

回転水中紡糸法による Au 基 Al, Mg および Sn 合金細線の製作

島岡 三義

Production of Au-Based Al, Mg and Sn Alloys' Fiber by the In-Rotating-Water-Spinning Process

Mitsuyoshi SHIMAOKA

The spinnability of pure gold on the In-Rotating-Water-Spinning process is not good because of the low formability of the oxide film around the molten gold jet. The production of continuous fibers of Au-based Al, Mg and Sn alloys by this spinning method has been performed. The long wires above the inner circumferential length of the rotating drum were obtained in all alloys. The optimum spinning conditions were 3s^{-1} in drum rotational speed, about 0.45MPa in ejection pressure of the melt. The tension tests for the obtained fiber of the diameters from 82 to 145 μm have been examined. In Au-1at%Al alloy fiber, the tensile strength and the elongation were from 120 to 147MPa and from 5 to 8%, respectively. In Au-1at%Mg alloy fiber, the tensile strength and the elongation were from 180 to 200MPa and from 7 to 13%, respectively. And in Au-1at%Sn alloy fiber, the tensile strength and the elongation were about 130MPa and from 8 to 12%, respectively.

1. はじめに

金 (Au) の比重が 19.8 程度であり、オスミウムやイリジウムに次いで地球上で最も重い部類の金属である。Au 線は casting によって得られた棒材を伸線加工されて製造されるが、回転水中紡糸法により、溶湯から 1 パスで直径が 0.2mm 程度の連続細線が製作可能になれば、細線製作プロセスが大幅に合理化され、それに伴いコストも大幅に削減できる。

このように密度が大きい材料での回転水中紡糸の研究報告例は見あたらないことから、筆者らは、純 (99.99wt%) Au の静止水中噴射、静止グリセリン中噴射および回転水中噴射実験を行って回転水中紡糸性を調査したが、Fig. 1 に示すように、得られた凝固物は球形粒子またはそれらが合体したひょうたん型であり、連続細線の製作はきわめて困難であるとの結果を見出している。また、全率型固溶体を形成する Au-Ag 合金でも回転水中紡糸実験を行ったが、球形凝固物が得られただけであり、連続細線の製作は見込めなかった。回転水中紡糸法で連続細線を得るには、熔融ジェットに硬い酸化被膜を形成させ、回

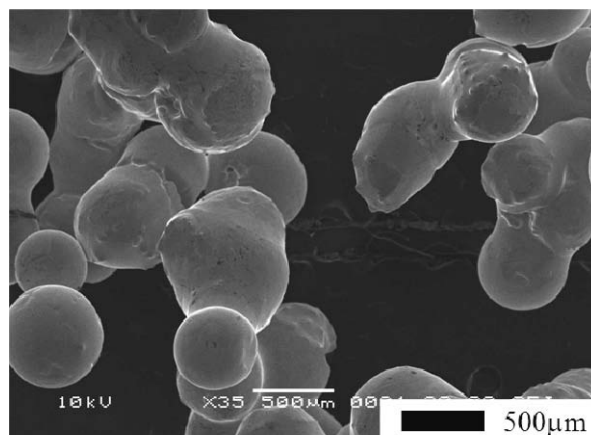


Fig. 1 Au powders obtained by injection into glycerin pool.

転水層中でのジェットの分断を阻止する必要がある、酸化被膜形成性を促進させるには Be 等の希土類元素の微量添加が効果的であるとの指摘がある¹⁾。

そこで、酸化被膜形成性を付与する目的で Sn を添加した結果、回転水中紡糸性が著しく向上し、1at% の添加でも連続細線を得ることができた²⁾。Sn 以外の元素を添加した場合にも連続細線が得られるかを探る目的で、入手が容易で融点が石英ガラスの軟化温度より低い Al と Mg を添

加して紡糸実験を行った。その結果、Au-Al合金、Au-Mg合金の両合金において連続細線が得られたので、細線形態と引張試験によって求めた引張強さや伸びについて報告する。

2. 実験装置および実験方法

純 Au (純度 99.99wt%) に添加する元素として純度 99.9wt%Sn, 99.9wt%Al および 99.9wt%Mg を選定した。Sn, Al および Mg の添加量はいずれも 1at%とした。Au 量を 1g 程度の少量としたので、事前に Au-Al 合金等を作成することが困難なことから、それぞれの金属を電子天秤で秤量し、石英ガラス製のつぼ兼噴射ノズルに Au および Sn または Al または Mg の添加元素を装填し、高周波誘導電流により加熱・溶解・電磁誘導攪拌して合金化し、直ちに Ar ガス圧で回転水層中に噴射した。添加量が 1at%程度の場合、合金化されているかの判断が難しいが、得られた凝固物が純 Au と同様の球状粒子ではないときは合金化されて噴射されているものと判断した。

Fig. 2 に回転液中紡糸装置の概略を示す。回転ドラム (内径 600mm, 幅 60mm) を回転させることで、遠心力によりドラムの内側に水層 (厚さは約 20mm) を形成した。

連続細線が得られるかどうかは、回転液層速度と熔融合金ジェット速度の大小関係が大きく影響するが、筆者らのこれまでの各種紡糸実験経験から、Table 1 に示す条件で行い、得られた凝固物の外観、断面を走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) で観察した。

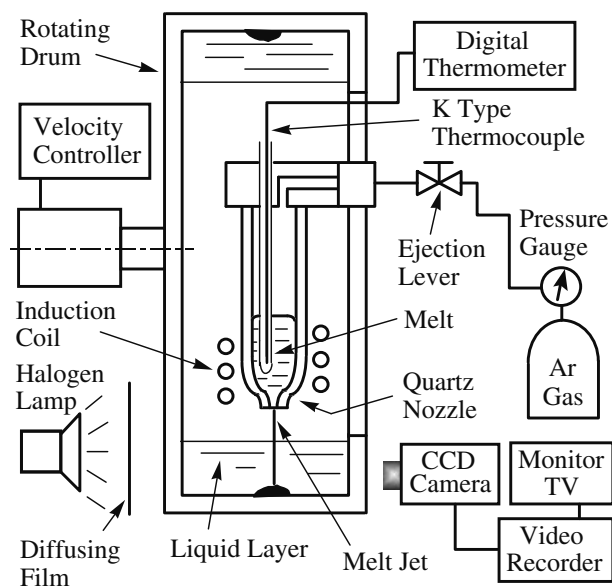


Fig. 2 Schematic diagram of In-Rotating-Water-Spinning apparatus.

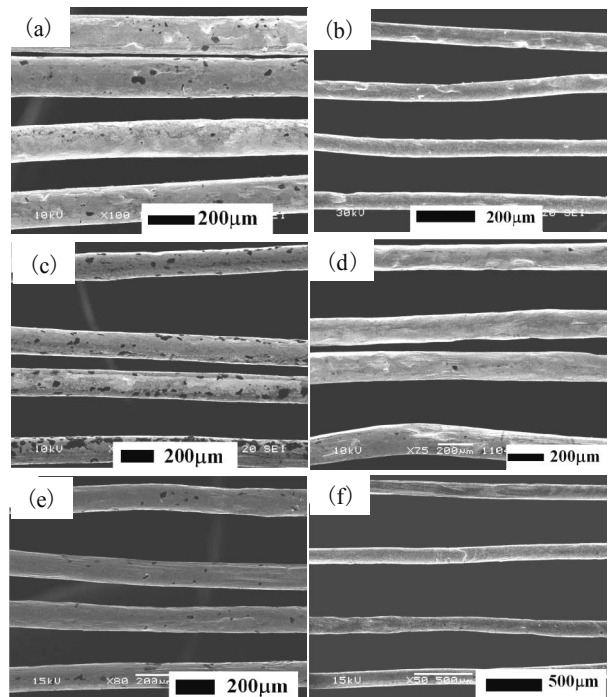
Table 1 Experimental conditions of wire production by the In-Rotating-Water-Spinning method.

Nozzle Diagram, dn [μm]	70 ~ 170
Velocity of Rotating Liquid of Layer, ND [s^{-1}]	3.00 ~ 4.83
Ejection Pressure, Pn [MPa]	0.35 ~ 0.45
Temperature of Coolant, Tf [$^{\circ}\text{C}$]	11 ~ 18
Coolant	Water
Incidence Angle, ϕ_0 [rad]	0.58 ~ 0.79

3. 実験結果及び考察

3. 1 Au-1at%Sn 合金の紡糸性

噴射ノズル径を $170\mu\text{m}$, 噴射圧力を 0.35MPa に固定し、ドラム回転速度を $3.17\sim 4.83\text{ s}^{-1}$ の範囲で紡糸実験を行った。得られた細線の外観を Fig. 3 に示す。いずれの紡糸条件においても細線表面に凹凸が認められた。これらの条件では、得られた細線の長さは短く、Fig. 4 に示すように、 100mm 程度以下であった。細線の真直性を高めるために、Fig. 5 に示すように、可能な限りジェット入射角を小さくしたが、細線長さの向上には結びつかなかった。また、Fig. 6 から推測できるように (図中の噴射ノズル形状が本実験の石英ノズルと異なるが、ジェット速度は図中の式



(a) : $N_D = 3.17\text{s}^{-1}$ (b) : $N_D = 3.50\text{s}^{-1}$ (c) : $N_D = 3.83\text{s}^{-1}$
(d) : $N_D = 4.17\text{s}^{-1}$ (e) : $N_D = 4.50\text{s}^{-1}$ (f) : $N_D = 4.83\text{s}^{-1}$

Fig. 3 SEM views of obtained Au - 1at%Sn alloy wires.

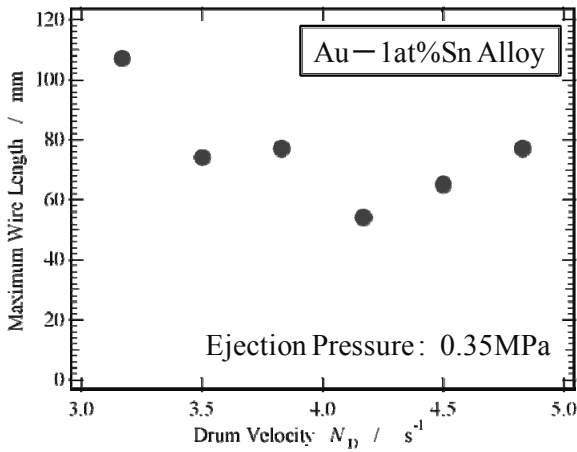


Fig. 4 The relation between the maximum length of the obtained Au – 1at%Sn alloy wire and the drum velocity.

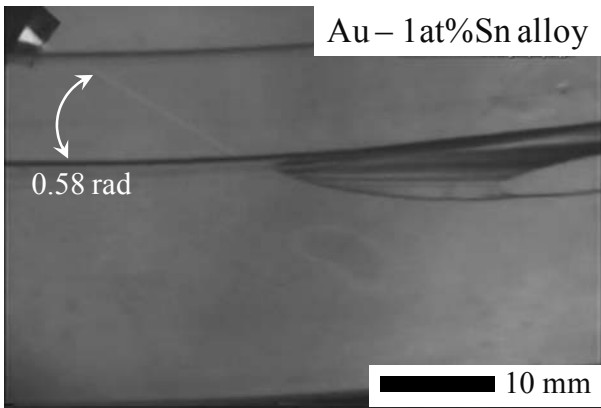


Fig. 5 The jet orbit of molten Au – 1at%Sn alloy ejected at a low incidence angle into the rotating water layer.

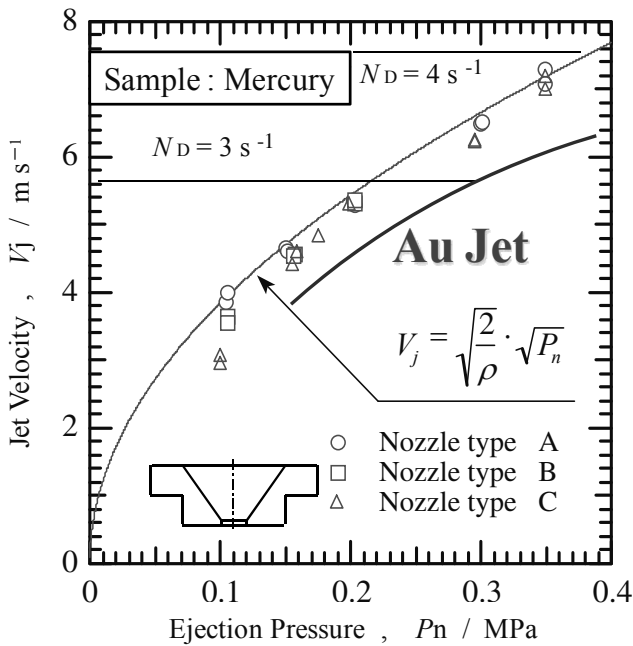


Fig. 6 The relation between the velocity of the jet ejected from conical nozzle and the ejection pressure.

で近似できる³⁾), 0.35MPa の噴射圧力に対しては, ジェット入射角を小さくしたとは言え, ドラム回転速度が速すぎた結果である。

しかし, ノズル径を 75 μm , 噴射圧力を 0.45MPa, ドラム回転数を 3.17 s^{-1} に下げて紡糸実験を行った場合 (入射角を小さくしても細線の長さの向上には結びつかなかったことから, 入射角は 0.70rad とした), 得られた細線の最大長さは 1640mm に増大した。Fig. 7 に得られた細線の外観と断面形状を示す。溶融合金ジェット流は良好であったが, 得られた細線の表面には凹凸が見られ, 断面形状は扁平化していた。以上のことから, 噴射圧力は高くして, ドラム回転速度を遅くして紡糸すると長い連続細線が得られることがわかった。

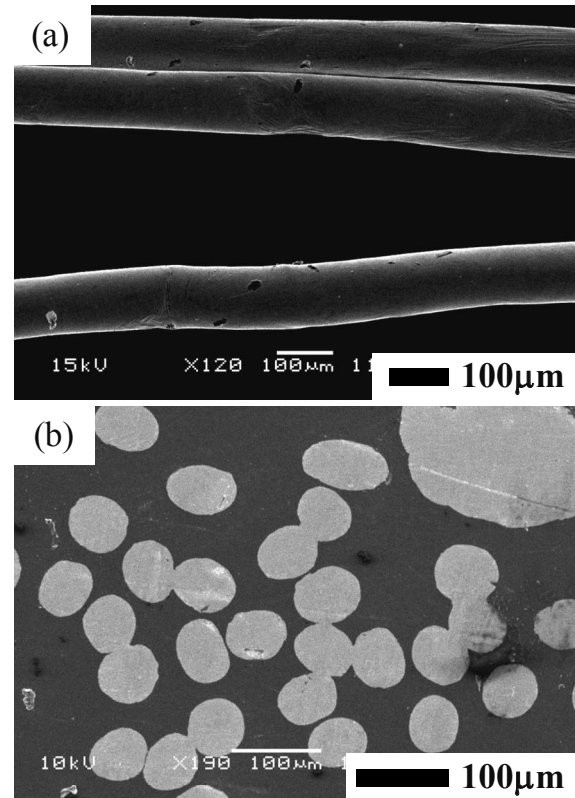


Fig. 7 SEM images of the produced Au – 1at%Sn alloy wires.

3. 2 Au-1at%Al 合金の紡糸性

Au – 1at%Al 合金の場合の紡糸条件を Table 2 に示す。噴射圧力を 0.45MPa に固定して, ドラム回転速度とノズル径を変化させたときの紡糸性を調べた。溶融ジェットの噴射状況を Fig. 8 に, 得られた細線の外観と断面形状を Fig. 9 に, ドラム回転速度と細線最大長さの関係を Fig. 10 に示す。Fig. 8 より噴射状況はいずれも良いことがわかるが, 噴射されたジェットが液面に突入後, 回転水層に引っ張られたためか, 得られた細線の表面に凹凸があるも

Table 2 Experimental spinning conditions for Au-1at%Al alloy.

Experiment	No.1	No.2	No.3	No.4
dn [μm]	125	70	75	125
ND [s^{-1}]	3.08	3.17	3.25	3.33
Pn [MPa]	0.45	0.45	0.45	0.45
Tf [$^{\circ}\text{C}$]	17	15	14	12
ϕ_0 [rad]	0.73	0.72	0.72	0.73

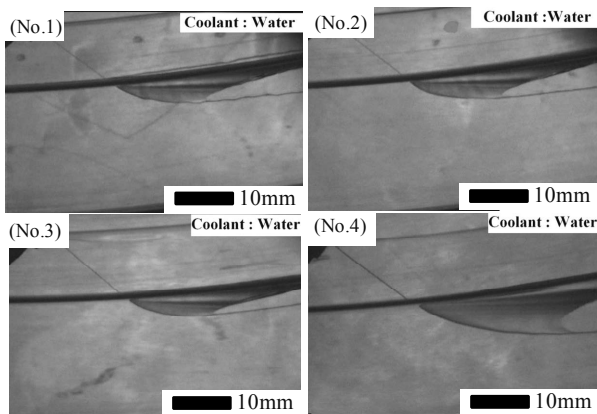
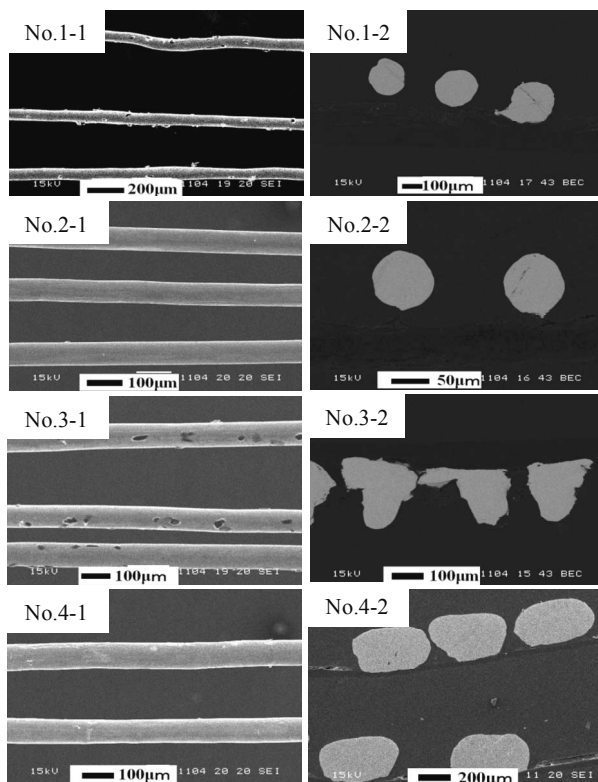


Fig. 8 Video images of the molten Au-1at%Al alloy jet behavior.



(No.1-1, 2) : $N_D = 3.08\text{s}^{-1}$ (No.2-1, 2) : $N_D = 3.17\text{s}^{-1}$
 (No.3-1, 2) : $N_D = 3.25\text{s}^{-1}$ (No.4-1, 2) : $N_D = 3.33\text{s}^{-1}$

Fig. 9 SEM images of the produced Au-1at%Al wires.

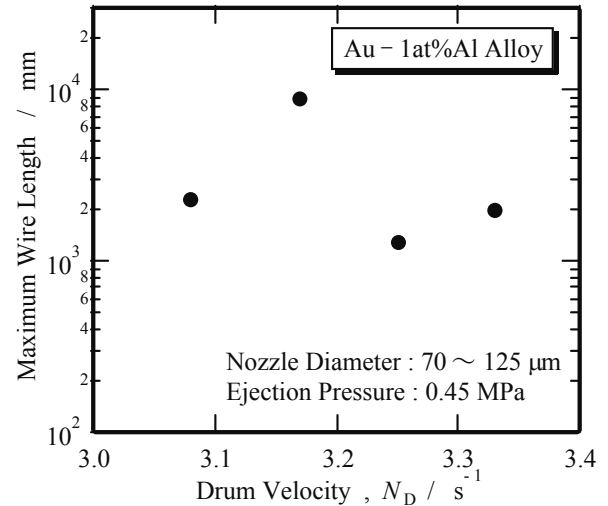


Fig. 10 Maximum length of the spun wire of Au-1at%Al alloys.

のや、くびれのあることが Fig. 9 からわかる。このような細線の断面形状は真円になっていないこともわかった。断面が真円に最も近い細線が得られた紡糸条件は No.2 であった。得られた細線の最大長さは、実験条件 No.1 で 2310mm, No.2 で 8935mm, No.3 で 1297mm, No.4 で 1972mm であり、No.3 以外はドラム内周(約 1.8m)以上の長さがあった。ジェットが固化した細線は遠心力によりドラム内壁に密着するため、ドラム内周長さ以上の細線が得られたことは、無限に長い連続細線が得られる紡糸条件であることを示すことになる。長さの点で、約 1.8m は最適紡糸条件であるかどうかの判断になる。合金が噴射された時の入射角は $0.72 \sim 0.73\text{rad}$ で入射角の変化は微小であり、良好な細線を得るために最も重要な要因はドラムの回転速度と噴射圧力の関係であることがわかる。Fig. 10 から、 0.45MPa の噴射圧力においては、ドラムの回転数は低い方が得られる細線が長くなることがわかる。以上のことから、Au-1at%Al の最適紡糸条件は No.2 であることがわかった。

3. 3 Au-1at%Mg合金の紡糸性

Au-1at%Mg合金の場合の紡糸条件を Table 3 に示す。噴射圧力を 0.45MPa に固定して、ドラム回転速度とノズル径を変化させたときの紡糸性を調べた。熔融ジェットの噴射状況を Fig. 11 に、得られた細線の外観と断面形状を Fig. 12 に、ドラム回転速度と細線最大長さの関係を Fig. 13 に示す。

Fig. 11 に示すように、溶融合金ジェット軌跡に著しい乱れが認められなかったことから、良好な細線が得られるものと期待された。しかし、Au-1at%Al合金と同様に、得られた細線は Fig. 12 に示すように、表面が凸凹なものや細線がくびれているものがあり、前述したように断面

Table 3 Experimental spinning conditions for Au-1at%Mg alloy.

Experiment	No.1	No.2	No.3
dn [μm]	120	100	75
ND [s^{-1}]	3.08	3.17	3.25
Pn [MPa]	0.45	0.45	0.45
Tf [$^{\circ}\text{C}$]	12	17	16
ϕ_0 [rad]	0.66	0.79	0.73

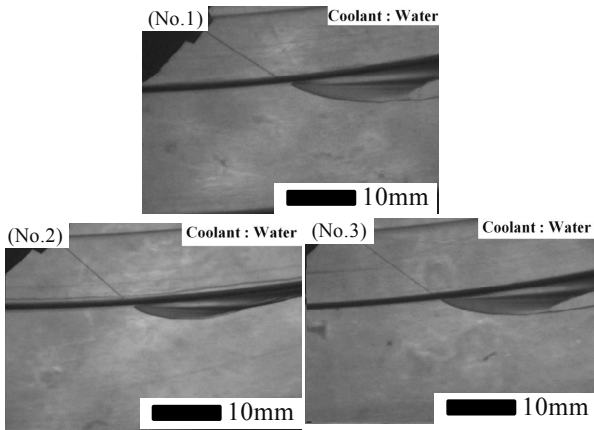
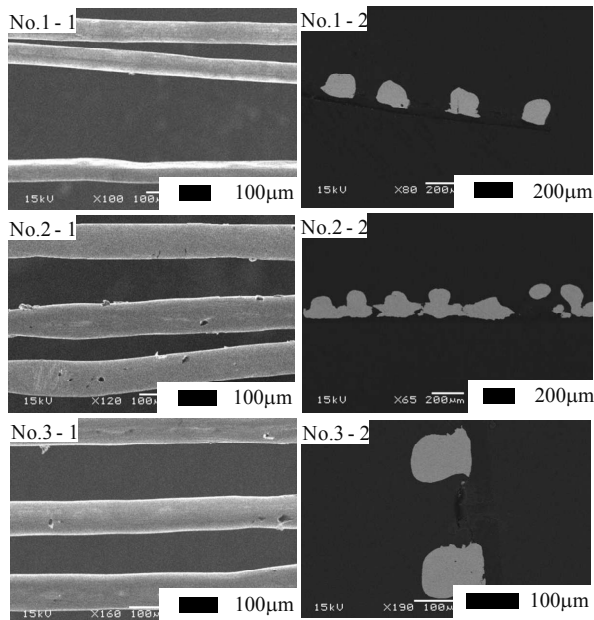


Fig. 11 Video images of the molten Au-1at%Mg alloy jet behavior.



(No.1-1, 2) : $N_D = 3.08\text{s}^{-1}$ (No.2-1, 2) : $N_D = 3.17\text{s}^{-1}$
 (No.3-1, 2) : $N_D = 3.25\text{s}^{-1}$

Fig. 12 SEM images of the produced Au-1at%Mg wires.

形状も真円でないものが多数認められた。

得られた細線の最大長さは、紡糸条件 No.1 で 3336mm,

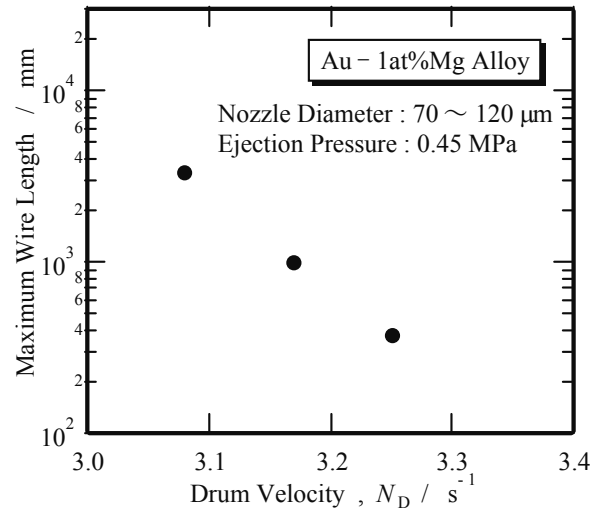


Fig. 13 Maximum length of the spun wire of Au-1at%Mg alloys.

No.2 で 1005mm, また, No.3 では 375mm であった。以上の紡糸実験で細線長さがドラム内周長を超えたのは, No.1 の紡糸条件だけであったが, 断面形状が真円のもの は得られなかった。

Au-1at%Al 合金と同様に, 長い細線を得るために最も重要な要因はドラムの回転速度と噴射圧力の関係である。Fig. 13 から, 0.45MPa の噴射圧力においては, ドラム回転速度が低いほど, より長い連続細線が得られることがわかった。

3. 4 Au-Sn, Au-Al, Au-Mg合金細線の機械的性質

Au-Sn 合金細線の靱性は, Sn 量が 10wt%以下の場合, 結び目を作成できる程の良好な靱性を有していたが, 10wt%を超えると非常に脆くなった²⁾。

本実験で得られた細線は, 機械加工あるいは線引き加工したような均一な断面ではなかったが, 断面形状のより優れた細線を選定し, Fig. 14 に示すように, 引張試験機のチャックに取り付けやすいように合金細線を保持 (試験開始直前に標点距離間の紙を切断した) する処理をし, 室温にて引張試験を行った。その結果を Fig. 15 に,

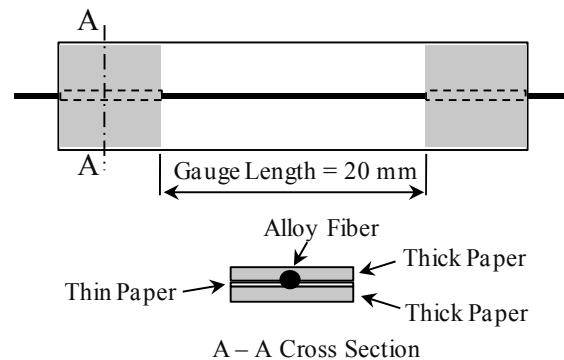


Fig. 14 The specimen of tensile test piece for the spun wire.

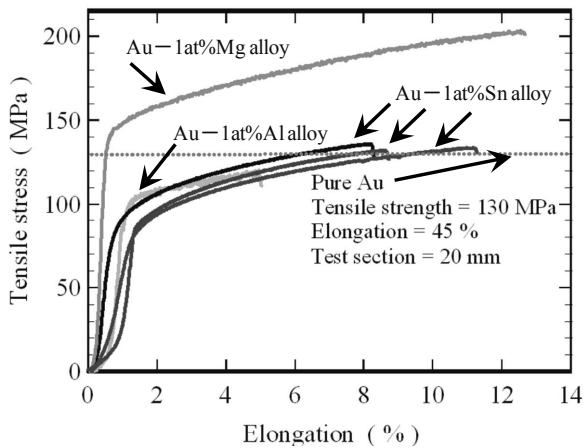


Fig. 15 The stress-strain diagrams of obtained Au-1at%Al alloy, Au-1at%Mg alloy and Au-1at%Sn alloy fibers.

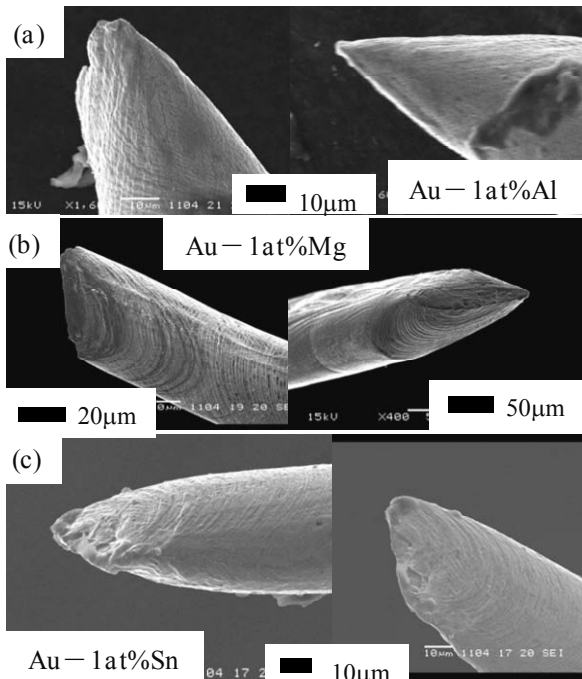


Fig. 16 SEM views of the tensile fracture surface of the obtained Au-1at%Al, Mg and Sn alloys' fibers.

Fig. 16 に破断部形状を示す。純 Au の引張強さは Fig. 15 の点線部分で示す通りの 130MPa であり、伸びは 45% である⁴⁾。本実験で得られた細線の Au-Sn の引張強さは純 Au 並みであったが、伸びは 10% 程度以下に著しく低下した。

Fig. 17 に引張破断部を示す。いずれの合金もくさび形にすべり変形してくびれて破断していた。破断部先端部分をさらに拡大して観察したが、延性材料の破断部に見られる特有のディンプルは認められなかった。

Au-Al 合金の引張強さは 120.6MPa で、伸びは 4.2%、Au-Mg 合金の引張強さは 213.4MPa で、伸びは 12.3% であった。伸びは大きくないが、Fig. 17 に示すように、い

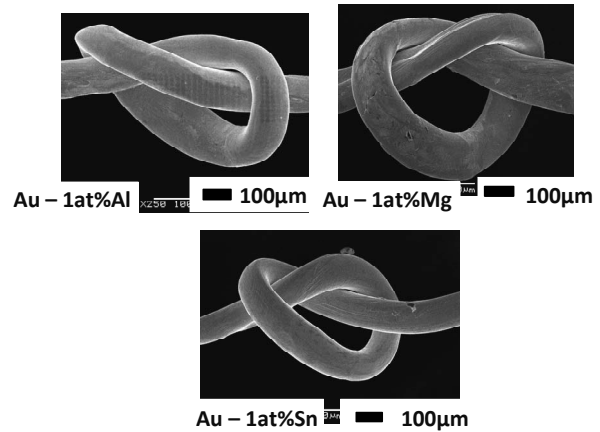


Fig. 17 The ductility of the obtained wires.

ずれの合金も結び目を作成できる柔軟性を有していた。

4. おわりに

純 Au (99.99wt%程度) に酸化被膜形成性を付与する目的で純度 99.9wt% の Al, Mg および Sn をそれぞれ 1at% 添加して、それらの合金の回転水中紡糸性を調べた。

その結果、Au-1at%Al 合金、Au-1at%Mg 合金および Au-1at%Sn 合金のいずれにおいても、ドラム内周長を大幅に越える長い連続細線を得ることができた。得られた細線の断面の円形度は Au-1at%Al 合金で最も高かった。

Au-Sn, Au-Al 合金細線の引張強さは純 Au 程度であったが、Au-Mg 合金は 213.4MPa で純 Au 以上の引張強さであることがわかった。しかし、各合金の伸びは 10% 程度以下で純 Au の伸びより著しく低下した。

本研究は田中貴金属工業 (株) より純金の貸与を受けて行ったものである。また、京都大学大学院工学研究科材料工学専攻安田秀幸教授に有益なご助言を頂いた。さらに、実験では 2011 年度研究生和田 基君、2012 年度卒業研究生坂田義樹君並びに水口晴歌君にご協力いただいた。以上、ここに記して深甚の謝意を表する。

参考文献

- 1) I. Ohnaka : In-Rotating-Liquid Spinning Process, *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, R. W. Cahn and M. B. Bever (eds.), Pergamon Press, (1988), pp. 5874-587.
- 2) 島岡三義・和田 基: 奈良工業高等専門学校研究紀要, 48 (2013), pp. 17-22.
- 3) 島岡三義: 奈良工業高等専門学校研究紀要, 30 (1994), pp. 73-78.
- 4) 本郷成人監修: 貴金属の科学 応用編 改訂版, 田中貴金属工業 (2001), p. 15.