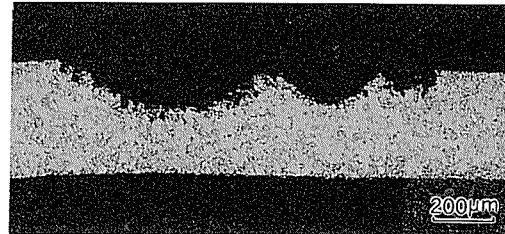
冷凍空調機器熱交換器に生じる蟻の巣状腐食の発生面での特徴は、熱交換器組み立て工程中に腐食が生じ、熱交換器の出荷前の気密検査で漏洩が発見される、すなわち、漏洩までの期間が短い、腐食速度が極めて大きい、ということがあげられる。漏洩事例の大多数は、2.1節と、2.2節で述べた組み立て工程中のものであるが、極めて稀に客先にて数か月から数年使用された後漏洩を生じる場合がある。このような事例では熱交換器の置かれている環境に蟻の巣状腐食を生ぜしめる腐食媒が存在するはずであるが、腐食媒を特定できていない。しかし、上述のように、蟻の巣状腐食の本質はギ酸、酢酸等の直鎖アルキルカルボン酸を含む湿った環境に於ける腐食であることが明らかになった現在、この点に的を絞って使用環境を検討すれば、腐食媒を特定できるはずである。ここでは使用中の空調機や冷蔵庫の熱交換器銅管に生じた二三の蟻の巣状腐食事例を紹介する。

事例（1）：社員食堂に設置された冷蔵庫蒸発器の熱交換器銅管に2年の使用で漏洩が生じた。熱交換器の外面は全面黒くカチオン電着塗装が施されている。漏洩は、塗膜の剥離したU曲げ管のロウ付け部近傍で生じていた。この部分の塗膜は剥離しており、その部分に多数の微小な孔食がみられ、その断面は典型的な蟻の巣状腐食の様相を呈していた（図4(a)）。一方、ヘアピン側のU曲がり部でも塗膜の剥離がみられ、塗膜剥離部に微小な孔食が散見されたが、その形態は図4(b)に示すように、一部に粒界腐食を伴う碗状の孔食であり、從来観察されてきた典型的な蟻の巣状腐食の形態と異なる。Uペンド部とヘアピン部での腐食形態の違いは、場所によって腐食媒濃度に差のあることによるものと推定された。対策として、腐食媒の特定がまず必要であるが、当面、曲げ加工等によっても塗膜の剥離を生じない塗装系の選定、Uペンド部とヘアピン部の再塗装などが考えられた。

事例（2）：数種類の切削油を使用する機械加工工場に納入されたパッケージ型エアコンの熱交換器銅管に6か月の使用で漏洩が生じた。銅管外面に局部的に赤褐色の変色がみられ、この部分において外側から内側に向かって蟻の巣状腐食が進行していた。機械加工工場では



(a) リターンペンド側



(b) ヘアピン側

図4 社員食堂に設置された冷蔵庫蒸発器の銅管に生じた蟻の巣状腐食

数種類の切削油を使用しており、この中に蟻の巣状腐食性の大きな油があるものと思われる。

## 3. 孔 食

### 3.1 孔食の事例と特徴

冷温水を銅管内に循環させるエアハンドリングユニットやファンコイルユニット空調機熱交換器（コイルと称される）は、LWC銅管をヘアピン加工後、アルミフィンと一体化させたもので、循環する冷・温水により空気冷却、減湿、加熱が行われる。銅管内面に生じる腐食は孔食に限られ、建築用銅管にしばしば生じる潰食は殆ど経験していない。孔食の生じた循環システムは開放型の蓄熱槽（コンクリート製である場合が多い）を有するものに限られる<sup>⑨</sup>。しかも、当社での漏洩管の調査結果によると、孔食を覆うスケール中からリンが検出される場合が多く、冷温水に添加された重合リン酸塩系防錆剤が孔食発生に関与した可能性が高い。（社）日本銅センター建築配管用銅管腐食対策技術委員会（昭和62年8月）の調査<sup>⑩</sup>によると、“首都圏で冷温水系統をもつ建物約1500棟のうち蓄熱槽をもつものは約180棟で、うち約20%に腐食抑制剤（いずれもポリリン酸塩系）が投入され、銅管の腐食事故は蓄熱槽系統の4件のみで、うち3件に腐食抑制剤が投入されていた。蓄熱槽系統の銅管腐食事故発生率は、腐食抑制剤を投入していないものに対して投入しているものでは、(3/20)/(1/80) = 12倍、つまり1オーダ高いことになる”。このように防錆剤の種類や添加条件によっては、かえって銅管の腐食を誘発することが関係者の間では知られているようだが、事故（孔食）に関する詳細な報告や発生要因に関する研究結果は公表されていない。

表2 冷・温水循環銅管に生じる孔食の特徴

タイプ	水質	銅管調質/配管	水質/水処理	スケール/皮膜
I型孔食	冷水	O/一過式	pH<7 高遊離炭酸 (井戸水)	Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub> ·3Cu(OH) <sub>2</sub>
II型孔食	温水	H/循環式 O/一過式	pH<7 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ≥1 (高塩素処理)	Cu <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> Cu <sub>2</sub> O, CuCl <sub>2</sub> CuSiO <sub>4</sub> ·xH <sub>2</sub> O
蓄熱槽 冷温水 孔食	冷・温水 (インヒビター有)	O/循環式	pH 7~8 PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 検出 リン酸塩系防錆剤添加	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> P, Zn, Ca
	冷・温水 (インヒビター無)	O/循環式 (稀にH)	pH 7~8	Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O Cu <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub>

防錆剤無添加の開放型蓄熱槽システムに使用された熱交換器銅管にも孔食による漏洩事故が少數ではあるが生じている。この場合の孔食形態及び生成スケールは、建築用銅配管で報告されている冷水型孔食に類似しているが、水質に関し大幅に異なっており典型的な冷水型孔食<sup>8)</sup>ではない。表2に建築用銅管で経験した孔食の特徴と本稿で紹介する冷温水循環システム空調熱交換器銅管に生じた孔食の特徴をまとめた。

松島らは、蓄熱槽冷温水（防錆剤無添加）中での孔食を再現するために、熱交換器組み立て工程時の諸因子、例えば拡管油、洗浄液、ろう付け時の管内面の雰囲気等の影響を1年にわたる通水実験にて検討した<sup>9)</sup>。均一かつ密着性の良い酸化皮膜の形成下では孔食が生じないこと、また孔食は専らO材に加工、加熱を加えた場合に限られH材には生じていないことを明らかにした。従って、このタイプの孔食も冷水型孔食、いわゆるタイプI型孔食同様銅管内面に既に生成していたカーボン皮膜も関与した可能性が大であり、この点からの検討、対策も有効であろう。

### 3.2 重合リン酸塩系防錆剤添加冷温水システムでの孔食事例

本節では、開放型の蓄熱槽システム空調熱交換器銅管で経験した孔食のうち、発生件数が多くかつ従来全く報告のない重合リン酸塩系防錆剤添加冷温水系システムにおける孔食事例と当社での孔食再現実験結果を紹介する。

本使用環境下でみられる典型的な孔食部のEDXによるスケール分析結果と孔食部の断面状況を図5に示す。事故管の腐食部の内面は、スケールが斑点状に形成されている箇所においてその下部に孔食がみられ、緑青色のカサブタ状部分からX線回折によりリン酸亜鉛が、まれに塩基性硫酸銅が検出された。内部のスケールは非晶質であり、赤褐色の生成物が堆積しており、その下部において腐食が生じていた。これら内部スケールから、EDX分析によりP, Zn, Caが、特にPが明瞭に検出された。

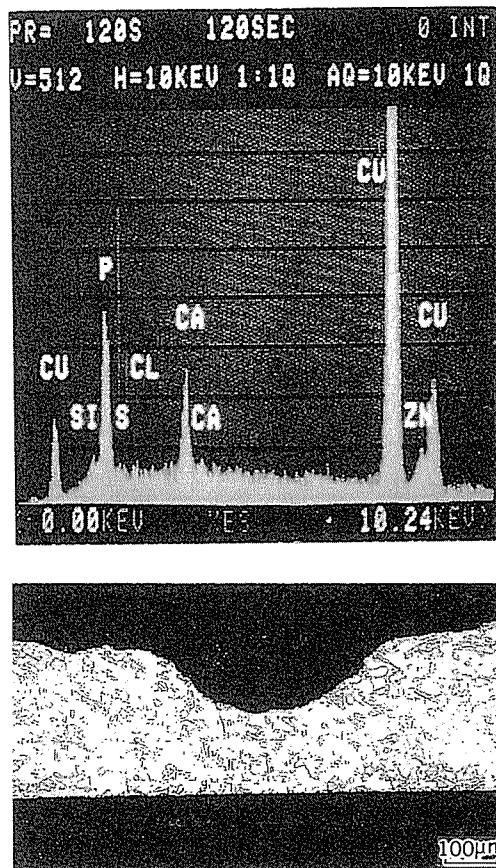


図5 開放型蓄水槽から供給された冷・温水を使用する空調機熱交換器銅管に生じた孔食の断面とスケール分析結果

孔食部の形態は写真に示すように間口の広いものである。このように腐食生成物ならびに腐食形態は建築用銅管に生じるタイプI, II型の孔食のものとは異なる。

当社に持ち込まれた類似の孔食による漏洩事故は、最近6年間で15件をかぞえ、冷温水循環システム熱交換器銅管の漏洩事故件数の3分の2を占めている。このうち

表3 ファンコイルユニット用熱交換器銅管に使用され孔食を発生した事例における循環水の水質分析結果  
(これらの事例においては、いずれもリン酸塩系インヒビターが添加されている)

No.	建物所在地	漏洩までの使用期間(年・月)	pH	導電率(μS/cm)	全硬度(CaCO <sub>3</sub> mg/l)	Mアルカリ度(CaCO <sub>3</sub> mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/l)
1	小倉	0.6~1.2	7.5	669	107	97	634	140	18
2	金沢	6	—	277	23	14	7	—	87
3	東京	3.7	7.3	336	—	62	17	—	66
4	札幌	1.6	7.9	283	40	10	24	—	1
5	大阪	1.10	7.9	500	140	70	57	62	1.4
6	大阪	0.4	7.4	647	—	56	116	24	9.3
7	大阪	0.6	7.5	1250	96	114	14	56	32
8	相模原	3.9	7.3	284	51	41	5	16	110
9	名古屋	12	7.0	83	25	16	12	8	14
供給水	(No.3)		6.9	189	55	35	16	—	<0.1
	(No.4)		6.9	105	29	14	10	12	<0.1

循環水の分析結果のデータのある9件の建物について、ビルの所在地、漏洩事故までの期間及び循環水分析結果を表3に示す。漏洩事故までの期間は最短4か月、最長12年にわたるが殆どは4年以内と短い。発生地域は札幌、東京、和歌山、大阪、小倉等全国的に生じており、地域上の傾向はない。冷温水には、いずれもA社の重合リン酸塩系防錆剤が添加されている。循環水水質分析の特徴として、pHが事例9を除き7.3~7.9とアルカリ側であり、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>が事例4、5を除き10~110ppmと極めて高い。原水の濃度がPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>0.1ppm以下であることを考えると、事例4、5の1~1.4ppmでも十分高い値と言えよう。その他の成分は濃縮度の違いによるものと考えられるが、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が20~140ppm、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>が20~140ppm、Cl<sup>-</sup>が10~120ppm等であり、また導電率は300~1300μS/cmと広い範囲で変動している。添加された防錆剤に関する詳細（化学物質名、投入・管理基準等）は不明であるが、コンクリート製蓄熱槽からのアルカリ分の溶出によるpH上昇を管理する目的で、投入初期に低pHの得られるホスホン酸系防錆剤、例えばアミノトリメチレンホスホン酸(ATMP)、が使用されていたようである。更に、配管に使用される鋼管の防食の目的で硫酸亜鉛(ZnSO<sub>4</sub>)が、銅管の防食を目的としベンゾトリアゾール(BTA)が複合添加されている場合も多い。冷温水にホスホン酸系防錆剤を使用した実績は十分多く、その中でここに紹介したような銅管に孔食によって漏洩事故を生じたケースはむしろ例外と考える。従って、孔食の発生は、防錆剤単独の影響によるのではなく、防錆剤の添加条件と水質との関係で生じるものと考えるべきであろう。

最近、山田らは、ホスホン酸系防錆剤の添加された冷却水における銅の孔食に及ぼす添加条件や水質の影響について詳細な研究を行い、問題解決の糸口を得た<sup>2)</sup>。すなわち、表4に示すように孔食はATMP、ZnSO<sub>4</sub>、BTA

表4 リン酸塩系インヒビターが添加された循環水中における銅管の孔食発生に影響する因子<sup>3)</sup>

防錆剤の条件	循環水の水質				
	pH 3		pH 5		pH 7
	Ca硬度(ppm)		Ca硬度(ppm)		10
	0	10	50	100	
ATMP	○				
ATMP+BTA	○	—	—	—	—
ATMP+BTA+Cl <sup>-</sup>	○				
ATMP+BTA+Cl <sup>-</sup> +SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	●	●	●	●	○

孔食：○ 生じない ● 生じた

の三者の共存下でのみ生じること、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の增量とともに、また低pHほど発生傾向が増大すること、Ca硬度の増大により低pHでも孔食が抑制されること等を明らかにした。一般に、孔食発生傾向は、定電位電解法にて求めた孔食発生電位と自然電極電位の関係から予測できるが、今回の系においても図6に示すように、前者が後者より卑な電位を示す場合に孔食の発生することが明らかにされた。

ATMPをインヒビターとして選定する理由の一つは、コンクリート製蓄熱槽におけるアルカリ分溶出によるpH上昇を抑制することにあり、従って、ATMPの添加は本質的にpHの低下をもたらす。上記のラボテストにより、ATMP、ZnSO<sub>4</sub>、BTAの三者共存下でのみ孔食が生じること、低pHが孔食を促進することが明らかになった。従って、実機での水処理に際しては、運転開始時には鉄系材料の防錆を考慮しATMPとZnSO<sub>4</sub>のみの添加に止め運転中にpH上昇が認められた時点からBTAを添加する方法が推奨され、pHの監視が孔食防止の最

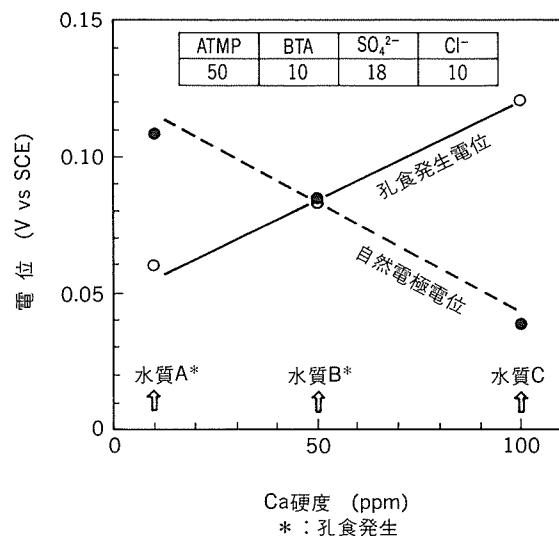


図6 リン酸塩系水溶液のカルシウム硬度と銅板の孔食電位( $E_p$ )及び腐食電位( $E_C$ )の関係

重要課題となる。低pH水中におけるBTAの影響に関する追加実験において、このような条件の溶液中においても孔食発生電位は著しく貴であることが明らかになった。この結果は、低pH水中においてもBTAの添加は安定な防食皮膜の生成に有効なことを示唆している。しかし一方で、皮膜中に微小な欠陥の存在することは避けがたいことから、低pH中では微小な欠陥部に腐食の発生する危険性がある。ATMPの使用のもとではかなりの期間にわたって循環水のpHが低pH側にあることが考えられるので、低pH水中においても安定な防食皮膜の生成する傾向のあるBTAの使用は逆に望ましくないとの考えが成立しよう。3.1節で述べたように、防錆剤無添加システムでの孔食事故の原因を解決した上で、銅管を対象とした防錆剤(BTA)の使用の必要性を再検討すべきである。

#### 4. 脆性・延性破壊

##### 4.1 応力腐食割れ

空調室内機の機内配管用リン脱酸銅管や冷凍機の冷媒配管用リン脱酸銅管(外径6~20mm、肉厚0.6~1.0mm、調質O~ $\frac{1}{2}H$ )の外面には通常厚み10~20mmの断熱材が被覆してある。この被覆材の下部において応力腐食割れによる漏洩事故を数例経験している。漏洩部近傍は広範囲にわたって黒く変色し、割れは図7に例示するように外面から内面に向かって結晶粒界に沿って脆性的に進行しており、典型的なリン脱酸銅管の応力腐食割れの形態を呈している。割れは、使用後数か月の短期間で生じる例が多い。また、割れ発生位置は、UあるいはL曲げ部の頂点、稀に直管部、であり管軸方向に長く伸びた形(タテ割れ)で生じる場合が多い。

リン脱酸銅の応力腐食割れの腐食媒としてアンモニア

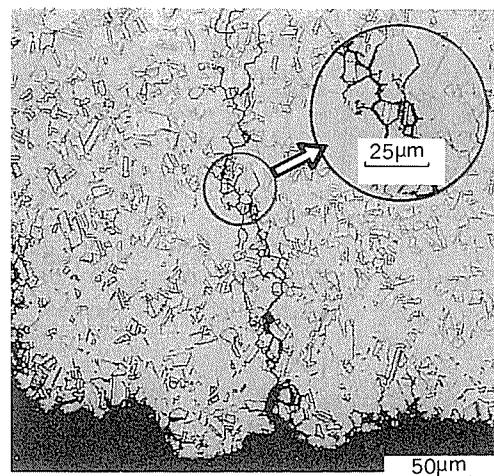


図7 空調機配管に使用されたリン脱酸銅管の応力腐食割れ

がよく知られている。冷媒配管用リン脱酸銅管は通常発泡ポリエチレンで断熱被覆されているが、発泡剤に使用される物質の分解生成物からアンモニアが検出される場合があり、これがリン脱酸銅の応力腐食割れの腐食媒となる。例示の漏洩事故において使用された断熱材を90°C、24hの溶出テストに供した後の水を分析した結果、多量のアンモニアが検出された。一方、引張応力の発生源としては、管の残留応力や曲げ加工により付与された応力があげられる。

応力腐食割れ防止には、応力腐食割れ感受性の小さい低リン脱酸銅管あるいは無酸素銅管の使用が有効であり、また、アンモニア溶出性の少ない断熱材の使用が望まれる。

##### 4.2 疲労破壊

空調機のコンプレッサーから吐出された冷媒をコンデンサーへ送り込む銅配管(リン脱酸銅管、外径15~20mm、肉厚0.6~0.8mm、調質O~ $\frac{1}{2}H$ )において、コの字状や90度に曲げられた内周側の円周方向に多数の割れ(ヨコ割れ)が生じ、使用後数か月から数年で漏洩事故に至った例を二三経験している。割れ部の断面は図8に示すように結晶粒内を通って進行した貫粒割れであり疲労破壊の典型的な形態を示している。また、割れ事例のなかに、サーミスター挿入管ロウ付け端部で生じた場合もあり、この部分の結晶粒は熱影響で粗大化しており、このため、割れ感受性が大きくなっていたものと考えられる。疲労破壊の生じた原因として、空調機運転時に本配管が振動していたことが確認されており、配管の特定の部分に繰り返し応力が集中して作用したことがあげられる。対策として、管を固定する等の防振策が必要である。

##### 4.3 膨張による延性破断

エアハンドリングユニットのリターンペンド部において、熱影響部が膨張し破断に至った事故を経験した。破

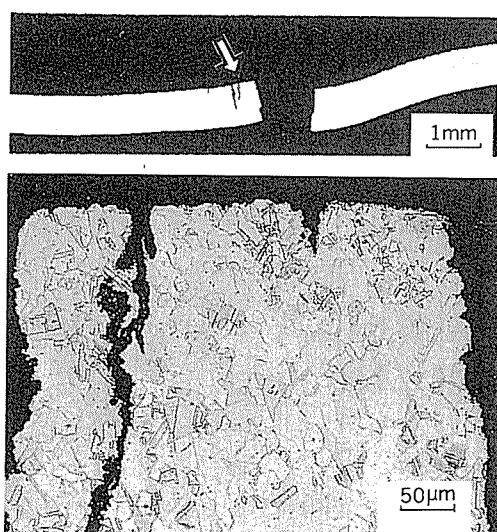


図8 空調機配管に使用されたリン脱酸銅管の疲労割れ

断部先端の金属組織は伸びており、破断が延性破壊によることを示している。熱影響部は、非熱影響部に比べ結晶粒が著しく粗大化しており、材料強度が低下していた。管内圧力が何らかの原因で異常に上昇した場合や配管内の水が凍結した場合には材料強度の低下した部分で管が膨張し破断に至るものと考えられる。

## 5. まとめ

冷凍空調機器銅管における腐食等による漏洩事故の発生はその使用量からみてわずかであり、かつその原因と対策はほぼ明らかにされており、機器製造時及び運転時

に十分な注意を払えば腐食・破断事故発生の危険性は極めて少ないと考える。残された課題を整理すると次のようである。

- (1) 蟻の巣状腐食：揮発性潤滑油、切削油等の選定試験法の確立
- (2) 防錆剤が関与する孔食：銅管に無害な防錆剤の開発及び投入条件の確立
- (3) 冷水型孔食：カーボンフィルムの有害性の確認
- (4) 応力腐食割れ：断熱材の選定

なお、吸収式冷凍器伝熱管における吸収液(LiBr)による腐食事例は、運転時の不都合で空気が漏れ入った場合に限られている。酸素存在下でのLiBrの腐食速度は極めて大きいことが報告されており<sup>10)</sup>、この点について注意を要する。

## 参考文献

- 1) 能登谷武紀、浜元隆夫、河野浩三：本誌、30(1989), 123.
- 2) 山田 豊、世利修美、永田公二ら：表面技術、44(1993), 172, 353. 材料と環境、42(1993), 558. 本誌、33(1992), 223.
- 3) 山内重徳、永田公二、佐藤史郎：本誌、25(1984), 1.
- 4) 浜元隆夫、今井正也：伸銅技術研究会誌、30(1991), 92. 本誌、32(1991), 243.
- 5) 高橋 努、白石好正、渡辺雅人ら：同上、31(1992), 143.
- 6) 酒井康行：材料と環境、40(1991) 601.
- 7) (社)日本銅センター建築配管用銅管腐食対策技術委員会、建築配管用銅管腐食対策指針(昭和62年8月), 331.
- 8) 浜元隆夫、渥美哲郎、河野浩三：伸銅技術研究会誌、29(1990), 101.
- 9) 松島俊久、中島博志、田中俊彦ら：第39回腐食防食討論会、[A-210, 1992(名古屋)].
- 10) 浜元隆夫、永田公二：第81回腐食防食シンポジウム、腐食防食協会(1990).

技術資料

自動車熱交換器用アルミニウム材料の進歩

池田 洋 正 路 美 房

住友軽金属工業株式会社技術研究所

## 自動車熱交換器用アルミニウム材料の進歩

池田 洋\* 正路美房\*\*

### Progress in Aluminium Materials for Automobile Heat Exchangers

Hiroshi Ikeda and Yoshifusa Shoji

Due to light weight, good conductivity and brazability, aluminium and its alloy has been utilized in automobile heat exchangers. Expansion of manufacturing volume, downsizing and worldwide service have been achieved based upon many innovations in unit design, brazing process and materials. In this paper, progress in aluminium materials for automobile heat exchangers corresponding to the improvement of unit design and brazing process are reviewed and also the future problems to be solved are discussed.

Condenser unit in air-conditioner was changed the design from skived fin to corrugated fin and is going to be changed again to parallel flow. Evaporator was also changed from plate fin to drawn cup via corrugated fin. Conventional flux brazing process was replaced with new brazing technics such as fluxless brazing process and NOCOLOK flux brazing in order to expand manufacturing volume. Cathodic protection technics using sacrificial anode has enabled worldwide service of the heat exchangers preventing pitting perforation in the most aggressive environments. Materials has been studied and developed to improve brazability and corrosion resistance. By addition of zinc in fin stock, corrosion of tube was able to be successfully prevented except high vacuum brazing in which zinc sublimated. Fin stocks containing small amount of tin or indium were investigated instead of zinc added fin in order to apply for high vacuum process. These technics were also applied to inner clad in radiator tube stock. Titanium added in Al-Mn core of brazing-sheet for drawn-cup evaporator changed corrosion morphology from pit to lamella, and was effective to elongate unit life. Sag and erosion by penetration of solder was able to minimized by controlling of process conditions in which re-crystallization of raw materials completed during brazing.

Downsizing will require further improvements in unit design and the tensile strength of materials, which is currently limited in Al-Mn alloys without magnesium. In order to get higher tensile strength, addition of magnesium will be necessary, and hence, the break-through in brazing process will be also important.

#### 1. はじめに

自動車にはエンジンの冷却や空調を目的として多くの熱交換器が使用されている。それらは他の分野に使用されている熱交換器と比べて軽量・小型化の要求が極めて強い。軽く熱伝導性の良好なアルミニウム材料は自動車用熱交換器に適する材料といえる。事実、日本において

\* 技術研究所金属材料第二研究部

\*\* 技術研究所応用研究部、工学博士

アルミニウムは1960年代から既にカーエアコン等に採用され<sup>1)</sup>、現在では大部分の自動車用熱交換器に広く用いられており、今後さらにその用途を拡大すると見込まれる。

ほとんどの自動車用熱交換器は作動流体相互の隔壁を形成する管と熱交換性能を向上させるためのフィンから構成され、多数の管を並列に用いる場合にはそれらを集合するための管板が用いられる。従って、アルミニウム材料を熱交換器に適用するためには、第一に、管とフィ

ン及び管と管板との接合技術が必要となる。また、アルミニウム材料の腐食は孔食となり肉厚方向に進行するので、熱交換器の場合には貫通腐食による機能の喪失が問題となり、作動流体や外部環境による腐食の抑制も不可欠な技術要素である。

1960年代から現在に至るまでの間、日本製自動車を取り巻く社会的環境は大きく変化し、熱交換器に要求される事項もそれに伴って変化してきた。また、アルミニウム材料の接合技術の改良や耐食性向上を目指した材料開発も各所で活発に研究されてきた。本解説では、自動車用アルミ製熱交換器に関する接合・防食技術のこれまでの進歩を振り返り、今後の課題について考察した。

## 2. 自動車用アルミ製熱交換器の変遷

自動車には図1に示すように多くの熱交換器が使用されている<sup>2)</sup>。それらは作動液体がエンジン冷却水あるいは空調用フロロカーボン冷媒かによって図2のように大別される<sup>3)</sup>。また、自動車用熱交換器はその用途や製造方法によって図3に示すような多様な形式が考案されている<sup>2)</sup>。

自動車を取り巻く社会情勢、自動車に対するニーズ、

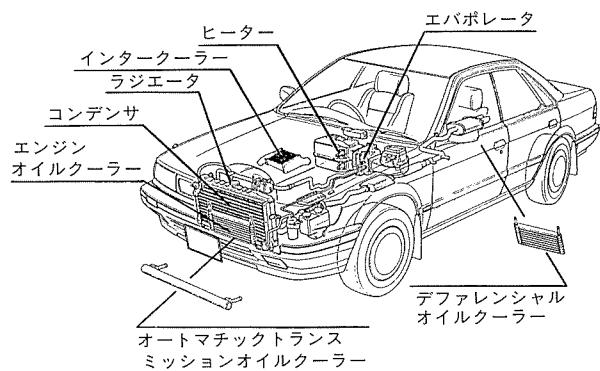


図1 自動車用熱交換器の種類とその取り付け位置<sup>2)</sup>

アルミ接合技術及び自動車用アルミ製熱交換器の変遷を表1に示した。日本では1970年頃公害が社会的問題となり、第一次オイルショックを契機として、排気ガス対策や燃費の改善が他国に先駆けて達成された。その結果、日本製自動車は市場を国外に広げ、続く第二次オイルショック（1979年）でも製造の合理化による低価格化を背景に輸出が拡大された。この間、融雪塩の使用量の増加による車体外板の腐食が問題となり、北欧やカナダでは防錆目標が設定された。1980年代には対欧米貿易不均衡が問題となり円高が強まり、輸出の自主規制が行われ、代わって現地生産が推進された。1980年代後半には地球環境の保全が社会問題となり、フロンガスの使用規制やさらなる燃費規制が立案され、自動車の軽量化や車体外板の防錆目標の延長に代表される長寿命化の要求が高まった。一方、消費者のニーズは良好な走行性・快適な居住空間を求め、自動車は高性能・高級化を指向した<sup>3) 4)</sup>。そして現在（1994年）、国内における景気の低迷に加え、これまで立ち後れていたビッグスリーでの製造合理化の進展や長期の円高傾向によって、日本製自動車の競争力が低下し、開発の指向は低価格化へ変化しつつある。

アルミニウムの接合技術ではこの間に2つの変革があった<sup>5)</sup>。第一は1975年頃に相次いで実用化されたフラックスレスろう付け法である。実用化されたフラックスレスろう付けには、GEが開発した高真空環境でマグネシウ

〈用途〉	〈伝熱媒体〉	〈呼称〉
自動車用 熱交換器	エンジン 排気	外気..... インタークーラー
	エンジン 冷却水	{ 作動油類-- オイルクーラー 外気..... ラジエーター
空調系	エンジン 冷却水	室内空気-- ヒーター
	フロロ カーボン	{ 外気..... コンデンサ 室内空気-- エバボレータ

図2 自動車用熱交換器の分類<sup>3)</sup>

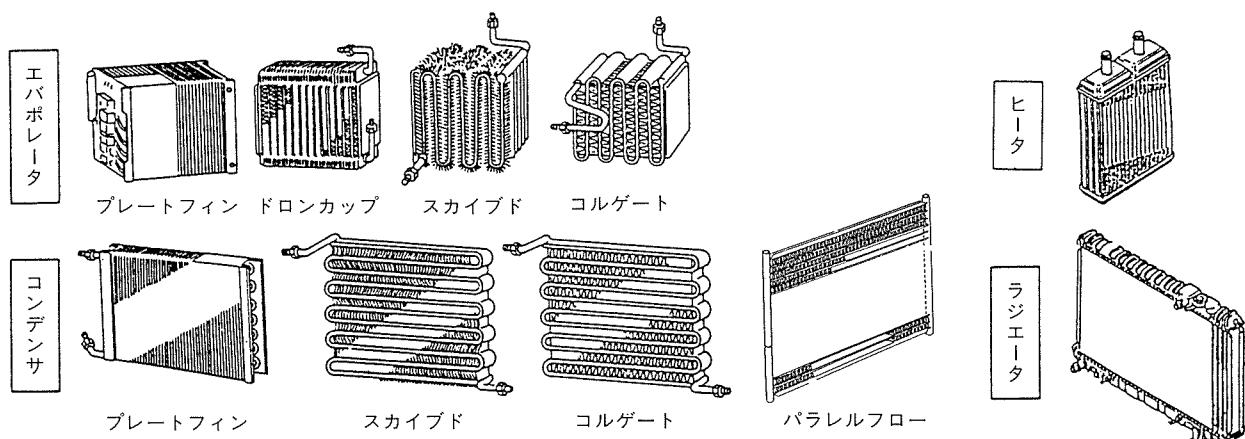


図3 自動車用熱交換器の形式<sup>2)</sup>

表1 社会情勢、自動車に対するニーズ、接合技術  
及び自動車用アルミ製熱交換器の変遷<sup>3)~6)</sup>

年 代	'70	'75	'80	'85	'90	'95
社会情勢	第一次オイルショック○ 北米燃費規制:1次 公害問題	○ 貿易摩擦円高	第2次オイルショック○ 対米輸出自主規制	国内景気後退円高	地球環境保護規制:2次 フロン規制	
自動車の動向			軽量化・燃費向上 排気ガス対策	軽量化・燃費向上 高性能化・高級化		経済性
ろう付法	フラックス トーチ 浸漬 炉中 ノコロック	部品、補修 エバボレータ等 コンデンサ等			ラジエータ、コンデンサ	
熱交換器	無フラックス 高真空 低真空 VAW		エバボレータ等 コンデンサ等 コンデンサ等			
	ラジエータ コンデンサ エバボレータ		コルゲートフィン スカイプフィン サーペンタイン プレートフィン	パラレルフロー ドロンカップ	ラジエータ、コンデンサ	

ムを含有するろう材を用いるいわゆる真空ろう付け法 (Vacuum Brazing; VB 法), より低真空中で同様のろう材を用いる方法 (キャリヤーガス法) 及び VAW で開発された不活性ガス雰囲気で微量のビスマス等を含むろう材を用いる方法 (VAW 法) などがある。それらフラックスレスろう付けはろう付け環境として真空や不活性雰囲気が必要なために大型の設備となるが, それまでの浸漬や炉中ろう付けの課題とされていたフラックスの蒸発に伴う大気汚染・設備の腐食やろう付け後のフラックスの除去を解消し, 高生産性・高品質の接合をもたらした<sup>1) 6) 7)</sup>。次いで, 1978年に Alcan からノコロック (NOCOLOK) ろう付法が公表された<sup>8)</sup>。これは従来の塩化物フラックスの替わりにフッ化物系フラックスを用いるろう付け法で, ろう付け後の残渣の洗浄を必要とせず, 設備の損傷も軽減でき, ろう付け雰囲気の制約が緩和されるため簡便な設備で済むといった特徴があり, フラックスレスろう付け法と並んで各所で量産に適用されるまでに普及した。

1960年代前半の国内において, カークーラー用コンデンサ及びエバボレータにはすでにアルミ材料が使用されていた。当時の報文には, コンデンサとしてオールアルミのスカイプドフィン型又はコルゲートフィン型が, エバボレータには銅管にアルミフィンを機械接合したプレートフィン型が紹介されていた<sup>6) 9)</sup>。コルゲートフィン型

コンデンサでは, コルゲート (Corrugate; 波状) 加工されたブレージングシートフィン材とサーペンタイン (Serpentine; 蛇状) 加工された多穴押出形材管を, 塩化物フラックスを用いて炉中又は浸漬ろう付け等で接合していた。その後1970年代後半には生産量の増大が進む中で, コンデンサ・エバボレータともコルゲートフィン型が主流になった<sup>10)</sup>。次いで1980年代後半にはより熱交換性能に優れたドロンカップ型エバボレータが考案され, 次第に普及した<sup>11) 12)</sup>。他方, コンデンサにおいても熱交換性能の向上と小型軽量化を指向して, 小型の多穴押出形材を並列使用したパラレルフロー型が1988年に Modine Manufacturing Company によって考案された<sup>13) 14)</sup>。この方式は冷媒使用量を削減できるので, フロン規制に伴う代替フロン対応としても有利であり, 今後普及すると予想される。

ラジエータのアルミ化は, 米国では1950年代から盛んに検討され, 1960年代以降には浸漬ろう付けによるドロンカップ型や炉中ろう付けによるチューブアンドコルゲートフィン型が一部のスポーツカーに試用された。しかし接合及び耐食性の点で信頼性が十分でなく普及するには至らなかった。1970年代後半には欧州で機械拡管式のブレートフィン型が小型車に正式採用された。ほぼ同じ頃, 外面にろう材をクラッドした溶接偏平管をろう付けで接合するチューブアンドコルゲートフィン型が大型車に正式採用された。两者とも管内面の防食は不凍液に依存していた。1980年代には米国でも急速にチューブアンドコルゲートフィン型でアルミ化が進展した<sup>15) 16)</sup>。国内では管内面の耐食性に対する危惧が根強く, ろう材/芯材/Al-Zn 犠牲陽極材の3層クラッド材からなる偏平溶接管がノコロックろう付けによって使用できるようになってようやく1987年に実用化され<sup>17)</sup>, その後次第に普及しつつある。

### 3. 自動車用アルミ製熱交換器用材料の進歩

#### 3.1 フィン用材料

1960年代のコンデンサは主にスカイプドフィン型や塩化物フラックス炉中ろう付け法 (Furnace Brazing; FB 法) によるコルゲートフィン型で, 管材にはアルミニウム多穴押出形材をサーペンタイン型に曲げて用いられていた。1970年代後半に FB 法に代わって VB 法などの非フラックスろう付け法が広く用いられるようになり生産拡大が図られた。しかし一方で, 東南アジア, 中近東及び中南米など高温・多湿な地域ではクーラーの腐食問題が発生した。耐食性はろう付け法と関連し, FB 法で製造されたユニットは耐食性が優れる傾向があった<sup>18)</sup>。従来 VB 法では, A 3003 を芯材とするブレージングシートフィン材と, A 1050 管材による組み合わせが一般的であり, その場合には図4に示すように管材に対してフィン材の自然電極電位が貴なためガルバニック作用によっ

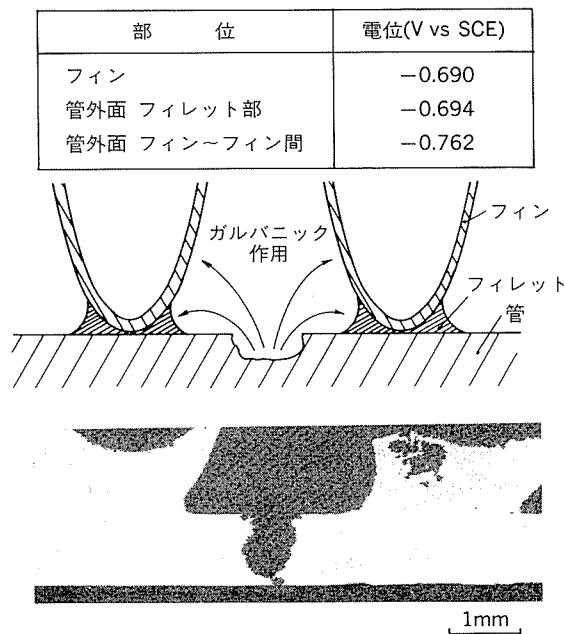


図4 5ヶ月間の沖縄モニターで生じた貫通腐食部断面と各部の自然電極電位<sup>35)</sup>  
[管材:A1050, フィン材芯材:A3003,  
ろう付け法:VAW法]

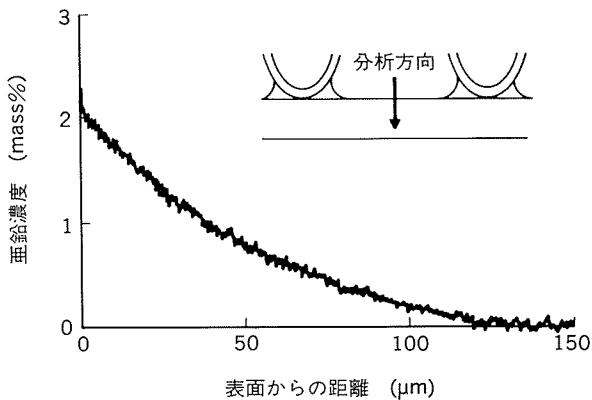


図5 塩化物フラックスろう付け法で製造された熱交換器の管断面における亜鉛のEPMA線分析結果<sup>19)</sup>

て管材の腐食が促進される傾向があった。他方、FB法におけるろう付け部には、図5のように管外面から断面方向に亜鉛の濃度分布が確認された<sup>19)</sup>。これは、塩化物フラックス中に含まれている塩化亜鉛がろう付けの過程で金属亜鉛に還元され、管内部に熱拡散したためと考えられた。それまでに、犠牲陽極によってアルミ材料を陰極防食する手法は、従来からアルクラッド3003等として広く用いられていた。またその代替として、表層に亜鉛を被覆し熱拡散によって表面近傍に亜鉛の濃度勾配を形成させる、いわゆる亜鉛拡散処理が多く研究され<sup>20) 21)</sup>、良好な防食効果が得られる亜鉛分布は、表面亜鉛濃度が0.5~2.5 mass %で拡散深さが50~300 μm程度であった。図5の亜鉛濃度分布はおおむねその範囲におさまってお

り、FB法の場合にはろう付け工程が防食に有効な亜鉛拡散の処理を兼ねていたことが判明した。

以上のような知見に基づき、非フラックスろう付け法の場合にはフィンに犠牲陽極効果を付与する試みがなされた。その方法としては、上記のアルクラッドや亜鉛拡散処理で用いられたように、フィン材に亜鉛を添加する方法が最も一般的であった。Al-Zn合金の自然電極電位は図6のように亜鉛の含有量によって卑になる傾向があり<sup>20)</sup>、非フラックスろう付け法のうち、高真密度を必要としないVAW法やキャリヤガス法では、図7のように亜鉛を含有する合金をフィン材に使用することで管材の腐食を抑制できた<sup>22)</sup>。一方高真密度が必要なVB法の場合、蒸気圧が高い亜鉛は図8のようにろう付け加熱の過程でほぼ全量がフィン材から蒸発し防食効果は得られ

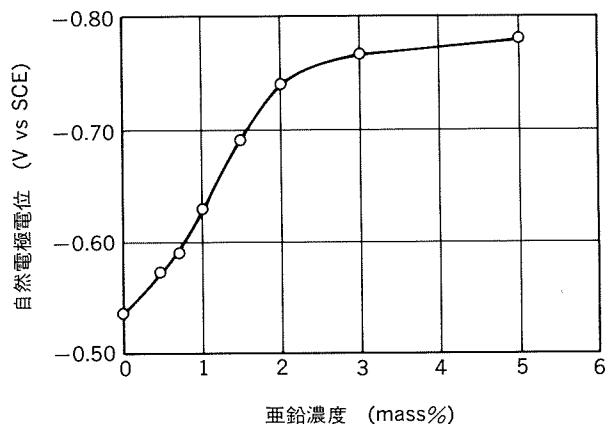


図6 Al-Zn合金の自然電極電位に及ぼす亜鉛量の影響<sup>20)</sup>  
[測定液: 313K, 0.25g/l CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O]

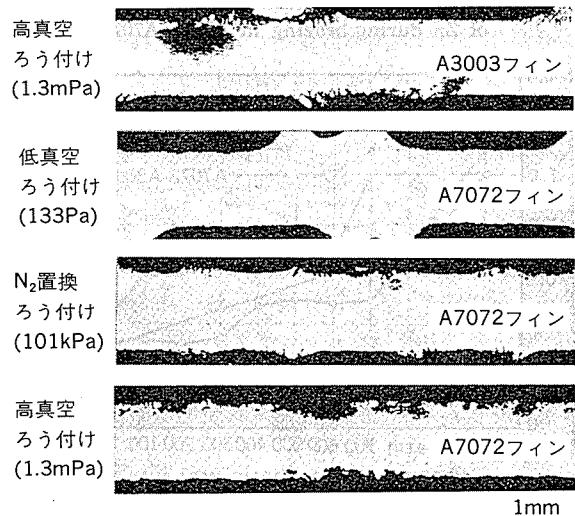


図7 A3004を芯材とするブレーティングシートの耐食性に及ぼすフィン材とろう付け方法の影響<sup>22)</sup>  
試験: 浸漬30min(313K, pH3, 3%NaCl)  
↓ ↑ 乾燥30min(323K)

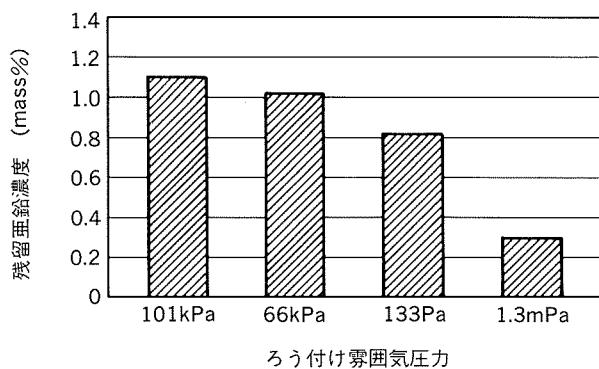


図8 各種真空度でろう付けにおけるA7072  
フィン材中の亜鉛残留量の違い<sup>22)</sup>  
〔フィン厚さ：0.13mm 〕  
〔ろう付け：873K×3min〕

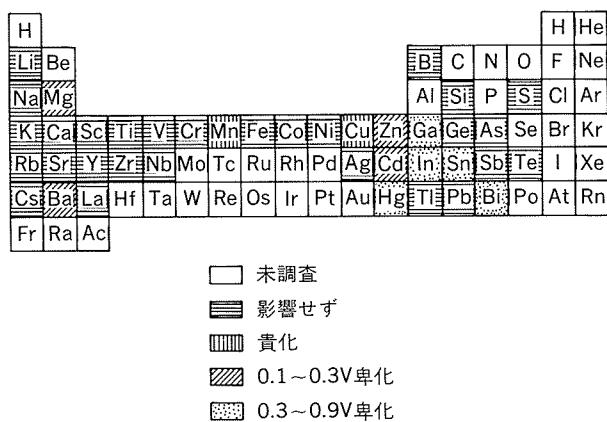


図9 アルミニウムの自然電極電位に及ぼす  
添加元素の影響<sup>23)</sup>

なかった。図9に示すRedingとNewportの調査結果によれば、アルミニウムの自然電極電位を卑にして犠牲陽極効果を得るには、亜鉛のほかにガリウム、インジウム、スズ、水銀、ビスマス、マグネシウム、カドミウム及びバリウムなどの添加が有効であると考えられた<sup>23)</sup>。それらのうち、従来から流電陽極用によく用いられる、真空中で蒸発しにくく、公害及び製造上の支障が少ない、スズ及びインジウムなどが、VB法ろう付け用フィン材に犠牲陽極効果を付与する添加元素として各所で検討された<sup>24)~26)</sup>。フィン材に用いられるAl-Mn系合金にスズ又はインジウムを添加した材料の自然電極電位は図10及び図11のように添加量に伴って卑になる傾向を示し<sup>24)</sup>、微量のスズ又はインジウムを含有することで犠牲陽極作用を付与できることが見いだされ、VB法ろう付け用のフィン材に応用された。

管材に押出形材を用いたコルゲートフィン型のコンデンサやエバポレータでは、ろう付け接合するためにフィン材にプレーティングシートが使用される。ろう付けされるためにはフィン材と管材が接触している必要があり、

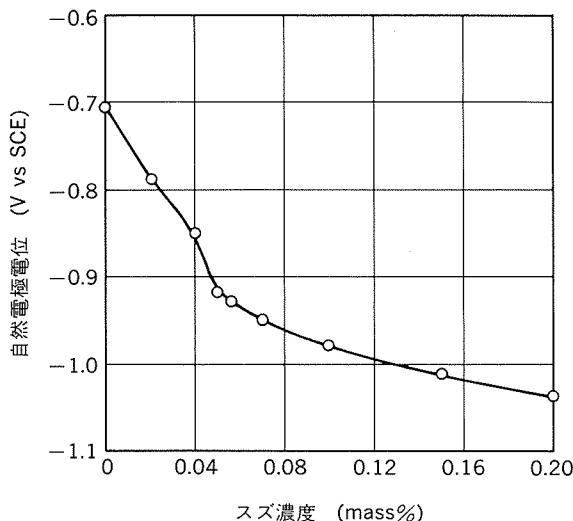


図10 Al-Mnフィン材の自然電極電位に及ぼす  
スズ添加量の影響<sup>24)</sup>  
〔測定液：室温, 3%食塩水, pH=3(酢酸にて)〕

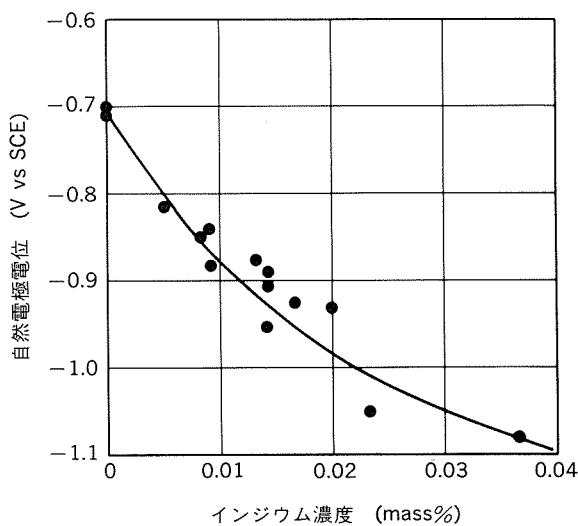


図11 Al-Mnフィン材の自然電極電位に及ぼす  
インジウム添加量の影響<sup>25)</sup>  
〔測定液：室温, 3%食塩水, pH=3(酢酸にて)〕

ユニットはろう付けの際に治具等によって外部から機械的に押し付け圧力が加えられる。サーベンタイン型の場合にはその構造上押し付け圧力が比較的高いため、ろう付け処理においてしばしばフィンが座屈変形する現象(サグ)が発生した。また、ろうによる芯材の侵食(エロージョン)を生じ、有効なろうが欠乏して接合不良となったり、耐サグ性が低下することがあった。これらの現象については多くの研究がなされ<sup>27)~34)</sup>、サグには高温での芯材の強度低下よりもうの芯材への侵透がより支配的であるとみなされ、ろうの侵透は拡散速度が速い粒界で生じやすいため、ろう付け加熱で芯材の再結晶化が不完全な場合や再結晶粒径が小さいほどサグ量は大き

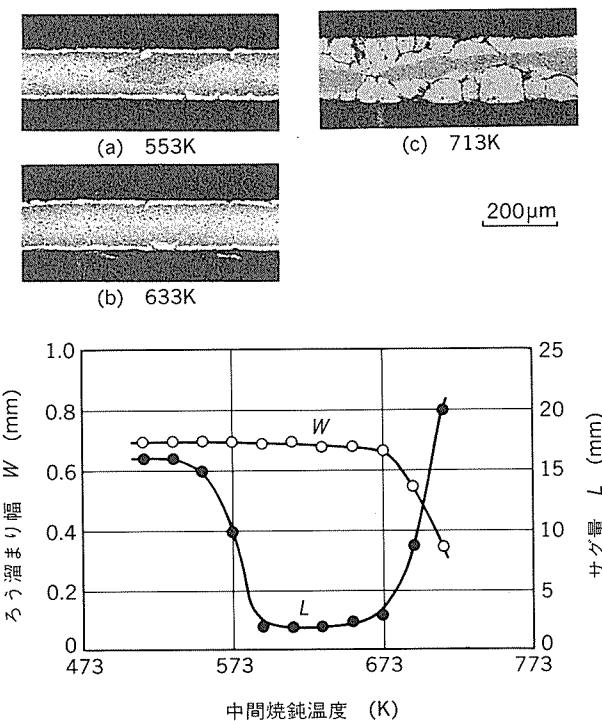


図12 ブレージングシートフィン材のろう溜まり性と  
サグ性に及ぼす中間焼鈍温度の影響<sup>30)</sup>  
[熱間・冷間圧延→中間焼鈍→冷間圧延]  
0.25mm 0.16mm

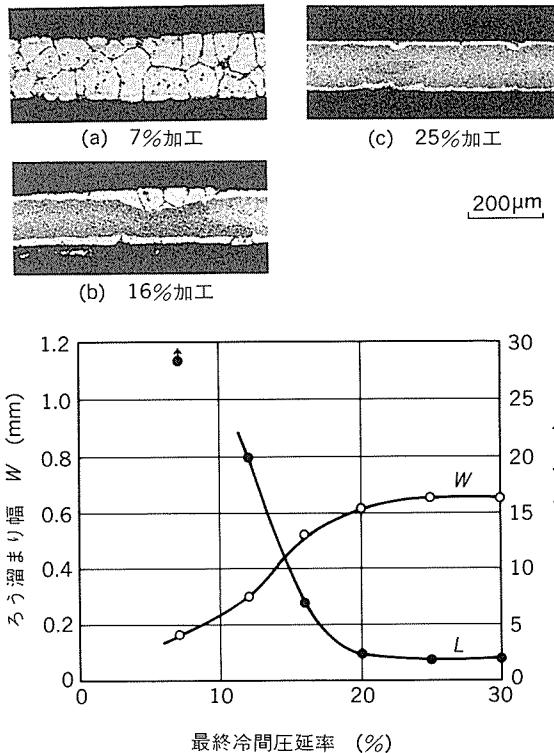


図13 ブレージングシートフィン材のろう溜まり性と  
サグ性に及ぼす最終圧延度の影響<sup>30)</sup>  
[熱間・冷間圧延→中間焼鈍→冷間圧延]  
643K,1h 0.16mm

いと考えられた<sup>27)</sup>。そこで、ろう付け性とブレージングシートの製造条件との関係を調査し、図12及び図13のように中間焼鈍温度によってろう溜まり性やサグ性が変化することや、母材が軟化材や高加工材では良好なろう付け性を示すが低加工材の場合にはサグ性が低下したりエロージョンを生じやすいことを見いだした<sup>30)</sup>。高加工材はろう付け加熱の過程で完全に再結晶するが、低加工材は再結晶が不完全で亜結晶粒（サブグレイン）が存在するためにろうの浸透速度が速いと考察された<sup>27) 34)</sup>。これらの知見によってブレージングシートの製造条件が見直され、フィン材のろう付け安定性が向上した。

### 3.2 コンデンサ管用材料

以上のようにフィンを犠牲陽極として用いる場合、被防食体である管材の自然電極電位の調整も重要である。図9によればアルミニウムの自然電極電位を貴にする添加元素としてマンガン及び銅が示されているが、銅は自己耐食性を低下させることが予想された。そこで、アルミニウムの自然電極電位及び自己耐食性に及ぼすマンガン及び銅添加の影響を調査し、図14及び図15に示すように、それぞれ0.1~0.5%のマンガンと銅を含有するアルミ合金が良好な自己耐食性と貴な自然電極電位を有することを見いだした。図16のように小量のマンガンと銅を含有する合金を管材として用いると、亜鉛を含むAl-Mn合金のブレージングシートフィン材との組み合わせで、良好な耐食性が得られることが確認された<sup>35)</sup>。

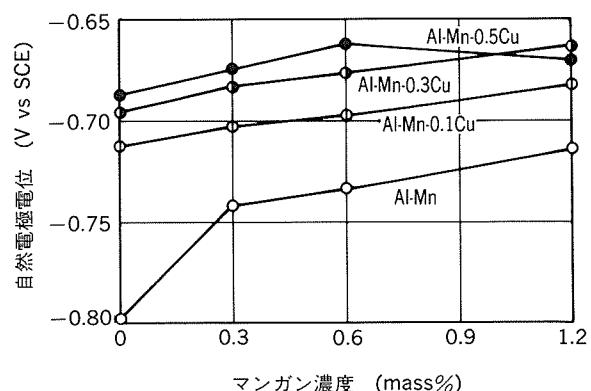


図14 アルミニウムの自然電極電位に及ぼすマンガン  
及び銅添加の影響<sup>35)</sup>  
[測定液：室温, 3%食塩水, pH=3(酢酸にて)]

このように、管材及びフィン材の成分を適正にすることでコンデンサの耐食性は大いに向上したが、サーベンタイン型ユニットの両側端には曲げ加工部が存在し、その部分ではフィンが接合されていないため犠牲陽極効果が得られなかった。コンデンサの腐食は泥・海塩の付着や乾湿の繰り返しを促進因子とする大気腐食と考えられ、厚い水膜が存在しないので、フィンの犠牲陽極効果は多穴偏平押出管の側面湾曲部には及びにくい傾向があった。このような部分でも犠牲陽極効果を得る方策として、管

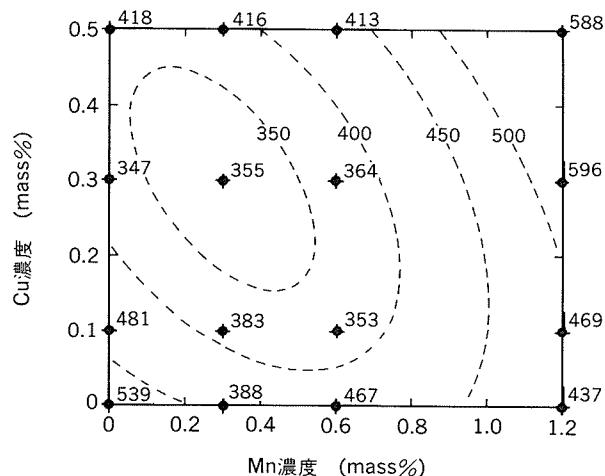


図15 アルミニウムの自己耐食性に及ぼすマンガン及び銅添加の影響<sup>35)</sup>  
(図中数値は最大腐食深さ(μm))  
試験：浸漬30min(313K, pH3, 3%NaCl)  
↓ ↑  
乾燥30min(323K)

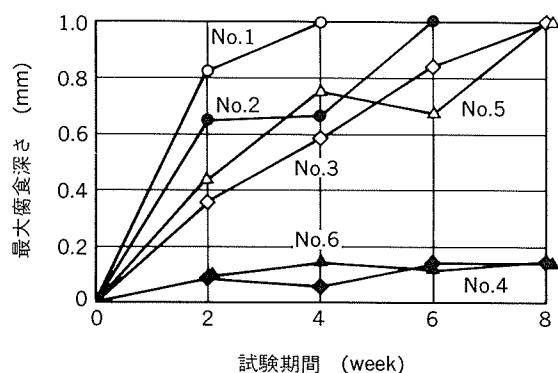


図16 各種VAWろう付コンデンサカットコアの腐食試験結果<sup>35)</sup>  
試験：浸漬30min(313K, 3%NaCl)  
↓ ↑  
乾燥30min(323K)

材の押出直後に亜鉛をアーケ溶射する処理が、高真空度を要しないノコロックフラックスろう付けと併せて広く用いられるようになった<sup>36)</sup>。

コンデンサは従来のサーペンタイン型からより高性能が得られるパラレルフロー型に替わりつつある。市販のパラレルフロー型コンデンサの管材の断面を図17に示した。従来のサーペンタイン型コンデンサの場合管の厚さは約5 mmであったのに比べパラレルフロー型では2～

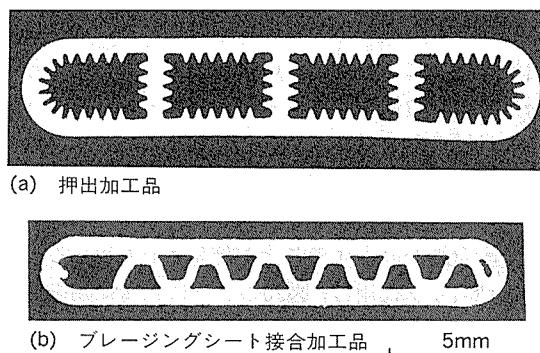


図17 各種市販パラレルフロー型コンデンサの管断面

3 mm に薄くなり、同時に管壁の厚さも従来の約 1 mm から半分以下に低減している。

コンデンサ用管材では冷媒の凝縮と凝縮液の排除を促すために、多穴管とすることで冷媒流路面積を広く確保している。それによれば、管の製造方法として従来のサーペンタイン型と同様の押出加工（図17 (a)）に加えて、ブレージングシートで作成した溶接管の内部にフィンを挿入して多穴管を形成する方法（図17 (b)）も採られている。

### 3.3 エバポレータ用材料

1960年代のエバポレータは銅管とアルミニウムフィンのクロスフィン型が主流であったが、1970年代にはコルゲートフィンとサーペンタイン加工した偏平押出管をろう付けする方式のオールアルミ材料に置き替わり、さらに1980年代後半にはより性能の優れたドロンカップ型が普及した。

エバポレータは自動車の室内側に設置されるため外気や道路からの腐食促進媒体の付着は少ないが、當時凝縮水が存在するため、過酷な使用環境ではコンデンサと同様に腐食の問題が生じた。サーペンタイン型エバポレータの場合にはコンデンサと同様の方法でフィン材と管材との間に適正な犠牲陽極作用を持たせることで図18のように良好に防食できた<sup>37)</sup>。

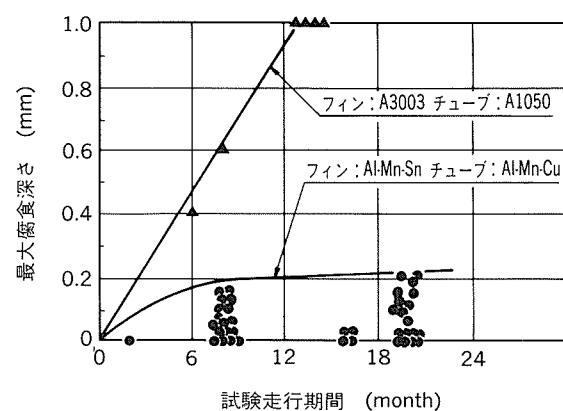


図18 沖縄におけるエバポレータコアの実車耐食性<sup>37)</sup>

ドロンカップ型エバポレータはプレス加工したブレージングシートの積層体で管部が形成されるため、良好な耐食性を得るにはろう材とのガルバニック作用を考慮し、芯材自身の耐食性を改善する必要があった。Al-Mn系合金では鉄の含有量が耐食性に影響することが知られており<sup>38)</sup>、図19のように、VB法でろう付けされたエバポレータでも芯材中の鉄及びケイ素の含有量を低く抑えることで耐食性が向上することが確認された<sup>41)</sup>。ろう材とのガルバニック作用は、図20のように芯材に銅を添加して、ろう付け加熱で表層に銅の濃度勾配を形成させ、芯材中央部の自然電極電位を貴にする方法で改善できた<sup>39)</sup>。また、Wadeらは芯材中へのチタンの添加が耐食性を向上させることを見いだしたが<sup>40)</sup>、図21に示すよう

に、ドロンカップ型エバポレータでも有効であることが確認された。この理由は、鋳造時に包晶反応によって形成されたチタンの濃度分布が、拡散速度が著しく遅いために圧延及びろう付け加工を経ても維持され、図22及び図23のように低チタン濃度の部分がアノードとなるミクロガルバニックセルを構成したためと考察された<sup>41)</sup>。このような材料改良によって、図24に示すように、エバポレータを模した低電気伝導性の水溶液でも良好な耐食性が得られた<sup>42)</sup>。

ドロンカップ型では、プレス成形したブレージングシートの積層体をろう付けして冷媒の流路を形成しているため、他の型式よりも高い接合品質が要求される。良好なフィレットを形成するためには、ろうの芯材への浸透を抑制し、ろうの流動性と接合部への集積性を高める必要があると考えられた。ドロンカップ型の特徴として軟質のブレージングシートをプレス成形した後積層してろう付けするので、局部的に生じる低加工の部分でエロージョ

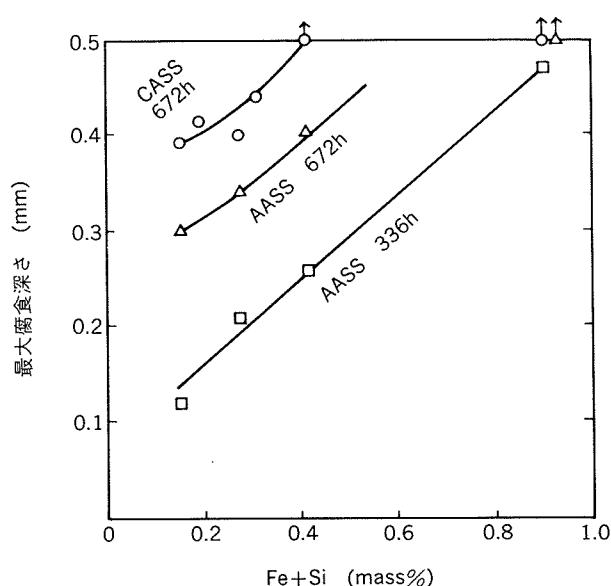


図19 Al-Mn系ブレージングシート芯材中の鉄+ケイ素濃度が耐食性に及ぼす影響<sup>41)</sup>

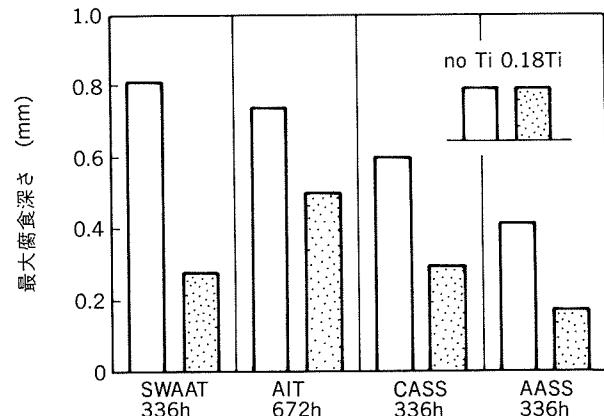


図21 Al-Mn系合金の促進腐食試験による腐食深さに及ぼすチタン添加の影響<sup>41)</sup>

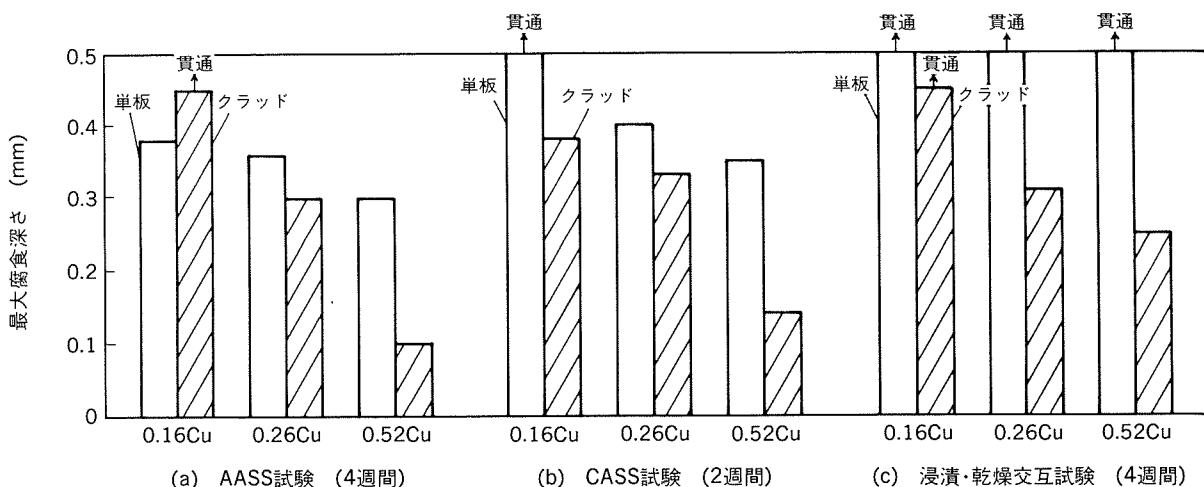


図20 Al-Mn系ブレージングシート芯材への銅の添加による耐食性の変化<sup>39)</sup>

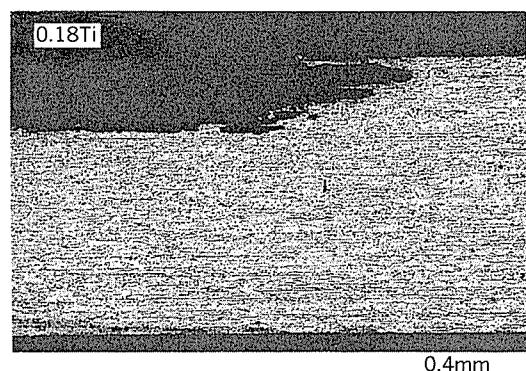
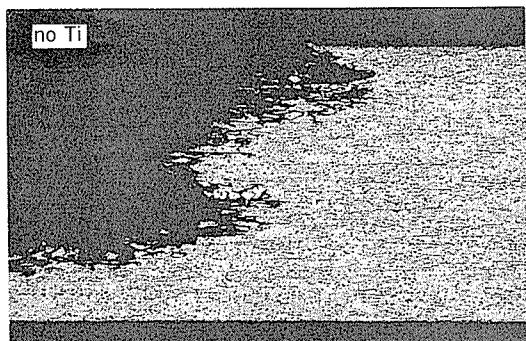
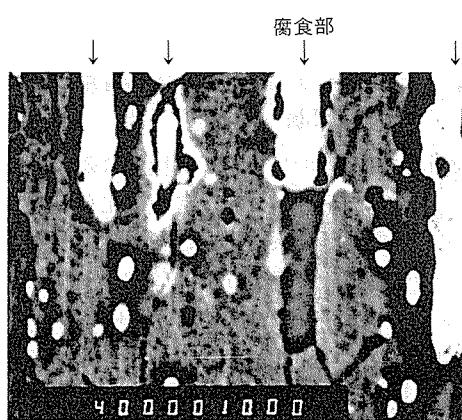
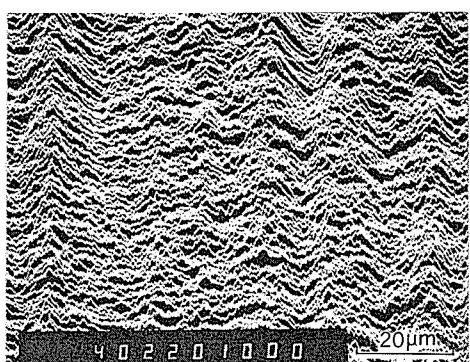


図22 Al-Mn合金の366h SWAAT腐食試験後の腐食形態に及ぼすチタン添加の影響<sup>41)</sup>



(a) SEM像



(b) Tiの線分析結果

図23 チタン含有Al-Mn系合金の腐食部におけるチタンの濃度分布<sup>41)</sup>

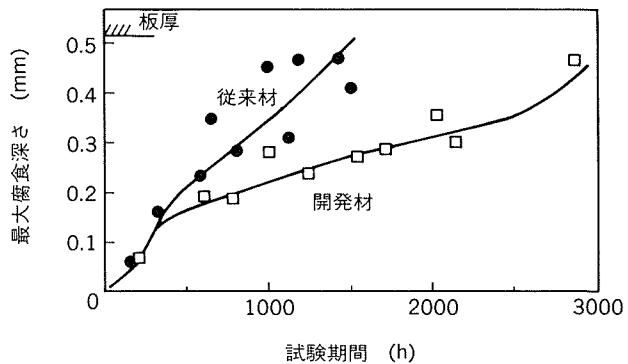


図24 エバボレータコアの低電気伝導性溶液中での腐食試験結果<sup>42)</sup>

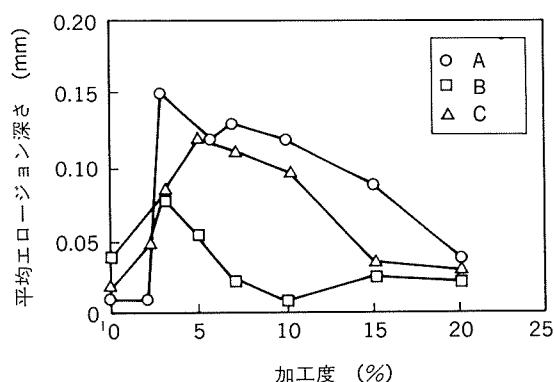
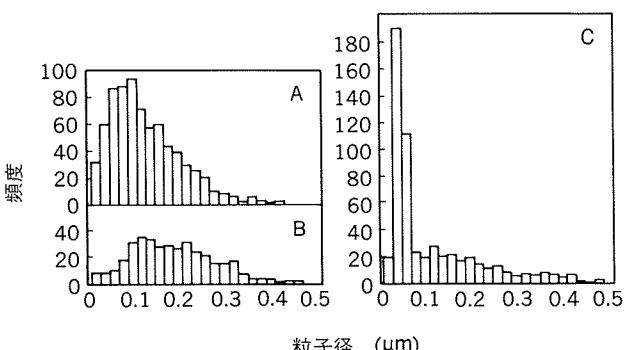


図25 各種ブレージングシートの芯材中の析出物の粒径分布及び加工度とエロージョンの関係<sup>34)</sup>

記号	芯材	析出物
A	A3003	小
B	A3003	大
C	A3003+Cu	大+小

が生じやすいと推測された。図25に示すように、芯材中の析出物の分散状態の違いによって、エロージョンの発生する加工度範囲は異なることが見いだされ<sup>34)</sup>、エロージョンの発生を抑制できる素材製造条件が確立された。また、ろうの流動性はろう材中のケイ素量及びろう付け温度の上昇によって増大することが確認され<sup>43)</sup>、ろう材へ微量のビスマスを添加することが間隙充填性の向上や、フィレットの均一化に有効であった<sup>44)</sup>。

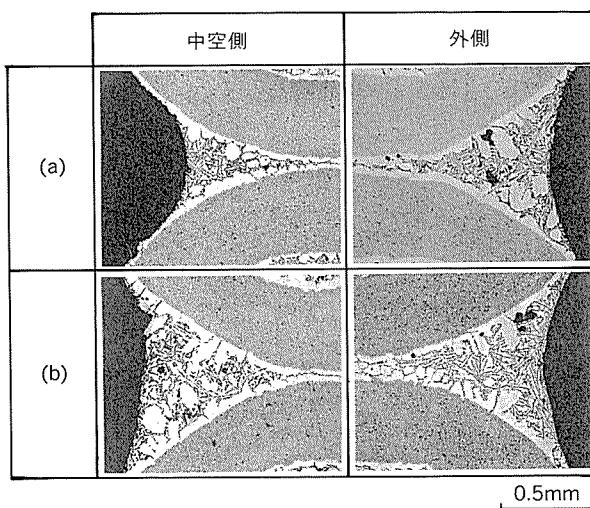


図26 中空構造体の真空ろう付けにおける中空側と外側の  
フィレット形成状況<sup>46)</sup>(ろう付け加熱=863K)  
[a]：上下ともAl-10Si-1.2Mgろう材  
[b]：上=Al-10Siろう材、下=Al-10Si-1.2Mgろう材

また、ドロンカップ型は中空構造体を形成するが、図26(a)のように真空ろう付けでは内部(中空)側のろう付け性が劣る傾向が認められ、片面にマグネシウムを含まないろう材を配することで改善できることが分かった(図26(b))。この原因については、内部側では蒸発したマグネシウムの分圧が高まりマグネシウムの蒸発による材料表面の酸化皮膜の破壊が行われにくくなるためとする説<sup>45)</sup>と、フィレット形成の初期段階において内部側のろう表面でマグネシウムが過剰となって表面張力が低下するためとする説<sup>46)</sup>がある。後者の観点から、内外部とも良好なフィレットが形成できる、真空ろう付け用の機能分離型プレーティングシートも考案されている<sup>47)</sup>。

### 3.4 ラジエータ用材料

1970年代後半には欧州で機械括管型やろう付けによるチューブアンドコルゲートフィン型が採用された。その後米国でも、溶接管の製造技術の確立に伴って、より伝熱性能が良好なチューブアンドコルゲートフィン型で、急速にアルミ化が進展した。それらに関する調査報告<sup>48)</sup>によれば使用されていた材料は各々一般的なもので、内面のクロメート処理と外面の塗装を除けば積極的な防食処理は施されていなかった。ラジエータのアルミ化について当初から腐食の問題が懸念されていたが、外面の防食は塗装に依存していたと推測された。また、欧州・北米等の高緯度地域に限るならば内部水の凍結防止の観点から不凍液の使用が不可欠であり、管内面は不凍液に含まれる腐食抑制剤(インヒビター)による防食に期待したと考えられた。しかし、Dorward<sup>49)</sup>は不凍液とASTM人工水<sup>50)</sup>の混合液で腐食試験を行い、ろう付け加熱したAl-Mn系材料には粒界腐食を生じることがあり、管内面にも犠牲陽極層が必要であると指摘していた。

国内ではDorwardと同様に厳しい見方が一般的であり、実用化については慎重であった。管外面についてはすでに犠牲陽極フィンによる防食法が見いだされており、各所で管内面の耐食性の向上についての検討がなされた。すでに示したように、亜鉛系の犠牲陽極材はろう付け時に亜鉛が蒸発飛散するためにVB法には不適当であり、VB法に適用できる方法として純アルミニウムやインジウム又はスズを添加した内面表層材を用いたアルクラッドが検討され、促進腐食試験では良好な耐食性が確認された<sup>50) 51)</sup>。また、ろう付け加熱で生じる粒界腐食の抑制には、冷却速度を速めることと、マンガン濃度を低く抑えたAl-Cu-Mn系合金が有効であることが報告された<sup>51) 52)</sup>。国内における本格的な実用化は1987年に報告されたノコロックろう付けによるチューブアンドコルゲートフィン型<sup>53)</sup>が最初で、常圧ろう付けの利点を活かしてAl-Znアルクラッドで内面の耐食性を確保していた。この方式によってようやく国内でもラジエータのアルミ化が普及するようになった。

また先頃、内面犠牲陽極に添加したマグネシウムをろう付けの加熱によって芯材に拡散させ、芯材中のケイ素とMg<sub>2</sub>Siを形成させて165N/mm<sup>2</sup>以上の強度を得る管材が考案された<sup>53)</sup>。加えて、マグネシウムはろう材まで到達しないのでノコロックろう付けを阻害せず、芯材中の銅含有量を低く抑えることで粒界腐食も抑制できることが示されている。

## 4. 自動車用アルミ製熱交換器用材料の今後の課題

自動車用熱交換器では小型・軽量化の要請を背景に、これまでに大部分の熱交換器がアルミ化され、高性能化が推進してきた。今後の材料における課題は耐食性やユニットの強度等の必要特性を損なうことなく、いかに薄くできるかであろう。代表的な部品の厚さとその場合に必要となる強度との関係はおおむね図27のように推定される。自動車用熱交換器とそのアルミ材料のこれまで

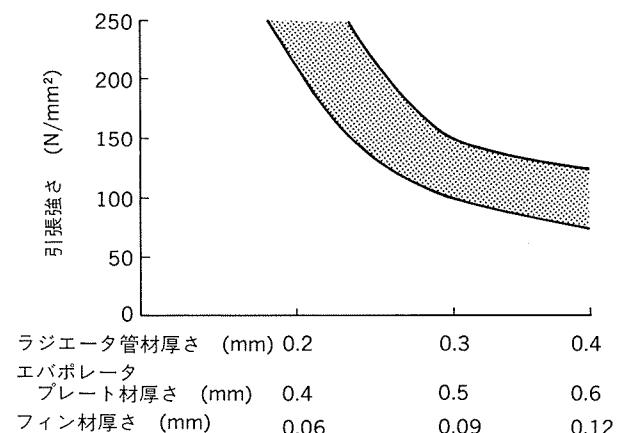


図27 代表的部品の厚さと材料の強度との関係(模式)

の進展において各部品の厚さは2～3割減少してきたが、それは材料強度の向上に依るものではなく、むしろ現行材料の強度に基づいて設計の見直しが図られた結果と考えられよう。今後は軽量化に加えてコストダウンの要請によって、薄肉化が促進されると考えられ、そのためには従来あまり検討されなかった高強度化が重要となろう。

高強度が得られるAl-Cu系、Al-Mg系及びAl-Zn-Mg系合金等はろう付けに必要な870K程度の加熱で粒界が溶解するため使用でき難い。したがって画期的な接合方法が実用化されるまで、当面は熱交換器用に使用される材料はAl-Mn系合金の範囲に限定されよう。また、A3004合金は1%のマグネシウムを含有し180N/mm<sup>2</sup>と、A3003合金の110N/mm<sup>2</sup>に対して高い強度が得られるが、現在多用されているVB法ではマグネシウムが蒸発飛散するため強度が低下し、ノコロック法ではマグネシウムがフラックスと反応してろう付けを阻害するため適用できない。以下では、このような制約の下で進められる各部品の今後の開発について考察した。

#### 4.1 フィン材の改良

各種ろう付け方法に対応した耐食性向上策はほぼ完了したとみられるため、フィン材は高強度による薄肉化、高電気伝導性による熱交換性能の向上及び薄肉フィン材の接合等が今後の課題であろう。各種フィン用材料のろう付け加熱後の引張強さと導電率との関係を図28に示した。

フィン材の強度は、Al-Mn合金における鉄やケイ素等の挙動の調査に基づき<sup>54)</sup>、化合物の固溶・析出を制御することで強度は140N/mm<sup>2</sup>程度まで向上でき、フィン材の厚さは従来の0.15～0.1mm程度から0.08mm程度まで薄くできる可能性が見いだされている。しかし、それ以上の強度が要求される場合にはマグネシウムの添加が必要になると考えられ、ろう付け方法の改良が併せて必要となろう。

一方、フィン材の電気伝導性を向上させ熱交換性能を

高めることも検討されているが、熱交換器の伝熱性能はフィンの形状等設計に依存する比率が高いと思われ、素材の導電率の向上がどの程度寄与するかは必ずしも明確でない。通常ろう付け加熱後のA3003合金の導電率は約38% IACSと低い。この理由は、ろう付け加熱によって、本来比抵抗増加作用の大きいマンガンの固溶が促進されるためと考えられる<sup>55)</sup>。純アルミニウム系のフィン材に替えることでろう付け後の導電率は50% IACSまで向上できるが、成分を調整しても強度は100N/mm<sup>2</sup>程度まで低下するであろう。現在のところ材料の開発は高強度を指向しているが、今後必要性が明確になれば高強度と高伝導性を兼ね備えた合金の開発が重要となろう。

構造的にパラレルフロー型ではフィンにかかる荷重を軽減できるので、フィン材の薄肉化には有利であろう。しかし著しく薄くなると、ろう付けのための組み付けや加熱の工程で座屈・変形を生じやすくなると同時に、ブレージングシートフィンの場合にはろうの絶対量が少なくなるのでろう付け不良も生じやすくなることが予想される。また管材との厚さの違いから熱的にアンバランスになり、局部的なろう付け不良を生じやすくなることも考えられる。このような問題を解決するには、材料の組織制御やろう付け技術の向上が重要となろう。

#### 4.2 コンデンサ用管材料の改良

コンデンサにおける耐食性の確保は、前述のように、犠牲陽極フィンや亜鉛溶射処理ではば達成されていると考えられるので、コンデンサ用管材はいかに外径・肉厚を薄くできるかが今後の課題となると予想される。すなわち、押出方式の場合にはいかに精密な形状を高い生産性で製造できるかが今後の課題となろう。一方、溶接管型の場合には、より高強度の材料が使用できるため肉厚の低減では有利であろうが、多穴管を形成するための管内部でのフィンのろう付け等に技術課題があるように思われる。

#### 4.3 エバボレータ用材料の改良

エバボレータは伝熱性能の良いドロンカップ方式が普及している。型式に大幅な変更が無いと想定するならば、今後の課題は薄肉化とみなせよう。

エバボレータは低電気伝導度の凝縮水の水膜にさらされる。そのような環境では腐食速度は低いものの、犠牲陽極効果が狭い範囲に制限されることが知られており<sup>56)</sup>、フィンの効果だけでは防食効果が十分でない場合が考えられる。今後プレート材を0.4mm台まで薄肉化するためには、耐圧力を確保するためには各種元素の添加等によって芯材の強度を200N/mm<sup>2</sup>程度まで向上させる必要があり、それに伴う耐食性的低下を補うためのより強力な防食処置が必要となろう。ろう材に犠牲陽極作用を付与したり、ろう材の下層に犠牲陽極層を設けることが容易に考えられる。しかしドロンカップ型の場合、コア端面の冷媒流路の隔壁が接合部で構成されているため、そのような方法ではろう付け部分が優先的に腐食し短期

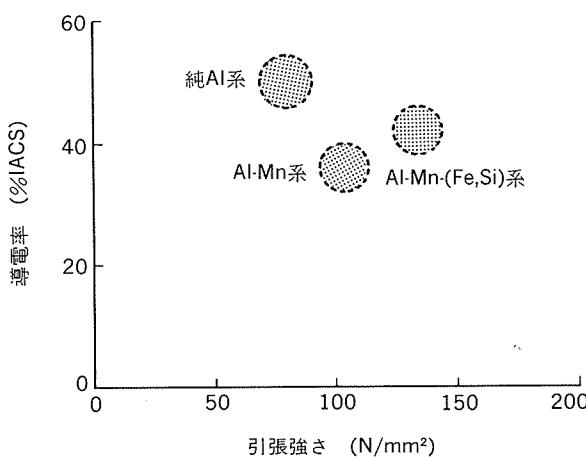


図28 各種フィン用材料のろう付け加熱後の引張強さと導電率との関係

に貫通に至ることが促進腐食試験によって確認されている。ただし、それら促進腐食試験には高電気伝導度の溶液が使用され、実環境における腐食問題を再現できない可能性もある。各地の凝縮水を分析し、より実環境に近い腐食試験液を考案して材料の評価に使用している例もあるが<sup>42)</sup>、実環境での腐食状態については殆ど報じられていない。また希薄水溶液中における腐食挙動や陰極防食の効果についてもまだ不明な点が多い。今後は、それらについて基礎的に検討し、より相関性のよい試験方法や評価基準を考案する必要があろう。さらに、これまでの犠牲陽極による防食に限定せず、表面処理等の新たな防食方法の検討も必要となろう。

#### 4.4 ラジエータ管材の改良

ラジエータの管材は内外両面がそれぞれ異なる腐食環境にさらされ、高強度を指向すると芯材に粒界腐食を生じやすくなると考えられる。したがって、今後の課題は高強度・高耐食の両立といえよう。今後0.20mmまで肉厚を低減するには200N/mm<sup>2</sup>台の強度が必要となると思われ、より高濃度のマグネシウムを含む材料の耐食性の確保とそれら材料が活用できるろう付け方法が望まれよう。

管の内面には複雑な腐食環境が形成されるため、材料の耐食性の維持のためには冷却水中での腐食挙動の解明が必要となろう。冷却水には、高緯度地域ではクーラントを含み、他方低緯度地域では含まない淡水が用いられ、使用中は沸点近い温度まで上昇し休止中は常温まで冷却される。電位-pH図に関するMacdonaldらの考察<sup>57)</sup>によれば、アルミニウムの水和酸化物が安定なpH領域は、高温水中では酸性側に移行するとともに狭まるとしている。それをもとに、ラジエータ内面で観測される-700mV程度の電位についてのアルミニウム-水系での平衡を温度・pHに対して表示すると図29のようになる。

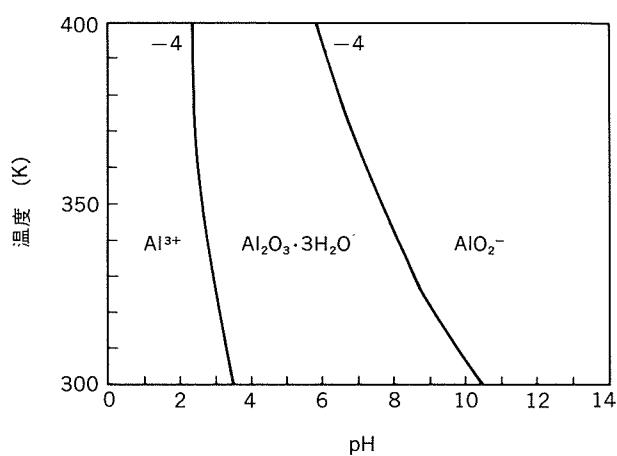


図29 アルミニウム・水系の平衡に及ぼす温度とpHの影響  
[Gibbsiteを安定相とする電位-pH図<sup>57)</sup>  
よりE=-0.7Vの状態をプロット]

表2 各種ラジエータ内面腐食試験液<sup>17) 49) 53)</sup>

名称	添加量(ppm)					pH 実測	出典
	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>		
ASTM	100	100	100	-	-	9.0	49)
GM	100	300	200	1	-	9.5	17)
OY	195	60	-	1	30	3.0	17)
ND	300	100	-	10	-	5.5	53)

ろう。もし冷却水が弱アルカリ性であるならば、高温の使用環境においてアルミニウムは  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{AlO}_2^-$  の安定域の境界域に位置することになる。その領域では擬ペーマイト ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) の皮膜が生成すると考えられ、皮膜は犠牲陽極作用を阻害することになる。従来ラジエータの冷却水系の腐食試験に広く用いられてきたASTM人工水<sup>49)</sup>等は弱アルカリ性なため、高温では以上のような理由から、犠牲陽極効果が阻害されることもあった<sup>21)</sup>。表2に示すように、国内では実用環境の調査結果等に基づき腐食試験液が考案・使用されてきたが<sup>17) 53)</sup>、淡水系の腐食挙動と各種要因との関係は不明確な点が多く今後の研究が待たれる。また、高温水中での分極や腐食挙動はクーラントの主成分であるエチレン glycol の介在によって著しく変化することが示唆されており<sup>58)</sup>、さらにクーラントには多くの腐食抑制剤が含まれているが、それらの作用効果の解明も残された課題である。

#### 4.5 接合方法の改良

今後、材料の薄肉化が図27のように進むと予測すると、第一に問題となるのが、先に述べたように薄肉材のろう付けの確保であろう。また今後の薄肉化のために、より低温でのろう付け方法、高強度材料が活用できるろう付け方法の検討が必要となろう。

現在実用化されているろう付け方法はAl-Si系合金をろうとするため、870Kの加熱が必要である。この温度を低くするには、より融点の低いAl-Si-Cu-Zn系合金のほか、Al-Ge-Si系合金などが検討されているが<sup>59) 60)</sup>、材料としての加工性や耐食性に問題があり、適切なフラックスの開発も今後の課題である。また、最近新しいろう付け方法として、亜鉛を材料表面に被覆する方法<sup>61)</sup>やケイ素等の粉末とノコロック用のフラックスの混合物を塗布する方法<sup>62)</sup>が報じられている。これらの方法は材にろう材層を付与する必要がないので薄肉化には有利であるが、実用化されるためには、耐クリアランス性やろう付けの均一性に加え、前者ではろう付け部の耐食性の確保、後者では溶融ろうによる侵食の制御等の課題が克服されなければならないだろう。

前述のように、今後200N/mm<sup>2</sup>台の強度を持つ材料が必要となることが予想され、マグネシウムを含有する合金が使用できるろう付け方法が望まれるが、そのため

には現在多用されているVB法やノコロック法では不適当であった。他方、従来から用いられてきたFB法、キャリヤガス法及びVAW法ではマグネシウムは支障とならないが、フラックスの除去が必要となったり、前洗浄が不可欠で耐クリアランス性等に問題があった。今後それらの方法の改良も見直される必要があろう。

## 5. おわりに

自動車の生産の拡大や性能の向上に対応してアルミ展伸材料は熱交換器に幅広く用いられるようになった。その過程において、熱交換性能の改良、接合方法の改良さらに耐食性の改良等の必要性から多くの技術的課題が克服・改良されて今日のアルミ材料に到達した。なかでも、本用途が犠牲陽極の活用とろう付け接合技術の進歩に及ぼした影響は多大であった。

アルミ材料の種類や必要な技術は第一に熱交換器の構造によって変化してきたが、それらはパラレルフロー型コンデンサやドロンカップ型エバボレータの出現・普及によって一段落した感がある。したがって、今後の課題は高強度・高耐食性の確保による薄肉化であろう。しかし、現在一般に使用されているろう付け方法では、材料はほぼAl-Mn系に制約されよう。今後大幅な薄肉化を図るには、200N/mm<sup>2</sup>以上の強度を得る合金開発と、そのろう付け方法の改良が待たれる。また、各熱交換器の実環境における腐食状況を把握し防食処理に反映させることも重要であろう。

## 文 献

- 1) 石丸典生, 三浦達夫: 軽金属, 33 (1983), 157.
- 2) 竹内桂三, 磯部保明: 軽金属学会第39回シンポジウム, (1991), 19.
- 3) 下河部龍治: 軽金属, 41 (1991), 284.
- 4) 金丸辰也: 138・139回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会, (1991), 165.
- 5) 川瀬 寛: 軽金属, 36 (1986), 514.
- 6) 蓮井 浩: Al-ある, Sept. (1970), 12.
- 7) 金子正丈: Al-ある, Jul. (1973), 49.
- 8) W. E. Cooke, T. E. Wright and J. A. Hirschfield : SAE Technical Paper, 780300 (1978).
- 9) 浅野祐一郎: Al-ある, Nov. (1972), 3.
- 10) 萩原理樹, 若松千代治: 本誌, 26 (1985), 45.
- 11) I. Kurosawa and I. Noguchi : SAE Technical Paper, 870030 (1987).
- 12) T. Ohara and T. Takahashi : SAE Technical Paper, 880047 (1988).
- 13) C. E. Goodremote, L. A. Guntly and N. F. Costello : SAE Technical Paper, 880445 (1988).
- 14) A. Sugihara and H. G. Lukas : SAE Technical Paper, 900597 (1990).
- 15) 川瀬 寛: Al-ある, Sept. (1980), 18.
- 16) 海外のアルミニウム製ラジエータ技術調査報告書,
- : 軽金属協会, (1987).
- 17) Y. Ando, I. Nita, M. Uramoto, H. Ochiai and T. Fujiyoshi : SAE Technical Paper, 870180 (1987).
- 18) 大塚雅彦: 自動車技術, 39 (1985), 892.
- 19) 重永光治: 未公表 (1977)
- 20) 田部善一, 萩原理樹, 重永光治  
  : 防食技術, 23 (1974), 485.
- 21) 池田 洋: 本誌, 21 (1980), 101.
- 22) 福井利安, 入江 宏, 池田 洋, 田部善一  
  : 本誌, 21 (1980), 114.
- 23) J. T. Reding and J. J. Newport : Material Protection, 5 (1966), 15.
- 24) M. Hagiwara, Y. Baba, Z. Tanabe, T. Miura, Y. Hasegawa and K. Iijima : SAE Technical Paper, 860080 (1986).
- 25) 正路美房: 未公表
- 26) 当摩 建, 工藤 元, 竹内 庸: 軽金属, 34 (1984), 157.
- 27) 鈴木 寿, 伊藤吾朗, 小山克己: 軽金属, 34 (1984), 708.
- 28) 当摩 建, 麻野雅三, 竹内 庸: 軽金属, 37 (1987), 119.
- 29) 土公武宜, 浅見重則, 石川和徳: 軽金属, 40 (1990), 138.
- 30) 田部善一, 馬場義雄, 宇野照生, 萩原理樹: 本誌,  
  27 (1986), 1.
- 31) 藤谷 渉, 坂本和夫, 堀 茂徳, 田井英男, 柴柳敏哉:  
  軽金属, 42 (1992), 327.
- 32) 伊藤吾朗, 菅野幹宏: 軽金属, 37 (1987), 754.
- 33) 伊藤泰永, 難波圭三: 本誌, 30 (1989), 103.
- 34) 山内重徳, 加藤健志: 本誌, 32 (1991), 165.
- 35) 池田 洋, 田部善一: 本誌, 23 (1982), 142.
- 36) K. Isikawa, H. Kawase, H. Koyama, K. Negura  
  and M. Nonogaki : SAE Technical Paper,  
  910592 (1991).
- 37) K. Iijima, T. Miura, Y. Hasegawa, Y. Baba,  
  Z. Tanabe and M. Hagiwara : SAE Technical Paper,  
  860081 (1986).
- 38) M. Zamin : Corrosion-NACE, 37 (1981), 627.
- 39) 正路美房, 田部善一: 本誌, 30 (1989), 8.
- 40) K. D. Wade and D. H. Scott : *Aluminium Alloys Physical and Mechanical Properties Vol. II*,  
  Engineering Materials Advisory Service Ltd.,  
  (1986), 1141.
- 41) S. Yamauchi, Y. Shoji, K. Kato, Y. Suzuki,  
  K. Takeuchi and Y. Isobe : SAE Technical Paper,  
  930148 (1993).
- 42) Y. Isobe, K. Takeuchi, M. Tanaka, M. Mori,  
  S. Yamauchi and K. Namba : SAE Technical Paper,  
  930149 (1993).
- 43) 前田興一, 伊藤泰永, 難波圭三: 本誌 (同時掲載), 57.
- 44) 低温接合委員会: 軽金属溶接, 19 (1981), 343.
- 45) 竹本 正, 水谷正海, 岡本郁男: 軽金属, 36 (1986), 345.
- 46) 伊藤泰永, 難波圭三: 本誌, 32 (1991), 116.
- 47) 前田興一, 伊藤泰永: 本誌, 33 (1992), 135.
- 48) R. C. Dorward : SAE Technical Paper, 780302 (1978).
- 49) ASTM D 1384.
- 50) 川瀬 寛, 山口元由, 石川和徳: 軽金属, 29 (1979), 505.
- 51) 豊瀬喜久郎, 龍川 淳: R & D 神戸製鋼技報, 38-4  
  (1988), 19.
- 52) 海部昌治, 藤本日出男, 竹本政男: R & D 神戸製鋼技報,  
  32-2 (1988), 3.

- 53) 伊東章郎, 岩井克夫, 長良敏夫, 宮木美光, 藤本日出男,  
瀧川 淳 : 軽金属, 44 (1994), 246.
- 54) 時實直樹, 山内重徳 : 本誌, 34 (1993), 72.
- 55) 横田 稔, 佐藤謙一 : 軽金属学会研究部会報告書,  
9 (1983), 107.
- 56) 加藤健志, 山内重徳 : 軽金属学会第82回春季大会講演概要,  
(1992), 257.
- 57) D. D. Macdonald and P. Butler : Corrosion  
Science, 13 (1973), 259.
- 58) 加藤昌宏, 磯部保明, 大塚俊明, 日根文男 : 材料と環境,  
40 (1991), 742.
- 59) J. Werner, G. M. Slaughter and F. B. Gurter :  
Welding Journal, 51 (1972), 64-s.
- 60) 竹本 正, 岡本郁男, 吉岡浩一 : 軽金属学会第75回  
秋期大会講演概要, (1988), 165.
- 61) E. J. Marley and M. Syslak : SAE Technical Paper,  
930152 (1993).
- 62) A. Baldantoni, B. J. Janeway, D. C. Lawzon,  
M. J. Purdon and R. S. Timsit : SAE Technical  
Paper, 940502 (1994).

技術資料

発電及び造水プラント熱交換器における  
最近の管材料開発と防食・防汚技術

永田公二

住友軽金属工業株式会社技術研究所

## 発電及び造水プラント熱交換器における 最近の管材料開発と防食・防汚技術

永田公二\*

### Recent Development of Tube Materials and Protection/Anti-fouling Technology of Heat Exchanger in Power and MSF Desalination Plants

Koji Nagata

This paper reviews the recent 15 years' development of condenser tubes used for power plants and MSF desalination plants based on our researchs and experiences. In the 1970's, copper alloy condenser tubes were satisfactorily used due to various countermeasures. In particular, Fe ion injection into cooling sea water and the application of AP bronze tube for polluted sea water were remarkably effective in reducing leakage rate. At that time, the investigation on the application of entire titanium tubes condenser started from technical/economical point of view.

During this 15 years, aluminium brass condenser tubes have been keeping the low level of leakage rate due to the application of debris filter preventing the ingress of foreign matters which are causes of local erosion corrosion left as the only unsettled corrosion problem. As high reliable tubes, APF (Artificial Protective Film) tube and ultra-thin titanium clad tube have been successfully developed, mainly for the replacement of existing tubes. MAC (Monitering and Control) system was investigated using model condenser to keep the performance of both polarization resistance and heat transfer rate in the optimum region. To apply MAC system to actual condenser, more advanced sponge ball cleaning system is expected to be developed.

Titanium tubes condenser for practical application started in 1979 and is increasing for not only a nuclear but also a fossil power plant due to high reliability and easy maintenance. In 1993, 19 units in nuclear power plants and 16 units in fossil power plants are put into operation in Japan. All 17 nuclear power plants operated from 1985 have titanium tubes condenser. Some model condenser tests have made clear that newly developed granurate ball cleaning method is recommended to keep high heat transfer rate of titanium condenser tube even in nonchlorinated sea water.

This paper describes the corrosion failures rarely experienced in a MSF desalination plant and the trend of tube material selection of heat exchanger tubes based on recent commercial inquiry. Pitting corrosion is found on outside of aluminium brass tubes used in the non-condensing gas cooling zone of high temperature in heat recovery section. This failure is estimated to be due to the insufficient deaeration of circulating brine and the air ingress during repeatedly shut down. Pitting corrosion of Yorcoron tube and local erosion corrosion of 90-10 cupronickel tube used in the heat rejection section were experienced. Pitting corrosion is related to the existence of harmful film, so-called carbonaceous film, formed during annealing process in the mill and local erosion corrosion is due to the blockage of foreign matters in sulfide polluted sea water. As the most reliable tube material selection in a MSF desalination plant, Yorcoron tube in the brine heater, 90-10 cupronickel/aluminium brass tube in the heat recovery and titanium tube in the heat rejection are recommended.

\* 技術研究所金属材料第二研究部、工学博士

## 1. はじめに

銅合金は伝熱性、耐食性、加工性等にすぐれていることから蒸気タービン復水器管として、特に海水を冷却水に使用する場合には、ほとんど独占的に使用されてきた。我が国において、1960年代半ばから始まった高度成長期に新鋭の火力発電所が盛んに建設され、復水器管として多量のアルミニウム黄銅管が使用されたが、冷却海水の汚染もあって多くの漏洩事故を生じた。復水器管の漏洩事故は直ちにプラントの出力低下や停止を招く等社会的な影響も大きく、腐食現象の解明と防食対策の確立が強く求められ、電力会社の支援のもとで多くの研究が行われ著しい成果を収めた。これらの成果は、1980年頃までに佐藤によりとりまとめられ<sup>1)~5)</sup>、銅合金管をはじめとする主要な伝熱管材料の諸特性、使用・防食上の諸問題、使用限界等が明らかにされた<sup>6)</sup>。一方、チタン管の発電プラント復水器への実用化は1970年に空気冷却部においてはじまり、1979年に全チタン管復水器が実現した<sup>7)</sup>。最近の統計では新規に建設された発電プラントでは、原子力は無論のこと火力においても全チタン管復水器が選ばれる例が増えている。とは言うものの、この20年間銅合金管復水器は、防食技術の進歩によって十分高い信頼性を維持しており、銅合金管が復水器管材料として主要な位置にあることには変わりない。

以上のように、復水器管材料の基本的な問題はほぼ1980年前半には解決し、その後はシンポジウム<sup>8)</sup>やセミナー<sup>9)</sup>を通じ防食・防汚等の管理技術の普及が計られてきた。しかし、1980年当時提案された種々の防食・防汚等の性能管理システムや、APF管、チタン二重管等の新製品・新材料あるいは全チタン管の実機ベースでの使用実績については十分な評価が行われていない。更に、環境規制の立場から当時とは異なる水処理条件下で運転されている復水器管の使用実績についても十分な考査が加えられていない。そこで、本稿では、1980年頃までの発電プラント復水器管材料の防食・防汚技術を今一度概説した上で、上記の新製品・新技術についての最近10年間の研究開発状況や実機での使用実績を述べる。

蒸気タービン復水器に並んで多量の伝熱管を使用するプラントとして蒸留式海水淡水化プラントがある。使用環境は発電プラント復水器に類似しており各種の銅合金管が使用されてきた。プラントの立地として砂膜地帯を背後に持つ中東地域が多く、海水中に含まれる漂砂の影響が無視できないこともあって、伝熱管材料の選択基準・傾向は我が国の発電プラント復水器におけるものとは大幅に異なった。プラントにおける材料選定と使用上の諸問題について、1978年に佐藤により論評されている<sup>10)</sup>。当時は、中東を中心に続々と大型のプラントが建設されていた時代であり、銅合金管の耐食性のみならずチタン管の水素吸収等の腐食問題が議論された。しかし、当時大型プラントの運転実績は十分でなく、使用経験に基づ

く議論はほとんど行われなかった。今日でも、実機での腐食事例の報告は二三にすぎないが、伝熱管材料の選択については当時より信頼性の高いものになっている。本稿ではこれらの点を踏まえて発電プラントの場合同様、最近10年間の造水プラントにおける伝熱管材料の選択傾向と問題点について述べる。

## 2. 1980年頃における復水器管の開発概況

### 2.1 発電用復水器

#### 2.1.1 銅合金管

佐藤は1975年に“復水器管における最近の腐食防食について”と題し、銅合金、チタン、ステンレス鋼等の復水器管の使用実績に基づく問題点と対策を議論した<sup>4)</sup>。この中で、アルミニウム黄銅管における皮膜の特異性、重要性を指摘し、(陰)分極抵抗値の大きい皮膜の形成が安定した耐食性をもたらし、Fe<sup>++</sup>注入による水酸化鉄皮膜が実用上著しく有効であることを明らかにした。引き続き1978年、1980年には各種銅合金管とチタン管について海水質と防食対策との関連で、コスト対効果の観点から最も有利な材料選択の基準を示した<sup>6)11)</sup>。1983年には“銅合金復水器管の現状について”と題し、材料開発と防食技術を総括し<sup>5)</sup>、1980年当時のアルミニウム黄銅管の海水漏洩率は、主としてFe<sup>++</sup>注入の防食効果によって20年の間に1/50にまで低下し、0.5本/万本・年程度に過ぎなくなったこと、漏洩事故の主因は固型異物のつまりによる局部潰食であり、異物流入防止のためにマッセルフィルターの採用と防食皮膜の強化された内面塗装管(APF管)の使用を提案した。更に、復水器の電気防食システムを利用して陰分極抵抗値を計測しこれに基づく皮膜のモニタリングが有効であることを示し、復水器管を防食と伝熱の両面から良好な状態に維持するシステム(MAC)を提案した。

#### 2.1.2 薄肉溶接チタン管

チタン管はアンモニアアタック対策として1970年以降空気冷却部に使用されるようになったが、電気防食の不適切な運用により水素吸収とネーバル黄銅管板面のガルバニックアタックが生じた<sup>12)</sup>。全チタン管復水器の実現性は1975年当時のチタン管の価格とアルミニウム黄銅管の低い取替え率からみて極めて乏しいと考えられた<sup>13)</sup>。全チタン管復水器実現にとって最大の技術課題は管と管板の接合部での微少リークに対する信頼性であったが、佐藤らは、チタン管板へシール溶接することによって解決できることをいち早く提案した<sup>7)</sup>。1979年以降我が国にも全チタン管復水器が実現し、1984年までに11基が運転に入ると予定された<sup>6)</sup>。我が国の全チタン管復水器の製造技術及び使用実績が、管板部の接合にシール溶接を採用していること及び0.5mm厚みという薄肉管を使用していることから諸外国から注目された<sup>14)</sup>。全チタン管復水器の使用時のほとんど唯一といつていい問題点は、

海生々物汚損に基づく伝熱性能の低下であった。1970年半ばからこの課題について盛んに研究が行われ、適切なスポンジボール洗浄によって汚れの除去は十分可能であり、伝熱性能に影響しないことが明らかにされた<sup>15)~17)</sup>。

### 2.1.3 スーパーステンレス鋼管

欧米では、主として河海水を冷却水とする復水器用に表1に示すオーステナイト系、フェライト系スーパーステンレス鋼管が開発された。実用化については、米国アルゲニー社のAL-6Xが最も古く1973年に実機装着され、次いで同社のAL29-4C、トレント・チューブ社のSea-Cureが1980年に実機採用された。1984年のASME発電大会での発表によると<sup>18)19)</sup>、52基の復水器において銅合金管からの取替えが行われ、内29基はオーステナイト系である。新設プラント8基においてもスーパーステンレス鋼管の採用が計画中であり、延べ使用長さは約14000kmに及ぶ。使用実績を知るには十分な時間が経過していないが、損傷例として、フェライト系における電気防食不良による水素脆化、フェライト系管とオーステナイト系管板との組合せの下でのロール拡管部での隙間腐食が報告されている<sup>18)19)</sup>。

近年、我が国においても、実地試験等により最適鋼種の選定、管と管板の接合技術や陰極防食条件が確立され実用化段階にある<sup>20)</sup>。しかし、前述のようにアルミニウム黄銅管の使用実績が防食技術の開発によって極めて安定していることや溶接チタン管が原子力プラント等の高信頼性の要求されるプラントにおいてすぐれた実績を上げつつあること等から、スーパーステンレス鋼管の事業用発電プラント復水器での採用例は無い。既設銅合金管プラントに取替え用として部分的に使用される場合には、ネーバル黄銅管板拡管部の水密性の確保、銅合金管とのスポンジボール洗浄条件の違いによる生物汚染の問題等解決すべき課題があり、実用化は極めて困難であると考える。従って、次章以降においてもスーパーステンレス鋼管については言及しない。因みに、1992年末時点での

欧米におけるスーパーステンレス鋼管の採用復水器数は110基、延べ復水器管長さは22500kmに達する<sup>20)</sup>。

### 2.2 海水淡水化装置熱交換器

多段フラッシュ型(MSF)海水淡水化装置は、ブラインヒータ、熱回収部、熱放棄部より成り、多量の熱交換管が必要とされる。発電プラント復水器とは冷却水の塩分濃度、温度、溶存酸素量が異なり、更には砂漠地帯を背後に立地するため海水中に砂を含む場合がある等材料選択の基準がかなり異なる場合もあるが、専ら銅合金管が使用されてきた。1978年に佐藤は“海水淡水化装置の材料について”と題して議論し<sup>10)</sup>、当時熱交換管の標準材料は、耐食性の点から10%、30%キュプロニッケルと考えられていたのに対し、実験室の腐食試験データや実機採用例に基づきコスト的に有利なアルミニウム黄銅で十分であるとの見解を示した。そして、最適材料選択の結論は、当時、中近東を中心に続々建設されていた大型のMSFプラントでの実績からいずれ得られよう結んでいた。また、チタン管についてはコスト的にも実用化は困難と考えられたが、これに加えて隙間腐食、ガルバニック腐食、水素吸収等耐食性にも問題があることから、まず腐食現象を十分解明する必要があるとした。

## 3. 発電プラント用復水器管材料の最近の研究開発

### 3.1 復水器管材料の市場動向

1970年から今日に至る約20年間に運転を開始した我が国の火力・原子力発電プラントは220基に達する。これらの復水器の管材料を5年間隔で表示し表2に示した。1980年以前は専らアルミニウム黄銅管(空気冷却部に限りチタン管)復水器であり、1993年までに合計185基に達し、基数で84%、冷却面積で68%を占めている。1980年以後に限ると、アルミニウム黄銅管復水器が51基、チタン管復水器が35基と両者はかなり接近し、原子力プラ

表1 海水を冷却水とする復水器用に開発されたスーパーステンレス鋼\*

材質	商品名	製造メーカー	主要組成(%)				
			Cr	Ni	Mo	N	その他
オーステナイト系	AL-6 X	Allegheny Ludlum (米)	20	25	6	—	—
	AL-6 XN	”	20	25	6	0.2	—
	254SMO	AVESTA AB (スウェーデン)	20	18	6	0.2	0.7Cu
フェライト系	AL29-4C	Allegheny Ludlum (米)	29	—	4	—	0.5Ti
	AL29-4-2	”	29	2	4	—	—
	MONIT	AVESTA AB (スウェーデン)	25	4	4	—	0.5Ti
	SEA-CURE	Trent Tube (米)	27.5	1.2	3.5	—	0.4Ti
	290Mo	Vallourec (仏)	29	—	4	—	—

\* いずれも Cr+3Mo+10N≥38%である。

表2 発電プラント復水器管材料の選択(1970年~1993年)

区分 期間 (運開ベース)	火力				原子力			
	アルミニウム黄銅		チタン		アルミニウム黄銅		チタン	
	基数	量( $10^6\text{kg}$ ) [t]	基数	量( $10^6\text{kg}$ ) [t]	基数	量( $10^6\text{kg}$ ) [t]	基数	量( $10^6\text{kg}$ ) [t]
1970~1974	87	17.538 [17538]	0	0 [ 0 ]	7	3.102 [ 3102 ]	0	0 [ 0 ]
1975~1979	28	7.159 [ 7159 ]	0	0 [ 0 ]	12	8.066 [ 8066 ]	0	0 [ 0 ]
1980~1984	27	6.662 [ 6662 ]	4	0.751 [ 751 ]	2	1.158 [ 1158 ]	2	0.319 [ 319 ]
1985~1989	14	3.607 [ 3607 ]	5	0.431 [ 431 ]	0	0 [ 0 ]	10	2.020 [ 2020 ]
1990~1993	8	2.933 [ 2933 ]	7	0.51 [ 510 ]	0	0 [ 0 ]	7	1.370 [ 1370 ]
合計(面積, $\text{m}^2$ ) <sup>(1)</sup>	164	$(3.80 \times 10^6)$	16	$(0.75 \times 10^6)$	21	$(1.25 \times 10^6)$	19	$(1.59 \times 10^6)$

注(1) アルミニウム黄銅管の外径を25.4mm、肉厚を1.245mm、チタン管の外径を25.4mm、肉厚を0.5mmとして質量より計算

表3 逆洗、マッセルフィルター、ボール洗浄設備の設置状況(設備のあるプラント数/全プラント数)

期間 (運開ベース)	火力				原子力				
	アルミニウム黄銅		チタン		アルミニウム黄銅		チタン		
	逆洗	除貝 フィルター	ボール 洗浄	逆洗	除貝 フィルター	ボール 洗浄	逆洗	除貝 フィルター	ボール 洗浄
1980~1984	24/27	9/27	20/27	4/4	0/4	4/4	1/2	1/2	1/2
1985~1989	6/14	8/14	10/14	3/5	2/5	5/5	0	0	9/10
1990~1993	4/8	4/8	4/8	5/7	5/7	7/7	0	0	4/7
									3/7
									7/7

ントにおいては21基中19基の復水器がチタン管製となり、火力プラントにおいても期間毎にチタン管製の比率が高まり、1990年以降のプラントではほぼ同数になっている。原子力はチタン管、火力はアルミニウム黄銅管といった棲分けは今後は成立せず、チタン管採用の傾向が強まるであろう。これは、チタン管復水器が無漏洩かつ運転管理が容易であることが実証されてきたことによる。経済性の点からみると、チタン管は近年著しく安価になったというもののアルミニウム黄銅管も銅地金の下落の影響で安価になっている。1975年に行なった経済性評価<sup>13)</sup>時において、チタン管採用のための許容価格としてアルミニウム黄銅管の年間取替え率を5%と仮定した場合、両材料の価格比で約5倍(質量当り)と見積られた。すなわち、この価格比以下であればチタン管の採用が有利となることになるが、現在では当時よりもこの価格比に近づいており、チタン管の採用が経済的に圧倒的に不利という状況にはない。

### 3.2 防食・防汚設備の設置状況

1980年当時アルミニウム黄銅管の漏洩事故の主因は固型異物の閉塞による局部潰食であったことから、マッセルフィルターの採用の必要性とその有効性が強く提案された<sup>14)</sup>。また、海水に対する塩素処理を規制せざるをえないことから、マッセルフィルターや逆洗の必要性に加え、伝熱性維持のためにはスポンジボール洗浄装置が必

須の設備になるものと考えられた。1980年以降運開の火力・原子力全プラント86基について、逆洗、マッセルフィルター、スポンジボール洗浄装置の設置状況を表3に示す。逆洗とマッセルフィルターについては、いずれかが通常設備されている。例外として、1980~1984年に運開した火力プラント・アルミニウム黄銅管復水器においては27基中6基に、また1990~1993年に運開した火力プラント・チタン管復水器7基中3基に、両者が設備されている。火力・原子力両プラントとも、マッセルフィルターの装備率は、管材質にかかわらず高くなる傾向にある。一方、スポンジボール洗浄装置は、チタン管復水器35基(すべて塩素無処理海水)のすべてのプラントで設備されている。アルミニウム黄銅管復水器の場合は、51基中35基と約2/3に設備されている。

なお、塩素処理を実施しているプラントは、火力プラントで65基中19基、原子力プラントで21基中1基と少なくなっている。

### 3.3 銅合金管復水器における防食防汚技術の開発

#### 3.3.1 アルミニウム黄銅管の使用実績

##### (1) マッセルフィルターの防食効果

アルミニウム黄銅管の漏洩事故率は1970年代に0.5本/万本・年まで下がり、その後このレベルにある。2.1節で述べたように漏洩の主因は固型異物のつまりによる局部潰食(図1(a))であり、防食対策としてスクリー



(a) 異物閉塞部周辺



(b) スポンジボール過剰洗浄

図1 アルミニウム黄銅管の潰食部の外観

ンの強化（マッセルフィルター）と防食皮膜の強化（APF皮膜）が提案された。1983年に火力発電プラント復水器99基について行った使用実績調査<sup>21)</sup>によると、漏洩管300本の約95%が異物のつまりによる局部潰食であつて、しかも7基（うち6基において塩素無処理海水使用）のプラントに集中して生じていた。これらの7基にはいずれもマッセルフィルターは設備されていない。一方、同じ調査においてマッセルフィルターの設備された25基のプラントにおけるアルミニウム黄銅管の使用実績は十分満足すべきものであった。仮りに漏洩事故を生じた前記7基のプラントにマッセルフィルターが設備されていて局部潰食が防止し得たとして漏洩事故率を計算すると、0.14本／万本・年となり、ほぼ無漏洩復水器が実現したことになる。最近の海水処理の傾向として、環境面からの制約から塩素処理を実施していないプラントが多くなっており、ますますマッセルフィルター設備の重要性が増している。前節で述べたように、1980年以降運転したアルミニウム黄銅管復水器51基の45%にマッセルフィルターが、また残りのプラントには逆洗が設備されており、局部潰食発生の危険性は低減している。

## (2) スポンジボール過洗浄による潰食

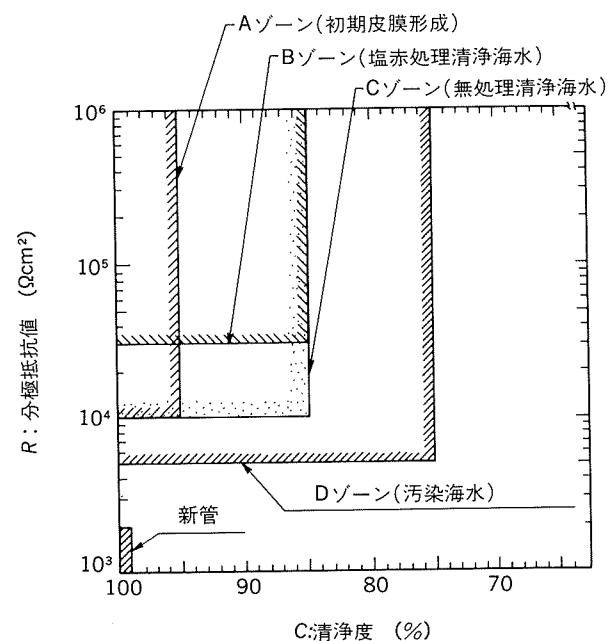
塩素無処理海水の使用に伴いスライム質が管内面へ付着し、伝熱性能が低下する。スポンジボール洗浄装置の装備率は表3に示したようにアルミニウム黄銅管復水器の70%，チタン管復水器の100%に達している。スポンジボールの過洗浄により防食皮膜に剥離を生じ、その部分に潰食（図1(b)）の生じることは1970年頃からすでに実機プラント復水器で経験され、その後のモデルプラントテスト結果から伝熱性能と耐食性を両立させうる洗浄条件として、週1～2回、1回当たり5～10個／管が

提案された<sup>22)23)</sup>。この制約条件は今日でも変わっておらず、むしろ、鉄イオン注入の規制される場合が多くなり防食皮膜の形成が不十分となるため、この程度の低頻度の洗浄であっても潰食発生の危険性が高くなる。また、一方で長期間スポンジボール洗浄を実施してきたアルミニウム黄銅管では皮膜の硬質化のため、伝熱性能回復のためには上記よりも高頻度・長時間の洗浄が必要となっている場合もあり、管軸方向にみた場合、部分的に皮膜が剥離し潰食が生じる場合がある。このようにスポンジボール洗浄による伝熱性維持と耐食性確保を両立させるのはますます困難な状況にあり、APF皮膜のように高頻度のスポンジボール洗浄によっても剥離しない密着性のいい皮膜が強く求められてきた由縁がここにある。

## 3.3.2 性能管理・回復技術

### (1) MACシステム

銅合金管の内面に形成した皮膜は耐食性と伝熱性を支配しつつ両者はトレードオフの関係にあることから、運転中に両特性をモニタリングし、バランスのとれた状態に維持管理するシステムの開発が望まれてきた。当社では電力会社の支援のもとでモデルコンデンサテストや実機テストにより、MAC (Monitoring/Control) と命名したモニタリングシステムの実用化研究を行ってきた<sup>24)</sup>。このシステムでは、復水器水室内に設置された既設の電気防食装置を利用して防食皮膜の分極抵抗値（R値）を測定し、同時に復水器の運転特性（出力、冷却水量、海水出入口温度、蒸気温度、真空度）より復水器管の清浄度（C値）を算出する。R値とC値について、図2に示す冷却海水毎の管理すべき領域A, B, C, Dを設定し、運転中のR値とC値が望ましい領域に収まるよう鉄イオン注入装置とスポンジボール洗浄装置を自動運転させ

図2 MACシステムにおける性能管性ゾーン<sup>24)</sup>

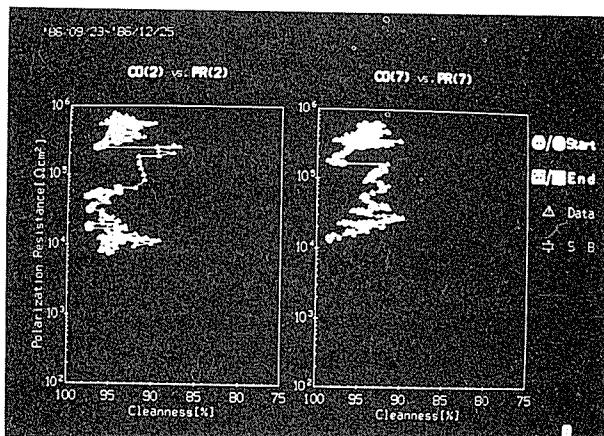


図3 MACシステムにおけるCRTに表示された清浄度(C)と分極抵抗値(R)の経時変化の状況<sup>24)</sup>

るものである。モニタリングの一例を図3に示す。実用化に際し、3.3.1(2)項に述べたようにスポンジボール洗浄装置が機能面で完全を期し難い、すなわち硬質化したスケールに対する除去能力の不足、管軸方向での除去能力の不均一さ、管束全体に対するボール通過性の不均一さ等のために本システムは採用されるに至っていない。なお、今日、多くの発電所において、R値、C値が測定され各自別々に管理されている。これらのデータを図3に示すように両者を関連付けて整理すれば、復水器管の性能がより正しく把握され問題点がクリアになろう。

#### (2) 再活性化処理と各種スポンジボールの開発

プラントの使用年数とともに、冷却水質、水処理やスポンジボール洗浄条件等との関係で付着物が硬質化し、定期検査時に実施するナイロンブラシ洗浄では伝熱性能の回復が不十分なままとなる場合があり、このようなプラントではより強力な洗浄具の適用が必要となっている。また、定検工期の短縮化、工費削減の目的で、定検に入る直前にスポンジボール洗浄装置を連続運転し付着物を除去することが試みられている。この場合には、硬質化した付着物を除去しうるだけの研削力のあるボールの開発が必要とされた。いずれの場合も付着物除去後に初期皮膜形成が不用なことが望ましい。図4に各種の洗浄具、洗浄方法による再処理試験結果の一例を示す<sup>25)</sup>。供試材は、鉄イオン注入、塩素無処理、スポンジボール無洗浄下で7年間使用されたアルミニウム黄銅管で、付着物量11.2~13.3mg/cm<sup>2</sup>、清浄度75%、分極抵抗値12万Ωcm<sup>2</sup>と汚れの大きい管である。図中のCボールとはスポンジボール表面にカーボランダムが鉢巻状に巻かれたもの、Gボールとはポリカーボネートの研磨粒子がスポンジボール表面に張合わされたものでグラニュレートボールと称されている。図4において、Gボール洗浄及びウォータージェット洗浄では、洗浄後の特性値が再活性化の目標値の領域に収まっており、洗浄後初期皮膜形成の必要性のないことを示している。性能の回復状況、作業性、コストから各種の洗浄法は、表4のように順位付けられた。

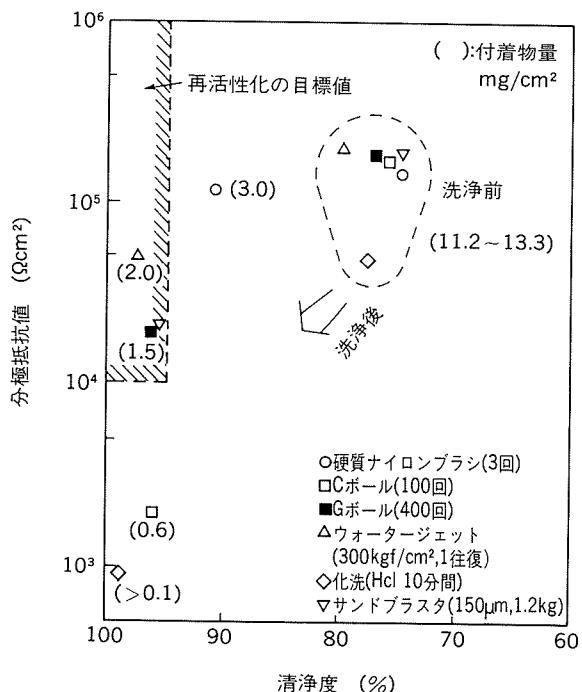


図4 供使中アルミニウム黄銅管の再生処理に及ぼす各種洗浄方法の影響<sup>25)</sup>

付着物が比較的軟質の場合にはGボールによる洗浄が、また硬質化し除去し難い場合にはジェット洗浄300kgf/cm<sup>2</sup>(約30MPa)が最適と評価された。

最近、硬質化した付着物を除去するための掃除具として鉄製パレットとなるConcoクリーナが紹介されている<sup>26)27)</sup>。洗浄後に局部的にでも金属面が露出した場合腐食を生ぜしめる危険性があるので、適用に当っては初期皮膜形成法も含めた十分な検討が必要である。

また、合成樹脂発泡体に研磨粒子を練り込んだポリッシュングボール(Pボール)も開発された。Pボールの研削力は通常のスポンジボールをやや上廻る程度であるので再活性化処理の洗浄具としての効果は期待できないが、Gボールに比べ研磨材が脱落することがなく長期間にわたって研削力が持続することから、チタン管の洗浄には経済性の点から好適とされ<sup>28)</sup>、実用化されている。

#### (3) 既設アルミニウム黄銅管のAPF処理実施例

再活性化処理後の防食皮膜形成法の一つとして現地APF処理がある。1976年に九州電力(篠川内発電所復水器管約800本)に実施して以来適用例は31事例をかぞえる。1984年に関西電力(篠岡港発電所2号機(250MW, 1965年運転))A水室の6620本のアルミニウム黄銅管について現地APF処理を実施した。これらの管は汚染海水腐食を受け硬質化したスケールが多量に付着し、伝熱性能の著しく低下していたもので、サンドblast後APF処理を行った。一方、B水室については従来通りのナイロンブラシ洗浄後、初期皮膜形成を行い再運転した。通水6ヶ月後に現地にて伝熱性能測定を行い、復水器の真

表4 既設アルミニウム黄銅管復水器における再活性化処理評価結果<sup>25)</sup> (対象:  $\phi 25.4\text{mm} \times l13\text{m}$ , 15000本)

評価項目	洗浄条件		硬質ナilon ブラン	ベルト型カーボ ランダムボール(C)	グラニュレート ボール(G)	ウォーター ジェット洗浄	サンドブラスト
	3回	100回	400回	300kgf/cm <sup>2</sup> 1回(往復) <sup>(2)</sup>	150μm 1.2kg		
実用性	価格(円/管)	200	100	200	1000	2000	
	作業期間(日)	6	0(運転中)	0(運転中)	10	15	
	実績(順位) <sup>(1)</sup>	1	3	4	2	5	
性能	付着物除去能力(%)	5	4	3	2	1	
	伝熱性能回復(%)	5	2	4	3	1	
	防食性能維持(%)	1	4	2	3	5	
評価	軟質の付着物を対象にする場合(%)	3	4	1	2	5	
	硬質化した付着物を対象にする場合(%)	5	3	4	1	2	

注(1) 順位: 1(最良)~5(最悪) (2)  $300\text{kgf}/\text{cm}^2 = 29.4\text{MPa}$ 

空度が約4mmHg(約530Pa)上昇したこと、仮りにA、B両室とも処理していた場合には6.5mmHg(867Pa)上昇したであろうとの結果を得た<sup>29)</sup>。1ヶ年経過後においてもAPF処理前に比べ高性能が維持されており、この真空度回復による熱効率向上に伴う省エネルギー効果は原油1307kl/年と換算され、APF処理費は1年以内で回収されることになる。堺港発電所におけるAPF現地処理は省エネルギー対策の一環として行われたものであり、これらの成果に対しエネルギー管理優良工場として昭和61年度通産大臣表彰を受けた<sup>30)</sup>。

しかしながら、1年後の定検において管端部約2mまでに膨れ、剥離がみられ、ECT結果から全体の2.6%(171本)に腐食の進行が明らかになった。管端部3m範囲を再塗装するとともにスポンジボール洗浄頻度低減(2~3回/週→1回/週)、鉄イオン注入量増大(0.2ppm×3h/回/週→0.2ppm×3h/回×3~5回/週)とA水室の防食処理をAPF無処理のB水室と同一レベルに戻した。この結果、防食の目的は達せられたもののAPF処理管の汚れは除々に増大し、復水器における高真空度は長期間にわたっては維持できなかった。APF管の管端部の膨れの原因と対策については次項で述べるが、最近では膨れにくい塗膜の開発に成功している。復水器再活性化の流れの中で引き続き既設管現地APF処理への関心も高く、今後、改良塗膜の性能確認、工期短縮等の課題を解決することが、既設復水器での現地APF処理の実用化の鍵になろう。

### 3.3.3 APF-AX管

APF管の実用化は1973年の実地試験にはじまる。1978年に関西電力(株)堺港発電所4号機において100本のAPF管と同数の非APF管の性能比較試験が始まり、以後6ヶ年にわたって耐食性と伝熱性が調査され、APF管の優位性が立証された<sup>5)(31)</sup>。1982年に新設された関西電力

(株)相生発電所3号機に約2万本のAPF管が使用され、ここに全APF管復水器が実現し<sup>32)</sup>、以来今日まで順調に運転されている。APF管は、両端50mm無処理で現地に搬入され、管板へロール抜管取付後、この部分のみ現地APF処理された。運転後短期間でこの管端50mmが剥離し、更に、奥1500mm範囲において微少な膨れを生じた。これは、陰極防食の作用により塗膜の下で発生したアルカリ(OH<sup>-</sup>)による塗膜の密着性低下が生じたもので、いわゆる“Cathodic delamination”現象<sup>33)</sup>である。但し、この部分は電気防食によって保護され腐食していない。相生発電所3号機復水器用冷却海水は塩素無処理であり、鉄イオンは0.1ppm×5h/回×1回/週と極めて低水準ではあるが注入されている。スポンジボール洗浄は8個/管・回×6回/週と極めて高頻度である。図5に運転後7ヶ年における定検時に実施された渦流探傷検査(ETC)及び抜管調査結果を示す<sup>34)</sup>。ETC結果から、推定減肉率41%を越える管は皆無であること、推定減肉率25~40%の指示管発生率も7ヶ年の累計で0.1%程度にすぎないことが分かる。運転初期にAPF管内面にフジツボが着生し、その直下で腐食が生じた。その深さはせいぜい0.2mm程度であり、進行性のないことがその後の研究で明らかになった<sup>35)</sup>。本プラントはDSS運転を行っているため夜間低流速にて海水が通水される。フジツボの管内着生に対し管内流速の影響は極めて大きく、1.5m/s以上での通水が望ましい<sup>32)</sup>。本プラントでは上記不具合発生後、夜間の流速を1.2~1.4m/sに設定し、その後フジツボの着生は防止された。復水器の伝熱性能は高頻度のスポンジボール洗浄のもとで良好な状態にあり、抜管材の伝熱測定結果において、使用後約3ヶ年目以降APF管の清浄度が1, 2号機復水器に使用された非APF管(鉄イオン注入: 0.3ppm×3~10h/日×5日/週、スポンジボール洗浄6個/管・回×1~2

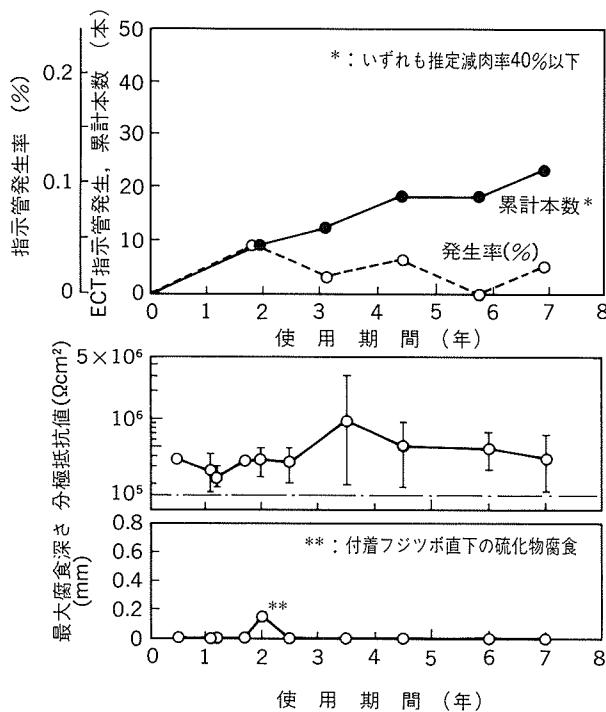


図5 関西電力(株)相生発電所3号機全APF管復水器における使用実績<sup>34)</sup>  
(対象管:  $\phi 25.4 \times 1.245 \times 15490\text{mm}$ , 20904本)  
(通水開始: 1982年4月)

回／週)のそれを上回っている。

“Cathodic delamination”を生じ難いAPF塗膜の開発にとり組み<sup>36)37)</sup>、1987年よりAPF-AXとして販売を開始した<sup>38)</sup>。表5にAPF-AX管の性能の一例を示す。耐電気防食性の向上に加え、塗膜の伝熱性向上により管清浄度が大幅に向上的に改善している。スポンジボール通過に対する耐久性は図6に示すようにすぐれています。3万回の通過後も塗膜の減耗は1%程度と無視しうる程度である。関西電力(株)堺港発電所5号機において従来型塗膜管との

表5 APF-AXアルミニウム黄銅管の標準的仕様と特性値(代表例)

項目	A P F 管	
	改良型	従来型
標準膜厚(μm)	20	20
皮膜熱伝導率(W/(m·K))	1.51	0.80
伝熱抵抗値( $\times 10^{-5}\text{m}^2\text{K}/\text{W}$ )	1.32	2.49
管清浄度(%)	95.4	91.6
分極抵抗値( $\times 10^4\Omega\text{cm}^2$ )	15	20
自然電位(mV vs SCE)	-240	-250
電気防限界電位(mV vs SEC)	-650	-450
管端部処理(50~100mm)	可	不可
スポンジボール洗浄耐久性	良	良

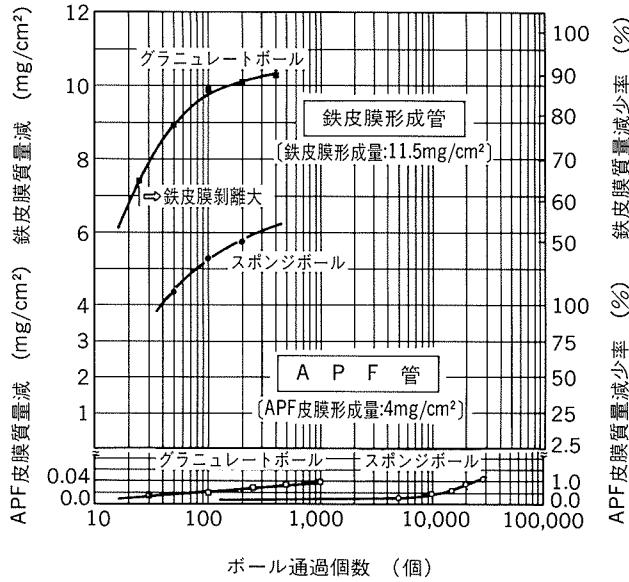


図6 ボール洗浄による改良型APF皮膜、鉄皮膜の耐久性試験結果<sup>39)</sup>

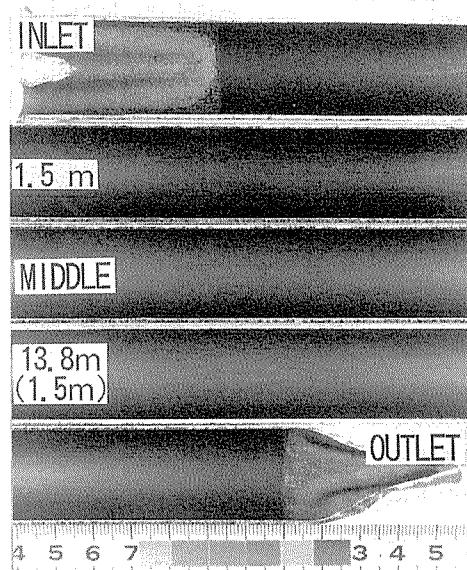


図7 実機復水器で4カ年使用後の改良型APF管内面<sup>34)</sup>  
(両管端50mm無塗装、電気防食設定電位:  
-600mV vs SCE)

比較試験が行われ、4ヶ年使用後においても図7に示すように“Cathodic delamination”的発生は極めてわずかであった。1989年1月に東北電力(株)仙台火力発電所3号機において全APF-AX管復水器が実現し、13630本のAPF管が使用された。引き続き、2号機(1989年6月)、1号機(1990年12月)でも全数APF-AX管に取替えられた。当初、管端部50~80mmは無塗装のままであったが、電気防食の効果をより完全なものにするために1990年6月以降、定期検査時に両管端部分についてAPF(AX)処理を行った。本発電所復水器冷却海水は、塩素無処理、鉄イオン無注入であり、2、3号機においてはスポンジ

ボール洗浄が2回／週に行われている。水室内電気防食電位は-650mV SCEである。定検毎に水室点検と抜管調査を行ってきたが、1993年末に実施した3号機復水器使用APF-AXの抜管調査において約5ヶ年の使用において全く問題ないことが確認された。

APF管の納入量は、1993年末の累計で、本数34万本（内AX13万本）、長さ3465km（内AX1400km）質量2538トン（内AX1100トン）であり、APF-AXは約40%を占めている。図8に1978年以降の納入本数の累計変化を示す。その使用量はほぼ順調に増加している。

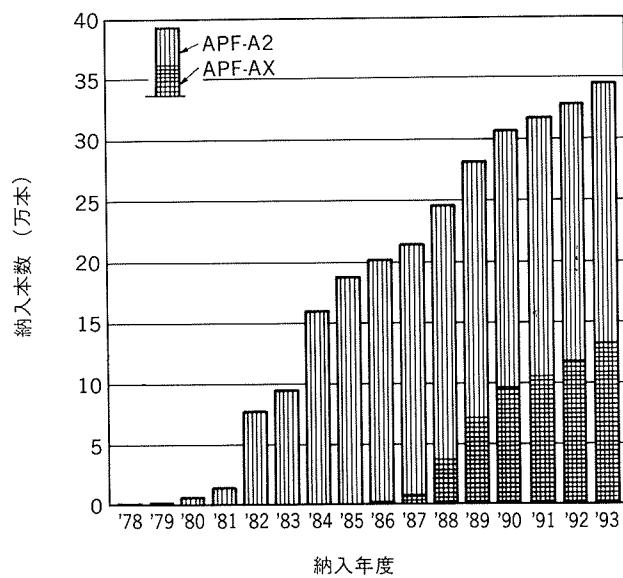


図8 APF管納入状況(本数ベース)

### 3.3.4 超薄肉チタン二重管

既設アルミニウム黄銅管復水器をチタン管復水器に改造することがプラントメーカーで検討されており<sup>40)</sup>、海外プラントについて2~3の実績があると報告されている。国内の発電プラントにおいては、アルミニウム黄銅管の使用実績が極めて良好であることに加え定検時に行う渦流探傷検査結果に基づく予防措置が適切であるため運転中の海水漏洩事故は極めて少なく、また多量に細管を取替えた例も皆無に近い。従って、既設の国内プラン

ト復水器については、アルミニウム黄銅管を管群ごとチタン管に取替える可能性はコスト対効果の点から極めて少ない。今後ともECT結果に基づく部分取替えとなり、その際、取替材にチタン管同様の高耐食材料が要求されよう。APF管より信頼性の高い取替え用の材料として超薄肉チタン管をアルミニウム黄銅管の内面側あるいは外側に張合わせたクラッド管を開発<sup>41)42)</sup>し、1982年より実機試験を開始した。1986年に中部電力㈱尾鷲火力発電所1、2号機に各1000本のチタン内張管が装着された。6ヶ年使用後の性能は表6に示すように使用前と同程度の伝熱性、機械的性質、耐食性を有し、両管の密着性に関する経年劣化は認められなかった<sup>43)</sup>。1993年より販売を開始し<sup>44)</sup>、チタン内張管、外張管が1000~2000本単位で三つのプラントに装着された。本二重管は、肉厚1.245mm、内径を既設アルミニウム黄銅管と同一に揃えているので、肉厚0.5~0.7mmのチタン管に比べると耐震性、ネーバル黄銅管板へのロール拡管性/気密性、スポンジボール通過性にすぐれ、伝熱性についても図9に示すように、0.5~0.7mmのチタン管より若干すぐれている。このように、既設銅合金管復水器において海水漏洩あるいは管外側からの銅イオン溶出を忌避しようとする場合、内張あるいは外張のチタンクラッド管を使用すれば、管板、支持板の改造なしで実現可能となり、かつ取付技術も従来通りのロール拡管法であるので経済的である。

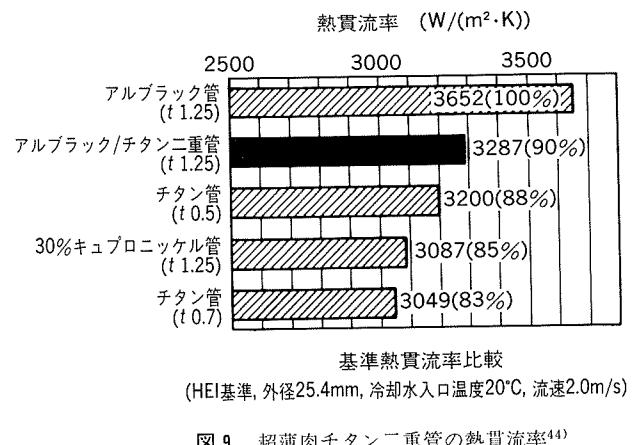


図9 超薄肉チタン二重管の熱貫流率<sup>44)</sup>

表6 内面チタン二重管の実機復水器における6ヶ年使用後の性能<sup>43)</sup> [管寸法:  $\phi 25.4 \times t(1.0/0.3) \times l 12198 \text{ mm}$ ]

試料No.	腐食状況		付着物量 内面スケール 付着量 (mg/cm <sup>2</sup> )	伝 热 性 能			機 械 的 性 質			チタン管水素量(ppm)		
	外 面	内 面		汚れ係数* ( $\times 10^{-5}$ ) $\text{m}^2\text{K}/\text{W}$	熱貫流率 (W/(m <sup>2</sup> K))	同左対アルミ 黄銅管比 <sup>(1)</sup> (%)	引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	伸 び (%)	界面密着力 (N/cm <sup>2</sup> )	入 口	中 心	出 口
1	なし	なし	1.35	4.42	3116	86	472	46	65	65	63	96
2	なし	なし	0.44	3.02	3258	90	474	45	64	64	65	73
製造のまま	—	—	—	2.1~3.8	3180~3361	88~93	460~480	41~51	40~70	30~70	30~70	30~70

今後、二重管のコストダウンと伝熱性能向上のために、張合せ用チタン管の肉厚を現行の0.3mmより更に薄くした条の製造技術や管成形・TIG溶接技術を確立する必要がある。また、新設プラントへの適用についても何ら問題ないと考えられるが、mock-up試験による性能実証や安価でかつ高伝熱性能の管材料の開発が今後の課題である。

現地で超薄肉チタン管を張合わせ技術についても検討した<sup>45)</sup>。外管（銅合金）と内管（チタン）との密着の機構<sup>46)</sup>から、内管の円周方向弹性限界値（目安として耐力／ヤング率）が外管のそれを下回ることが必要であり、従って、超軟質のチタンフープ（例えば耐力150N/mm<sup>2</sup>以下）が必要となる。このようなチタン条は、不純物としてのO<sub>2</sub>とFe量を低減することにより得られる。現地工事用の拡管治具を開発中である。工期内に前処理、挿入・拡管、検査を含めた一連の工事が収まる工法の確立が課題である。

### 3.3.5 伝熱促進管 (Super Condensing; SC管)

アルミニウム黄銅管外面にローフィン加工を施し、伝熱性能を向上させた伝熱促進管 (SC管) を開発した。適度のフィン間隔を持たすことにより管表面の凝縮液はフィン根元に集中し、フィン間における凝縮液膜厚が薄くなり、凝縮伝熱の促進することが期待される。アルミニウム黄銅SC管を中部電力(㈱)美火力発電所1号機(出力500MW)に1987年に装着し、通常の平滑管と伝熱性能の比較を行った<sup>47)</sup>。装着したSC管の形状は図10に示すようであり、フィン密度339フィン/m、フィン高さ0.7mmである。支持板相当部及び両端部は、支持板部におけるフレッチング腐食の防止と管板取付け性を考慮し、平滑になっている。SC管断面形状の重要な点は、大きな凝縮熱伝達係数が得られるようフィン部根元の曲

率半径が極力小さいことと、内面側表面粗度について耐食性の点で凸凹の小さいことである。SC管を復水器管群の代表的な6つの領域に装着し、定格出力状態で熱負荷と熱通過率を測定した。SC管の形状効果は、蒸気流の流れ（上昇、水平、下降）と管の配列（密集部、放射部）によって異なり、放射部の蒸気下降流領域を除く5ヶ所で認められた。すなわち、これら5領域において、SC管の熱負荷は平滑管の7～25%増、熱通過率は18～51%増であった。一部の領域でSC管形状効果のみられなかった理由として、この領域では蒸気流速が大きく、その結果蒸気によるせん断力が凝縮液を有効に吹飛ばしたためと考えられた。実機装着1年後にECT、抜管調査により親水性、耐食性等を調査した。外表面には酸化や鉄錆の付着が生じていたが、いずれの部分でも親水性が維持されていた。ECTにおいて入口部に限って振れが生じ、抜管調査の結果深さ0.03mmの軽微な潰食、いわゆるインレットアタック、が認められた。これは、SC管に特有なものではなく、電気防食電位がチタン管の共存のためやや貴であったことによる。

SC管は実用に至っていないが、夏場に復水器能力の不足するプラントにおいては極めて有効であろう。内面の耐食性向上については、平滑管同様APP処理や超薄肉チタン管内張りとの組合せも考えられ、これにより高耐食・高伝熱の復水器管が実現することが期待される。

### 3.4 全チタン管復水器の実績

我が国における全チタン管復水器は1980年に運転した東京電力(㈱)広野火力発電所を嚆矢とし、1993年末時点では原子力プラント19基、火力プラント16基が運転中である。更に、既設の銅合金管復水器を全チタン管復水器に改造するプランも提案されており<sup>48)</sup>、すでに輸出プラントで二、三の実績があるという。チタン管復水器における最大の関心事は海生々物汚損による性能低下である。因みに、上記35基のプラントはすべて塩素無処理海水下で運転されている。海生々物汚損に及ぼす流速の影響<sup>15)48)</sup>、スポンジボール洗浄の影響<sup>15)49)</sup>について多くの研究が行われ、経済的にも最適である流速2.3m/sのもとで1日1～2回のスポンジボール洗浄の実施が推奨され良好な結果を示している<sup>50)</sup>。スポンジボールでの洗浄が不十分な場合には、カーボランダムボールやグラニュレートボール(Gボール)を一時的に使用したり、スポンジボールに代えてポリッシングボール(Pボール)を使用することが推奨されている<sup>28)40)</sup>。

全チタン管復水器において、チタン管はチタン管板にシール溶接されており接合部からのスローリークが無いことや、海水漏洩に至る損傷が管自体には通常生じないことから、通常抜管調査することはない。従って、管内の生物汚損調査は、管装着のままの状態で行う必要がある。復水器水室内でスポンジボールやナイロンブラッシュを片端より打ち込み他端でこれによって押出される付着物を補集し、採取量(湿体積)から管の汚れ状態(熱貫

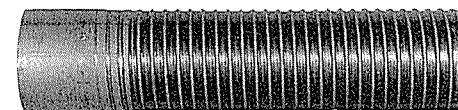
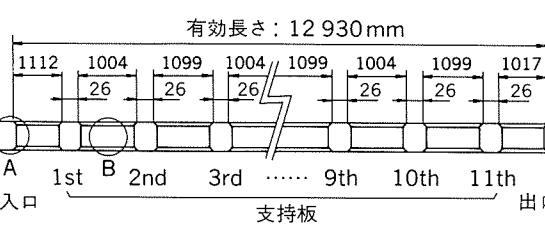
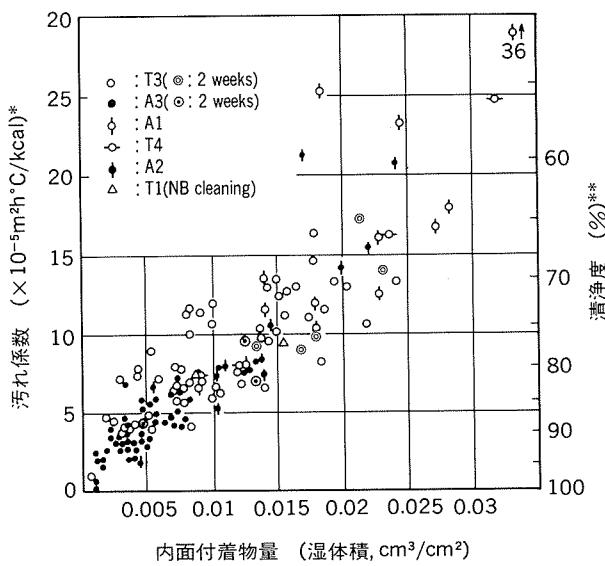


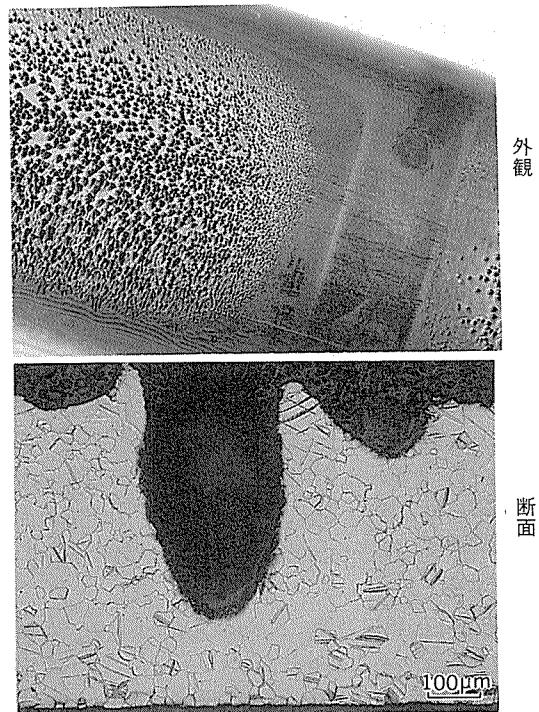
図10 SC管の形状<sup>47)</sup>

図11 内面付着物量と汚れ係数の関係<sup>49)</sup>\*:  $1\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}/\text{kcal} = 0.86\text{m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$ \*\*: 热貫流率  $3110\text{kcal}/\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C} (\approx 3.62\text{kW}/(\text{m}^2\cdot\text{K}))$  を基準とする

流率の低下)を推定している。その際、モデルコンデンサーテスト<sup>49)</sup>で得られた湿体積対チタン管の汚れ係数に関する関係図(図11)から装着管の伝熱性能が推定できる。両者の関係は付着物の内容によって変わってくるものであり、プラントの立地(水質)、水処理、防食防汚処理条件を考慮しプラント毎に補正していく必要がある。全チタン管復水器において、特に夏季に性能が不十分であった事例を経験している。伝熱性低下の原因は、取替基準値以下の寸法まで減耗したボールを使用していたり梢円形に変形したままのボールを使用していたため付着物が十分除去されていなかったことにあった。プラント運用管理面を徹底し、その後性能低下の問題は生じていない。

実機復水器における損傷例として、図12に示す管外面側におけるドロップレット・エロージョン<sup>51)52)53)</sup>と疲労割れ<sup>54)</sup>が報告されている。前者は蒸気中の水滴が高速で管外面に繰り返し衝突した結果生じるもので、ある潜伏期間を経て生じる浸食で一種の疲労破壊現象である。本現象は、比較的大きな水滴(200~300 μm)が200m/s程度の高速度で衝突した場合に発生すること<sup>52)</sup>やタービンブレードに施されたセラミクス系コーティング材の破片の影響も大きいこと<sup>51)</sup>が報告されている。両損傷現象とも、設備面から対策がとられており、すでに解決済みである。

チタン管の海水耐食性は完璧であり、我が国においては腐食に起因する海水漏洩事故は皆無である。しかし、チタンの耐食性は使用環境下で生じる再生性に富む安定な不働態皮膜によるのである以上、皮膜破壊が生じかつ再不働態化が妨げられる環境下での腐食発生の可能性は否定できない。すでに、生体用材料として使用されたチ

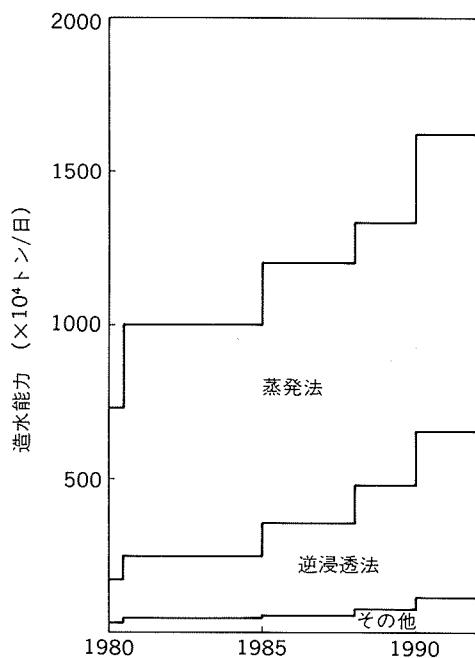
図12 全チタン管復水器に生じたドロップレットエロージョン (J. Tavastより提供されたサンプルによる)<sup>51)</sup>

タン合金<sup>55)</sup>及び、海水中でのチタン合金、純チタン<sup>56)</sup>について、フレッチング・コロージョンに関する実験結果が報告されている。これらの結果からチタン復水器管においても、流入した異物等により擦過がくり返されるならば条件次第では常温の海水中であっても腐食が生じうる。現在海水中における擦過条件と腐食電位の変化、腐食発生との関係について試験中である。

#### 4. 海水淡水化装置伝熱管の使用実績

##### 4.1 海水淡水化方式の推移

1980年から1991年末における全世界における海水淡水化方式別推移を図13に示し、1991年末における各方式のユニット数、造水容量、占有率、ユニット当たりの平均造水容量を表7に示す<sup>57)</sup>。調査対象期間における造水容量の平均伸び率は10%強と依然として高い水準にあり、1991年末にはプラント数5738、ユニット数9014、総造水容量約1600万トン/日に達している。造水方式の主流は相変らず蒸留法であり全体の60%を占めている。なかでも多段フラッシュ蒸留法(MSF)が830万トン/日(シェア51.5%)の設備容量を有し、最近10年間の平均伸び率も7%と安定している。この10年間で最も普及の著しいのが逆浸透法(RO)である。1970年代にはまだ本格的採用に至っていなかったが、最近10年間の平均伸び率は24%と極めて高く、設備容量は530万トン/日(シェア33%)に達している。各方式におけるユニット毎の平均造水容量よりみて、大型プラントはMSF、中小型はRO

図13 世界の海水淡水化プラントの方式別設置の推移<sup>57)</sup>

に樓分けているといえる。また、プラントの設置場所は、中東地区がプラント数、ユニット数の1/3、容量の1/2を占める。日本のプラントメーカーが製作・設置した分は、造水容量で全体の1/3を占め、とりわけMSFプラントでは約50%と高率を示している。

#### 4.2 MSFプラントにおける伝熱管材料の選択傾向

1980年代に建設された代表的な9基のMSFプラント及び1993年以降建設予定の10基のMSFプラントの伝熱管材料をブラインヒータ、熱回収部、熱放棄部毎に整理し表8に示した。プラントの立地は、サウジアラビア、クウェート、アブダビ等の中東であり、建設者は日、韓、欧のメーカーで、プラント容量としてはユニット当たり2万トン/日前後の大型のものが多い。この表の中には1982年にサウジアラビア、アルジュベールに建設された全段チタン管より成るプラント(6 MGD, 6基)も含まれている。1975年の調査<sup>58)</sup>からも推定されたように、1980年以降の材料選択はいずれのステージにおいてもキュプロニッケル管が優位を占めており、かつ1980年代と1990年代で大差はない。ブラインヒータ部においては、先に述べた全チタン管MSFプラントの場合を除きすべ

表7 1991年末における世界の海水淡水化プラントの方式別統計<sup>57)</sup>

方 式		プラント数	ユニット数	造水容量 (万m <sup>3</sup> /日)	型式占有率 (%)	ユニット当り 造水容量(m <sup>3</sup> /日)
蒸 發 法	多段フラッシュ(MSF)	567	1113	836.1	51.5	7512
	多重効用(ME)	345	564	72.5	4.5	1285
	蒸気圧縮法(VCE)	478	766	60.6	3.7	791
膜 法	逆浸透法(RO)	3462	5332	533.9	32.9	1020
	電気透析法(ED)	773	1165	89.8	5.5	771
その他の		113	174	30.3	1.9	—
合 計		5738	9014	1623.2	100	—

表8 1980年以降建設あるいは建設予定の代表的MSFプラントにおける伝熱管材料の選択傾向  
(数字はプラント数)

対象	管材料	ステージ	ブラインヒータ	熱回収部		熱放棄部
				高溫段	中・低温段	
1980年代建設 〔9プラント〕 総容量 330MGD 〔126万トン/日〕	ヨーコロン	1980年代建設 〔9プラント〕 総容量 330MGD 〔126万トン/日〕	5	2	0	3
	30% キュプロニッケル		2	1	0	2
	10% キュプロニッケル		1	4	4	1
	アルミニウム黄銅		0	1	4	0
	チタン		1	1	1	3
1993年以降建設予定 〔10プラント〕 総容量 336MGD 〔127万トン/日〕	ヨーコロン	1993年以降建設予定 〔10プラント〕 総容量 336MGD 〔127万トン/日〕	6	4	0	2
	30% キュプロニッケル		0	0	0	0
	10% キュプロニッケル		4	4	4	2
	アルミニウム黄銅		0	2	5	1
	チタン		0	0	1	5

てキュプロニッケル管であり、その中でもヨーコロン管（高Fe、高Mn30%キュプロニッケル）の選択比率が高い。熱回収部は高温段と中低温段で異なる材料を選択する例が19プラント中11プラントにみられ、高温段部にはヨーコロン管あるいは10%キュプロニッケル管、中低温段部にはアルミニウム黄銅管あるいは10%キュプロニッケル管が選択されている。熱回収部全段にアルミニウム黄銅管を選択したのは19プラント中3プラントにすぎず1975年調査時に比べ大幅に減少している。なお、アブダビのアウタヴィーラー（10MGD、6基）では低温段部にチタン管を選択している。熱放棄部においては、1975年調査時と異なりチタン管を選択する傾向が増大しており、ヨーコロンを含めた30%キュプロニッケル管を選択するケースが減少している。

全ステージがチタン管より成るMSFプラントとして、1982年に建設されたサウジアラビア、アルジュベール・フェーズIが有名であるが、その後は造水規模の比較的小さいものが数例あるにすぎない（サウジアラビア、ダーマン1364トン／日×1基、1985年運開、インドネシア、シラカッブ1080トン／日、7200トン／日各1基、1988年、1990年運開等）。チタン管の使用は、先に触れたように銅合金管に腐食の生じる危険性のある熱放棄部に限られてくるものと考える。

伝熱管材料の選択は、立地条件、プラント運転条件、材料コストに加えユーザー、コンサルタント、プラントメーカーの経験、意向が強くあらわれバラエティに富む中東においては、ブラインヒーター部にヨーコロンを含めた30%キュプロニッケル管、熱回収部に10%キュプロニッケル管又はアルミニウム黄銅管、熱放棄部にチタン管を使用するのが今後の標準的な組合せになろう。なお、1975年当時ヨーコロンに代わるものとして期待され、当時引合いが盛んであった高鉄高マンガン入り10%キュプロニッケル管は、その後の引合いは少なく、広く採用されるには至らなかったものと考える。

#### 4.3 実機 MSF プラントにおける腐食事例と対策

##### 4.3.1 アルミニウム黄銅管

香港 Lok On Pai 造水プラント（30300m<sup>3</sup>/日、6基）は全ステージがアルミニウム黄銅管で構成された酸注入方式のMSF プラントであり、1975年3月に運開された。運転時間約12000時間を経過した1979年に2基のユニットについてECTと抜管調査の機会を得た<sup>59)</sup>。調査の結果、1ユニットに限って熱回収部高温段の非凝縮性ガス冷却部に位置した管の外側的一部分に、図14に示す深さ最大0.3mm程度の孔食が認められた。これを除くと全ステージにわたって重大な損傷は認められなかった。孔食の発生原因として、循環ブラインの脱気が不十分で100~150ppbと高濃度であったことや、起動停止が頻繁に行われ系内に空気が漏れ入った可能性があることが考えられた。実験室での再現試験において、CO<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>が共存した場合のみ孔食が生じた。孔食の発生感受性に対する

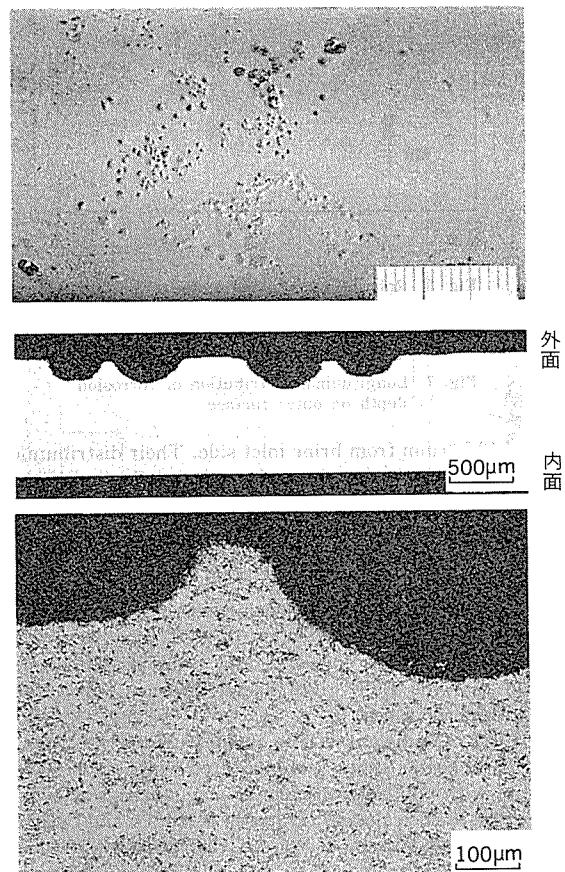


図14 MSF造水プラント熱回収部非凝縮性ガス冷却部に使用されたアルミニウム黄銅管の外面腐食<sup>59)</sup>

る合金の影響を調査した結果、アルミニウム黄銅と10%、30%キュプロニッケルとの間に差異は認められなかった。以上の結果ならびに孔食の発生しなかった別の1基の運転条件から、管外側における孔食の発生防止にはブライン中の溶存酸素量を10ppb以下に管理するのが有効であると考えられた。

##### 4.3.2 キュプロニッケル管

10%、30%キュプロニッケル管は、先に述べたようにMSF プラント伝熱管の標準材料として全ステージにわたって広く使用され、良好な実績を示している。腐食事例として、中東のMSF プラントの熱放棄部において、管内面（生海水側）より通水後比較的短期間で生じたものがある<sup>60)</sup>。腐食発生要因として、海水の硫化物による汚染、固型異物のつまり及び管内面に管製造時に生成していたカーボン皮膜の存在があげられた。キュプロニッケル管は硫化物を含む汚染海水に対し十分な耐食性を有さないことが内外の研究で明らかになっている<sup>61)62)63)</sup>。特に、海水汚染下において固型異物がつまると局部潰瘍によって極めて短期間で漏洩事故に至った事例がある<sup>60)</sup>。中東造水プラントにおいて海水が汚染するケースとして、硫化物によって高度に汚染した海底のヘドロが沖合いから吹く強い季節風によって海水中に巻き込まれる場合、プラント停止により伝熱管内に滞留した海水が腐敗する

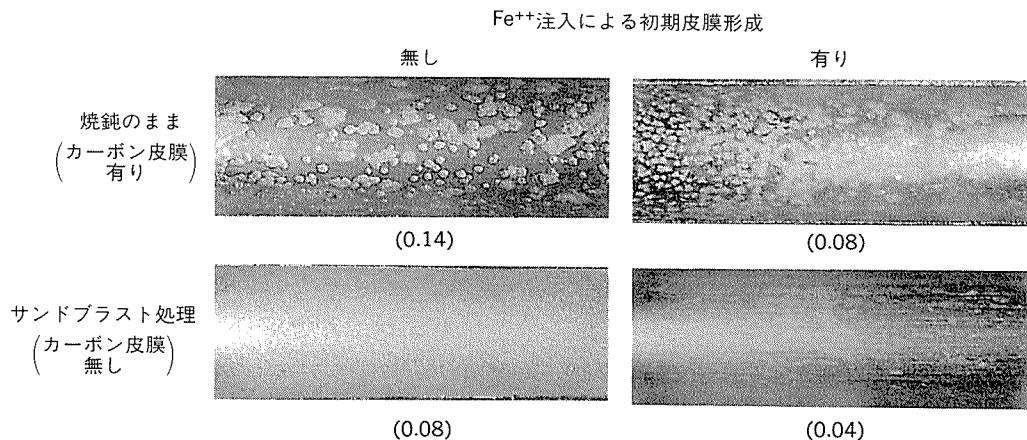


図15 硫化物汚染海水通水中でのヨーコロン管の孔食発生に及ぼすカーボン皮膜と水酸化鉄皮膜の影響<sup>65)</sup> (カッコ内数値は孔食深さ, mm)

場合、水室内に流入した多量のポリエチレンシート、海草、木片等の異物が伝熱管入口を閉塞し、そのためその管に限って管内に滞留した海水が腐敗する場合等が考えられた。一方、カーボン皮膜の影響については、Shoneらが蒸気タービン船の熱交換器に使用されたヨーコロン管の20年におよぶ使用実績からその有害性を実証した<sup>64)</sup>。カーボン皮膜は、管製造時の仕上げ焼鈍時に冷間伸油が無酸素雰囲気中で熱分解・脱水素等の反応を生じた結果生成するもので、不動態皮膜的性質を持つ。キュプロニッケル管を生海水で使用する場合には、サンドブラスト等によりカーボン皮膜を除去することが望ましい。更に、海水通水初期にアルミニウム黄銅管の場合同様Fe<sup>++</sup>注入によって皮膜生成を行えばその後の海水汚染下でも安定した耐食性を示すことが判明した<sup>65)66)</sup>。カーボン皮膜の影響、初期皮膜の効果については図15に示す実験室での通水試験結果によって立証された。

#### 4.3.3 チタン管

チタン管を高温度のブライン中で使用する場合、水素吸収の危険性のあることが、通産省工技院大型プロジェクトのMSFモデルプラント試験結果(図16)において明らかにされた<sup>67)</sup>。その後、多くの研究により水素吸収に及ぼす諸因子の解明と対策の提案がなされた<sup>68)</sup>。実用プラントにおける水素吸収防止策として、80°C以上のブライン中においては犠牲陽極材として鉄や亜鉛の使用を避けFe-9%Niを使用すること<sup>69)</sup>、100°C以上のブラインヒータ部の蒸気側の支持板にはステンレス鋼を使用し錆の発生を防止すること<sup>70)</sup>等がとられている。

チタン管の実用化の例として、全ステージにチタン管が採用されたサウジアラビア、アルジュベール・フェーズI(23000トン/日、6基)がある<sup>71)</sup>。本プラントは1982年に建設され、管板にはアルミニウム青銅が使用され、犠牲陽極にはFe-9%Niが、ブラインヒータ支持板にはSUSが使用され水素吸収防止策がとられている<sup>70)</sup>。プラントの使用実績報告が期待される。

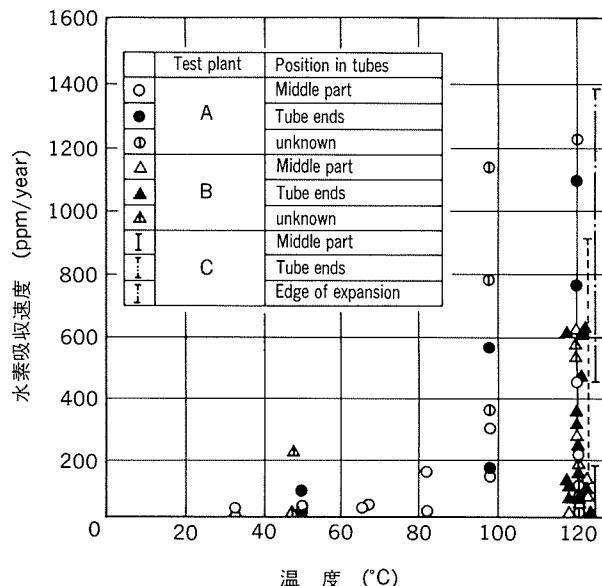


図16 通産省工技院(MITI)テストMSFプラントのチタン伝熱管における水素吸収速度とブライン／フラッシングブライン温度の関係<sup>68)</sup>

## 5. まとめ

発電プラント用復水器管材料及び造水プラント用伝熱管材料とその防食・防汚に関する最近約10年間の状況について概説した。同様のテーマについて1980年頃にすぐれた論評が行われたが、本稿に述べたように近年の技術進歩にも注目すべきものが多く、今後の材料開発、防食・防汚技術のめざすべき方向がかなり明らかになってきた。各種伝熱管材料の開発状況と今後の課題を以下にとりまとめた。

(1) 銅合金復水器管の発電プラントにおける使用実績は、マッセルフィルター、スponジボール洗浄装置等の防食・防汚設備の充実により以前にも増して良好になってきたが、漏洩事故ゼロというわけにはいかない。APF

管は初期皮膜付き管として鉄イオン無注入化が可能であり局部潰食に耐えるものではあったが、開発当時予想できなかった“Cathodic delamination”による塗膜の膨れ、剥離を生じた。APF-AX管は、これを解決したものとして1987年より実用化がはじまり、現在まで良好な結果を示している。

(2) チタン管同様の無漏洩管として、超薄肉チタン管を銅合金管に張合せた二重管を開発し実用化がはじまった。6ヶ年の使用実績でも両管の密着性は十分高く伝熱性は低下していない。原子力プラントでは既設アルミニウム黄銅管復水器をチタン管復水器に取替える計画も一部で行われているが、この二重管の適用はコスト対効果あるいは工期等の点で有利であると考えられることから、今後広く採用されることが期待される。

(3) 防食管理同様、防汚管理について多くの研究が行われた。長年の使用によって硬質化した皮膜を有する復水器管の活性化や運転中に性能管理を行えるMACシステムに大きな期待が寄せられたが、ハード面での不完全さもあって実用化に至らなかった。現地でのAPF処理技術や超薄肉チタン管の内面ライニング技術の確立も銅合金管復水器を再生するものとして期待されている。

(4) チタン管の復水器への採用比率は確実に高くなっている、1985年以降運転した原子力プラント復水器17基のすべてはチタン管製となり、現在稼動中の原子力プラント40基のうちの約半数を占めるに至った。火力プラントにおいてもチタン管復水器は増えつつある。当初懸念された生物汚損の問題も管内流速の管理や新種のスponジボールの開発によって解決されており、チタン管復水器における未解決の重要な技術課題は無い。

(5) スーパーステンレス鋼管の復水器への実用化は、特に米国で活発であるが、我が国では皆無であり、今後ともこの事情は変わらないものと考える。

(6) 海水淡水化プラントにおける多段フラッシュ(MSF)方式は、引続き主要な位置を占め、多量の銅合金伝熱管材料が使用されている。伝熱管の腐食事例は、脱気不良による非凝縮性CO<sub>2</sub>ガスによるアルミニウム黄銅管の孔食、管製造時に生成したカーボンフィルムに起因する生海水側でのヨーコロン管の孔食、汚染海水と異物のつまりが複合した局部潰食による10%キュプロニッケル管の早期漏洩等にすぎない。伝熱管材料の選択については、ブラインヒーター部ヨーコロン、熱回収部10%キュプロニッケル又はアルミニウム黄銅、熱放棄部チタンの組合せが今後の主流になろう。

## 文 献

- 1) 佐藤史郎：火力発電，21(1970), 295.
- 2) 佐藤史郎：火力原子力発電，24(1973), 1145.
- 3) S.Sato : *Reviews on Coating and Corrosion*, Freund Pub. House 1, No.2 (1973), 139.
- 4) 佐藤史郎：防食技術，24(1975), 313.
- 5) 佐藤史郎：日本金属学会会報，22(1983), 1046.
- 6) 佐藤史郎、永田公二、小木曾昭夫：本誌，21(1980), 52.
- 7) 佐藤史郎、杉山禎彦、永田公二、難波圭三、下野三樹雄：火力原子力発電，28(1977), 563. 本誌，19(1978), 12.
- 8) 電気化学協会海生々物汚損対策懇談会主催シンポジウム “復水器管の最新の防食防汚技術の最適化”(予稿集), 1985年6月.
- 9) 同上セミナー “復水器の管理技術—基礎とトピックス”(予稿集), 1991年3月.
- 10) 佐藤史郎：日本金属学会誌，17(1978), 575. 本誌，20(1979), 44.
- 11) 佐藤史郎、永田公二：火力原子力発電，29(1978), 597.
- 12) 山口 誠、恩田勝弘、広瀬仁志、佐藤史郎、野世渕 精、田部善一、下野三樹雄：火力原子力発電，25(1974), 172. 本誌，15(1974), 163.
- 13) 佐藤史郎、永田公二、野世渕 精：チタニウム・ジルコニウム，23(1975), 86.
- 14) S.Sato, K.Nagata and M.Nagayama : ASME The 1984 Joint Power Generation Conference (Pwr-9), Sep. 30-Oct. 4, 1984, Toronto, Ontario. 本誌, 26 (1985) 22.
- 15) 佐藤史郎、永田公二、山内重徳、川辺允志、飯島訓司、生島保一：火力原子力発電，27(1976), 569. 本誌，18(1977), 93.
- 16) 佐藤史郎、野世渕 精：火力原子力発電，31(1980), 747.
- 17) 野世渕 精、佐藤史郎、恩田勝弘、加藤雄平：本誌，29(1983), 274.
- 18) J.P.Redmond : ASME The 1984 Joint Power Generation Conference, (Pwr-8).
- 19) C.W.Kovach : ibid., (Pwr-37).
- 20) 幸 英昭、本地雅宏、本村泰二、内田 弘、佐藤純一：住友金属，46(1994), 38.
- 21) 永田公二、小木曾昭夫、佐藤史郎：火力原子力発電，34(1983), 1421.
- 22) 佐藤史郎、永田公二、小木曾昭夫：本誌，11(1970), 187, 13(1972), 3.
- 23) 佐藤史郎、永田公二、下野三樹雄、川口 要、恩田勝弘：火力原子力発電，30(1979), 713.
- 24) T.Atsumi, S.Sato, K.Nagata and T.Hamamoto : EPRI Condenser Technology Symposium, Sep. 22-24, 1987, Providence, R.I. USA. 本誌, 30 (1987), 83.
- 25) 永田公二、須藤久治、加藤雄平、恩田勝弘：本誌, 30 (1989), 197.
- 26) A.W. Hovland, O.A. Rankin and E.G.Saxon : ASME The 1988 Joint Power Generation Conference, (Pwr-8), Pennsylvania, USA.
- 27) 川辺允志：セミナー “復水器の管理技術” 予稿集71頁, 1991年3月, 電気化学協会海生々物汚損対策懇談会.
- 28) 野世渕 精、佐藤史郎、恩田勝弘、加藤雄平、中村裕交：火力原子力発電，40(1989), 197. 本誌, 29 (1988), 274.
- 29) S.Sato, T.Nosetani, Y.Hotta, Y.Ikushima and S.Yamashita : ASME The Winter Annual Meeting, Nov. 17-22, 1985, Miami Beach, Florida. 火力原子力発電, 37 (1986), 651. 本誌, 28 (1987), 29.
- 30) 後藤 一：火力原子力発電, 38 (1987), 851.

- 31) 永田公二, 小木曾昭夫, 佐藤史郎 : 火力原子力発電, 32 (1981), 577.
- 32) K.Nagata and S.Sato : EPRI Condenser Biofouling Control Symposium, : The state-of-the-Art, June 18-20, 1985, Florida. 本誌, 27 (1986), 18.
- 33) H.Leidheiser, Jr. and W.Wang : J. of Coating Technology, 53 (1981), 77.
- 34) 渥美哲郎 : セミナー “復水器の管理技術” 予稿集121頁, 1991年3月, 電気化学協会海生々物汚損対策懇談会.
- 35) 川辺允志, 永田公二, 田部善一, 加戸隆介 : 防食技術, 53 (1988), 131.
- 36) 永田公二 : 日本材料学会第135回腐食防食部門委員会, 講演予稿集, 1986年11月11日, 京都.
- 37) T.Atsumi, K.Nagata and S.Sato : Proceedings of the 11th International Corrosion Congress, Apr. 2-6, 1990, Florence. 本誌, 31 (1990), 190.
- 38) 住友軽金属工業㈱ : APF-AX (住友の保護皮膜付熱交換器用銅合金管), 1988年9月.
- 39) 渥美哲郎 : セミナー “海生々物による障害と対策” 予稿集, 1992年6月, 電気化学協会海生生物汚損対策懇談会.
- 40) 例えは, セミナー “復水器の管理技術” 予稿集, 電気化学協会海生生物汚損対策懇談会, 山岸弘樹, 11頁, 安田龍馬ら, 23頁, 住吉吉男ら, 177頁.
- 41) 野世渓 精 : 本誌, 24 (1983), 159.
- 42) 永田公二, 須藤久治, 水野 稔, 川辺允志 : 本誌, 26 (1985), 113.
- 43) 渥美哲郎, 永田公二, 梅田典孝, 渡辺俊彦 : 平成5年度火力原子力発電大会, 要旨集114頁, 平成5年10月20日～22日, 福岡.
- 44) 住友軽金属工業㈱ : 住友の発電プラント用チタン／アルブラック二重管 (1993年7月).
- 45) S.Sato, K.Nagata, T.Nosetani, N.Umeda, Y.G.Mussali and S.R.Mikkail : The EPPI Condenser Technology Symposium, Sept. 22-24, 1987, Providence, Rhode Island. 本誌, 30 (1989), 13.
- 46) 佐藤史郎, 渡辺敏彦 : 特許824895 (昭和51年8月).
- 47) 加藤雄平, 杉田雄二, 恩田勝弘, 佐藤史郎, 堀田泰志, 野世渓 精 : 火力原子力発電, 41 (1990), 1439. 本誌, 31 (1990), 54.
- 48) 永田公二, 須藤久治, 川辺允志, 勝山一郎 : 本誌, 27 (1986), 80.
- 49) 野世渓 精, 佐藤史郎, 恩田勝弘, 柏田 潤, 川口 要 : 火力電子力発電, 31 (1980), 747. 本誌, 22 (1981), 30.
- 50) 鷹 永雄 : 8) に同じ, 67頁.
- 51) J.Tavast : EPRI Condenser Technology Symposium, 22-24 Sept. 1987, Providence, Rhode Island.
- 52) A.Fournier : EPRI Condenser Technology Symposium, Sept. 1990, Boston.
- 53) N.Iwai et al. : ASME The 1992 International Joint Power Generation Conference, 1992.
- 54) S.W.W.Shor and R.B.Clark : EPRI Condenser Technology Symposium, 22-24 Sept. 1987, Providence, Rhode Island.
- 55) 星野明彦 : 第39回腐食防食討論会, A-107, 23頁, 1992年10月, 名古屋.
- 56) 竹内正明, 斎藤卓行, 大崎栄喜, 渡辺 孝 : 日本潤滑学会トライポロジー会議予稿集, C-10 143頁, 1990年5月, 東京.
- 57) 造水技術ハンドブック, 備造水促進センター, 1993年5月.
- 58) S.Sato and K.Nagata : Proceeding of the 5 th International Symposium on Fresh Water from the Sea, Alghero (1976), 123. 本誌, 18 (1977), 80.
- 59) S.Sato, K.Nagata, T.Kanamori, Y.Shiota, N.Hiraishi and C.Y.Kwong : Proceeding of the 7th International Symposium on Fresh water from the Sea, Amsterdam (1980), 453. 本誌, 22 (1981), 76.
- 60) 佐藤史郎, 永田公二, 小木曾昭夫 : NiDI CDA 共催国際シンポジウム “Application Technology of Cupronickel”, 1991年11月, 東京, 大阪. 本誌, 33 (1992), 43.
- 61) 例えは, 大津武通, 佐藤史郎, 渡辺敏彦 : 本誌, 4 (1963), 109.
- 62) H.P.Hack and J. P. Gudas : Material Perform. 18 (1979), 25, 19 (1980), 49.
- 63) R.Francis : Bri. Corros. J., 20 (1985), 175.
- 64) E.B.Shone and G.C.Grim : Trans. Inst. Mar. Eng., 98 (1985), paper No.11.
- 65) K.Nagata, T.Atsumi and M.Yonemitsu : The Proceeding of International Symposium on Control of Copper and Copper Alloy Oxidation, 6-8 July, 1992, Rouen. 本誌, 33 (1992), 230.
- 66) R.Cigna, G.Gusmano and M.Zama : Material Chemistry and Physics, 23 (1989), 311.
- 67) 佐藤史郎, 永田公二, 渡辺幸健, 中村寿雄, 浜田忠嗣 : 防食技術, 25 (1976), 311.
- 68) 山内重徳, 永田公二, 佐藤史郎 : Titanium '80 Science and Technology, (1980), Kyoto. 本誌, 24 (1983), 6.
- 69) 今井正昭 : チタニウム・ジルコニウム, 42 (1994), 18.
- 70) 柏木 博 : 私信
- 71) 向坂邦夫 : (社)チタニウム協会創立40周年記念大会・チタン21世紀へ, 68頁, 1992年11月, 東京.

技術資料

ガスクロマトグラフ-質量分析計と  
その潤滑油分析への応用

丹羽道代 今井正也

住友軽金属工業株式会社技術研究所

## ガスクロマトグラフ-質量分析計と その潤滑油分析への応用

丹羽道代\* 今井正也\*

## Gas Chromatograph-Mass Spectrometer and its Applications to the Analysis of Lubricating Oils

Michiyo Niwa and Masaya Imai

Gas Chromatograph-Mass Spectrometer (GC-MS) is the instrument that GC is combined with MS. GC-MS analysis is the most powerful analytical technique for the detection, identification and quantification of organic compounds. GC separates organic compounds into individual components. Each component is ionized by electron impact at the ionization room of MS to form molecular and fragment ions. These ions are separated by the electromagnetic method, and mass spectra are obtained. The mass spectra give information about the chemical structures of the organic compounds.

In our Technical Research Laboratories, GC-MS is recently used for analyzing lubricating oils, paints and adhesive agents. In this paper we deal with the principle, characteristics and applications of GC-MS.

### 1. はじめに

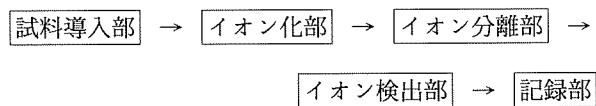
近年、石油化学系合成高分子の潤滑油や合成樹脂、塗料、接着剤などの高分子化合物を対象とする分析が増加している。これら高分子の分析には、一般的な有機分析に用いられている各種機器分析法が適用されている。これらの機器分析法は、熟練した技術と比較的長時間を要していた化学分析に比べ、分析の省力化、迅速化とともに分析感度の向上、試料の微量化などの面で優れているために、その役割は大きくなってきた<sup>1)</sup>。の中でもスペクトルを利用する有機機器分析法は、物質の化学構造を解析する方法として、この数十年の間に進歩した。現在、スペクトルによる構造解析手段のうち、最も有効であるのは、マススペクトル (Mass Spectrum) と核磁気共鳴スペクトル (Nuclear Magnetic Resonance Spectrum) である<sup>2)</sup>。

当技術研究所では、ガスクロマトグラフ-(四重極型)質量分析計 (Gas Chromatograph-Mass Spectrometer ; GC-MS) に熱分析装置を接続したシステムを導入した。ここでは、GC-MS の原理と特徴、及びその複合システムの紹介と応用例について述べる。

\* 技術研究所化学研究部

### 2. 質量分析の原理

質量分析法は、物質分子を何らかの方法でイオン化し、電磁気的方法で荷電粒子の質量対荷電比 ( $m/z$ ;  $m =$  原子質量単位で示した質量,  $z =$  荷電数) による力学的運動の違いを利用して分離し、物質分子の正確な分子量や化学構造に関する情報を得るための手段である。質量分析計の構成を模式的に示せば次のとおりである<sup>1)</sup>。



装置上の特徴は、試料の導入部からイオンの検出部に至るまで高真空 ( $10^{-3}$  Pa 以下) が要求されることである。

#### 2.1 試料の導入

試料はイオン化に際して、一般には気化していることが必要で、試料の形態としては気体をはじめ、固体あるいは液体であっても気化できるものであれば適当な試料導入装置を用いて測定を行うことができる。その装置として、直接試料導入系やガスクロマトグラフ (Gas Chromatograph ; GC) 直結導入系がある。

## 2.2 イオン化法

質量分析法においては、中性分子や原子は検出されず、イオンだけが検出されるため、試料中の分子種をイオン化する方法として種々の方法が用いられている。その中の代表的な2方法について述べる。

### 2.2.1 電子衝撃イオン化 (Electron impact ionization ; EI) 法

EI法は最も一般的な方法である。その構成模式図<sup>3)</sup>を図1に示す。

高真空中でイオン化室に送り込まれたガス状の試料分子(M)に、フィラメントに一定の(イオン化)電圧をかけた時に発生する熱電子を衝突させることにより、試料分子から1個の最外殻電子が放出されて、試料分子の分子量と等しい質量を持つ分子イオン(Molecular Ion)が生じる。この分子イオンは、奇数個の電子を持つイオノラジカルとなり、正電荷と不対電子を持っているので、その分子式や構造式に+と・を付けて、M<sup>+</sup>と一般に示す<sup>4)</sup>。

熱電子



有機化合物のイオン化エネルギーは7~15eVであるが、通常70eVのイオン化電圧を用いるために、生成した分子イオンは過剰のエネルギーを有する。過剰のエネルギーを持った分子イオンM<sup>+</sup>・は、結合の弱い部分で開裂して、低質量イオンであるフラグメントイオン(Fragment Ion)を生じる。このフラグメントイオンを形成する過程をフラグメンテーション(Fragmentation)という。70eVのEI法で生成するM<sup>+</sup>・は高い内部エネルギーを有するために、続いて起きるフラグメンテーションによって多数のフラグメントイオンを与え、物質によってはM<sup>+</sup>・が検出され難い場合がある。このような時には、イオン化エネルギーを20eVとして、ソフトなイオン化によりフラグメンテーションを抑制して、M<sup>+</sup>・の検出を容易にするイオン化法を用いることもある。

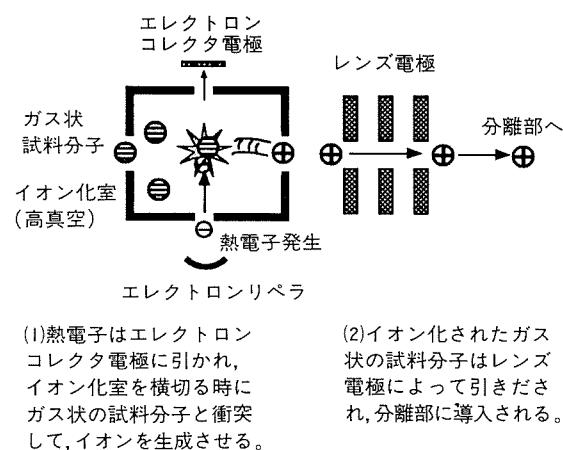


図1 EI法による試料のイオン化<sup>3)</sup>

EI法の特徴を以下に示す<sup>5)</sup>。

(1) フラグメントイオンとそのフラグメンテーションパターンの解析により化学構造の推定及び物質の同定ができる。

(2) 分子イオンピークの質量(分子イオンM<sup>+</sup>・)から分子量が決定できる。

### 2.2.2 化学イオン化 (Chemical ionization ; CI) 法

CI法はソフトなイオン化法の一つである。反応ガスと呼ばれるある種の気体をイオン化室内に導入して、電子衝撃でイオン化する。この反応ガスから発生した多量の反応ガスイオン群が試料分子と衝突し、イオノン分子反応を起こして試料分子をイオン化させる。反応ガスには、イソブタン、メタン、アンモニアなどが用いられる。

イソブタンは熱電子により反応ガスイオンとしてtert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>を生成し、試料分子(M)と反応して擬分子イオン(Quasi-Molecular Ion; QM<sup>+</sup>)を生じる。CI反応では、プロトンの付加、反応ガスの付加及び水素の引き抜きによって、試料分子からQM<sup>+</sup>:[M±H]<sup>+</sup>を生じるが、QM<sup>+</sup>はEI法でのM<sup>+</sup>・とは異なり、偶数電子を持つ安定なイオンであり、フラグメントイオンの少ない単純なマスペクトルが得られ、分子量の決定に有効である。

CI法の特徴を以下に示す<sup>6)</sup>。

(1) 擬分子イオンQM<sup>+</sup>によりEI法で分子イオンM<sup>+</sup>・が検出されないような分子でも分子量の測定ができる。

(2) 物質の性質に適したイオン化のための反応ガスの選択ができる。

### 2.3 イオンの分離と検出・記録

イオンの分離方法として、磁場型と四重極型があるが、ここでは四重極型質量分析計(Quadrupole Mass Spectrometer)の質量分離法について述べる。

四重極型質量分析計は、1953年に開発された比較的歴史の新しいものである。その構造は、ほぼ円筒形をした4本の金属製の電極を並行に保持したもので、構成模式図<sup>3)</sup>を図2に示す。

相対する2対の双極子電極間に±(U+Vcosωt)の直流電圧Uと高周波電圧Vcosωtを加える。この電圧によって電極内に形成される電場内では、入射したイオンはx軸及びy軸方向に振動しながらz軸方向に進行して行く。ここで、直流電圧Uと高周波電圧Vの比U/Vをある一定値に設定した時だけイオンが電場内を安定に通過でき、これは次式に示すような関係が成立立つ。

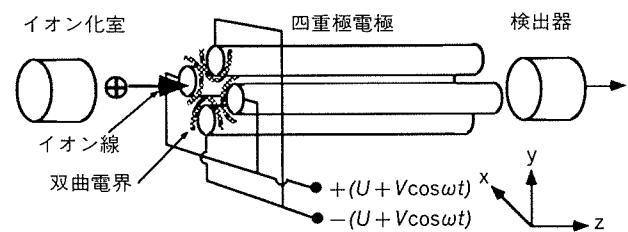


図2 四重極型質量分析計の電極構造<sup>3)</sup>

$$m = 0.14 \times \frac{V}{r_0^2 \cdot f^2}$$

$m$  : イオンの質量,  $V$  : 高周波電圧,  
 $f$  : 周波数 (MHz),  $r_0$  : 相対する極間距離

上式から、イオンの質量  $m$  と高周波電圧  $V$  は比例関係にあり、実際の装置では、周波数  $f$  を一定にして、高周波電圧  $V$  を変化させることにより質量走査をする。イオンは  $m/z$  に従って質量分離された後、エレクトロニマルチプライヤーにより電気的に増幅されて、各イオノン量が  $m/z$  の順番に記録されたマススペクトルが得られる。

四重極型質量分析計の特徴を以下に示す<sup>6)</sup>。

- (1) 高感度
- (2) 質量走査が速い
- (3)  $m/z$  比に係わらず等ピーグ間隔
- (4) 本体が小さく、安価

以上のような特徴から、四重極型質量分析計は GC の検出器として用いられ、『ガスクロマトグラフ - 質量分析計 (GC-MS)』として普及している。

### 3. 導入した複合システムの原理と装置の概要

マススペクトルはすべての分析機器を通じて単一試料当たり最も豊富な情報を与え、単一成分からなる試料の同定に適している<sup>6)</sup>。しかし、複数成分を含む試料のマススペクトルでは、多量の情報が重なり合って区別がつかないために、もとの各成分を同定するのは困難で、混合物の分析法としては問題が多かった。そこで、混合物の

分離に優れた GC との結合が考えられ、ガスクロマトグラフ-質量分析計が開発された。そのほかにも熱分解装置 (Pyrolyzer ; Pyr) や熱重量測定装置 (Thermogravimetric Analyzer ; TG) と接続した複合システムがある。

#### 3.1 GC-MS

GC-MS は MS の試料導入口に GC のカラム出口を接続したもので、市販されている機種も多く、広く利用されている。その GC-MS の構成模式図<sup>7)</sup>を図 3 に示す。

GC の試料導入口から入った試料はカラムで单一成分に分離された後、順次イオン化室に導入される。ここで、イオン化された試料は四重極でふるいにかけられ、質量の異なるイオンが次々に検出されてマススペクトルが得られる。さらに、マススペクトルの走査領域において、測定された  $m/z$  のイオン強度の総和に相当する全イオノン量を、GC の保持時間に対してプロットしたチャートをトータルイオンクロマトグラム (Total Ion Chromatogram ; TIC) という。これは、GC の水素炎イオン化検出器で得られるガスクロマトグラムに類似している。その他に、TIC 及びマススペクトルのデータをもとに任意の  $m/z$  を選択し、GC の保持時間に対して、指定した  $m/z$  のイオン強度をプロットしたマスクロマトグラム (Mass Chromatogram ; MC) を作成するマスクロマトグラフィーによる解析もできる。MC を用いる解析では、GC による分離が不完全でピークが重なり合っている場合でも、各々の化合物が特徴的な  $m/z$  を持つていれば、化合物の分離が可能となる。

以上は主に定性分析に関する方法であるが、特定の安

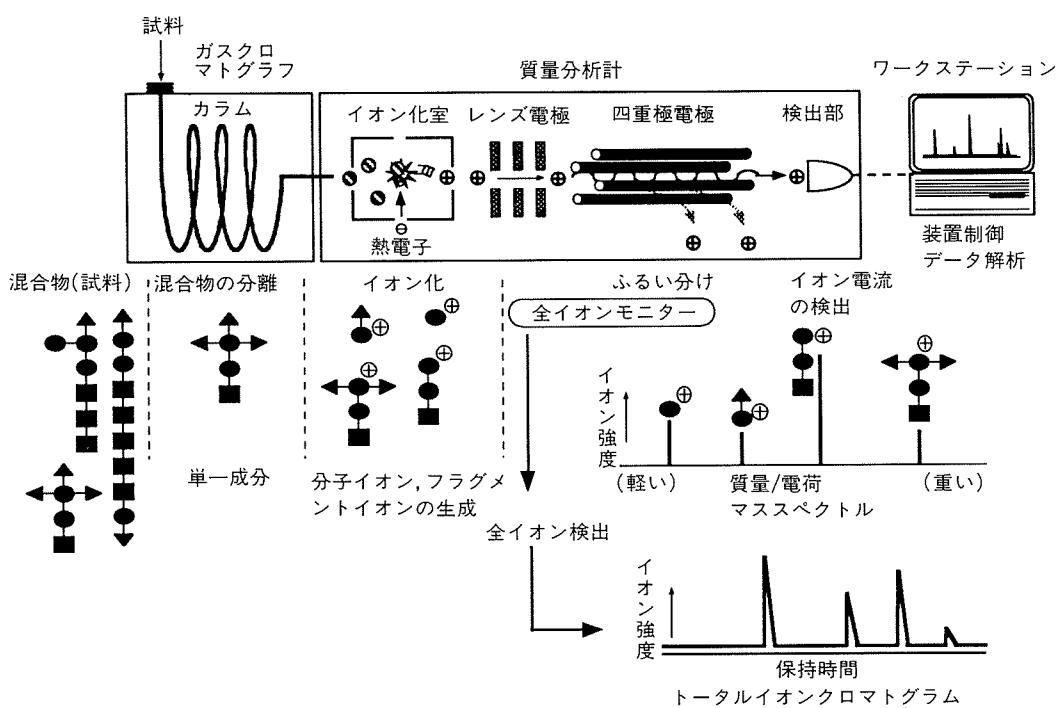


図 3 GC-MS構成模式図<sup>7)</sup>

定した  $m/z$  を指定してそのイオン強度を測定する選択イオンモニタリング (Selected Ion Monitoring ; SIM)による定量分析ができる。

図4に当研究所所有の㈱島津製作所製 GC-MS-QP1000EX の外観<sup>8)</sup>を示す。さらに、表1に GC-MS-QP1000EX の基本性能を示す。

図4の GC-MS-QP1000EX の GC 部には、キャピラリカラム（別名 Open tubular column）とパックドカラムの両方の接続が可能である。キャピラリカラムでは MS のイオン源に直接試料が導入される。パックドカラムでは GC と MS のインターフェースにジェットセパレーターがあり、キャリアガスの一部が除去された後、試料がイオン源に導入される。また、直接試料導入法も可能で、プローブを付属している。イオン化法は 70eV あるいは 20eV の EI 法、及びイソブタンによる CI 法が可能である。イオンの分離部は四重極型を用いて、質量走査による定性分析と、SIM による定量分析が可能である。

得られたマススペクトルの解析手段として、ライブラリー検索による化合物の同定が行われる。ライブラリー検索に用いられているマススペクトルデータのライブラリーは、米国 NIST (National Institute of Standards and Technology) が中心となって作成した NIST/EPA

/NIH/MSDC データベースである<sup>9)</sup>。ライブラリー検索は、未知試料のマススペクトルとライブラリー中の標準マススペクトルを比較して、類似度の高い標準データを選び出す検索方法で、類似度の高いものから出力され、未知試料の同定に利用される。

### 3.2 Pyr-GC-MS

Pyr (Pyrolysis ; 熱分解)-GC-MS 法は、微量の試料を特定のガス雰囲気中で、高温(例えは 600°C)で瞬時に加熱したときに生成する種々の熱分解生成物を、オンラインで GC に導入、分離し、個々の分離成分のマススペクトルから、元の試料の化学構造を解析する方法である。高分子化合物の同定や組成分析、微細構造のキャラクタリゼーションや熱分解挙動の解明などに広く用いられている<sup>10)11)</sup>。

当研究所の熱分解装置(㈱島津製作所製 Pyr-1A)は、キャリアガス以外の熱分解雰囲気の選択が可能で、発生したガスは加温パイプで GC 気化室に直接導入でき、Pyr-GC-MS として用いる。

### 3.3 熱重量-質量同時分析 (TG-MS)

熱重量-質量同時分析法は、TG に MS を直結して、加熱時の試料の質量変化と同時に、試料から発生するガスの濃度変化を追跡する方法である。ガスの検出器として MS を用いるので、発生ガスを高感度に検出できる。また、TG からの発生ガスをトラップした後、フラッシュヒートして GC-MS に導入し分析する TG-Trap-GC-MS 法が、発生ガスの少ない試料分析に有効である。近年これら TG-MS 法は、熱分解反応機構や揮発挙動などの解析に利用されている<sup>12)</sup>。

当研究所で最近導入した理学電機(㈱)製の熱分析装置 (TG-DTA-TAS300) とガスサンプラーは、TG の試料直上の発生ガス収集を行うことができ、タイムラグが少ないと特徴がある。発生ガスは、GC 部に空カラムを付け MS へ直接導入し、熱分析の進行とリアルタイムで分析する Direct Mode と、4 チャンネルの冷却トラップ／フラッシュヒートを経由して GC-MS に導入し、微量発生ガス分析に適した Trap Mode の 2 方法が可能である。

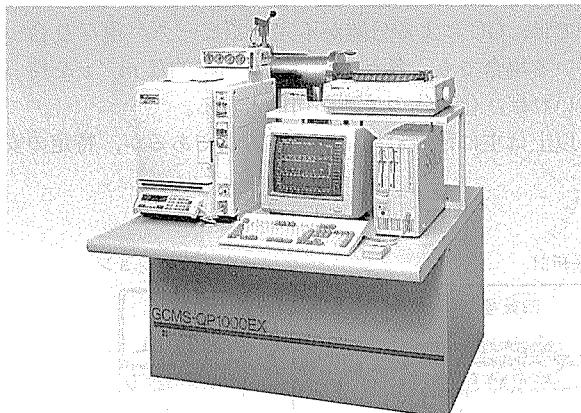


図4 GC-MS-QP1000EX<sup>8)</sup>

表1 GC-MS-QP1000EX の基本性能

質量範囲	$m/z : 10 \sim 1000$
最高走査速度	10~1000amu/0.5s, 0.2s/50~450amu (繰り返し走査)
感度 キャピラリカラム	EI メチルステアレート 100pg $M^{++} = 298$ S/N>100
	CI メチルステアレート 100pg $M^{++} = 299$ S/N>100
パックドカラム	EI メチルステアレート 1ng $M^{++} = 298$ S/N>100
	CI メチルステアレート 1ng $M^{++} = 299$ S/N>100
分解能	1 M
SIM	8 チャンネル×5 イオンセット (最大40チャンネル)

#### 4. 潤滑油分析への応用例

当研究所所有の GC-MS 及びその複合システムを用いた EI 法による潤滑油分析への応用例を以下に示す<sup>13)</sup>。

##### 4.1 GC-MS による潤滑油の成分解析

ある加工用潤滑油の成分を解析するために、GC-MS 分析を行った。得られた TIC を図 5 (a) に示す。図 5 (a) で検出された各ピークのマススペクトルを解析したところ、 $m/z = 57$  及び  $m/z = 159$  のフラグメントイオンが認められた。そこで、図 5 (b), (c) に  $m/z = 57$  及び  $m/z = 159$  の MC を示す。図 5 (b), (c) より、この潤滑油は 2 種類の同族列成分から構成されていることが確認された。図 5 (b)  $m/z = 57$  のフラグメントイオンを生ずる化合物は、一般にパラフィン類である。これらのピークと、 $n$ -パラフィン標準物質とのマススペクトルの比較により、各ピークの帰属を行った。

一方、 $m/z = 159$  のフラグメントイオンを生ずる化合物は、かなり特異的な化合物群であることが予想された。一般的に同族列化合物を示す物質として、脂肪酸が考えられるので、カプリル酸からステアリン酸までのアシル基に相当する  $m/z$  の MC を図 6 に示す。図 6 の MC の各ピークの保持時間（以下 RT とする）は、図 5 (c) のピークの RT に対応し、各々カプリル酸 ( $m/z = 127$ ) からステアリン酸 ( $m/z = 267$ ) までのアシル基を有する化合物であることが明らかになった。これらの化合物は、脂肪酸がエステル結合し、フラグメントイオンとして  $m/z = 43$  及び  $m/z = 159$  を生ずる一部共通した構造をもつ化合物であると推察された。そこで、図 5において、最大イオン強度を示す RT = 14.01 min のピークのマススペクトルを図 7 (a) に示し、その特徴的なフラグメントイオンの帰属結果を図 8 に示す。

図 8 より、RT = 14.01 min の化合物は、1,2-form あるいは 1,3-form の 1,2,3-Propanetriol diacetate（以下ジアセチンとする）の未反応アルコール性-OH 基とラウリン酸がエステル結合した化合物である 2,3-Bis-(acetyl-oxy)propyl dodecanoate あるいは 2-(Acetyloxy)-1-(acetyloxy)methyl dodecanoate（以下両化合物をジアセトラウリンとする）と考えられた。そこで、確認のためにジアセトラウリン標準物質のマススペクトルを測定し、図 7 (b) LMG-AC に示した。図 7 (a), (b) のマススペクトルはほぼ一致したことより、図 5 (c) の RT = 14.01 min のピークは、ジアセチンにラウリン酸がエステル結合したジアセトラウリンであると確認された。同様に図 5 (c) のその他のピークの帰属を行い、カプリル酸からステアリン酸までの脂肪酸が、ジアセチンにエステル結合したトリグリセリド（脂肪酸モノグリセリドアセチル化物）と同定された。

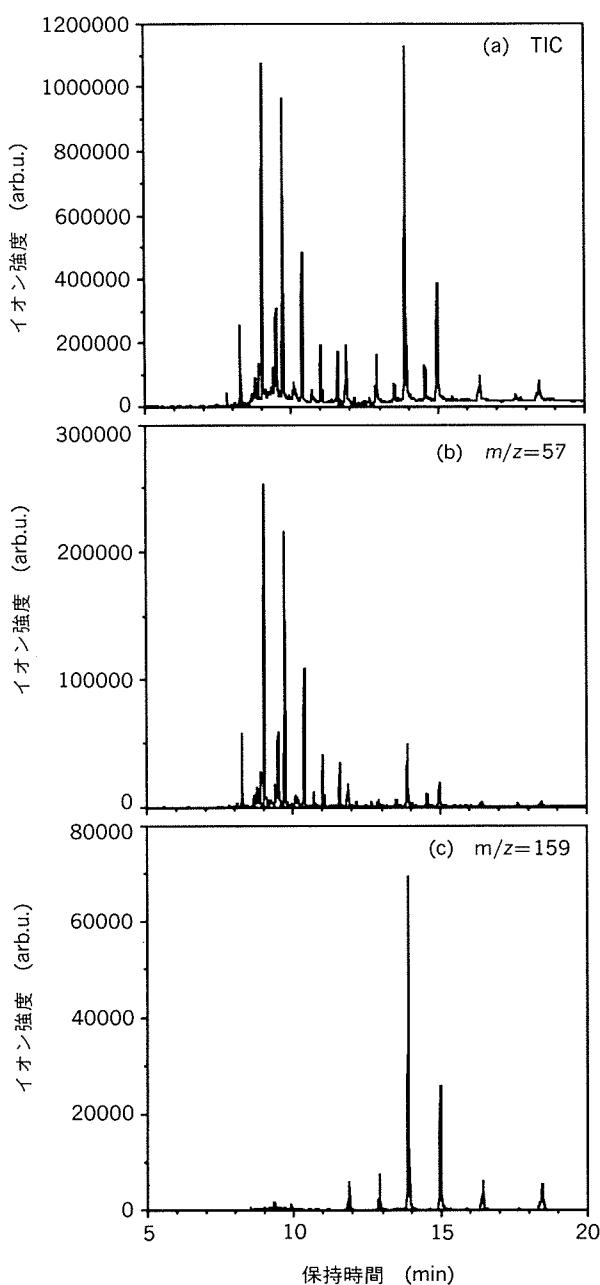


図 5 潤滑油のTIC及びMC

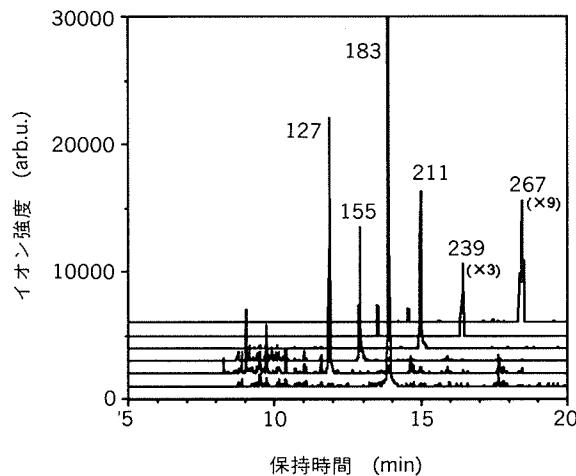


図 6 脂肪酸のアシル基のMC

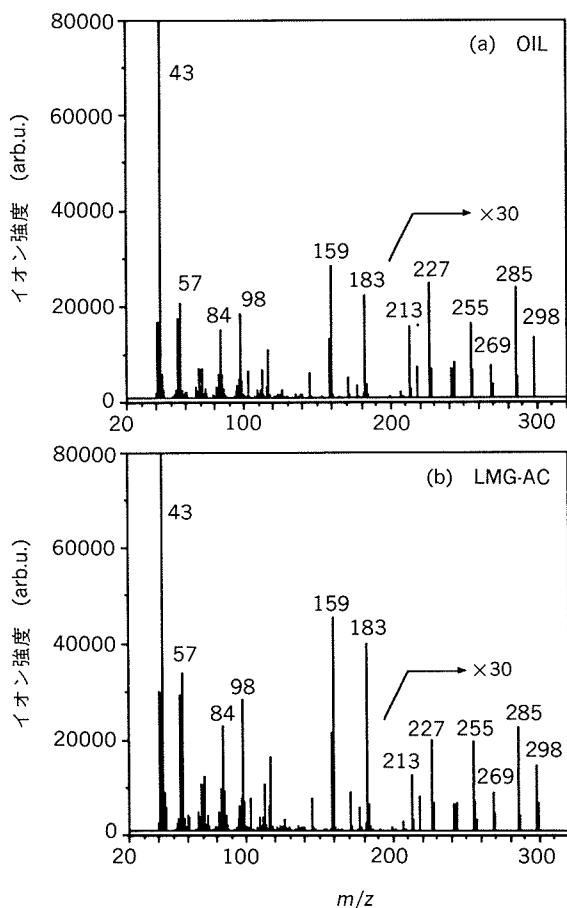


図7 潤滑油TICのRT=14.01min及びジアセトラウリン標準物質(LMG-AC)のマススペクトル

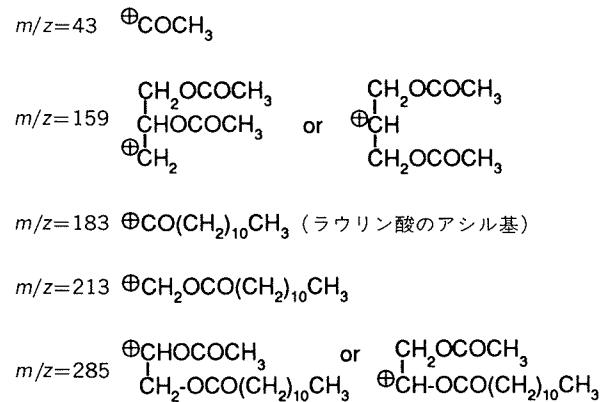


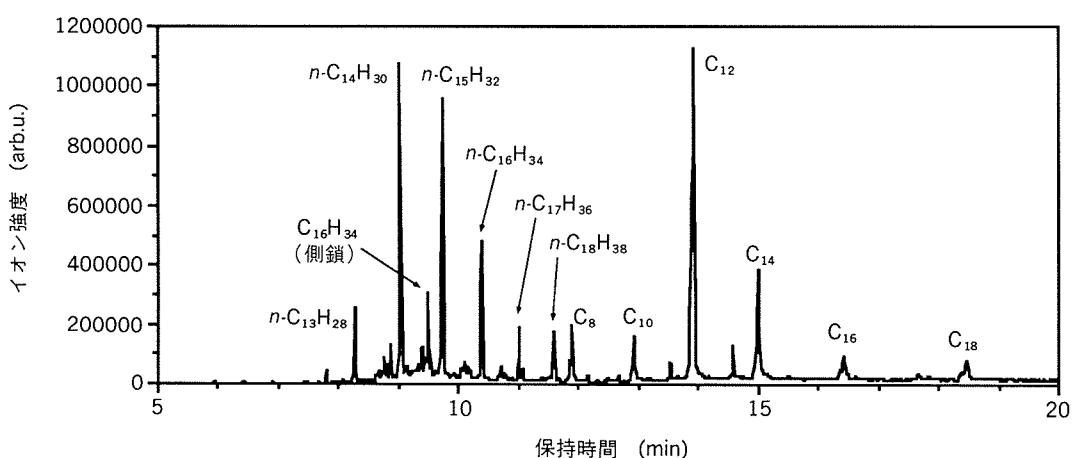
図8 マススペクトル(RT=14.01min)のフラグメントイオンの帰属

以上の同定結果をまとめて図9に示す。

この加工用潤滑油は、ジアセトラウリンを主成分とするトリグリセリドと、テトラデカン、ペンタデカンを主成分とするパラフィン類からなることが明らかになった。

#### 4.2 Pyr-GC-MS

銅管の焼鈍時を想定したPyr-GC-MSによる銅管抽伸油の窒素雰囲気下、600°Cでの熱分解により発生するガスの分析を行った。発生ガス分離条件として、一般的な有機化合物分析用カラムと、低沸点化合物分析用カラムの2種類を用いて分析を行い、その結果を図10及び図11に示す。



$n\text{-C}_m\text{H}_{2m+2}$ : 直鎖飽和炭化水素,  $\text{C}_m\text{H}_{2m+2}$ : 分枝飽和炭化水素  
 $\text{C}_n$ : 脂肪酸モノグリセリドアセチル化物( $n$ : 脂肪酸の炭素数)  
 例)  $\text{C}_{12}$ : ジアセトラウリン  $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_6$  MW=358

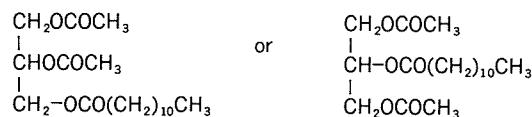


図9 潤滑油成分の帰属

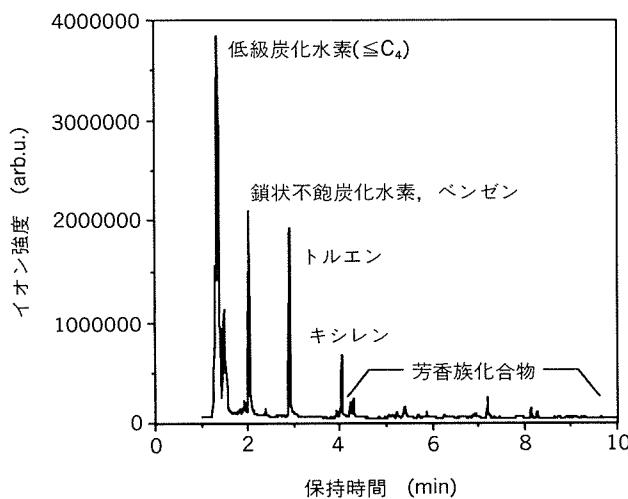


図10 銅管抽伸油のPyr-GC-MSによる熱分解生成物のTIC

銅管抽伸油は熱分解により、低級炭化水素とベンゼンやトルエンなどの芳香族化合物を生成することが確認された。この芳香族化合物の発生が、遊離炭素の生成に関与することが推測され、銅管内面に残留する遊離炭素を低減させる対策の確立に寄与した。熱分解により発生するガスの分析を行い、潤滑油の熱分解挙動を明らかにして、その熱特性の推定が可能になった。

## 5. おわりに

GC-MS 及びその複合システムの導入により、潤滑油、塗料、接着剤などの有機化合物の成分同定や組成分析が可能になった。今後は、化合物の微細構造のキャラクタリゼーションや、熱分解反応機構などに関する研究に応用できると思われる。

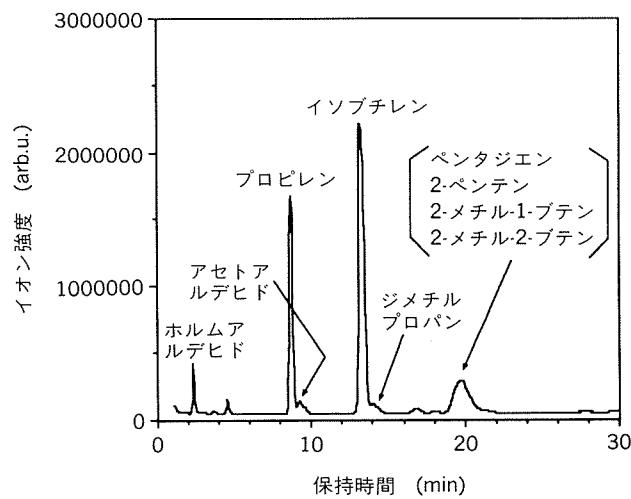


図11 銅管抽伸油のPyr-GC-MSによる熱分解低沸点成分のTIC

## 参考文献

- 日本分析化学会九州支部編：機器分析入門，江南堂（1986），201。
- 山川浩司、鈴木真人、小倉治夫、久留正雄：スペクトルを利用する有機薬品分析，講談社（1982），1。
- 例えば、アネルバニュース，No.55，（1993）。
- 中田尚男：有機マススペクトロメトリー入門，講談社（1981），3。
- 野村正勝、三浦雅博：機器分析のてびき（増補改訂版），化学同人（1989），63。
- 土屋利一：GC-MSとその応用，講談社（1989），35, 115。
- 例えば、横河電機（株）GC/MS講習会テキスト，（1992）。
- 島津 GC-MS-QP1000EX カタログ，C146-0029。
- 金子竹男、小林憲正：ぶんせき，10（1992），38。
- 柘植 新、大谷 肇：高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー基礎およびデータ集，テクノシステム（1989），30。
- 合屋文明、佐藤信之：The TRC News, 36 (1991), 24。
- 石切山一彦、十時 稔：島津科学計測ジャーナル, 3 (1991), 21。
- 丹羽道代：未公表

技術資料

レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置と  
その製造プロセスへの応用

細見和弘

住友軽金属工業株式会社技術研究所

# レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置と その製造プロセスへの応用

細 見 和 弘\*

## Laser Scattering Particle-Size Distribution Analyzer and its Applications to the Production Processes

Yasuhiko Hosomi

In the chemical industry and the high-teck fields such as magnetic disks and rare earths, various particles are used as raw materials or final products. For improving production yield and quality control, the measurement of particle size distribution has recently been of increasing importance. In this review we explain the structure, measuring principle and performance of our laser scattering particle-size distribution analyzer, Horiba Model LA-700. We also introduce some practical examples of our measurements for such applications as hot rolling lubricants for aluminium and polishing powders used for aluminium substrates of magnetic disks.

### 1. はじめに

近年、化学工業分野をはじめ新素材等の最先端技術分野において、粉粒体が多く使用されており、製品の歩留りや品質管理の面から、この粉粒体の粒径管理の重要性が急速に認識されている。さらに、ますます超微粒子化する粉体を測定するためには、高感度化だけでなく、測定の迅速性や操作の簡易性が強く望まれている。

例えば、磁気ディスクの基板研磨における研磨砥粒の粒径分布は、媒体としての磁気特性や磁気ヘッドに対する耐久性にまでも影響を及ぼすこと<sup>1)</sup>が知られており、

厳しく管理されている。また、アルミニウム熱間圧延油は、潤滑性と冷却性の観点から、エマルションが使用されており、その油滴の粒径は、圧延潤滑性や圧延油の安定性さらには寿命にまでも影響を及ぼすことが知られている<sup>2)3)</sup>。

粉粒体の測定対象粒子径は数100 μm からサブミクロンまでの広範囲にわたっている。図1に示すように、光学顕微鏡や電子顕微鏡で観察された粒子像から直接測定する方法と、沈降法やレーザー光散乱法等の間接的測定法がある<sup>4)5)6)</sup>。これまで遠心沈降法が測定の主流であつ

	粒 子 径				
	0.01μm	0.1μm	1μm	10μm	100μm
粒度分布 測定法	観察計数法	ふるい分け法	{		標準ふるい
	電子顕微鏡		マイクロメッシュシーフ		
			光学顕微鏡		拡大鏡
	沈降法		自然沈降		
		遠心沈降			
			エレクトロゾーン法		
	Mie散乱法			Fraunhofer光回折法	
	ハイドロダイナミッククロマトグラフィ				

図1 粒径分布測定法と適用粒子径範囲<sup>4)5)6)</sup>

\* 技術研究所化学研究部

たが、近年におけるレーザー技術、エレクトロニクス技術、コンピュータ技術などの急速な進歩とともに、レーザー光散乱法が中心となってきている。

本報では、1990年に当社が導入した堀場製作所製レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置 LA700の測定原理と特徴<sup>7)~11)</sup>及びその応用例について述べる。

## 2. 装置の概要

### 2.1 測定原理

本装置は、図2に示すように、粒子径 $r$ と光の波長 $\lambda$ との大小関係によって変化する光散乱現象を利用し、散乱角度 $\theta$ に対する散乱強度の変化から、Mie散乱理論とFraunhofer回折理論により粒径を算出する装置である。その光学系の構造を図3に示す。粒子径がHe-Neレーザー光の波長よりも大きい場合、散乱光は前方に集中し(散乱角 $0^\circ \leq \theta < 90^\circ$ )、集光レンズによって、リング状ディテクタに集光され検出される。したがって、散乱強度は散乱角度によって敏感に変化し、前方散乱光だけの検出で十分粒子径が判別できる。一方、粒子径がHe-Neレーザー光の波長よりも小さい場合、散乱光は全方向に散乱するようになり、前方散乱強度は散乱角に対してほとんど変化せず、前方散乱のみでは粒子径を判別することは困難となる。そこで、He-Neレーザー光よりも短波長のタンゲステンランプ光を用い、側方及び後方散乱光のわずかな強度分布をフォトダイオードディテクタで検出する。この光学系の開発により、一度に幅広い範囲の粒子径の測定が可能となっている。

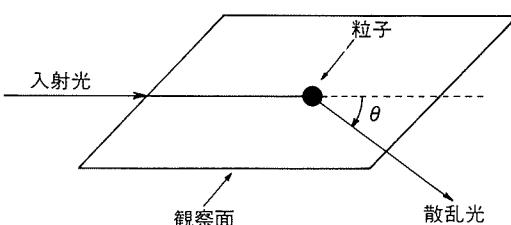


図2 Mie散乱による粒子からの散乱光<sup>7)</sup>

### 2.2 装置の構成

装置の外観及び仕様をそれぞれ図4及び表1に示す。また、装置の構成を図5に示す。再現性よく粒径分布を測定するためには、測定粉粒体は適切な溶液に分散させる必要がある。その代表的な分散媒<sup>12)13)</sup>を表2に示す。粉粒体を超音波分散バスに投入し、分散及び攪拌をしながら、ポンプでフローセル間を循環させる。He-Neレーザー光及びタンゲステンランプ光をセルに照射し、生じ

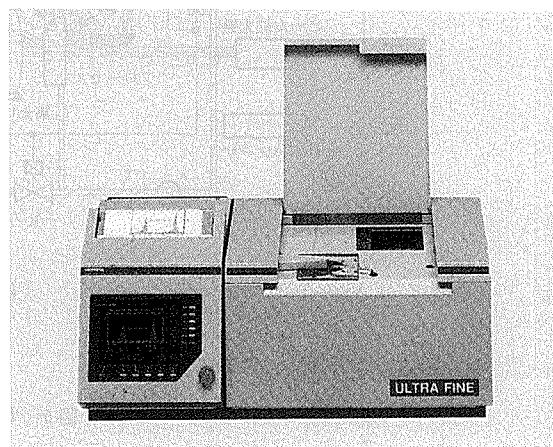


図4 レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置LA700の外観写真<sup>7)</sup>

表1 LA700測定装置仕様<sup>8)</sup>

光源	He-Ne レーザー (632.8nm) タンゲステンランプ
検出器	リング状18分割シリコンフォトダイオード シリコンフォトダイオード
測定用セル	・フローセル ・バッチセル
測定範囲	0.04~262 μm
測定時間	20秒
測定結果	・体積標準、面積標準 ・粒度分布グラフ ・粒度分布表(頻度分布、累積分布)

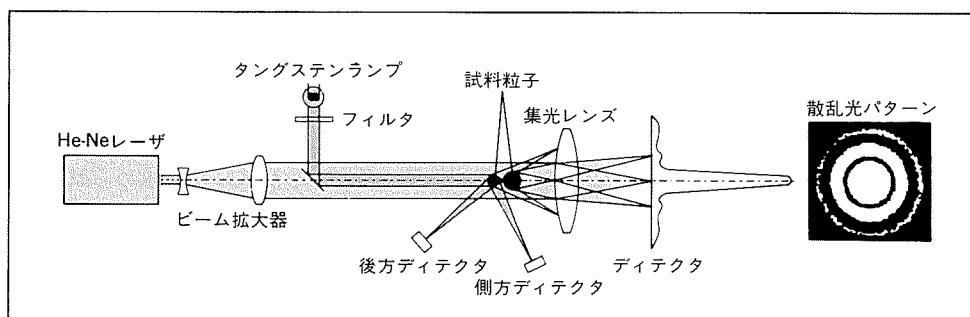
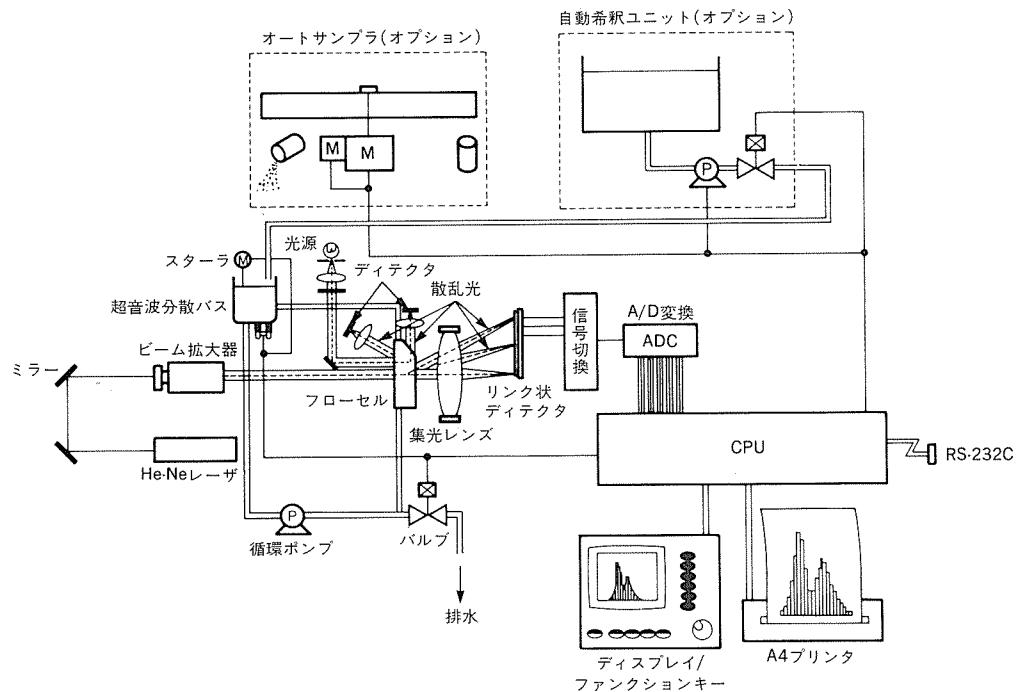


図3 LA700光学系の構造図<sup>8)</sup>

図5 LA700装置構成図<sup>7)</sup>表2 代表的試料と分散媒<sup>12)13)</sup>

試 料	分 散 媒
BaCO <sub>3</sub>	エタノール
CaCO <sub>3</sub>	エタノール+0.2%NaHMP
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	エチレングリコール+0.2%NaHMP
MgO	エタノール
SiO <sub>2</sub>	純水+0.2%NaHMP
TiO <sub>2</sub>	純水+0.2%NaHMP
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	エチレングリコール+0.2%NaHMP
Al(OH) <sub>3</sub>	エタノール+0.2%NaHMP
SiC	エチレングリコール+0.2%NaHMP
Cu	エチレングリコール
粘土	純水+0.2%NaHMP+0.1%界面活性剤
塗料	O-キシレン
石膏	エチレングリコール+クエン酸コバルト
ココア	イソブタノール
チョコレート	食用油
粉ミルク	オクタノール
こしょう	純水+0.1%界面活性剤
珪藻土	純水+0.2%NaHMP

NaHMP : ヘキサメタリン酸ナトリウム

た散乱光をそれぞれ検出し、中央演算処理装置（CPU）で演算処理して粒径を算出する。

### 3. 応用例

#### 3.1 熱間圧延油の粒径分布測定

一般に、熱間圧延油は、圧延潤滑性だけでなく、圧延

板材表面の冷却を目的として、水中油（O/W）型のエマルションが用いられている。エマルション中の油滴の粒径分布は、ロール表面上での離水展着量に影響を及ぼし、その結果、圧延潤滑性を大きく左右することが知られている<sup>2)</sup>。また、エマルションの粒径分布はエマルション安定性を左右することから、熱間圧延油の寿命やスカムアウト性等に影響を及ぼすことが知られている<sup>2)3)</sup>。したがって、エマルションの粒径管理は、安定操業だけでなく、コストや環境問題などの観点からも、重要な管理項目となっている。

図6に示すような熱間圧延油について、粒径分布を測定した結果を図7に示した。図6から、油滴の粒径は、1 μm～15 μm程度に分布しており、粒径が数 μm程度の油滴が多いことが分かる。これらは、図7に示した粒径分布及びその平均値とおおむね一致していることが分かる。

熱間圧延油の平均粒径とその安定性との関係を図8に示した。ここでは、熱間圧延油の乳化安定性の指標として、よく用いられるESI(Emulsion Stability Index)値を示した。ESI値は、所定量のエマルションを65°Cで20min間静置した後、その上層油分量( $C_U$ )及び下層油分量( $C_L$ )から次式により求められ、ESI値が1に近いほど、乳化は安定であることを意味している。

$$\text{ESI 値} = C_L / C_U \quad (1)$$

図8に示すように、エマルションの粒径は、ESI値とよい相関があることが分かる。このように、熱間圧延油の粒径分布から、Stokesの法則にしたがって、その安定性を推測することができる。

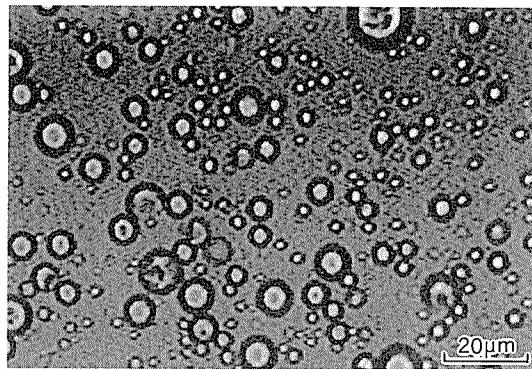


図6 热間圧延油の顕微鏡観察写真

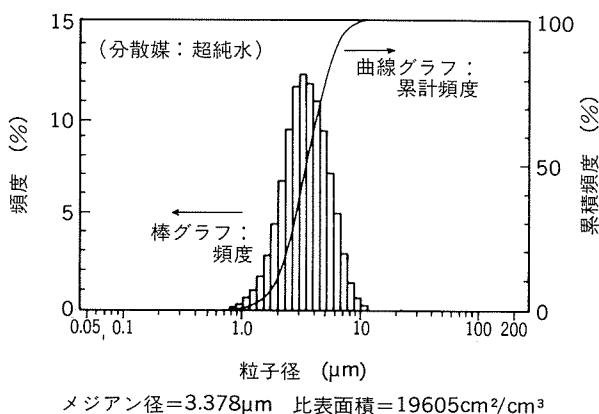


図7 热間圧延油の粒径分布測定結果

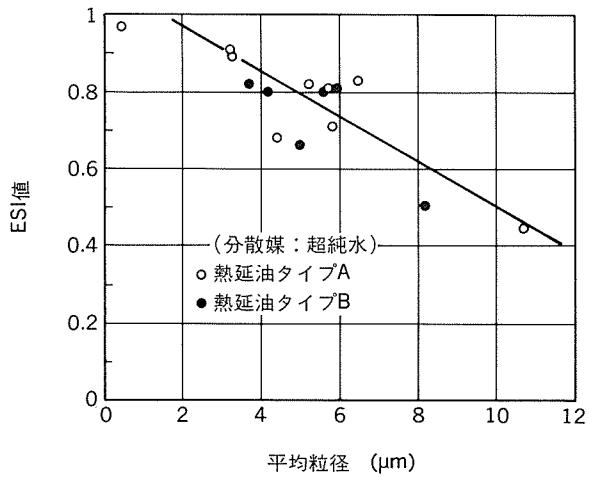


図8 热間圧延油における平均粒径とESIとの関係

热間圧延油の成分は、前述したように、離水展着性や乳化安定性等に影響を及ぼす。例えば、热間圧延油中の乳化剤がエマルジョン平均粒径及び乳化安定性(ESI)に及ぼす影響を図9に示した。乳化剤が多いほど、乳化力が増すため、平均粒径は小さくなり、乳化安定性は向上する傾向があることが分かる。

以上より、热間圧延油の日常管理や成分設計には、本装置での粒径測定評価が必要不可欠なものであることが

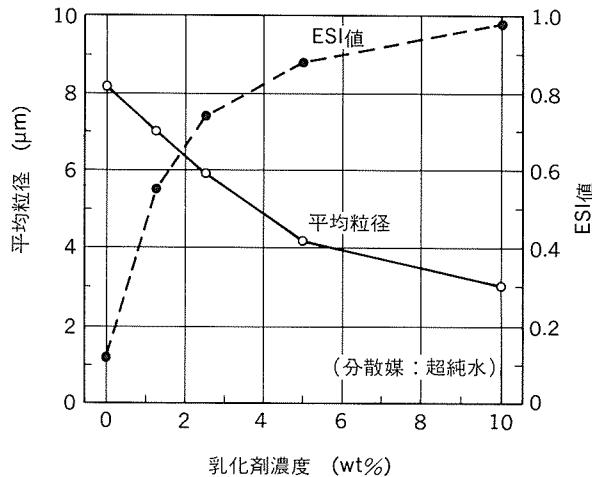


図9 热間圧延油の平均粒径及び乳化安定性に及ぼす乳化剤濃度の影響

分かる。

### 3.2 磁気ディスク基板の表面粗さに及ぼす研磨砥粒の影響

磁気ディスクは、耐久性向上のため、基板表面に同心円上に溝を付与したテキスチャー基板と呼ばれるアルミニウム基板がよく用いられている。このテキスチャー基板の表面粗さは、磁気ディスクの耐久性に大きく影響を及ぼすことから、厳しい管理が必要とされる。一般に、テキスチャー基板は、研磨砥粒（ダイアモンドスラリー）を用いて研磨される。研磨砥粒の平均粒径がその表面粗さに及ぼす影響について調査した一例を図10に示した。砥粒の平均粒径とテキスチャー基板の表面粗さには相関があることから、その研磨砥粒の平均粒径の管理が重要なとなっている。

これより、本装置による研磨砥粒の粒径分布の管理は、磁気ディスク用基板の品質管理の一手段として有望であると考えられる。

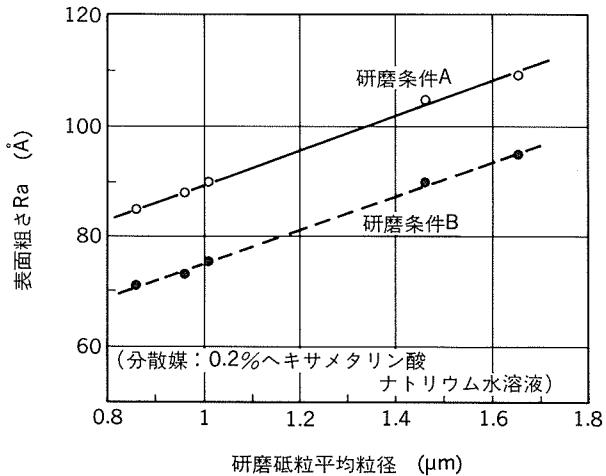


図10 磁気ディスク基板の表面粗さに及ぼす研磨砥粒の平均粒径の影響

### 3.3 アルミニウム合金の耐摩耗性に及ぼす

#### SiC粒子の影響

アルミニウム合金粉末に2~5 μmのSiC粒子を混合し、粉末冶金法によって固化成形したアルミニウム合金は、母材となるアルミニウム合金の特性をほとんど損なうことなく耐摩耗性の得られることが知られている<sup>14)</sup>。その一例を図11に示した。このようなアルミニウム合金の実用化には、添加するSiC粒子の粒径管理が重要となる。

公称平均粒径1 μm, 2 μm, 5 μm及び10 μmの市販のSiC粒子について、本装置で測定した結果を図12に示した。公称平均粒径と測定平均粒径とは良く一致していることが分かる。さらに、その粒径分布測定結果を図13に示した。公称平均粒径5 μmのSiCは、2.27 μm~13.25 μmの粒径範囲にあることが分かる。これらの結果より、耐摩耗性粉末合金実用材の品質管理法の一つとして、本装置によるSiC粒子の粒径分布測定は有効である。

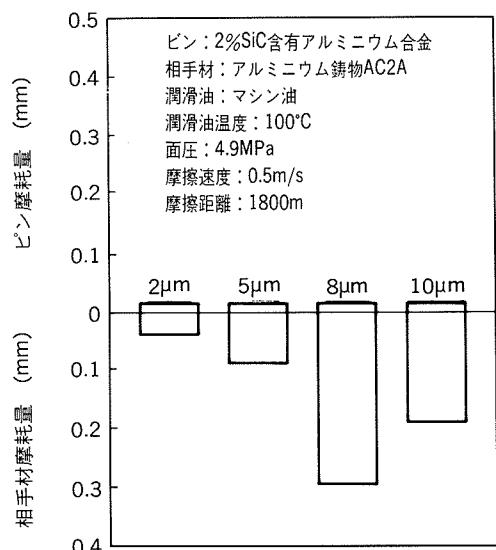


図11 SiC添加アルミニウム合金の磨耗特性に及ぼすSiC粒径の影響<sup>14)</sup>

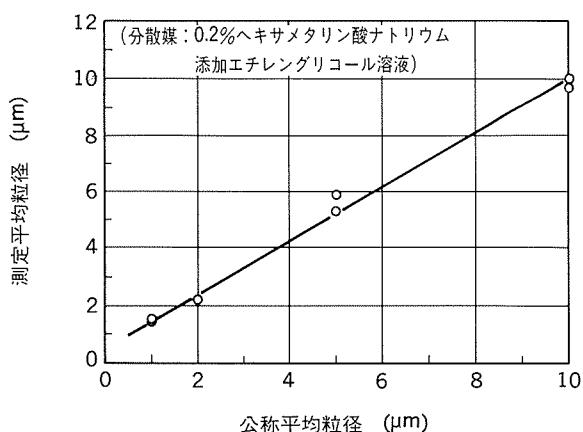


図12 SiC粒子の公称粒径と測定平均粒径との関係

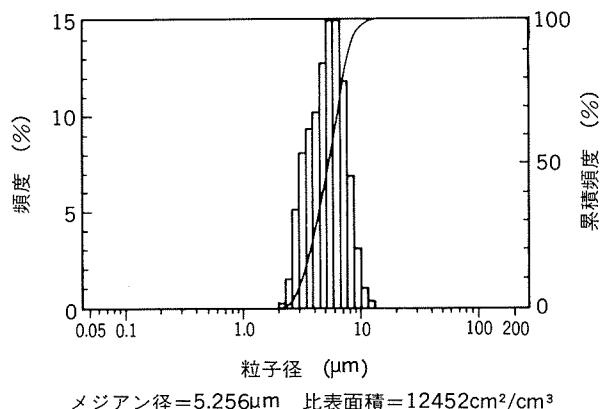


図13 市販SiC粒子(公称平均粒径5μm)の粒径分布測定結果  
(分散媒: 0.2%ヘキサメタリン酸ナトリウム  
添加エチレングリコール溶液)

ると考えられる。

#### 3.4 希土類系磁性材料の原材料

磁石材、超磁歪材、磁気冷凍材あるいは光磁気ディスク材等の希土類系磁性材料の原材料の一つとして、希土類合金粉末が用いられている。この希土類合金粉末の粒径分布は、原材料の品質管理上重要である。ここでは、ふるいによって分級されたアトマイズ粒子について、LA700にて粒径を測定した結果を図14に示した。分級された粒子範囲と測定した粒径分布とはほぼ一致しており、今後、本装置による粒径測定は品質管理に有効な手段となるものと期待される。

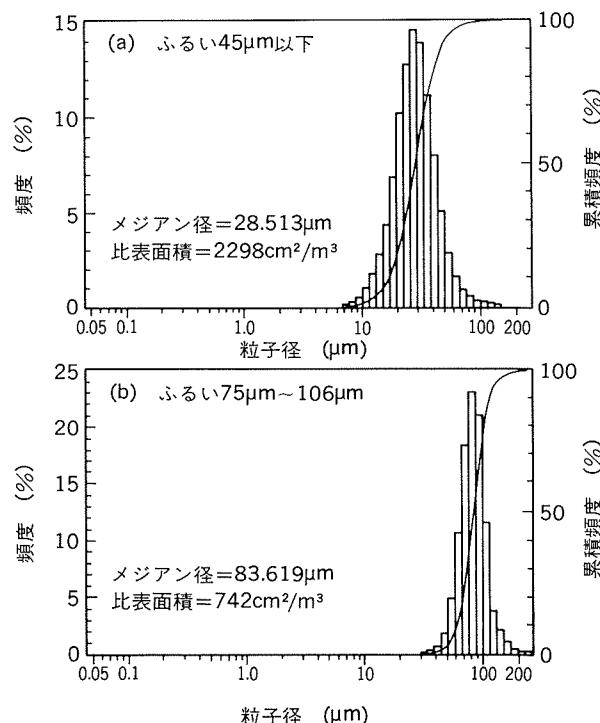


図14 希土類合金粉末の粒径分布測定結果の一例  
(分散媒: 0.2%ヘキサメタリン酸ナトリウム  
添加エチレングリコール溶液)

#### 4. おわりに

レーザー回折/散乱式粒度分布測定により、ミクロンからサブミクロンオーダーの粉粒体の粒径測定が可能となった。今後、本装置の活用により、潤滑、表面処理、塗装、接着、高分子材料、粉末合金等の各分野で、従来にない有効なデータが得られるものと期待される。

本報では、当社が設置したレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置の紹介と熱間圧延油エマルションの油滴粒径、磁気ディスクの基板研磨砥粒の粒径等の測定への応用例を示した。

本報が本装置に関心をもたれる関係各位のご参考になれば幸いである。

#### 参考文献

- 1) 刈本博保、住田勲勇、中山靖彦：第10回応用磁気学会学術講演概要集、(1986), 346.
- 2) 吉田隆夫、平野修二、南 清司：潤滑、28 (1983), 214.
- 3) F.R.Penney : Lubr.Eng., 27 (1971), 87.
- 4) 岸本俊彦：Readout (HORIBA Tech.Rep.), 4 (1992), 17.
- 5) 東川喜昭：ibid., 4 (1992), 23.
- 6) 田尻昭英：環境と測定技術、6-7 (1979), 24.
- 7) 湯原義公、鈴木哲也：Readout (HORIBA Tech.Rep.), 4 (1992), 30.
- 8) 堀場製作所レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置 LA-700 カタログ
- 9) 千代光彦：Readout (HORIBA Tech.Rep.), 4 (1992), 43.
- 10) 飯塚啓吾：光工学、共立出版 (1997), 20.
- 11) 中垣正幸、稻垣 博：光散乱実験法、南江堂 (1965), 7.
- 12) レーザー回折式粒度分布測定装置 LA500応用データ集、堀場製作所、8.
- 13) 三輪茂雄：粉粒体工学、朝倉書店 (1972), 117.
- 14) 大久保善正、佐野秀男、犬丸 普：本誌、32 (1991), 102.