

回転水中紡糸法による Ag - Bi - Al 合金細線の製作

島岡 三義 田中 友基*

Production of Ag - Bi - Al Alloy Fiber by the In-Rotating-Water-Spinning Process

Mitsuyoshi SHIMAOKA and Tomoki TANAKA *

It is difficult to produce the continuous wire of Ag-Bi alloy by the In-Rotating-Water-Spinning process because the solidification temperature region of this alloy is very wide. Because Aluminium improves the formability of an oxide film around the melt jet ejected from the quartz nozzle, the spinnabilities of Ag-Bi alloy and Ag-Bi-Al alloy have been examined. In the cases of pure Ag, Ag-5at%Bi alloy and Ag-10at%Bi alloy, melt jets ejected from the quartz nozzle into rotating water solidified powdery. In cases of pure Bi and the other Ag-Bi and Ag-Bi-Al alloys, short fibers were obtained but the continuous wire was not obtained though the spinning experiments on many spinning conditions were performed. To produce long fiber above 100mm, it is desirable that the drum speed and the ejection pressure are in the range of $3.33 \sim 4.00\text{s}^{-1}$ and of $0.20 \sim 0.25\text{MPa}$, respectively.

1 はじめに

回転水中紡糸法^{(1), (2)}とは、図1に示すように、回転ドラム内の遠心力によって形成された回転水層内に、噴射ノズルから不活性ガス圧（通常はアルゴンガスが使用される）により溶融合金ジェットを噴射して所定の断面寸法（通常は直径0.1～0.2mm程度）の連続細線を製作する方法である。これにより、連続合金細線製造プロセス

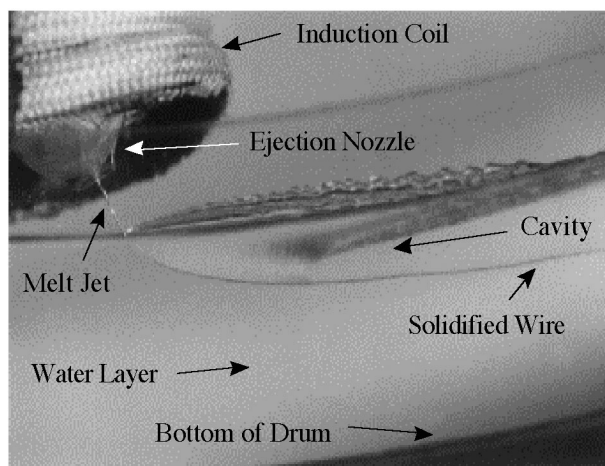


Fig. 1 Photograph of the In-Rotating-Water-Spinning phenomenon.

の大幅な合理化が達成され、本紡糸法によって多くの合金系の連続細線が製作されている⁽³⁾。しかしながら、全ての純金属、合金において連続細線が製作されているわけではなく、本紡糸法に適用可能な合金系を探索し、紡糸操業条件を整備していくことが工業上きわめて重要である。

本紡糸プロセスは、溶融状態から直接凝固細線を製作するプロセスであることから「急冷凝固プロセス」でもあり、 $10^5\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ 程度の冷却能力を有することが明らかにされており^{(4), (5)}、臨界冷却速度の低い合金系ではアモルファス相（機械的強度が増大し、耐食性能や電磁気的特性も向上したりする）が得られている⁽³⁾。

一方、溶融合金ジェットを取り巻いているのは冷却液体であり、堅牢な鋳型は存在しない。このために、凝固細線の断面形状が真円になるとは限らず、円形断面を有する連続細線を得るための紡糸条件（ドラム回転速度または回転水層速度、溶融合金噴射圧力または溶融合金ジェット速度、回転水層への溶融合金ジェット入射角、噴射温度＝溶融合金ジェット初期温度など）が検討され、各合金系毎の最適紡糸条件が明らかにされつつある⁽⁶⁾⁻⁽¹¹⁾。

本紡糸法では $10^5\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ 程度の冷却速度が達成されるとはいえ、固液共存域（凝固温度幅）が広い合金の場合

*本校専攻科機械制御工学専攻学生（現在、シャープ(株)勤務）

合、回転水層中を未凝固溶融ジェットが長区間遊泳することになり、回転水層の流体抗力を受けてジェットが破断して、連続細線が得られないと考えられる。図2に示すような固液共存域が広いCo-Cu合金では、Beを微量添加することにより連続細線化を達成している⁽¹¹⁾。これはBeの添加によって固液共存域が極端に狭くなるわけでもないので、連続細線化が達成されたのは別の理由によると考えられている。すなわち、Beの添加によってCo-Cu-Be溶融合金ジェットの酸化被膜形成性（噴射ノズルから噴射されて回転水層に突入する間での雰囲気中や回転水層中における）が増大して、ジェットが硬い酸化被膜で覆われることにより、流体抗力に抗することができて、連続細線化が達成されたものと考えられている⁽¹¹⁾。

このようなメカニズムで連続細線化が達成できているとするならば、さらに固液共存域が広い合金でも回転水中紡糸法によって連続細線を得ることが可能になると考えられる。そこで本研究では、Co-Cu合金以上に固液共存域の広いAg-Bi合金の連続細線の製作を試み、Beの代わりに酸化被膜を形成しやすいAlを微量添加（全体の5at%）し、Alの添加の影響を調べた結果を報告する。

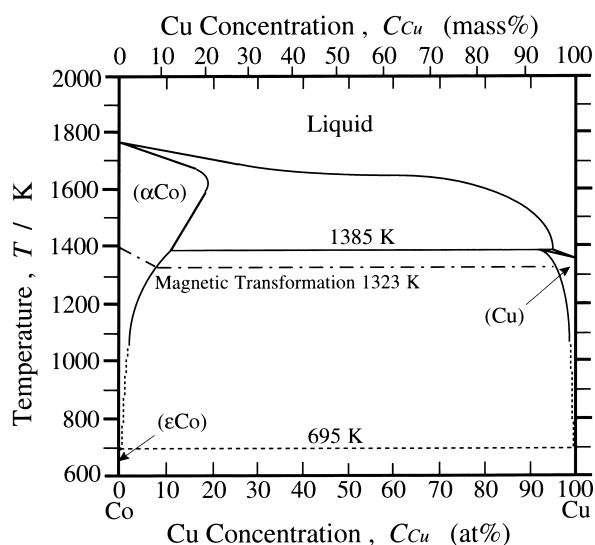


Fig. 2 Equilibrium phase diagram of the Co-Cu alloy system.

2 実験装置および実験方法

図3にAg-Bi合金の平衡状態図を示すが、それぞれ純度99.9wt%(質量比)のAg(粒状)、Bi(針状)を用いて、①~⑧に示すように、Bi成分比がそれぞれ5at%(原子数比)、10at%、20at%、30at%、40at%、60at%、80at%、95.047at%となる合金を8種類作成し、さらに、それぞれに純度99.9wt%のAlを5at%添加したものを8種類作

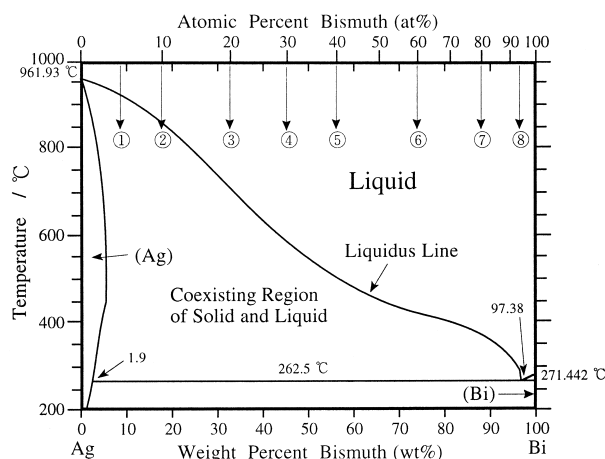


Fig. 3 Equilibrium phase diagram of Ag-Bi alloy.

成し、計16種類の合金を作成した。なお、Ag-Bi-Al三元合金の表示方法として、たとえばAg-10at%Bi合金に5at%Alを添加した合金の組成は、Ag-9.5Bi-5at%Alとなるが、便宜上Ag-10Bi-5at%Alと表記することにする。また、合金の成分比を特に断らない限り原子数比で表すことにする。

所定の原子数比になるように、また、総量として25g程度になるようにAg、BiならびにAlを電子天秤で秤量し石英ガラス製のつぼ(外径約11mm、内径約9mm)に入れ、高周波誘導加熱装置で加熱し、大気中で溶解した。全体をAgの融点以上の温度に保持し、BiやAlがまんべんなく分散するように石英ガラス保護管(外径約3.5mm、肉厚約0.4mm)で攪拌したあと徐冷させて丸棒状の試料合金を作成した。作成した試料合金は石英ガラス製のつぼとの反応層や酸化被膜を切除し、約4~5gになるように切断して噴射用試料とした。

実験装置の概略を図4に示す。石英ガラス管(外径約11mm、内径約9mm)を加熱成形して、ノズル部(円錐状絞り部長さ約10mm以下)を形成させて作成した噴射ノズル一体型溶解するつぼに切断した試料合金を入れ、アルゴンガスでノズル内の空気を十分置換した後、高周波誘導加熱装置によって溶解し、内径600mm、幅60mmの回転ドラム内に遠心力により形成させた回転水層(厚さ約20mm)中にアルゴンガスで加圧・噴射した。実験は噴射圧力:0.20~0.30MPa、ドラム回転数:3~5s⁻¹、噴射角度:1.05rad、ノズル径:約150μm、噴射距離:5~10mmを基準とする紡糸条件で行った。また、ノズルからの溶融合金ジェットの噴射、回転水層中でのジェットの挙動をCCDビデオカメラで撮影し、パーソナルコンピュータに取り込んでプリントアウトし、噴射角度やノズル先端から液面までの距離(噴射距離)を求めた。また、得られた凝固物並びに細線は走査型電子顕微鏡

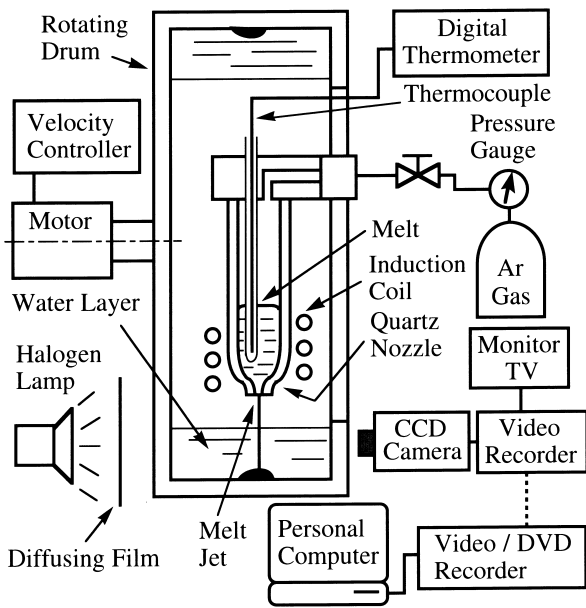


Fig. 4 Schematic diagram of the In-Rotating-Water-Spinning apparatus.

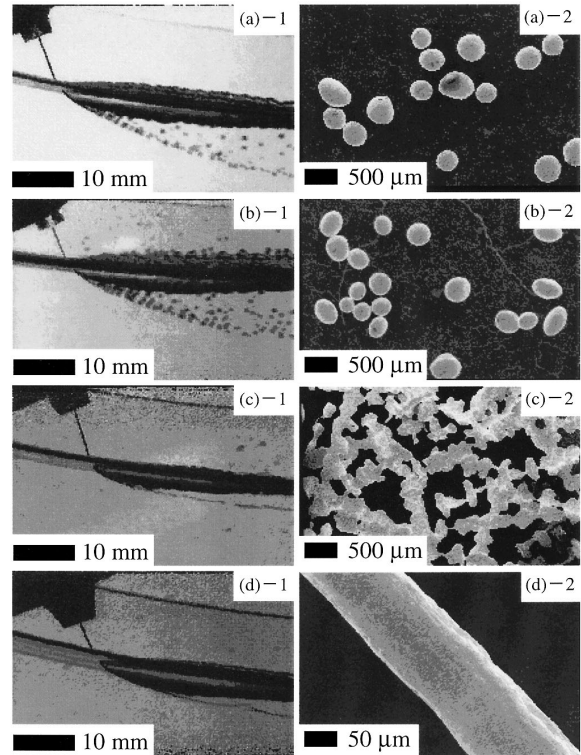
(Scanning Electron Microscope : SEM)で観察した。

3 実験結果とその考察

3.1 純Ag、純BiおよびAg - Bi二元合金の紡糸

純Agにおいては粉末状の凝固物しか得られず、細線化は困難であると考えられた。純Biにおいては、長さ数十mmの細線が得られたが、回収の際に、手でつまむと分断してしまうほど非常にもろかった。このことより、Bi側の組成においては細線化を達成できる可能性が高いことがわかり、Ag側の組成においては固液共存域が広いこともあり、細線化が困難であることが予想された。

Ag - Bi二元合金の回転水層中での溶融合金ジェットの見かけおよび凝固物の一部のSEM像(表面形状・性状)を図5示す。()内に紡糸条件(ドラム回転数、噴射圧力)を示す。図5(d)に示すBi成分比が高い共晶組成の合金については、長さ数十mmの細線が得られたが、純Bi細線と同様に非常にもろいものであった。Ag - 80at%Bi合金では、図5(c)に示すような非常に短い凝固物しか得られず、紡糸条件を種々変えても連続細線製造の達成は困難であると考えられた。さらに、図5(b)に示すAg成分比が高いAg - 10at%Biおよび図5(a)に示すAg - 5at%Bi合金では、粉末状の凝固物しか得られなかった。これらの結果より、その他の組成の合金においても連続細線化は困難であることが考えられた。



(a) Ag - 5at%Bi Alloy (4 s⁻¹ , 0.25 MPa)
 (b) Ag - 10at%Bi Alloy (4 s⁻¹ , 0.25 MPa)
 (c) Ag - 80at%Bi Alloy (4 s⁻¹ , 0.30 MPa)
 (d) Ag - 95.047at%Bi Alloy (4 s⁻¹ , 0.30 MPa)

Fig. 5 Video images of melt jet flow in the rotating water and SEM views of the solidified powder and filament of Ag - Bi alloy.

3.2 Ag - Bi - Al 三元合金の紡糸

Al無添加では粉末状の凝固物しか得られなかったAg - 5at%Bi合金とAg - 10at%Bi合金、およびBi成分比が20at%、30at%、40at%、60at%、80at%、95.047at%合金にAlをそれぞれ5at%添加し、Alの添加が細線化に効果があるのかどうかを調べた。ドラム回転数：4s⁻¹、噴射圧力：0.25MPaの紡糸条件で得られた細線のSEM像を図6に示す。

Ag - Bi合金にAlを添加した結果、長さ数十mmではあるが、表面が滑らかな細線が得られた。これは、Al添加による酸化被膜形成によって細線化が達成されたのではないかと考えられる。得られた細線は軸方向には比較的強かったが、曲げに対しては非常に弱く、細線回収の際には注意を払わなければ折断してしまうほど弱いものであった。また、Bi成分比が高くなるにつれて、合金の性質としてもろくなるためか、得られた細線の軸方向や曲げに対する強さがなくなり、より一層もろくなった。Al - Bi合金の平衡状態図によると、Al - Bi中間組成の合金では、その液相線温度はAl、Biのそれぞれの融点よりも高く、固液共存域が300℃以上にもなる。したが

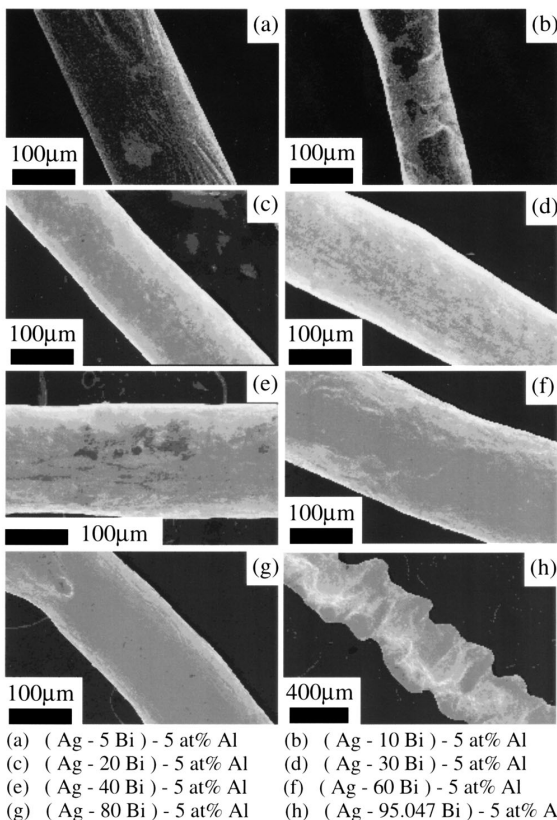


Fig. 6 SEM views of the surface appearance of the obtained Ag - Bi - Al alloy fibers.

って、Ag - Bi 合金の固液共存域が比較的狭い組成域でも、Alを添加することによって、液相線が図7に示す破線のようになって、固液共存域が逆に広がって細線化が困難となったのではないとも考えられた。Bi成分比が95.047at%の共晶合金においては、細線が円形断面にならなかった。これは、共晶温度が低いため、熔融ジェットの表面張力が小さくなり（低融点金属ほど熔融状態の表面張力が低下する傾向にある）、水層の流体抗力により変形したと考えられる。

ドラム回転数： $4s^{-1}$ 、噴射圧力：0.25MPaの紡糸条件で得られた細線の平均長さ（ドラムから細線を回収する際に、分断されていない長い細線の10本の平均値）とBi成分比との関係を図8に示す。Bi成分比が高くなるにつれて、わずかではあるが得られた細線の長さは短くなる傾向がある。より長い細線を得るためには、合金の組成毎の最適紡糸条件を探索していくことが重要と言える。

次に、比較的安定して細線が得られたAg - 5at% Bi - Al合金とAg - 10at% Bi - Al合金において最適紡糸条件の探索を試みた。図9と図10に、紡糸条件別（ドラム回転数、噴射圧力）における回転水層中での熔融合金ジェットの挙動のCCDビデオ映像を示す。

また、各紡糸条件別の得られた細線の平均長さを図

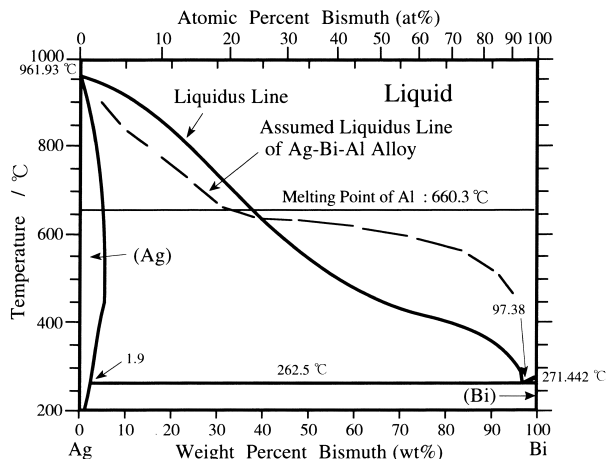


Fig. 7 The change of liquidus line by addition of Al into Ag - Bi alloy.

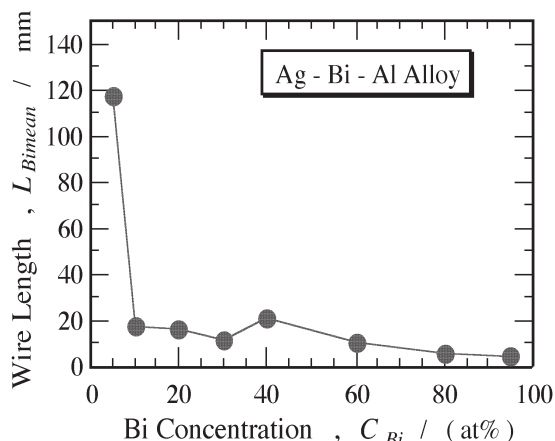


Fig. 8 Relation between the average wire length of obtained Al - Bi - Al alloy and the Bi concentration.

11と図12に示す。なお、すべての紡糸実験はノズル径は約120~180µm、噴射角度は0.99~1.08rad、回転水層温度は291~294.5Kの範囲で行った。図9~図12より、ドラム回転数が $4.67s^{-1}$ では流体抗力が大きいため、細線化が困難であることがわかり、 $3.33\sim 4s^{-1}$ 付近が最適な紡糸条件ではないかと予想された。 $3s^{-1}$ においても数回紡糸実験を行ったが、40mm程度以上の長い細線は得られなかった。噴射圧力に関しては、0.20~0.25MPaにおいて最も長い細線が得られた。0.30MPaでは噴射された熔融合金ジェットの回転水層への進入速度が速すぎて、ジェットが噴出方向に対して圧縮力を受け、0.20MPa以下では進入速度が遅すぎるために、ジェットが回転水層中で安定しなかった。0.20MPaでは $3.33s^{-1}$ が、0.25MPaでは $4.00s^{-1}$ の場合に最も長い細線が得られた。

全体的には、固液共存域の広いBi成分比が低い合金(5at%)で長い細線が得られる傾向にあった。また、Bi

成分比が5at%と10at%の両方の合金について、種々の条件で紡糸実験を行ったが、細線の曲げに対する弱さのためか、図10(a)-2の条件を除いては、45mm程度以上の長い細線は得られなかった。

Ag - 5at%Bi - Al合金は実際にはAg - 4.5Bi - 5at%Al合金であり、むしろ、Ag - Al合金にBiを添加した合金と見ることができ、Ag - Al合金の紡糸性が良かったためにAg - 5at%Bi - Al合金の細線長さが他の

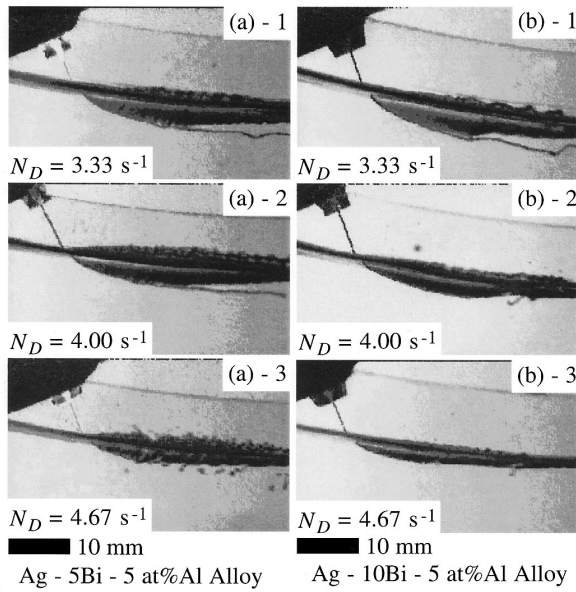


Fig. 9 Comparison of the melt jet behavior at 0.20 MPa in the ejection pressure.

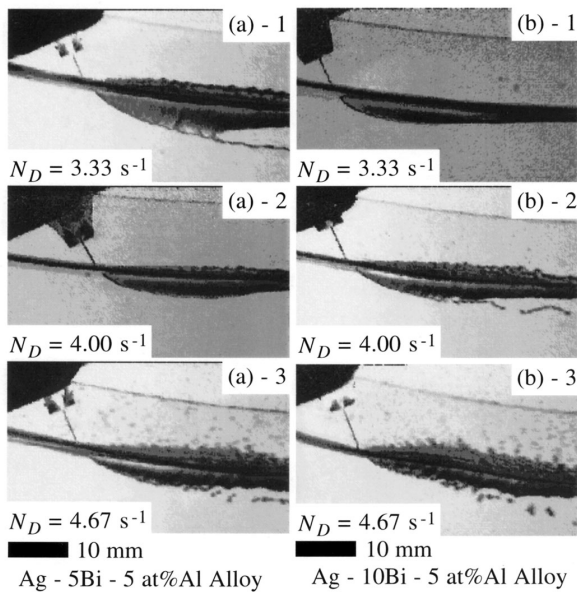


Fig. 10 Comparison of the melt jet behavior at 0.25 MPa in the ejection pressure.

組成より長かったものと考えられる。

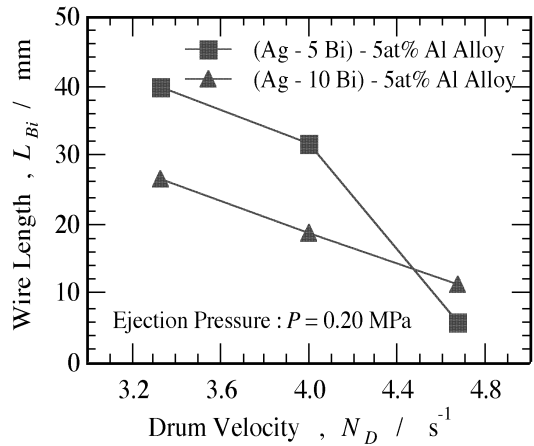


Fig. 11 Relation between the average wire length and the drum velocity (1).

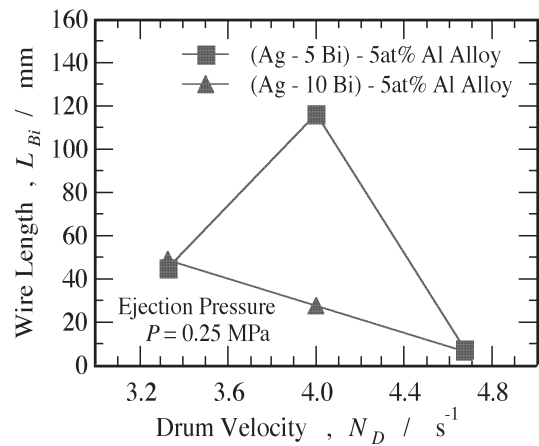


Fig. 12 Relation between the average wire length and the drum velocity (2).

4 おわりに

Ag側の組成において広い固液共存域を有するAg - Bi合金を対象に、回転水中紡糸法による連続細線の製作を試み、必要に応じてAl添加を行い、連続細線化が達成できるかどうかを調べた。Al無添加の場合は細線化が困難であったが、Alを添加した場合には、長さ数十mmではあるが細線が得られ、細線化において効果があることがわかった。これは、凝固する際に酸化被膜が形成され、回転水層の流体抗力に抗することができたためと考えられる。また、Ag側の組成において、より長い細線が得られているものの、最大で120mm程度であり、長い連続細線を得ることは出来なかった。原因としては細線が曲げに対して非常に弱くもろい性質であり、Al - Bi合金の液相線温度がそれぞれ単体の融点より高くな

り、Alを必要以上に添加すると、逆に凝固温度範囲が広がる事が挙げられる。Al以外に第3元素として添加できる適当な元素がないので、Ag-Bi合金系での回転水中紡糸法による連続細線の製作は、極めて困難と結論づけられよう。

最後に本研究を進めるにあたり、大阪大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻大中逸雄教授（現在、同大学名誉教授、大阪産業大学客員教授）に有益なご助言、ご指導を頂いた。また、石英ガラス製溶解るつぼの製作において、大阪大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻大道徹太郎技官（現在、同大学院マテリアル応用工学専攻技術専門職員）のご協力を得た。さらに、本研究は科学研究費補助金（No.13650805）の交付を受けて行ったものである。以上記して謝意を表します。

参 考 文 献

- (1) 大中逸雄：金属細線の製造方法、日本公開特許公報、No.64948(1980).
- (2) 大中逸雄、福迫達一、大道徹太郎：日本金属学会誌、**45**(1981)、pp. 751-758.
- (3) I. Ohnaka：Int. J. Rapid Solidification, **1**(1984-1985)、pp. 219-236.
- (4) 島岡三義、大中逸雄：日本金属学会誌、**53**(1989)、pp. 621-627.
- (5) M.Shimaoka and I.Ohnaka：Materials Trans., JIM, **32**(1992)、pp. 368-374.
- (6) 島岡三義、大中逸雄：日本金属学会誌、**60**(1996)、pp. 420-426.
- (7) 島岡三義、大中逸雄：日本金属学会誌、**64**(2000)、pp. 818-824.
- (8) J. Liu, L. Arnberg, N. Bäckström and S. Savage：Materials Science and Engineering, **98**(1988)、pp. 21-24.
- (9) B.Heyder and G.Frommeyer：Mater. Sci. Eng., **A133**(1991)、pp. 667-670.
- (10) 曹 奎常、高松洋、本田博司：日本金属学会誌、**62**(1998)、pp. 189-196.
- (11) 島岡三義、大中逸雄、山内勇、前田宗彦：日本金属学会誌、**61**(1997)、pp. 1115-1121.