

回転液中紡糸法によって製作された急凝固合金細線の引張破面形態

島岡 三義 松村 礼央* 後藤 守* 勝井 祐貴*

Tensile Fracture Surface Morphology of Rapidly Solidified Alloy Fibers
Produced by the In-Rotating-Liquid-Spinning Process

Mitsuyoshi SHIMAOKA , Reo MATSUMURA* , Mamoru GOTO* and Yuuki KATSUI*

The tension test of the fiber of about 0.2mm in diameter is very difficult. In this paper, tension tests of alloy fibers produced by the In-Rotating-Liquid-Spinning Process have been performed and the tensile fracture surface has been observed with a scanning electron microscope. Ag-97.6mass%Pb, Ag-90.0mass%Pb, Sn-3.5mass%Ag and Sn-7.0mass%Zn alloy fibers had very poor ductility characteristics. Sn-47.6mass%Bi and Bi-25.0Pb-12.5Sn-12.5mass%Cd alloy fibers had ductility. In the stress-strain diagrams of Sn-Bi and Bi-Pb-Sn-Cd alloys, the stress decreased with increasing the strain in the plastic deformation region. This deformation process is very interesting and this process is also observed in the case of Lead.

1 はじめに

回転水中紡糸法⁽¹⁾は、図1に示すように、回転ドラム（内径600mm）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）により熔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の大幅な合理化が達成されており、本紡糸

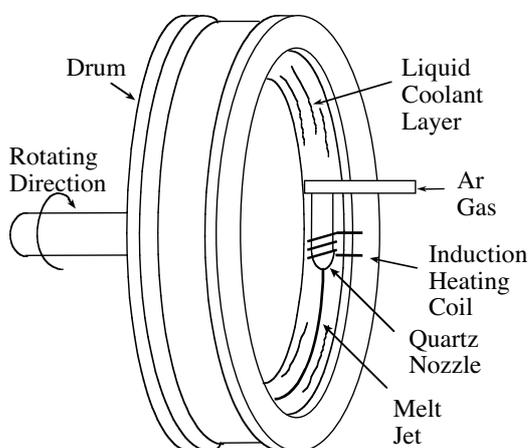


Fig. 1 Schematic illustration of the In-Rotating-Liquid-Spinning Process.

法によって多くの合金系の連続細線が製作されている⁽²⁾、⁽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、室温において極端に脆い材質や凝固温度範囲が極端に広い合金などでは、本紡糸法による連続細線の製作は容易ではない⁽⁴⁾、⁽⁵⁾。したがって、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、熔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⁽⁶⁾、⁽⁷⁾、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⁽²⁾。本紡糸法では、円形断面を有し、断面形状・寸法が一樣な細線を得ることが必ずしも容易ではなく、室温強度が低い材料や非常に脆い材料は、形状を整えるための線引きができない。このため、直径0.1～0.2mm程度の細線の引張試験データは少ない⁽⁴⁾、⁽⁸⁾。

そこで本研究では、本紡糸法によって製作された各種急凝固細線、特に低融点で室温強度の低い合金について、その引張試験片の作成方法を示す。また、引張試験を行って引張強さおよび伸びを測定するとともに、引張破面形態を走査型電子顕微鏡で観察し、機械的性質（引

*本校専攻科機械制御工学専攻学生

張強さ、耐力および伸び)との関連について調べた結果を報告する。

2 実験装置および実験方法

引張試験に用いた合金細線とその回転液中紡糸条件を表1に、また、その外観を図2に示す。表1中の組成比は質量比 (mass%) であり、 d は細線径 (試験片1本あたり数カ所をデジタルマイクロメータで測定し、全試験片の測定値の平均値をもって細線径として、引張応力の算定に用いた)、 P_n は噴射圧力、 V_D はドラム回転数、 φ_0 は回転液層への溶融合金ジェットの入射角、 T_i は溶融合金噴射温度および T_f は冷却液体 (試料番号1と2は水道水、3~5はエタノール、6はおよそ18mmの水層の上に約3mmのエタノール層を積層させた二重液層)の温度である。回転液中紡糸細線は触診によりできるだけ円形度の高い、真っ直ぐな細線を選定したが、図2に示すように、断面の一様性に欠けるところがあった。そこで、参考試料細線として、線引きにより円形度が高く加工された同軸ケーブルの心線 (Sample fiber 1、ほぼ

100mass%Cu)とそのシールド線 (Sample fiber 2、元素分析の結果Cu-Zr合金線をSnメッキしたものと推測される)の2種類の細線を比較試料として採用した。引張試験は島津製作所製オートグラフ、AG-I-10kN (ロードセル容量:1kN)を用いて室温にて行った。引張試験片は平板試験片用チャックに固定しやすいように、図3に示すように、方眼紙上に試料細線の端部を接着剤で固定した後、厚さ1mm程度の紙で両側をサンドイッチ状に接着固定した。引張試験開始直前に方眼紙を切断し、引張力が細線のみに加えられるようにした。引張試験中、厚紙の両側からはみ出している部分で引張中のすべりの有無を確認し、厚紙近傍で破断した場合は不良データとして除外した。標点距離は50mm、クロスヘッド速度を $4.167 \times 10^{-3} \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ($0.25 \text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$)一定、すなわち、ひずみ速度 $8.333 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ 一定として引張強さ、 σ_B 、0.2%耐力、 $\sigma_{0.2\%}$ 、および伸び、 ϵ 、を測定し、5回の試験結果の平均値およびそのばらつきを調べた。引張破面は日本電子製走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM, JSM-5900LV)を用いて、二次電子像観察を行った。

Table 1 Spinning conditions and diameters of the sample alloys.

Alloy Number (mass%)	d , mm	P_n , MPa	V_D , s^{-1}	φ_0 , rad	T_i , K	T_f , K
Ag - 90.0Pb --- 1	0.118	0.25	3.00	0.668	783	287
Ag - 97.6Pb --- 2	0.209	0.15	2.83	0.814	653	289
Sn - 47.6Bi --- 3	0.131	0.15	2.74	0.960	483	292
Sn - 3.5Ag --- 4	0.087	0.30	2.67	0.785	543	293
Sn - 7.0Zn --- 5	0.131	0.15	2.67	0.716	593	294
Bi - 25.0Pb - 12.5Sn 12.5Cd --- 6	0.104	0.30	3.50	0.855	368	293
Sample Fiber 1 --- 7	0.173	Drawn worked core wire of coaxial cord, Pure Cu				
Sample Fiber 2 --- 8	0.117	Drawn worked shielding wire of coaxial cord, Cu-Zr alloy plated with Sn				

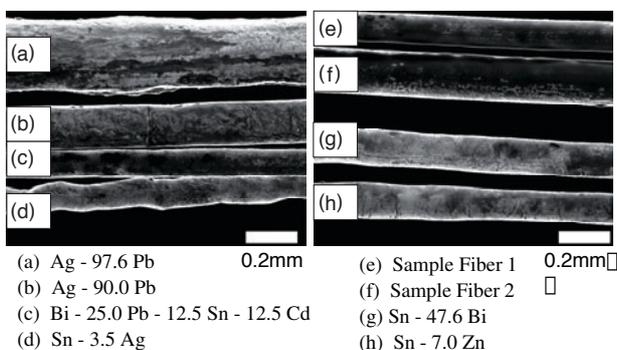


Fig. 2 SEM views of the surface appearances of the alloy fibers used in tension test.

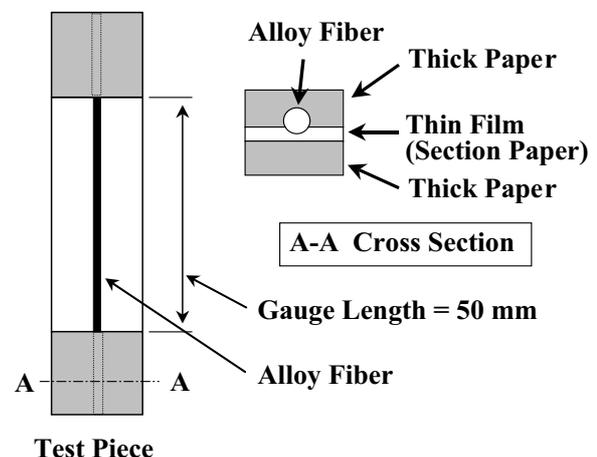


Fig. 3 The structure of the test piece.

なお、後述の実験結果および考察において、合金の組成比の記号、mass%は特に断らない限り省略して記述することにする。

3 実験結果とその考察

3.1 引張破面形態

図4および図5に引張破断部のSEM像を示す。図4の(a)と(b)のAg-Pb合金((a)は共晶合金)は破断部でのくびれがほとんど認められず、引張破断面がほぼ垂直になって破断しており、脆性破壊を示していることがわかる。金属元素としてのAgとPbはともに延性が高く、伸びは45%前後を示すが^{(9),(10)}、回転液中紡糸過程での急冷による、平衡状態図とは異なる凝固組織の現出と密接に関係するかも知れないが、合金化することによって機械的性質が大きく変化していることがわかる。

図4(c)のBi-Pb-Sn-Cd合金は4元共晶合金で、Wood(ウッド)合金と通称されている。文献によっては、Pb、Sn、Cdの組成に若干の違いが見られ、Bi-26.7Pb-13.3Sn-10.0Cdとするものもあるが⁽¹¹⁾、本論では図に示した組成とする⁽¹²⁾。Biは硬くてもろい材料であるが、機械的性質が不明である。他のSn、Cdは30~50%の伸びを示す延性に富む金属である^{(9),(13)}。引張破面はわずかのくびれが認められるものの、合金細線は脆化していると考えられる。

図4(d)のSn-Ag合金も共晶合金であるが、図からは破断部において大きくくびれているように見える。しかし、この材料の線材は図2からもわかるように断面寸法の一様性が最も悪い試料であり、断面積が最も小さいところで破断して、さも延性破壊のようになっている。

図5に示す(a)のSn-Bi合金細線は極端なくびれは認

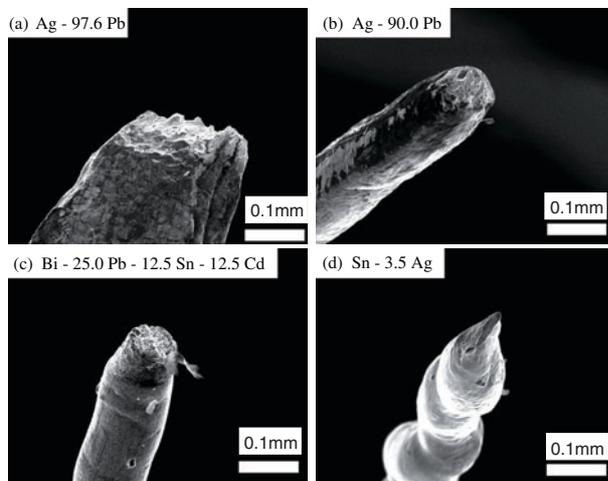


Fig. 4 SEM views of the tensile fracture surface of the alloy fibers (1).

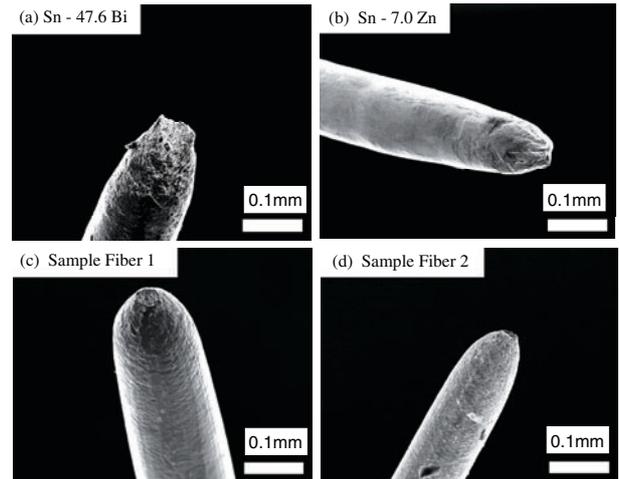


Fig. 5 SEM views of the tensile fracture surface of the alloy fibers (2).

められないものの、延性破壊を伺わせる。Sn-Bi共晶組成(Sn-57mass%Bi)よりSnリッチの合金なので、Biの脆さよりSnの延性(金属元素の伸びは96%⁽⁹⁾で、本研究で使用した試料合金を構成する元素中で最も大きな伸びを示す。)が優ったのかも知れない。

図5(b)に示す、Sn-Zn合金も共晶組成(Sn-9mass%Zn)よりSnリッチの合金で、Zn自体も延性に富む材料なのでSn-Bi合金細線よりも破断部のくびれが顕著である。

参考試料細線としての図5(c)の純銅線と図5(d)のわずかにZrが混入した銅線をSnメッキした細線は、いずれも破断部のくびれがきわめて顕著である。両参考細線は断面形状・寸法が一樣であることから線引き加工されたものと推定されるが、線引きによる加工硬化がこのように顕著なくびれを誘発するのか不明であるが、室温付近での純銅の絞り(率)は約70%近くであり⁽¹⁴⁾、この高い絞りがそのまま体现されたものと思われる。

3.2 引張試験の再現性

引張試験に用いた試料合金細線は、図2に示したように、断面寸法が完全に一樣ではない。そこで、まずはじめに、引張試験、すなわち、応力-ひずみ線図の再現性を調べた。一例として、Sn-47.6Bi合金細線と断面寸法が一樣な、参考細線としての純銅線の結果をそれぞれ図6と図7に示す。

図6のSn-47.6Bi合金細線の場合、比例限度内の応力-ひずみ線図のこう配に大きな違いは認められなかったが、伸びに大きなばらつきが見られた。この合金の応力-ひずみ線図で興味ある特徴は、比例限度を過ぎて、最大応力値を示した後に、ひずみの増大とともに応力がほぼ一定の割合で減少していることである。これ

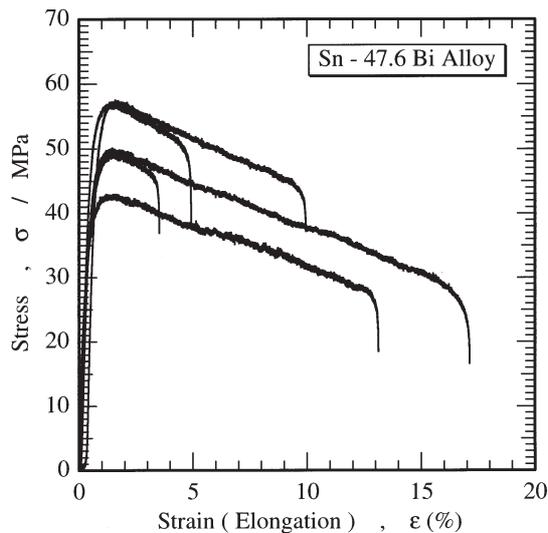


Fig. 6 The reproducibility in stress-strain diagram of Sn - 47.6 mass%Bi alloy fiber.

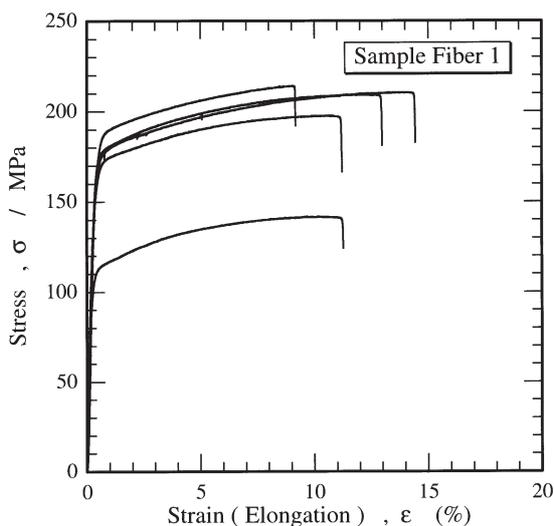


Fig. 7 The reproducibility in stress-strain diagram of sample fiber 1 (pure Cu).

は、負荷をかけることによって軟化していることを示す。このような傾向を示す材料としてPbがある⁽¹⁵⁾。この軟化の傾向は5回の試験でほとんど一致しており、伸びを除けば引張試験の再現性はあると言えよう。

図7の純銅線の場合は、比例限度内の応力-ひずみ線図のこの配は非常に良く一致しており、塑性変形域における若干の加工硬化の傾向も非常に良く一致しており、断面形状が一様に成形されているだけあって、引張試験の再現性は非常に良いと判断された。図中に応力の瞬間的な減少が見られるが、これは試料細線がすべってしまったためである。

いずれの試験片でも標点距離の内側で破断している。

以上のことから、細線単体では引張試験機にかけられないような細線でも、図3に示したような構造にすることによって、引張試験機のチャックにはさむ部分の厚紙がクッション材の働きをして、試料細線を必要以上に圧迫することなく、引張試験を行えることがわかった。

3.3 引張試験による急凝固細線の引張強さ、伸びおよび耐力

図8と図9に試料合金細線の応力-ひずみ線図の代表例を比較したものを示す。図8に示した合金の伸びは非常に小さい。Ag-90.0Pb合金細線の場合、塑性変形域での加工硬化がみられ、他の合金に比べて良く伸びているようであるが、わずか2.5%程度である。Ag-PbおよびSn-Ag合金（いずれもAg量は少ない）の場合は

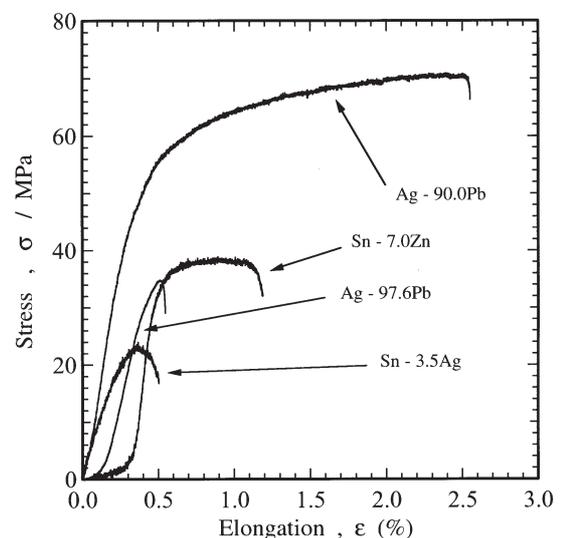


Fig. 8 Stress - strain diagrams of the spun alloy fibers (1).

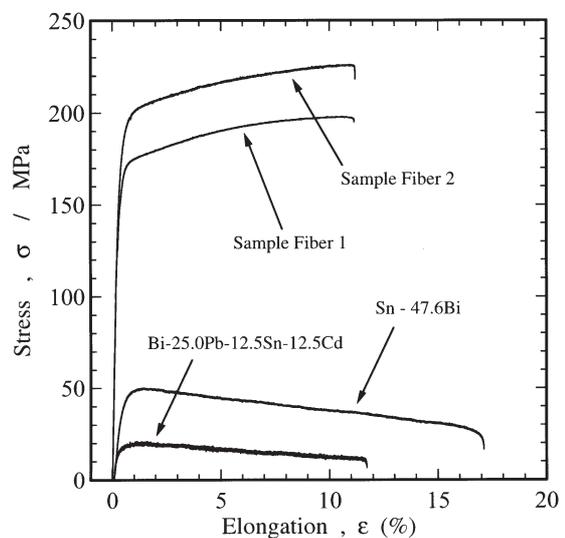


Fig. 9 Stress - strain diagrams of the spun alloy fibers (2).

伸びはほとんどないと言える。

図9では、Bi-Pb-Sn-Cd合金もSn-Bi合金と同様に、塑性変形域での軟化が認められた。参考細線は2種類とも同様の応力-ひずみ線図を示しており、塑性変形域において加工硬化が認められた。

図10～図12に材料別の引張強さ、伸びおよび0.2%耐力について、5回の試験の平均値とそのばらつきを示す。合金の物性は構成元素単体の物性の重ね合わせは適用できない。固溶体の形成、結晶構造の変化、凝固過程の違いによる組織変化、熱処理による固相変態などに起因するものである。本来ならば、平衡状態図から想定される凝固組織を呈する徐冷材の引張試験結果と比較すべきであるが、紡糸急冷材の凝固組織が使用したSEMでは不明であったり⁽¹⁶⁾、参考細線1、2のように成形履歴が不明であるので、純金属の物性値を若干引用しつつも、実験結果のみを考察することとする。

引張強さについては、参考細線1（純銅線）のばらつきが他の合金細線に比べてやや大きかった。99.95mass%Cuの引張強さがおよそ213MPaであるから⁽⁹⁾、試験結果としては概ね妥当であったと考えられる。参考細線2の引張強さが参考細線1を上回っているが、参考細線2に含有していると思われるZrの引張強さがおよそ343MPaであり⁽⁹⁾、Cuの約212MPaよりはるかに大きいためではないかと考えられる。

Pb、Sn、ZnおよびAgの引張強さがそれぞれ12～18MPa⁽⁹⁾、⁽¹⁰⁾、17～39MPa（焼なまし材ほど低い値を示す）⁽⁹⁾、⁽¹³⁾、約118MPa⁽⁹⁾および約124MPa⁽⁹⁾であることから、Ag-Pb、Sn-ZnおよびSn-Ag合金の場合はほぼ組成比に応じた値前後となっている（たとえば、Ag-90.0Pbの場合の σ_B は、 $124 \times 0.1 + 15 \times 0.9 = 25.9$ (MPa)、Sn-3.5Agの場合の σ_B は、 $28 \times$

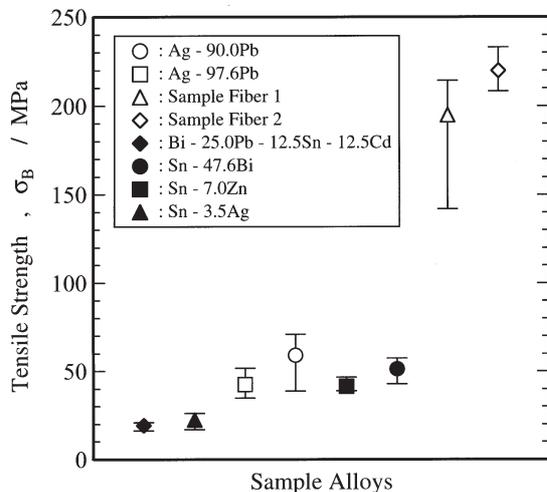


Fig. 10 Tensile strength of the sample alloy fibers.

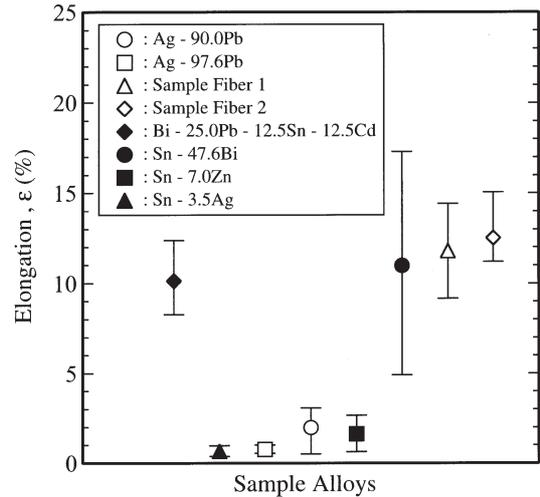


Fig. 11 Elongation of the sample alloy fibers.

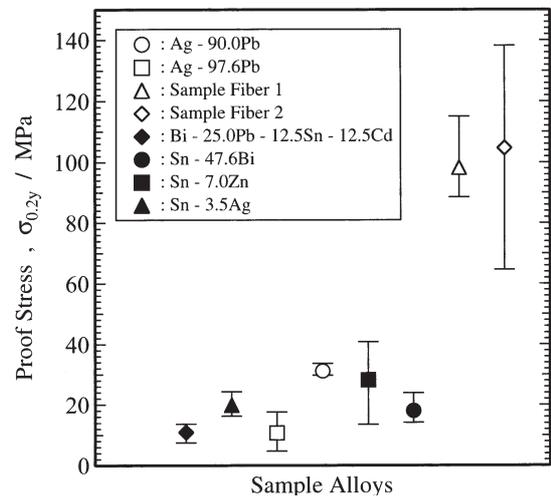


Fig. 12 Proof stress of the sample alloy fibers.

0.965+124×0.035=31.4(MPa)である。)。このことから、合金組成の質量比から引張強さの概略値を推定できることがわかった。

図11に示した伸びについては、Sn-Bi合金において特に大きなばらつきが見られた。試料細線は図2に示したように断面形状・寸法共に一様で他の合金細線より良好であったことから、Biの脆さが伸びのばらつきに大きく影響を及ぼしたものと考えられる。全合金に共通して、伸びは小さく、引張強さのように、純金属の伸びを基にして合金組成の質量比から伸びを推定することはできない。伸びについては、回転液中紡糸過程での急冷によって脆性化したかも知れない。

図12に示した0.2%耐力については、必ずしも引張強さの大きさと相関があるわけではないが、参考細線1と2の値が文献値（純Cuで約69MPa⁽⁹⁾）を大幅に上回っているのが興味を引く。

4 おわりに

回転液中紡糸法によって製作された各種急凝固細線の引張試験を行うにあたって、試験片の作成方法を示し、引張強さ、耐力および伸びを測定するとともに、引張破面形態を走査型電子顕微鏡で観察した結果、以下のことがわかった。

(1) 直径0.2mm程度の細線をJISで規定されているような試験片形状に成形することは不可能に近く、引張試験機のチャックで直接はさまざるを得ない。しかし、細線が細すぎてチャックのすき間からすり抜けてしまったり、チャック部分で破断したりすることがある。本報告では、このような事態を避けるために、図3に示したような構造にすることで妥当な引張試験ができることを示した。

(2) 参考のために採用した、断面が一様なキャブタイヤコードの心線（純銅線）とそのシールド線（Cu-Zr合金線をSnメッキしたもの）は明瞭な延性破面であったが、回転液中紡糸細線はいずれも伸びは低く、Sn-ZnおよびSn-Bi合金以外は脆性破壊していることがわかった。

(3) BiとSnを含むSn-Bi合金とBi-Pb-Sn-Cd合金では、Pbと同様に、塑性変形域での軟化現象が見られ、鉄鋼材料や加工硬化性の材料とは違った応力-ひずみ線図を示し、大変興味深かった。

(4) 合金の構成金属の引張強さを基にして、質量組成比から回転液中紡糸細線の引張強さの概略値を推定できることがわかった。

最後になりますが、Bi-Pb-Sn-Cd合金以外の回転液中紡糸細線の製作は平成16年度の卒業研究を通して行った。16年度卒研生の今西裕樹君（現在、(株)吉野工業所勤務）、大野真之助君（現在、京セラSLCテクノロジー(株)勤務）、岡本 涼君（現在、(株)INAX勤務）および齊木惇高君（現在、大阪府立工業高等専門学校専攻科学生）のご協力を得たので記して感謝の意を表します。

参 考 文 献

- (1) 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.
- (2) I. Ohnaka：Int. J. Rapid Solidification、**1**(1984-1985)、pp. 219-236.
- (3) 小野芳樹：鉄と鋼、**91**(2005)、pp. 511-520.
- (4) 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.
- (5) 松村礼央、島岡三義、安田秀幸、大中逸雄：日本金属学会2005年春期（第136回）大会講演概要集、p. 457.
- (6) 島岡三義、大中逸雄：日本金属学会誌、**53**(1989)、pp. 621-627.
- (7) M. Shimaoka and I. Ohnaka：Materials Trans., JIM、**32**(1992)、pp. 368-374.
- (8) 浜田好人：Mate 2000、(2000)、pp. 39-44.
- (9) 日本金属学会編：金属データブック（改訂3版）(1993)、丸善、p. 165.
- (10) 日本金属学会編：金属便覧（改訂5版）(1993)、丸善、p. 655.
- (11) 日本金属学会編：金属便覧（改訂5版）(1993)、丸善、p. 658.
- (12) 日本金属学会編：金属データブック（改訂3版）(1993)、丸善、p. 199.
- (13) 日本金属学会編：金属便覧（改訂5版）(1993)、丸善、p. 656.
- (14) 日本金属学会編：金属便覧（改訂5版）(1993)、丸善、p. 622.
- (15) 橋口隆吉編：非鉄金属材料（1967）、朝倉書店、p. 12.
- (16) 松村礼央、島岡三義、安田秀幸、大中逸雄：日本金属学会2005年春期（第136回）大会講演概要集（2005）、p. 457.