

論 文

磁気ディスク基板用無電解Ni-Pめっき処理における
前処理の影響について

米 光 誠* 池 田 洋*

Influence of Pretreatment on Electroless Ni-P Alloy
Plating for Magnetic Hard Disk

Makoto Yonemitsu and Hiroshi Ikeda

磁気ディスク基板用無電解Ni-Pめっき処理における 前処理の影響について

米 光 誠* 池 田 洋*

Influence of Pretreatment on Electroless Ni-P Alloy Plating for Magnetic Hard Disk

Makoto Yonemitsu and Hiroshi Ikeda

In order to increase recording density of magnetic hard disk, thin film media obtained by sputtering or plating has been developed. Since these media require more flat substrate, electroless Ni-P plating is employed to harden surface and facilitate polishing. For successful application, Ni-P plating must satisfy many properties such as finishing roughness, magnetization, adhesiveness and so on.

The object of the work in this paper is to examine various pretreatments on 5086 aluminium alloy substrate which is the most common material for hard disk. Results indicated that the process having alkaline non-etch cleaning, hot acid etching and double zincate treatment which produced homogeneous and thin zinc deposition seemed to be applicable. Though deeper etching improved adhesiveness, it increased roughness after plating.

1. 緒 言

近年における情報処理システムの高度化は目覚ましく、磁気ディスク装置はファイルメモリーの中心的役割を担っており、その記録密度は年々向上しつつある^{1) 2)}。

磁気ディスク装置において、ディスク媒体は最重要機能部品の一つである。ディスク媒体の基板には非磁性、強度、超精密加工性、軽量、低価格などの諸特性が要求される³⁾。これらの観点から、現状では磁気ディスク基板としてアルミニウム合金が最適であると考えられ、従来の塗布型磁気ディスク基板には、5000系の合金が採用されている。また、高密度化に伴って、めっき型及びスバッタ型などの連続薄膜媒体の開発が活発に行われ、より硬く超精密加工が可能な無電解Ni-Pめっき処理や陽極酸化処理を施した基板が利用されている⁴⁾。連続薄膜媒体の下地層の条件としては、次の諸点が満足されねばならない。

- (a)十分な強度があり、良好な研磨仕上面が得られること。
- (b)後工程で加えられる熱処理でも磁化されないこと。
- (c)各種のエラーを生じる表面欠陥がないこと。

(d)長期使用に耐え得る耐食性及び密着性があること。

無電解Ni-Pめっきは、各分野で広く用いられているが、本報のような用途に際しての技術的な諸問題についてはほとんど報告がない。そこで、磁気ディスク基板への無電解めっきの適用を目的として、基板材質、前処理条件、めっき処理条件などがめっき皮膜の諸特性に及ぼす影響を調査した。本報はそのうち、5086合金の各種前処理工程における光沢度、表面粗さ及び無電解Ni-Pめっき皮膜の密着性に及ぼす前処理条件の影響について検討した結果を述べる。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材

Ni-Pめっき処理用の通常の工程で作成された研削仕上の5086アルミニウム合金ディスク基板を試験に供した。また、比較材として同様の工程で作製された7075合金ディスク基板も一部に用いた。Table 1 に供試基板の化学成分を示した。

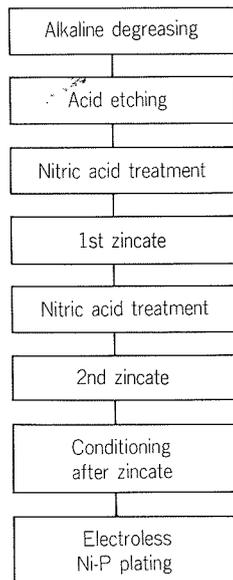
2.2 実験方法

一般に、磁気ディスク用無電解Ni-Pめっきの前処理工程は、Fig. 1 に示すようである。アルカリ脱脂工程にて基板表面に付着している油分を除去後、エッチング工

* 技術研究所化学研究部

Table 1 Chemical compositions of substrate materials.

Alloy	Chemical composition (%)							
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
5086	0.05	0.07	0.02	0.22	4.18	0.04	0.01	0.01
7075	0.16	0.32	1.51	0.24	2.77	0.17	5.42	0.13

**Fig. 1** Pretreatment for electroless Ni-P plating.

程にてアルミニウム基板表面に形成されている自然酸化皮膜を除去すると同時に、表面に均一な酸化皮膜を形成させ、次の亜鉛置換反応を適当な速度に調整する。次の工程は、一般にダブルジンケートと呼ばれている。すなわち、第1ジンケートで析出した亜鉛皮膜を硝酸浸漬により溶解した後、再び置換処理を施すことにより亜鉛皮膜を薄く、かつ、緻密にするものである。最終の表面調整は、基板表面をめっき浴のpHに調整するためである。

各処理浴は、文献^{5)~10)}及び市販浴を参考にして **Table 2**に示した組成とした。処理条件は、**Table 3**に示したように各前処理工程を組合せた6種類である。めっき浴は、市販の磁気ディスク用無電解Ni-Pめっき液を用い、浴温85℃、pH4.5で使用し、めっき処理は3hrとした。

供試材は、アルカリ脱脂、エッチング及び第2ジンケート処理後にそれぞれ抜取り、前2者は重量減少を、後者は重量増加（亜鉛析出量）を電子天秤でそれぞれ測定した。

アルカリ脱脂後、エッチング後及びめっき処理後の表面粗さは、触針式粗さ計で測定し、中心線平均粗さ Raを求めた。測定条件は、針先形状2μmR、荷重10mg、カットオフ0.8mmとした。

次に、同一の試材について変角光沢計を用い、入・反射角45°の条件で表面の光沢度を測定した。

アルカリ脱脂後、エッチング後及び第2ジンケート処理後の各試材の表面を走査型電子顕微鏡（SEM）により

Table 2 Pretreatment solution and operating condition.

Type	Composition	Operating condition
Alkaline degreasing type 1	Commercial non-etching type	60 °C, 3 min
Alkaline degreasing type 2	Commercial weak-etching type	60 °C, 3 min
Alkaline degreasing type 3	40 g/l NaOH	60 °C, 2 min
Acid etching type 1	30 % HNO ₃ 8 % HF	RT, 1 min
Acid etching type 2	5 % H ₂ SO ₄	80 °C, 3 min
Acid etching type 3	5 % H ₂ SO ₄ 3 % H ₃ PO ₄	70 °C, 3 min
Nitric acid treatment	30 % HNO ₃	RT, 30 s
Zincate type 1	50 g/l ZnO 260 g/l NaOH 1 g/l FeCl ₂ ·6H ₂ O 50 g/l Rochelle salt	RT, 1 min (1st) RT, 20s (2nd)
Zincate type 2	20 g/l ZnO 120 g/l NaOH 2 g/l FeCl ₂ ·6H ₂ O 50 g/l Rochelle salt	RT, 1 min (1st) RT, 20s (2nd)
Conditioning after zincate	30g/l NaHCO ₃	RT, 30 s

Table 3 Pretreatment procedure.

No.	Substrate	Alkaline degreasing	Acid etching	Nitric acid treatment	1st zincate	Nitric acid treatment	2nd zincate	Conditioning after zincate
1	5086	Type 1	Type 2	Use	Type 2	Use	Type 2	Use
2	5086	Type 1	Type 3	Use	Type 2	Use	Type 2	Skip
3	5086	Type 2	Type 3	Use	Type 2	Use	Type 2	Use
4	5086	Type 3	Type 2	Use	Type 2	Use	Type 2	Use
5	5086	Skip	Type 2	Use	Type 1	Use	Type 1	Use
6(a)	5086	Skip	Type 1	Use	Type 1	Use	Type 1	Skip
6(b)	7075	Skip	Type 1	Use	Type 1	Use	Type 1	Skip

観察した。

さらに、あらかじめ前処理工程において、試材の表面の一部を粘着テープでマスキングして密着性を低下させ、それを除去した後に、前述と同様の処理条件でNi-Pめっき処理したものを別途作製した。この試材から1cm幅の試験片を切出し、90°ピール試験に供して無電解Ni-P皮膜の密着力を測定した。

3. 結果

3.1 重量変化測定結果

Fig. 2 にアルカリ脱脂、エッチング処理での重量減少及び第2ジンケート処理での亜鉛析出量を示した。

アルカリ脱脂で大きな重量減少を示したものは、水酸化ナトリウム溶液による処理条件4であった。この浴の場合は、溶解したアルミニウム及び残渣（基板中の鉄及びけい素などの不溶解成分）による浴の汚染が著しかった。市販の非エッチング性アルカリ脱脂剤 Type 1 及び Type 2 での重量減少は、わずかであった。

エッチング処理で大きな重量減少を示したのは、処理条件6の場合であった。この浴は、硝酸及び弗酸からなるエッチング浴であり、5086合金に比べ7075合金でより大きな重量減少を示した。

第2ジンケート処理での亜鉛析出量が大きかったのは、7075合金を条件6で処理した場合で、5086合金の2倍程度の重量増加がみられ、同一の処理条件でも基板材質の違いにより亜鉛の析出量が異なっている。同一の基板材質の場合、組成の異なる2種のジンケート浴の間では、亜鉛の析出量の相違はわずかであった。

3.2 表面粗さ測定結果

アルカリ脱脂後、エッチング後及びめっき処理後の中心線平均粗さの測定結果を Fig. 3 に示した。

アルカリ脱脂後に中心線平均粗さが高かったのは、処理条件4の水酸化ナトリウム浴による処理であった。この結果は、Fig. 2 に示した重量変化と対応していると考えられた。市販の非エッチング性アルカリ脱脂剤の場合

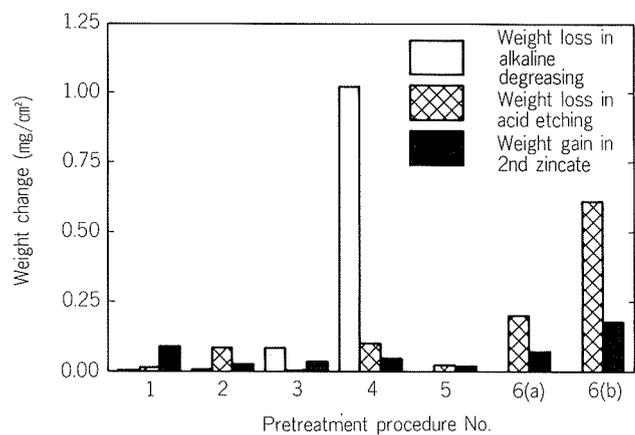


Fig. 2 Weight loss and gain for various pretreatments.

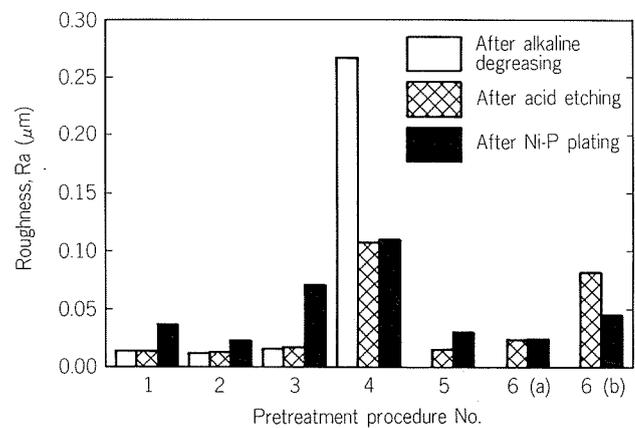


Fig. 3 Substrate roughness for various pretreatments.

には、粗さは低い。

エッチング後に中心線平均粗さが高かったのは、処理条件4と7075合金を条件6で処理した場合であった。前者は、アルカリ脱脂工程で表面が粗くなった影響が残っていると考えられた。後者は前述のように、エッチング量の多さが中心線平均粗さを高くした原因であろう。ハロゲンを含まない他のエッチング浴では、アルカリ脱脂

後と比べて中心線平均粗さは、ほとんど変らなかった。

めっき処理後の中心線平均粗さは、7075合金の場合を除き、エッチング後の値よりやや高くなる傾向があった。

3.3 光沢度測定結果

Fig. 4 にアルカリ脱脂後、エッチング後及びめっき処理後の光沢度測定結果を示した。アルカリ脱脂後及びエッチング後に良好な光沢を呈したのは、処理条件1, 2, 3, 5及び6であり、いずれも Fig. 3 で示した中心線平均粗さが低いものであった。ただし、めっき後の光沢度は、各処理での差が小さくなる傾向が認められた。

3.4 走査型電子顕微鏡による表面観察

各アルカリ脱脂後の試材表面を SEM で観察した結果を Fig. 5 に示した。市販のアルカリ脱脂剤による処理の

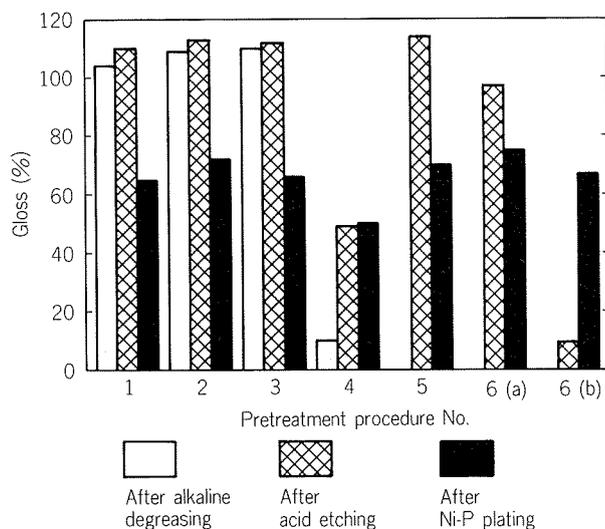


Fig. 4 Substrate gloss for various pretreatments.

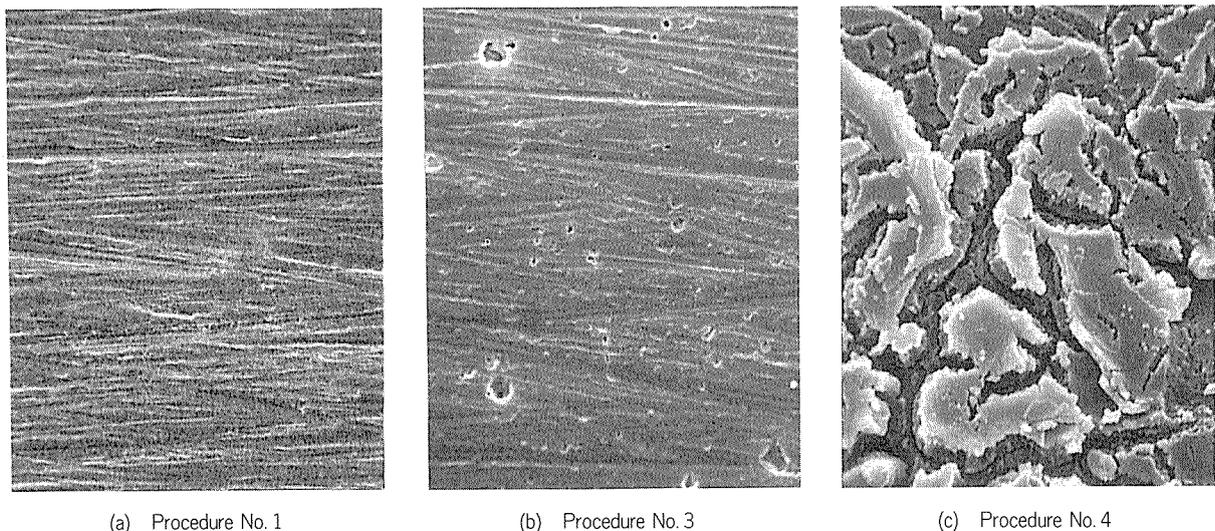


Fig. 5 SEM image of substrates after various alkaline degreasing treatments. ($\times 3000, \theta = 20^\circ$)

場合、表面はほとんどエッチングされないのに対し、アルカリ脱脂剤 Type 3 の場合は、表面に顕著なスマットの発生が認められた。

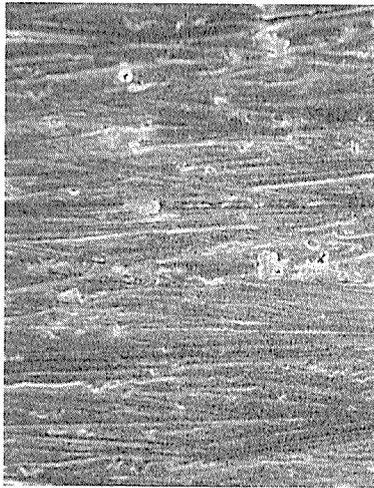
次に、各処理条件でエッチング工程まで処理した試材の SEM 観察結果を Fig. 6 に示した。5086合金基板を条件 2, 3 及び 6 で処理した場合には、主に結晶粒界がエッチングされ、Fig. 6 (f) に示したエッチング剤 Type 1 を使用した処理条件 6 (a) で特に著しかった。処理条件 4 の場合には、Fig. 6 (d) に示したように浅いディンプル状のエッチピットがみられた。この浅いディンプル状のエッチピットは、Fig. 6 (e) に示した処理条件 5 の表面がほとんどエッチングされていないことから考えて、水酸化ナトリウムを用いたアルカリ脱脂によって形成され、表面に付着していたスマットがエッチング処理により除去されたものと考えられた。処理条件 6 の 7075合金の場合は Fig. 6 (g) に示したように、深いエッチピットを生じた。

Fig. 7 に第 2 ジンケート処理後の表面 SEM 観察結果を示した。強いエッチング後ジンケート処理が施された処理条件 4 及び 6 の場合、亜鉛析出皮膜には、微細な球状の析出が認められた。逆にエッチングが弱い条件の試材では、亜鉛の析出は平坦な島状となっている。

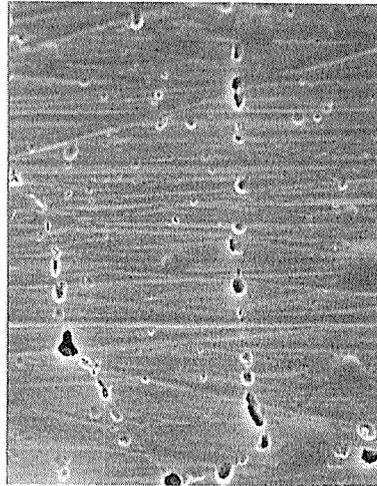
3.5 密着力測定結果

各処理法で作成した無電解 Ni-P めっき皮膜についての 90° ピール強度の測定結果を Fig. 8 に示した。

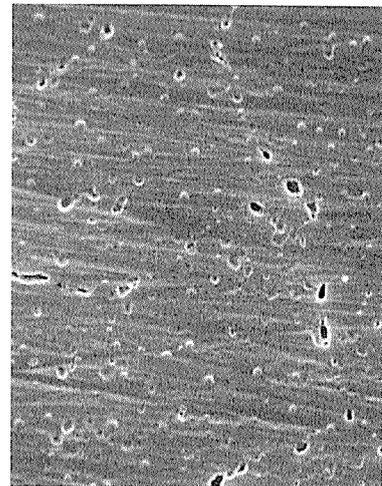
7075合金を条件 6 で処理した場合は、極めて高い密着力を示した。他方、5086合金は、処理条件 4 でも約 $1/3$ 程度の密着力しか得られなかった。5086合金の場合には、Fig. 2 に示したように亜鉛析出量が少ないものほど



(a) Procedure No. 1



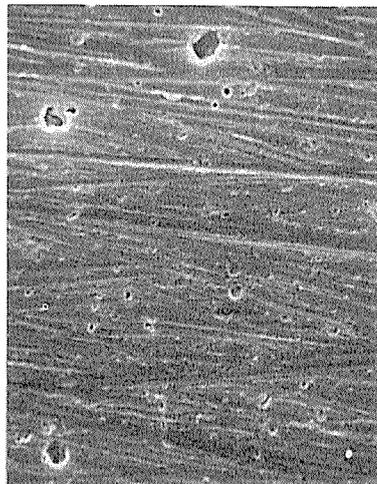
(b) Procedure No. 2



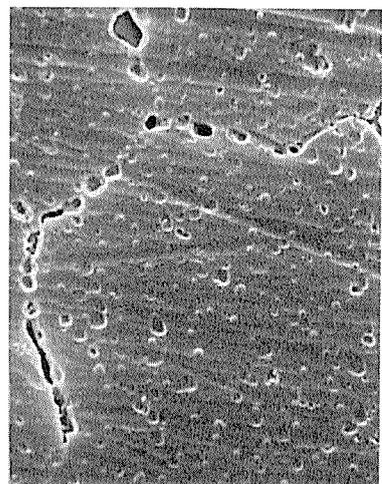
(c) Procedure No. 3



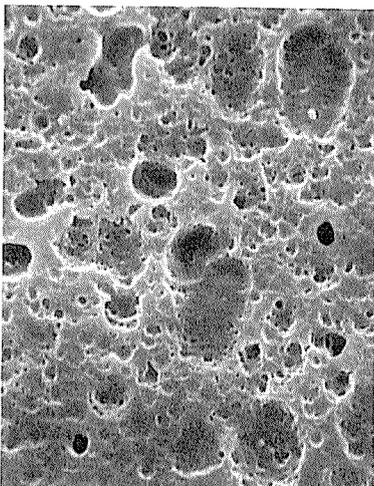
(d) Procedure No. 4



(e) Procedure No. 5

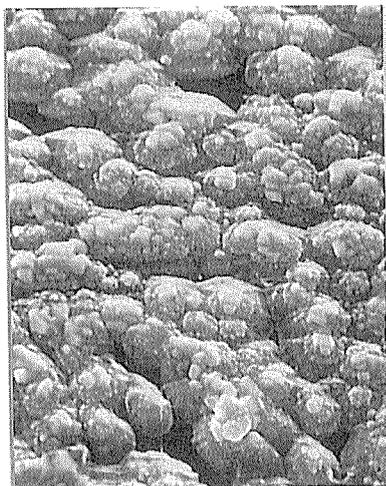


(f) Procedure No. 6 (a)

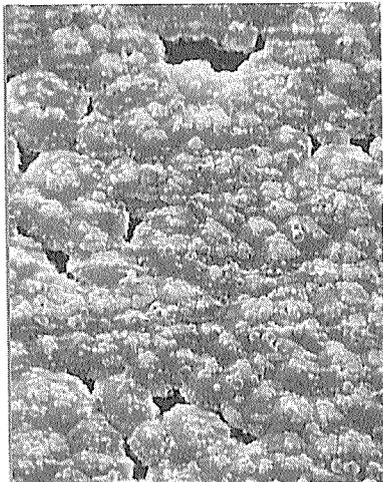


(g) Procedure No. 6 (b)

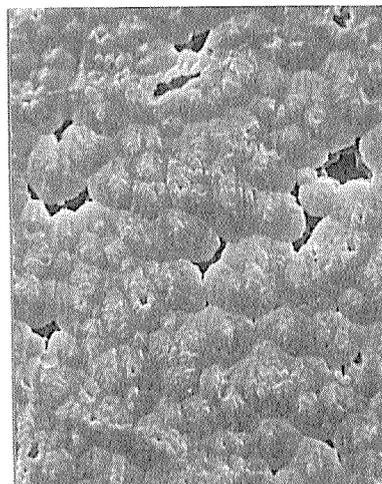
Fig. 6 SEM image of substrates
after various acid etching treatments.
($\times 3000$, $\theta = 20^\circ$)



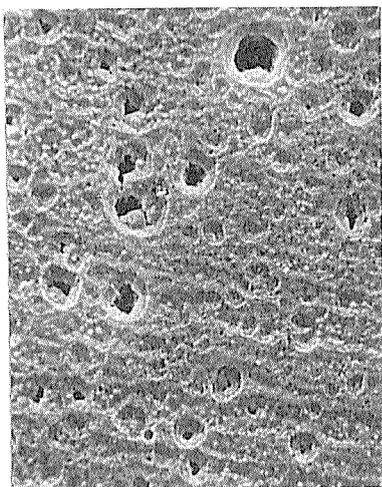
(a) Procedure No. 1



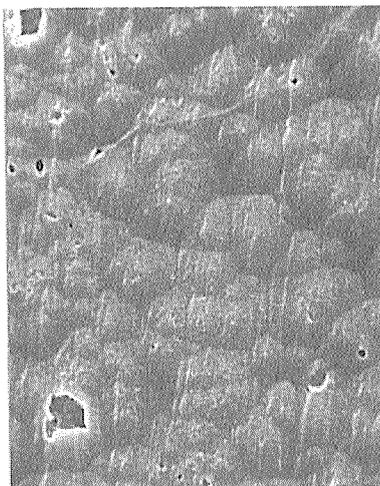
(b) Procedure No. 2



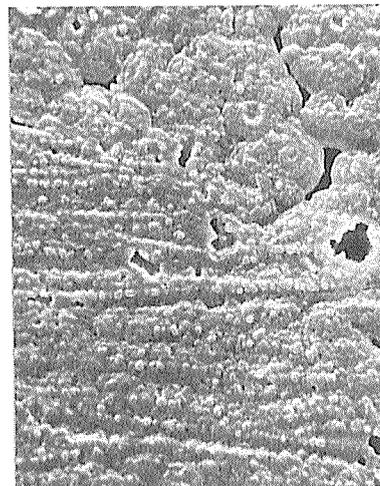
(c) Procedure No. 3



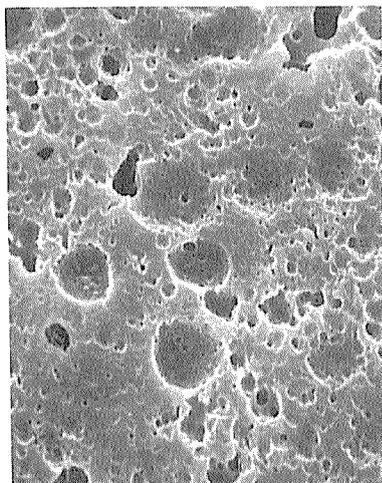
(d) Procedure No. 4



(e) Procedure No. 5



(f) Procedure No. 6 (a)



(g) Procedure No. 6 (b)

Fig. 7 SEM image of substrates
after various 2nd zincate treatments.
($\times 3000$, $\theta = 20^\circ$)

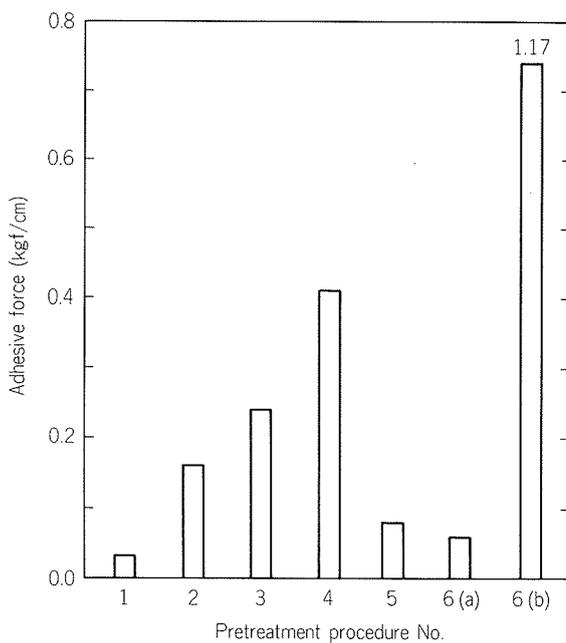


Fig. 8 Adhesive force for various pretreatments.

密着力が増大する傾向があった。加えて、処理条件4のように基板表面粗さの増大もアンカー効果により密着力を増大させる傾向が認められた。

4. 考 察

磁気ディスク用アルミニウム合金基板では、めっき処理素材のそれ以前の加工での汚れを除去する目的で、前処理のはじめには脱脂が行われる。本報では、アルカリ脱脂工程に市販の非エッチング性脱脂剤2種類と水酸化ナトリウム水溶液を検討したが、前者を用いた場合には、重量変化はごくわずかで、光沢度及び中心線平均粗さの変動もほとんどなかった。

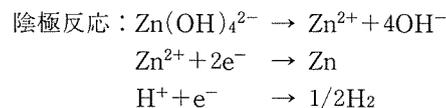
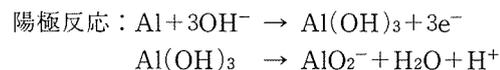
基板では、あらかじめ研削や研磨が行われているので、表面の酸化や汚染は他の用途に比べて少ないと思われる。脱脂処理はエッチング程度の軽いものが適当と考えられる。水酸化ナトリウム水溶液の場合には、基板の溶解がはなはだしく、溶解したアルミニウム及び残渣による処理浴の汚染が著しかった。ただし、水酸化ナトリウムでの脱脂処理は、無電解Ni-Pめっき後の光沢度を低下させ、中心線平均粗さが高くなるものの、皮膜の密着性を向上させることが認められた。無電解Ni-Pめっき処理後、続く研磨工程にて表面を平滑に仕上げられるために、水酸化ナトリウムの使用で無電解Ni-Pめっき皮膜にピンホールなどの欠陥が増大しないのであれば、皮膜の密着性を向上させる一手段であると考えられる。

続くエッチング処理は、酸化皮膜の除去を目的とするものである。本報では7075合金に対しては、ASTM⁷⁾の推奨するハロゲン含有する溶液を使用したところ、最

も高い密着力が得られ、めっき皮膜の光沢度の極端な低下や中心線平均粗さの著しい増加はみられなかった。

Fig. 6 (f)に示したように、5086合金を同様のエッチング剤Type1で処理した場合には、エッチング量を大きくしても密着性は向上しなかった。ASTM⁷⁾によれば、7000系や鋳物などの合金には、ハロゲンを含む混酸が望ましいが、5000系合金のマグネシウム酸化物はこの方法では除去しきれず、加熱硫酸がより好ましいとされている。5086合金で良好な密着性を示したのは処理条件4で、次いで条件3、2の順で高い密着力を示した。処理条件4は、アルカリ脱脂処理で水酸化ナトリウム水溶液を使用していることの影響が大きいために除外すると、5086合金の密着力を向上させるためには、処理条件3及び2で使用した硫酸リン酸系のエッチング剤Type3の使用が適当であると考えられた。一般に、密着力を向上させるためには、基板上的自然酸化皮膜の除去とジケート処理で析出する亜鉛皮膜を薄く緻密にすることが重要であると言われている。磁気ディスク基板のような寸法精度が要求される際には、密着性が十分ならばめっき処理後の表面がより平滑となるように、よりエッチング性の穏やかなType3のような酸が適当であろう。

ジケート処理におけるアルミニウムの亜鉛置換反応は、以下のように表わされる。



これらの反応式から分かるとおり、ジケート処理は、強アルカリ中でのアルミニウムの溶解を駆動力とする亜鉛めっき処理である。Fig. 2で示したように、処理条件6で5086合金と7075合金で亜鉛析出量が異なったのは、電気化学的により活性な7075合金で溶解速度が増加したことに起因していると考えられた。ジケート処理後の光沢度は、各処理条件で異なるのに対して、めっき処理後の光沢度は各処理条件間での差が小さくなる傾向にあった。これより、めっき表面での光沢度は前処理の影響よりもめっき皮膜固有の特性の影響が大きいと考えられた。ジケート表面のSEM観察結果より、めっき皮膜の密着力を向上させるには、亜鉛析出粒子が微細な球状であることが重要であると確認された。しかし、Fig. 7 (f)に示した処理条件6で5086合金を処理した場合のように、微細な球状の亜鉛析出皮膜にもかかわらずめっき皮膜の密着力が小さいこともあった。亜鉛の析出が微細な球状になるのは、ジケート処理の前のエッチング工程において基板のエッチング量が比較的多い場合である。この

ことから、めっき皮膜の密着性は、基板のエッチング程度が関係しているとも考えることができる。ジンケート処理は、各種のめっき処理などの前処理として古くから用いられており、この処理で生成する亜鉛の量や析出状態は処理条件(時間, 温度), 溶液の組成やアルミニウム合金の種類によって異なり、それに伴ってめっき皮膜の密着性や耐食性が変化することも知られている^{9)~16)}。ジンケート溶液は多くの改良が試みられ、Fe, Cu, Niなどを添加して密着性を向上させる液組成^{16)~18)}、ジンケート液の持出を抑制するために稀薄化した組成¹⁶⁾などが報じられている。また、一度形成した亜鉛皮膜を硝酸で溶解し再度処理する、いわゆる、ダブルジンケート法も密着性を向上させる方法として考案され¹²⁾、その効果は広く確認されている。2回亜鉛置換処理を行うことにより析出する亜鉛皮膜が緻密になる理由としては、1回目の亜鉛置換膜を酸洗浄した基板には極微量の亜鉛の残留があるために亜鉛との電位差が小さくなり、2回目の亜鉛置換反応の速度が低下することで析出粒子が微細で緻密になると考えられている。良好な密着性を確保するには、より薄く均一な亜鉛皮膜が必要とされている¹⁹⁾²⁰⁾。本報で使用したジンケート処理条件は、以上の既存の研究結果と、若干の予備調査によって決定されたものであり、本報の結果も、これら報文の知見と大きく異なるものではなかった。

磁気ディスク用無電解Ni-Pめっき処理アルミニウム合金基板としては、当初、無電解Ni-Pめっき皮膜にピンホールが少なく、90°折り曲げ時の皮膜の剥離やクラックが認められないとの結果から、7075合金が用いられてきた²¹⁾。密着性に注目すれば、Fig. 7に示したように7075合金は5086合金よりはるかに優れている。一方、5086合金は、従来の塗布型ディスク基板に使用されてきた実績と、前述のようにNi-Pめっき皮膜の光沢度や中心線平均粗さが優れる傾向があり、実用上密着性に問題がなければ、めっき後の研磨工程での負担を軽減できると考えられた。したがって、5086合金を基板として用い、より平滑なめっき仕上がりを得るためには、軽度のアルカリエッチング、加熱したリン酸硫酸溶液によるエッチングの後、ダブルジンケート処理によって薄く均一な亜鉛析出粒子を得る前処理が適当と考えられる。さらに、磁気ディスクという用途においては、めっき欠陥がないことが重要であるが、欠陥の発生は確率の問題であり、設備に依存するところも大きいと思われ、実操業において検討される必要があるであろう。

5. 結 言

無電解Ni-Pめっき処理の高密度磁気ディスク基板への応用を目的として、主に5086合金についての前処理が、

光沢度、表面粗さ及び無電解Ni-Pめっき皮膜の密着性に及ぼす影響について調査し、以下のような知見を得た。

- 1) アルカリ脱脂後及びエッチング後の試料表面の粗さは、めっき後の粗さに影響を及ぼすために、アルカリ脱脂では、市販の非エッチング性処理浴が適している。
- 2) めっき後の表面光沢度は、エッチング後の中心線平均粗さと関係をもつが、各処理間の差は小さい。
- 3) めっき皮膜の密着力は、5086合金の場合最も高いものでも7075合金をハロゲン含有する溶液でエッチングした場合の約1/3程度であった。
- 4) 5086合金でアルカリ脱脂剤に水酸化ナトリウム水溶液を使用することにより密着力は向上したが、めっき表面の光沢度が低下し粗さが増大した。めっき表面の光沢度及び中心線平均粗さを良好に保ったまま密着性を向上させるには、硫酸りん酸系のエッチング剤を選択すると共に、ジンケートでの亜鉛析出皮膜を薄く、かつ、ち密にすることが重要である。

参 考 文 献

- 1) 金子礼三, 高橋修一: 電気通信研究所研究発表会論文集, **39**(1982), 1.
- 2) 逢坂哲彌, 後藤文男: 電気化学, **51**(1983), 565.
- 3) 福井利安: 本誌, **26**(1985), 103.
- 4) 平山良夫: 金属表面技術, **38**(1987), 378.
- 5) D. W. Baudrand: AES. 2nd Electroless Plating Sympo., (1984), 1.
- 6) J. B. Hadju, E. Yarkosky, P. Schultz: AES 2nd Electroless Plating Sympo. (1984), 1.
- 7) ASTM B253(1983)
- 8) 石橋 知: 無電解めっき, 朝倉書店(1968), 41.
- 9) 呂 戊辰: アルミと合金のめっき, 開発社(1975), 93.
- 10) S. Wernick, R. Pinner: *Surface treatment and finishing of Aluminum and its alloys*, 4th Ed., Robert Draper Ltd. (1972), 1.
- 11) R. L. Macray: *Products Finishing*, **10**(1987), 52.
- 12) F. Keller, W. G. Zelle: *J. Electrochem. Soc.*, **97**(1950), 143.
- 13) R. V. Vanden Berg: *Trans Inst. Met. Finish.*, **45**(1967), 161.
- 14) D. S. Lashmore: *Plat. Surf. Finish.*, **4**(1978), 44.
- 15) J. W. Golby, J. K. Dennis: *Surf. Tech.*, **12**(1981), 141.
- 16) A. E. Wyszynski: *Trans. Inst. Met. Finish.*, **58**(1980), 34.
- 17) A. E. Wyszynski: *Trans. Inst. Met. Finish.*, **59**(1981), 17.
- 18) A. W. Blackwood, E. F. Yarkosky, J. F. Bongo: *Proc. Am. Electroplat. Soc. 68th Ann. Tech. Conf.*, **68**(1981), 1.
- 19) E. B. Saubestre, J. L. Morico: *PLATING*, **7**(1966), 899.
- 20) G. O. Mallory: *Plat. Surf. Finish.*, **6**(1985), 86.
- 21) 吉井 静, 石井 修: 電気通信研究所研究発表会論文集, **39**(1982), 19.

論文

スパッタ型磁気ディスクの記録特性に及ぼす
基板表面の影響*

相武隆男** 安藤 誠***

The Effect of Substrate Surface Conditions
on Recording Properties of a Sputtered Disk

Takao Aimu and Makoto Andoh

スパッタ型磁気ディスクの記録特性に及ぼす 基板表面の影響*

相 武 隆 男** 安 藤 誠***

The Effect of Substrate Surface Conditions on Recording Properties of a Sputtered Disk

Takao Aimu and Makoto Andoh

The effect of surface finishing process and roughness of Ni-P plated substrate on the recording performance of Co-Ni media were investigated. The results obtained were as follows:

(1) The magnetic easy axis of Co-Ni media sputtered on a circumferentially textured disk was oriented to the circumferential direction.

The recording properties of Co-Ni media on a textured disk were better than those on a polished disk.

(2) The increase of substrate surface roughness decreased S/N ratio, but did not influence track average amplitude, resolution and over-write.

(3) The number of head-hit increased with roughness.

1. 緒 言

コンピュータ外部メモリとして用いられているハードディスクは、近年益々高密度記録が要求されている。スパッタ法により作成される金属薄膜媒体は、高密度記録化に対応し得る記録媒体として期待され、多くの研究開発がなされている。しかしながら、これまでの報告では、記録媒体^{1)~3)}及びスパッタ装置⁴⁾⁵⁾に関するものが多く、記録媒体の基板として用いられる Ni-P めっき基板と記録特性の関係についての報告は少ない。

本報では、Ni-P めっき基板の表面加工法並びに、その表面粗さがスパッタ型磁気ディスクの記録特性に与える影響について検討した。

2. Ni-P めっき基板

磁気ディスクの高密度記録化に伴い、記録媒体も従来の塗布型から連続薄膜媒体へと移行しつつある。その連

続薄膜媒体用に使われるのが Ni-P めっき基板である。Ni-P めっき基板では、アルミニウムサブストレートに比較して皮膜が硬いことから、さらに平滑な表面が得られる。

当初、Ni-P めっき基板には平滑な表面が要求されていた。ところが磁気ディスクドライブに組み込まれたとき、磁気ヘッドと磁気ディスクとの間に吸着が起こり、その対策として基板表面に凸凹をつけるテクスチャリング加工が取り入れられた。最近では本報で述べるように、スパッタ媒体の磁気異方性を付与するためにもテクスチャリング加工が必要とされている。

3. 実 験 方 法

3.1 製造及び検査プロセス

スパッタ型磁気ディスクの概略の製造及び検査プロセスを Fig. 1 に示した。本実験では、図中のポリッシング及びテクスチャリング工程の加工条件を変え、記録特性に及ぼす影響を調査した。

3.2 供試基板及び表面加工法

実験には、外径 130 mm、内径 40 mm の 5086 アルミニウム合金基板に Ni-P 無電解めっきを片面約 15 μm 施

* 金属表面技術協会第76回講演大会(1987年9月29~30日、於・茨城大学)にて発表

** 技術研究所化学研究部

*** 名古屋製造所板製造部

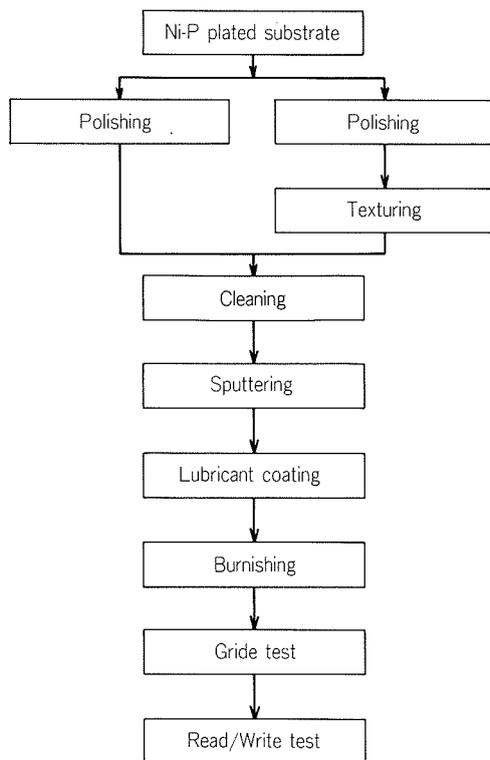


Fig. 1 Manufacturing and inspection process to magnetic disk.

したディスクを用いた。

Ni-P めっき基板の表面を平滑にするポリッシング加工には、Fig. 2 に示したような水平研磨機を用いた。本実験では、研磨砥粒、加工圧力などの研磨条件を変え、表面粗さを調整したポリッシュ基板を作製した。

一方、テクスチャリング加工は Fig. 3 に示したように、自転する Ni-P めっき基板に砥粒を付着させたテー

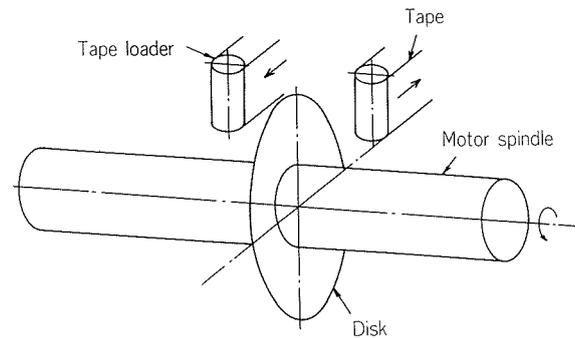


Fig. 3 Texturing machine (vertical type).

プを押し付け、基板の円周方向に微小な研磨筋をつける加工法である。本実験では、縦型テクスチャ機によりポリッシュ基板を加工し、テクスチャ基板を作成した。表面粗さの調整は、研磨テープの変更により行った。

3.3 スパッタ装置

磁気ディスクの記録層、保護膜を成膜するスパッタ装置は、中外炉工業(株)殿所有の Torr-Vac Model 4000A⁷⁾ を用いた。この装置では、Fig. 4 に示すように円形パレット上に取り付けられた10枚のディスクを自公転させながら、ターゲットの前面を通過させ成膜する。本実験では、下地 Cr 膜、記録媒体の Co-Ni 膜、C 保護膜を一室で連続して成膜した。

3.4 成膜条件

記録媒体には、組成比 80-20 wt% の Co-Ni 金属薄膜⁸⁾を用いた。膜の構成は Fig. 5 に示したように、Co-Ni 膜の磁化容易軸を面内に配向させるため下地として Cr を約 3,000Å 成膜し、その上に Co-Ni 記録層を 700Å、さらに保護膜として C を 400Å をそれぞれ連続してスパッタした。スパッタ条件を Table 1 に示す。

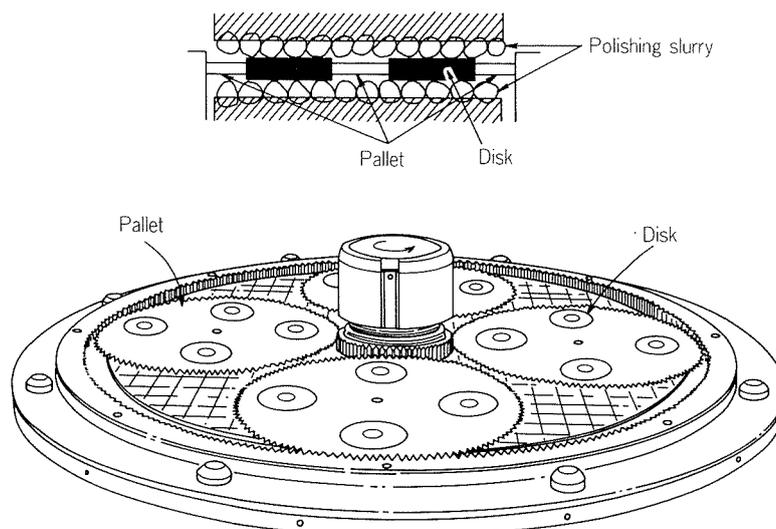


Fig. 2 Polishing machine (horizontal type).

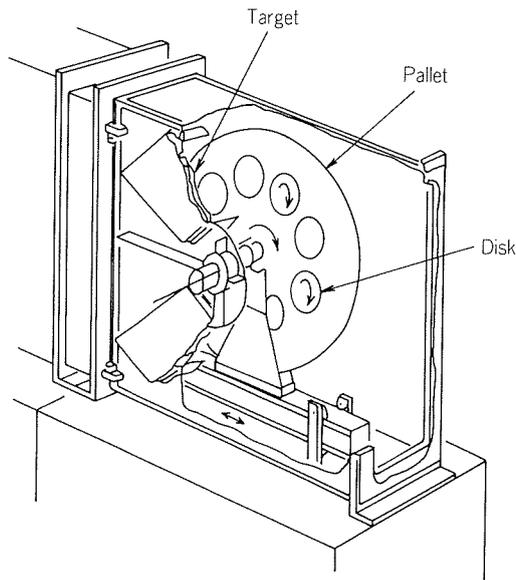


Fig. 4 Disk Sputtering system.

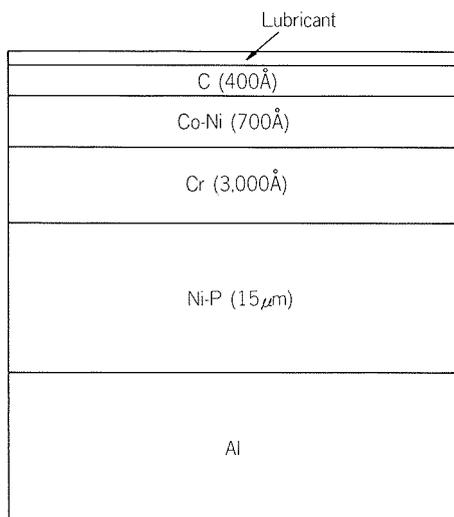


Fig. 5 Structure of layered magic recording media.

Table 1 Sputtering conditions.

Film	Thickness (Å)	Ar gas pressure (mTorr)	Power (kW)
Cr layer	3,000	8	3
Co-Ni layer	700	8	1
C layer	400	8	1.5

保護膜の成膜後、市販のパーフルオロポリエーテル油を浸漬法により塗布した。

3.5 評価方法

磁気ディスクの基本特性は、記録特性と耐久性に分類されるが、ここでは、基板粗さが記録特性に及ぼす影響を調査した。一般に記録特性を評価する前に、磁気ヘッ

ドが正常に浮上するかどうか、ディスク表面の平滑性を調査するグライドテストが行われる。グライドテスト後、記録特性及び媒体の磁気特性を測定した。測定方法を以下に示す。

(1) 表面粗さ

Rank Taylor Hobson 社製表面粗さ計 Talystep により、 $2.5 \mu\text{m}$ 角の触針を用い、荷重 4 mg の条件で、ディスク半径方向の粗さを測定した。

(2) バーニッシュ/グライドテスト

作製した磁気ディスクは Mn-Zn フェライトヘッドにより微小突起を除去する目的でバーニッシュした。続いて、AE センサーを取り付けた磁気ヘッドを用い、ディスク表面の微小突起とヘッドとの衝突の有無を測定するグライドテストを行った。グライドテスト時のヘッド浮上量は、半径 34 mm で $0.22 \mu\text{m}$ であった。

(3) 記録特性

記録特性は市販の単板ディスク検査機により測定した。測定に使用したヘッドの仕様と検査条件を Table 2 に示した。

Table 2 Read write test conditions and head specification.

Recording frequency	2.5/1.25MHz
Rotational speed	2860 rpm
Test radius	34.0 mm
Recording density	12700 FRPI
Head type	3370 TYPE
Gap length	$1.0 \mu\text{m}$
Gap width	$18 \mu\text{m}$
Coil turns	18 + 18
Flying height	$0.31 \mu\text{m}$

(4) 磁気特性

磁気特性は、作製した磁気ディスクの半径 35 mm の位置から $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ の測定用試片を切り出し、東英工業(株)製 VSM-P2 振動試料型磁力計により測定した。測定は、磁界の印加方向をディスクの円周方向と半径方向の2方向に、磁界の強さを最大 2 kOe かけて行った。

4. 実験結果及び考察

4.1 基板表面形態と粗さ

Fig. 6 にポリッシング加工及びテクスチャリング加工を施した後における Ni-P めっき基板表面の SEM 像と粗さ曲線を、また、Table 3 に平均粗さ R_a と最大高さ R_{max} をそれぞれ示した。

ポリッシング加工を施したディスクの表面は、研磨筋が一方向に揃わず、それに対し、テクスチャリング加工したディスクの表面は研磨筋が円周方向に揃っていることが確認された。また、Texture 1 と Polish 2 のよう

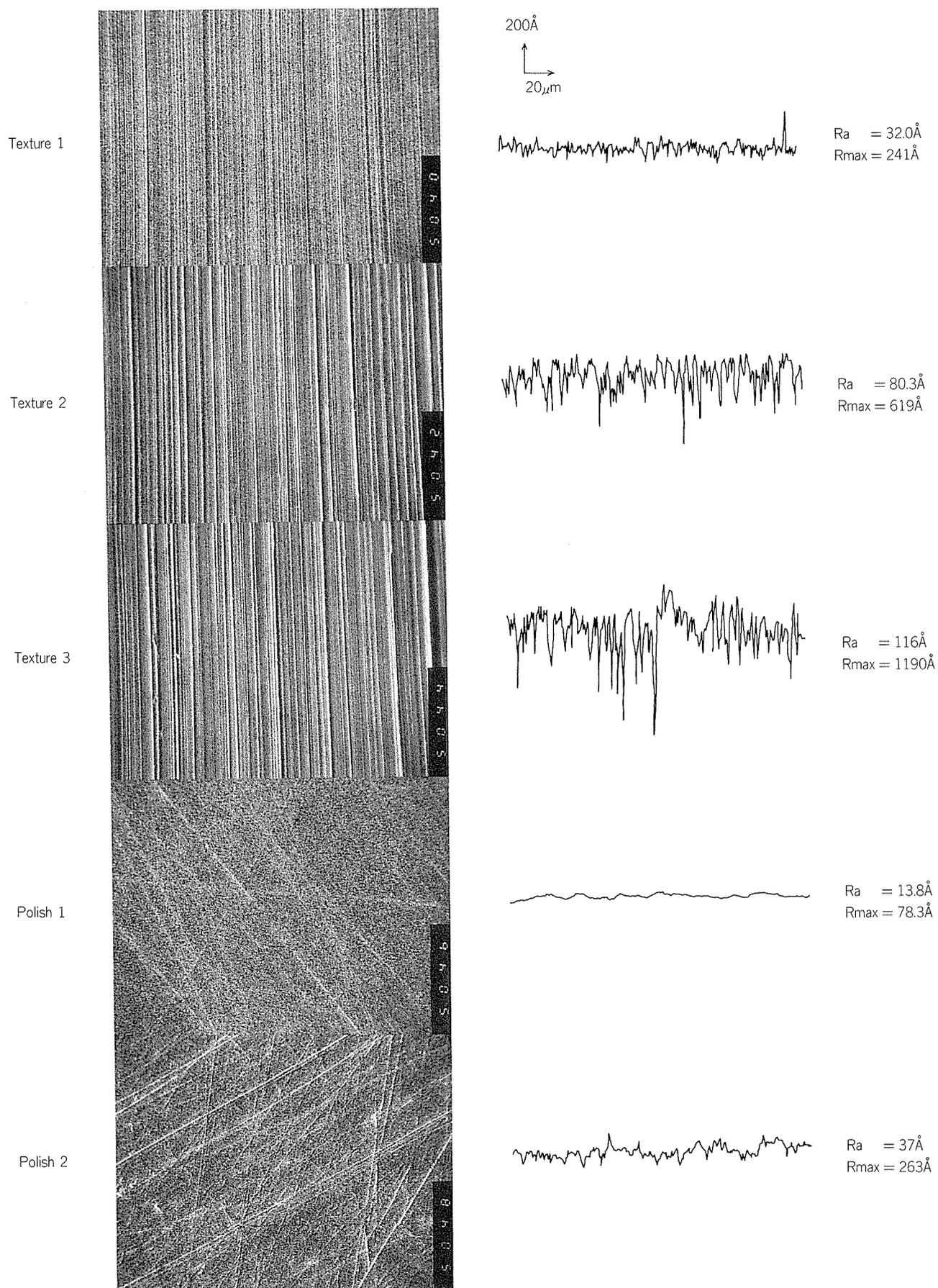


Fig. 6 SEM structure and roughness profile.

Table 3 Surface roughness.

Disk	Ra (Å)	Rmax (Å)
Texture 1	32.0	241
Texture 2	80.3	619
Texture 3	116	1190
Polish 1	13.8	78.3
Polish 2	37.0	263

に、同程度の平均粗さ Ra であっても、Texture 1 は Polish 2 に比較して粗さの周期が短く、表面が鋭く加工されていた。これは、ポリッシュ基板が面内で等方的な加工を受けるのに対し、テクスチャ基板は円周方向に沿った筋が形成されるように研磨された加工法の差によるものと考えられる。

4.2 グライドテスト

Fig. 7 にグライドテストの結果を示した。ヘッドがディスク表面の突起に衝突するヘッドヒットは、Polish 1, 2 及び Texture 1 には発生しなかったが、Texture 2, 3 では面当たり数十～数百個発生した。ヘッドヒットは、磁気ディスク完成後の表面形状、潤滑状態により決まるが、表面形状を左右する因子としては、①基板の表面形状、②スパッタ時の膜の異常成長による突起、③塵埃の付着、などが考えられる。今回の実験では、①の基板の表面形状のみを変えたところ、前述のようにヘッドヒットの発生数に有意差が認められた。この結果を基板の平均粗さで整理すると、Fig. 8 に示したように、粗さの増加に伴いヘッドヒット個数は指数関数的に増加した。ヘッドヒットが多発した Texture 2, 3 の最大粗さは、それぞれ

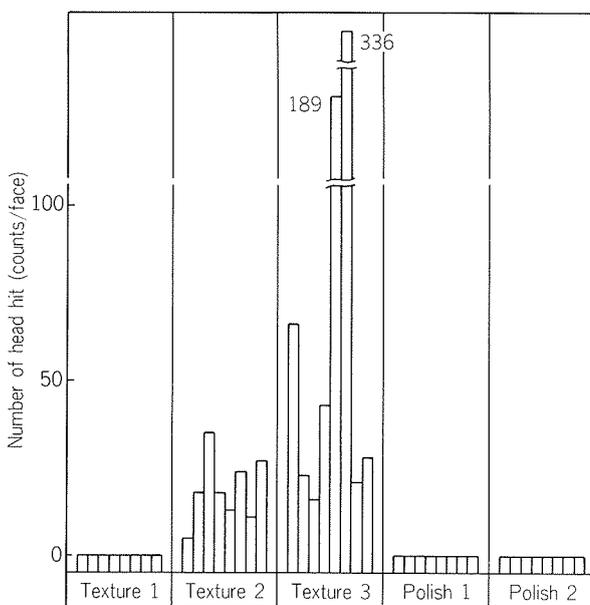


Fig. 7 Results of glide test.

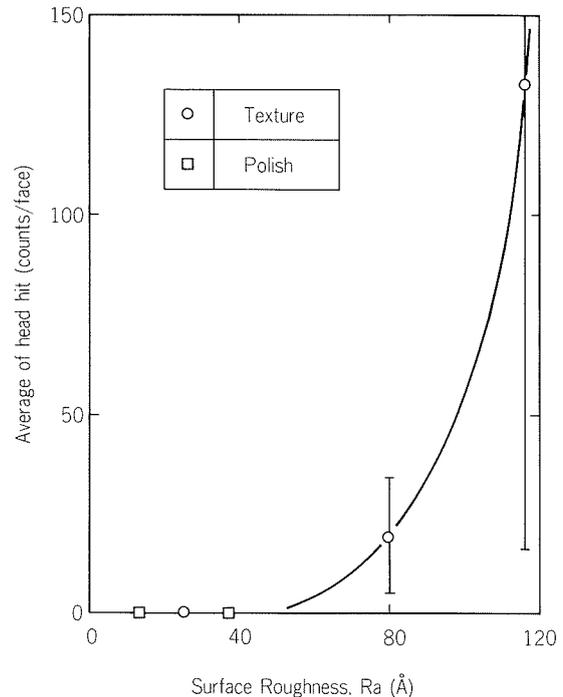


Fig. 8 Relationship between surface roughness and head hit.

619 Å, 944 Å とグライドテストのヘッド浮上高さ 0.22 μm (=2,200 Å) に比較して十分小さい。したがって、ヘッド浮上高さより十分小さい基板粗さでもヘッドが衝突した原因を次のように考えた。

- (1) 最大粗さ Rmax がディスク全面を代表していない。未測定部に突起が存在する可能性がある。
- (2) 表面の凸部に膜が異常に堆積して突起となる。

4.3 記録特性

- (1) 再生出力・分解能

Fig. 9 に、基板表面状態が再生出力、分解能に及ぼす影響を示した。ポリッシュ基板に比べテクスチャ基板の方が再生出力は約 10% 高い値を示した。この理由については、4.4 項で述べる。ポリッシュ基板、テクスチャ基板ともに再生出力は、粗さの影響を受けず一定であった。

分解能は再生出力の場合と同様、テクスチャ基板の方が約 4% 高い値を示したが、粗さの影響は認められなかった。

- (2) オーバーライト特性, S/N 比

Fig. 10 に基板表面状態とオーバーライト特性, S/N 比の関係を示した。オーバーライト特性は、再生出力と反対にポリッシュ基板の方がテクスチャ基板より良好な値を示した。これは、テクスチャ基板上に成膜された磁性膜の保磁力が、ポリッシュ基板上のそれよりも大きくなったことに起因する。

一方、S/N 比は再生出力、分解能と同様テクスチャ基板が良好な値を示した。これは、テクスチャ基板の再生出力がポリッシュ基板に比較して高い分だけ S/N 比

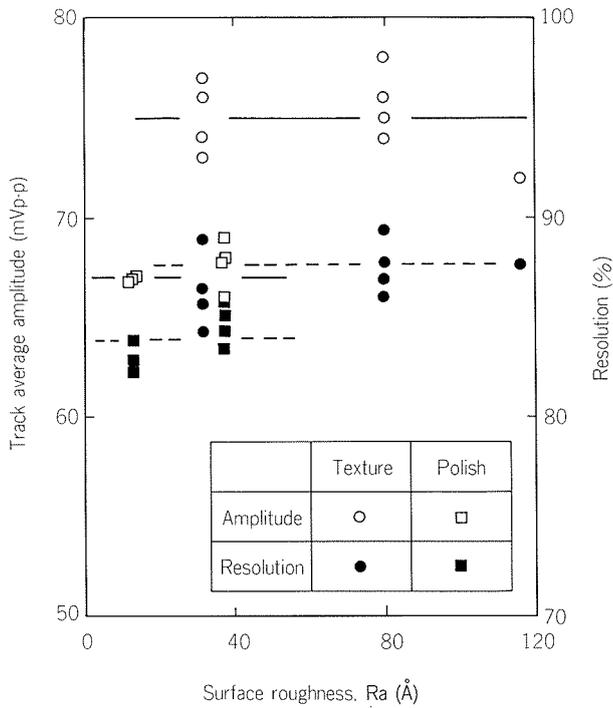


Fig. 9 Relationship between surface roughness and amplitude, resolution.

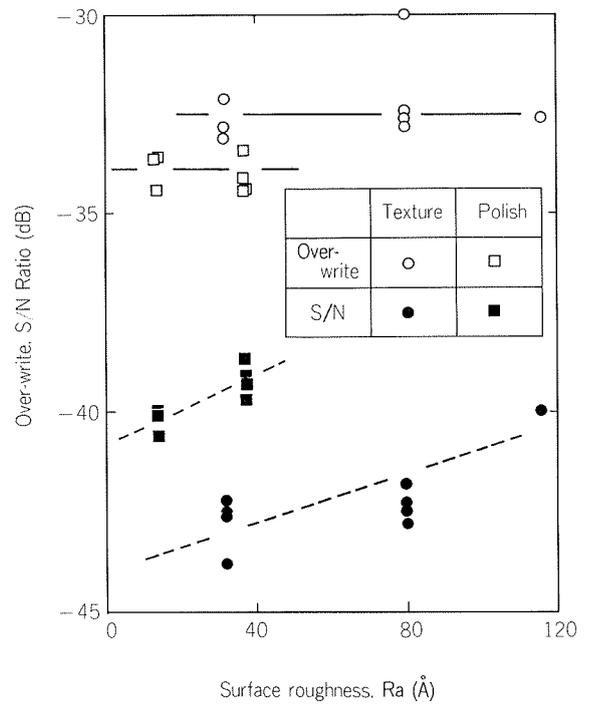


Fig. 10 Relationship between surface roughness and over-write S/N ratio.

の向上に寄与したためと思われる。また、基板粗さの増加に伴い S/N 比が劣化した。再生出力は粗さの影響を受けず一定であることから、この劣化の原因は、粗さの増大により雑音成分が増加したためである。したがって、S/N 比を向上させるには、再生出力が大きいテクスチャ基板で、雑音の少なくなる粗さの小さい基板が適する。

4.4 磁気特性

Fig. 11 にテクスチャ基板、ポリッシュ基板上に形成した記録媒体の磁気ヒステリシス曲線を示した。テクス

チャ基板の磁性膜は、ディスクの円周方向、すなわち、テクスチャリングの研摩方向に磁界を印加した場合、半径方向に比較して保磁力、残留磁化ともに大きいヒステリシス曲線を呈した。それに対して、ポリッシュ基板上の磁性膜では、磁界を円周、半径何れの方に印加しても磁気ヒステリシス曲線は同じ形状となった。すなわち、テクスチャ基板上では磁性膜の磁化容易軸が円周方向に現われ、ポリッシュ基板上では磁気異方性は現われず、面内で等方的であった。この磁気異方性に起因する保磁

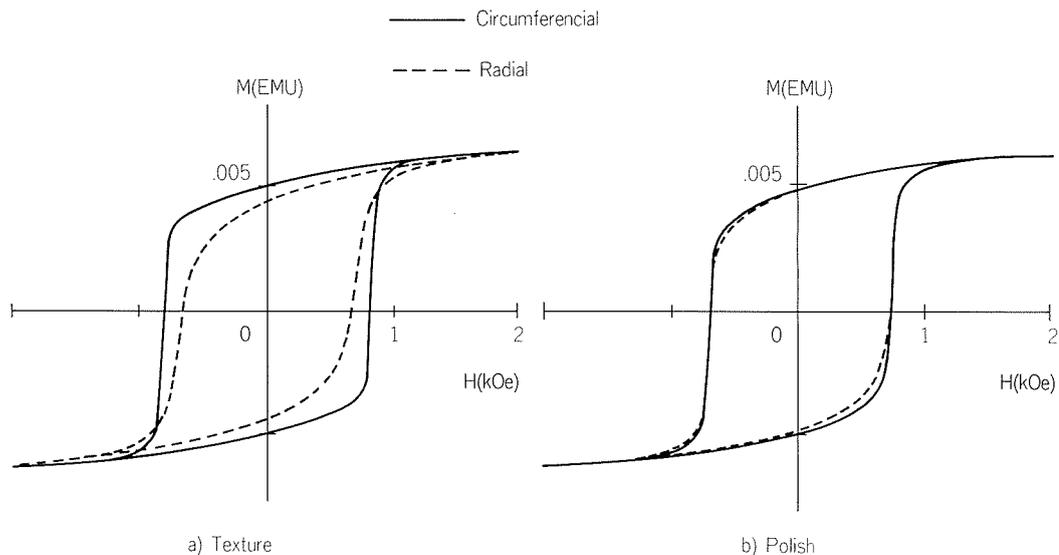


Fig. 11 Hysteresis curve.

力、残留磁化の増加が、テクスチャ基板の再生出力を大きくしたと考えられる。

テクスチャ基板上で形成される磁性膜が円周方向に磁気異方性を持つことについては、形成される磁性膜の結晶磁気異方性、形状磁気異方性のどちらによるものかは不明であるが、優れた記録特性が得られるテクスチャ基板は、高密度記録化に対して不可欠と思われる。

5. 結 論

本報では、磁気ディスク用 Ni-P めっき基板の表面形状がスパッタ型磁気ディスクの記録特性に及ぼす影響について調査した。得られた結果は、以下のとおりである。

(1) Ni-P めっき基板表面にテクスチャリング加工を施すことにより、その上にスパッタ法で成膜した Co-Ni 薄膜の磁化容易軸は円周方向に向き、ポリッシング加工の場合より優れた記録特性を示した。

(2) 記録特性に対する粗さの影響は、S/N 比に顕著に認められ、粗さの増加とともに S/N 比は劣化した。再生出力、分解能、オーバーライト特性は粗さの影響を受けなかった。

(3) ヘッドヒット数は、表面粗さとともに増加した。

なお、本報の実験に当り、スパッタ装置による成膜並びに、磁気ディスクの評価に多大な御協力を頂いた、中外炉工業(株)殿に厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) M. Ishikawa et al. : IEEE TRANS. MAG. MAG-22, (1986), 573.
- 2) R. D. Fisher et al. : IEEE TRANS. MAG. MAG-17, (1981), 3190.
- 3) J. C. Allan and R. D. Fisher : IEEE TRANS. MAG. MAG-23, (1987), 122.
- 4) E. TENG and N. BALLARD : IEEE TRANS. MAG. MAG-22, (1986), 579.
- 5) R. G. Johanson and W. G. Carruthers : J. Vac. Sci. Technol., A4 (3), (1986).
- 6) 福井利安, 中村 授, 池田 洋 : 本誌, 26 (1985), 43.
- 7) 南 俊美, 木曾田欣弥, 北浦正敏, 渡辺浩幸 : 金属表面技術協会第76回講演大会, (1987).
- 8) G. V. Elmore and P. Bakos : J. Electrochem. Soc., 10 (1964), 550.

論 文

Development of Elevated Temperature P/M Aluminium Alloy by Rapid Solidification Processing*

Shigenori Yamauchi**, Kazuhisa Shibue**, Hideo Sano**,
Kiyofumi Ito** and Susumu Inumaru**

Development of Elevated Temperature P/M Aluminium Alloy by Rapid Solidification Processing*

Shigenori Yamauchi**, Kazuhisa Shibue**, Hideo Sano**,
Kiyofumi Ito** and Susumu Inumaru**

This paper describes the developmental work of the elevated temperature P/M aluminium alloy by rapid solidification processing. Through an evaluation of various alloy systems, Al-Fe system was selected from the viewpoints of solid solubility, diffusion coefficient, liquidus temperature and material cost. Mechanical properties of various Al-Fe system alloys were investigated at room and elevated temperature, and Al-8Fe-2V-2Mo-1Zr alloy was selected for additional detailed evaluation. This alloy was found to be superior to the conventional aluminium alloy 2618 in room and elevated temperature tensile strength, in thermal stability of hardness, and in fatigue and creep strength. Excellent properties mentioned above were attributed to the fine dispersion of Al-Fe-V-Mo, Al-Fe and Al-Zr system intermetallics.

1. Introduction

Recently, new aluminium alloys are being developed by means of rapid solidification and powder metallurgy (P/M) processing. One of the alloys which exhibit well the advantages of rapid solidification is the elevated temperature alloy. This type of alloy has high strength at elevated temperature, due to the fine dispersion of insoluble intermetallics.

Among this type of alloys, Al-8Fe-4Ce alloy¹⁾ (in weight % for all alloys in this paper) and Al-8Fe-2Mo alloy²⁾ have been being developed since the early 1980's. And, the detailed investigation has been made to apply Al-8Fe-4Ce alloy to the impeller of the compressor for small gas turbine engines³⁾. While the investigation for the application of both alloys has been continued, new alloy systems also have been investigated to improve much more the elevated temperature strength and thermal stability⁴⁾⁵⁾.

Al-Fe-V alloy⁴⁾, Al-Fe-Zr alloy⁶⁾ and Al-Fe-V-Si

alloys⁷⁾ have been developed by means of melt-spinning method, and some of them had the considerably high strength. However, the manufacturing cost of them might be higher than the alloys by gas atomization method, because the process requires the comminution of the melt-spun ribbon.

The purpose of this work was to develop an elevated temperature aluminium alloy by means of gas atomization method. Promising alloy system was selected by using the principles to represent the strength of the dispersion-strengthened aluminium alloys. Then, the tensile properties of various alloys of the selected system were evaluated for the selection of the most promising alloy. At last, the selected alloy were evaluated from the viewpoints of elevated temperature tensile properties, thermal stability, fatigue strength, creep rupture strength and microstructure.

2. Alloy design

2.1 Criteria for alloy system selection

Following two equations were used as the principles to evaluate the alloy systems :

$$\sigma_{0.2} \propto V_f^{3/2} \cdot r^{-1} \quad (1)$$

$$dr/dt \propto D \cdot C \cdot \sigma / r^2 \quad (2)$$

where $\sigma_{0.2}$ is yield strength, V_f is volume fraction

* A part of this work was presented to Sintering '87, Tokyo ('87 International Symposium & Exhibition on Science and Technology of Sintering held at Tokyo, on Nov. 4-6, 1987). Proceedings of the Symposium will be published in the near future.

** Technical Research Laboratories

of dispersoid, r is radius of dispersoid particle, dr/dt is coarsening rate of dispersoid particle, D is diffusion coefficient of alloying element, C is equilibrium solubility of alloying element, and σ is interfacial energy between dispersoid particle and matrix.

Equation (1) is based on the theory by Fisher, Hart and Pry⁸⁾, and was verified to account for the yield strength of dispersion-strengthened aluminium alloys⁹⁾. The equation shows that the yield strength increases with the increase of volume fraction (V_f), and with the decrease of particle radius (r). Therefore, volume fraction (V_f) should be fixed when the various alloy systems are evaluated. And, it is of significance to select the alloy system in which the fine dispersoids are not likely to coarsen during the consolidation or in the service condition.

Equation (2) is based on the Wagner-Lifshitz-Slyozov theory¹⁰⁾¹¹⁾ for volume diffusion controlled coarsening. According to equation (2), low coarsening rate is obtained by selecting the alloying element with low diffusion coefficient (D), low solubility (C), and/or low interfacial energy (σ). Although low interfacial energy is obtained by the low lattice mismatch between the intermetallic compounds and the aluminium

matrix, data on interfacial energies of intermetallic compounds are much limited. Thus, only the $D \cdot C$ will be evaluated here.

In addition to the fundamental principles mentioned above, it is important that liquidus temperature of the alloy is not so high because high liquidus temperature leads to the difficulty in rapid solidification due to the wide melting temperature range. It is also important that molten metal does not separate into two or more phases. Moreover, cost of alloying element is of significance in a practical sense.

From the above consideration, criteria for alloy system selection were decided as follows: (a) low $D \cdot C$, (b) not so high liquidus temperature, (c) single phase in molten state, and (d) low cost. It was also decided that evaluation was carried out at the fixed volume fraction (0.35) of dispersoids.

$D \cdot C$ was evaluated at 450 °C which was almost upper limit of consolidation temperature and service temperature. Published data on solubility, diffusion coefficient and liquidus temperature were used¹²⁾¹³⁾. Solubility at 500 ~ 527 °C was used as a substitute for the solubility at 450 °C, because the solubility was not considered to change largely at the temperature between 450 °C and 500 ~ 527 °C.

Table 1 Evaluation of basic alloy system for elevated temperature alloys.

(a) Solid solubility (C) and diffusion coefficient (D).

(b) Liquidus of the binary alloys containing 35 volume percent of dispersoids.

(c) Material cost of the binary alloys containing 35 volume percent of dispersoids.

Alloying element	(a)			(b)			(c)	
	C, 500~527°C (at %)	D, 450°C (cm ² /s)	$D \cdot C$	Possible dispersoids	Amount of additives at 35 volume percent (wt %)	Liquidus (°C)	Price of additives (Yen/kg)	Material cost (Yen/kg)
Ti	0.14	6.9×10^{-15}	9.7×10^{-16}	Al ₃ Ti	15.0	1250	2500	588
V	0.20	6.8×10^{-14}	1.4×10^{-14}	Al ₁₀ V	5.9	≥800	8000	707
Cr	0.19	6.4×10^{-12}	1.2×10^{-12}	Al ₇ Cr	8.4	1000	1000	313
Mn	0.26	4.0×10^{-10}	1.0×10^{-10}	Al ₆ Mn	9.8	800	600	284
Fe	0.003	2.5×10^{-13}	7.5×10^{-16}	Al ₃ Fe	17.9	1010	50	214
				Al ₆ Fe	10.5	910	50	229
Co	<0.0092	1.0×10^{-12}	< 9.3×10^{-15}	Al ₉ Co ₂	13.8	900	8000	1320
Ni	0.003	5.0×10^{-13}	1.5×10^{-15}	Al ₃ Ni	18.6	800	1000	390
Zr	0.015	2.1×10^{-15}	3.2×10^{-17}	Al ₃ Zr	23.8	1370	9000	2333
Mo	0.06	1.1×10^{-13}	6.6×10^{-15}	Al ₁₂ Mo	8.9	≥1000	5000	673
Ce	0.002	1.6×10^{-14}	3.2×10^{-17}	Al ₄ Ce	25.2	900	20000	5227

2.2 Result of alloy system selection

Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Mo and Ce were evaluated because these elements seemed to have single phases in molten state and low $D \cdot C$ in aluminium. Table 1 showed the data on $D \cdot C$, liquidus temperature and material cost of the binary alloys containing 35 volume percent of dispersoids, assuming the possible intermetallic dispersoids and price of additives. Zr, Ce, Fe, and Ti were selected because of low $D \cdot C$. Among them, Fe was selected as the most promising element from the viewpoints of liquidus temperature and material cost. Zr and Ti were unpreferable due to the high liquidus temperature, and Ce was excluded because of the high material cost.

From the above evaluation, it was decided that Al-Fe system alloys would be investigated here with the other elements being the third to fifth additives to Al-Fe alloys. Amount of Fe content were fixed at 8 %, because the strength of Al-Fe binary alloy increased with the Fe content up to 8 % and increased no more with the Fe content more than 8 %¹⁴⁾.

3. Experimental

5 kg batches of the alloy were melted in the induction furnace and rapidly solidified by He gas atomization. Cooling rate was of the order of $10^3 \sim 10^4$ °C/s¹⁵⁾. Each powder lot was screened, and powders with the diameter more than 149 μm or 105 μm were removed. Then the powder was compacted in a closed die to obtain the billets with the diameter of 63.5 mm and length of 100 ~ 120 mm. The billets were placed in aluminium cans and were degassed in vacuum at 400 °C. Holding time was 1 h and pressure reached to 10^{-5} Torr during degassing. After sealing the aluminium cans, the billets were extruded by indirect extrusion press. Extrusion temperature was 400 °C, and extrusion ratio was 8.5~15.1.

Extruded bars were submitted to tensile tests at room temperature and 250 °C in order to select the promising alloy. Parallel part of tensile test specimen was ϕ 10 mm, and gage length was 35 mm.

For the selected alloy, tensile properties at room temperature to 450 °C, room temperature hardness after isochronal annealing up to 500 °C,

unnotched fatigue strength at 10^7 cycles up to 200 °C, creep-rupture strength at 100 to 300 °C, and microstructure were investigated.

4. Results and discussion

4.1 Alloy selection

Fig. 1 showed the tensile strength of Al-8Fe-X ternary alloys with the additives of Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Y, Zr, Nb, Mo, Ce or Nd. Ternary alloys had higher tensile strength than the binary alloys although there were a few exceptions. Among the third alloying elements, Zr, V, Ti and Cr were effective to raise the tensile strength at

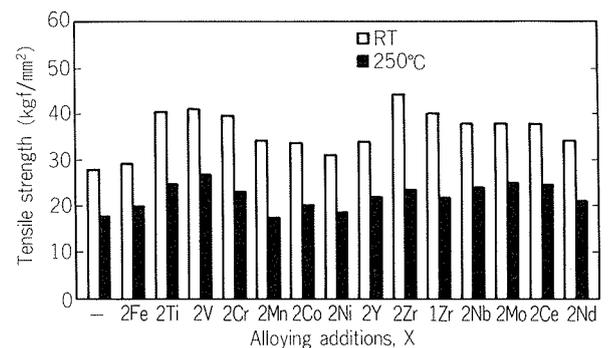


Fig. 1 Tensile strength of Al-8Fe-X alloys at room temperature and 250°C (holding time is 100h).

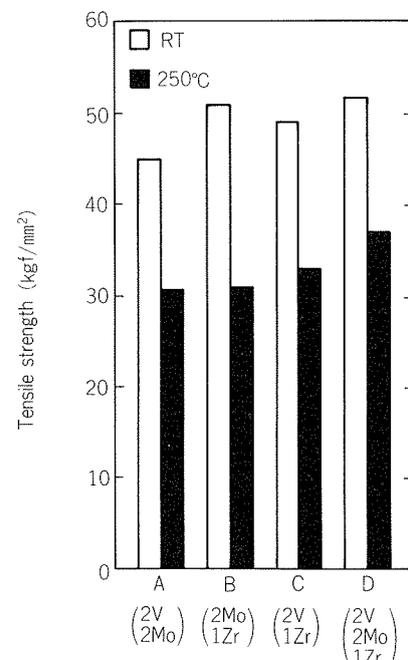


Fig. 2 Tensile strength of quaternary and quinary alloys of Al-8Fe system at room temperature and 250 °C (holding time is 100h).

room temperature, V, Mo, Ti, Ce and Nb were effective at elevated temperature. Thus, Zr, V and Mo were picked out as the elements to be added combiningly to the Al-8Fe alloy.

Fig. 2 showed the tensile strength of Al-8Fe alloys containing V, Mo and/or Zr combiningly. Among the alloys, alloy D (Al-8Fe-2V-2Mo-1Zr) had the highest strength both at room temperature and 250 °C. Alloy B (Al-8Fe-2Mo-1Zr) closely followed alloy D at room temperature, and alloy C (Al-8Fe-2V-1Zr) followed alloy D at 250 °C. Thus, Al-8Fe-2V-2Mo-1Zr alloy was selected as the most promising alloy.

4.2 Properties of Al-8Fe-2V-2Mo-1Zr alloy

Tensile properties of Al-8Fe-2V-2Mo-1Zr alloy at room temperature to 450 °C were shown in **Fig. 3**. Tensile and yield strength did not decrease rapidly at 150~200 °C as the age-hardened aluminium alloys, but did decrease gradually with the temperature. Tensile strength of this alloy was higher than 2618 alloy of which tensile strength was 44.4 kgf/mm² at room temperature, 26.6 kgf/mm² at 200 °C, and 10.7 kgf/mm² at 300 °C¹⁶). Elongation of the alloy was 4 % at room temperature, but increased with the temperature up to 21 % at 450 °C.

Hardness after isochronal annealing was shown in **Fig. 4**. Al-8Fe-2V-2Mo-1Zr alloy maintained

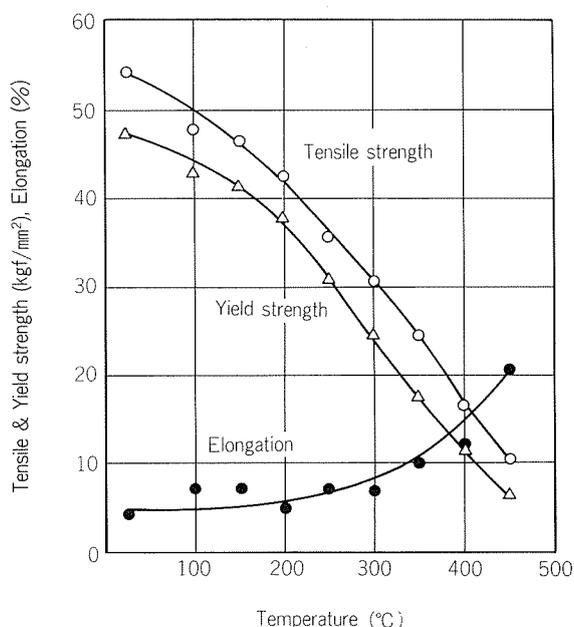


Fig. 3 Tensile properties of Al-8Fe-2V-2Mo-1Zr alloy at elevated temperature (holding time is 100 h).

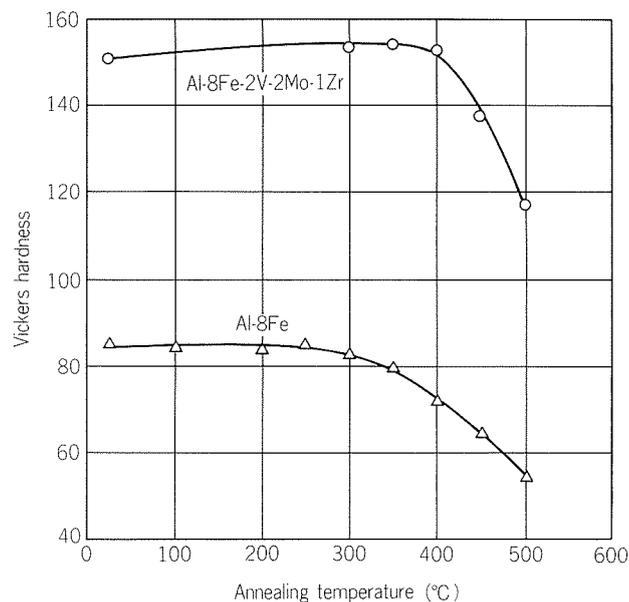


Fig. 4 Hardness of Al-8Fe-2V-2Mo-1Zr alloy and Al-8Fe alloy after isochronal annealing for 100h.

the high hardness level up to 400 °C. Above 450 °C, the hardness of the alloy decreased sharply, which seemed to correspond to the coarsening of the dispersoid particles. Temperature at which the softening commenced was higher than Al-8Fe binary alloy by 50~100 °C, and was higher than Al-8Fe-4Ce alloy¹⁷) by about 50 °C.

S-N curves by rotating-beam test were shown in **Fig. 5**. Unnotched fatigue strength at 10⁷ cycles was 20.1 kgf/mm² at room temperature, 18.6 kgf/mm² at 150 °C, and 13.4 kgf/mm² at 200 °C. These were higher than those of 2618 alloy, which were 16.4 kgf/mm² at room temperature, 15.1 kgf/mm² at 150 °C, and 12.9 kgf/mm² at 200 °C¹⁸).

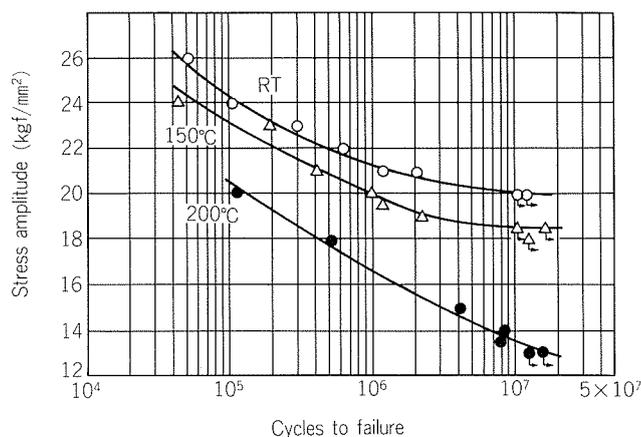


Fig. 5 S-N curves of Al-8Fe-2V-2Mo-1Zr alloy at RT~200°C (Rotating beam test).

Stress-rupture curves were shown in Fig. 6. Rupture strength for 100 h was 43, 29 and 15 kgf/mm² at 100, 200 and 300 °C respectively. Rupture strength of this alloy were regarded as superior to 2618 alloy, because rupture strength of 2618 alloy for 100 h was 4.1 kgf/mm² at 300 °C¹⁹⁾.

Minimum creep rate curves of Al-8Fe-2V-2Mo-1Zr alloy were shown in Fig. 7. Creep strength for 0.1 %/1000 h of minimum creep rate were 40, 16 and 7.6 kgf/mm² at 100, 200 and 300 °C respectively. These were higher than 2618 alloy of which strength for 0.1 %/1000 h was 11.8 kgf/mm² at 200 °C, and 3.0 kgf/mm² at 300 °C.

TEM micrograph of the alloy was shown in Fig. 8. Various dispersoids were observed, and these were classified into five groups. Table 2 showed their shape, dimension and composition determined by EDX. Type A was a rather large dispersoid of lump-shape. This type of dispersoids contained Al, Fe, V and Mo. Some of these dispersoids had cracks which seemed to occur

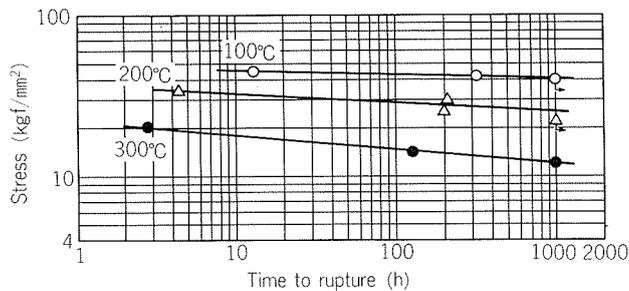


Fig. 6 Stress-rupture curves of Al-8Fe-2V-2Mo-1Zr alloy at 100~300°C.

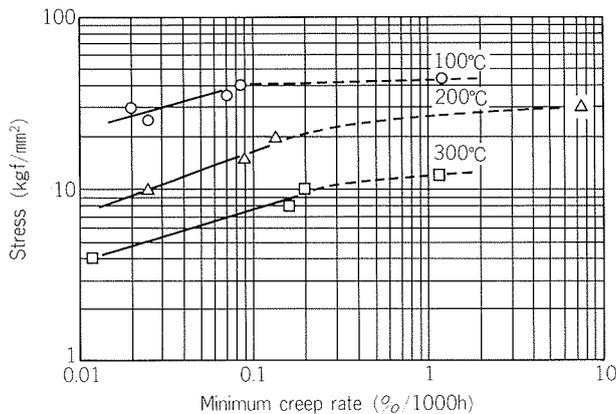


Fig. 7 Minimum creep rate curves of Al-8Fe-2V-2Mo-1Zr alloy at 100~300°C.

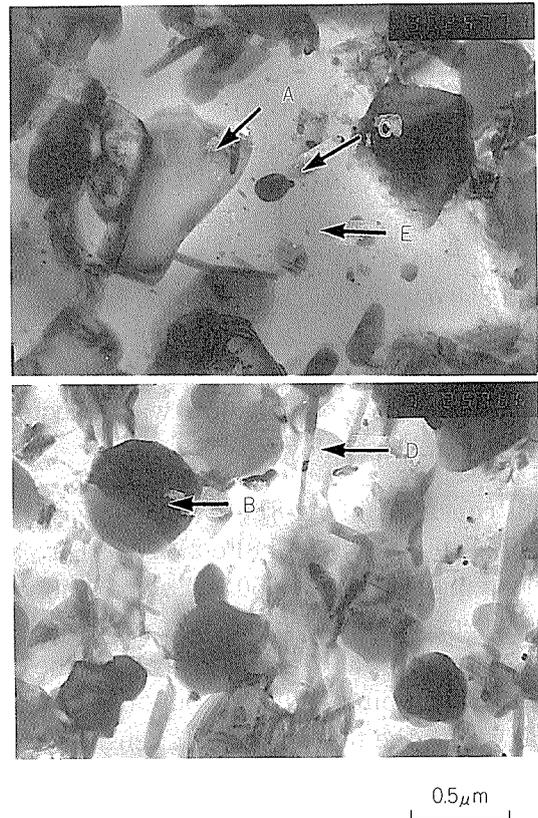


Fig. 8 Transmission electron micrograph of Al-8Fe-2V-2Mo-1Zr alloy.

Table 2 Dispersoids observed in Al-8Fe-2V-2Mo-1Zr alloy.

Dispersoid	Shape	Dimension (μm)	Composition
A	Lump	1	Al-Fe-V-Mo(-Si)
B	Particle	0.2~0.5	Al-Fe-V-Mo
C	Particle	0.1~0.2	Al-Fe
D	Needle	0.03X0.1~0.2	Al-Fe
E	Fine particle	~0.03	Al-Zr(-Si-Mo-Fe-V)

during extrusion. Type B was a comparatively large particle which consisted of Al, Fe, V and Mo. Type C was a comparatively small particle which was identified as Al₆Fe by means of the electron diffraction. Type D was a needle-like compound which was also Al₆Fe as shown in Fig. 9. Type E was a very fine particle containing Al and Zr, and sometimes Si, Mo, Fe and V.

Above result showed that V and Mo formed relatively large particles with Al and Fe. Effects of V and Mo addition in the alloy might be to increase the volume fraction of dispersoid, and to suppress the coarsening rate of

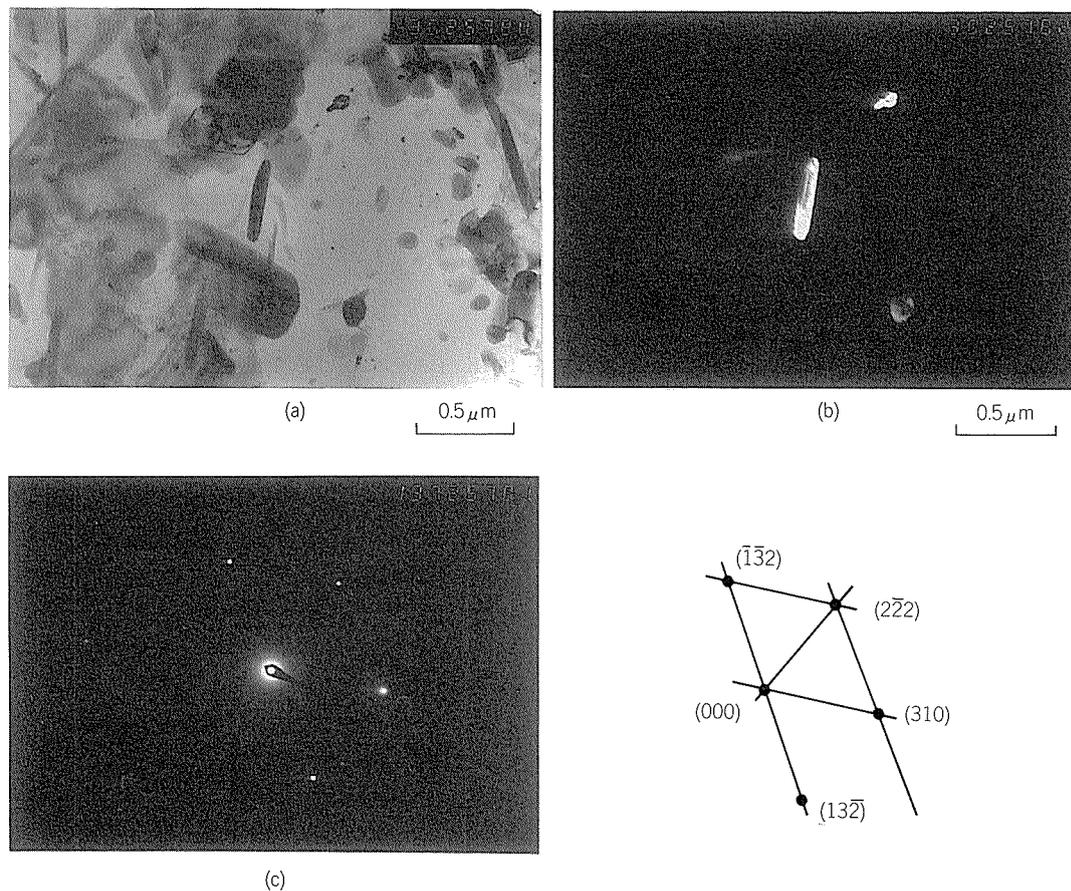


Fig. 9 Transmission electron micrograph of Al-8Fe-2V-2Mo-1Zr alloy showing needle-like compound. (a) Bright field micrograph. (b) Diffraction pattern. (c) Dark field micrograph taken from (310) diffraction.

dispersoids by forming Al-Fe-V-Mo compound. Zr proved to form the precipitates separately from Fe, V and Mo. Effects of Zr addition in the alloy might be to strengthen the alloy by precipitation, and to restrain the coarsening of Al-Fe dispersoids²⁰. Further detailed work will be required to find out the structure of intermetallics and the effects of alloying elements.

5. Conclusion

As a result of investigation on various Al-Fe system alloys, Al-8Fe-2V-2Mo-1Zr alloy was selected because of its high strength at room and elevated temperature. This alloy was found to be superior to the conventional 2618 alloy in room and elevated temperature tensile strength, in thermal stability of hardness, and in fatigue and creep strength, while maintaining adequate

ductility for engineering use. Excellent properties mentioned above were due to the fine dispersion of Al-Fe-V-Mo, Al-Fe and Al-Zr system intermetallics.

References

- 1) W. M. Griffith, R. E. Sanders, Jr. and G. J. Hildeman : *High-Strength Powder-Metallurgy Aluminum Alloys*, ed. M. J. Koczak and G. J. Hildeman, The Metallur. Soc. of AIME (1982), 209.
- 2) C. M. Adam and R. G. Bourdeau : *Rapid Solidification Processing, Principles and Technologies II*, ed. R. Mehrabian, B. H. Kear and M. Cohen, Baton Rouge, Claitor's Publ. Div. (1980), 246.
- 3) P. P. Millan, Jr. : *High-Strength Powder-Metallurgy Aluminum Alloys*, ed. M. J. Koczak and G. J. Hildeman, The Metallur. Soc. of AIME (1982), 225.
- 4) D. J. Skinner and K. Okazaki : *Scripta Metallurgica*, 18 (1984), 905.
- 5) E. J. Kubel, Jr. : *Metal Progr.*, 130, Dec. (1986), 43.

- 6) K. Okazaki and D. J. Skinner : Scripta Metallurgica, **18** (1984), 911.
- 7) D. J. Skinner, R. L. Bye, D. Raybould and A. M. Brown : Scripta Metallurgica, **20** (1986), 867.
- 8) J. C. Fisher, E. Q. Hart and R. H. Pry : Acta Met., **1** (1953), 336.
- 9) K. Shibue, H. Sano, S. Yamauchi : J. of Japan Inst. of Light Metals, **37** (1987), 698.
- 10) I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov : J. Phys. Chem. Solids, **19** (1961), 35.
- 11) C. Wagner : Z. Elektrochem., **65** (1961), 581.
- 12) L. F. Mondolfo : *Aluminum Alloys, Structure & Properties*, Butterworths, (1976).
- 13) M. Bishop and K. E. Fletcher : Intern. Metallur. Rev., **17** (1972), 203.
- 14) K. Shibue, H. Sano, S. Yamauchi and S. Inumaru : Sumitomo Light Metal Techn. Rep., **26** (1985), 75.
- 15) K. Shibue, S. Yamauchi and S. Inumaru : Sumitomo Light Metal Techn. Rep., **25** (1984), 81.
- 16) K. Takeuchi and E. Tanaka : Sumitomo Light Metal Techn. Rep., **6** (1965), 136.
- 17) S. D. Kirchoff, R. H. Young, W. M. Griffith and Y. W. Kim : *High-Strength Powder-Metallurgy Aluminum Alloys*, ed. M. J. Koczak and G. J. Hildeman, The Metallur. Soc. of AIME, (1982), 237.
- 18) K. Takeuchi : Sumitomo Light Metal Techn. Rep., **6** (1965), 315.
- 19) K. Takeuchi and E. Tanaka : Sumitomo Light Metal Techn. Rep., **9** (1968), 136.
- 20) A. Kamio, H. Tezuka, S. Suzuki, T. T. Long and T. Takahashi : J. of Japan Inst. of Light Metals, **37** (1987), 109.

論 文

Performance of AP BRONZE Condenser Tube
in Polluted Sea Water in Japan*

Tetsuro Atsumi**, Akio Ogiso**,
Koji Nagata*** and Shiro Sato****

Performance of AP BRONZE Condenser Tube in Polluted Sea Water in Japan*

Tetsuro Atsumi**, Akio Ogiso**,
Koji Nagata*** and Shiro Sato****

It has been experienced that conventional copper alloy condenser tubes, such as aluminum brass and cupronickel, are likely to suffer from severe pitting in polluted sea water containing sulfide ion.

25 years ago, one of the authors has developed special copper alloy tube, AP BRONZE (Cu-6 ~ 8%Sn-1%Al-0.1%Si), having excellent corrosion resistance to polluted sea water. Since 1963, 360,000 tubes have been put into practical service in 25 power plants of Tokyo, Kansai and Chubu Electric Power Companies and KEPCO (Korea). Service records show that average failure rate of AP BRONZE condenser tubes for 17 years is 0.30 tubes per 10⁴ tubes per year, while that of aluminum brass tubes for 21 years is 5.46 tubes per 10⁴ tubes per year. Periodic examinations of tubes have revealed that corrosion rate of AP BRONZE tubes used at some power stations is less than 0.05 mm per year. These performance records are considered to be highly satisfactory.

Corrosion resistance of AP BRONZE tube in polluted sea water is attributed to the inner surface film mainly composed of SnO₂. Model condenser test has made clear that natural potential of AP BRONZE tube covered with above film is stable and not so noble compared with that of metallic oxide surface. It is considered that these electrochemical properties of AP BRONZE tube, contrary to those of aluminum brass tubes where noble cuprous sulfide film is predominant to play as active cathode, bring about high anti-corrosion performance. These characteristics are ascertained from periodic examinations of tubes served over 10 years in actual condenser. It is regarded that application of AP BRONZE tubes contributes safety operation of power plants in Japan.

1. Introduction

Though the application of titanium tubes has increased in these five years, copper alloy tubes have still been predominantly used for the condensers and heat exchangers in Japanese power plants¹⁾²⁾. The survey results of copper alloy condenser tubes failure in 111 salt water-cooled condensers of thermal power plants have proved that the failure rate has been less than 1 tube leakage

per 10,000 tubes for one year of operation during these fifteen years³⁾. This satisfactory result is considered to be due to the application of several countermeasures to prevent corrosion, and/or development of materials. Particularly, following two preventive measures have contributed, one is ferrous ion injection and the other is the application of special copper alloy tubes, named "AP BRONZE" composed of Cu-6 ~ 8wt%Sn-1wt%Al-0.1wt%Si. Ferrous ion injection in sea water was effective to prevent the malignant erosion corrosion which had been one of the major causes of leakage troubles of aluminum brass tube in chlorinated clean sea water⁴⁾. "AP BRONZE" showed the stable corrosion resistance against polluted sea water containing sulfide ion, in which aluminum brass tubes suffered severely from pitting corrosion⁵⁾.

At the previous conference in 1969, one of the

* This paper was presented at 10th International Congress on Metallic Corrosion held at Madras, India, in November 1987 organized by Central Electrochemical Research Institute.

** Technical Research Laboratories, Metallurgical Technology Department

*** Technical Research Laboratories, Metallurgical Technology Department, Dr. of Eng.

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

authors reported the excellent properties of AP BRONZE in polluted sea water⁶⁾. Until now, a lot of AP BRONZE tubes have been put into practice. This paper provides the experiences in practical service of this alloy tube for over 20 years, and discusses the mechanism of its high anti-corrosion performance in polluted sea water from the view point of electrochemical properties of the surface film.

2. Development of AP BRONZE

Beginning of 1960s, many Japanese power plants were constructed near the large cities and aluminum brass condenser tubes were exclusively used. Among these, premature failures of condenser tubes were repeatedly found. Metallurgical examinations of removed tubes showed that the tubes were covered with black and slimy deposit rich in sulfide and they suffered from pitting corrosion accompanied with intergranular corrosion through the whole inner surfaces. The corrosion rate of aluminum brass tubes was in the range of 0.2 to 0.6 mm per year and the tubes were often retubed within a few years of operation. The results of sea water analyses and the corrosion tests made

clear that the existence of sulfide ion in cooling sea water was the most potent factor in generating pitting corrosion of aluminum brass tube.

Although 70/30 cupronickel tubes were trially applied for replacement, those tubes also suffered severe pitting corrosion. Investigations were started to develop the special copper alloy having the resistance to polluted sea water containing sulfide ion. The development process of special copper alloys was reported in detail by one of the authors⁶⁾, Cu-6 ~ 8wt% Sn-1wt% Al-0.1wt% Si was decided as a suitable alloy considering the corrosion resistance, the manufacturing process and the cost. Developed alloy tube named "AP BRONZE" was put into the field test at actual condensers of some thermal power plants faced to Osaka Bay and Tokyo Bay where cooling sea/brackish water was badly polluted by sulfide. AP BRONZE tubes containing 6 wt% Sn named **AP 1** were firstly installed, and then those containing 8wt% Sn named **AP 2** have been installed since 1967. The results of field test showed that AP BRONZE tubes suffered only uniform corrosion of slight depth and indicated that the expected service life of AP BRONZE tube would be about two to four times longer than that of aluminum brass tube.

Table 1 Delivery of AP BRONZE condenser tubes.

Thermal Power plants (MW×Unit)			Tube number	Weight (ton)	Date of delivery	Remarks ⁽¹⁾
Tokyo Electric Co.	Shin- Tokyo	66×2	60,160	381	1969~1972 1976~1980	R
		75×3				
	125×1					
	Shinagawa	125×3	36,060	273	1969~1970 1977~1980	R
	Oi	350×1	26,394	180	1971~1972	R
Chubu Electric Co.	Meiko	55×1 66×1	11,654	59	1965~1971	R
Kansai Electric Co.	Osaka	156×4	84,152	641	1963~1967 1965~1979	R
	Amagasaki Higashi	156×2	37,560	268	1963~1965	N
	Sanpo	156×1	18,270	182	1968	N
	Sakaiko	250×2	29,776	357	1966~1967	N
		250×1	8,690	102	1967	R
Sakai Kyodo Corp.		75×1	9,234	53	1965	R
Korea Electric Co.	Yongnam	200×1 220×1	41,200	196	1978~1980	R
Total			363,140	2,692		

(1) R : Replaced, N : Newly built

3. Practical service of AP BRONZE condenser tube

In 1963, AP BRONZE tubes were commercially put into practice as a replacement of aluminum brass tubes of Osaka Power Station Unit 3 of Kansai Electric Power Co.. And in 1965, the entire AP BRONZE tube condenser was built and operated at Amagasaki Higashi Power Station located near Osaka. Since then AP BRONZE tubes have preferably been used in some power plants where sea water is polluted.

By 1986 about 360,000 tubes of AP BRONZE, total length of 3,300 km, have been delivered to 25 units of power plant as shown in Table 1.

4. Performance of AP BRONZE condenser tubes

4.1 Application for replacement of the existing condenser tubes

Several thermal power plants faced to the estuaries in Osaka Bay and Tokyo Bay adopted partially and/or entirely AP BRONZE tubes for replacement of aluminum brass tubes during 1963 to 1972, as shown in Table 1.

At Osaka Power Station Unit 1, aluminum brass tubes originally applied and retubed in every two to three years were replaced with AP BRONZE tubes.

Fig. 1 shows the typical data of periodic corrosion inspection of AP BRONZE tubes at this Unit during 20 years of operation. Fig. 1 shows the lives of AP BRONZE tubes were at several

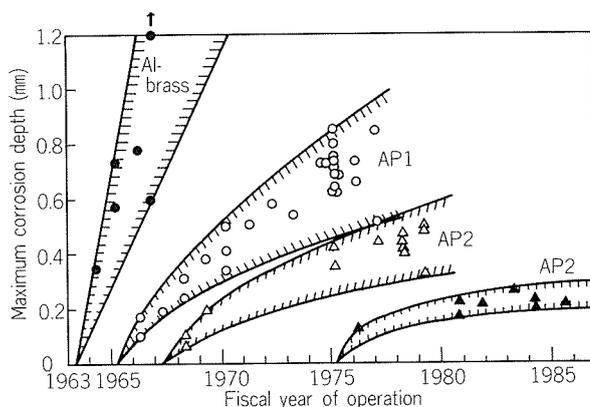


Fig. 1 Changes of corrosion depth of condenser tubes in Osaka Power Station.

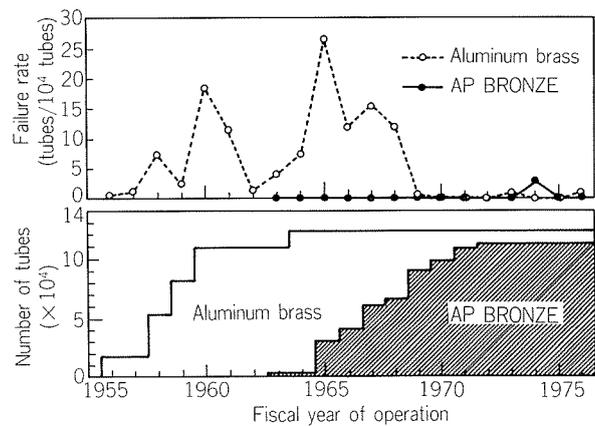


Fig. 2 Application of AP BRONZE tubes to existing condensers of eleven units for the replacement of aluminum brass tubes.

times longer than those of aluminum brass tubes. In this unit, AP BRONZE (AP 1) tubes firstly installed were used over 10 years with successful results, and then those were replaced with AP BRONZE (AP 2) tubes.

Fig. 2 shows the variation of number of aluminum brass tubes and AP BRONZE tubes installed and their failure rate in 11 units condensers of three power stations; Shin-Tokyo P.S. Units 1 to 6, Osaka P.S. Units 1 to 4 and Sakaiko P.S. Unit 1. These three power stations were typical in the sense of using the polluted sea water and 90% of condenser tubes were changed to AP BRONZE until early 1970s. Increasing in number of AP BRONZE tubes led the extreme decrease in failure rate. The only failure problem of AP BRONZE was experienced at Osaka P.S. Unit 1 in 1974. Tube failure occurred limitedly at tube inlet. Investigation of corroded tubes made clear that the failure was due to the erosion corrosion caused by the multiple effects of the excessive sponge ball cleaning and the incomplete cathodic protection. These phenomena are not peculiar to AP BRONZE tube but copper alloys tubes. After the proper sponge ball cleaning and the promotion of effectiveness of cathodic protection were made, corrosion problem of AP BRONZE was fully solved.

4.2 Entire application of newly built condenser

Typical data of periodic corrosion inspection of AP BRONZE tubes of Sakaiko Power Station Units 5 & 6 and Amagasaki Higashi Power Station Units 1 & 2 are shown in Fig. 3.

At Sakaiko Power Stations, severe corrosion

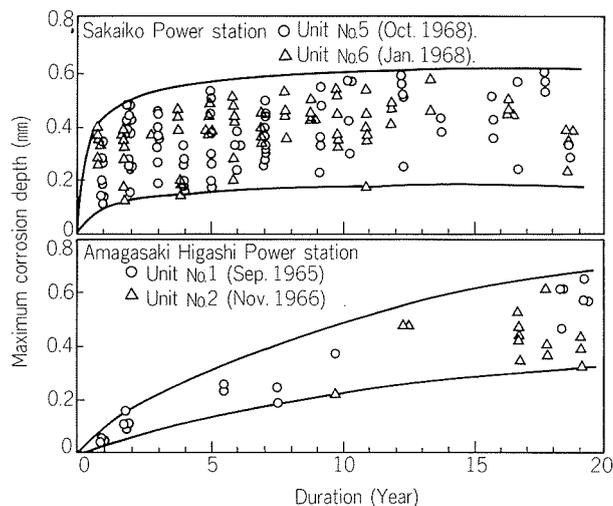


Fig. 3 Change of corrosion depth of AP BRONZE tubes in the newly built condenser of thermal power plants.

of 0.1 to 0.4 mm depth was found on the most of AP BRONZE tubes after only one year of operation. Reducing in wall thickness was due to the peculiar erosion corrosion occurred at both tube ends of 1,500 mm long. Corrosion phenomenon observed was so strange that it was suspected whether the performance of AP BRONZE tube would be satisfactory in some condensers due to the unknown operating conditions/sea water quality. The detailed survey on the factors affecting the corrosion phenomenon suggested that the excessive sponge ball cleaning, i.e. continuous operation, might relate closely to the above corrosion. The model condenser tests to reproduce corrosion phenomenon revealed that the excessive sponge ball cleaning severely accelerated the erosion corrosion of tube⁷⁾. After sponge ball cleaning was kept at low frequency, for example one hour operation per one week, the progress of the erosion corrosion stopped and those tubes are operating without replacement until now for 19 years.

While at Amagasaki Higashi Power Station Units 1 & 2 where cooling water had been badly polluted⁶⁾, the uniform thinning of 0.03 mm per year was recorded during 20 years of operation. Therefore, assuming that the standard for tube replacement is 70 % reduction of tube wall, the additional 10 years of service will be expected.

Fig. 4 shows the numbers of AP BRONZE tubes and the failure rate at the newly built AP BRONZE condensers of 5 Units; Amagasaki Higashi P.S. Units 1 & 2, Sakaiko P.S. Units 5 & 6 and Sampoh

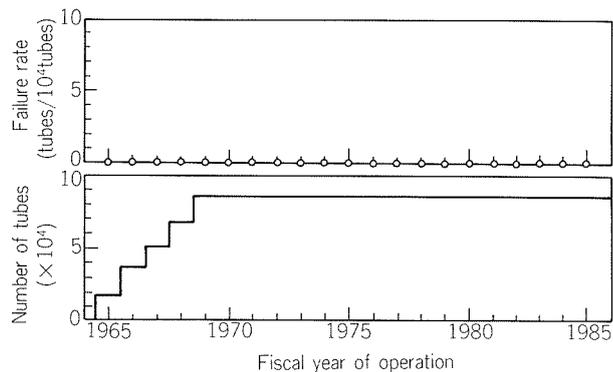


Fig. 4 Application of AP BRONZE tubes to newly built condensers of five units.

Co-operation P.S. Unit 1. There has been no failure problem at all units since the start of operation.

5. On-site corrosion test by model condensers

Corrosion resistance of tube is considered to be mainly due to the electrochemical properties of inner surface film formed on it in polluted sea water.

In order to make clear the relationship between the corrosion resistance and the electrochemical properties of AP BRONZE tube, the corrosion tests of AP BRONZE tubes and aluminum brass tubes were made in flowing polluted sea water. Test facilities, model condensers, were set up at Osaka Power Station and Amagasaki Higashi Power Station. Sea water of Osaka Power Station was expected to be almost clean and occasionally polluted but that of Amagasaki Higashi Power Station was expected to be almost heavily polluted by sulfide ion.

5.1 Conditions of model condenser test

Test conditions, as shown in Table 2, were decided concerning the sea water quality and the countermeasures for corrosion and fouling. Quality of sea water in model condenser test was classified as follows by results of the continuous analysis of sulfide ion and injection of sodium sulfide (Na_2S) to sea water.

Clean ; raw sea water of Osaka P.S.
Slightly polluted ; Na_2S injected sea water of Osaka P.S.
Heavily polluted ; raw and Na_2S injected sea water of Amagasaki Higashi P.S.

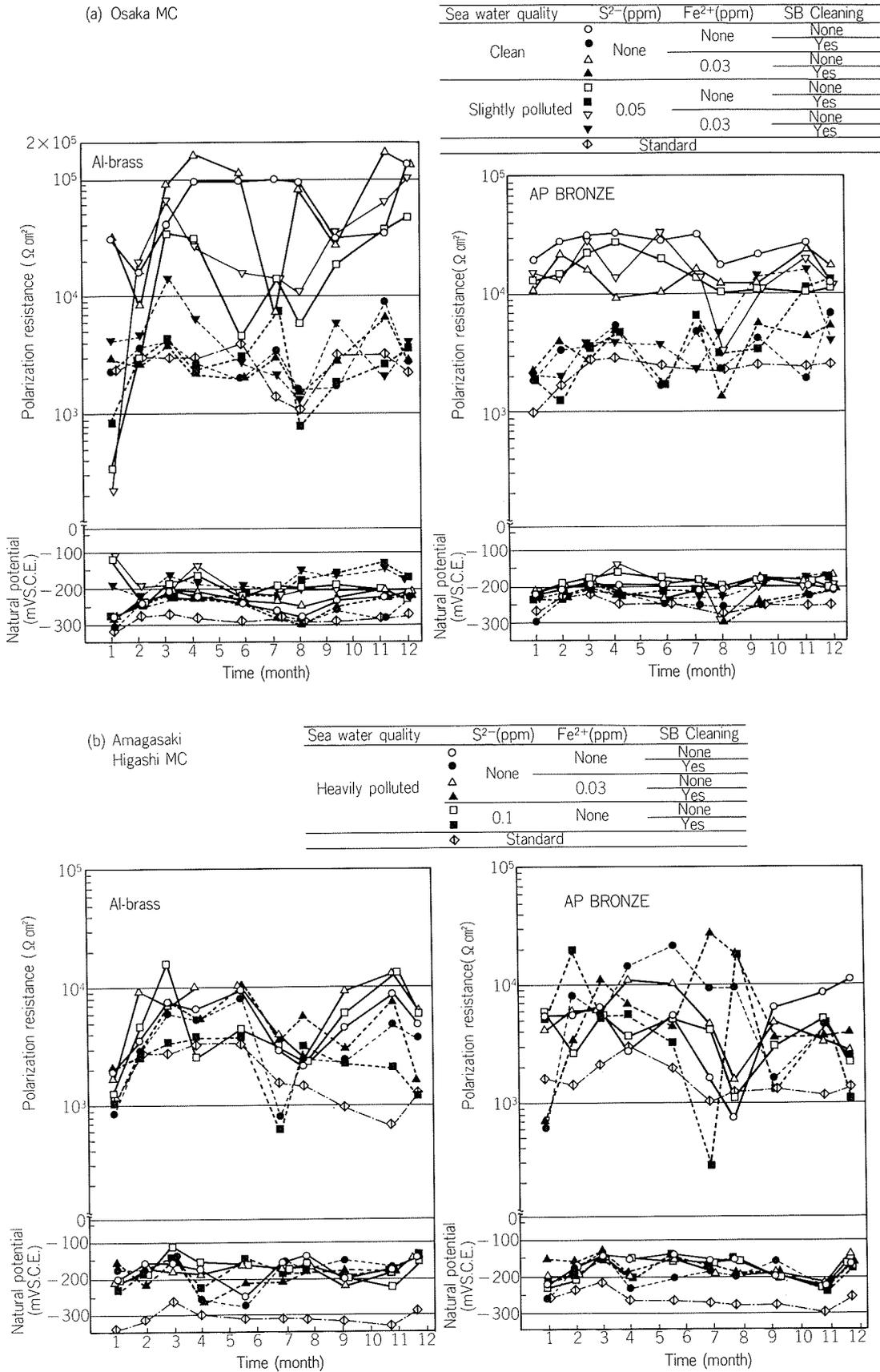


Fig. 5 Changes of electrochemical properties of both alloys tubes under several conditions at both model condensers (Oct.1982~Oct.1983).

Table 2 Test conditions of model condenser test.

Location of test facilities	Osaka Power Station	Amagasaki Higashi Power Station
Flowing rate	2.3 m/s	
Injection of S ²⁻	Yes (0.05 ppm) None	Yes (0.1 ppm) None
Injection of Fe ²⁺	Yes (0.03 ppm) None	
SB cleaning	Yes (4 chances/week × 20 balls/chance) None	
Test period	One year	

Corrosion tests were made continuously for one year. Electrochemical measurement was made off-line once a month.

5.2 Electrochemical properties

The change of electrochemical properties of both alloy tubes under various conditions at test facilities are shown in Fig. 5. Electrochemical properties of AP BRONZE tube are not so closely dependent on the pollution of sea water and counter-measures such as sponge ball cleaning and/or ferrous ion injection. Natural potential of AP BRONZE tube showed 50 to 100 mV more noble than that of metal surface in every condition. Cathodic polarization resistance of tested tubes was in the range of $1 \sim 3 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ both in the clean sea water and in the slightly polluted sea water without sponge ball cleaning, and in the range of $0.5 \sim 1.0 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ in heavily polluted sea water. On the other hand, electrochemical properties of aluminum brass tubes are much influenced by sea water quality. In clean sea water without sponge ball cleaning, the natural potential showed 50 mV more noble than that of metal surface, and the polarization resistance was in the range of $3 \sim 10 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$. While in slightly and heavily polluted sea water without sponge ball cleaning, the natural potential shifted 100 to 200 mV more noble than that of metal surface and the polarization resistance was in the range of $0.3 \sim 1.0 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$.

In each sea water quality with sponge ball cleaning, polarization resistance of aluminum brass tubes was in the range of $0.3 \sim 1.0 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ with sponge ball cleaning, which are not so influenced by sea water quality.

The results mentioned above are summarized

in Figs 6 and 7. Fig. 6 represents the relationship between the potential difference and the degree of sea water pollution. The potential difference shown in Fig. 6 was by subtracting the natural potential of new tubes from that of tested tubes. With the increase of degree of pollution (increase of sulfide ion), the potentials of alloys shift to noble direction. Regardless of the sponge ball cleaning and the ferrous ion injection, aluminum brass tubes showed more noble potential than AP BRONZE in polluted sea water. Fig. 7 represents the relationship between the cathodic polarization resistance and the degree of water pollution. Cathodic polarization resistance decreases with the increase of degree of pollution when sponge ball cleaning is not applied, and this tend-

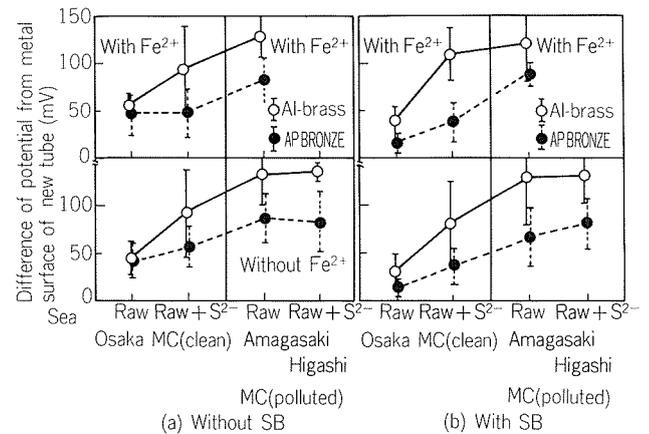


Fig. 6 Influence of sulfide ion on the potential difference of both alloys tubes from metal surface of new tube.

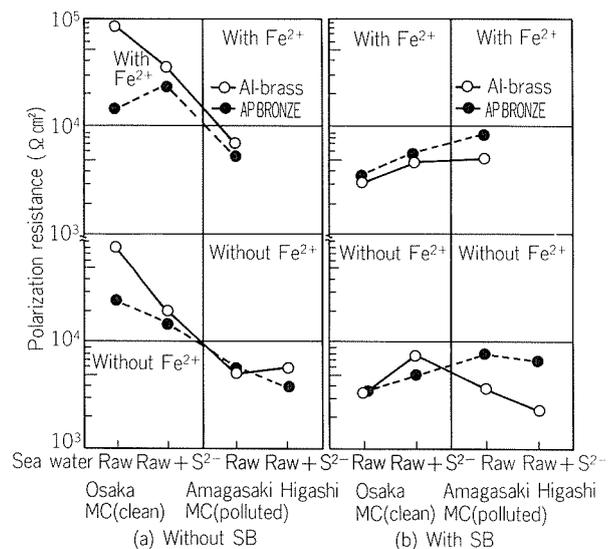


Fig. 7 Influence of sulfide ion on the polarization resistance of both alloys tubes.

ency is more prominent in aluminum brass than in AP BRONZE. On the other hand, the cathodic polarization resistances are less than $10^4 \Omega \text{ cm}^2$, regardless of sea water pollution when sponge ball cleaning is applied.

The test results mentioned above suggest the two important facts related to the corrosion resistance of copper alloys in polluted sea water. One is the fact that, in polluted sea water, the natural potential shifts in noble direction. Another is the

fact that the cathodic polarization resistance decreases in polluted sea water. The former would be responsible to promote pitting corrosion if the film is locally broken. The latter would increase the corrosion rate irrespective of the pitting corrosion or the general corrosion. In discussing the corrosion resistance of AP BRONZE and aluminum brass, it seems useful to compare the natural potential and the cathodic polarization resistance of both alloys, as mentioned above.

5.3 Metallurgical examination

Surface film formed on both alloy tubes tested in polluted sea water was analyzed by XED and EPMA. Typical EPMA data are shown in Fig. 8. The film formed on AP BRONZE tubes is composed of SnO_2 in inner layer near to metal surface and the mixture of $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ and oxide of iron and aluminum in outer layer. On the other hand, the film formed on aluminum brass tube is presumed to be composed of Cu_2S and $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ in inner layer and oxide of iron and aluminum in outer layer. The result of analysis mentioned above is similar to those of film formed on the tubes which were used in thermal power plants.

The mean corrosion depth of both alloys tubes tested in each condition is shown in Fig. 9. The corrosion depth of AP BRONZE tube, which suffered general corrosion in every sea water quality, is less than 0.15 mm. On the other hand, the corrosion depth of aluminum brass tube was much de-

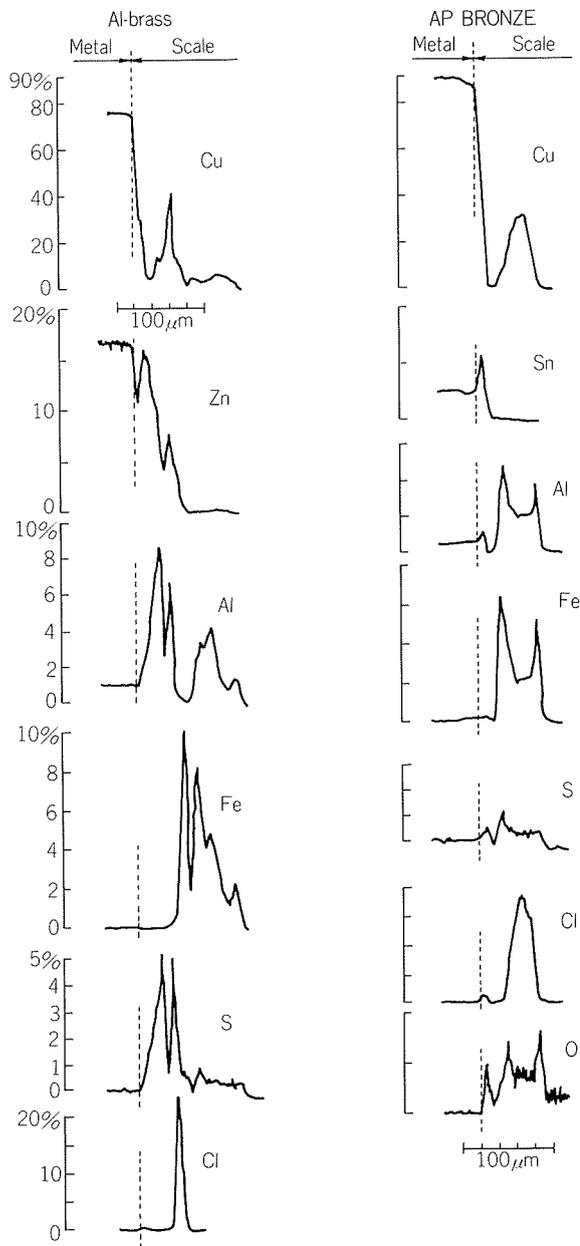


Fig. 8 EPMA analyses of inner surface film formed on both alloys tubes in slightly polluted sea water (Osaka MC raw sea water with 0.05ppm S^{2-} injection).

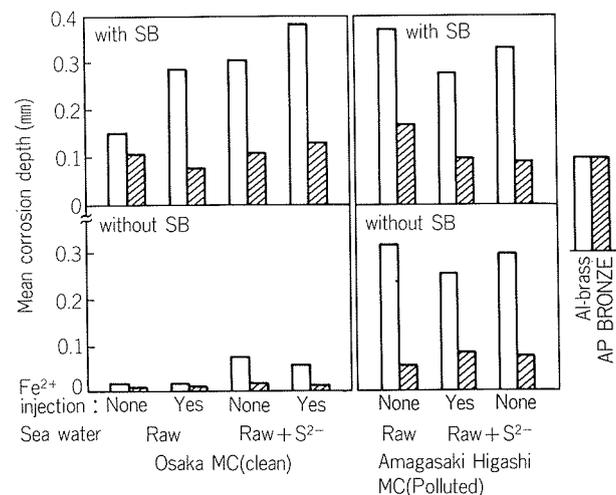


Fig. 9 Mean corrosion depth of both alloys tubes tested in several conditions for one year in flowing rate of 2.3 m/s.

pendent upon the sea water quality. In clean sea water, those tubes showed excellent corrosion resistance of less than 0.02 mm in the corrosion depth. However, they suffered severe pitting corrosion over 0.3 mm deep in polluted sea water. In addition, the corrosion depth of both alloys tubes in clean sea water is influenced by sponge ball cleaning.

5.4 Corrosion resistance related to the electrochemical properties

The correlation between electrochemical properties and mean corrosion depth of both alloys tubes are shown in Figs 10 and 11. There is a good correlation between polarization resistance and corrosion depth but two different curves are

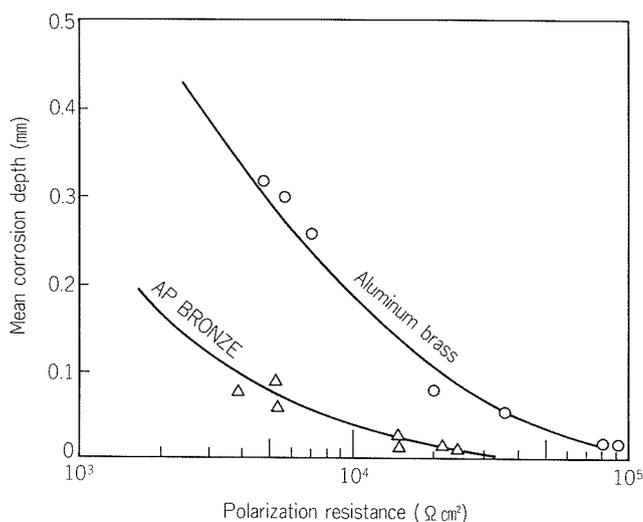


Fig. 10 Mean corrosion depth of both alloys tubes concerning to the polarization resistance (Without sponge ball cleaning).

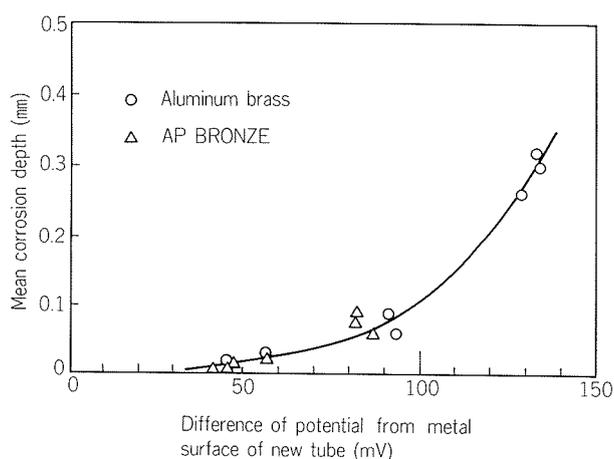


Fig. 11 Mean corrosion depth of both alloys tubes concerning to the potential difference from metal surface of new tube (without sponge ball cleaning).

obtained for each alloy, as shown in Fig. 10. Both alloys tubes tested in polluted sea water show small polarization resistance of less than $6,000 \Omega \text{ cm}^2$ while tubes in clean sea water have larger one of more than $15,000 \Omega \text{ cm}^2$. Corrosion depth of AP BRONZE shows about 1/3 of that of aluminum brass at the same polarization resistance. On the other hand, the correlations of the potential difference between as-scale formed and new metal surface and the corrosion depth of both alloys tubes are plotted in the same line regardless of tube alloys, as shown in Fig. 11. The larger the potential difference is, the deeper the corrosion is. Since the potential difference of AP BRONZE is not over 80 mV and is much less than that of aluminum brass, it is estimated that the stable corrosion resistance of AP BRONZE in polluted sea water is mainly due to the tube surface with corrosion product (SnO_2) showing the small potential difference from metal surface.

6. Conclusions

Special copper alloy condenser tube "AP BRONZE" has been developed as the anti-corrosion material against polluted sea water. Since 1963, 360,000 tubes have been put into practical service in 25 power plants which were constructed near the large cities in Japan and Korea.

Experiences of AP BRONZE tubes in these twenty years of operation have proved that the performance of these tubes are highly satisfactory in polluted sea water. The model condenser test made clear that AP BRONZE tubes, even in polluted sea water, were covered with corrosion products mainly composed of SnO_2 having small potential difference, less than 80 mV, from that of metal surface of new tube. Due to these electrochemical properties, AP BRONZE tubes are considered to suffer the slight general corrosion even in polluted sea water. On the contrary, in polluted sea water, aluminum brass tubes were covered with the cuprous sulfide film and the potential difference between the tubes with sulfide film and that of bare alloy surface increased up to 130 mV. Due to extended potential difference in aluminum brass, pitting corrosion will occur at the portion where the sulfide rich film is locally broken.

It is regarded that the application of AP BRONZE

tubes has been contributing the reliable operation of power plants.

Acknowledgements

The authors wish to thank Japanese power companies, especially Kansai Electric Power Company for their cooperation to the periodic examination and model condenser test of condenser tubes.

References

- 1) S. Sato : J. of the Japan Inst. of Metals, **22** (1983), 1046.
- 2) S. Sato, K. Nagata and M. Nagayama : Proc. of the 1984 Joint Power Generation Conference, Sept. 30-Oct. 4, 1984, Toronto, 84-JPGC-Pwr-9.
- 3) K. Nagata, A. Ogiso and S. Sato : J. of the Thermal and Nuclear Power (Japan), **34** (1983), 1421.
- 4) S. Sato and M. Ohkawa : *ibid.*, **26** (1975), 671.
- 5) S. Sato : Sumitomo Light Metal Technical Reports, **6** (1965), 42.
- 6) S. Sato : Proc. of the Fourth Intern. Congress on Metallic Corrosion, Sept. 7~14, 1969, Amsterdam, NACE (1972), 795.
- 7) K. Nagata, A. Ogiso and S. Sato : Sumitomo Light Metal Technical Reports, **11** (1970), 187.

論 文

矩形棒・フィン付き棒の押出し時の形状予測*
非軸対称押出し・引抜きに関する数値シミュレーション(第1報)

飯島茂男** 木内 学*** 星野倫彦****

Prediction of Geometry of Extruded Rectangular-Bars
and Fin-Bars

A Numerical Simulation of Geometry of
Products in Non-Axisymmetric Extrusion
and Drawing Processes (Rep.1)

Shigeo Iijima, Manabu Kiuchi
and Michihiko Hoshino

矩形棒・フィン付き棒の押出し時の形状予測*

非軸対称押出し・引抜きに関する数値シミュレーション(第1報)

飯島茂男** 木内 学*** 星野倫彦****

Prediction of Geometry of Extruded Rectangular-Bars and Fin-Bars

A Numerical Simulation of Geometry of Products in Non-Axisymmetric Extrusion and Drawing Processes (Rep.1)

Shigeo Iijima, Manabu Kiuchi
and Michihiko Hoshino

An analytical method based on the upper bound theory is developed for extrusion and drawing of products with non-axisymmetric cross-sections. The generalized kinematically admissible velocity field of workpieces in non-axisymmetric dies is formulated and a calculation method for investigating geometries of rectangular- and fin-bars, and the optimum working condition required in extrusion and drawing is developed. This method is applied to predict the final geometry of products in non-axisymmetric extrusion of rectangular- and fin-bars from round billets. Using this method, the effects of die length, dimension of billet, reduction and friction factor on the geometry of extruded products are calculated, in detail. As the result, it becomes clear that the systematic analysis of non-axisymmetric extrusion of rectangular- and fin-bars can be done and useful knowledges for die design can be obtained.

1. はじめに

異形材の非軸対称押出し・引抜き加工時のダイス内における被加工材の流動は、いわゆる、三次元的な流動であり、理論的解析を適確に行うことは必ずしも容易ではない。この分野の研究は、これまでも幾つかなされてはいるが^{1)~5)}、いずれも、矩形、歯形など特定な断面形状を持つ製品の押出し・引抜き加工に関するものであり、理論構成も個別的、部分的であって汎用性に欠けるものばかりである。また、これまでに得られている解析結果も、押出し加圧力、引抜き応力、あるいは最適ダイス角等、に関するものばかりであり、ダイス設計、あるいは加工プロセス設計の面からみると、必ずしも満足できる

ものではないと言える。

一方、複雑な断面形状を持つ製品の押出し・引抜き加工に際しては、被加工材がダイス孔形に充満する保証は無く、ダイス形状と被加工材の変形形状が一致しない場合が少なくない。これは、ダイス設計に際して最も予測困難な問題の一つとなっている。

そこで、このような異形材の押出し・引抜き加工において、被加工材のダイス孔形への充満限界が、ある程度予測可能であれば、ダイスの設計・素材寸法の選択などに対し大きな手助けになると考えられる。

このような要求に対応して、筆者らは、既報⁶⁾⁷⁾のいわゆる上界法を応用した非軸対称断面を有する棒材・線材・形材の押出し・引抜き加工に関する一般的三次元動的可容速度場を用いて、ダイス孔形への材料の充満限界を予測する理論的手法について検討を進め、相応の結果を得たので、その結果について報告する。

* 塑性と加工, 29 (1988), 151. に掲載

** 伸銅所TK-3推進室

*** 東京大学生産技術研究所

**** 東京大学大学院

2. 解析法

本研究で採用した解析手法の基本的構成は、筆者らが既に開発した非軸対称押し出し・引抜き加工用一般的三次元動的可容速度場を用いた上界法の応用技術から成り立っている。なお、ここでいう上界法の応用技術の中には被加工材の充満限界を予測するための自由表面の取り扱い及び上界解を種々の形で利用して、より良い近似解を求めるという立場から、筆者らの一人が、既に提案した解析手法⁷⁾も含まれる。

2.1 三次元動的可容速度場と仕事率

本解析の基礎となる非軸対称押し出し・引抜き加工用一般的三次元動的可容速度場の定式化の詳細な手順については、既報⁶⁾⁷⁾に示したので、ここでは、その結果のみをまとめて示す。

すなわち、円柱座標系 (r, ϕ, y) を用い、ダイス内の被加工材の各点における各方向の速度成分 V_y, V_ϕ, V_r は次式で表わされる。

$$V_y(r, \phi, y) = V_y(y) = \frac{V_0 \int_0^{\phi_{r(y)}} RS^2(\phi, 0) d\phi}{\int_0^{\phi_{r(y)}} RS^2(\phi, y) d\phi} \quad (1)$$

$$V_\phi(r, \phi, y) = r \cdot \omega(\phi, y) \\ = \frac{-r}{RS^2(\phi, y)} \int_0^\phi \frac{\partial}{\partial y} \{V_y(y) \cdot RS^2(\phi, y)\} d\phi \quad (2)$$

$$V_r(r, \phi, y) = -\frac{r}{2} \left\{ \frac{\partial V_y(y)}{\partial y} + \frac{\partial \omega(\phi, y)}{\partial \phi} \right\} \quad (3)$$

ここで、 V_0 はダイス入口からの被加工材流入速度、 $\phi_{r(y)}$ 及び $\phi_{r(y)}$ は ϕ 方向にみた被加工材の解析対称範囲であり、 $RS(\phi, y)$ はダイス面形状を表わす関数である。

加工に要する仕事率としては、内部仕事率 \dot{W}_i 、せん断仕事率 \dot{W}_s 、摩擦仕事率 \dot{W}_f があるが、それらはそれぞれ次式で表される。

$$\dot{W}_i = \int_V \sigma_0 \cdot \dot{\epsilon}_{eq} dV \quad \dot{W}_s = \int_{\Gamma_s} \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \sigma_0 \cdot \Delta VT_s dS \\ \dot{W}_f = \int_{\Gamma_f} \frac{m}{\sqrt{3}} \cdot \sigma_0 \cdot \Delta VT_f dA \quad (4)$$

ただし、 σ_0 は被加工材の変形抵抗、 $\dot{\epsilon}_{eq}$ は相当ひずみ速度、 $\Gamma_s \cdot \Gamma_f$ はそれぞれせん断境界及び摩擦境界、 $\Delta VT_s \cdot \Delta VT_f$ は $\Gamma_s \cdot \Gamma_f$ 上での相対すべり速度、 $dS \cdot dA$ は $\Gamma_s \cdot \Gamma_f$ 上の微小面積、 m は摩擦定数である。なお、上述の速度場の特徴として、ダイス面形状 $RS(\phi, y)$ が与えられると、すべての速度成分が決定し、続いて、全仕事率が計算できる形となっていることに注意されたい。

2.2 充満限界の考え方

被加工材のダイス孔形への充満限界の予測方法を説明するため、最も単純な例として、円柱ピレットまたは丸

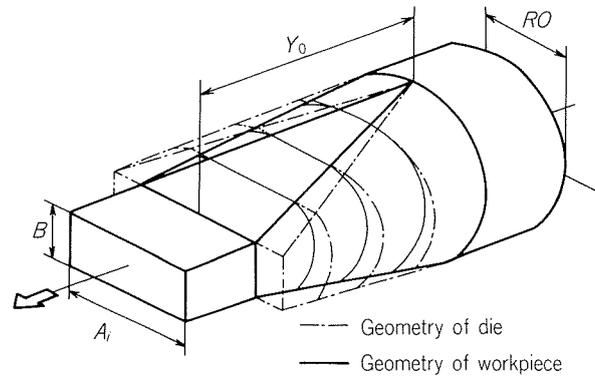


Fig. 1 Schematic illustration of extrusion (or drawing) of a rectangular-bar.

棒から矩形断面材を押し出したりは引抜く場合を考える。まず、Fig. 1に示すような解析モデルを想定する。ここで、素棒半径 RO ・ダイス出口での製品断面の高さ B ・ダイス長さ Y_0 を一定とし、ダイス出口での製品断面の幅 A をパラメータとして全仕事率の最少化を図り、全仕事率を最小とする A の値が、実際に得られる製品の幅であると考えられる。なお、ダイス表面の摩擦仕事率は、図に示す被加工材とダイスとの接触部分のみについて考える。

一般的に、 A が大きくなるにつれ、リダクション（断面減少率）は低下する。これに伴い、内部仕事率は減少し、摩擦仕事率及びせん断仕事率は逆に増加していく。したがって、全仕事率は、ある A_i において最小値となり、その時の A_i が充満限界であると考えられる。すなわち、 A_i よりも大きな開口幅を持ったダイスを用いて押し出しても、被加工材はダイス内において A_i 以上広がらず幅端部のダイス壁まで充満しないと考えられる。

3. 矩形棒の押し出し・引抜き加工時の充満限界の解析

3.1 ダイス・被加工材の形状モデル

以下、丸棒からコーナ部半径を持つ矩形棒の押し出し、または引抜き加工時の充満限界の解析例について示す。

まず、ダイス面の形状としては、(1)入口・出口断面上の ϕ 方向に見た等角度の点を直線で結び、これらの直線を母線として構成される曲面をダイス面形状とする場合（以後、直線モードダイスと呼ぶ）、(2)ダイス面が相対する一組または二組の傾斜平面より構成される場合（以後、平面モードダイスと呼ぶ）、(3)(1)と(2)が組合わされてダイス面が構成されている場合（以後、組合せモードダイスと呼ぶ）、の3種類を想定して解析を進める。

これに対し、ダイス内の被加工材の変形形状をモデル化した結果をFig. 2及びFig. 3に示す。例えば、Fig. 3 Type Aの変形形状は、上記直線モードダイス内に充満

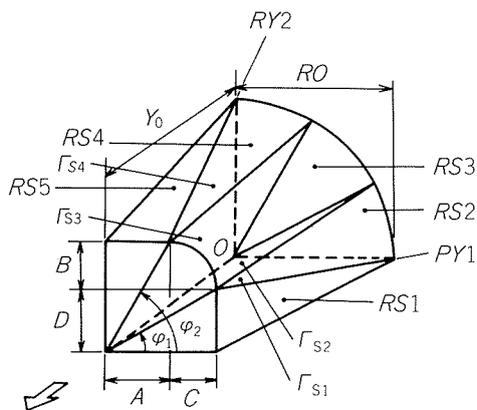


Fig. 2 An analytical model of extrusion of rectangular-bars.

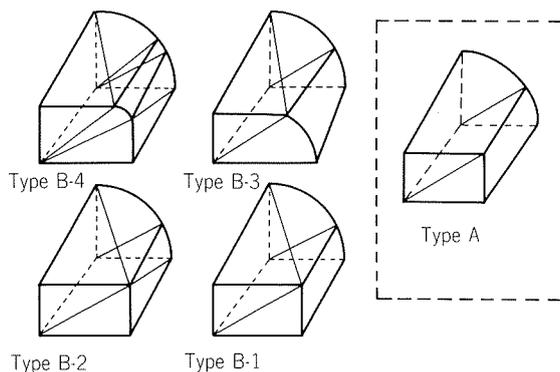


Fig. 3 Geometries of workpiece surfaces in dies.
 Type A : The straight-line mode.
 Type B-1~B-4 : The straight-line, plane, and particular straight-line modes.

した被加工材の形状を表わしており、Fig. 2 及び Fig. 3 Type B-4 は平面モードダイス内で被加工材がダイス孔形に充滿しきっていない変形状を表している。前節で示した充滿限界の解析方法により、このダイス内での被加工材の変形状をパラメータとして、ダイスからの拘束、ダイス面との接触等を考慮しつつ、全変形仕事率を最小化する変形状及びそのディメンションを探索することが、以下の解析の目的となる。

ところで、被加工材の変形状を具体的に表示する方法を、Fig. 2 の場合について説明する。上述のように、この場合のダイスは平面モードダイスである。入口断面形状は円であり、これに対し、図に示すように出口断面の形状・寸法を仮定する。被加工材の変形状、すなわち、表面形状は、幾つかの領域に分けて考える。まず、ダイス面に接触する領域(図中、RS1, RS5で表示)については、図に示すように、接触・非接触領域の境界(図中、PY1, PY2で表示)は、いずれも直線で表わされ得るものと仮定すると、入口断面・出口断面の形状より幾何学的に求められる。以下、このように平面モードダイ

スと接触する領域を平面モード領域と呼ぶ。被加工材表面のその他の領域(図中、RS2, RS3, RS4で表示)は、ダイスと接触しない自由表面である。このうち、RS3は、既述のダイス面形状の定義の中で示した直線モードダイス面と同様な手法により定義される曲面であるとする。以下、このような領域を直線モード領域と呼ぶ。これに対し、RS2, RS4は、入口断面上の各点と、その各点を表わす角度(ϕ 座標の値)と等角度を有し、かつ、境界PY1, PY2上に存在する点とを直線で結ぶことによって構成される曲面であり、以下、このような領域を特異直線モード領域と呼ぶ。

以上のように、与えられたダイス形状と被加工材の入口断面形状に対し、被加工材の出口断面を仮定することにより、幾つかの仮定の下にダイス内の被加工材の形状を表示することができる。

被加工材の表面形状を表わす関数を、式(1)~(3)中の関数 $RS(\phi, y)$ に代入することにより、被加工材内部の動的可容速度場を構成することができる。ただし、被加工材表面を領域に分割したことに対応して、被加工材内部も幾つかの領域に分割して扱う必要が生じる。すなわち、この場合、図中、 $\Gamma_{s1} \sim \Gamma_{s4}$ で表示される四つの内部せん断面により、五つの領域に分割されることになる。なお、 Γ_{s1} , Γ_{s4} はねじれた内部せん断面であることに注意されたい。式(1)~(3)を用いて構成される速度場は、これらの内部せん断面上での垂直速度成分の連続条件を満足することを証明することができるが、ここではその詳細は省略する。

得られた速度場から、被加工材の変形に要する全仕事率を求めることができるが、これは、結局のところ、最初に仮定した出口断面の形状・寸法の関数であるので、それらをパラメータとして、全仕事率の最小化を図ることができる。最小化の結果として得られた出口断面の形状・寸法が実際に得られる製品断面の形状・寸法の近似解となる。

Fig. 3 に示した被加工材の各種の変形タイプについても同様な解析結果が得られるので、これらの変形タイプの相違までも含めて、全変形仕事率の最小化を図れば、より好ましい近似解が得られる。

3.2 ダイス形状が幅方向への充滿限界に与える影響

Fig. 4 は、平面モードダイスを用いた押し出しについて、Fig. 3 Type B-1 に示す被加工材の変形状を想定し、 RO , Y_0 , B (記号は Fig. 4 参照)及び摩擦定数 $m (= 0.10)$ を一定とし、出口断面幅 A を変化させた場合の仕事率を、相対高さ $[B/RO]$ ごとにまとめた結果である。ただし、この場合、被加工材側面は自由表面であるが、そのバルジ変形は考慮しないものとし、したがって、摩擦面はRS5のみである。なお、以後、摩擦面は図中の斜線部で示すものとする。各 $[B/RO]$ について、仕事率が最少となる $[A/RO]$ 、すなわち、期待される出口断面幅

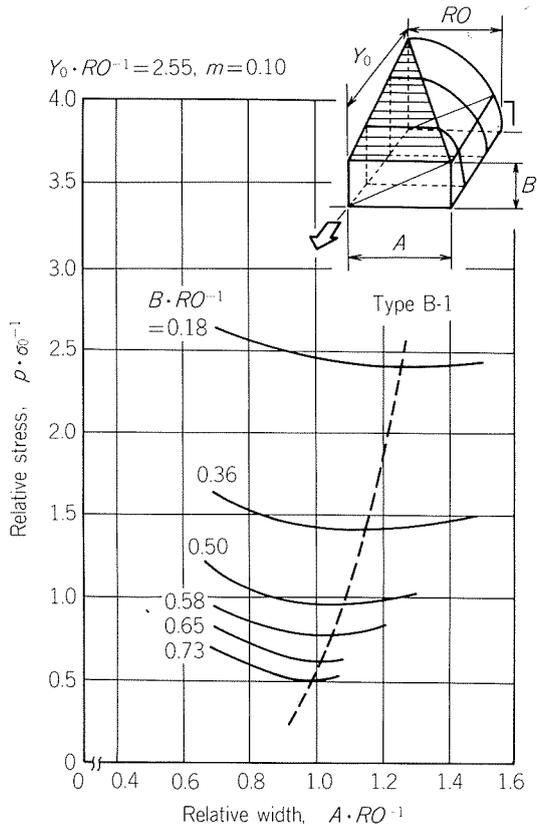


Fig. 4 Relationship between width of product and extrusion pressure.

の充満限界 $[A/RO]_c$ が求められる。同様にしてFig. 3 Type A・Type B-2の変形形状について、 $[AR/O]_c$ を求め、 $[B/RO]$ を横軸にとってまとめるとFig. 5となる。Type B-1・Type B-2の場合は、ほぼ一致した値を取り、 $[B/RO]$ の増加に伴って $[A/RO]_c$ は減少していく。これに対し、Type Aの場合は、 $[B/RO]$ の増加に伴い、 $[A/RO]_c$ はあるところまでは増加していくが、その後次第に減少していく。これはType Aの場合のダイスが直線モードダイスであり、図からも明らかのように被加工材が幅方向に広がりやすく、特に $[B/RO]$ が小さい場合、その影響が顕著に現われるためと思われる。したがって、被加工材を幅方向へより多く広げようとする場合は、Type B-1・Type B-2の変形に対応する平面モードダイスの方が有利であると予測できる。

3.3 実験との比較

モデルの妥当性を確認する意味で、簡単な引抜き実験を行い、計算結果と比較した。純銅硬質丸棒を、平面モードダイスを用いて、引抜いた場合の製品写真をFig. 6に示す。なお、その時の実験条件をTable 1に示す。実測値の横断面ストレート部 ($A=6.50$), 横断面R部 ($C=3.93$ mm) に対し、Fig. 3 Type B-3の変形モデルを用いて計算した結果(ただし、 $m=0.10$)をFig. 7に示す。Fig. 7より、仕事率が最少となる A, C を求めると、 $A=6.70, C=3.70$ であり、この結果と実測値を比較して図示するとFig. 8となる。実測値と計算値は、ほぼ一致した結果となっており、モデルの妥当性が確認できたと考えられる。

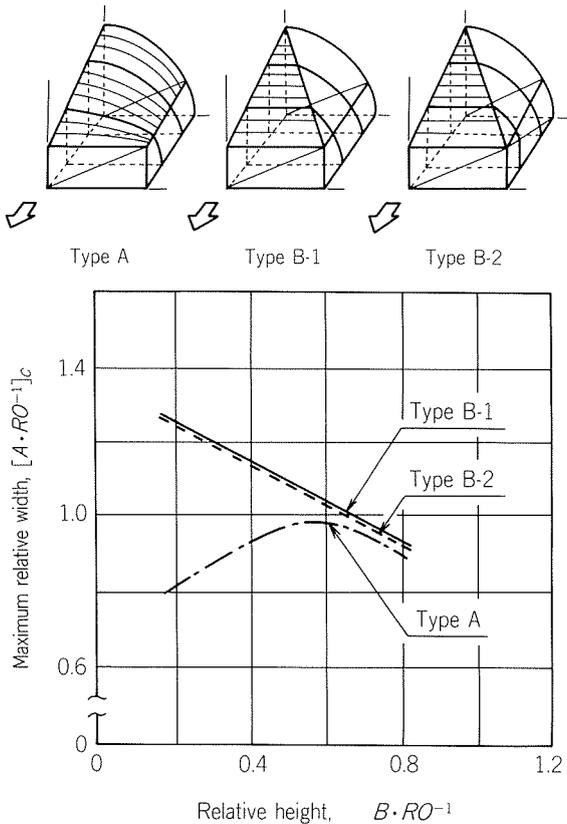


Fig. 5 Effect of geometry of die on maximum width.

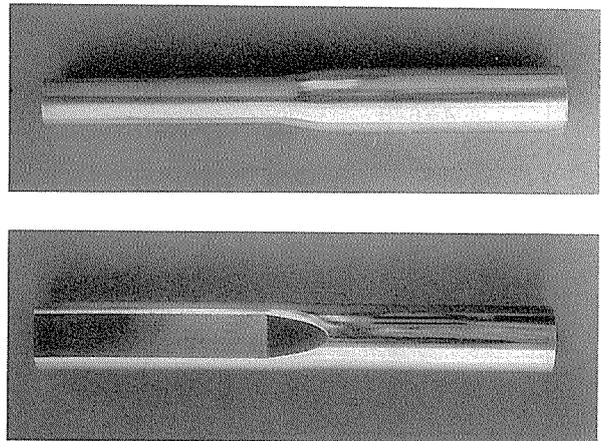


Fig. 6 An example of product drawn from a round copper bar through a plane mode die.

Table 1 Tested conditions of drawing.

Material	Copper
RO : Radius (of rod)	9.73 mm
Y_0 : Die length	18.00 mm
B : Height (of product)	6.78 mm

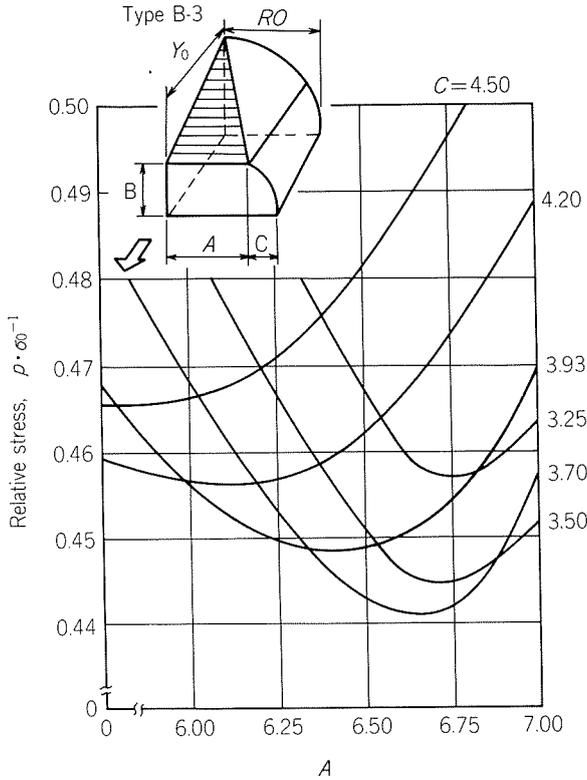


Fig. 7 Relationship between dimension of cross-sectional profile of the drawn rectangular-bar (A and C) and drawing stress.

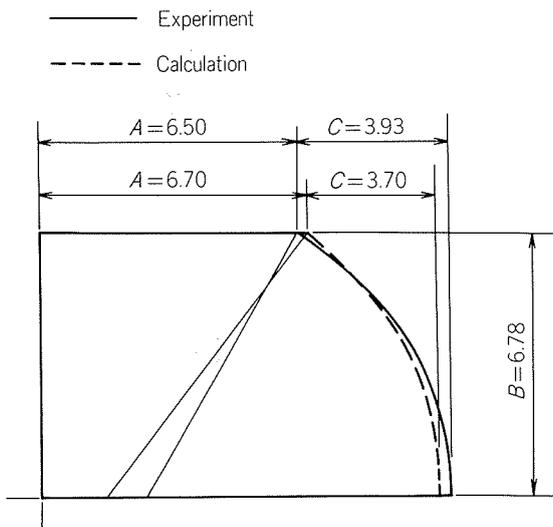


Fig. 8 Comparison of calculated result with experimental measurement concerning cross-section of product.

3.4 被加工材のコーナール部への充満限界

以下、Type B-4の変形形状を想定して、コーナール部への被加工材の充満限界に及ぼす、出口断面形状の縦横比・ダイス長さ・摩擦定数・リダクションの影響を調べた結果を示す。ただし、コーナ部の形状としては一様な四分円を仮定する。なお、各計算条件はTable 2に

Table 2 Values of parameters employed for simulation tests.

	Aspect ratio	Relative height, $H \cdot RO^{-1}$	Relative die length, $Y_0 \cdot RO^{-1}$	Friction factor, m
Case 1	1.00	0.80	2.0	0.10
	0.67	0.70		
	0.50	0.60		
		0.50		
Case 2	1.00	0.70	4.0	0.10
		0.60	3.5	
		0.50	3.0	
			2.5	
			2.0	
			1.5	
Case 3	1.00	0.60	4.0	0.20
			3.0	0.10
			2.0	0.05
				0.01

示す。

3.4.1 縦横比とリダクションの影響

Table 2の条件1で、縦横比1.0の場合につき、相対高さ $[H/RO]$ を変化させた場合の計算結果をFig. 9に示す。Fig. 9より、各 $[H/RO]$ について、仕事率を最小とする相対コーナ部半径、 $[R1/RO]$ 、すなわち、期待される充満限界のコーナ部半径、 $[R1/RO]_c$ が求まる。同様の手順で、縦横比=0.67、0.50の場合の $[R1/RO]_c$ を求め、得られた $[R1/RO]_c$ をその時の断面リダクションで整理するとFig. 10となる。Fig. 10より、リダクションが高いほど、 $[R1/RO]_c$ は小さくなり、コーナール部へ被加工材が充満し易いことがわかる。また、縦横比が小さくなるほど、 $[R1/RO]_c$ は大きくなっており、コーナ部形状として、四分円を想定する場合においては、縦横比 1.0の時が最も充満し易い条件であると予測できる。

3.4.2 ダイス長さとしリダクションの影響

Table 2の条件2で、 $[H/RO]=0.50$ の場合について、相対ダイス長さ $[Y_0/RO]$ を変化させた場合の計算結果をFig. 11に示す。Fig. 11より、各 $[Y_0/RO]$ について限界値 $[R1/RO]_c$ が求まる。同様に、 $[H/RO]=0.60, 0.70$ の場合の $[R1/RO]_c$ を求め、 $[R1/RO]_c$ と $[Y_0/RO]$ で整理するとFig. 12となる。Fig. 12より、 $[Y_0/RO]$ が大きくなるほど、 $[R1/RO]_c$ は大きくなり充満しにくい傾向にあることがわかる。また、 $[H/RO]$ が小さい場合(リダクションが高い場合)ほど、 $[R1/RO]_c$ は小さくなっており、3.4.1項と同じ傾向となっている。

3.4.3 摩擦定数とダイス長さの影響

Table 2の条件3で、 $[Y_0/RO]=2.0$ の場合について、摩

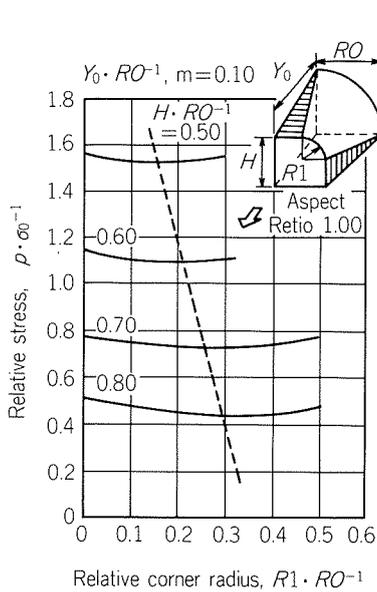


Fig. 9 Relationship between dimension of cross-sectional profile of product (corner radius and height) and extrusion pressure.

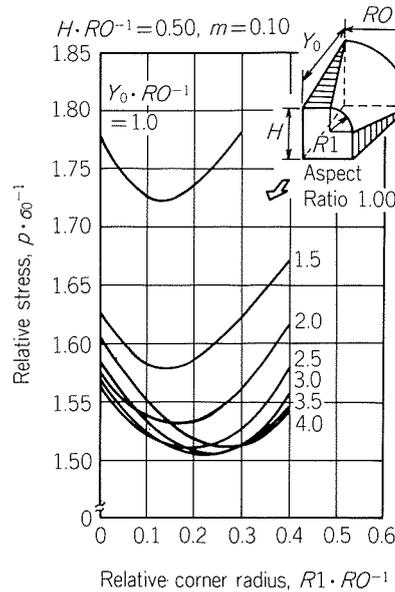


Fig. 11 Relationships between dimension of cross-sectional profile of product (corner radius), dimension of die (die length) and extrusion pressure.

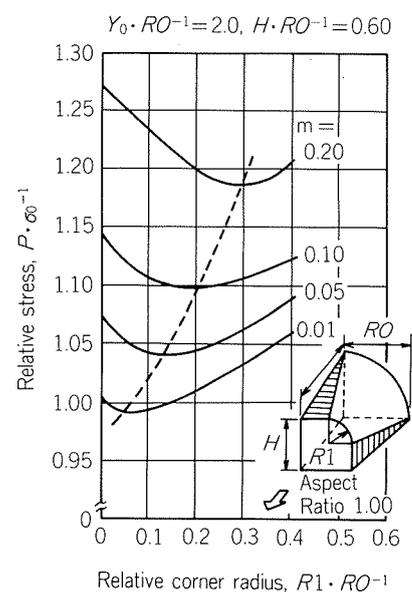


Fig. 13 Relationships between dimension of cross-sectional profile of product (corner radius), friction factor and extrusion pressure.

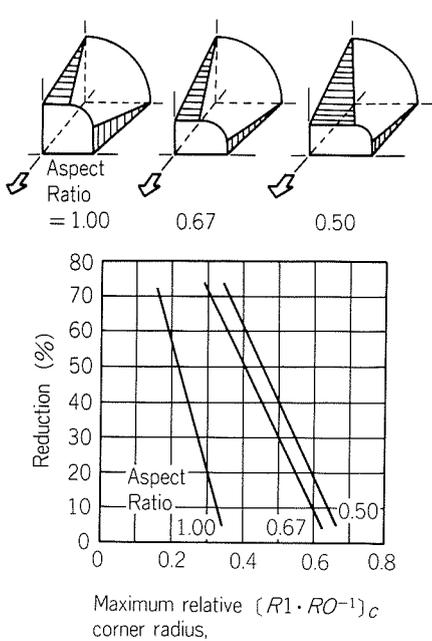


Fig. 10 Effects of reduction and aspect ratio of cross-section of product on corner radius of product.

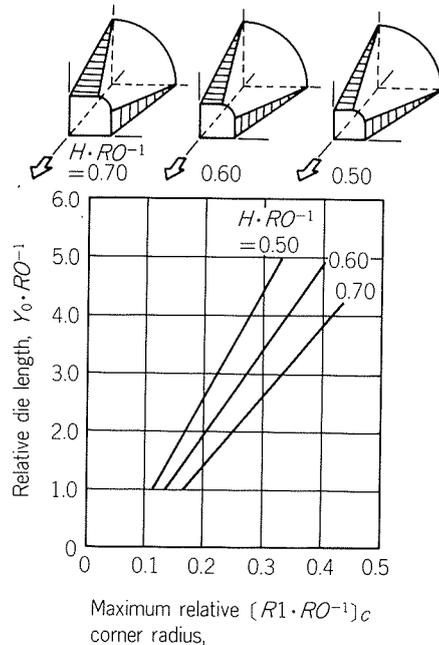


Fig. 12 Effects of die length and height of cross-section of product on corner radius of product.

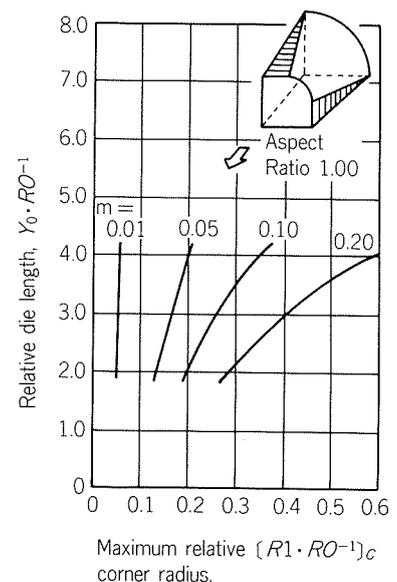


Fig. 14 Effects of friction factor and die length on corner radius of product.

摩擦定数 m を変化させた場合の計算結果を Fig. 13 に示す。Fig. 13 より、各 m について限界値 $[R1/RO]_c$ が求まる。同様に、 $[Y0/RO] = 3.0, 4.0$ の場合の $[R1/RO]_c$ を求め、 $[R1/RO]_c$ と $[Y0/RO]$ で整理すると Fig. 14 となる。Fig. 14 より、 m が大きいほど、また、 $[Y0/RO]$ が大きいほど、 $[R1/RO]_c$ は大きくなっており、充満しに

くい傾向にあることがわかる。

以上をまとめると、リダクションが高いほど、ダイス長さが短いほど、また、摩擦定数が小さいほど、被加工材はコーナール部へ充満する傾向にあることがわかる。これらの傾向は、一般的に妥当性のある結果であると言える。

4. フィン付き棒の押し出し加工時の充満限界の解析

4.1 フィン付き棒解析モデル

矩形棒解析モデルを拡張し、丸棒からフィン付き棒を押し出し・引抜く場合の解析モデルを Fig. 15 に示す。ダイス内の被加工材の表面形状を表わす関数は、平面モード領域の $RS1 \cdot RS5$ と直線モード領域の $RS3 \cdot RS7$ 、及び特異直線モード領域の $RS2 \cdot RS4 \cdot RS6$ をおのおの表示する七つの関数より構成されており、内部せん断面は $\Gamma_{s1} \cdot \Gamma_{s2} \cdot \Gamma_{s3} \cdot \Gamma_{s4} \cdot \Gamma_{s5} \cdot \Gamma_{s6}$ の六つであり、このうち、 $\Gamma_{s1} \cdot \Gamma_{s4} \cdot \Gamma_{s5}$ はねじれた内部せん断面である。また、ダイス

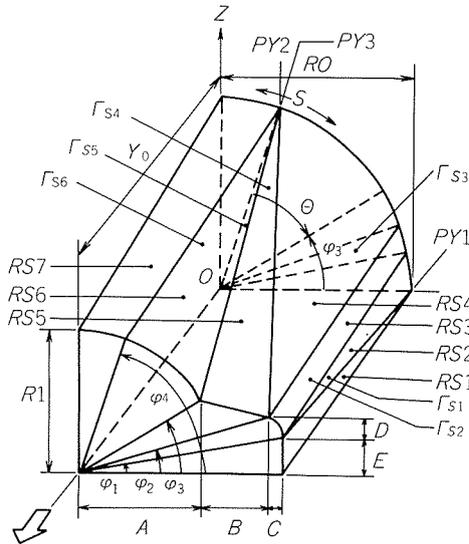


Fig. 15 An analytical model of extrusion of fin-bars which straight radial fins on surfaces.

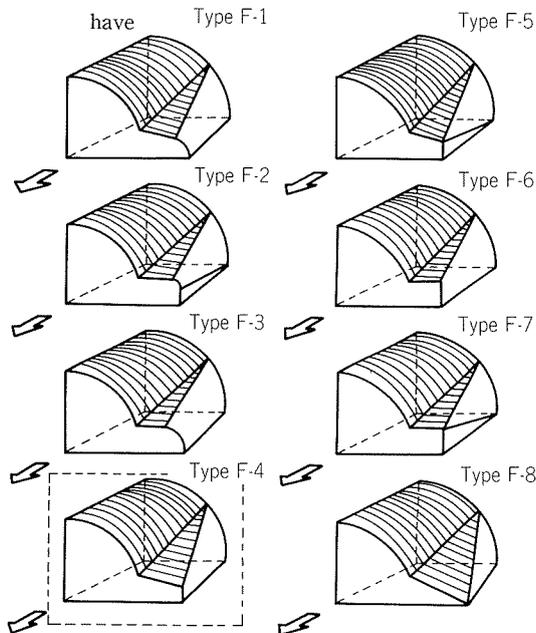


Fig. 16 Geometries of workpiece surfaces in dies.

入口断面上の上の点 S は θ を変化させることにより移動可能であり、ダイス面形状もパラメータの一つとなっている。さらに、ダイス出口断面形状、及び被加工材の表面形状の特殊なケースとして、Fig. 16 に示す 8 種類について、計算可能である。ただし、後述の計算では、Type F-4 のみを用いている。

4.2 充満限界に及ぼすダイス形状の影響(の影響)

Fig. 16 の Type F-4 を用いて、 θ を変化させフィン部への被加工材の充満限界を求めた。ただし、この時、フィン高さ B をパラメータとし、 B 以外はすべて一定、摩擦面は $RS5 \cdot RS6 \cdot RS7$ として計算した。各 θ ごとの計算結果を、相対フィン高さ $[B/RO]$ を横軸にとってまとめると Fig. 17 となる。Fig. 17 より、各 θ についてフィン部への被加工材の充満限界 $[B/RO]_c$ が求められる。 $[B/RO]_c$ と θ 、及びこの時の相対仕事率で整理すると Fig. 18 のようになる。Fig. 18 より、仕事率から見ると必ずしも有利とは言えないが、フィン高さを高くするためには θ を大きくとること、すなわち、Fig. 17 の Z 軸上に S 点のあるダイス形状が適当であると予測できる。なお、他のパラメータを用いての詳細な計算等は次報にて報告する。

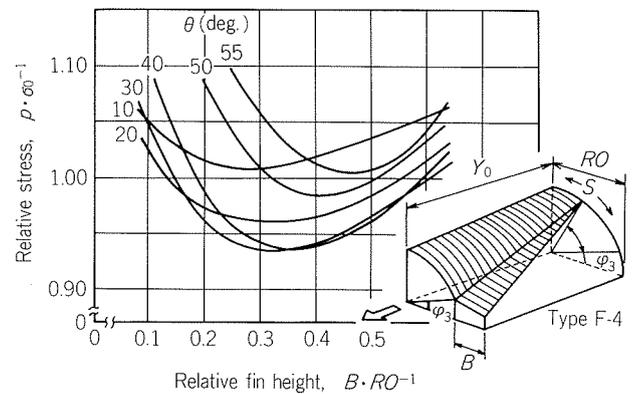


Fig. 17 Relationships between inclination of plane surface of die (parameter θ), dimension of cross-sectional profile of product (fin height) and extrusion pressure.

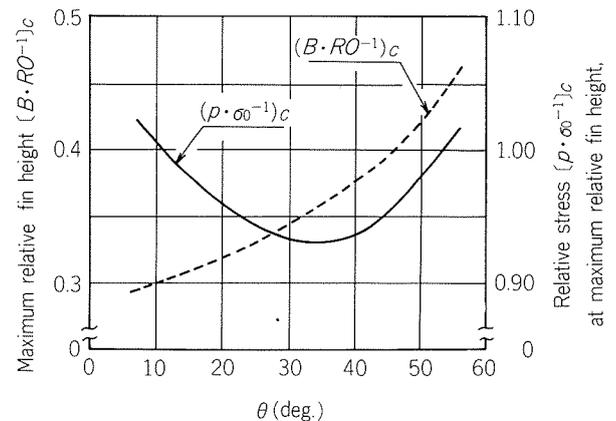


Fig. 18 Effects of geometry of die (parameter θ) on maximum fin height and on extrusion pressure.

5. ま と め

本報では、既に筆者らが報告してある非軸対称断面材の押し・引抜き加工に関する一般的三次元的可容速度場を用いて、被加工材のダイス孔形への充満限界の解析手法を提案した。まず、矩形棒の押し・引抜き解析モデルとフィン付き棒の押し・引抜き解析モデルを提案し、被加工材のダイス孔形への充満の挙動に与える各加工パラメータの影響について検討した。被加工材の充満限界に関する解析結果は妥当性の有るものと考えられ、本解析手法は、ダイスの設計・素材寸法を選択などに対し、有効な情報を与え得るものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) V. Nagpal and T. Altan : Proc. 3rd North Amer. Metalworking Res. Conf.,(1975), 26.
- 2) D. V. Yang and C.H. Lee : Int. J. Mech. Sci., **20** (1978), 541.
- 3) R. Prakash and O.M. Khan : Int. J. Mach. Tool Des. Res., **19** (1979), 1.
- 4) B. Avitzur et al. : Proc. 20th Int. Mach. Tool Des. Res. Conf., (1979), 149.
- 5) S. Hoshino and J.S. Gunasekera : Proc. 21st Int. Mach. Tool Des. Res. Conf., (1980), 97.
- 6) M. Kiuchi, H. Kishi and M. Ishikawa : Proc. 22nd Int. Mach. Tool Des. Res. Conf., (1981), 523.
- 7) 木内 学, 岸 秀敏, 石川政和 : 塑性と加工, **24** (1983), 290.

論文

チタン製復水器管の生物汚損と
各種スポンジボール洗浄*

野世溪 精** 佐藤史郎***
恩田勝弘**** 加藤雄平****

Biofouling Control of Titanium Condenser Tubes
by New-type Abrasive Sponge Balls

Tadashi Nohetani, Shiro Sato,
Katsuhiko Onda and Yuhei Kato

チタン製復水器管の生物汚損と 各種スポンジボール洗浄*

野世溪 精** 佐藤史郎***
恩田勝弘**** 加藤雄平****

Biofouling Control of Titanium Condenser Tubes by New-type Abrasive Sponge Balls

Tadashi Nosetani, Shiro Sato,
Katsuhiko Onda and Yuhei Kato

The high reliability of thin wall welded titanium condenser tubes makes them put into wider application to not only nuclear power plants but also fossil ones in Japan. In the latter of marginal thermal efficiency, the disadvantage of the inherent biofouling tendency of titanium must be mitigated by any mechanical cleaning, because in most new sites the dosage of choline necessary to control the microbiofouling is prohibited by the local regulations. Well-known "Carborundum Ball" which is composed of a foam-rubber ball and abrasive particles adhered on its surface is useful to remove the fouling film, particularly the tenacious residual fouling film thoroughly, but is short in the durability. New-type "Polishing Ball (PB)" in which abrasive particles are mixed in the foam is expected to meet demands of keeping titanium condenser tubes clean with minimal decrease in the cleaning function and a long life of sponge ball.

Four kinds of PBs different in a particle density of about 1 to 6 particles/cm² of cross section of balls were evaluated at a model condenser situated in Owase-Mita Thermal Power Station of Chubu Electric Company using titanium tubes (28.5 mmOD × 0.5 mmTh × 16000 mmL) and no-chlorinated sea water for two years.

It was confirmed that PB presents better cleaning function compared with the normal sponge ball, in particular has no or slight tendency to the residual fouling. The cleaning of 10 balls for one hour every day by PBs with more than 2 particles/cm² maintained the cleanliness at more than 90 % (fouling resistance: less than 3×10^{-5} m²K/W).

In the cleaning by the normal sponge ball with medium hardness the residual fouling gradually progressed and the cleanliness factor decreased to less than 90 % in a few months.

1. はじめに

優れた海水耐食性を有するチタン製復水器管は、薄肉溶接管として原子力発電所に止まらず、プラントの信頼性向上を目的として火力発電所においても採用される動

向にある。伝熱性能の観点においては、チタン管はアルミニウム黄銅管より生物汚損を受けやすいため、チタン管の採用に当っては生物汚損対策に留意しなければならない。特に今後の立地においては、生物汚損対策として必要なレベルの塩素処理の実施は困難であり、これに代る機械的洗浄方法、すなわち、スポンジボール洗浄やブラシ洗浄を採用する必要がある。海外においては熱的な方式も応用されているが、我が国ではその適用は困難視されており、実施例は未だない。

* 火力原子力発電誌に投稿中
** 技術研究所応用研究部
*** 技術研究所、工学博士
**** 中部電力(株) 電力技術研究所

チタン管を合成樹脂の発泡体のみからなるスポンジボールで洗浄する場合、チタン管表面にち密な汚損層が徐々に蓄積していく残留汚損の発生が指摘されている¹⁾²⁾。この残留汚損の除去には、表面にカーボランダム研磨粒子を接着したスポンジボール（カーボランダムボールと称する）を用いることが有効であるが、研磨粒子が使用回数につれて脱落するため、カーボランダムボールは耐久性に欠ける。これに代るスポンジボールとして、合成樹脂発泡体に研磨粒子を練りこんだスポンジボール（ポリッシングボールと称する）が開発された。本報では、これら各種のスポンジボールを取りあげ、これらのスポンジボールの洗浄性能とそれに及ぼすスポンジボールの外径及びスポンジボール表面の影響について試験した。

2. 実験

2.1 実験装置

Fig. 1 に実験装置を示した。尾鷲三田火力発電所 1 及び 2 号機冷却海水管から取水した海水は、オーバーフロー管を有する受水槽に貯水され、ポンプによって加圧された後、流量計を経由して各供試管に通水される。供試管入口には、圧カタップ及びスポンジボール投入口が設けられており、水頭損失の測定及びスポンジボール自動投入が可能である。また、管出口には圧カタップに加えて、スライム測定用バイパス及びスポンジボール回収網が設けられている。

通水装置には 6 本のチタン管が水平に設置されており、供試管サイズは外径 28.5 mm × 肉厚 0.5 mm × 長さ 16,062 mm である。供試管の中央に汚れ計を取付けた。内面観察用の短管は供試管下流に取付けた。

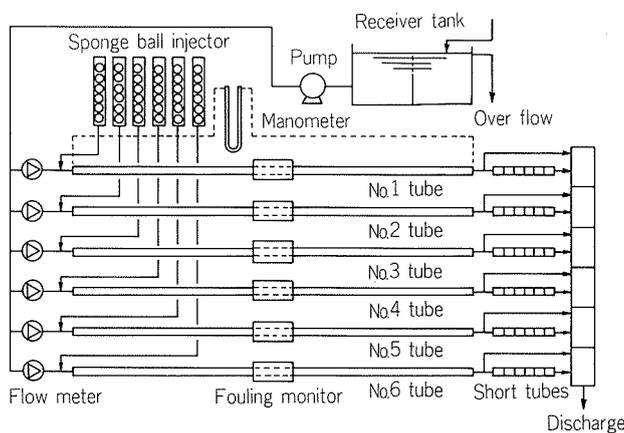


Fig. 1 Schematic diagram of model condenser.

2.2 汚れ計と汚れ係数

汚れ計の外観を Fig. 2 に示した。チタン管に同心的に取付けられた厚肉銅管（外径 85 mm × 内径 28.5 mm × 長さ 180 mm）に面状発熱体を巻付けて構成したヒータ

ブロックと、同外径 × 長さ 60 mm の標準ブロックの間に、銅-コンスタンタン熱電対製 10 段のサーモパイルを接続した。ヒータブロックの面状発熱体に一定の電力を供給し、ヒータブロックを加熱する。サーモパイルの出力が定常に達した時点で電力を遮断し、ヒータブロックの冷却曲線を求め、ヒータブロック温度の時間変化から管内面熱伝達係数 (h_i) を算出した³⁾⁴⁾。汚れ計の出力例を Fig. 3 に示した。 h_i は、Dittus-Boelter の

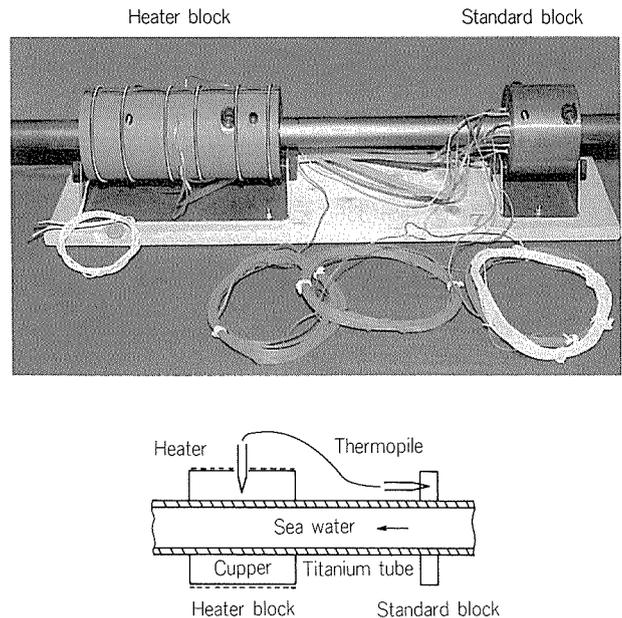


Fig. 2 Overall view of fouling monitor.

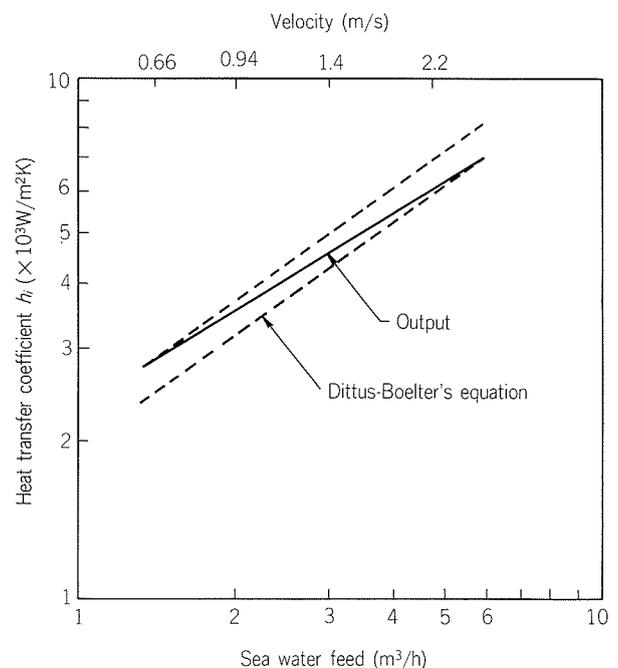


Fig. 3 Inside heat transfer coefficient calculated from the output of fouling monitor.

式に対して低流速側につきやや高め、高流速側につきやや低めという傾向を示した。

本報における汚れ係数は、次式で定義した。

$$r = 1/h_{it} - 1/h_{ii} \quad (1)$$

ここで、

h_{it} : 時間 t における管内面熱伝達係数
(W/m²K)

h_{ii} : 運転開始時の管内面熱伝達係数
(W/m²K)

r : 時間 t における汚れ係数

以下、汚れ係数は、10⁻⁵m²K/W を 1 単位とし、Fouling Unit, すなわち、FU と略記する。

なお、汚れ計の互換誤差は ± 0.5 FU 以内であった。また、清浄度 CF は次式によって計算した。

$$CF = 1/(1 + 3360 r) \times 100 (\%) \quad (2)$$

ここで、チタン管清浄時の熱通過率は火力発電必携⁵⁾に従い、3360 W/m²K とした。

2.3 供試スポンジボール

供試スポンジボールは Table 1 に示した。供試したポリッシングボールは 4 種類で、研磨粒子練りこみ量を変えたもの 3 種類及び外径を変えたもの 1 種類である。研磨粒子 (すべてのポリッシングボールについて同じ) の外観を Fig. 4 に、ポリッシングボールの発泡状態を Fig. 5 に示した。研磨粒子の粒径は 0.22~0.5 mm で、0.5 mm 近くのものが多かった。PB1-31, PB2-31 並びに PB2-32 の発泡状況はほぼ同じであったが、PBN-31 はこれらに比較して粗かった。研磨粒子の存在密度 (粒子数/断面積) を各スポンジボールの切断面において測定した結果を Table 1 に示した。研磨粒子数には表面に必ずしも露出しておらず、発泡体膜を透して存在が確認されるも

のも含めた。研磨粒子密度は、PB1-31 が最も多く 5~6 個/cm² で、ついで PBN-31, PB2-31, PB2-32 の順であった。特に、PB1-31 の外表面の研磨粒子数は約 150 個で、切断面における存在密度からの算出値とほぼ一致していた。

供試スポンジボールの管内面擦過力、最小通管差圧及び圧潰荷重の定義及び測定法を次に記述した。

(1) スポンジボールの管内面擦過力

Fig. 6 に示すように、海水中に設置したチタン管 (外径 28.58 mm × 肉厚 0.5 mm) 内を通過させるに要する力をばね秤を用いて測定し、その最大値を管内面擦過力とした。

(2) スポンジボールの最小通管差圧

Fig. 7 に示すように、スポンジボールをチタン管入口に位置させ、水压を徐々に増加し、スポンジボールが通管し始めるに要する入口部を含む供試管全長の差圧とした。

(3) スポンジボールの圧潰荷重

Fig. 8 に示すように、スポンジボールをばね秤の上に置き、外径を 5 mm 及び 10 mm 押潰すのに要する荷重を測定した。

以上の各測定値を Table 1 に併記した。PB1-31 の管内面擦過力及び最小通管差圧は、外径を同じくする他のポリッシングボール PB2-31 及び PBN-31 のそれぞれ約 5~10 割及び 5~7 割増しと大きかった。この理由として、これら 3 種類のポリッシングボールの圧潰荷重には大きな差がなかったことから、表面の研磨粒子の作用が考えられた。そこで、PB1-31 の表面の研磨粒子を丹念に取除いて、表面研磨粒子数と管内面擦過力の関係を求め、Fig. 9 に示した。Fig. 9 より、PB1-31 の大きな

Table 1 Various sponge balls used in the test.

Sponge ball	Characteristics	Mark	Diameter nominal (measured) (mm)	Particle density (pieces/cm ²)	Friction force (gf)	Minimum head for passing sponge ball (mAq)	Crushing load (gf)		Remarks
							Decrease in diameter		
							5 mm	10 mm	
Polishing Ball	Abrasive particles of about 0.5 mm Dia. are mixed in foam rubber.	PB1-31	31(30.3)	5 to 6	870	1.06	350	700	Fine foam Stop manufac. in '86
		PB2-31	31(30.2)	0.5 to 1	570	0.70	350	630	Fine foam
		PB2-32	32(31.7)	Max : 0.5	920	1.05	350	630	Fine foam
		PBN-31	31(30.2)	1.5 to 2	430	0.63	360	600	Coarse foam like SB series
Sponge Ball	Fairly useful and of wide application to cleaning copper alloy condenser tubes	SB-30	30(29.1)	—	400	0.63	350	590	Medium hard
		SB-31	31(30.0)	—	920	1.10	500	990	Medium hard
		SB-32	32(31.7)	—	1180	1.84	470	910	Medium hard
Carborundum Ball	Abrasive particles are adhered on the surface.	CB-30	30	—	1740	1.91	1130	2090	Used at the start and the end of each run

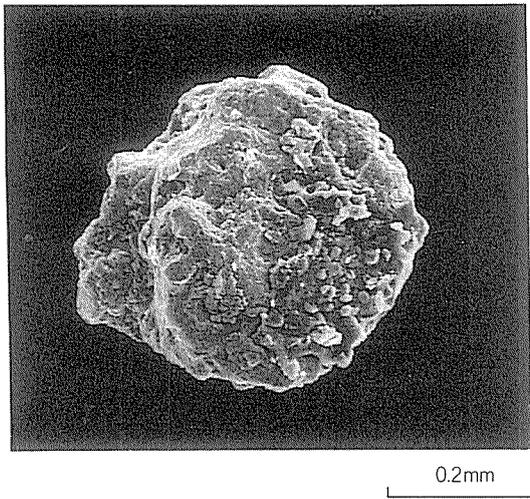


Fig. 4 SEM image of abrasive particle mixed in Polishing Ball.

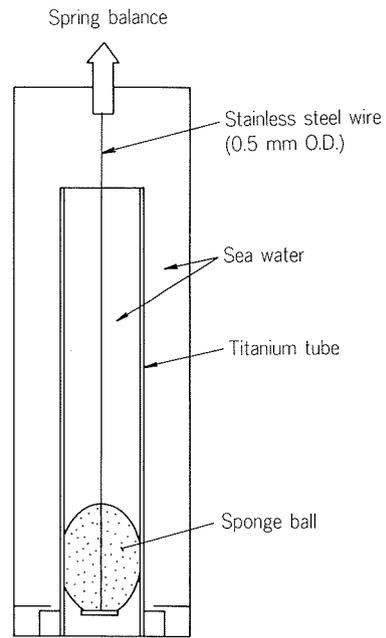
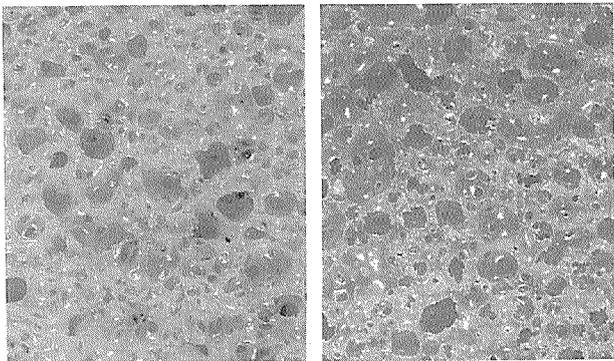
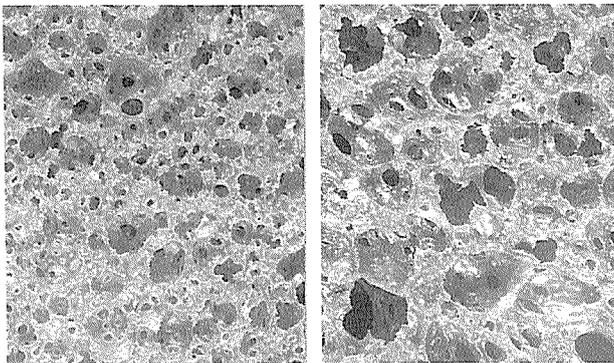


Fig. 6 Measurement of friction force.



(1) PB1-31

(2) PB2-31



(3) PB2-32

(4) PBN-31

Fig. 5 Foam size of Polishing Balls.

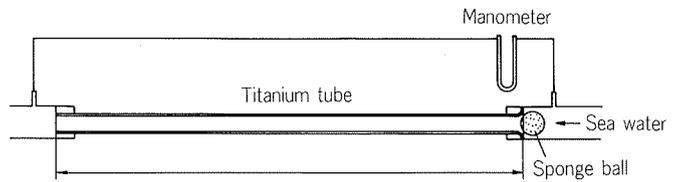


Fig. 7 Measurement of minimum head necessary for sponge ball to pass into the test tube.

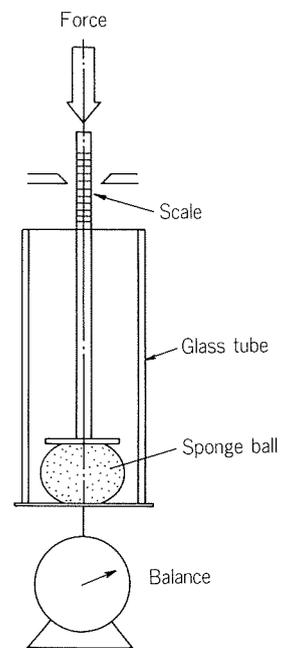


Fig. 8 Measurement of crushing load.

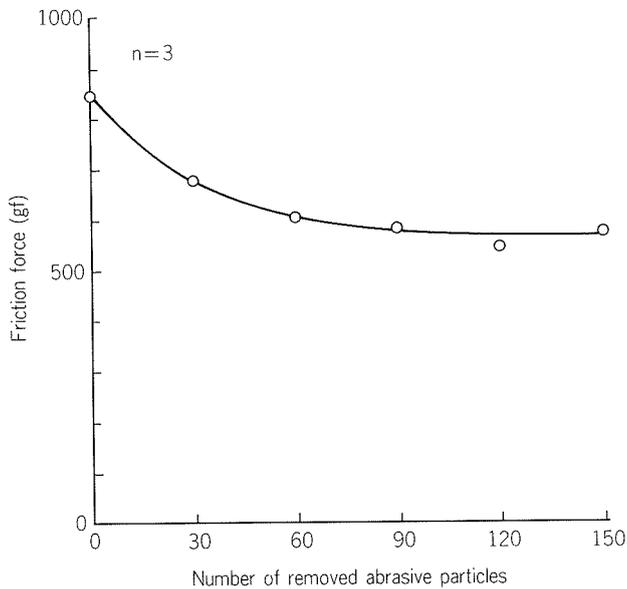


Fig. 9 Relation between the friction force and number of abrasive particles removed from the surface of PB1-31.

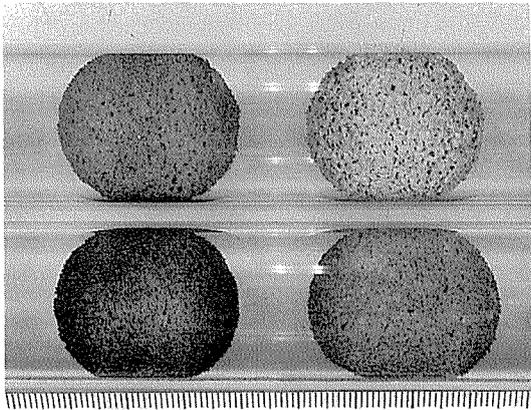


Fig. 10 Deformation of sponge balls pushed into the glass tube with I. D. 26.5 mm.
Upper : PB1-31, PB2-31
Lower : PBN-31, PB2-32



Fig. 11 Surface of Carborundum Ball CB-30 (×5).

管内面擦過力は発泡体と管内面との摩擦力に、表面の研磨粒子と管内面との摩擦力が加わったことが明らかであった。また、管内面擦過力は表面研磨粒子数の減少につれて減少するところから、PBN-31 及び PB2-31 の研磨作用は PB1-31 より小さいと思われた。なお、供試管と同じ長さのチタン管を用いて別途行われた通管耐久性試験では、PB1-31 の表面研磨粒子数は新品につき約 150 個、通管回数 250 回につき約 120 個、500 回につき約 100 個、1,000 回につき約 80 個、2,000 回につき約 60 個に減少した。一方、カーボランダムボールにおいては 500 回の通管で研磨粒子が殆ど消失した。

他のポリッシングボールより約 1.5mm 外径の大きい PB2-32 の管内面擦過力は PB2-31 のその約 1.5 倍、PBN-31 のその約 2 倍であった。PB2-32 の大きな管内面擦過力は圧潰荷重及び研磨粒子密度からみて、発泡体自身と管内面との摩擦が主であって、外径差に基づく接触面積が大きくなったことによるもの (Fig. 10 参照) と考えられた。

カーボランダムボール CB-30 の外観を Fig. 11 に示した。その表面に貼付されている研磨粒子の外径は 0.5 ~ 1 mm であった。本試験におけるカーボランダムボールの使用目的は、第 1 期から 3 期にかけての期が変わるごとに管内面の汚れを出来るだけ完全に除去するためであり、その際の通管個数は予備実験の結果に基づき 30 とした。

3. 実験結果

3.1 第 1 期 (1985年10月4日~1986年3月8日)

Table 2 に示す各種の通水及び洗浄条件下において、軽度の研磨作用を有するポリッシングボール (PB1-31) の洗浄性能を、アルミニウム黄銅管の洗浄において実績のあるスポンジボール中硬質 (SB-30 及び SB-31) と比較することを目的として試験を行った。洗浄条件は、1 個/2h の高頻度洗浄、6 個/h × 1h/2 ~ 3 日の間欠洗浄、清浄度が 95% を下回れば洗浄する CPU 制御方式 (6 個/回) 及び汚れ速度をモニターするための 1 か月間洗浄なしとした。通水条件の中に、高 (2.2m/s) 及び低 (0.66m/s) の一定流速に加えて、昼間高流速 × 夜間低流速という DSS 運転条件も検討した。

供試した 3 種類のスポンジボール洗浄によって得られた汚れ曲線を Fig. 12 に示した。

SB-30 : No.1 (2.2m/s, 1 個/2h) の汚れ曲線は経時につれて顕著に上昇しており、供試管 (内径 27.5 mm) に対しては、SB-30 は洗浄能力不足であると評価された。試験終了時の No. 1 の管内面には褐色の汚損皮膜が形成されていた。この汚損皮膜を CB (カーボランダムボール) 洗浄により除去したが、その際採取された No. 1 の付着物量は 0.0021ml/cm² (湿体積; 採取法及び測定法は

Table 2 Test conditions in the 1st Run.

Tube	Cleaning	Cooling water	Duration & sponge ball		
			'85 Oct. 4 to '85 Nov. 29	'85 Dec. 1 to '86 Feb. 7	'86 Feb. 8 to '86 Mar. 8
No. 1	Highly frequent 1 ball/2h	2.2 m/s	SB-30	PB1-31	SB-31
No. 2	Intermittent 6 balls/h × 1h/2~3d	2.2 m/s	SB-30	PB1-31	SB-31
No. 3	C.F. ⁽¹⁾ ≥ 95% CPU-controlled	2.2 m/s	SB-30	PB1-31	SB-31
No. 4	C.F. ⁽¹⁾ ≥ 95% CPU-controlled	DSS ⁽³⁾ 2.2m/s×14h 0.66m/s×10h	SB-30	PB1-31	SB-31
No. 5	Intermittent 6 balls/h × 1h/2~3d	0.66 m/s	SB-30	PB1-31	SB-31
No. 6	Free fouling (Every month) ⁽²⁾	2.2 m/s	(CB-30) ⁽²⁾	(CB-30) ⁽²⁾	(CB-30) ⁽²⁾

(1) C.F. : Cleanliness Factor

(2) At the end of the test No.6 tube was cleaned by the successive passing of 30 pieces of Carborundum Ball with nominal O.D. of 30 mm (CB-30).

(3) Daily Start & Stop operation of the unit.

文献 1) 参照) であった。No. 2 及び No. 3 にも No. 1 と同様の汚損皮膜が観察された。特記すべきは、低流速の No. 5 (0.66m/s, 6 個/回 × 1 回/2 ~ 3 日) の定例洗浄後の内面汚損皮膜は一番薄いように観察されたことである。次いで、薄かったのは DSS 運転の No. 4 であった。

PB1-31: No. 1 (2.2m/s, 1 個/2h) の内面は金属地肌を呈していた。これはポリッシングボールの含有する研磨粒子による研磨作用と高頻度洗浄の相乗作用の結果、汚れの成長速度より除去速度の方が上回ったためとみられた。試験終了時の No. 1 の内面付着物量は 0.0002 ml/cm² と少なかった。他の管の洗浄後の汚れ係数が上昇傾向を示していたのは、洗浄頻度が少ないため汚れの成長速度が除去速度を上回ったため、汚れが徐々に蓄積したものと思われる。なお、低流速の No. 5 及び DSS 運転の No. 4 においても金属地肌が散見された。

SB-31: No. 1 (2.2m/s, 1 個/2h) の試験終了時の管内面は薄い褐色皮膜に覆われていた。この SB-31 の残留汚れの発生傾向は、同じ洗浄頻度の SB-30 に比して極めて緩慢であった。これは、SB-31 の管内面擦過力が SB-30 より大きいことによると思われる。他の系列では明らかに、かなり大きい残留汚損の徴候が認められた。

以上の第 1 期試験から、(1) PB1-31 の洗浄性能は第 1 期試験における 3 種類の供試スポンジボール SB-30, SB-31 及び PB1-31 のなかでは最も優れている、(2) PB1-31 の優れた洗浄性能は研磨粒子によるところが大きい、(3) 外径の大きい方、あるいは管内面擦過力の大きい方が洗浄能力は大きい、(4) 洗浄頻度の高いほうが汚れは小さい、(5) 第 1 期を通じて、通水のままの管 (No. 6)

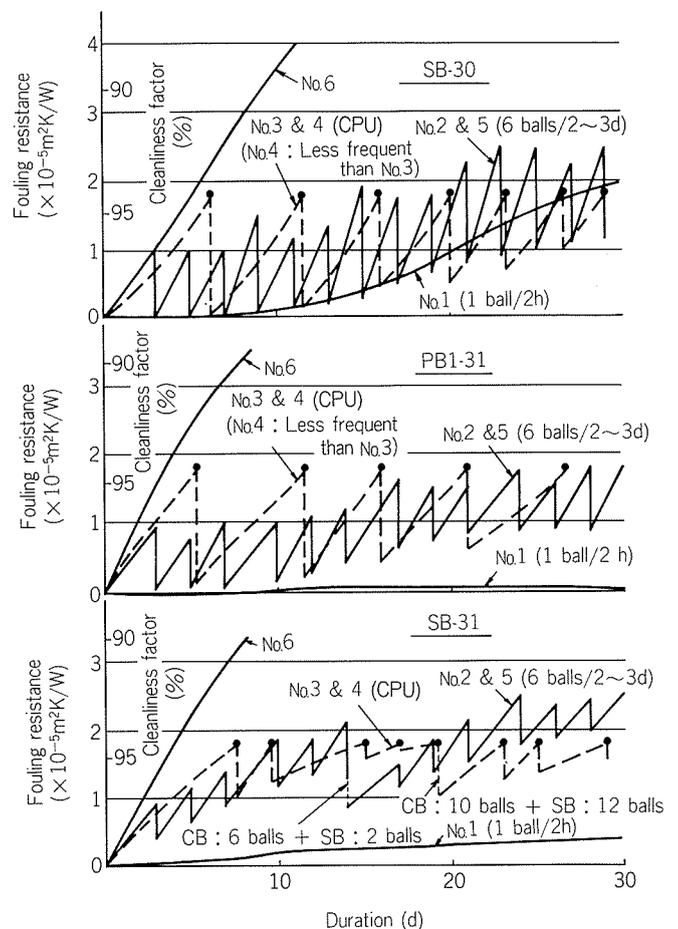


Fig. 12 Fouling in the 1st Run.

の汚れ速度は約 0.5 FU/day であった、等の結果が得られた。

3.2 第2期前半 (1986年4月12日～8月1日)

第1期において、汚れ速度は約 0.5 FU/day であり、毎日洗浄することが望ましいとみられた。そこで、毎日洗浄という条件下においてSB-31 と PBI-31 の洗浄性能を比較した (Table 3 参照)。

供試スポンジボール (SB-31, PBI-31) の洗浄によって得られた汚れ曲線を Fig. 13 に示した。SB-31 と PBI-

31 の洗浄性能の差は、No. 1 (SB-31) と No. 2 (PBI-31) の汚れ曲線並びに後述の残留付着物量に顕著に現われた。試験開始後約 2 か月間については、両者の汚れ曲線に大差は認められなかったが、3 か月目あたりから No. 1 (SB-31) の汚れが目立つようになった。特に、洗浄後の汚れ係数は7月中旬より 3 FU を上回るようになり、その後徐々に増加して7月末には 5 FU に達した。一方、No. 2 (PBI-31) のそれは7月末においても 2.5 FU にすぎなかった。なお、7月中旬以降の No. 1 の洗浄前の汚れ係数は洗浄後の値に対して約 2 FU 大きく、この値は

Table 3 Test conditions in the 2nd Run.

Tube	Former half ('86 Apr. 12 to Aug. 1)		Latter half ('86 Aug. 1 to Oct. 6)	
	Sponge ball	Cleaning Cooling water	Sponge ball	Cleaning Cooling water
No.1	SB-31	5balls/h×1h/d 2.2m/s	SB-31	5balls/h×1h/d 2.2m/s
No.2	PBI-31	5balls/h×1h/d 2.2m/s	PB2-31 ⁽¹⁾	5balls/h×1h/d 2.2m/s
No.3	SB-31	5balls/h×1h/d DSS	SB-31	3balls/h×1h/d DSS
No.4	PBI-31	5balls/h×1h/d DSS	PB2-31 ⁽¹⁾	3balls/h×1h/d DSS
No.5	PBI-31	5balls/h×1h/2~3d 2.2m/s	(CB-30) ⁽³⁾	Free fouling 2.2m/s
No.6	(CB-30) ⁽²⁾	Free fouling 2.2m/s	(CB-30) ⁽²⁾	Free fouling 2.2m/s

(1) The evaluation of PB2-31 started from Sep.6th. From Aug.1st to Sep.6th, PBI-31 had been tested.

(2) Carborundum Ball cleaning of every month.

(3) Carborundum Ball cleaning of every two weeks.

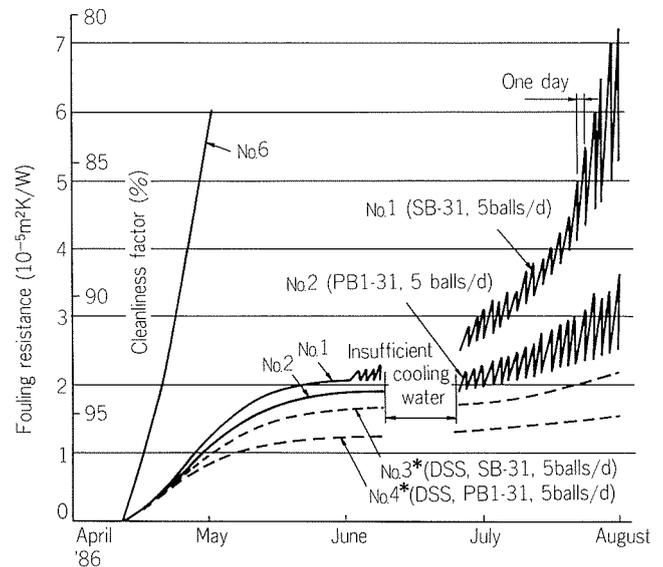


Fig. 13 Fouling in the former half of the 2nd Run.

* : Variations in fouling resistance of No. 3 & 4 were less than No.1.

Table 4 Amount of inside slime removed by sponge ball cleaning at the end of the former half of the 2nd Run.

Tube	Test conditions	Test condition CB cleaning ⁽¹⁾ after test condition	Wet volume		Dry weight	
			ml	ml/cm ²	g	mg/cm ²
No.1	SB-31 5balls/d×2.2m/s	SB-31 : 5balls	58.2	4.1×10 ⁻³	1.10	0.078
		CB-30 : 5balls	166.5	11.7	2.80	0.196
No.2	PBI-31 5balls/d×2.2m/s	PBI-31 : 5balls	37.5	2.6	0.63	0.044
		CB-30 : 5balls	15.8	1.1	0.33	0.023
No.3	SB-31 5balls/d×DSS	SB-31 : 5balls	10.5	0.7	0.37	0.026
		CB-30 : 5balls	69.8	4.9	1.37	0.096
No.4	PBI-31 5balls/d×DSS	PBI-31 : 5balls	3.5	0.2	0.21	0.014
		CB-30 : 5balls	0.2	0.0	0.18	0.013
No.6	Free fouling 2.2m/s	SB-31 : 5balls	646.3	45.2	19.98	1.40
		CB-30 : 5balls	1.0	0.0	0.99	0.007

(1) CB (Carborundum Ball) cleaning : At the CB cleaning, slime removed by the initial six (6) CB balls of total 30 balls was collected.

通水のままの管 (No. 6) に見られた汚れ速度を上回っていた。したがって、この時期においては1日毎の洗浄よりは12時間毎の洗浄が望ましいと思われた。

1986年8月1日に供試スポンジボールによる定例洗浄に続いてCB洗浄を行い、スライム量を測定した (Table 4 参照)。No. 1 (SB-31) においては、定例のSB-31洗浄 (6個投入) では58 ml (湿体積) のスライムを除去したにすぎなかった。ところが、次に行ったCB洗浄 (CB-30: 6個投入) では167 ml (湿体積) という多量の付着物が除去された。他方、No. 2 (PBI-31) においては定例のPBI-31洗浄 (6個投入) につき38 ml (湿体積)、次のCB洗浄 (CB-30: 6個投入) につき16 ml (湿体積) の付着物量であった。これらのことから、PBI-31は残留汚れを生じ難いことが再確認された。残留汚れに関する同様の傾向が、その程度はやや軽かったが、DSS運転のNo. 3及びNo. 4においてもみられた。

第2期前半においても、第1期と同様、DSS運転の方が汚損され難いという結果が得られた。

3.3 第2期後半 (1986年8月1日～10月6日)

PBI-31の製造中止がタプロゲ社から伝えられたので、代ってPB2-31を入手し、1986年9月6日からNo. 2 No. 4にて試験した。試験条件をTable 3に併記した。第2期後半の汚れ曲線をFig. 14に示す。

1986年9月6日以降の汚れ曲線をFig. 13及びFig. 14の9月6日以前のデータと比較すると、PB2-31の洗浄性能はPBI-31より劣っているものと判断された。この理由として次のことが挙げられた。Table 1から、PB2-31

の圧潰荷重はPBI-31とほぼ同じであるが、PB2-31の管内面擦過力はPBI-31の約7割であった。この差は主として研磨粒子の表面密度の差によってもたらされたものであり、研磨作用の差が洗浄能力の差となって顕われたものであるとみられた。したがって、PB2-31によってPBI-31と同等の洗浄結果を得るためには、洗浄1回当たりのボール個数を多くすることが必要であると思われた。PB2-31自体の洗浄能力を向上させる方策としては、発泡体の圧潰荷重を大きくする、さらに研磨粒子の表面密度を高めることが考えられる。

1986年10月7日試験終了時の内面観察では、No. 2 (PB2-31) の表層スライムはNo. 1 (SB-31) より、また、No. 4 (DSS, PB2-31) のそれはNo. 3 (DSS, SB-31) よりいずれも少なかった。したがって、ポリッシングボール (PB2-31) はスポンジボール中硬質 (SB-31) より洗浄性能に優れていることが明らかであった。

3.4 第3期 (1986年11月7日～1987年1月27日)

第2期後半の結果から、PB2-31はやや洗浄能力不足と評価されたので、第3期においては外径の1mm大きいPB2-32を試験することにした。PBN-31を入手したので、これら2種類のポリッシングボールの洗浄能力をSB-31及びSB-32と比較した (Table 5 参照)。第3期においては、洗浄頻度は10個/h × 1h/回 × 1回/日 (略号: 10個/日) を主にした。得られた汚れ曲線をFig. 15に示した。洗浄性能は優れた方から次の順であった。

PBN-31 > PB2-32 >> SB-32 > SB-31

試験終了時における内面観察では、定例洗浄後の表層スライムはNo. 5 (PBN-31, 10個/日) が最も少なく、次いでNo. 3 (PB2-32, 10個/日) が少なかった。No. 1 (SB-31, 10個/日) 及びNo. 2 (SB-32, 10個/日) は、他の管に比較して表層スライムが多かった。

PB2-32の洗浄頻度10個/日における残留汚れは5個

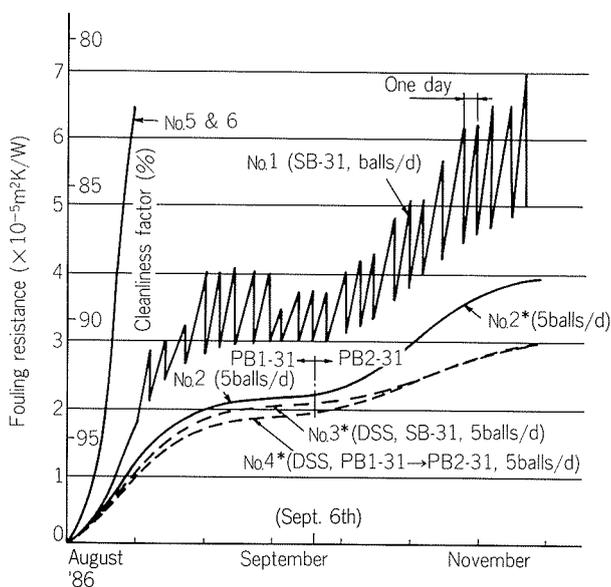


Fig. 14 Fouling in the latter half of the 2nd Run.

* : Variations in fouling resistance

No. 2 : nearly equal to No. 1

No. 3 & 4 : about half of No. 1

Table 5 Test conditions in the 3rd Run.

Tube	'86 Nov. 7 to '87 Jan. 27	
	Sponge ball	Cleaning Cooling water
No. 1	SB-31	10balls/h × 1h/d 2.2m/s
No. 2	SB-32	10balls/h × 1h/d 2.2m/s
No. 3	PB2-32	10balls/h × 1h/d 2.2m/s
No. 4	PB2-32	5balls/h × 1h/d 2.2m/s
No. 5	PBN-31	10balls/h × 1h/d 2.2m/s
No. 6	(CB-30) ⁽¹⁾	Free fouling 2.2m/s

(1) Every month

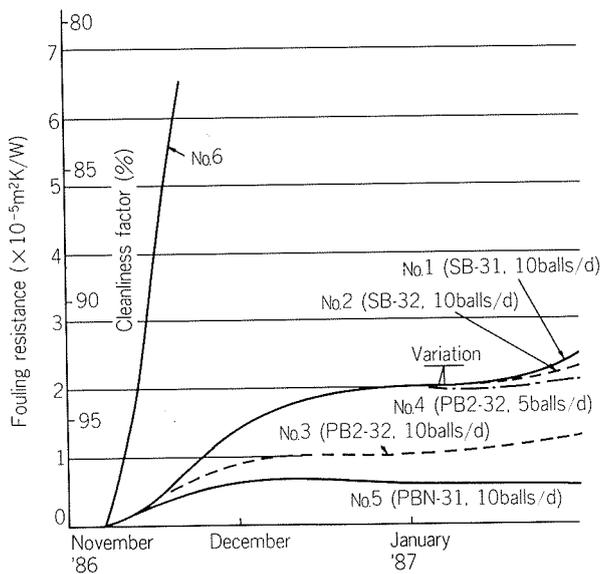


Fig. 15 Fouling in the 2nd Run.

/日に比較して約半分で、洗浄回数と汚れ除去量がほぼ比例していた。これは PB2-32 が有する軽度の研磨作用によるものと思われた。

PBN-31 の管内面擦過力は PB2-32 の約半分 (Table 1 参照) にも拘わらず、PBN-31 の洗浄性が PB2-32 より勝っていたこと、及び PB2-32 はやや大きい、あるいはほぼ同じ管内面擦過力を有する SB-32 や SB-31 より優れた洗浄性能を発揮したことから、スポンジボールの研磨性及び管内面擦過力の関係について次のことが考えられた。

チタン管の洗浄には研磨性を有するスポンジボールが望ましい。この場合、洗浄ボールの耐久性からは研磨粒子を貼りつけたカーボラダムボールよりはポリッシングボールのように研磨粒子を練りこんだスポンジボールが推奨される。スポンジボールの洗浄性能は、ある程度の管内面擦過力の下においては研磨粒子密度と洗浄頻度によって変化する。本実験からは、研磨粒子密度は 2 個/cm² 以上が推奨された。一方、管内面擦過力は、スポンジボールの外径、圧潰荷重及び研磨粒子密度に支配されるが、PBN-31 のデータから判断すると、チタン管の洗浄に必要な管内面擦過力は、2 個/cm² 以上の研磨粒子密度を有するスポンジボールにあっては、450gf以上が望ましいと思われた。

3.5 通水のままの管における汚れ速度の経時変化

No. 6 管を主とする汚れ速度の経時変化を Fig. 16 に示した。夏期(1986年7月~10月)の汚れ係数は 0.7 FU/day 以上であり、ピーク値は 1.3 FU/day を示した。秋から春にかけての汚れ係数は 0.3~0.5 FU/day であり、ほぼ一定していた。この間の汚れ係数と水頭損失について Fig. 17 に示した。1986年8月13日から9月4日にかけて、No. 6 管の汚れ係数は 18~21 FU の飽和値を示し

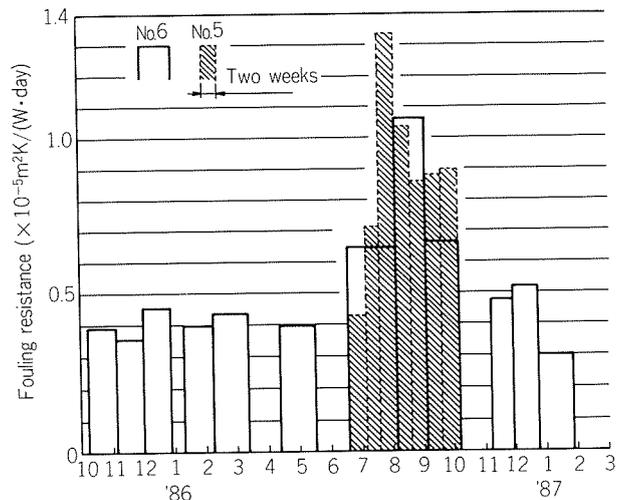


Fig. 16 Fouling speed of the free fouling tubes.

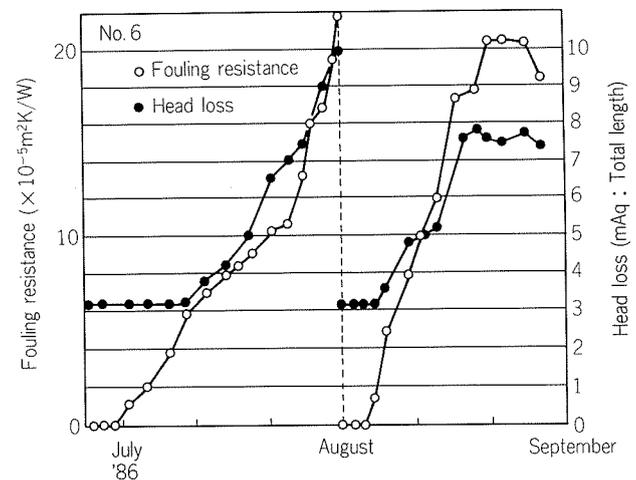
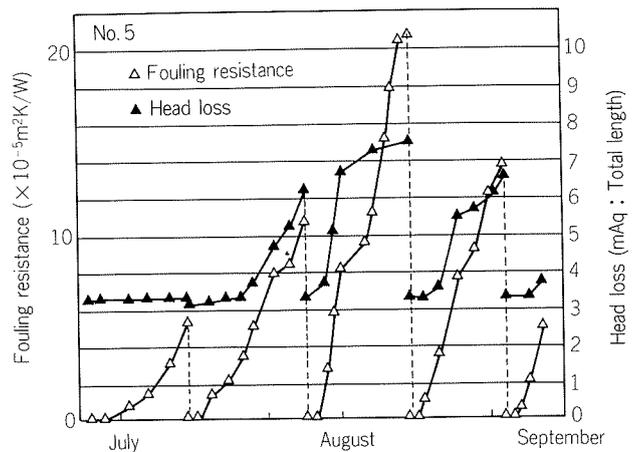


Fig. 17 Variation in fouling resistance and head loss of the free fouling tubes.

た。同時に、水頭損失も約 7.5 mAq で飽和していた (洗浄時: 3.2 mAq)。

汚れ曲線には、Fig. 17 に示すように夏期のピーク時においても 2~3 日の潜伏期間がみられた。その他の季節における潜伏期間は全般により長かった。

3.6 海水水質

代表的な成分に関する分析結果を **Table 6** に示す。試験海水は、河川入口取水のため10~15%稀釈されていたが、安定した成分値を示した。

海水温度の経時変化を **Fig. 18** に示した。海水温度の最高及び最低はそれぞれ 27.7 及び 11.9°C であった。1987年1~2月の水温は1986年1~2月に比して約4°C高く、暖冬の影響が現われていた。

Table 6 Water chemistry

Item	1st Run	2nd Run	3rd Run
	'85 Oct. to '86 Mar.	'86 Apr. to '86 Oct.	'86 Nov. to '87 Jan.
pH	8.10	8.17	8.11
Conductivity(mS/cm)	45.7	43.2	48.0
Cl ⁻ (mg/l)	18680	18200	19100
Sampling	19	10	5

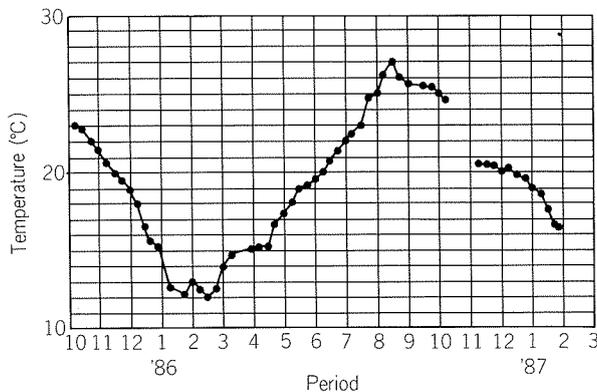


Fig. 18 Cooling sea water temperature.

4. ま と め

(1) ポリッシングボールは、その含有する粒径 0.5mm 程度の研磨粒子のためスポンジボール中硬質に比較して洗浄能力に優れており、特に残留汚れを抑制し得るという点で有用であることが確認された。

(2) 研磨粒子の存在密度が 2 個/cm² 程度のポリッシングボール洗浄においては、10 個/日の洗浄頻度によってチタン管の清浄度をほぼ 90% 以上に維持できた。ただし、夏期においては 1 回/日の洗浄では、僅か 1 日の間に汚れが $1.3 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ K/W}$ 増加することがあり、12 時間毎の洗浄が熱効率の点から有用とみられた。

(3) スポンジボール中硬質洗浄においては、残留汚れが徐々に進行し、2~3 か月で清浄度が 90% 以下に低下した。

(4) カーボランダムボールは残留汚れの除去に著効を發揮した。なお、この洗浄ボールの耐久性には難があった(500 回以上使用すると表面の研磨粒子が脱落し、研磨力がほとんど消滅した)。

なお、本研究は中部電力(株)総合技術研究所(現・電力技術研究所) 殿からの委託研究として実施されたものである。

文 献

- 1) T. Nosetani, S. Sato, K. Onda, J. Kashiwada & K. Kawaguchi: Sumitomo Light Metal Technical Reports, 22 (1981), 30.
- 2) L. R. Berger and J. A. Berger: Final Draft Entitled, "Counter Measures to Microbiofouling in Simulated OTEC Heat Exchanger Using Sea Water in Hawaii" Published in Applied Environmental Microbiology.
- 3) J. G. Fetkovich, G. N. Granneman, D. L. Meier and C. W. Fette: Proc. 12th Annu. South East. Seminar on Thermal Science, VA. "A Novel Method of Measuring Heat Transfer Coefficients with High Precision", (1976).
- 4) T. M. Kuzay and D. A. Bors: ASME HTD-Vol. 35, "Fouling in Heat Exchange Equipment", (1984), 89.
- 5) 火力発電技術協会: 火力発電必携, (昭和50年), 220.

技術資料

アルミニウム圧延における
最近の板クラウン・形状制御*

杉江明士**

Crown and Shape Control Systems
for Aluminium Rolling

Akio Sugie

アルミニウム圧延における 最近の板クラウン・形状制御*

杉江明士**

Crown and Shape Control Systems for Aluminium Rolling

Akio Sugie

This review describes briefly some examples of the strip crown control system and the shape control system which have been applied for aluminium hot and cold rolling mill. Two types of control system, the set-up control system before rolling and the feedback control system during rolling, are used for each strip crown at hot rolling and strip shape at cold rolling.

1. 緒言

熱間から冷間圧延を経て製造されたアルミニウムコイルに対して、全長全幅の板厚を従来以上の高精度に保証することが要求されている。

そのためには、長手方向の板厚精度を決定する主に冷間圧延での板厚制御 (AGC)、板幅方向の板厚精度を決定する熱間圧延での板クラウン制御、そして板クラウン制御に関連して必要となる熱間・冷間圧延での形状制御のいずれもが高精度に行われなければならない。

鋼板薄板圧延に比べて、アルミニウムの圧延は、製品用途の上から、より厳しい板クラウン、形状の精度が要求される場合が多い。一方、アルミニウム圧延では、板クラウン制御装置の効果がでにくい¹⁾、形状不良が発生し易い²⁾、冷間圧延時の形状と最終製品の形状が必ずしも一致しない³⁾、加減速中の圧延荷重変化が大きいなど、不利な条件も多い。制御について見れば、冷間圧延の形状制御が早い時期から実用化されているが、熱間圧延の板クラウン・形状制御はオペレータの技能に頼るところが多い。本資料は、アルミニウムの熱間圧延及び冷間圧延を対象に、今までに実用化されている、あるいは、提案されている板クラウン制御システム・形状制御システムの特徴をまとめたものである。

2. 各種の板クラウン・形状制御装置

表1に国内外のアルミニウム熱間圧延あるいは冷間圧

延において実用化されている、主な板クラウン・形状制御装置をまとめた。

表1の他に、熱間・冷間圧延ともに、クーラントスプレイのゾーンコントロールによるロールのヒートクラウンの制御が使用される。熱間仕上圧延機では75～100mmピッチ、冷間圧延機では50～75mmピッチ程度にノズルが配置されている場合が多い。

3. 熱間圧延の板クラウン 制御システムの適用例

3.1 一般論

主に缶エンド材・缶ボディ材について、前述した全長全幅にわたる板厚の高精度保証のために、熱間圧延後の板クラウン%を1.0%以下、さらには0.5%以下にすることが要求されつつある。また、純アルミニウム系の材料については、エッジアッププロファイルの防止や、後工程の冷間圧延・箔圧延での圧延性を良好に保つために、熱間圧延後に、例えば、0.8～1.2%という範囲の板クラウン%が要求される場合がある。

このような板クラウンへの要求の厳しさから、アルミニウム熱間圧延ラインへの板クラウン計 (板プロフィール計) 導入の歴史は古く、現在では国内の半数以上の熱間仕上圧延機出側に、固定型と走査型の2台のX線板厚計からなる板クラウン計が設置されている。

しかし、アルミニウム熱間圧延は、鋼板の熱間圧延に比べて板の形状不良 (ひずみ) が現われやすいこと、ロールのヒートクラウンの予測と入側板クラウンの予測が困難なことのために、完全に実用化されている板クラウ

* 軽金属学会発刊予定の研究報告書「アルミニウム薄板の板クラウンおよび形状制御の現状」の一部に収録予定

** 技術研究所プロセス研究部

表1 アルミニウム圧延における主な板クラウン・形状制御装置の概略図

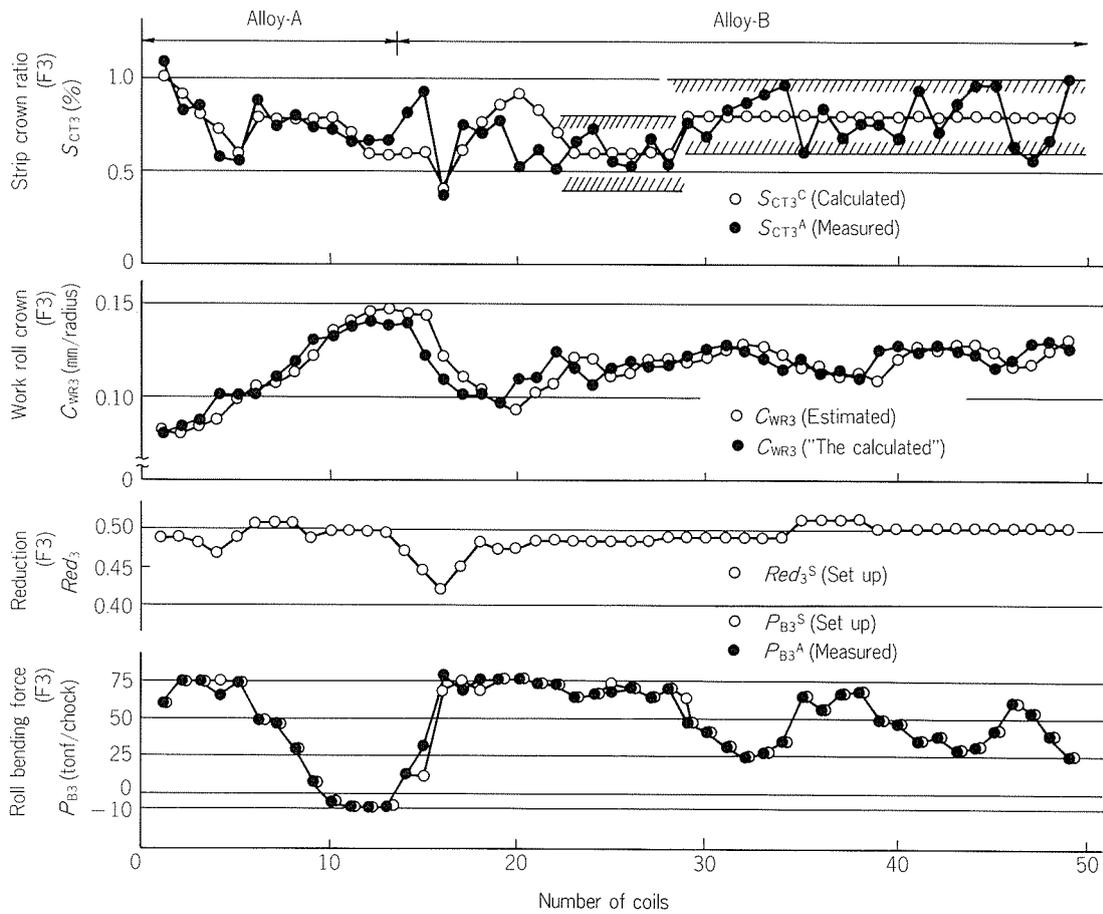
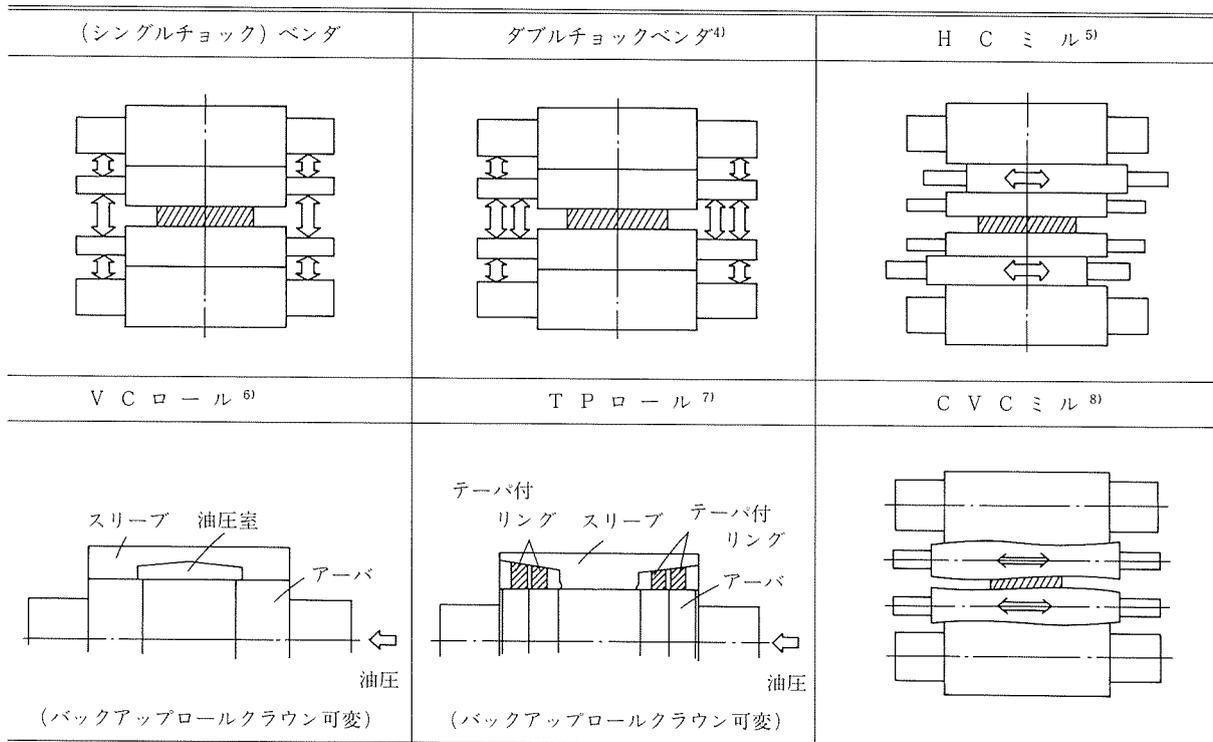


図2 板クラウンセットアップ制御システム(1)の適用例⁹⁾

ン制御システムはまだ数少ない。今までに公表されているセットアップ制御システム及び圧延中のフィードバック制御システムを中心に、以下にその内容をまとめる。

3.2 セットアップ制御システム(1)

ロールベンダとVCロールをもつ3スタンド熱間仕上圧延機に対して、与えられた目標板クラウン%を実現するような、F1～F3スタンドの圧下配分と、ロールベンディング力及びVCロール圧力の設定値を計算するシステムが実装されている⁹⁾。ロールのヒートクラウンは、前コイルの板クラウン%・圧延荷重・ロールベンディング力・VCロール圧力の実測値から板クラウン簡略計算モデルを用いて逆算した値を基に推定した値を用いる。

計算の概略フローチャートを図1、適用結果の一例を図2(前ページ)にそれぞれ示した。目標板クラウン%を0.6%から0.8%に変更した場合に、ほぼ対応した板クラウン%が得られている。

3.3 セットアップ制御システム(2)

ダブルショックベンダとVCロールをもつ3スタンド熱間仕上圧延機に対して、ロールクーラントスプレイのパターン・ロールベンディング力・VCロール圧力の設定値を計算するシステムが実装されている¹⁰⁾。板プロフィールの目標値と予測計算値の差を8パターンに分類し、各パターン毎に3種の制御装置の設定値の決定方法が定められている。パターン判別ロジックと各設定値の決定方法を3パターンの場合について表2に示す。また、図3に板プロフィールの計算ロジックを示す。

このシステムの特徴は、板中央と板端部の板厚差である板クラウンだけでなく、板幅方向にみた板厚分布のプロフィール(板プロフィール)を制御対象としていることであり、エッジアッププロフィールやW型、M型プロフィールの改善が可能となる。得られた板プロフィールの例を図4に示す。

3.4 フィードバック制御システム(1)

3.1で述べた熱間仕上圧延機に対して、圧延中のフィードバック制御システムが実装され、一部実用化されている。このシステムは、板クラウン計の検出タイミング毎に目標値との偏差に応じてロールベンディング力とVCロール圧力を操作するSCモードと、圧延荷重の変化に応じてロールベンディング力を操作するPモードからなる¹¹⁾。図5に、その両モードを使用した圧延例を示す。(F3スタンドのデータのみ示した)。このコイルでは、板クラウン%は、圧延前半から最終まで目標値(0.6%) $\pm 0.1\%$ の範囲内にほぼ入っている。

さらに、板クラウンフィードバックの効果が現われるまでの、コイルトップ部の板クラウン%を目標値にするために、前材の圧延実績から次材のロールベンディング力、VCロール圧力の初期設定値を決定するシステム¹²⁾も実装され、その効果が確認されている。

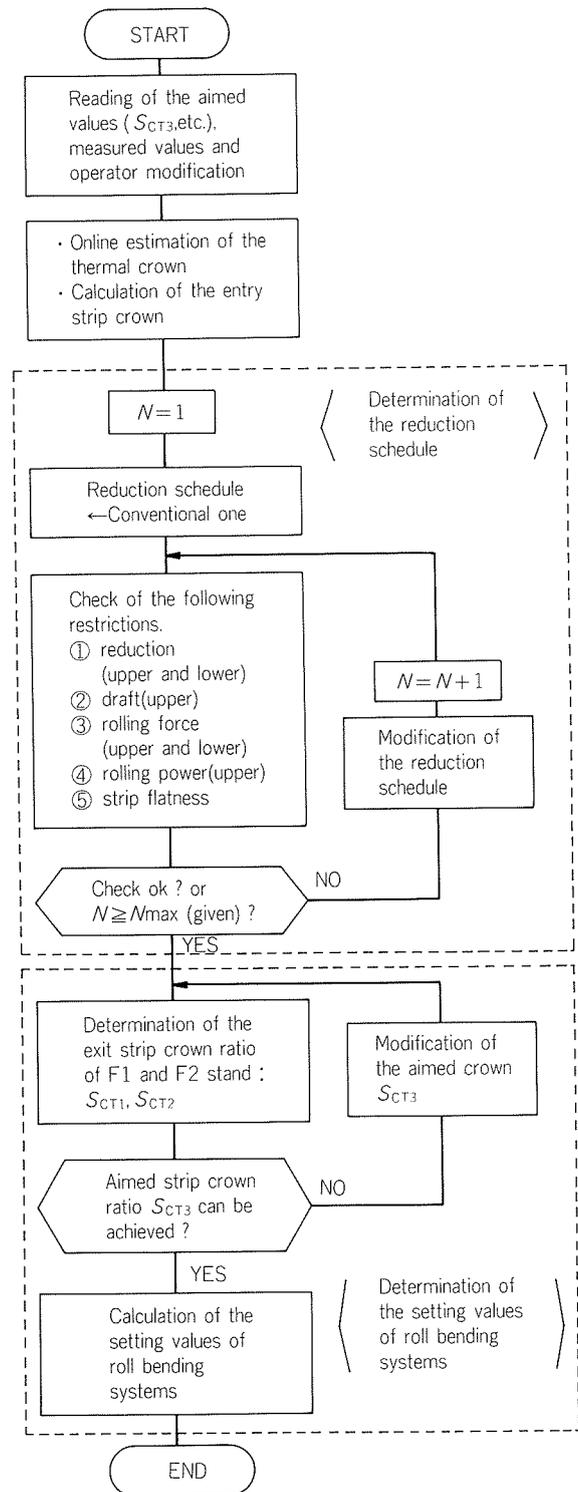
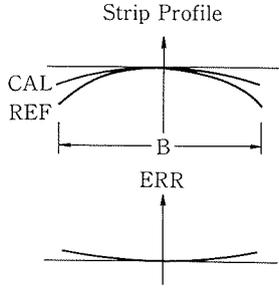
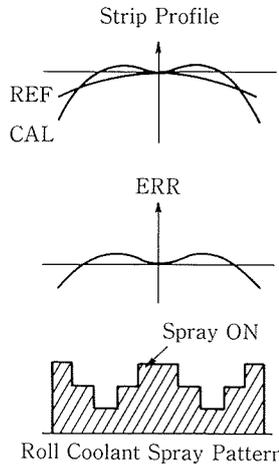
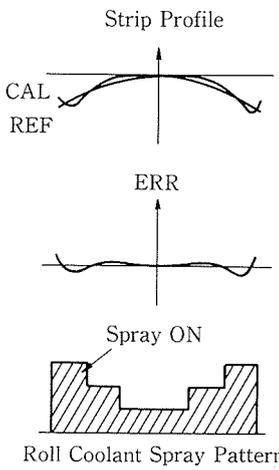


図1 板クラウンセットアップ制御システム(1)の計算フローチャート⁹⁾

3.5 フィードバック制御システム(2)

熱間仕上圧延機出側の板中央部と板端部に各々板厚計を設置し、板クラウンを連続的に検出し制御する総合的なシステムが提案されている¹³⁾。

表 2 板クラウンセットアップ制御システム(2)の考え方¹⁰⁾

CASE 2	CASE 3	CASE 6
<p>Strip Profile</p>  <p>CAL : Calculated value REF : Target value ERR = CAL - REF</p> <p>Judging logics: (1) Error is maximum at strip edge. (2) Error is minimum at strip center.</p> <p>Determining actuator settings: (1) Set DC-WRB so that error will be zero at a product width. (2) $P_{vc}=0$. (3) Make roll spray pattern uniform in barrel direction.</p>	<p>Strip Profile</p>  <p>Judging logics: (1) Error is maximum at neither strip edge nor strip center. (2) Error is negative at a point 100 mm from strip edge.</p> <p>Determining actuator settings: (1) Set DC-WRB so that error will be zero at a product width. (2) If DC-WRB setting is beyond the limit, increase VC-BUR inner oil pressure. (3) Set spray pattern as shown at above.</p>	<p>Strip Profile</p>  <p>Judging logics: (1) Error is minimum at neither strip edge nor strip center. (2) Error is maximum at strip edge or strip center.</p> <p>Determining actuator settings: (1) Set DC-WRB so that there will be no belled edge. (2) Set spray pattern as shown at above.</p>

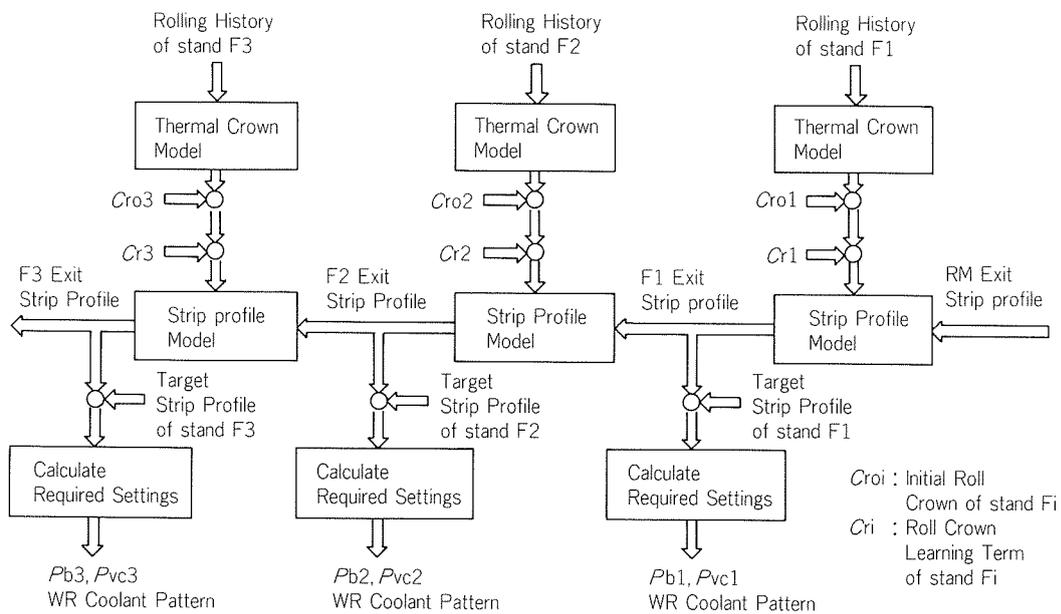


図 3 板クラウンセットアップ制御システム(2)の計算ロジック¹⁰⁾

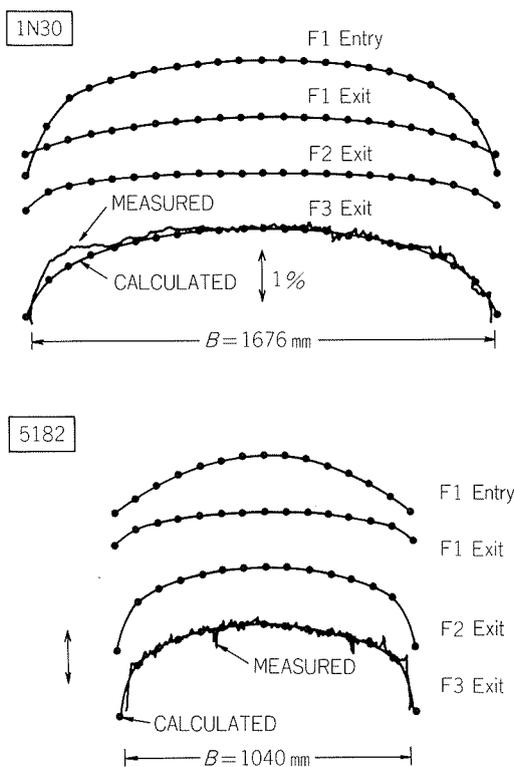


図4 板クラウンセットアップ制御システム(2)による板プロフィールの例¹⁰⁾

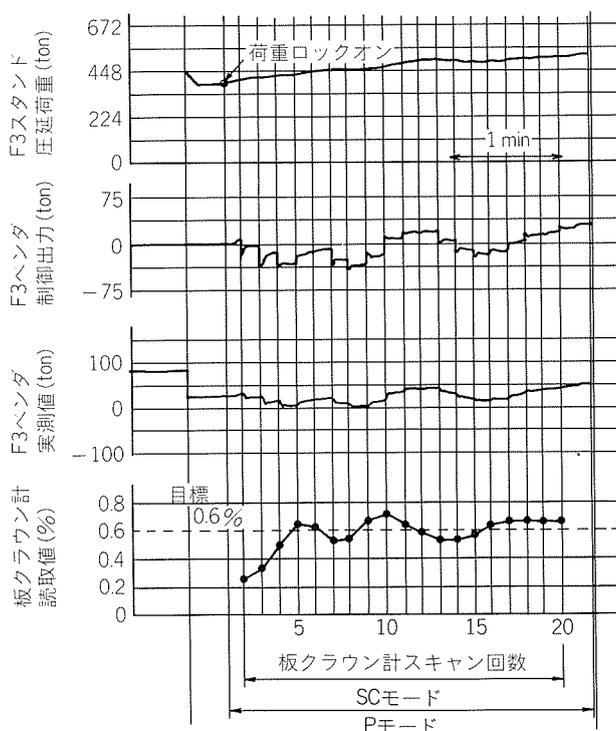


図5 板クラウンフィードバック制御システム(1)適用例

図6は、3スタンド熱間仕上圧延機へ適用する場合の例である。板クラウン検出値は、ダブルショックペンディング力、VCロール圧力、ロールクーラントスプレイ

パターンへフィードバックされる。また、圧延荷重変化をフィードバックしてロールベンディング力、VCロール圧力を操作し、板クラウン変化を抑制するループ(横剛

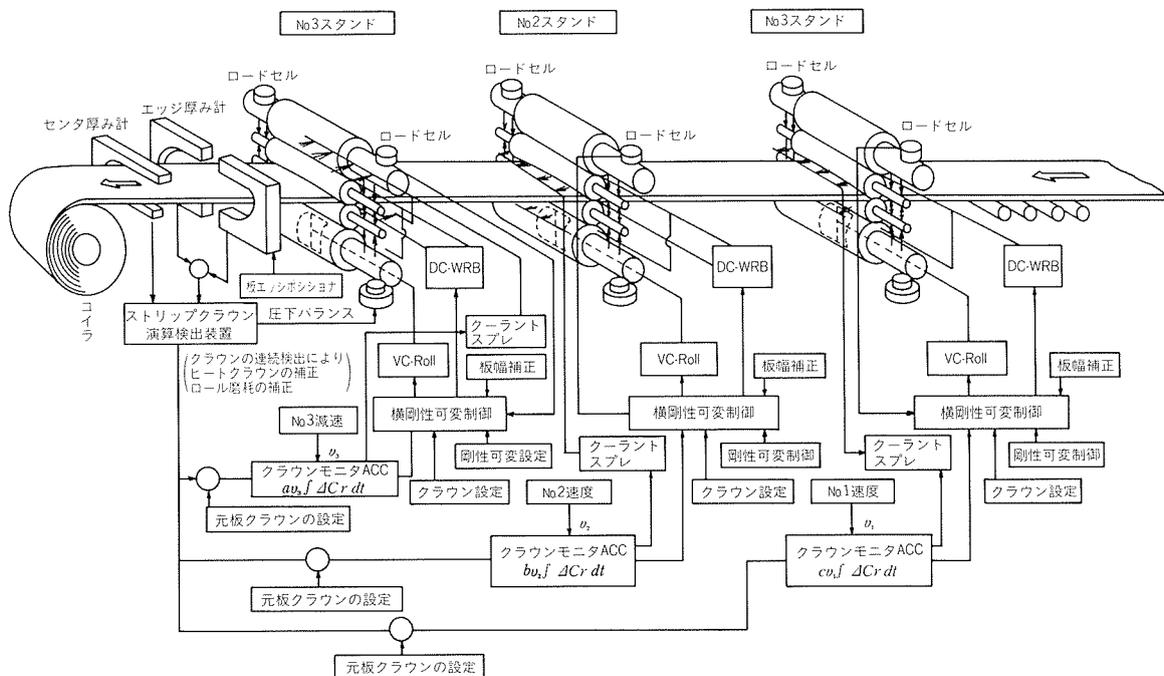


図6 板クラウンフィードバック制御システム(2)の構成図¹³⁾

性可変制御と呼ばれている)も備えられている。

4. 冷間圧延の形状制御システムの適用例

4.1 一般論

冷間圧延における形状制御は、最終製品の品質向上・安定化、圧延速度上昇による生産性向上、次工程の作業性向上などの点で重要である。

形状制御のアクチュエータとしては、表1に示した各種制御装置の他に、前述のように50~75mmピッチに配置されたロールクーラントスプレイのゾーンコントロールが主要な役割を果たしている。特に、板端部から数10mmの部分に発生する局所的なひずみの除去等のために、通常のクーラントより5~10℃ほど低温のクーラントを用いて形状制御を行っている圧延機も多い。また、板の両端の形状差を制御するために、片圧下(レベリング、チルティング等と呼ばれる)が行われる。

アルミニウム冷間圧延での形状制御は、板クラウン制御とは逆に、圧延中のフィードバック制御が先に実用化された。国内各社の主要冷間圧延機には、ASEA社のストレッソメータやLoewy社のビデモンロール等の、主に分割ロール型の形状計が設置されており、自動制御が行われている。形状のプリセット制御についても、数例が報告されている。

4.2 フィードバック制御システムの基本思想

形状制御のロジックは、形状計メーカー作成のもの、電気・機械メーカー作成のもの、圧延各社の自社開発によるものがある。ロジックの詳細の公表されている例は少ないが、代表的な基本思想は以下の通りと思われる¹⁴⁾¹⁵⁾など。

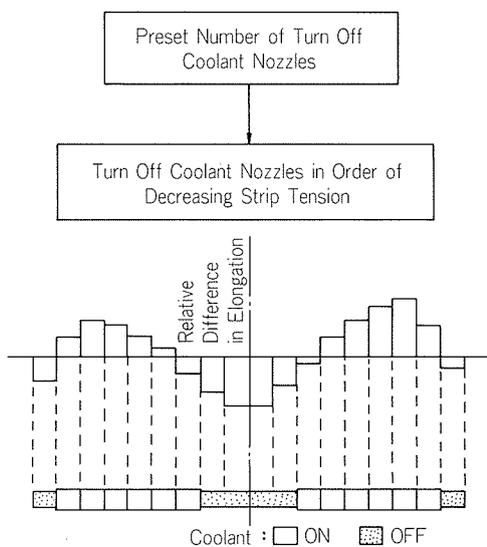


図7 クーラントスプレイゾーンによる形状制御の概念図³⁾

(1) レベリング(チルティング)による制御

板幅方向に直線的に分布する形状不良を取り除くことを目的に、両端部各数ゾーンの形状検出出力を比較し、その差が大きい場合は圧下装置へフィードバックし、レベリングを操作する。

(2) ロールベンダによる制御

両端部の各数ゾーンの形状検出出力を比較し、対称成分の形状不良が許容範囲を超えるとロールベンダにフィードバックし、許容範囲内の形状に制御する。

(3) クーラントスプレイゾーンによる制御

(1),(2)の制御後にも残った非対称な形状不良(部分的なひずみ)を補正するために、ロールクーラントスプレイのオン、オフゾーンを変更する。例えば、板幅内の全ノズル数のうち、同時にオフにするノズル数をあらかじめ設定し、形状計から得られる板幅内の伸び差率分布の中から伸び差率の低い順(張力の高い順)に、あらかじめ設定したノズル数だけオフにするという方法³⁾が行われる。図7にその概念図、図8にシミュレーション結果をそれぞれ示す。オフにするノズル数の割合を60%にし

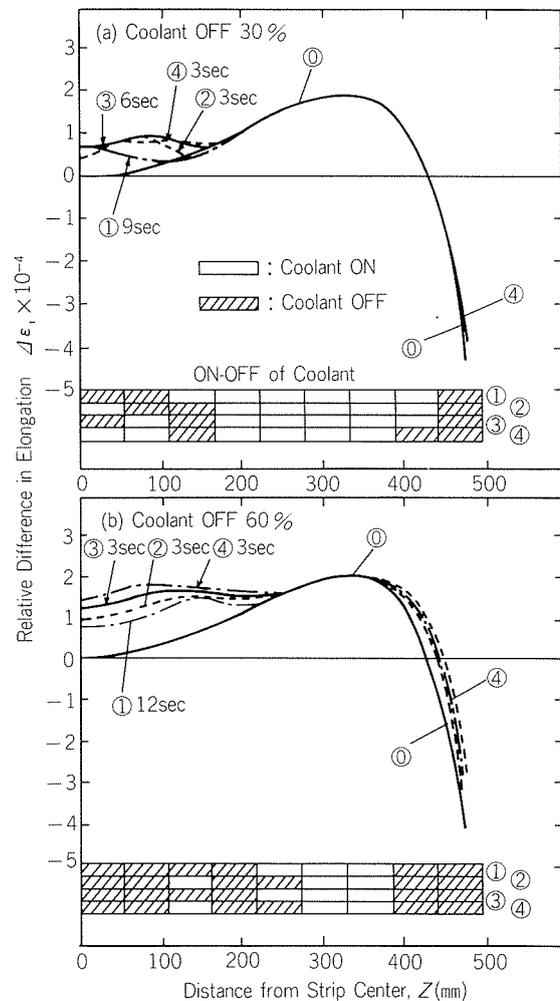


図8 クーラントスプレイゾーンによる形状制御のシミュレーション結果³⁾

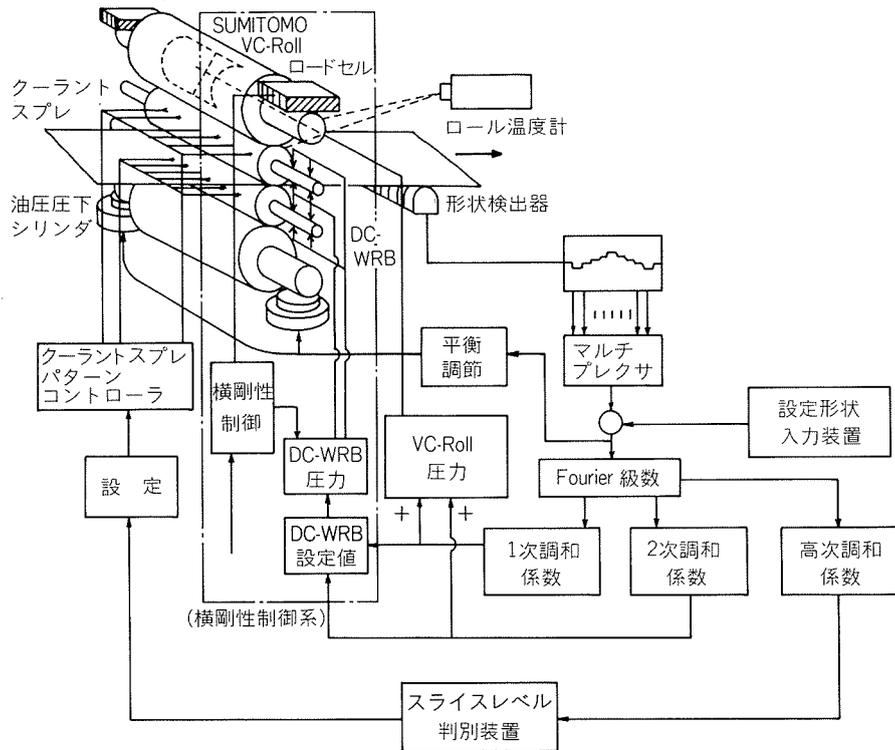


図9 形状フィードバック制御の例¹³⁾

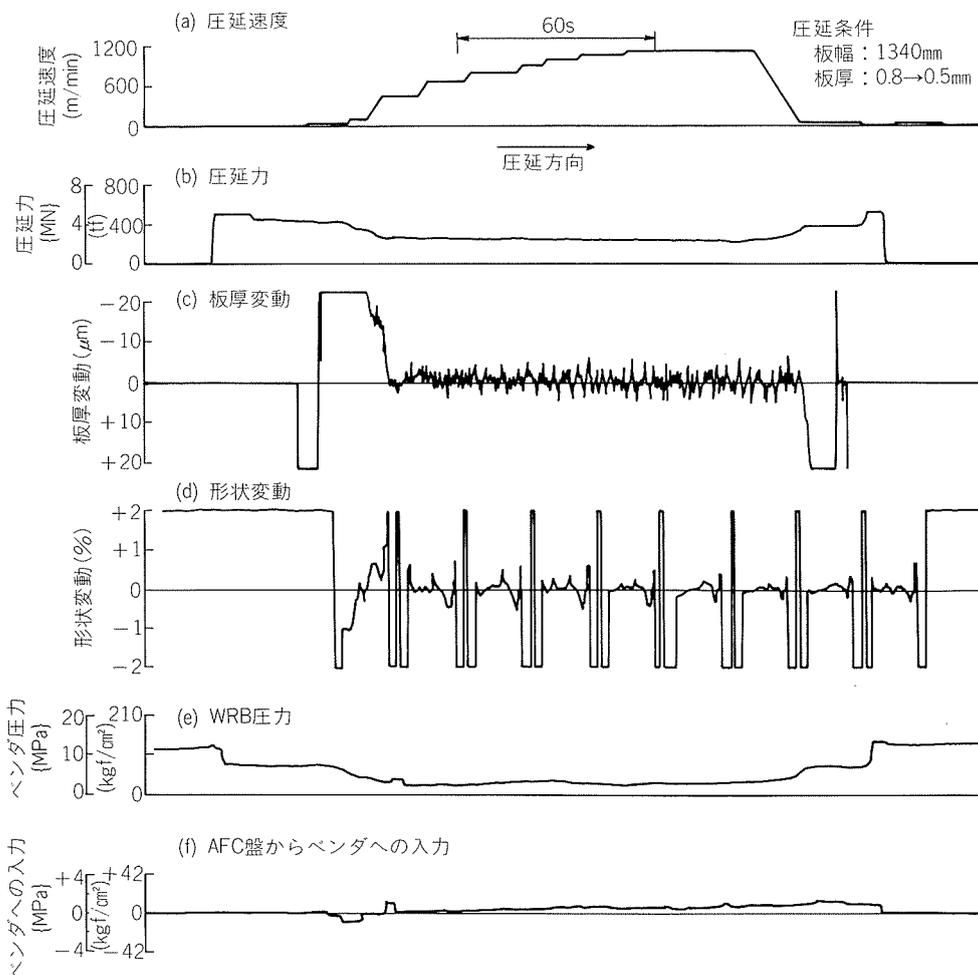


図10 形状フィードバック制御の適用例¹³⁾

た方が、30%の場合に比べ中央部の形状が早期に平坦になり、高い制御能力を示している。

4.3 フィードバック制御システムの例

形状検出信号の処理にフーリエ級数展開式を用いて、VCロールとロールベンダによって、クォータバックル形状も制御可能としたシステム(図9参照)が提案されている¹³⁾。得られたフーリエ級数展開式の正弦波成分が零になるように圧下装置のレベリングを操作し、余弦第1次成分はVCロールかロールベンダで制御する。余弦第2次成分が存在するときは、VCロールとロールベンダを逆方向に組合せて使用し、クォータバックル形状を制御する。その他の係数、または各ゾーンごとの信号の誤差は、一定の不感帯を超えるものについてのみクーラントスプレイゾーン制御を行う。このシステムには、圧延荷重フィードバックによる横剛性制御ループも使用されている。ロールベンダとクーラントスプレイゾーン制御に横剛性制御を組合せた形状制御システムの適用結果を図10に示した。急峻度で±0.5%以内の形状が達成されている。

別のロジックによるVCロールとロールベンダ、クーラントスプレイ、レベリングを用いた形状フィードバック制御がアルミニウムの箔圧延機で開発・実用化されている¹⁶⁾。その概略図を図11に示す。

その他、アルミニウム冷間圧延に対して、HCミルを用いた形状制御システム¹⁷⁾やTPロールを用いた形状制御システム⁷⁾も提案されている。

4.4 セットアップ制御システムの例

シングルスタンド4段冷間圧延機に対して、圧延機の弾性解析モデルにより、圧延荷重、板幅、ロールクラウンなどの外乱に対して、板クラウン%を入側に等しくするようなロールベンディング力が計算され、さらに、そ

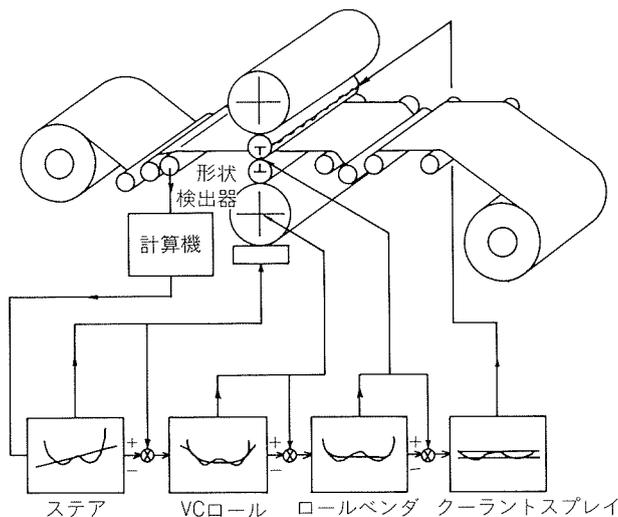


図11 形状フィードバック制御システムの例¹⁶⁾

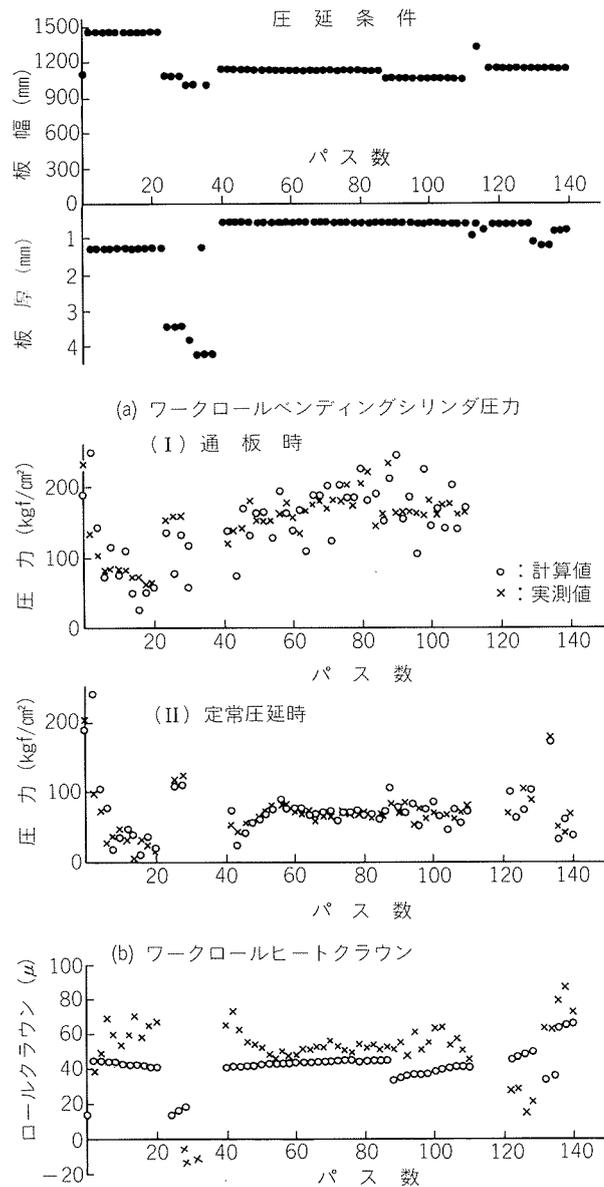


図12 形状セットアップ制御システムの計算結果¹⁸⁾

これらの計算結果を回帰分析することによって、最適ロールベンディング力の簡易計算式が得られている¹⁸⁾。ロールのヒートクラウンは、ロールを軸方向に分割した温度分布計算モデルにより得られる。図12にロールベンディング力の計算値と実測値、ヒートクラウンの計算値と実測値(最適ロールベンディング力計算式からの逆算値)の比較を示す。通板時のロールベンディング力の計算値と実測値の差が定常圧延時に比べて大きいのは、これは通板作業中で形状が良好な状態に至っていないためである。

シングルスタンド6段冷間圧延機(HCミル)に対して熟練作業者のノウハウをベースに、簡易ヒートクラウン補正モデルと強力な学習機能を加えた、ロールベンダの初期設定値決定ロジックが適用されている¹⁹⁾。図13にシステム全体の系統図を示す。ロール交換直後は経験値に基づく標準テーブル値をベースとし、2コイルめ以降

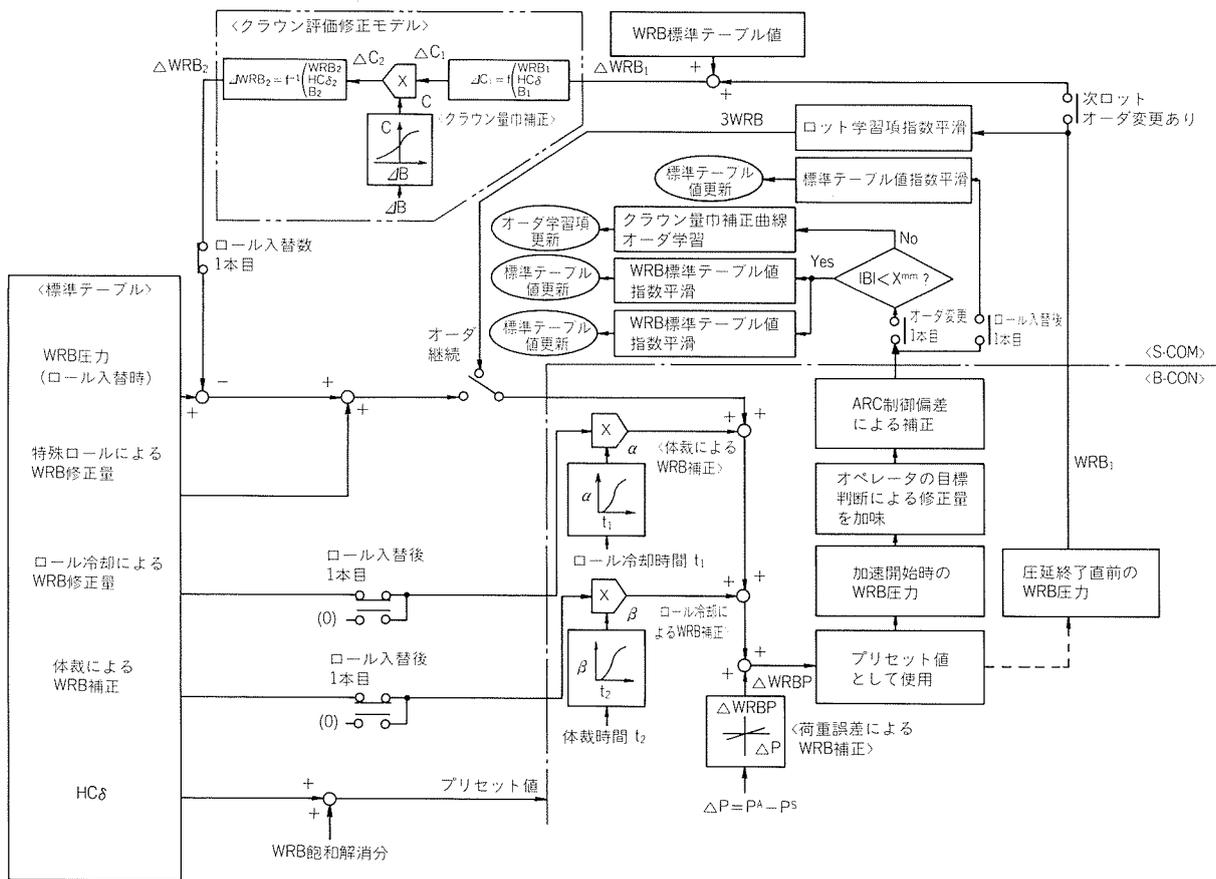


図13 形状セットアップ制御システムの例¹⁹⁾

は前材の実績値をベースとして、ロールベンディング力の初期設定値が決定される。図14に計算結果を示す。圧延本数が増えるにしたがってヒートクラウンが成長し、ロールベンディング力の設定値が徐々にディクリース側に移行しているが、初期設定値と実際圧延での最適設定値は良く一致している。

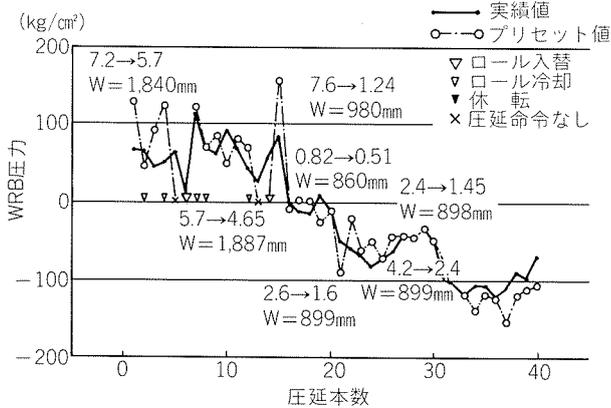


図14 形状セットアップ制御システムの計算結果¹⁹⁾

5. 結 言

国内外のアルミニウム圧延機に適用されているシステムを中心に、著者の分かる範囲で、各種板クラウン制御システム・形状制御システムをまとめた。

熱間圧延では、形状を許容範囲内に保ちながら板クラウン制御を行わねばならないが、現在までのところでは、板クラウン計に加えて形状計を設置し、板クラウンと形状を同時に制御するシステムの実施例は報告されていない。より高精度の板クラウン制御を行うためには、形状検出だけではなく、仕上圧延機入側板クラウンやロールのヒートクラウンの検出の重要性が増しており、それらを備えたシステムへの今後の展開が期待される。

冷間圧延については、加減速時間の短縮、局部的ひずみの除去等を行うべく、形状制御のレベルアップを図り生産性向上、品質向上を達成することが今後の課題であろう。

文 献

- 1) 杉江明士, 木村 紘, 小倉正紀, 益居 健, 滝川敏二: 本誌, 28 (1987), 84.

- 2) 服部重夫, 前田恭志, 山田竜也, 小林 浩, 山口喜弘: 塑性と加工, **27** (1986), 1071.
- 3) 松下富春, 服部重夫, 田宮 進: R&D神戸製鋼技報, **37** (1987), 51.
- 4) 本城 恒, 木崎皖司, 宮阪清人: 塑性と加工, **23** (1982), 1132.
- 5) 中島浩衛, 菊間敏夫, 梶原利幸, 谷口哲二, 木村智明, 中西恒夫: 日立評論, **61** (1979), 613.
- 6) 益居 健, 山田純造, 長井俊彦, 西野隆夫: 塑性と加工, **23** (1982), 1182.
- 7) 加藤平二, 関 剛, 二反田正夫, 樋口均一: 石川島播磨技報, **26** (1986), 360.
- 8) W. Bald, K. Klamma: *Iron and Steel Engineer*, **65-5**, (1988), 24.
- 9) A. Sugie, H. Kimura, T. Yamaguchi and T. Okamoto: 本誌, **26** (1985), 11.
- 10) S. Echigo, T. Sakai, Y. Suzuki, Y. Hirono, Y. Anbe, K. Sekiguchi and M. Miyokawa: Preprints of IFAC MM-M Symposium, Tokyo, (1986), 254.
- 11) 小倉正紀, 杉江明士: 公開特許公報, 昭62-224412.
- 12) 杉江明士, 小倉正紀, 藤本隆行: 公開特許公報, 昭62-224413.
- 13) 今井 功: 石川島播磨技報, **23** (1983), 14.
- 14) A. Nilsson: *Iron and Steel Engineer*, **56-6** (1979), 55.
- 15) 小川紘夫: 日本塑性加工学会第61回塑性加工シンポジウム資料, (1977), 46.
- 16) 吉田左千雄, 千田憲雄: 軽金属学会第32回シンポジウム資料, (1988), 1.
- 17) 西 英俊, 杉山徳二, 乳井辰彰, 藤野伸弘: 日立評論, **67** (1985), 281.
- 18) 鶴沼 功, 山田 弘, 渡辺 一, 黒田邦弘, 藤井紀生, 今井功, 樋口均一, 関 剛: 石川島播磨技報, **17-5** (1977), 1.
- 19) 鈴木義博, 柴田 修, 広野浩己, 趙 弘, 菱川 滋: 古河電工時報, **82** (1988), 80.

技術資料

アルミニウム-リチウム系合金溶湯の水蒸気爆発

渡辺吉章* 岡一嘉**

Vaper Explosion of Molten Aluminium-Lithium
Alloy and Water

Yoshiaki Watanabe and Kazuyoshi Oka

アルミニウム-リチウム系合金溶湯の水蒸気爆発

渡辺吉章* 岡 一 嘉**

Vaper Explosion of Molten Aluminium-Lithium Alloy and Water

Yoshiaki Watanabe and Kazuyoshi Oka

Ingots of conventional aluminium alloys are fabricated by direct chill (DC) casting. In some operations, molten alloy comes into contact with cooling water used in DC casting. Although this "run-out" is potentially dangerous, industrial applications of techniques have reduced ability of explosions.

It has, however, been demonstrated that a violent and fatal explosion will occur in the "run-out" of aluminium alloys which contain more than 2 wt. % of lithium.

In this paper, in order to gain some means of preventing Al-Li explosion in the DC casting, researches on mechanisms for vaper explosions are discussed.

1. はじめに

アルミニウム-リチウム系合金（以後は Al-Li 合金と記す。）は、低比重で且つ高剛性を特徴とするため、航空機の新素材として実用化が急がれている。この新合金を安定に量産するためには、合金設計やリサイクル方法の開発と並んで、大型の連続鋳造方法の開発が必要である。

ところで、リチウムを 2%以上含む Al-Li 合金は、水を冷却剤とする通常の連鋳を実施すれば、破壊的な爆発を生じると報告されている¹⁾。この一連の実験は Alcoa によってビデオテープで公開されたため、業界に深刻な問題を提起する結果となった。

そこで、本報では、有効な Al-Li 合金の連鋳方法の開発に資することを目的として、Al 溶湯或いは Al-Li 溶湯と水との間で生じる各種の爆発に関する文献を整理し、若干の検討を加えた。

2. 爆発の定義

爆発とは、現象的には「音を伴う破壊や火災を伴う予期しない突発現象」と説明されるが、科学的には次のように定義されている。

- 「圧力の急激な発生または解放の結果、容器が破裂したり、又は気体が急激に膨脹して爆発音や破壊作用を伴う現象」³⁾
- 「爆音を伴うような燃焼または破裂の現象」⁴⁾
- 「化学変化に伴って起きる圧力の急激上昇現象」⁵⁾
- 「気体の発生を伴う燃焼を高速度で行ったときの現象」⁶⁾

本報では、上記等を念頭におき、「爆発とは、酸化反応、分解反応、相変化などの広義の化学変化に伴って、圧力が急上昇する現象」と定義する。

3. 爆発の分類

3.1 プロセスによる分類

爆発は、そのプロセスにより下記の 4 種類に分類される。

- (1) 核爆発
- (2) 物理的爆発（高压容器の破裂、容器の減圧破損、爆発的蒸発など）
- (3) 化学的爆発
- (4) 物理的爆発と化学的爆発の並立による爆発

この分類に従えば、Al 或いは Al-Li 溶湯と水との爆発は(1)を除いたいずれかに含まれよう。

* 技術研究所化学研究部

** 技術研究所プロセス研究部

3.2 爆発時の原因物質の物理的状態による分類

- (1) 気相爆発
- (2) 凝相（液相或いは固相）爆発

Al或いはAl-Li溶湯と水との爆発は、水の分解によって発生する水素ガスが爆発する、と仮定すると(1)に、他の場合は(2)に帰着する。

3.3 発生経過による分類⁷⁾

爆発事故を、それらの発生経過によって、いくつかの要因に分解し、それらの組合せを考えると、下記の3分類が可能である。

- (1) 着火源を必要とする爆発
- (2) 化学反応熱の蓄積による爆発
- (3) 過熱液体の蒸発による爆発

Al或いはAl-Li溶湯と水との反応で水素ガスが発生しこれが酸化されて爆発すると考えれば(1)に、他は(3)に区分される。

なお、水素ガスが酸化されない場合は、その発生反応熱は水の加熱に費やされるので、(3)に帰着すると考えられる。

4. Al-Li溶湯と水との爆発

上記のメカニズムを論じた文献は、Al溶湯と水（以後はAl/水と記す。）とのそれに比べて極めて少ない。従ってこれを補うため、下記順序で検討を加えた。

- (1) Al/水爆発のメカニズムはどのように考えられているか。
- (2) Al-Li/水爆発の場合も、同じ範疇と考えられるのか否か、この際Al/水防爆対策が有効か否かを判断の一助とする。
- (3) 他のメカニズムが必要であるならば、付加すべき本質的な差は何か。
- (4) その差が機能するメカニズムはどのように推定でき、またそれは、その他の爆発現象と整合性があるか。

4.1 Al/水爆発

4.1.1 採用された爆発分類

高温溶湯と水との爆発を説明する機構として最初に考えられたのは、水が分解して水素ガスが発生し、これがまた酸素と反応して爆発を起こすというメカニズムのようである。しかしながら、通常のAlの場合、1,200℃以下では爆発に必要な量の水素ガスは発生しない⁸⁾。また、水素ガスを発生しない「溶融塩/水爆発」も知られている⁹⁾。

このため、これらの現象は水の分解による水素ガスの爆発ではなく、水が高温溶融物と接触してその沸点以上に過熱されるか、または熱が急速に伝達されて激しい爆発的な沸騰が起こる物理的な爆発と断定されている。

従って、3.に示した各種分類で適用できるのは以下のようなになる。

- 物理的爆発

- 凝相爆発（但し、液相）
- 過熱液体の蒸発による爆発

現在では、この爆発の本質は「蒸気爆発(Vapour Explosion)」として取り扱われている。

4.1.2 蒸気爆発のメカニズム

一般に液体がその沸点より高い温度にある他の液体と接触すると、急速な熱移動が起きる。この熱移動速度が十分に大きいと、低温度側の液体は沸点以上の温度にまで加熱されて過熱状態になる。水の場合には、過熱温度限界として、実験的には約270℃であることが観測されている。この過熱液体は非常に不安定であり、その限界に達する以前に気化することによって熱を放出する場合もある。この過熱液体からの気化速度は非常に早いため急激な圧力上昇を示す。そこで発生する圧力波の作用により、液体の接触面積が増加すると、伝熱量が増大し、更に急速に気化が進行するため激しく爆発する。

この蒸気爆発においては、液体の接触面積の増大が不可欠であり、その理由としては次のように考えられる。つまり、接触面積を $A(\text{m}^2)$ 、接触面での温度差を $\Delta T(\text{℃})$ 、境界熱伝達係数を $h(\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{℃})$ とすれば

$$Q = hA\Delta T$$

で表わされる熱伝達量 $Q(\text{kcal}/\text{h})$ を、爆発を生じ得る程度に増加させるためには、右辺の各因子を増加させねばならない。ところが、 A を不変として、 h を沸騰時の最大値に仮定しても、或いは ΔT を増加させても膜沸騰となって却って h は減少し、両ケースともに蒸気爆発は生じ得ない。従って、何らかの作用で高温液体の微細化が必要とされる。

4.1.3 微細化(Fragmentation)メカニズム

微細化をもたらすメカニズムとして、下記の提案がある。

- (1) 囲い込み説

Longは、25kgの溶融Alを容器中の水に合計880回落下させ、次のような結果を得た。

- (a) 水深の浅い方が爆発し易い。
- (b) 溶湯温度が高ければ、より深い水深でも爆発する。
- (c) 容器上に金属格子を設け溶融Alの塊を小さくした場合、爆発が起きなかった。
- (d) 容器の底に種々のグリース、油及び塗料を塗布すれば爆発しない。

以上の知見から、Alが溶融状態のまま、或る大きさで水中を落下して、容器の底との間に膜上の水を囲い込み、その後、その水が急激に沸騰して膨脹し、その時に溶融Alが微細化されるものと考えた¹⁰⁾。(a),(b)の実験結果を図1に示す。

また若林は、水素ガス発生の可能性がない溶融Pb/水の爆発実験を繰り返し、図2に示す水の囲い込みを、高速撮影によって確認した¹¹⁾。

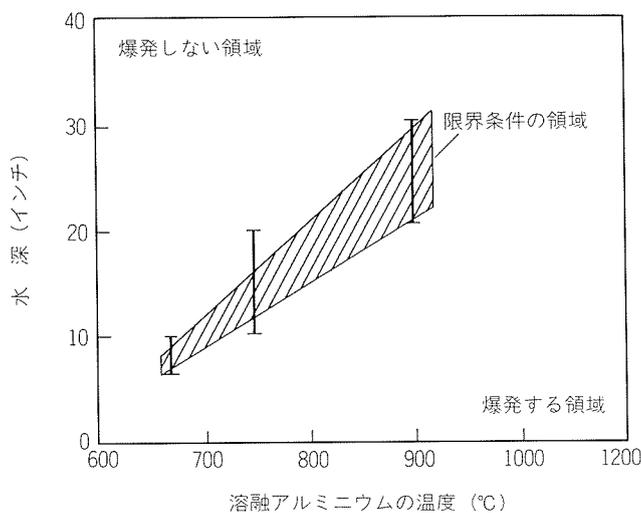


図1 溶融アルミニウムを水中に落下させた実験結果¹⁰⁾

このようなメカニズムは、囲み込み (Entrapment) 説と称され、現時点では、Al/水爆発の最も確からしい原因として評価されている。

(2) 激動沸騰説

Swiftは、溶融金属と水が接触すると、金属が高温の間は膜沸騰で熱伝達されるが、温度が低下するに従い遷移沸騰域に入り、激動沸騰 (Leidenfrost現象) が生じ、この時の脈動的慣性力によって溶融金属が微細化されるというメカニズムを提案した¹²⁾。

これに対し、金属が溶融している高温時に遷移沸騰となり得るか否かの疑問が出されている。

(3) 同伴説

Meslerらは、Pb, Sn, Bi, Zn, Cu, Al, Hg, ウッド合金等の金属を溶融して水中に落下させ、落下中の状況を高速撮影して、微細化過程を観測した。

その結果、水中を落下している金属の表面は不安定であり、周囲の水の少量を溶融金属内に包み込み、つづいてその水が加熱され、急激に沸騰して溶融金属を微細化すると考えた。

これは同伴 (Entrainment) のメカニズムと称されている¹³⁾。但し、(1)で示した容器底塗装の有効性を説明できず、主流のメカニズムとは考えられていないようである。

(4) 浮遊粗大溶融物に対する刺激説

高温溶融物が低温液体に投入されたとき、液面での衝突によってまず比較的粗大な高温溶融物の粒子が作られ低温液体中で暫時一定狭小領域に滞留する。この状態での接触表面は、蒸気の膜で覆われている。この時、衝撃圧力や熱衝撃が与えられると蒸気膜の一部が破られ、その近傍での速やかな伝導により小爆発が生じる。この爆発によって生じた衝撃波が残っている粗大粒子の停滞域を通過するとき、そこでの蒸気膜を破壊し、連鎖的に蒸

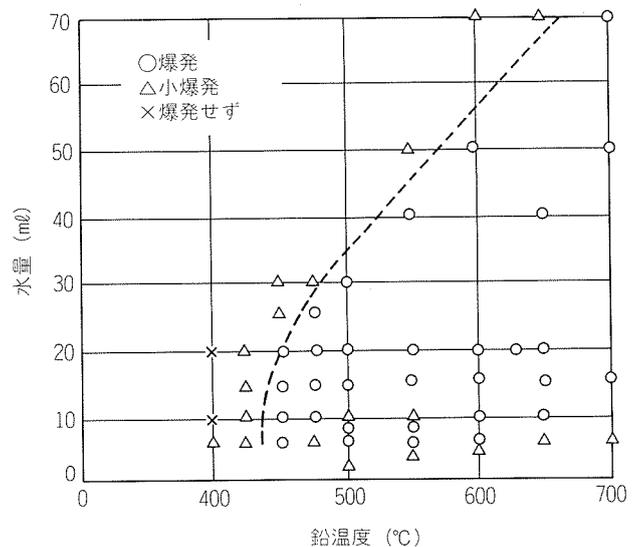


図2 爆発発生条件¹¹⁾

気爆発が進行する。

これはBoardらが、溶融原子炉燃料の関与する蒸気爆発につき、提案したメカニズムである¹⁴⁾。

(3)と同じく容器底塗装の有効性を説明できず、また、衝撃圧力や熱衝撃の発生機構が不明であり、Al/水爆発のメカニズムとしては採用されていないようである。

(5) 殻生成説

BrauerはAlやPbの溶融物を水に投入し、水中での状態を高速写真により解析し、遷移沸騰を否定して次のように推測した。まず溶融物の表面が冷却され、固化した殻 (Shell) が生成される。引続き生じる溶融物の冷却収縮に伴い、殻と溶融物の間が負圧になって、ポーラスな部分を通して引き込まれた水が加熱して気化され、内部圧力が高まり、殻の脆弱な部分が破れ爆発的に噴出する。彼は、此の噴出蒸気の慣性力により、溶融物が微細化するメカニズムを提案した¹²⁾。

これは海底火山の爆発にヒントを得ているようである。

4.1.4 防爆対策

AlcoaはLongの「囲み込み説」に基づき、

(1) ピット底及び壁面にグリース、或は塗料 (コーラールエポキシ等) を塗布すること、

(2) ピットの水深は出来るだけ深く (>3ft) すること、を推奨している。

4.2 Al-Li/水爆発

上記のメカニズムに言及し、且つ入手し得た文献は、僅かにPageらの1報¹⁵⁾のみであり、考察には甚だ不十分であったが、Al-Li水爆発と、Al/水爆発との相違については有益な知見が得られた。

4.2.1 実験方法

上記の論文¹⁵⁾中には詳細な記述がない。従って、実験

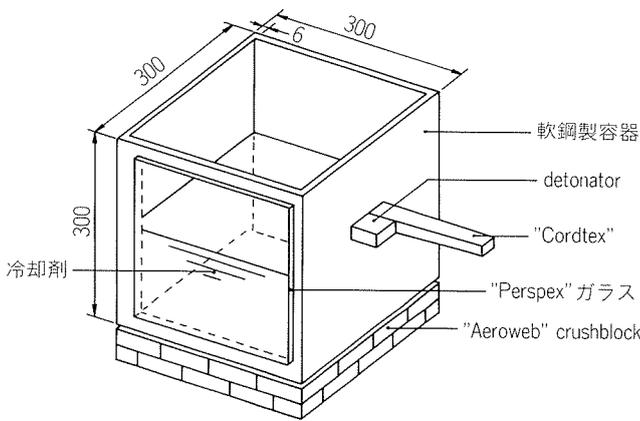


図3 冷却剤タンク¹⁵⁾の想像図

装置の概略を図3のように推定した。但し、下記事項が不詳である。

- 容器中の水深
- 起爆剤“Cordtex”の内容
- “Cordtex”及び雷管 (Detonator)の取り付け位置
- 爆発エネルギー測定用可変形材“Aeroweb”の内容
- 人工 (外部) 起爆のタイミング
- 溶湯の (a)落下量, (b)落下距離, (c)ストリーム径

- 容器底に塗布する塗料の内容

実験においては、容器外側面に取り付けた起爆治具を使用して爆発を人工的に発生させている。その理由は、本実験規模においては、Al/水およびAl-Li/水ともに自発的な爆発が一切生じなかったからだと説明されている。

4.2.2 爆発の大きさ

図4に示すように、爆発が生じた場合の解放エネルギー (以後は、爆発エネルギーと称す。)はAl-Liの方が大きい。また、爆発エネルギーはLi濃度の上昇によって指数関数的に増加する。(図5)

4.2.3 爆発の生じ易さ

Alcoaの特許²⁾によれば、Li濃度が2%以上のAl-Li溶湯の防爆対策としては、Al/水のそれが全く無効である。これはAl-Li溶湯の水との爆発敏感性を示している。これに関して、爆発に必要な最小外部起爆力で評価すると図6のようになる。

Al-Liの方がAlより敏感であり、且つ、高温ほど感受性が高く、Alcoaの主張を裏付けている。しかし、外挿した場合、800℃以上ではAl-Liの方が鈍感になってしまうが、このことに関しては論じられていない。

4.2.4 各種冷却剤での爆発エネルギー

Al/水爆発を完全に抑制するポリエチレングリコール系の“Aquaquench 251 (40%水溶液)”は、Al-Li/水では有効でなかった。そこで、純粋な有機溶媒の効果を明

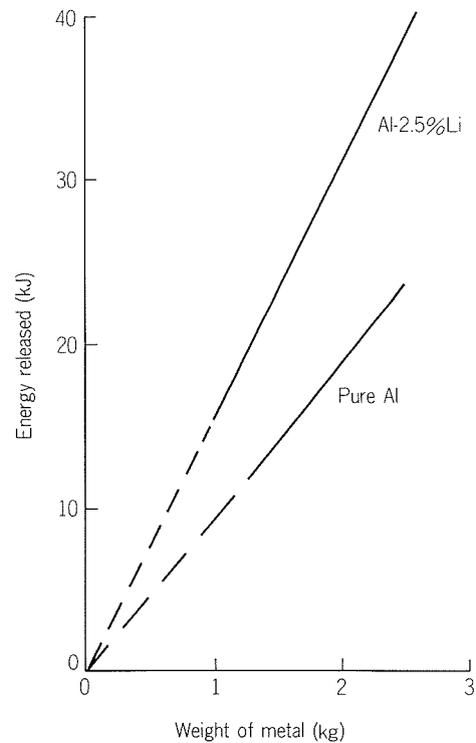


図4 落下量と爆発エネルギー¹⁵⁾

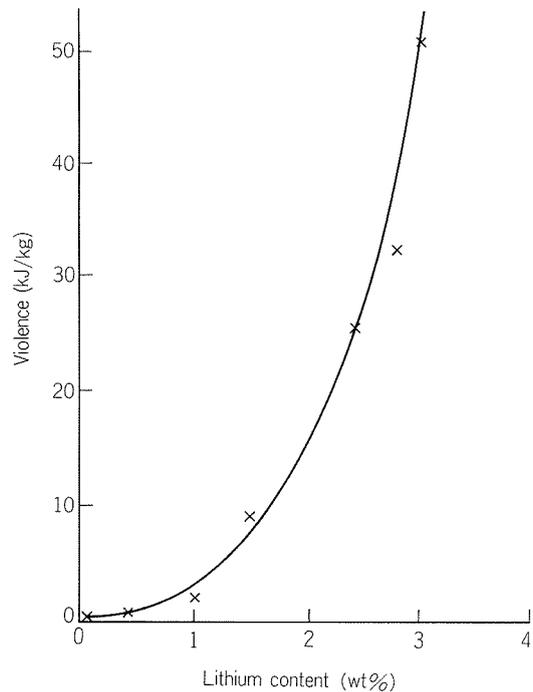


図5 Al-Li/水爆発エネルギーのLi濃度依存性¹⁵⁾

らかにすべく、まずAl/有機溶媒の爆発エネルギーが求められた。

爆発エネルギーを、有機溶媒の沸点で整理すると図7のようになる。

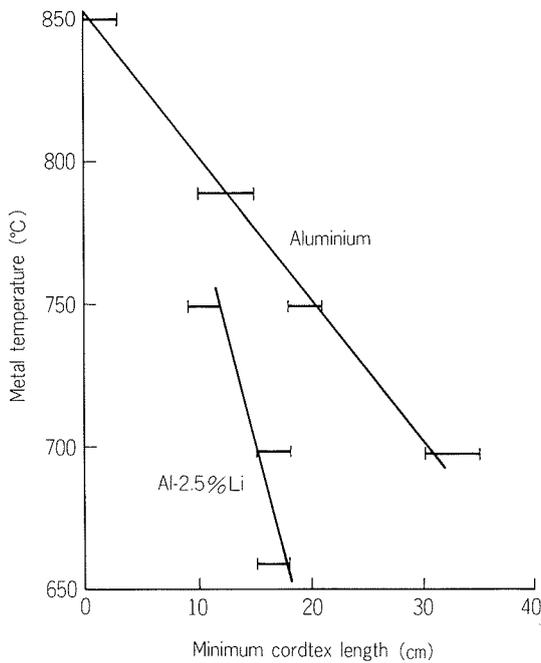


図6 爆発感受性¹⁵⁾

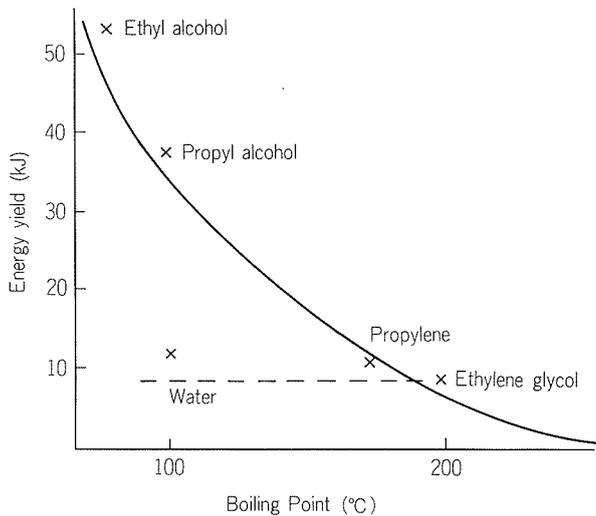


図7 Al/各種冷却剤爆発エネルギー¹⁵⁾

高沸点溶媒ほど爆発力は減少するが、水と同程度の沸点であるにも拘らず、プロピルアルコールの場合は水の約4倍となっている。これは、熱伝導の差に帰着させている（水の $\lambda_{20^\circ\text{C}}=14(\text{kcal}/\text{cm}\cdot\text{s}\cdot^\circ\text{C})$ に対し、プロピルアルコールは $\lambda_{20^\circ\text{C}}=0.41(\text{kcal}/\text{cm}\cdot\text{s}\cdot^\circ\text{C})$ であり、熱の放出が遅い為と考えているようである——筆者注）。

この内、エチレングリコールの爆発エネルギーは、水のそれよりも小さい。そこで次にAl-Li/エチレングリコールの爆発エネルギーを、Li濃度を関数として調査した。結果は図8に示す。

特異的な現象として、

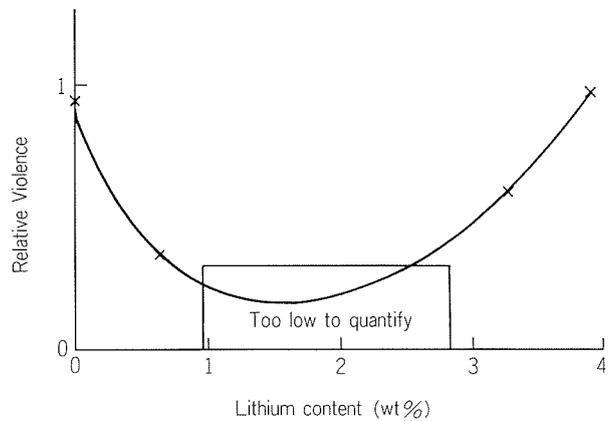


図8 Al-Li/エチレングリコール爆発エネルギーのLi濃度依存性¹⁵⁾

- (1) Li濃度が0.6~2.5%の範囲で極小値を示すこと、
 - (2) 上記範囲のAl-Li溶湯よりも、Liを含まないAl溶湯の方が爆発が大きいこと、
- が認められる。

4.2.5 Al-Li/水爆発機構

著者は、Al-Li溶湯の水中落下時の挙動とAl溶湯のそれを比較して、下記の差異を認めている。

- (1) Al-Li/水の場合は、ガス発泡が長期的に継続する。
- (2) 溶湯固化後の碎片（但し、爆発を発生させない。）の表面は、Al-Liに限って黒変し、反応によると思われる無数のピットが存在した。

この両現象は、Al-Li溶湯中のLiと水が反応し*1、水素ガスが発生している結果と判断され、このことがAl/水との決定的相違点である。また、この水素ガスの熱伝導度は水蒸気のそれに比べ桁大きいため²⁰⁾、膜沸騰時の熱伝達がAl/水より大であり、この結果、爆発がより容易に生じ、且つ、爆発エネルギーも大きいと推論される。一方、発生水素ガスの蓄積は、milli-secondと言われる爆発のタイミングでは不十分であり、水素のガス爆発は有り得ないと判断される。

次に、Al-Li/エチレングリコールの爆発エネルギーの低減効果は、水と同様にLiと反応し水素ガスを発生するものの、反応生成物が溶湯表面を覆い、その結果熱伝達量が抑制されるからであろう。

しかしながら、この効果も図8に見られたように、約3%以上のLi濃度に対しては十分ではない。

5. Al-Li溶湯連鑄時の防爆対策について

冷却プロセスにおける防爆対策を提案した論文は見いだせず、特許に記載された各種の提案を分類し、以下に

* 1 1次反応としては下記が考えられる。



纏めた。

(1) 水以外の冷却剤を使用する場合
エチレングリコールを用いる(Alcoa法)²⁾。

(2) 水を使用する場合

(a) ピットに水を貯めない(Alcan法)¹⁶⁾。

(Pechiney法)²¹⁾。

(b) 純Alによるクラッド鑄造を行う(Kaiser法)¹⁷⁾。

以上は、要するに溶湯と水との接触を避けることによって、爆発を回避させる方策である。

4.2.6 提言

以上の推論のほかに、「微細化」が爆発の必須要因であるならば、「輸送現象」の面からのアプローチも必要であろう。

いま、溶湯Aが密度 ρ の液体冷却剤Bの中を速度 u で移動するとき、次式に示すWeberの無次元積が成立する。

$$We = \rho u^2 L / |\sigma_A - \sigma_B| \quad (1)$$

ここで We はWeber Numberといわれほぼ定数(5~10)であり、 L は代表長さ(ここでは粒子径: d とする)、 σ は表面張力を表わす。

式(1)より粒子径は、

$$d = (We/u^2) |\sigma_A - \sigma_B| / \rho \quad (2)$$

となり、 $(We/u^2) \doteq \text{const.}$ として、 $d_{\text{Al-Li}}$ と d_{Al} の比 $d_{\text{Al-Li}}/d_{\text{Al}}$ は、表1の物性値を用いると、水を冷却剤とした場合で0.44、Al-Li 溶湯にエチレングリコール(E.G.)を用いた場合は0.43と計算される。

表1 溶湯の物性値及び粒子径比率

	σ_{Al} (dyn/cm)	σ_{EG} (dyn/cm)	ρ_{EG} (g/cm ³)	$d_{\text{Al-Li}}/d_{\text{Al}}$
Al	862			0.44 0.43
Al-Li	422 ¹⁸⁾			
水		72 ¹⁹⁾	1.0	
エチレングリコール		48 ¹⁹⁾	1.1	

この結果、同一重量の“Run-out”での総碎片表面積はAl/水に対してAl-Li/水の場合で約2.5倍、Al-Li/エチレングリコールで約2.6倍となつて、Al-Liの方が微細化され易いことが明らかである(但し、Al-Li 溶湯の密度をAlの90%とした)。

この様に、Al-Li/水の爆発には、Al-Li 溶湯の低表面張力性も大きく寄与している。

5. おわりに

溶湯の水蒸気爆発に関する文献から、Al-Li/水との爆発の特質に就いて、以下のようにまとめられる。

(1) Al-Li/水爆発は、Al/水のそれに比べて容易に発生し、且つ、爆発規模が大きい。

(2) Al-Li/水爆発も、範疇的には、Al/水爆発と同じく溶湯の「微細化」に基づく「水蒸気爆発」であるが(1)の理由として、Al-Li/水反応で発生する水素ガスが溶湯/水界面の境膜伝熱係数を増加させ、熱伝達量が增大するからである、と考えられる。

但し、文献からは、Al-Li/水における微細化メカニズムは(人工起爆を実施しているため)限定出来なかった。

(3) Al-Li/水防爆対策としては、ピット底にグリースや有機塗料の塗布、並びにピット水深を増加させる等のAl/水爆発対策は無効であり、

(a) 高沸点で、高熱伝導度を有し、水素ガス発生を抑制するようなエチレングリコールに代表される冷却剤を使用する。

(b) ピット内、或は冷却中において水との接触を回避させる。

等の特別な配慮が必要である。

一方、Al-Li 溶湯はAl 溶湯に比べてその表面張力が著しく小さい。このことは、Al-Li 溶湯が冷却水中に落下した場合、より分散・微細化し易いことを示しており、爆発を助長する一因とも考えられる。

爆発現象は確率的なもので、且つ評価試験の実施そのものが容易ではないが、高機能性新素材の実用化に際しては不可避のテーマである。本報がその開発の一助となれば幸いである。

参考文献

- 1) E.J. Jacoby: Presented at 2nd International Aluminium-Lithium Alloys Conference, Monterey, CA, USA, (1983),
- 2) ジャコビら: 特開昭60-127059.
- 3) 理化学辞典, 岩波書店, (1953).
- 4) 疋田: 爆発, コロナ社, (1965), 11.
- 5) 北川: 化学安全工学, 日刊工業新聞社, (1965), 12.
- 6) 千谷: 燃焼と爆発, 横書店, (1972), 3.
- 7) 北川: 爆発災害の解析, 日刊工業新聞社, (1982), 7.
- 8) 安全工学協会編: 安全工学講座 2. 爆発, 海文堂, (1983), 164.
- 9) 例えば, 小木曾: 安全工学, 13-5(1974), 283.
- 10) G. Long: Metal Progress, 71 (1957), 107.
- 11) 若林ら: 安全工学, 10 (1972), 267.
- 12) L.C. Witte et al.: J. Metal, Feb. (1970), 39.
- 13) R. Mesler et al.: Chem. Eng. Prog., 65-12 (1969), 26.
- 14) S.J. Board et al.: Nature, 254-3 (1975), 319.
- 15) F.M. Page et al.: J. de physique, 48-9 (1987), C3-63.
- 16) グリメスら: 特開昭60-180656.
- 17) 特開昭61-172691.
- 18) G. Lang et al.: Aluminium, 50 (1974), 731.
- 19) 日本化学会編: 化学便覧, (1987).
- 20) 日本機械学会編: 伝熱工学資料 改訂第4版, 日本機械学会 (1986).
- 21) 特開昭63-144854.