

氏 名	永 田 公 二 なが た こう じ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 1184 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	熱交換器用銅および銅合金の研究

論文調査委員 (主 査) 教授 村上陽太郎 教授 足立正雄 教授 真嶋 宏

論 文 内 容 の 要 旨

銅および銅合金は熱交換器用材料として現在も重要な地位を占めているが、最近の用途面における多様化と高信頼性が要求される中で、いくつかの問題が生じてきた。この論文はこれらの中で工業的に重要と考えられる問題について、主として金属材料学的に究明した結果をまとめたもので、6章からなっている。

第1章は緒論で、熱交換器用銅および銅合金の現状とその問題点とを述べ、本研究の目的と方針を明らかにしている。

第2章では、まずP脱酸銅の微量 Bi による常温脆性を検討し、20~200 ppm の Bi を含み、冷間加工後焼鈍した場合には、再結晶粒界に沿って割れが生じること、Bi 量の増大とともに脆化の発生する焼鈍温度の上限が拡がること、また冷間加工によって導入された格子欠陥が脆化を著しく加速することなどを見出し、脆化は Bi の結晶粒界における平衡偏析に起因することを明らかにしている。つぎに結晶粒界上に空洞を伴う黄銅の焼鈍脆化におよぼす冷間加工度の影響を検討し、低加工度の場合にはすべり帯と粒界との交差個所に空洞の形成が生じるが、加工度が高い場合には粒界上における空洞形成よりも再結晶が優先することを実証し、高い加工度を賦与することが脆化防止に有効であることを明らかにしている。さらに Al 黄銅鑄塊の連続鑄造化を阻んでいた熱間脆性の問題を取上げ、粒径の粗大な鑄塊は中間温度脆性が高温側に 100~200℃ 拡大し加工可能温度域が極めて狭くなること、また粒径が粗大になる程空洞の発生が顕著になり、これらの空洞が粒界割れに発展して熱間脆性の原因となるため、その防止対策として結晶粒微細化が有効であることなどを指摘している。

第3章では、安価で耐食性に優れたキュープロニッケル合金の開発を目的とした研究結果を述べている。固溶 Fe の存在が本系合金の耐食性向上に有効であることにかんがみ、Cu-Ni-Fe 系合金の Fe の固溶度を磁気分析法によって求め、つぎに Fe を固溶状態に保持して析出を起さないための臨界冷却速度を、TTP 曲線を求めて決定し、さらに耐海水潰食性に必要な Fe 量として、10%および 15% Ni 合金においてそれぞれ 2~3%および 2.5~3.5%を決定して、両3元合金が優れた耐潰食性を有することを実証した。

第4章は銅合金の使用上の最大の問題である応力腐食割れ(以下 SCC と略称)の研究結果である。ま

ずP脱酸銅のアンモニヤによる SCC に関して、アンモニヤ濃度、湿度、P量および結晶粒径の各因子の影響を究明し、P量を0.012~0.004%の範囲に規制すること、結晶粒の微細化をはかること、半硬質材では応力除去焼鈍などが SCC の防止に必要なことを示し、SCC の機構についても考察している。つぎに Al 黄銅の基本系である Cu-Zn-Al 3元合金の高温水ならびに高温蒸気中における SCC 性を究明するため、オートクレーブ中での SCC 実験を行ない、腐食形態が Zn および Al 量によって層状腐食と粒界腐食に区別できることを明らかにし、一方実用 Al 黄銅の高温脱気蒸気中での割れ発生におよぼす負荷応力の影響を検討し、腐食形態が粒界腐食を示す Zn 量15%以下の Cu-Zn-Al 3元合金および As を含む Cu-20%Zn-2% Al 実用合金は負荷応力下で SCC 性の傾向が大きいことを示し、実用 Al 黄銅の高温蒸気中での使用は好ましくなく、むしろ0.03%程度のPを含む Cu-30%Zn 合金が適していることを明らかにしている。さらに Cu-Ni 系合金の300~350℃の高温高圧水および蒸気による SCC 性を検討している。Cu-10% Ni および Cu-30% Ni 合金はいずれも粒界腐食を受け、負荷応力下で SCC を生じること、割れ発生の臨界応力値は、10%Ni および 30% Ni 合金に対して、300℃ではそれぞれ8および12 kgf/mm²、350℃ではそれぞれ13.5および18.5 kgf/mm² で、さらに加工材の方が感受性が大きいことなどを見出し、一方 Cu-70% Ni 実用合金では上記の腐食環境下においては、合金元素として含まれる Fe が安定な酸化皮膜を形成するため、SCC は起こらないが、アンモニヤによって pH を10に調整した酸素を含む約300℃の高温水中では負荷応力 35 kgf/mm² 以上で粒界割れが認められることなどを示し、Cu-Ni 系合金においては、アンモニヤの腐食促進作用に留意すべきことなどを明らかにしている。

第5章は海水を冷却水とする我国の92基の復水器について、Al 黄銅管の使用実績を調査した結果である。腐食事故の原因は主として異常濃食と汚染海水による腐食であることを見出し、とくに管内を異物が閉塞したことによって生じる濃食に関して詳細な検討を行ない、その防食方法および監視システムを提示してその対策を述べている。

第6章は本論文の総括である。

論文審査の結果の要旨

銅および銅合金は熱交換器用伝熱管材料として現在もなお重要な地位を占めているが、最近設備の大型化や用途の多様化と高信頼性の要求などのために多くの問題が発生している。この論文はこれらの中で工業的に重要な問題について、主として金属材料学的に研究した結果をまとめたもので、得られた主な成果を要約すると次のとおりである。

(1) P脱酸銅の Bi による常温脆性を究明し、20~200 ppm の Bi を含む場合に冷間加工後焼鈍を行なうと、加工によって導入された格子欠陥によって Bi の拡散が加速され、結晶粒界に平衡偏析を生じ、歳界割れが起こることを示し、Bi 量、焼鈍温度、冷間加工度の影響を明らかにして、脆性防止の対策を示した。

(2) 結晶粒界上に発生する空洞に起因する黄銅の焼鈍脆性は、冷間加工度が低く低温で焼鈍した場合に最も著しくなるが、強度の冷間加工材では再結晶が空洞の形成に優先するため脆化が起こらないことなどを示し、最近の製造設備の大型化がその防止に有効に寄与していることを明らかにした。

(3) Al 黄銅鑄塊の連続鑄造化を阻んでいた熱間脆性を究明し、熱間加工の昇温時に鑄塊の残留応力が緩和される過程で粒界上に空洞の発生が起り、これらの粒界割れに発展する度合は結晶粒径が粗大になる程著しくなることを明らかにし、鑄塊の結晶粒微細化を行なって熱間脆性を防止して連続鑄造化を可能にした。

(4) キュプロニッケル合金の耐海水性は合金元素として含有される固溶 Fe 量に依存することを確認し、最適合金組成と固溶化のための臨界冷却速度などを決定し、優れた合金の開発に成功した。

(5) 空調機器などに広く使用される P 脱酸銅のアンモニア雰囲気中の応力腐食割れ (SCC と略称) を研究し、その機構を明らかにして、P 量の規制 (0.008%以下)、結晶粒微細化および残留応力除去の焼鈍によって、割れを防止し得ることを実証した。

(6) Cu-Zn-Al 3 元合金の高温高圧蒸気中の SCC 性を究明し、Zn 10%以下の合金では粒界腐食を生じ、負荷応力によって粒界割れに進展すること、また実用合金に含まれる As は粒界偏析を生じ、水蒸気酸化を受け易いことなどを見出し、実用 Al 黄銅のこの腐食環境における使用は適当でないことを示し、代替合金を推奨した。

(7) 火力発電プラントの高圧給水加熱器管において、キュプロニッケルの十分に脱気した pH7 の高温高圧水あるいは蒸気中で SCC を起こす限界応力値を見出すとともに、一方モネルメタルは十分な耐 SCC 性を有することを理由とともに明らかにした。

(8) 海水を冷却水とする復水器用 Al 黄銅管に発生した腐食事故を調査し、特に潰食防止の対策を提案した。

以上要するにこの論文は熱交換器用銅および銅合金の製造上ならびに性能向上のための重要な多くの問題を解決するとともに、今後の熱交換器用材料の改良と開発に対して有用な指針となる多くの新しい知見を与えたもので、学術上は勿論工業上にも寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。