

回転水中紡糸法による鉛フリー銅合金細線の製作

島岡 三義・佐藤 峻*

Production of Lead-free Copper Alloy Wire
by the In-Rotating-Liquid-Spinning Process

Mitsuyoshi SHIMAOKA and Shun SATO*

The spinnability of copper alloy castings on the In-Rotating-Water-Spinning Method has been investigated. The surface appearances of the obtained wires were observed with a scanning electron microscope. CAC406, Eco-brass and Safe-alloy have been used as the sample alloys. Eco-brass is equivalent to CAC804 and Safe-alloy is equivalent to CAC911. Eco-brass and Safe-alloy such as lead-free alloys have been selected, because the preservation of natural environment has been strongly advocated. Long wires from 100 to 7400mm with circular cross section were produced in cases of CAC406 and Eco-brass. However, in case of Safe-alloy, long wire above 100mm in length could not be produced. The surface of CAC406 wire was not smooth and the cross-sectional shape was not circular. On the other hand, the surface of Eco-brass wire was very smooth and the cross sectional shape was circular. Continuous CAC406 and Eco-brass wires with fully ductility and with circular cross-section could be produced relatively easily.

1. はじめに

回転水中紡糸法とは、回転ドラムの内側に遠心力により形成した回転水層中に、直径が0.1～0.2mm程度の噴射ノズルから溶融合金ジェットを噴射し、急冷凝固させて、溶湯から1パスでノズル径に相当する径の連続合金細線を製作する方法である⁽¹⁾⁽²⁾。この方法により、金属細線製造プロセスの大幅な合理化が達成される。また、この方法は急冷凝固プロセスでもあり、 $10^3\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ オーダーの冷却速度を達成できることが明らかにされており⁽³⁾⁽⁴⁾、合金組成によってはアモルファス細線を製作することも可能である⁽⁵⁾。

しかしながら、本紡糸法では全ての合金における最適紡糸条件が十分に解明されているわけではない^{(6)–(11)}。たとえば、Cu–Sn合金やCu–Zn合金などの銅合金は、噴射ノズルとして使用される石英ガラスとの反応により、ノズル詰まりを起こして溶融ジェットの噴射がスムーズに行えない場合がある⁽¹²⁾。しかし、Cu–Sn合金にZnやPを添加すると酸化が抑制され、湯流れ性が良くなることにより、ノズル詰まりを回避できる可能

性がある⁽¹³⁾。このことから、銅合金鋳物材として最も広く用いられてきているCu–Sn–Zn–Pb系の青銅鋳物6種(CAC406)は、ノズル詰まりを起こしにくいとの期待が持てる。しかし、近年、環境保護や人体の安全確保の観点から有害金属である鉛の除去、もしくは不使用が緊急かつ重要な課題となっており、ヨーロッパでは2006年に「Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the Restrictions of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment (RoHS指令)」が施行され、日本でも「JIS C 0950：電気・電子機器の特定の化学物質の含有表示方法 (J–MOSS)」が施行された⁽¹⁴⁾。銅合金鋳物においても、2006年に行われたJIS規格の改正により、銅合金鋳物の項に、鉛を含まない銅合金鋳物である、ビスマス青銅鋳物1種(CAC901)～3種B(CAC903B)、ビスマスセレン青銅鋳物(CAC911)、シルジン青銅鋳物(CAC804)などが新たに追加され、CAC406に代わる鉛フリー銅合金鋳物が開発されている。たとえば、CAC911に属する合金であるセイファロイ(株式会社日邦パルプ製)とCAC804に属する合金であるエコプラス(三宝伸銅工業(現：三菱伸銅)株式会社製)はその代表的なものである^{(15)–(17)}。

* 本校専攻科機械制御工学専攻学生(現在、千葉大学大学院工学研究科人工システム科学専攻学生)

セイファロイ、エコブラスは共にPが微量添加されていることから、これらの銅合金についてもノズル詰まりの可能性は低いのではないかと期待が持てる⁽⁵⁾。

そこで本研究では、CAC406、セイファロイ、エコブラスの3種の合金について、回転水中紡糸法による連続細線の製作を試み、それらの合金の紡糸性について検討することを目的とする。

2. 実験装置および実験方法

CAC406 については、純度がそれぞれ 99.9mass% の Cu, Sn, Zn および Pb を表 1 に示す質量比になるように電子天秤で秤量し、多孔質タンマン管内に入れ、高周波誘導加熱装置により加熱・溶解し、石英ガラス保護管（外径約 3.5mm, 肉厚約 0.4mm）で十分に攪拌した後、内径約 7mm の石英ガラス管で吸い上げて円柱状試料合金を作成した。その後、試料合金と石英ガラス管との反応層を除去し、1.5～3g 程度となるように合金を切断し、回転水中紡糸法による細線製作用試料を作成した。セイファロイとエコブラスについては、それぞれ株式会社日邦バルブと三菱伸銅工業株式会社から提供して頂いたものを使用した。エコブラスは、Sn は含まず、Si が添加されている。セイファロイは、Bi と Se がわずかに含まれている合金である。これらの合金も酸化皮膜層を除去し、2～3g 程度となるように切断して噴射用試料を作成した。

Table 1 Chemical composition of sample alloys.

	(mass%)		
	CAC406	Eco-brass CAC804	Safe-alloy CAC911
Cu	85.0	76.0	88.2
Sn	5.0	-----	4.3
Zn	5.0	21.0	5.5
Si	-----	3.0	-----
Bi	-----	-----	1.8
Se	-----	-----	0.2
Pb	5.0	-----	small amount
P	-----	small amount	small amount
Zr	-----	small amount	-----

図 1 に回転液中紡糸装置の原理図を示す。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るつぼ（ノズル径は読み取り精度 5 μm 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、るつぼ内の空気をアルゴンガスで十分置換した後、高周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。試料溶融合金と石英ガラスの反応によるノズル詰まりを避けるために、設定噴射圧力でアルゴンガスを流しながら加熱・溶解したので、噴射温度の測定はしていない。

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 10⁻⁴s）で観察し、VHS ビデオテープ（60 コマ・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。

なお、本研究では、注目すべき主な紡糸条件は、ジェット入射角 ϕ_0 、ドラム回転数 N_D 、噴射ガス圧力 P_n とし、従来の研究結果⁽⁸⁾から、ジェット入射角 ϕ_0 を 0.7～1.05rad（40～60deg）、ドラム回転数 N を 3.3～5.0s⁻¹（200～300rpm）、噴射圧力 P_n を 0.3～0.5MPa 程度を目安にして、表 2 に示す紡糸条件で紡糸実験を行った。

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 と略記する）を用いた。

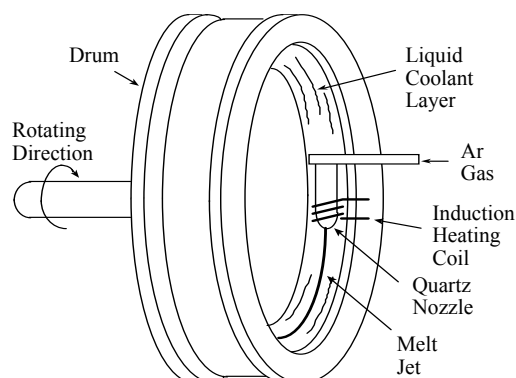


Fig. 1 The principle of the In-Rotating-Water-Spinning Method.

Table 2 Experimental conditions for spinning of copper alloy castings.

(a) CAC406	
Nozzle diameter, d_n	120 ~ 220 μm
Drum rotational speed, N_D	4.33 ~ 4.83 s ⁻¹
Ejection pressure, P_n	0.20 ~ 0.35 MPa
(b) Safe-alloy (equivalent to CAC911)	
Nozzle diameter, d_n	100 ~ 170 μm
Drum rotational speed, N_D	4.00 ~ 4.33 s ⁻¹
Ejection pressure, P_n	0.30 ~ 0.35 MPa
(c) Eco-brass (equivalent to CAC804)	
Nozzle diameter, d_n	150 ~ 180 μm
Drum rotational speed, N_D	4.00 ~ 5.00 s ⁻¹
Ejection pressure, P_n	0.30 MPa

3. 実験結果とその考察

3.1 CAC406の紡糸結果

自製したCAC406材について、数回の紡糸実験を行って、比較的良好な細線が得られた結果を図2に示す、ジェット入射角を0.82rad, ドラム回転数を4.33s⁻¹, 噴射圧力を0.3MPaとした場合で、熔融合金ジェット流の様子、得られた凝固物の外観および断面形状である。最大長さが100mm程度の細線が得られた。

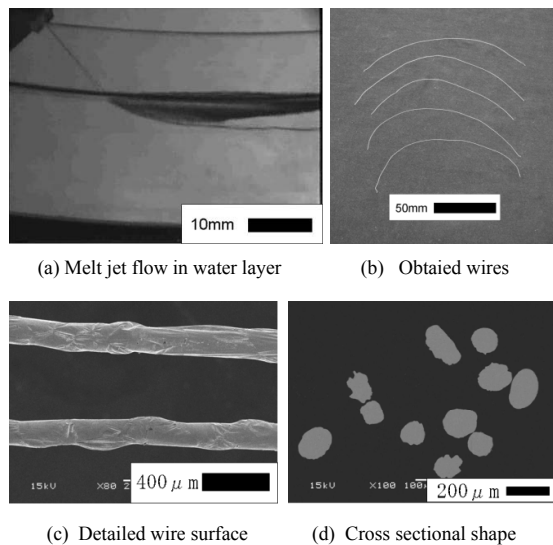


Fig. 2 Video images of the melt jet flow and the obtained wires, SEM views of the wire surface and the cross sectional shape in case of CAC406.

得られた細線の表面性状は凸凹で非常に粗いものであり、細線断面形状も円形ではなかったが、図3に示すように、結び目を作ることができるほどの靱性を有していた。CAC406材は鉛を含有しているので、今後は工業製品として使用される見込みが少ないので、より優れた形

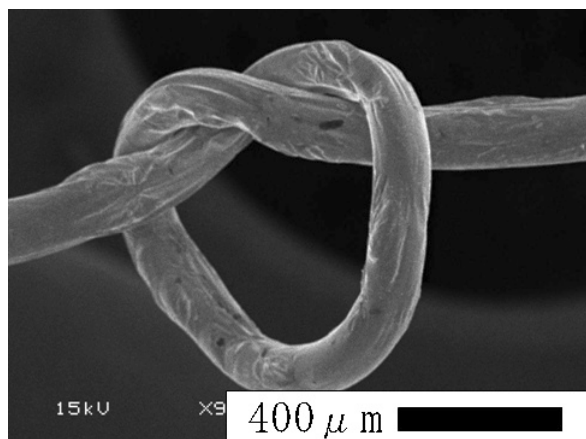


Fig. 3 Fully ductility of the obtained CAC406 wire.

態を有する細線を得るための紡糸条件の模索はあえて行わなかった。しかし、紡糸性が良いことは確認できたので、紡糸条件によっては、さらに円形度の高い、表面性状に優れた連続細線を製作できる可能性があると考えられる。

3.2 セイファロイの紡糸結果

CAC406材で最も良好な細線が得られた紡糸条件である、ジェット入射角が0.87rad, ドラム回転数が4.33s⁻¹, 噴射圧力が0.3MPaである場合の、熔融合金ジェット流の様子を図4に、得られた凝固物の外観と拡大図をそれぞれ図5と図6に示す。図4に示すように、熔融合金ジェットは回転水層突入直後に分断されており、図5や図6に示すように、全くの粉末ではないものの、短繊維状の凝固物が得られただけであった。図6の凝固物の端部などが球状になっているが、セイファロイジェットが回転水流によって切断された後、合金自身の表面張力により球状に回復したものと考えられる。図7に示すように、セイファロイが3種類の試料合金の中で最も液相線温度が高く、冷却水との接触による沸騰現象が活発になり過ぎ

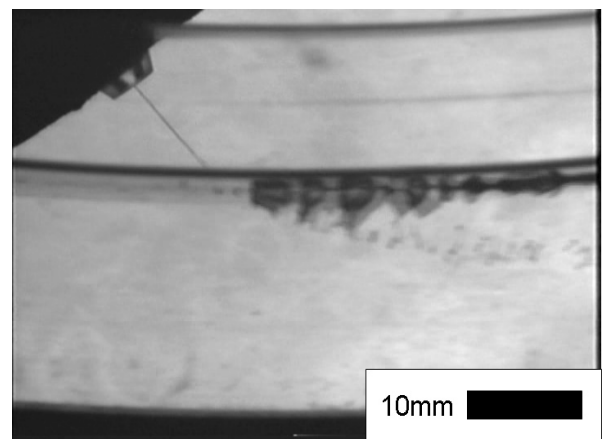


Fig. 4 Video image of the molten Safe-alloy jet flow.

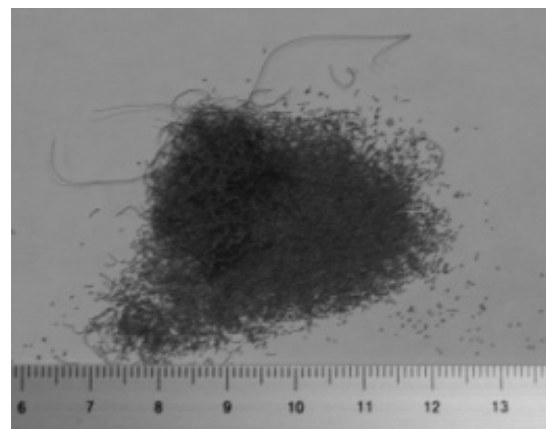


Fig. 5 Photograph of the obtained short fibers of Safe-alloy.

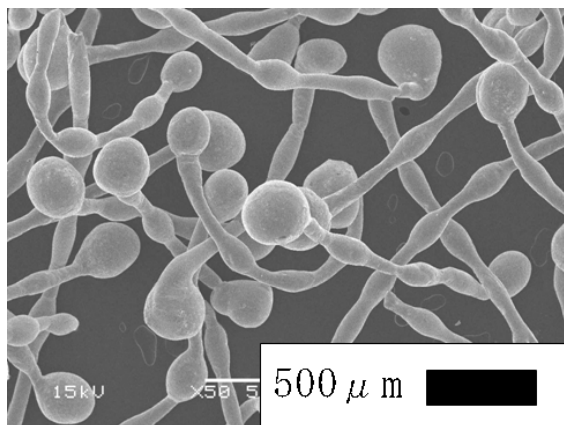


Fig. 6 SEM view of the obtained short fibers of Safe-alloy.

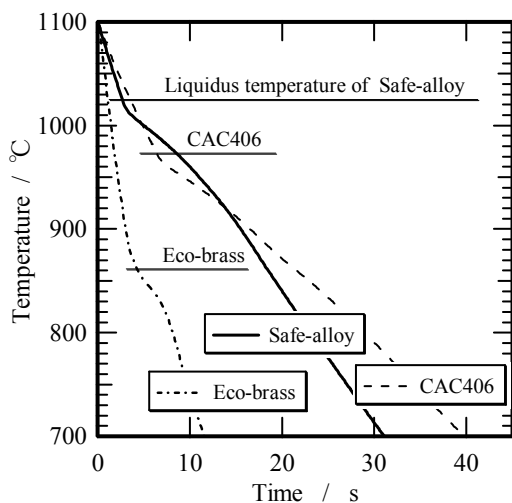


Fig. 7 The liquidus temperatures of the sample alloys.

たか、酸化被膜形成性が良くなくて回転水層中での連続溶融合金ジェット流の形成ができなかったものと考えられる。

凝固物の中には、短繊維状のものが含まれていたことから、噴射直後からの溶融合金ジェット流の時間変化を調べてみることにした。その結果を図8に示す。噴射直後の図8 (a) においては、溶融合金ジェットは、水面に浮き上がる傾向はあるものの、スムーズに水層中に突入しており、ジェットの分断は見られない。しかし、(b)、(c) に示すように、ジェットの噴射開始から時間の経過に伴って短繊維状に分断されていき、(d) においては、水層中に突入した溶融合金ジェットは完全に粉末状になってしまっている。これは、噴射中はノズル内の試料が減少していつているにもかかわらず、誘導加熱装置により試料を加熱し続けているために、試料合金の溶湯過熱度が高くなった結果と考えられる。したがって、溶融合金ジェット噴射中の試料合金温度をうまくコントロールできる加熱システムを構築すれば、連続細線を製作で

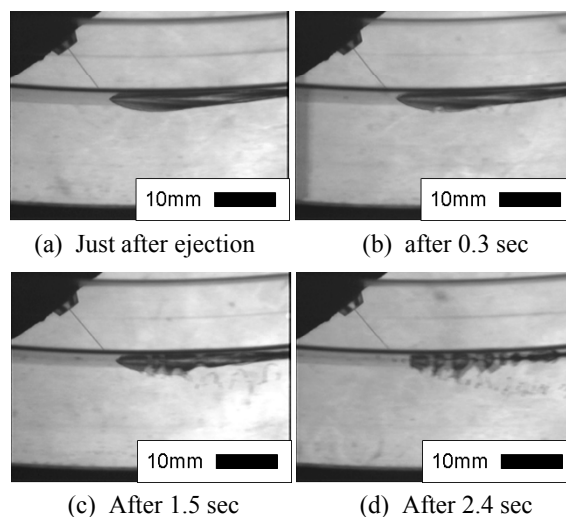


Fig. 8 The change with passage of time on the melt jet flow.

きる可能性があるのではないかと考えられる。

3.3 エコブラスの紡糸結果

図9に、ドラム回転数を $4.00 \sim 4.83 \text{ s}^{-1}$ まで変化させて噴射を行ったときの溶融合金ジェット流の様子を示す。なお、溶融合金ジェットの噴射圧力は 0.3 MPa である。図9 (a) と (b) に示すように、溶融合金ジェットの入射角が小さくても、溶融合金ジェット流の軌跡に大きな違いは認められず、紡糸条件が大きく変化しても連続細線が得られるのではないかと考えられた。

ドラム回転数が 4.00 s^{-1} , 4.17 s^{-1} および 4.33 s^{-1} のとき、最大長さが 1 m を超える細線が得られた。図10に得られた細線の外観とSEMによる拡大図を示す。得られた細線の表面性状はCAC406細線より良好であり、いずれの紡糸条件においても滑らかな細線が得られた。

ドラム回転数が 4.00 s^{-1} , 4.17 s^{-1} および 4.33 s^{-1} の場合に得られた細線の断面形状を図11に示す。図11 (a) と (b) の細線断面の輪郭には、図中の○内に見られるような、わずかな凹凸が認められたが、ドラム回転数が 4.33 s^{-1} の場合にはそのような凹凸は認められず、円形度も最も高かった。凹凸の発生原因としては、同じ噴射圧力に対しては、ドラム回転数が低下するにつれて溶融合金ジェッ

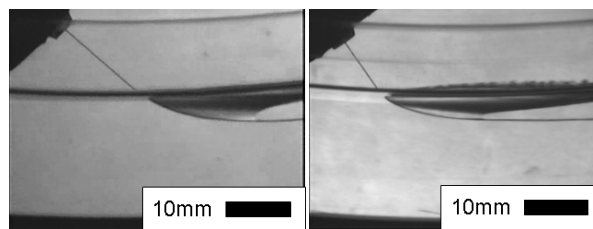


Fig. 9 Video images of the molten Eco-brass jet flow.

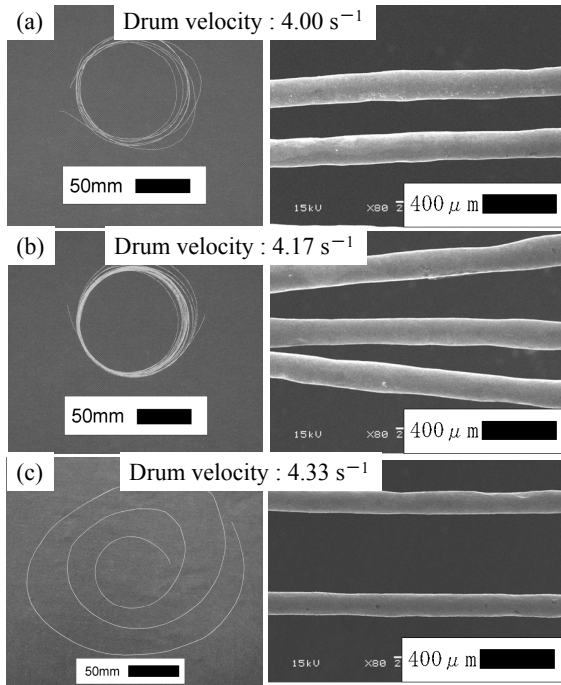


Fig. 10 The spun Eco-brass wires and their surface appearances.

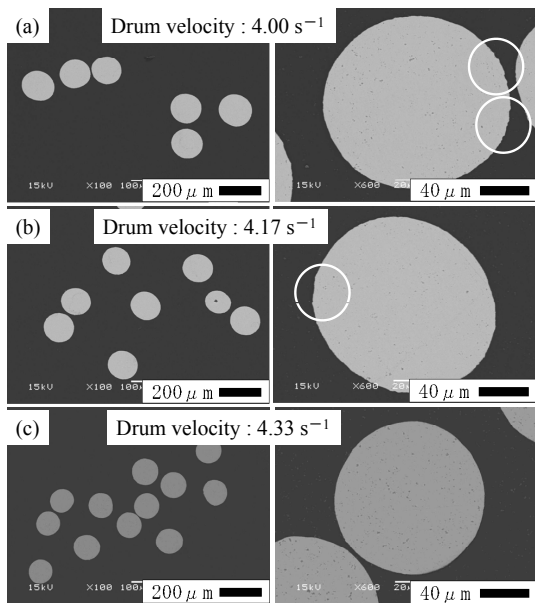


Fig. 11 The cross sectional shape of the obtained Eco-brass wires.

ト速度が相対的に大きくなり、破断には至らなかったものの、溶融合金ジェットが圧縮力を受けて、若干座屈したためと考えられる。エコブラスの紡糸性の良さは、Znの含有量が多いこと（相対的にCuの含有量が少ない）、Siが添加されている合金での細線製作例も多いことから⁹⁾、Siが添加されていることも紡糸性を向上させているかも知れない。また、得られたエコブラス細線は、図12に示すように、CAC406と同様に結び目を作ることができるほどの靱性を有していた。

ドラム回転数と得られたエコブラス細線の最大長さ

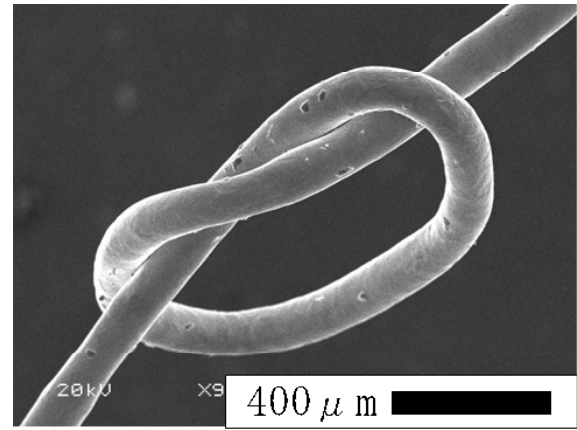


Fig. 12 Fully ductility of the obtained Eco-brass wire.

の関係を図13に示す。ドラム回転数が 4.17 s^{-1} のとき、細線長さが最大であった。それより高い回転数では、回転数の増大に伴って細線最大長さが短くなっていった。ドラム回転数が増大するにつれて、溶融合金ジェット速度と回転水流速度の相対速度が増大し、溶融ジェットに作用する引張力が増大していったジェットが破断したものと考えられる。このことから、エコブラスのドラム回転数に関する最適紡糸条件は 4.17 s^{-1} 付近であると考えられる。

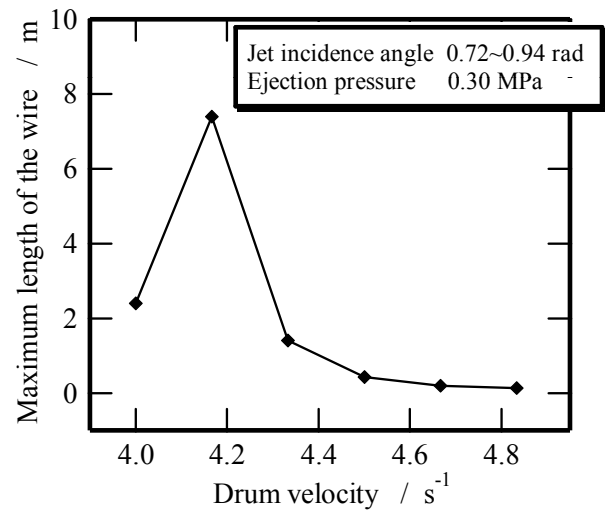


Fig. 13 The relation between the the maximum length of the obtained Eco-brass wire and the drum velocity.

4. おわりに

JISに規定されている銅合金鋳物材の中で、CAC406、CAC804相当のエコブラスおよびCAC911相当のセイファロイを対象に、回転水中紡糸法による連続細線の製作を試み、それぞれの合金の紡糸性を調べた。その結果、以下のことが明らかになった。

- (1) セイファロイについては、連続細線を製作することができなかった。噴射直後は回転水中でのジェット流に連続性が保たれていたが、次第に溶湯過熱度が上昇していったためか、ジェットが分断されて粉末状の凝固物になってしまった。溶湯の温度をうまく制御することが連続細線製作の鍵になると考えられる。
- (2) CAC406 とエコプラスについては連続細線を製作することができ、紡糸性が良いことが確認できた。特に、エコプラスの紡糸性が非常に良いことがわかった。
- (3) エコプラスについて、回転数が $4.00 \sim 5.00 \text{s}^{-1}$ の範囲で、得られた細線の最大長さとドラム回転数の関係を調べた結果、ドラム回転数が 4.17s^{-1} において最も長い細線を得ることができた。円形断面を有し、細線表面も非常に滑らかであった。

最後に、試料合金を提供していただきました、三宝伸銅工業(株)(現:三菱伸銅(株))様、並びに、(株)日邦バルブ様に深甚の謝意を表します。

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) 島岡三義, 大中逸雄:日本金属学会誌, 53 (1989), pp. 621-627.
- (4) M. Shimaoka and I. Ohnaka: Materials Trans., JIM, 32 (1992), pp. 368-374.
- (5) I. Ohnaka: Int. J. Rapid Solidification, 1 (1984 - 1985), pp. 219-236.
- (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 Sci. and Eng., 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.
- (12) 島岡三義:科学研究費補助金 基盤研究 (C- (2)) 研究成果報告書, 課題番号 08650879, (1998), pp. 26-29.
- (13) 日本金属学会編:金属便覧, 丸善 (1993), p. 623.
- (14) 潮 憲樹:金属, 74 (2004), pp.1239-1243.
- (15) 三宝伸銅工業株式会社:商標登録第 437011 号(2000).
- (16) 株式会社日邦バルブ:商標登録第 4580976 号(2002).
- (17) 大石恵一郎, 後藤佳行, 吉川勉, 岡尚之:まてりあ, 46 (2007), pp.25-27.
- (18) 島岡三義:回転水中紡糸プロセスにおける熱移動現象と細線形態制御に関する研究, 博士学位請求論文, 大阪大学 (2001), p. 7.
- (19) 小野芳樹:鉄と鋼, 91 (2005), pp. 511-520.