

回転液中紡糸法によるUアロイ47細線の製作とその形態

辻井 ありさ*・島岡 三義・豊川 弘樹*

Production of U-Alloy 47 Fiber by the In-Rotating-Liquid-Spinning Process and Its Shape of Fiber

Arisa TSUJII*, Mitsuyoshi SHIMAOKA and Hiroki TOYOKAWA*

The production of continuous fiber of U-alloy 47 by the In-Rotating-Liquid-Spinning method has been performed in order to clear the both lower limits of the ejection temperature and the melting temperature of an alloy. The long fiber above 1.5m in length was obtained in case of using water as a coolant. And the optimum spinning conditions were 100 μ m in the nozzle diameter, 3.0 s⁻¹ in the rotating drum velocity and 0.24 MPa in the ejection pressure. The surface of the obtained fiber was smooth but the cross sectional shape was not circular. It was found that the continuous fiber could produce in case of about 40K of the temperature difference between the ejection temperature of the melt and the temperature of liquid coolant.

1. はじめに

回転液中紡糸法の発明により、連続合金細線製造プロセスは大幅に合理化され、これまで多くの合金系の連続細線が製作されている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。しかしながら、すべての純金属、合金において連続細線が製作されているわけではない。本紡糸法に適用可能な合金系を探索し、紡糸条件を整備していくことは工業上きわめて重要である。

従来、回転液中紡糸法で細線製作に使用された合金の液相線温度は水の沸点（標準大気圧下で100℃）以上であった。回転水層中で熔融合金ジェットが冷却される過程を伝熱学的にみれば「沸騰現象」を伴っており、水の沸点までは強制対流沸騰熱伝達によって、その後は強制対流熱伝達により室温レベルまで冷却される⁽⁵⁾。しかしながら、初期噴射温度を水の沸点以下にして噴射すると、熔融合金ジェットは強制対流熱伝達のみにより冷却されることになり、このような冷却プロセスで連続細線が製作された例として、リポウィッツ合金（Lipowitz's Alloy：Bi-26.7Pb-13.3Sn-10.0mass%Cdの四元共晶合金、融解点が70℃）とウッド合金（wood's Alloy：Bi-25.0Pb-12.5Sn-12.5mass%Cd合金、融解開始点が60℃、融解終了点が72℃）での細線製作例がある⁽⁶⁾。

そこで本研究では、噴射試料合金の噴射温度（あるいは試料合金の融解温度）と冷却液体との温度差がどの程度であれば連続細線を得ることができるかを、リポウ

イツ合金やウッド合金よりも融点が低いUアロイ47を試料合金として明らかにすることを目的とする。

低融点合金であるUアロイ合金は組成の違いにより凝固開始温度の異なるものが数多く存在し、その用途は低温はんだ、圧縮ガス用のタンクやシリンダの安全弁などに使用されている⁽⁷⁾。Uアロイ47合金（U-Alloy47：Bi-22.6Pb-19.1In-8.3Sn-5.3mass%Cd）は融解温度 T_m が47℃であり、In、Sn、Cd、BiおよびPbの金属元素からなる五元共晶合金で、ガラス同士やガラスと金属の接着用に使用されている⁽⁸⁾。

2. 実験装置および実験方法

Uアロイ47合金の作成にあたっては、純度99.9mass%～99.99mass%の合金構成金属を前章で示した質量比になるように電子天秤で秤量し、多孔質タンマン管に入れ、高周波誘導加熱装置により大気雰囲気中で加熱・溶解し、攪拌しながら油粘土で作成した簡易鋳型に入れ、徐冷凝固させた。その後、酸化皮膜層を除去し、3～4g程度となるように切断して噴射用試料を作成した。

図1に回転液中紡糸装置の概略を示す。石英ガラス管（外径約11mm、内径9mm）を加熱成形したノズル部一体型溶解するつぼ（ノズル径は読み取り精度5 μ mの光学顕微鏡で測定した）に試料合金を入れ、酸化防止のために、つぼ内の空気をアルゴンガスで十分置換した後、高周

*本校専攻科機械制御工学専攻学生

波誘導加熱装置によって融解し、回転ドラム（内径600mm、幅60mm）内にアルゴンガスで加圧、噴射した。

噴射温度はK型熱電対を用いてデジタル温度計により測定した。また、回転液層中での溶融合金ジェット流をCCDビデオカメラ（シャッター開放時間 10^{-4} s）で観察し、VHSビデオテープ（ $60 \text{コマ} \cdot \text{s}^{-1}$ ）に録画した。ビデオ映像をDVD-RWメディアに再録後、パーソナルコンピュータに取り込み、プリンタ出力画像図からジェット入射角（ φ_0 ）、先端からジェット入射点までの距離（噴射距離 l ）を求めた。また、本紡糸法は、高周波誘導加熱装置のコイルにより合金を溶解するが、図2に示すように入射角を小さくすると噴射距離 l が長くなる。そこで、入射角 φ_0 を小さく、同時に噴射距離を短くするため、合金を加熱溶解した後、ノズルを下げて冷却液層に近づけてから溶融ジェットを噴射した。

紡糸実験は表1に示す範囲で行った。また、得られた細線および凝固物ならびに凝固組織の観察には、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope：以降、SEM

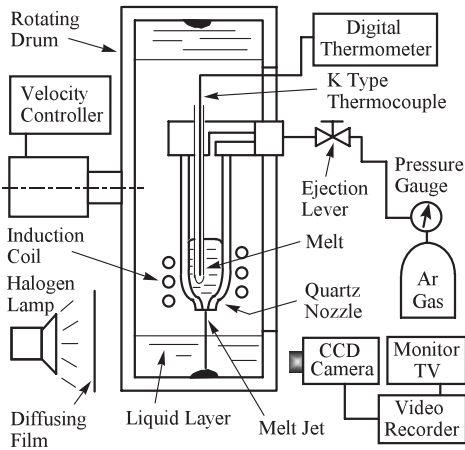


Fig. 1 Schematic diagram of the In-Rotating-Liquid-Spinning apparatus.

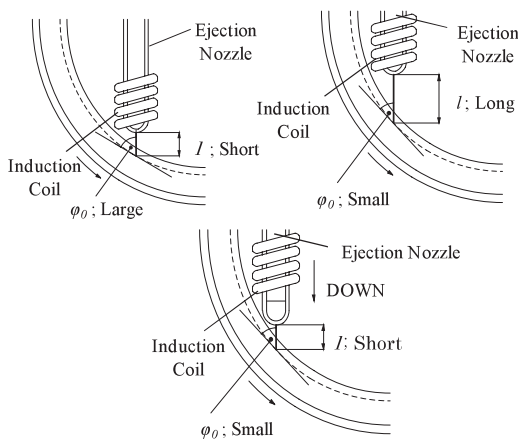


Fig. 2 The procedure to eject the molten alloy jet at the small incidence angle.

Table 1 Experimental conditions for spinning of U-Alloy 47.

Nozzle diameter, d_n	100 ~ 200 μm
Drum rotational speed, N_D	3.0 ~ 3.2 s^{-1}
Ejection pressure, P_n	0.16 ~ 0.30 MPa
Jet incidence angle, φ_0	0.541 ~ 0.768 rad
Distance between nozzle tip and liquid surface, l	6.9 ~ 12.7 mm
Superheat of the melt, T_i	13 K
Temperature of coolant, T_f	14 ~ 22 $^{\circ}\text{C}$

と略記する)を用いた。凝固組織の観察試料はポリエステル樹脂に埋め込み、湿式鏡面研磨した後、導電性を持たせるため、観察表面をイオンスパッタリング装置によってPt（白金）コーティングを施した。

3. 実験結果とその考察

3.1 強制対流熱伝達による溶融ジェットの凝固

Uアロイ47の熱物性値が不明なので、構成元素の熱物性値⁹⁾を用いて、Uアロイ47の凝固潜熱、比熱、密度を便宜的に組成比で概算した。その値を表2に示す。

Table 2 Calculated thermal properties of U-alloy 47.

Latent heat of solidification, ΔH	41.36 $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
Specific heat, C_p	0.1614 $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Density, ρ_n	9398 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

回転液層中での凝固完了点は特定できないが、図3に溶融合金ジェットの冷却過程を示す。凝固開始点と凝固区間では顕熱以外に凝固潜熱も奪われる。

溶融合金ジェットは強制対流下で冷却されるので、式(1)に示す、一定流れにおける円柱まわりの強制対流熱伝

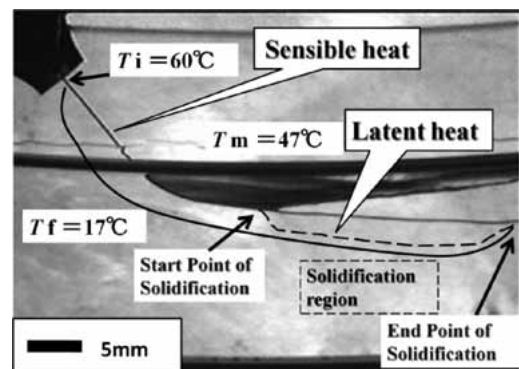


Fig. 3 Cooling process of the melt jet by the forced convective heat transfer.

達に関するFandの式⁽¹⁰⁾を用いて凝固完了点を推定してみる。

$$h = \frac{\lambda_1}{d_j} \cdot (0.35 + 0.34Re_1^{0.5} + 0.15Re_1^{0.58}) \cdot Pr_1^{0.3} \quad (1)$$

$$Re_1 = \frac{V \cdot d_j}{\nu} = \frac{V \cdot d_j \cdot \rho}{\mu} \quad (2)$$

ここで、 V は冷却液体の流速、 d_j は溶融合金ジェット径、 λ_1 、 Pr_1 、 ν 、 μ および ρ はそれぞれ冷却液体（水）の熱伝導率、プラントル数、動粘度、粘性係数および密度である。水温290Kにおける熱物性値⁽¹¹⁾を用い、 $d_j=150\mu\text{m}$ 、 $V=6.5\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $T_i=60\text{K}$ として、また円柱長さを200mmとして、 $T_i \sim T_m$ 間における円柱の顕熱 Q_1 と凝固潜熱 Q_2 を求めたところ、 $Q_1=0.70\text{J}$ 、 $Q_2=13.7\text{J}$ であった。また、Fandの式より、強制対流熱伝達量は $Q_3=6.472\text{J}$ となり、 $Q_2 > Q_1$ であり $(Q_1+Q_2) > Q_3$ であることから、凝固完了点はノズル先端から少なくとも200mm以上離れた点、つまり、図3に示した領域よりはるか下流側であると考えられ、連続細線の製作がきわめて困難であることが想定された。

3.2 Uアロイ47合金の紡糸性に及ぼす冷却液体の影響

水では動圧が高く、溶融ジェットが回転液層内に突入できないと考え、まず、動圧を下げる目的で冷却液体に密度の低いエタノールを用いた。噴射ノズル径を $100\mu\text{m}$ 、ドラム回転数を 3.0 s^{-1} として噴射圧力を 0.24MPa の条件で紡糸実験を行った結果、図4に示すように、細線の片側が扁平になってしまった。溶融ジェットが完全固化しないままドラム底部に到達してしまい、遠心力によりドラム底部壁に押し付けられたためと考えられる。また、エタノール中紡糸では最長でも260mm程度の細線しか得られなかった。そこで、冷却液体を水に変え、同じ条件で紡

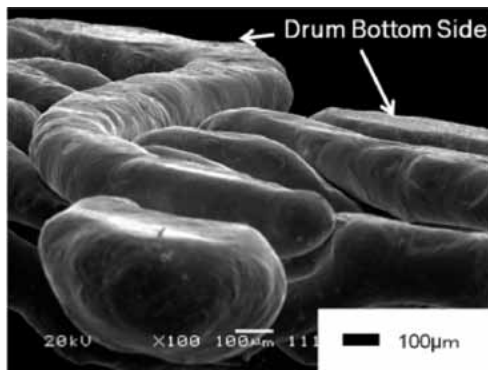
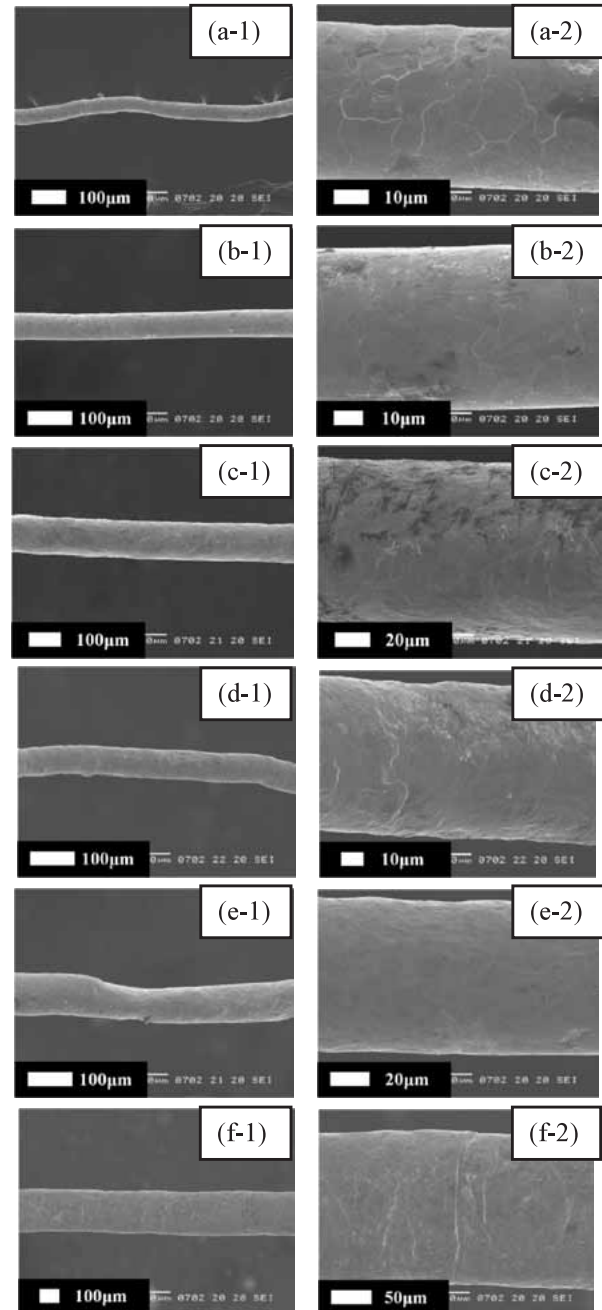


Fig. 4 The appearance of the wire spun in ethanol layer.

糸実験を行ったところ、最長で約15mの連続細線を得ることができたが、直線性に欠けた細線であった。

3.3 Uアロイ47合金の紡糸性におよぼす噴射圧力の影響

図5に、溶融合金ジェットの冷却速度を向上させるためと、紡糸性におよぼす噴射圧力の影響を調べるために、



- (a) $P_n=0.16\text{MPa}$
- (b) $P_n=0.20\text{MPa}$
- (c) $P_n=0.25\text{MPa}$
- (d) $P_n=0.30\text{MPa}$
- (e) $P_n=0.23\text{MPa}$
- (f) $P_n=0.24\text{MPa}$

Fig. 5 SEM views of the surface appearances of the obtained wire. The coolant is water.

噴射ノズル径を $100\mu\text{m}$ 、ドラム回転数を 3.0 s^{-1} 、冷却液体に水を用い、噴射圧力を $0.16\sim 0.30\text{MPa}$ の間で変化させて実験を行った時に得られた細線のSEM像を示す。

図5(a)では、長さ 3mm 程度の短い凝固物が得られただけであった。図5(b)では、最長でも長さ 80mm 程度の連続細線しか得られなかった。図5(c)では、長さが 1830mm で表面が比較的滑らかな連続細線を得ることができた。図5(d)では、最長で 290mm 程度の連続細線が得られたが、細線自体が波状になっていた。これは、ジェットの高射圧力が、液層速度を上回ってしまい、圧縮されて凝固したためと考えられる。表面性状は他に比べて凹凸が多いものであった。図5(e)では、細線の直線性が悪いものの、表面性状は最も良かった。図5(f)では、 1500mm を超える連続細線が得られ、また、表面性状が目立った凹凸は認められず、比較的滑らかであった。

細線の長さが最長であった図5(f)の細線の断面形状を図6に示す。細線の断面形状は円形ではなく、大きく扁平化していた。これは、水層に突入したジェットの高射圧力が水層の動圧を下回っていたことによると考えられる。また、得られた細線の靱性は非常に低いものであり、引張試験を行える状態ではなかった。

冷却液体にエタノールを用いて同様の実験を行った結果、Uアロイ47合金の最適紡糸条件は、ノズル径 $d_n=100\mu\text{m}$ 、噴射圧力 $P_n=0.24\text{MPa}$ およびドラム回転数 $N_D=3.0\text{ s}^{-1}$ であり、冷却液体としてはエタノールよりも水が適していることがわかった。図7に冷却液体が水のとときとエタノールのときのジェット噴射圧力と連続細線の長さとの関係を示す。図からわかるように、冷却液体が水でもエタノールでも噴射圧力が 0.24MPa の時に最長の連続細線を得ることができることがわかった。

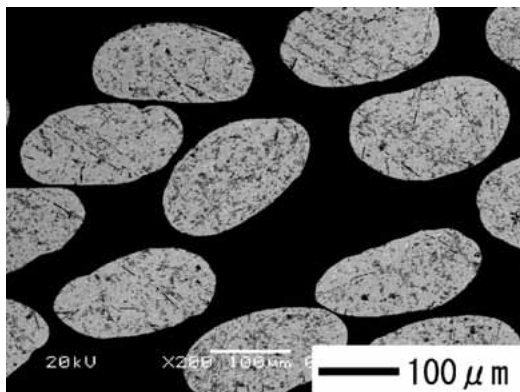


Fig. 6. The cross sectional shape of the obtained U-Alloy 47 wire.

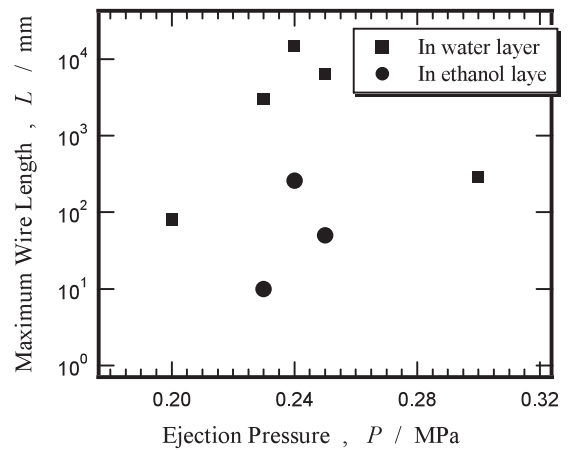


Fig. 7 Relation between the maximum wire length and the ejection pressure.

3.4 Uアロイ47合金の紡糸性に及ぼすドラム回転数の影響

ドラム回転数を 3.0 s^{-1} 、噴射圧力を 0.24MPa として、ノズル径を $100\mu\text{m}$ から $200\mu\text{m}$ に変更し、紡糸実験を行った。ノズル径を太くすると熔融ジェットの高射圧力が遅れて、ジェット自身の表面張力によって断面が円形に回復する⁽¹²⁾という期待が持てるからである。回転水層中でのジェット流の様子を図8に示す。噴射ノズル径が $100\mu\text{m}$ の場合では、噴射圧力が 0.24MPa で最長の連続細線が得られたが、ノズル径が $200\mu\text{m}$ では、図8からわかるように、噴射後のジェットは波状にたるんでしまい、 100mm に満たない短い細線しか得ることができなかった。これは、噴射された熔融合金ジェットの高射圧力が、液層突入速度の円周方向成分が、回転ドラムの周速度を上回ったため、連続細線にたるみが発生したものと考えられた。

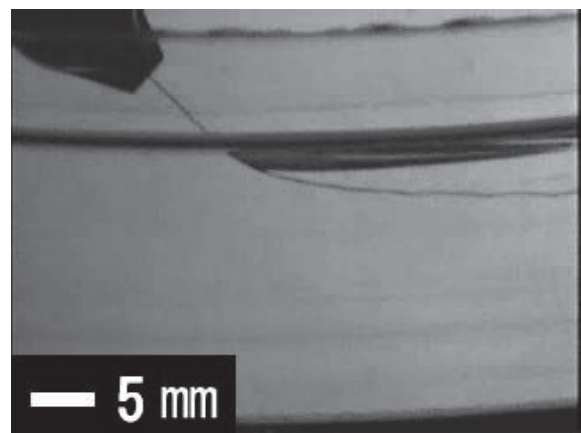


Fig. 8 Video image of the melt jet flow ejected into water layer. The ejection pressure of the melt is 0.24MPa .

そこで、この波状のたるみを改善するため、ノズル径を $100\mu\text{m}$ として、噴射圧力を 0.24MPa から 0.20MPa まで下げて実験を行った。その時の回転液層中でのジェット流の様子を図9に示す。噴射圧力を小さくしたことで溶融合金ジェットの液層突入速度が小さくなり、図8に比べて若干、改善されたが、やはり完全にたるみを解消することはできなかった。

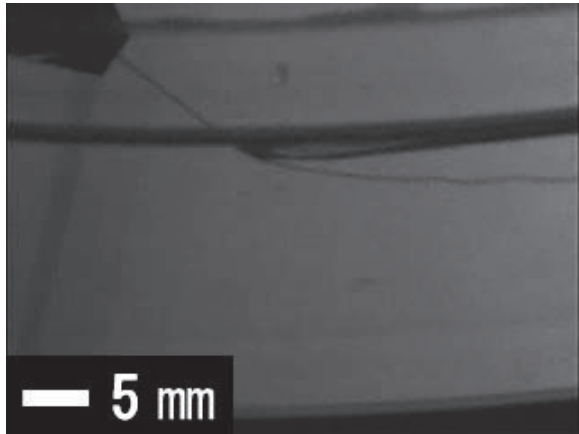
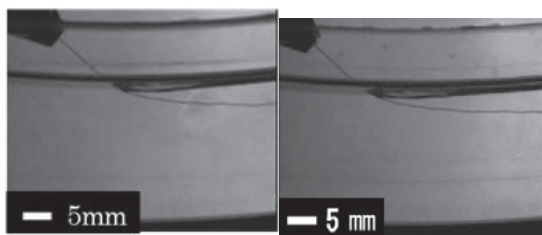


Fig. 9 Video image of the melt jet flow ejected into water layer. The ejection pressure of the melt is 0.20MPa .

噴射圧力の調整では波状のたるみの改善ができませんでしたので、溶融合金ジェット速度と回転ドラムの周速度との差を小さくすることで、溶融合金ジェットの波状のたるみの解消を試みた。ドラム回転数を 3.0 s^{-1} から 3.2 s^{-1} の範囲で増加させて実験を行った。

図10に回転液層中でのジェット流の様子を示す。ドラム回転数を増加させた方が、連続細線のたるみは減少したものの、図11に示すように、得られた連続細線の最大長さは $N_D=3.1\text{ s}^{-1}$ のときで 300mm 、 $N_D=3.2\text{ s}^{-1}$ のときには 100mm に減少し、 $N_D=3.1\text{ s}^{-1}$ のときに最長となった。残念ながら、ドラム1周長さ、すなわち、約 1800mm を超える連続細線を得ることができなかった。

ノズル径を $200\mu\text{m}$ 、噴射圧力を 0.20MPa 、ドラム回転



(a) $N_D=3.1\text{ s}^{-1}$ (b) $N_D=3.2\text{ s}^{-1}$

Fig. 10 Video images of the melt jet flow ejected into water layer.

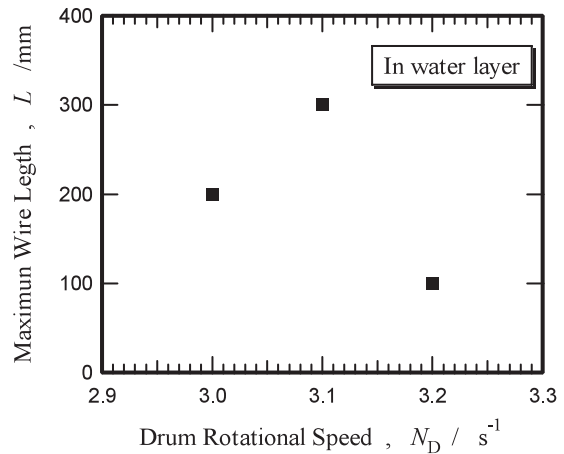
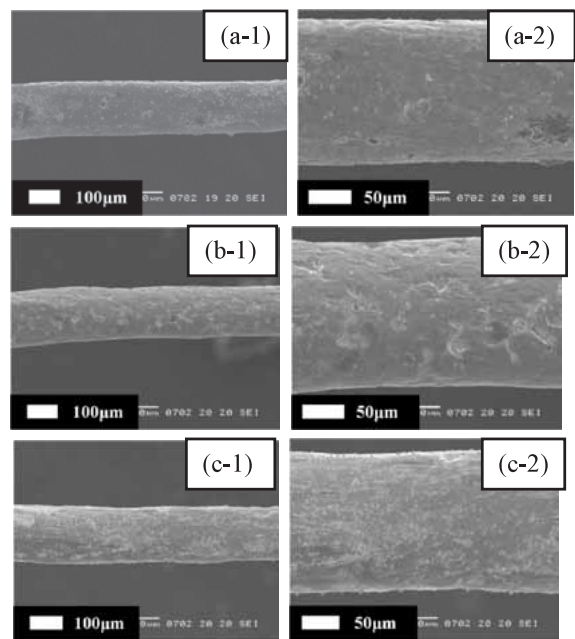


Fig. 11 Relation between the drum rotational speed and the maximum wire length.

数を 3.0 s^{-1} から 3.2 s^{-1} の範囲で増加させて再度紡糸実験を行ったが、ノズル径が $100\mu\text{m}$ の場合と比べて顕著な違いは見られなかった。

図12にノズル径が $200\mu\text{m}$ の場合に得られた連続細線のSEM像を示す。ノズル径が $100\mu\text{m}$ の時に得られた細線と比べると、細線の直径が一様でなく、折れ曲がった形になっているものが多くみられた。なお、触った時や目視ではほとんど凹凸は感じられなかったが、図12に示すように、細線表面には凹凸が認められた。また、細線の靱



(a) $N_D=3.0\text{ s}^{-1}$ (b) $N_D=3.1\text{ s}^{-1}$ (c) $N_D=3.2\text{ s}^{-1}$

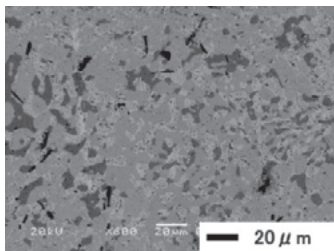
Fig. 12 SEM views of the surface appearance of the obtained wire. The nozzle diameter is $200\mu\text{m}$.

性は、ノズル径が $100\mu\text{m}$ の時より向上していたものの、やはり引張試験ができるような状態ではなかった。

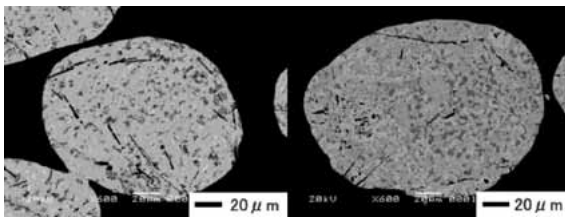
3.5 Uアロイ47合金細線の凝固組織

図13(a)に紡糸前のUアロイ47合金の徐冷凝固組織を、図13(b),(c)に紡糸急冷細線の凝固組織のSEM像(反射電子像)を示す。反射電子像では、原子量の小さい軽元素ほど暗く濃い色となって観察される。Uアロイ47の組成から、濃く黒い部分がCdリッチ相、最も白い部分がBiリッチ相であると推測される。紡糸後の急冷細線の凝固組織は、紡糸前の徐冷凝固組織に比べ、最黒部が針状化し、茶褐色部が微細化されていたが、その微細化の程度はわずかであり、本実験においては、極端に急冷凝固されているとは考えにくい。

円形断面を有する細線を得るために、ノズル径を大きくしたが、図13に示すように、良好な円形断面は得られなかった。



(a) as-cast



(b) as-spun, $d_n=100\mu\text{m}$ (c) as-spun, $d_n=200\mu\text{m}$

Fig. 13 SEM views of the microstructure of U-Alloy 47.

4. おわりに

融解点温度が低く、しかも冷却液体と溶融噴射温度差を小さく設定できるUアロイ47合金について、回転液中紡糸法による連続細線の製作を試み、本合金の紡糸性、得られた細線の形態、凝固組織について調べた結果、以下

のことが明らかになった。

- (1) Uアロイ47合金では溶融噴射温度と冷却液体温度との差がおよそ40Kであっても、強制対流熱伝達のみでの冷却による連続細線化が十分可能であることがわかった。
- (2) ノズル径が $100\mu\text{m}$ 、ドラム回転数が 3.0 s^{-1} 、噴射圧力が 0.24MPa で、冷却液体が水の紡糸条件において、最長15mの連続細線を得ることができた。
- (3) 回転液中紡糸法を用いて作製したUアロイ47合金細線は、比較的滑らかな表面性状を有しており、断面形状は均一ではあるものの、円形ではなく、また、靱性が非常に低いものであった。
- (3) ノズル径が $200\mu\text{m}$ では、噴射圧力やドラム回転数を変更するだけでは長い細線を得ることが非常に困難であることがわかった。
- (4) Uアロイ47合金の紡糸細線の凝固組織は、徐冷凝固組織と著しい違いは認められず、溶融温度と冷却液体の温度差が80K程度では、急冷凝固されていないと考えられた。

参考文献

- (1) 大中逸雄：日本公開特許広報、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) 小野芳樹：鉄と鋼、**91**(2005)、pp.511–520.
- (5) 島岡三義・大中逸雄：日本機械学会誌、**53**(1989)、pp. 621–627.
- (6) 松村礼央・島岡三義：日本機械学会関西学生会卒業研究発表会講演前刷集(2004)、p.9–8.
- (7) <http://www.asahimetal.co.jp/u-alloy-mein.html>
- (8) <http://www.asahimetal.co.jp/u-alloy-youto.html>
- (9) 日本機械学会：伝熱工学資料(改訂4版)、丸善(1986)、pp. 314–315.
- (10) R. M. Fand：Int. J. Heat Mass Transf.、**8**(1965)、pp. 995–1010.
- (11) 日本機械学会：伝熱工学資料(改訂4版)、丸善(1986)、p. 325.
- (12) 島岡三義・大中逸雄：日本金属学会誌、**60**(1996)、pp. 420–426.