



Title	回転液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
Author(s)	島岡, 三義
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/166
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

回轉液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

Heat Transfer Phenomena and Control of Fiber Shape
in In-Rotating-Liquid-Spinning Process

2001

島 岡 三 義

目 次

第1章 序 論	1
1.1 本研究の目的	1
1.2 従来の研究	3
1.2.1 高温物体の液体中急冷	3
1.2.2 細線の断面形状と連続性	6
1.2.3 回転液層中でのジェット軌跡制御	7
1.3 本研究の概要	8
参考文献	10
第2章 高温水平白金細線水中浸漬急冷時の沸騰伝熱	17
2.1 緒 言	17
2.2 実験装置および実験方法	17
2.3 実験結果および考察	19
2.3.1 浸漬急冷時の平均熱流束, 平均熱伝達率 および平均冷却速度	19
2.3.2 浸漬急冷時の沸騰様相	23
2.3.3 気体膜崩壊様相	25
2.3.4 気体膜および蒸気塊崩壊様相を考慮した沸騰曲線の予測	26
2.3.5 気体膜および蒸気塊崩壊点温度	31
2.4 結 言	32
参考文献	33
第3章 回転水中紡糸法における溶融合金ジェットの冷却過程	35
3.1 緒 言	35
3.2 実験装置および実験方法	35
3.3 実験結果および考察	37
3.3.1 ジェットまわりの流れの様相	37
3.3.2 溶融合金ジェットの温度分布の計算法	41
3.3.3 溶融合金ジェットの温度分布の計算結果	46
3.3.4 凝固区間における冷却速度	49
3.3.5 細線の凝固組織	51

3.4 結 言	54
参考文献	55
第4章 回転液中紡糸法における合金細線の断面形状形成機構	57
4.1 緒 言	57
4.2 実験装置および実験方法	57
4.3 実験結果および考察	61
4.3.1 Sn _{74.8} Pb _{25.2} 溶融合金ジェットの噴射特性	61
4.3.2 細線断面形状におよぼす溶湯過熱度の影響	64
4.3.3 細線断面形状におよぼす噴射圧力, 回転液層表面周速度 およびノズル径の影響	66
4.3.4 細線断面形状におよぼすジェット入射角の影響	68
4.3.5 細線断面形状におよぼす冷却液体の影響	69
4.3.6 多重液層中での紡糸	71
4.3.7 ジェット内圧と液層動圧との比と円形度	73
4.4 回転液層中での溶融合金ジェット断面形状の形成機構	75
4.5 結 言	77
参考文献	78
第5章 Be添加による連続細線化とその凝固組織におよぼす影響	80
5.1 緒 言	80
5.2 実験装置および実験方法	80
5.3 実験結果および考察	84
5.3.1 Co-Cu合金およびCo-Cu-Be合金の紡糸性	84
5.3.2 { Co _(100-x) Cu _x } ₉₅ Be ₅ 合金細線の連続性	85
5.3.3 { Co _(100-x) Cu _x } ₉₅ Be ₅ 合金の凝固組織	86
5.3.4 { Co _(100-x) Cu _x } ₉₅ Be ₅ 合金細線の機械的性質	93
5.4 結 言	96
参考文献	97
第6章 電磁力による溶融合金ジェット流の能動制御とその応用	98
6.1 緒 言	98
6.2 実験装置および実験方法	99

6.3 実験結果および考察	102
6.3.1 電磁力によるジェット軌跡制御	102
6.3.2 ジェット軌跡制御によるジェットの冷却促進	107
6.3.3 電磁力による細線断面扁平化の抑制	112
6.3.4 電磁力によるジェットの分断	115
6.3.5 磁場中での磁性材料の紡糸	119
6.4 結 言	121
参考文献	121
第7章 総 括	124
謝 辞	129
本論文に関連する公表論文	130

第 1 章 序 論

1.1 本研究の目的

大中によって発明された回転液中紡糸法は、Fig. 1.1 に示すように、遠心力で形成された回転液層中に溶融合金ジェットを噴射し、急冷させて連続凝固細線を生成させるもので、製造原理、装置は極めてシンプルなものである⁽¹⁾⁽²⁾。本紡糸法によって、溶湯から1パスで直径 0.2 mm 程度以下の連続合金細線が容易に得られ、細線製造プロセスが大幅に合理化される。

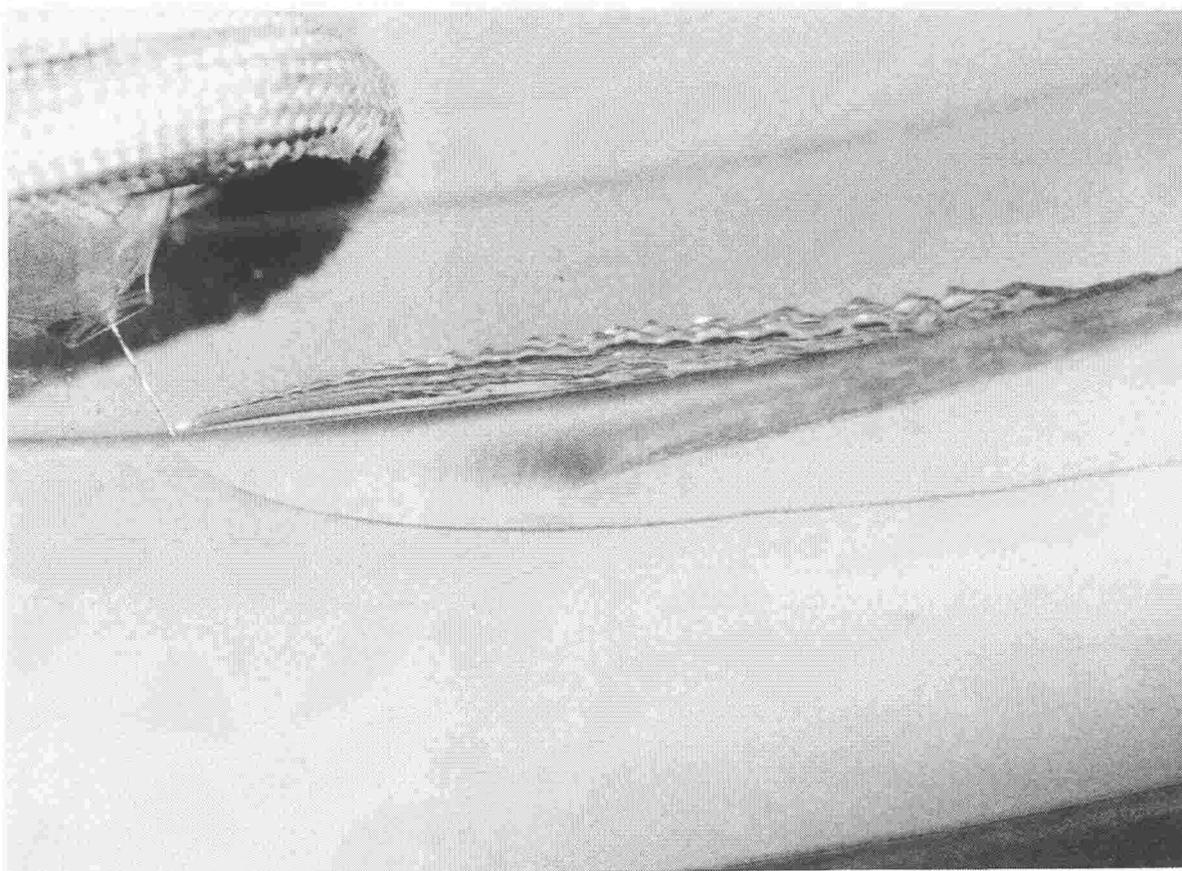


Fig. 1.1 Photograph of In-Rotating-Liquid spinning.

回転液中紡糸法のもう一つの重要な特徴は、溶融合金ジェットが回転液体によって急冷される急速凝固プロセスであるということである。急冷によって平衡凝固組織とは異なる準安定相が得られ、合金組成によってはアモルファス合金細線の製作

も可能である。多くの研究者によって各種結晶質合金細線の他、急冷凝固プロセスの特徴を利用してのアモルファス合金細線製造に関する研究が積極的に行われ、凝固組織、電磁気学的性質、機械的性質などが調べられ⁽³⁾⁻⁽⁴⁵⁾、実用化された。

しかしながら、以下に示すような事項が重要な課題として残されている。

準安定相やアモルファス相を出現させるには、ジェット凝固開始前後のジェットの冷却速度を高め、大過冷度を実現することが必要である。それにはまず、ジェットと回転液層間の熱移動機構および伝熱係数を明かにし、ジェットの冷却速度を予測する手法を確立する必要がある。また、回転液中紡糸法は鑄型が存在しない鑄造プロセスであるために、Fe-Si系合金⁽¹⁷⁾やCu-Mn-Al系合金⁽¹⁸⁾などの軟加工性材料の細線化が容易であるものの、ジェット速度、ジェット入射角、回転液層周速度などの紡糸条件によって、得られる細線の断面形状は種々変化する。このため、紡糸後の線引きにより形状を整えることがあるが、製造コストは上昇するし、線引きにより表面性状が悪化する可能性もあり⁽¹⁹⁾、円形断面を有する連続細線を得るための最適紡糸条件の決定法の確立が望まれている。一方、ノズルから円柱状連続ジェット流が噴射されたとしても連続細線にならない場合がある。特に、広い固液共存域を有する合金については、回転液層中での未凝固区間が長くなり、強度的に連続性を維持できないであろうと考えられる。酸化被膜形成を促進する元素を添加すると回転液層中でも連続ジェット流が維持されて連続細線が得られやすくなると指摘されているが⁽¹⁰⁾、どの程度の添加量で効果が発揮されるかを明らかにすることが重要である。さらに、回転液中紡糸法では、噴射された溶融ジェットが回転液層深く進入しない、あるいは液層表面でバウンドし、場合によってはドラムからはみ出してノズルにからみつくなど、細線形態のみならず安全操業上においても問題となる現象が生じ、紡糸条件を検討するだけでは改善できないことがある。ところで、連続細線を切断して短繊維材として使用する場合もあり、本紡糸法によって定寸法短繊維材が得られれば、短繊維材製造プロセスは大幅に合理化される。

そこで本研究では、回転液中紡糸プロセスにおける熱移動現象の解明と細線断面形状と細線長さに注目した細線形態制御法の確立のため、以下の事項を目的とした。

(1) 溶融合金ジェット流の挙動およびジェットと回転液層間の熱移動機構並びにその伝熱係数を明かにし、ジェットの温度分布や冷却速度の予測法を確立する。

(2) 回転液層中でのジェットの断面形状の変化過程、すなわち、細線断面形成機構を明かにし、円形断面を有する連続細線を得るための紡糸条件の決定法を確立する。

(3) 酸化被膜形成を促進する元素を添加することで、連続細線が得られにくい合

金系の連続細線化を達成する方法を開発し、凝固組織の予測法や機械的性質を明らかにする。

(4) 回転液中紡糸法の新しい展開として、溶融合金ジェット流を能動的に制御する方法を開発し、紡糸条件の検討だけでは改善が困難視されている問題や課題の改善法および溶融ジェットを意図的に破断させて短繊維材を製作する方法を開発する。

1.2 従来の研究

1.2.1 高温物体の液体中急冷

溶融ジェットの温度変化を直接的に明らかにしようとして、高松ら⁽⁴⁶⁾はB型熱電対を円弧状に形成して回転液層中に突入させて、温度接点の温度履歴を求めた。しかしながら、回転液層中における熱電対の温度接点の移動軌跡を実際のジェット軌跡に一致させることは極めて困難と考えられる。また、実際の回転液中紡糸では、溶湯噴射温度が一定に保持されれば、液層入射点におけるジェットの温度は時間によらず一定と考えてよいのに対し、高松らの実験では、液層突入後に熱電対線への熱エネルギーの供給がないために、液層入射点における熱電対線の温度が時々刻々低下していくという問題も抱えており、ジェットの冷却過程を完全にシミュレートできているとは言えない。一方、Gillen and Cantor⁽⁴⁷⁾は、金属が温度によって異なった色を発することに着目し、温度と色あるいは輝度との関係を予め求め、ロール法による合金薄帯製作時の薄帯の冷却速度を測定し、Soares⁽⁴⁸⁾らは金属液滴冷却時の過冷度の測定を行った。このような測定法で熱移動機構が直接明らかになる訳ではないが、島岡と大中⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾は回転水層中での溶融ジェット冷却過程の解析にあたり、ジェットを写真撮影し、その輝度変化から温度変化を求め、解析結果の妥当性の検討に供した。また、曹ら⁽⁵¹⁾も暗所で溶融ジェットを写真撮影し、その輝度変化からジェットの温度変化および冷却速度を求めているが、ジェットと冷却液体間の熱移動機構を明らかにするまでには至っていない。

高温溶融ジェットが回転液体によって冷却される過程を伝熱工学的に見れば強制対流沸騰熱伝達問題と考えることができる。この分野の研究としては、例えば、Bromleyら⁽⁵²⁾はグラファイト製水平円柱まわりの強制対流膜沸騰熱伝達について、エタノール、ベンゼン、n-ヘキサンおよび四塩化炭素を用いて理論的、実験的検討を行ったが、直径10mm以上の円柱での熱伝達率の評価式であるために、0.1mm程度のジェット径に適用できるかどうかは不明である。回転液中紡糸法では冷却液体として通常飽和温度以下のサブクール液体が用いられ、液体の種類としては主とし

て水が用いられる。Motte and Bromley⁽⁵³⁾は、Bromleyら⁽⁵²⁾の結果をもとに冷却液体のサブクール度の依存性を検討しており、Kobayasi⁽⁵⁴⁾は球体まわりの水の場合の強制対流膜沸騰熱伝達を理論的に考察している。Witteら⁽⁵⁵⁾、Walford⁽⁵⁶⁾、庄司と船渡⁽⁵⁷⁾も水平円柱まわりおよび球体まわりについて理論的、実験的研究を行っている。Epstein and Hauser⁽⁵⁸⁾はBromleyら以降の研究を包括的に整理して強制対流膜沸騰熱伝達率の評価式を呈示している。さらにその後、伊藤ら⁽⁵⁹⁾、茂地ら⁽⁶⁰⁾が水平円柱まわりの強制対流膜沸騰熱伝達について、Motte and Bromley⁽⁵³⁾や Epstein and Hauser⁽⁵⁸⁾の結果を踏まえて検討を加えているが、いずれも直径 2 mm 以上の円柱または球体であり、0.1 mm 程度の微小物体に適用できるかどうかは依然として疑問が残ったままである。この問題に対して、本田ら⁽⁶¹⁾は直径 0.3 ~ 0.5 mm の水平白金細線を用いて水中浸漬急冷実験を行い、細線まわりの非定常膜沸騰解析を行って実験結果と比較している。しかしながら、Epstein and Hauser⁽⁵⁸⁾や茂地ら⁽⁶⁰⁾の結果と相異が見られ、現象が十分解明されているとは言えない。

一方、Fig. 1.1 に示すように、回転液体中で冷却液体がジェットに排除されて剥離膜を形成する領域が存在する。冷却液体の沸点よりはるかに高温のジェットが噴射されることが一般的であることから、剥離膜形成域では強制対流膜沸騰熱伝達域、それより下流域では強制対流熱伝達域と二分して考えることが妥当と思われる。この場合に重要なのは、剥離膜形成域が純粋に膜沸騰熱伝達域であるかどうかである。従来の研究で、高過熱度域の膜沸騰状態から過熱度(伝熱面温度と冷却液体の沸点との温度差)が低下するに伴い遷移沸騰、核沸騰領域へと変化し、伝熱面からの熱流束は膜沸騰から遷移沸騰へ移行する過程で急激に増大することが明らかになっており⁽⁶²⁾、溶融ジェット軌跡上のどの位置を膜沸騰終了点とするかで、ジェットの冷却過程は大きく変化する。膜沸騰から遷移沸騰へ移行する間に熱流束が極小値を示すことから、剥離膜形成終了点温度が膜沸騰の下限の温度、すなわち膜沸騰極小熱流束点温度と一致するかどうかを調べれば、剥離膜形成域が膜沸騰領域であるかどうか判断できる。Dhir and Purohit⁽⁶³⁾は 19 mm と 25.4 mm のステンレス鋼球、銅球および銀球を用いて実験的、理論的研究を行い、液体サブクール度(実験系圧力下における液体飽和温度(沸点)と液体温度の差)の増大とともに膜沸騰極小熱流束点温度が増大し、試料球の熱物性値には依存しないことを明らかにしている。また、Chengら⁽⁶⁴⁾は垂直円管内流動において、温度降下が急変するクエンチ温度を測定して、液体サブクール度の増大、質量流束の増大および実験系圧力の増大とともにクエンチ温度が上昇することを明らかにしている。Yilmaz and Westwater⁽⁶⁵⁾はFreon-113を用いて、直径 6.4 mm の水平銅円柱まわりの強制対流沸騰熱伝達における液体流速

の影響を調べており、液体流速が 2 m s^{-1} 以上で膜沸騰極小熱流束点温度が液体流速の増大とともに増大するという結果を得ている。西尾と坂口⁽⁶⁶⁾ は、直径 2 mm の水平白金円柱のプール沸騰において、蒸気膜の崩壊過程と膜沸騰極小熱流束点温度との関係を調べたが、低サブクール度における膜沸騰極小熱流束点温度は Dhir and Purohit⁽⁶³⁾ の結果より低い値となり、サブクール度の依存性は小さいとしている。さらに、本田ら⁽⁶⁷⁾ は、直径 0.3 および 0.5 mm の水平白金細線の水浸漬実験を広範囲のサブクール度のもとで行い、Dhir and Purohit⁽⁶³⁾ および西尾と坂口⁽⁶⁶⁾ の結果と比較したが、膜沸騰極小熱流束点温度のサブクール度依存性は Dhir and Purohit と同様の傾向を示すものの、浸漬速度依存性は Dhir and Purohit と異なった傾向を示すとしている。また、西尾と坂口⁽⁶⁶⁾ の結果より膜沸騰極小熱流束点温度は高いとしており、膜沸騰極小熱流束点温度を厳密に評価し切れていない状況である。いずれにしても、以上の結果は、液体サブクール度を大きくし、すなわち液体温度をさげて、物体と流体の相対速度を増大させれば、より高い温度において膜沸騰から遷移沸騰および核沸騰に移行し、急冷が促進されることを示唆している。

剥離膜形成域より下流側の強制対流熱伝達域に関しては、Fand⁽⁶⁸⁾ が流れに直交する円柱まわりの熱伝達率について、従来の研究結果を網羅する評価式を示している。実際の回転液中紡糸法ではジェットが回転液層と直交しない区間がほとんどであり、流れに対して傾斜している場合は、最大 50% 程度熱伝達率が減少することが明らかになっている⁽⁶⁹⁾。

以上、強制対流膜沸騰熱伝達については現象の解明が完全になされた状況ではないが、回転液中紡糸法における溶融合金ジェットの冷却速度や凝固開始位置を予測するにあたって、ジェットは剥離膜形成域を通過中は強制対流膜沸騰熱伝達によって冷却され、それより下流域では強制対流熱伝達によって冷却されると考えられるならば、それぞれの熱伝達域において適用できる熱伝達率評価式を明らかにすることが實際上重要であろう。これに関し、島岡ら⁽⁷⁰⁾⁻⁽⁷²⁾ は、まず、直径 $0.1 \sim 0.2 \text{ mm}$ の高温に加熱した水平白金細線を水中浸漬し、白金細線まわりに形成される気体膜崩壊挙動を詳細に観察し、気体膜崩壊部に Fand⁽⁶⁸⁾ の強制対流熱伝達式、気体膜残存部に Epstein and Hauser⁽⁵⁸⁾ の強制対流膜沸騰熱伝達式を適用することで、白金細線の冷却過程をシミュレートできることを示した。この結果を踏まえ、島岡と大中⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾ は、回転水中紡糸法における溶融合金ジェットまわりの剥離膜形成域において Epstein and Hauser⁽⁵⁸⁾ の強制対流膜沸騰熱伝達式を、それより下流域では Fand⁽⁶⁸⁾ の強制対流熱伝達式を適用して、溶融合金ジェットの温度分布、冷却速度の予測を試み、凝固区間の冷却速度とデンドライト2次アーム間隔との関係やジェットの輝度

と温度の関係などを引用しながら予測法の妥当性を検討している。

1.2.2 細線の断面形状と連続性

回転液中紡糸装置として、大中ら⁽²⁾はドラム内径は 300 mm 以上、回転液層厚さは 10 mm 以上が望ましいとしている。Heyder and Frommeyer⁽³²⁾は、内径 886 mm のドラムでは回転液層厚さは 15～25 mm が望ましいとしている。多くの研究者はこれらの結果を踏まえ、ドラム内径は 500～800 mm、液層厚さは 15～25 mm として実験を行っており、大中ら以上に細線形態におよぼす装置寸法の影響を検討した研究は見あたらない。

円形断面の細線を得るには、液層の動圧に対する表面張力によるジェットの内圧の比が大きいほど良いと大中ら⁽²⁾は指摘しており、Pbの場合、細線断面の幅と高さの比で表した円形度は、液層速度のジェット進行方向成分の2乗に逆比例するとしている。この関係はPb-Sb合金に対するAbeら⁽²⁰⁾の結果にも当てはまるようである。曹ら⁽⁴¹⁾は細線断面形状を楕円近似し、液層の動圧に対する表面張力によるジェットの内圧の比と円形度の関係を導き、PbとZnについては、大中ら⁽²⁾やAbeら⁽²⁰⁾が示した関係と同様の結果を得ている。また、アモルファス相となった $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{7.5}\text{B}_{15}$ (at%)合金の円形度が、0.9以上の高い値となった理由として、凝固開始位置が下流側にずれて水流によるせん断力が減少したためであるとしている⁽⁴¹⁾。

一方、連続細線を得るためには、ノズルから噴射される熔融ジェットは乱れの増幅により、ある長さで破断してしまうので⁽⁷³⁾⁻⁽⁷⁵⁾、破断長さに至る前にジェットを回転液層に突入させて凝固させることが必須の条件である。この条件を満たした上で、大中ら⁽²⁾はジェット速度がドラム周速度より大きく、かつ、ドラム周速度がジェット速度の液層流れ方向成分より大きい場合が望ましいとしている。ジェットに酸化被膜が形成された場合の細線の連続性について、理論的検討を行ったLiuら⁽⁷⁶⁾は、ジェット速度が液層速度に等しいか、やや大きい場合に連続細線が得られるとしている。曹ら⁽⁴¹⁾は、ジェット速度とドラム周速度の比をとって連続細線が得られる範囲を調べ、大中ら⁽²⁾やLiuら⁽⁷⁶⁾と同様の結果を得ているが、材料によってその範囲に違いがあるとしている。なお、ジェット速度の実測が困難なことに起因してジェット速度の定義の仕方に違いが見受けられ⁽²⁾⁽²⁰⁾⁽²⁴⁾、ドラム周速度についても回転液層表面上で定義している場合⁽²⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾⁽²⁰⁾⁽³²⁾と、ドラム底で定義している場合⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾がある。また、ジェット速度を決定する主要因が噴射圧力であり、使用するドラムも1種類である場合が多く、円形断面を有する連続細線を得るための条件を噴射圧力やドラム回転数で呈示した研究も多い⁽¹⁸⁾⁽²⁴⁾⁽³²⁾⁽³⁴⁾⁽⁴⁰⁾。

以上の研究結果を総合すれば、噴射ノズル径が 0.1 ~ 0.2 mm において、回転ドラム径が 500 mm 程度の場合では、噴射距離 (噴射ノズル先端から液面までの距離) を 10 mm 程度以下、ジェット入射角を 0.7 ~ 1.05 rad (40 ~ 60 deg) 程度、噴射圧力を 0.3 ~ 0.5 MPa、ドラム回転数を $3.3 \sim 5 \text{ s}^{-1}$ (200 ~ 300 rpm) として紡糸すれば、概ね円形断面を有する連続細線が得られると結論付けられよう。しかしながら、ジェット速度とドラム周速度の比が同じでも、ドラム周速度の増大とともに液層の動圧が上昇するので、大中ら⁽²⁾の指摘によれば、連続細線は得られても円形断面は得られないことになる。従来の研究は融点が高く、熔融状態での表面張力が比較的高い材料を対象にしている場合が多く、特定の合金系に対する最適紡糸条件を探索している研究がほとんどであり、得られた最適紡糸条件が他の合金系にも適用できるかどうかという議論はほとんどなされていない。低融点で熔融状態での表面張力が低い材料、たとえば、Sn-Pb合金の場合では、上記の紡糸条件が必ずしも最適ではなく⁽⁷⁷⁾、むしろ、最終的な細線断面の形状がどのような機構で形成されるかを明らかにすることが重要である。島岡と大中⁽⁷⁷⁾は、ジェットの冷却を遅らせれば、冷却液体の動圧によって回転液層入射時に扁平化されたジェットの断面形状を円形に回復させることができるとしている。

ところで、回転液中紡糸法ではあらゆる金属、合金において連続細線が得られる訳ではなく、たとえば、電気銅の場合は、熔融ジェットが液層に突入後すぐに粉末状になってしまい、細線化する兆しは全く見られない。連続細線になるための一つの要因は酸化被膜であり⁽⁷⁵⁾、酸化被膜を形成させるために微量のCsやBeの添加が有効であるとしている⁽²³⁾。しかしながら、連続細線化に必要な元素添加量や、凝固組織への影響などが十分明らかではないことから、島岡ら⁽⁷⁸⁾は連続細線になりにくいCo-Cu合金にBeを添加して連続細線化を達成し、Be添加量と細線長さの関係を明らかにし、Co-Cu-Be合金の凝固組織を調べ、デンドライト2次アーム間隔の予測式を示している。

1.2.3 回転液層中でのジェット軌跡制御

回転液層中に噴射された熔融ジェットがどのような軌跡を辿るかは、ジェットの冷却過程を検討する上で重要な問題である。Abeら⁽²⁰⁾は極超音速気流中に噴射された液体ジェットの挙動を解析したCattonら⁽⁷⁹⁾の結果を、回転液中紡糸法に適用してジェット軌跡を求め、実測と計算結果が良い一致を示すことを見出している。これにより、紡糸条件によってジェット軌跡がどのようになるかの予測はある程度可能になったと言える。

一方、Alのような低密度合金やジェット径が細かい場合、回転液層に十分突入できずに液層表面を這うように進行したり、液面でバウンドすることがあり⁽³⁸⁾、場合によってはドラムを一周したワイヤがノズルに絡みつくこともあり、細線形態のみならず安全操業上においても問題である。このような問題に対しては、ジェットに何らかの外力を付与してジェット軌跡を制御すれば解決できると考えられる。ジェットに外力を付与するという点では、磁力によってドラムから凝固細線を引き出して巻き取って生産の合理化が図られている例があるが⁽³³⁾、適用できる材料は磁性材料に限定されている。島岡と大中⁽⁸⁰⁾は静磁場中に溶融Alジェットを噴射し、ジェットに通電することで発生する電磁力によって、Alジェットを回転液層深く沈めることに成功している。また、従来、回転液中紡糸法では連続細線を得ることが重要視されているが、パルス的に通電してジェットを意図的に分断して短繊維材を製作する試みもなされている⁽⁸⁰⁾。

1.3 本研究の概要

本研究では、まず初めに、溶融合金ジェットまわりの流れの様相およびジェットと回転液層間の熱移動機構、並びにその伝熱係数を明らかにし、ジェットの冷却速度や凝固開始位置の予測法を検討した。次に、円形断面を有する連続細線を得る紡糸条件の決定法の確立を目的として、細線断面形状と紡糸条件との関連や水以外の冷却液体を用いた場合の細線断面形状におよぼす影響を調べ、回転液層中でのジェットの断面形状の変化過程、すなわち、細線断面形成機構について検討した。また、連続細線が得られにくい合金系に、酸化被膜形成を促進する元素を添加することで連続細線化を図る方法と凝固組織の予測法を検討するとともに、機械的性質を調べた。さらに、回転液中紡糸法の新しい展開として、溶融合金ジェット流を能動的に制御する方法を開発し、紡糸条件の検討だけでは改善が困難視されている問題や課題を解決することへの応用や、従来ほとんど検討されなかったこととして、溶融ジェットを意図的に破断させて短繊維材を製作することへの応用を検討した。

第1章は序論であり、本研究の目的および従来行われてきた研究に関して述べている。

第2章では、溶融合金ジェットから回転液層への熱伝達率を明らかにするための基礎的研究として、ジェットが回転液層に突入して冷却される過程を、高温に加熱した水平白金細線を静止水中に浸漬して急冷される過程で模擬し、基本的な沸騰熱伝達特性を調べている。このような浸漬急冷過程では、白金細線まわりに気体膜が

形成されるとともに、時間経過とともに気体膜が崩壊していったことから、気体膜崩壊部と残存部では異なる熱伝達率で細線が冷却されると考えて細線の冷却過程をシミュレートし、実験結果との比較からそれぞれの領域に適用できる熱伝達率の評価式を提案している。

第3章では、回転液層入射点からある領域に渡って熔融合金ジェットまわりに剥離膜が形成され、流体力学的に剥離膜の形成が阻止できないことを述べ、剥離膜形成部とそれ以外の領域に対して第2章で得た熱伝達率の評価式を適用した、マクロな熱伝導モデルによるCu-Be-Fe合金ジェットの温度変化、冷却速度の計算法を述べている。ジェット軌跡を写真撮影して調べたジェットの輝度分布から推定される温度変化と計算によって求められたジェットの温度変化との比較から、また、凝固組織（デンドライト2次アーム間隔）と冷却速度との相関関係を利用して、得られた細線のデンドライト2次アーム間隔から推定される冷却速度と計算結果との比較から、構築した解析モデルが妥当であることを述べている。

第4章では、Sn-Pb合金を用いて、石英ガラスを加熱成形した円錐状ノズルからの熔融ジェットの噴射特性を調べるとともに、表面張力による熔融ジェットの内圧が冷却液体の動圧より大きければ、ジェットは円形断面を保持し得るとの観点に立ち、細線断面の円形度におよぼす回転液層速度、熔融ジェット噴射圧力、ノズル径、回転液層へのジェット入射角、溶湯過熱度、冷却液体の温度、異種冷却液体の積層構造化の影響を調べている。これらの結果をもとに、最終的に形成される細線断面形状の形成機構を述べている。また、ジェットの内圧が液層入射時の冷却液体の動圧より大きくなるような紡糸条件であれば、高い円形度を有する細線が得られることを述べている。

第5章では、連続細線が得られにくい合金系の連続細線化法の開発を目的として、Co-Cu合金に第3元素としてBeを微量添加した場合の連続細線化への効果を調べている。また、Co-Cu合金は平衡状態図において、広い組成範囲で平坦な液相線を有し、準安定液相分離線以下の温度に過冷すれば二相分離組織となることから、本紡糸急冷プロセスによる過冷度がどの程度になるかを凝固組織観察によって調べている。さらに、Co-Cu-Be合金の凝固組織、特にデンドライト粗大化終了時の2次アーム間隔とCu濃度との関係を調べ、2次アーム間隔の予測法を示すとともに、得られた細線の機械的性質を調べている。

第6章では、回転液中紡糸法の新しい展開として、電磁力によってジェット流を能動的に制御する方法を示している。この方法により、紡糸条件の検討だけでは解決困難な問題の解決法、たとえば、回転液層内にジェットが進入せず、液層表面を

進行してしまう問題の解決法や細線断面形状を向上させる方法およびジェットの急冷促進法、並びに定寸法短繊維材の製作法を述べている。

第7章は総括であり、上記各章の結果、考察をまとめている。

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：回転水中紡糸法による金属細線の製造，日本金属学会誌，45（1981），pp. 751 - 758.
- (3) T. Masumoto, I. Ohnaka, A. Inoue and M. Hagiwara : Production of Pd-Cu-Si Amorphous Wires by Melt Spinning Method using Rotating Water, Scripta Metall., 15(1981), pp. 293 - 296.
- (4) A. Inoue, H. Tomioka, M. Hagiwara and T. Masumoto : Fabrication and Mechanical Properties Nonequilibrium Ordered Austenite Wires of Fe-Mn-Al-C System by In-Rotating-Water Spinning Method, Trans. Japan Inst. Metals, 23(1982), pp. 341 - 348.
- (5) A. Inoue, M. Hagiwara and T. Masumoto : Production of Fe-P-C Amorphous Wires by In-Rotating-Water Spinning Method and Mechanical Properties of the Wires, J. Mater. Sci., 17(1982), pp. 580 - 588.
- (6) M. Hagiwara, A. Inoue and T. Masumoto : Mechanical Properties of Fe-Si-B Amorphous Wires Produced by In-Rotating-Water Spinning Method, Metall. Trans. A, 13A(1982), pp. 373 - 382.
- (7) A. Inoue, H. Tomioka and T. Masumoto : Microstructure and Mechanical Properties of Rapidly Quenched L_{12} Alloys in Ni-Al-X Systems, Metall. Trans. A, 14A(1983), pp. 1367 - 1377.
- (8) A. Inoue, H. Tomioka and T. Masumoto : Microstructure and Mechanical Properties of Metastable fcc Phase Wires in Mn-Al-C System Manufactured by In-Rotating-Water Spinning Method, Metall. Trans. A, 14A(1983), pp. 2319 - 2327.
- (8) A. Inoue, H. S. Chen, J. T. Krause, T. Masumoto and M. Hagiwara : Young's Modulus of Fe-, Co-, Pd- and Pt-Based Amorphous Wires Produced by the In-Rotating-Water Spinning Method, J. Mater. Sci., 18(1983), pp. 2743 - 2751.
- (9) A. Inoue and T. Masumoto : Microstructure and Mechanical Properties of Rapidly Quenched L_{20} and $L_{20} + L_{12}$ Alloys in Ni-Al-Fe and Ni-Al-Co Systems, J. Mater. Sci.,

- 19(1984), pp. 3097 - 3106.
- (10) I. Ohnaka : Melt Spinning into a Liquid Cooling Medium, *Int. J. Rapid Solidification*, 1(1984-1985), pp. 219 - 236.
- (11) A. Inoue, H. Tomioka and T. Masumoto : Microstructure and Mechanical Properties of Fe-Ni-Cr-Al Steel Wires Produced by In-Rotating-Water Spinning Method, *Metall. Trans. A*, 16A(1985), pp. 215 - 226.
- (12) I. Ohnaka, I. Yamauchi, T. Ohmichi, T. Ichiryu, T. Mitsushima and T. Fukusako : Properties of Fe-C-Si, Cu-Al, Al-Si Alloy Wires Produced by In-Rotating-Water-Spinning Process, *Rapidly Quenched Metals*, S. Steeb and H. Warlimont(eds.), Elsevier Science Publishers B. V., (1985), pp. 111 - 114.
- (13) Y. Waseda, K. T. Aust and H. S. Chen : Structural Investigation of $Fe_{75}Si_{10}B_{15}$ Metallic Glass Wire, *Rapidly Quenched Metals*, S. Steeb and H. Warlimont(eds.), Elsevier Science Publishers B. V., (1985), pp. 431 - 434.
- (14) J. Yamasaki, H. Soeda, T. Manabe and K. Mohri : Compositional Variation of Magnetic Properties in Amorphous Wires Prepared by In-Rotating-Water Spinning Method, *IEEE Translation J. Magn. in Japan*, TJM-1(1985), pp. 233 - 234.
- (15) I. Ohnaka, T. Ichiryu, I. Yamauchi, H. Tateoka and T. Fukusako : Properties of Fe-Si Alloy Wires and Powders Produced by In-Rotating-Water Spinning and Rotating Water Atomization Processes, *Rapidly Solidified Materials*, P. W. Lee and R. S. Carbonara(eds.), ASM(1985), pp. 91 - 96.
- (16) 砂田久吉, 泉 久司, 林 行信, 増本 健 : $Fe_{75}Si_{10}B_{15}$ アモルファス丸細線の静強度と疲労強度におよぼす雰囲気の影響, *日本金属学会誌*, 50 (1986), pp. 624 - 630.
- (17) 一柳隆治, 大中逸雄, 立岡秀久, 山内 勇 : 回転水中紡糸法によるFe-Si合金急冷細線の製作とその性質, *日本金属学会誌*, 50 (1986), pp. 927 - 934.
- (18) 小野芳樹, 大中逸雄, 山内 勇 : 回転水中紡糸法によるCu-Mn-Al系ホイスラー型合金細線の製作とその性質, *日本金属学会誌*, 51 (1987), pp. 755 - 761.
- (19) 三井朋晋 : 回転液中紡糸法による極細線はんだの開発, *日本金属学会報*, 26 (1987), pp. 314 - 316.
- (20) Y. Abe, K. Miyazawa, M. Nakamura and T. Ohashi : The Behavior of Metal Jet in the In-Rotating-Water Spinning Method, *Trans. ISIJ*, 27(1987), pp. 929 - 935.
- (21) K. Kakuno, S. Masuda, T. Yamada and H. Mochida : Effects of Wire-Drawing and

- Annealing on Propagation of Magnetoelastic Waves in Amorphous Wires, *IEEE Trans. Magnetics*, MAG-23(1987), pp. 2554 - 2556.
- (22) M. Yamamoto, H. Yao, I. Ohnaka and T. Fukusako : Atom Probe FIM Study of an Amorphous Pd-Si Alloy, *J. de Physique*, C6(1987), pp. 311 - 316.
- (23) 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. 584 - 587.
- (24) J. Liu, L. Arnberg, N. Bäckström and S. Savage : Fundamental Experimental Parameters in the Direct Wire-casting Process, *Mater. Sci. Eng.*, 98(1988), pp. 21 - 24.
- (25) Y. Abe, K. Miyazawa and M. Nakamura : Solidification Phenomena in Formation Process of Rapidly Solidified Metallic Wire, *Mater. Sci. Eng.*, 98(1988), pp. 351 - 355.
- (26) I. Yamauchi, I. Ohnaka and T. Mitui : Rapid Solidification of Cu-Fe Alloys, *MRS Int. Mtg. on Adv. Mats.*, 3(1989), pp. 609 - 614.
- (27) 十代田哲夫, 岡本昭二 : 急速凝固線材の新製造技術, *日本金属学会報*, 29 (1990) , pp. 370 - 372.
- (28) Y. Waseda, S. Ueno, M. Hagiwara and K. T. Aust : Formation and Mechanical Properties of Fe- and Co-Base Amorphous Alloy Wires Produced by In-Rotating-Water Spinning Method, *Progress in Materials Science*, 34(1990), pp. 149 - 260.
- (29) T. Ichiryu, Y. Ono, T. Shimomura, Y. Yamada and H. Ishihara : Structure and Flux Reversal of 6.5%SiFe Single Crystalline Filament, *IEEE Trans. Magnetics*, 26(1990), pp. 1780 - 1782.
- (30) 三井朋晋 : 急冷凝固極細線はんだ, *溶接技術*, 4月号 (1991) , pp. 85 - 87.
- (31) T. Ichiryu, Y. Ono and H. Ishihara : Structure and Properties of Melt-Spun Iron-Silicon Alloy Filaments having Single Crystalline Structure, *J. Mater. Sci.*, 26(1991), pp. 1027 - 1031.
- (32) B. Heyder and G. Frommeyer : Direct Casting of Continuous Fibres and Wires by In-Rotating-Liquid Spinning, *Mater. Sci. Eng.*, A133(1991), pp. 667 - 670.
- (33) 萩原道明, 平見松夫, 井上明久, 増本 健 : アモルファス金属細線「ボルファ」の開発, *日本金属学会報*, 31 (1992) , pp. 464 - 466.
- (34) G. Frommeyer and B. Heyder : Continuous Casting of Thin Wires and Fibres by In-Rotating-Liquid Spinning, *Mater. Sci. Eng.*, A173(1993), pp. 327 - 333.
- (35) H. Chiriac, F. Barariu and Gh. Pop : On the Magnetic Properties of Amorphous

- FeSiB and FeSiBC Wires, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 133(1994), pp. 325 - 328.
- (36) S. Ueno, A. Inoue, H. Tomioka and T. Masumoto : Optimum Chemical Composition for High Strength in Fe-Ni-Cr-Si-C Wires Produced by Melt Spinning into Rotating Water, *Mater. Sci. Eng.*, A181-A182(1994), pp. 1340 - 1345.
- (37) I. Ogasawara and S. Ueno : Preparation and Properties of Amorphous Wires, *IEEE Trans. Magnetics*, 31(1995), pp. 1219 - 1223.
- (38) 小野芳樹, 一柳隆治, 大中逸雄, 山内 勇 : 回転水中紡糸法によるFe-6.5mass%Si繊維の紡糸条件と構造および磁気特性, *日本金属学会誌*, 61 (1997) , pp. 643 - 649.
- (39) K. S. Cho, H. Takamatsu and H. Honda : Effect of Spinning Condition on the Cooling Characteristics and Shape of FeSi_{7.5}B₁₅ Wires Rapidly Solidified by the In-Rotating-Water Spinning Method, *Heat Transfer Japanese Research*, 27(1998), pp. 31 - 42.
- (40) 鳥阪泰憲, 喜多方徳馬, 小林 勝 : 金属間化合物Ni₃Alの熔融紡糸法による製造法の検討, *鉄と鋼*, 84 (1998) , pp. 66 - 71.
- (41) 曹 奎常, 高松 洋, 本田博司 : 回転水中紡糸法で製造される金属細線の形態に及ぼす紡糸条件の影響, *日本金属学会誌*, 62 (1998) , pp. 189 - 196.
- (42) 曹 奎常, 高松 洋, 本田博司, 森永健次: 回転水中紡糸法で作成されたFe_{77.5}Si_{7.5}B₁₅(at%)合金細線の非晶質度に及ぼす紡糸条件の影響, *日本金属学会誌*, 62 (1998) , pp. 662 - 668.
- (43) 曹 奎常, 高松 洋, 本田博司 : 回転水中紡糸法で作成されたFeSi_{7.5}B₁₅(at%)合金細線の非晶質度に及ぼす水温の影響, *日本金属学会誌*, 62 (1998) , pp. 1157 - 1162.
- (44) A. S. Antonov, V. T. Borisov, O. V. Borisov, V.A. Pozdnyakov, A. F. Prokoshin and N.A. Usov : Residual Quenching Stresses in Amorphous Ferromagnetic Wires Produced by an In-Rotating-Water Spinning Process, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 32(1999), pp. 1788 - 1794.
- (45) Y. Ono, T. Ichiryu, I. Ohnaka and I. Yamauchi : Spinning Phenomena, Structure and Magnetic Properties of Fe-6.5mass%Si Alloy Fiber Produced by the In-Rotating-Liquid-Spinning Process, *J. Alloys and Compounds*, 289(1999), pp. 220-227.
- (46) 高松 洋, 本田博司, 山城 光, 藤田隆博 : 回転水中紡糸における冷却過程のシミュレーション実験, 第31回日本伝熱シンポジウム講演論文集

- (1994) , pp. 436 - 438.
- (47) A. G. Gillen and B. Cantor : Photocalorimetric Cooling Rate Measurements on a Ni-5wt%Al Alloy Rapidly Solidified by Melt Spinning, *Acta Metall.* , 10(1985), pp. 1813-1825.
- (48) V. Soares, E. Meyer and L. Rinderer : The Supercooling of Metal Droplets with High Melting Point, *Helvetica Physica Acta*, 61(1988), pp. 857-860.
- (49) 島岡三義, 大中逸雄 : 回転水中紡糸法における熔融金属ジェットの冷却と凝固, *日本金属学会誌*, 53 (1989) , pp. 621-627.
- (50) M. Shimaoka and I. Ohnaka : Analysis of Solidification of Molten Metal Jet in the In-Rotating-Water Spinning Process, *Materials Trans., JIM*, 32(1992), pp. 368-374.
- (51) 曹 奎常, 高松 洋, 山城 光, 本田博司 : 回転水中紡糸法における冷却特性および金属細線の性質に及ぼす製線条件の影響, 第33回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (1996) , pp. 765 - 766.
- (52) L. A. Bromley, N. R. Leroy and L. A. Robbers : Heat Transfer in Forced Convection Film Boiling, *Ind. Eng. Chem.*, 45(1953), pp. 2639 - 2646.
- (53) E. I. Motte and L. A. Bromley : Film Boiling of Flowing Subcooled Liquids, *Ind. Eng. Chem.*, 49(1957), pp. 1921 - 1928.
- (54) K. Kobayasi : Film Boiling Heat Transfer around a Sphere in Forced Convection, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 2(1965), pp. 62 - 67.
- (55) L. C. Witte, L. Baker Jr. and D. R. Haworth : Heat Transfer from Spheres into Subcooled Liquid Sodium during Forced Convection, *Trans. ASME, J. Heat Transf.*, 90(1968), pp. 394 - 398.
- (56) F. J. Walford : Transient Heat Transfer from a Hot Nickel Sphere moving Through Water, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 12(1969), pp. 1621 - 1625.
- (57) 庄司正弘, 船渡 稔 : 高温加熱水平円柱の急冷に関する研究, 第17回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (1980) , pp. 229 - 231.
- (58) M. Epstein and G. M. Hauser : Subcooled Forced-Convection Film Boiling in the Forward Stagnation Region of a Sphere or Cylinder, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 23(1980), pp. 179 - 188.
- (59) 伊藤猛宏, 西川兼康, 茂地 徹 : 水平円柱まわりの強制対流膜沸騰熱伝達 (第1報 飽和液の場合) , *日本機械学会論文集 (B編)* , 47 (1981) , pp. 666 - 675.
- (60) 茂地 徹, 伊藤猛宏, 西川兼康 : 水平円柱まわりの強制対流膜沸騰熱伝達

- (第2報 過冷液の場合), 日本機械学会論文集 (B編), 48 (1982), pp. 1539 - 1546.
- (61) 本田博司, 高松 洋, 山城 光, 小林慎太郎: 細線の水中浸漬急速冷却過程の伝熱特性, 日本機械学会論文集 (B編), 58 (1992), pp. 1904 - 1911.
- (62) 日本機械学会: 伝熱工学資料 (改訂第4版), 日本機械学会 (1986), p. 127.
- (63) V. K. Dhir and G. P. Purohit: Subcooled Film-Boiling Heat Transfer from Spheres, *Nuc. Eng. Des.*, 47(1978), pp. 49 - 66.
- (64) S. C. Cheng, P. W. K. Lau and K. T. Poon: Measurements of True Quench Temperature of Subcooled Water under Forced Convective Conditions, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 28(1985), pp. 235 - 243.
- (65) S. Yilmaz and J. W. Westwater: Effect of Velocity on Heat Transfer to Boiling Freon-113, *Trans. ASME, J. Heat Transf.*, 102(1980), pp. 26 - 31.
- (66) 西尾茂文, 坂口和貴: サブクール沸騰における膜沸騰熱伝達と極小熱流束点条件 (第2報, 水平白金円柱-減圧水のプール沸騰系), 第23回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (1986), pp. 223 - 225.
- (67) 本田博司, 高松 洋, 山城 光: 高温細線の浸漬急冷過程における極小熱流束点と固液接触, 日本機械学会論文集 (B編), 61 (1995), pp. 4440 - 4447.
- (68) R. M. Fand: Heat Transfer by Forced Convection from a Cylinder to Water in Crossflow, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 8(1965), pp. 995 - 1010.
- (69) 日本機械学会: 伝熱工学資料 (改訂第4版), 日本機械学会 (1986), p. 64.
- (70) 島岡三義, 大中逸雄, 氈受 彰, 大友邦久: 高温白金細線水焼入れ時の沸騰伝熱, 日本機械学会論文集, B編, 54 (1988), pp. 704-708.
- (71) M. Shimaoka, I. Ohnaka, A. Menju and K. Ohtomo: Boiling Heat Transfer during Water Quenching of High Temperature Platinum Filament, *Heat Transfer Japanese Research*, 19(1990), pp. 1 - 12.
- (72) I. Ohnaka and M. Shimaoka: Heat Transfer in In-Rotating-Liquid-Spinning Process, *Heat and Mass Transfer in Materials Processing*, I. Tanasawa and N. Lior(eds.), Hemisphere Pub., (1992), pp. 315-329.
- (73) V. C. Weber: Zum Zerfall eines Flüssigkeitsstrahles, *Zischr. f. Angew. Math. Mech.*, 11(1931), pp. 136 - 154.
- (74) R. P. Grant and S. Middleman: Newtonian Jet Stability, *AIChE J.*, 12(1966), pp. 669

- 678.

- (75) 大中逸雄, 福迫達一: 溶融鉛ジェットの水中および大気中噴射による細線の製造とジェットの安定性, 日本金属学会誌, 42 (1978), pp. 415 - 424.
- (76) J. Liu, L. Arnberg and S. Savage : On the Mechanisms of Formation of Directly Cast Rapidly Solidified Wires, J. Mater. Sci. Letters, 8(1989), pp. 122 - 124.
- (77) 島岡三義, 大中逸雄: 回転液中紡糸法におけるSn-37mass%Pb合金細線の断面形状変化, 日本金属学会誌, 60 (1996), pp. 420 - 426.
- (78) 島岡三義, 大中逸雄, 山内 勇, 前田宗彦: 回転水中紡糸法によるCo-Cu-Be合金細線の製作とその凝固組織, 日本金属学会誌, 61 (1997), pp. 1115 - 1121.
- (79) I. Catton, D. E. Hill and R. P. McRae : Study of Liquid Jet Penetration in a Hypersonic Stream, AIAA J., 6(1968), pp. 2084 - 2089.
- (80) 島岡三義, 大中逸雄: 電磁力による回転液層中の溶融合金ジェット流の能動制御と短繊維材の製作, 日本金属学会誌, 64 (2000), pp. 818 - 824.

第2章 高温水平白金細線水中浸漬急冷時の沸騰伝熱

2.1 緒 言

回転液中紡糸法においては、急冷によって平衡凝固組織とは異なる性質を有する準安定相や非晶質相が得られる。したがって、溶融合金ジェットの冷却液中での冷却過程の解明が材料の組織制御を行う上できわめて重要である。本紡糸法は高温の溶融合金ジェットが冷却液中に突入するプロセスであることから、溶融合金ジェットの冷却過程は強制対流下の沸騰伝熱問題と考えることができる。強制対流沸騰熱伝達に関しては、いくつかの理論的、実験的研究^{(1) - (15)}があり、回転液中紡糸法における溶融合金ジェットの冷却過程を調べた研究例もあるが⁽¹⁶⁾、伝熱物体の形状、寸法および姿勢による影響が十分明かでなく、溶融合金ジェットの冷却過程をシミュレートする際に適用できるジェットと冷却液体間の正確な熱伝達率の情報も得られていない。

そこで本章では、溶融合金ジェットの冷却過程の解明の第一歩として、高温の溶融合金ジェットが液中に突入する過程を、高温に加熱した水平白金細線をサブクール水中に浸すことで模擬し、白金細線まわりに形成される蒸気膜の崩壊様相と熱流束の関連を明らかにし、適用できる熱伝達率を求めた結果について述べる⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾。

2.2 実験装置および実験方法

Fig. 2.1 に実験装置の概略を示す。試料白金細線（直径 $D = 0.1, 0.15$ および 0.2 mm）を大気中で直流安定化電源により直接通電加熱し、静止蒸留水中（サブクール度、 $\Delta T_{sub} = 40 \sim 90$ K ($\Delta T_{sub} = T_s - T_f$), T_s は水の飽和温度, T_f は水温) に浸した（浸漬速度、 $V_d = 0.25 \sim 1$ m s⁻¹）。細線が液面に達する前に、フォトセンサおよびリレーユニットにより加熱を停止すると同時に、加熱用銅電極板を細線の電圧測定用端子として切り換え、細線に 50 mA の定電流を流し、トランジェントレコーダに電圧を記憶させ、ペンレコーダに出力した。白金細線の長さは 55 mm 程度とし、銅電極板の弾性力によって適度な張力を与え、水平に保った。

白金細線の平均温度、 T_w 、は、白金電気抵抗の温度依存性⁽²⁰⁾より式(2.1)で算定し、平均熱流束、 Q_w 、は、温度の時間的变化（ペンレコーダの出力波形をコンピュータにより平滑化処理を行い、温度変化を離散的に約 90 点求めた。）と細線の熱容量⁽²¹⁾とから式(2.2)により計算した。また、平均熱伝達率、 h_w 、はニュー

トンの冷却則より，式(2.3)によって求めた。

$$T_w = 31.902 + 232.47\left(\frac{R}{R_0}\right) + 8.1484\left(\frac{R}{R_0}\right)^2 + 0.66992\left(\frac{R}{R_0}\right)^3 \quad (\text{K}) \quad (2.1)$$

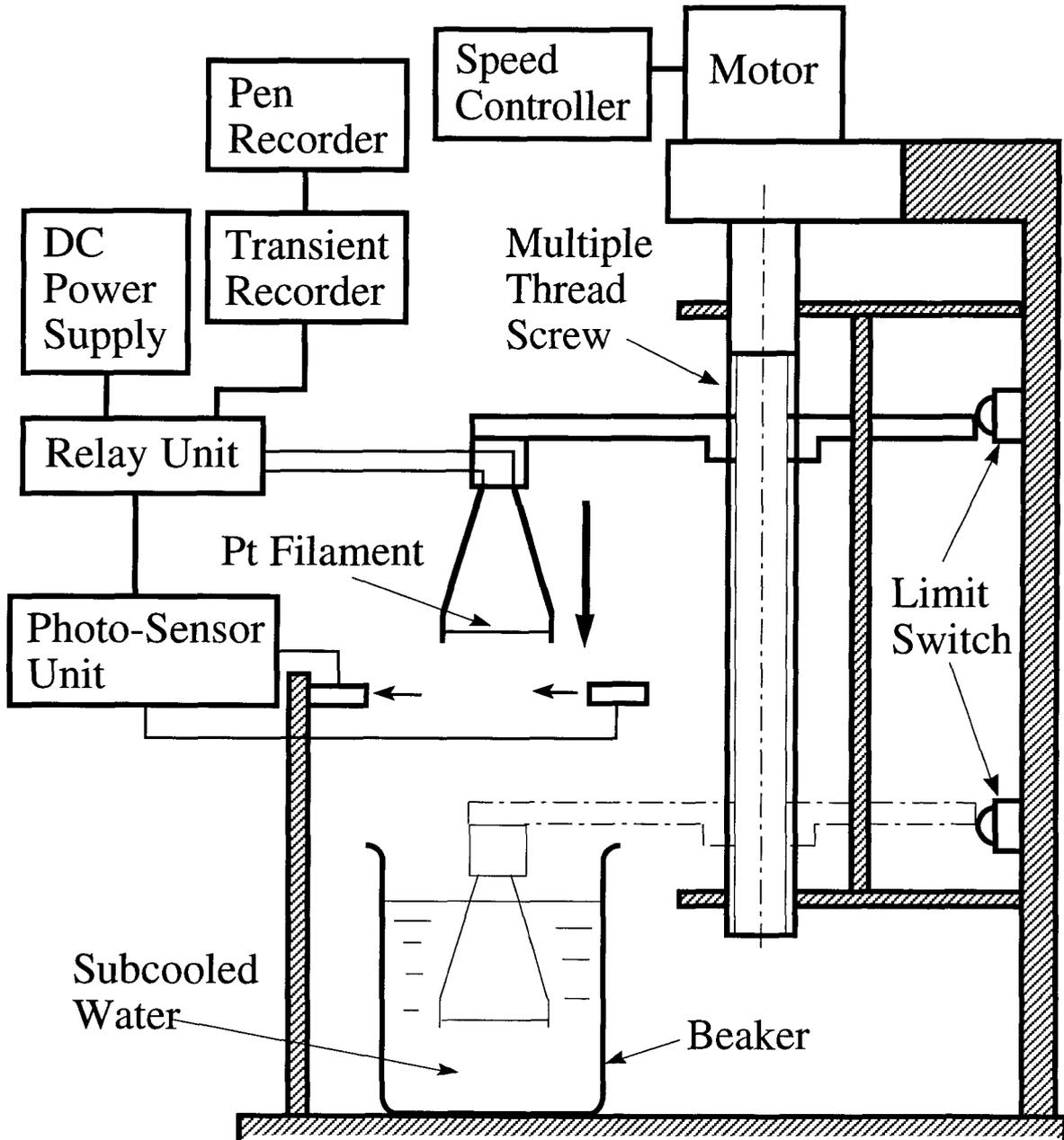


Fig. 2.1 Schematic diagram of experimental apparatus.

$$Q_w = \frac{1}{4} D \rho_p C_{p_p} \frac{T_w(t + \Delta t) - T_w(t)}{\Delta t} \quad (2.2)$$

$$h_w = \frac{Q_w}{T_w - T_f} \quad (2.3)$$

ここで、 R_0 は 273.15 K での白金の電気抵抗、 R は T K での電気抵抗で、 ρ_p は白金の密度、 C_{p_p} は白金の定圧比熱、 t は時間、 Δt は微小時間変化である。

また、白金細線まわりの沸騰様相の観察は高速度カメラ (1000コマ s^{-1}) を用いて行った。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 浸漬急冷時の平均熱流束, 平均熱伝達率および平均冷却速度

Fig. 2.2 に平均熱流束, h_w , と白金細線過熱度, $\Delta T_{sat} (= T_w - T_s)$, との関係を示す。図は冷却液体サブクール度をパラメータとして示したものであるが、非常に起伏のある沸騰曲線となっており、後述するように、細線まわりに形成される蒸気膜の崩壊挙動と関係があるものと考えられる。平均熱流束は冷却液体サブクール度の増大に伴って増大する傾向が見られ、極大熱流束点を有するとともに、Fig. 2.2 中の $\Delta T_{sub} = 90$ K の場合のように、膜沸騰領域側で極小熱流束点を有する場合があった。

なお、参考までに Fig. 2.2 に、次式に示す Fand⁽²²⁾ の強制対流熱伝達率を用いて低過熱度域の熱流束を計算した結果を点線で示す。

$$h_i = \frac{\lambda_l Pr_l^{0.3}}{D} (0.35 + 0.34 Re_l^{0.5} + 0.15 Re_l^{0.58}) \quad (2.4)$$

ここで、 λ_l は冷却液体の熱伝導率、 Pr_l は冷却液体のプラントル数、 $Re_l (= V_d D / \nu_l; \nu_l$ は冷却液体の動粘度) はレイノルズ数である。物性値は $(T_s + T_f) / 2$ の温度における値を用いた。

Fand の式による低過熱度域の熱流束の計算結果と実験結果とは必ずしも一致していないが、変化の傾向は同様であり、他に適当な熱伝達率の評価式が見あたらないため、低過熱度域における熱伝達を Fand の式を適用して検討することとした。

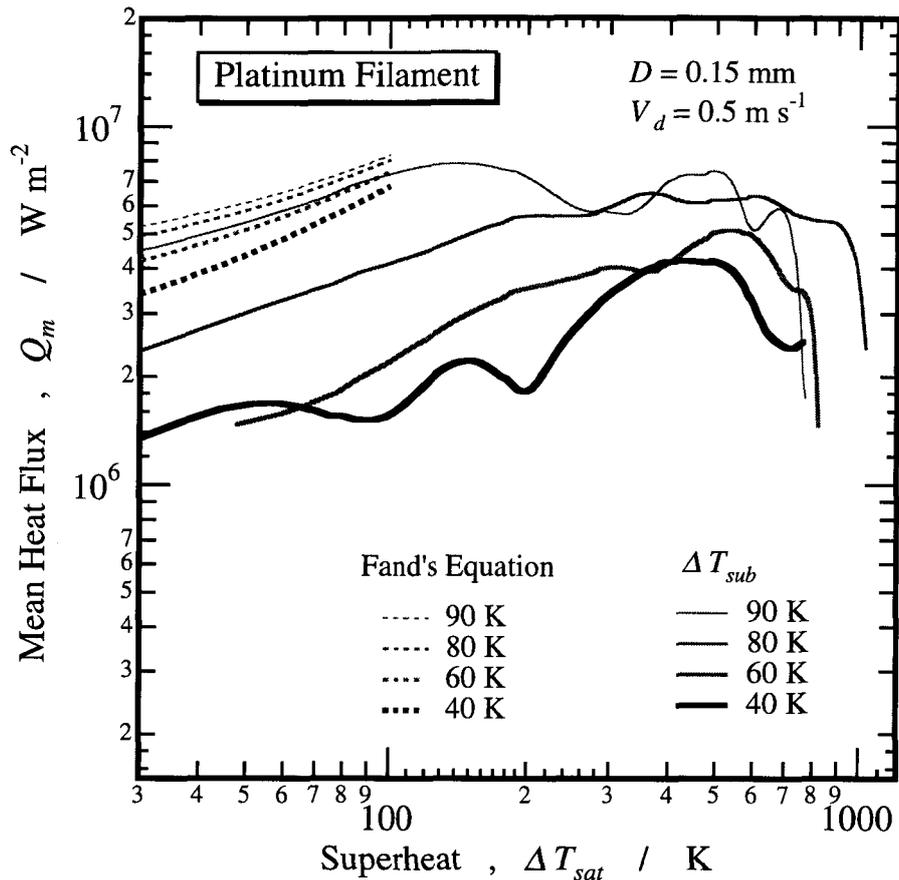


Fig. 2.2 Effect of water subcooling on the mean heat flux.

また、白金細線径の増大並びに浸漬速度の増大とともに、高過熱度域において平均熱流束が増大する傾向が見られたが、 $\Delta T_{sat} < 100$ K の低過熱度域においては、細線径および浸漬速度の顕著な依存性は認められなかった。

平均熱伝達率に及ぼす冷却液体サブクール度の依存性を Fig. 2.3 に示す。平均熱伝達率も冷却液体サブクール度の増大に伴って増大する傾向があるが、白金線温度が高温側では低温側に比べ熱伝達率が大きく低下しており、急冷する立場からすれば望ましくない状況になっている。また、白金細線径の増大並びに浸漬速度の増大とともに平均熱伝達率も増大する傾向にあり、白金線温度が高温側ほど熱伝達率は低下した。特に、Fig. 2.4 に示すように、白金細線径が小さくなるにしたがって、高温側での熱伝達率の低下の度合いが大きかった。

Fig. 2.5 に白金線平均温度が 1100 K ~ 800 K の範囲における平均冷却速度、 V_{acr} 、と細線径、 D 、の関係を、また、Fig. 2.6 に平均冷却速度と冷却液体サブクール度、

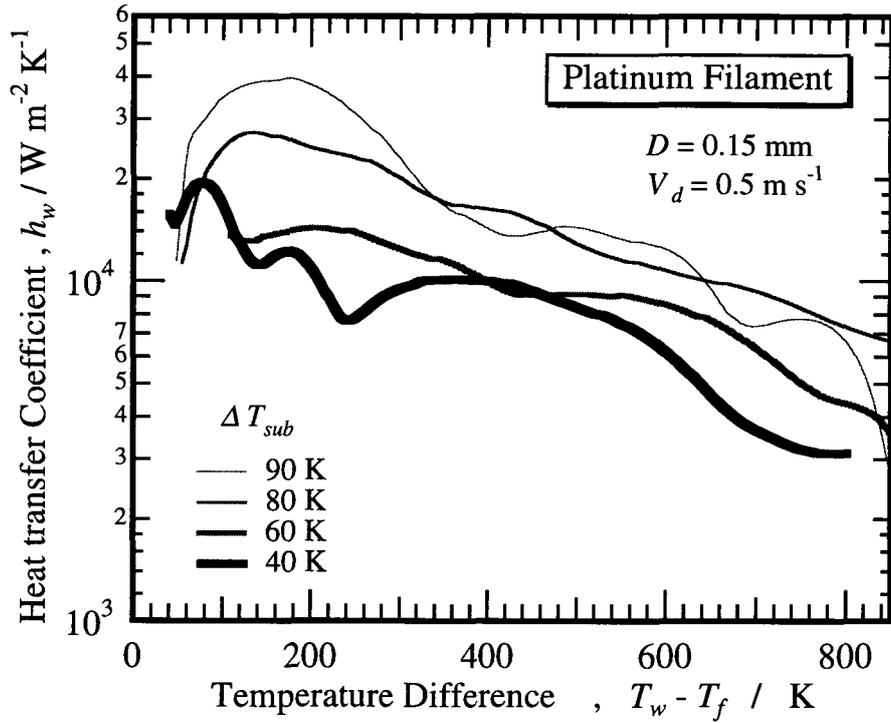


Fig. 2.3 Effect of water subcooling on the mean heat transfer coefficient.

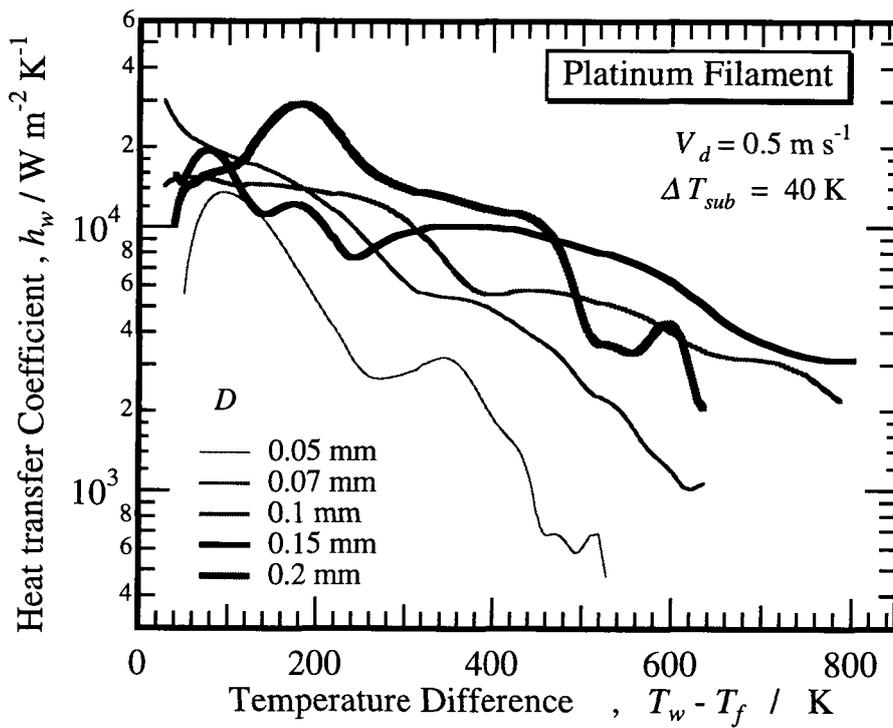


Fig. 2.4 Effect of Filament diameter on the mean heat transfer coefficient.

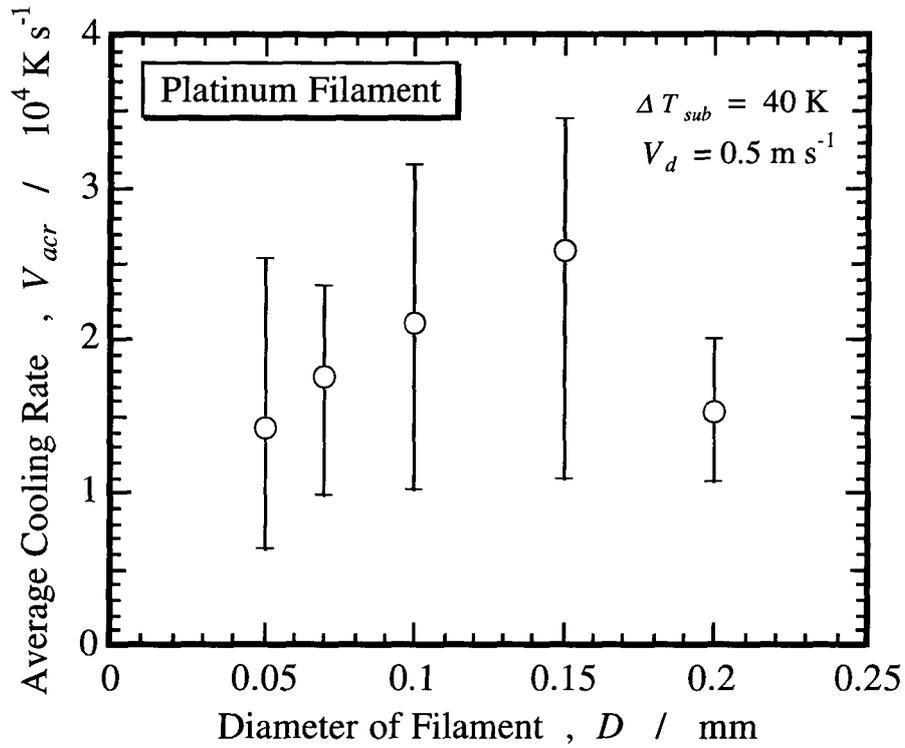


Fig. 2.5 Relation between the average cooling rate of Platinum filament and the diameter.

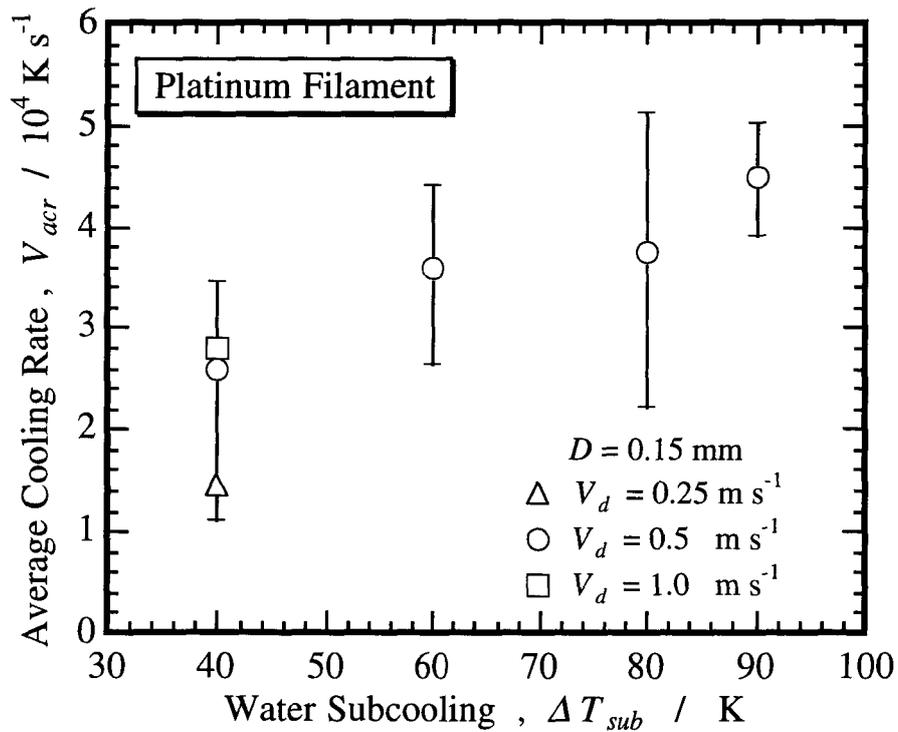


Fig. 2.6 Relation between the average cooling rate of Platinum filament and the water subcooling.

ΔT_{sub} , の関係を示す. Fig. 2.5 では平均冷却速度の平均値 (○印) は線径の依存性があるように見えるが, ばらつきが大きく, 細線径が 0.05 ~ 0.2 mm の範囲では顕著な依存性はないものと考えられる.

一方, Fig. 2.6 に示すように, 冷却液体サブクール度の増大と, 浸漬速度の増大に伴い平均冷却速度が増大している (浸漬速度の依存性については, ばらつきの範囲が重なり合っているため平均値のみを図示した.). このことから, 急冷を促進するためには, 冷却液体サブクール度を増大させることがきわめて重要であることがわかる.

2.3.2 浸漬急冷時の沸騰様相⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾

高速度カメラによる沸騰様相の観察結果の代表例のスケッチをFig. 2.7⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾ に示す.

一つの沸騰様相パターンは Fig. 2.7 Type (A) [(a)→(b)→(c)→(d)] であり, 液面とつながっている気体膜 (白金細線周り近傍は蒸気相でも, 液面近くでは蒸気その他, 大気も多く存在しているものと考えられる.) は, 細線の液中進行とともに軸端から伝ば的に崩壊していき, Fig. 2.7 (c) で分離した. その後, 細線を取り巻いている蒸気塊は中央に向かって崩壊し続け, Fig. 2.7 (d) でいくつかの気泡に分裂しながら細線から離脱した.

また, Fig. 2.7 Type (B) [(a)→(e)→(f)→(g)→(h)→(d)] のような沸騰様相パターンも観察された. すなわち, 気体膜の分離は時間的に, かつ, 水深の点でもはやいが, その後の蒸気塊の崩壊の伝ばはおそく, Fig. 2.7 (g) で蒸気塊の一部が分離し, 蒸気塊残存部にやや広がりを生じたのち, 最終的にFig. 2.7 (d) に至った.

浸漬速度が大きい場合にType (B)のような様相を示した. 浸漬速度が大きいほど, 軸端からの崩壊が十分進まないうちに気体膜が分離したので, 気体膜分離時点では, 浸漬速度が大きいほど蒸気塊は大きくなっていた. その後, 蒸気の発生が続くことにより, 浮力に抗しきれない部分が分離し, さらにその後蒸気の生成を生じていたか, あるいは肉眼では確認できないような薄い蒸気膜が存在しており, それが成長して蒸気塊の広がりを示したものと考えられる.

なお, 白金線を加熱しないで浸漬させた場合は, 白金線によってまわりの水が排除されて, Fig. 2.7 (a) の状況が水中突入直後に観察されたが, すぐに崩壊した.

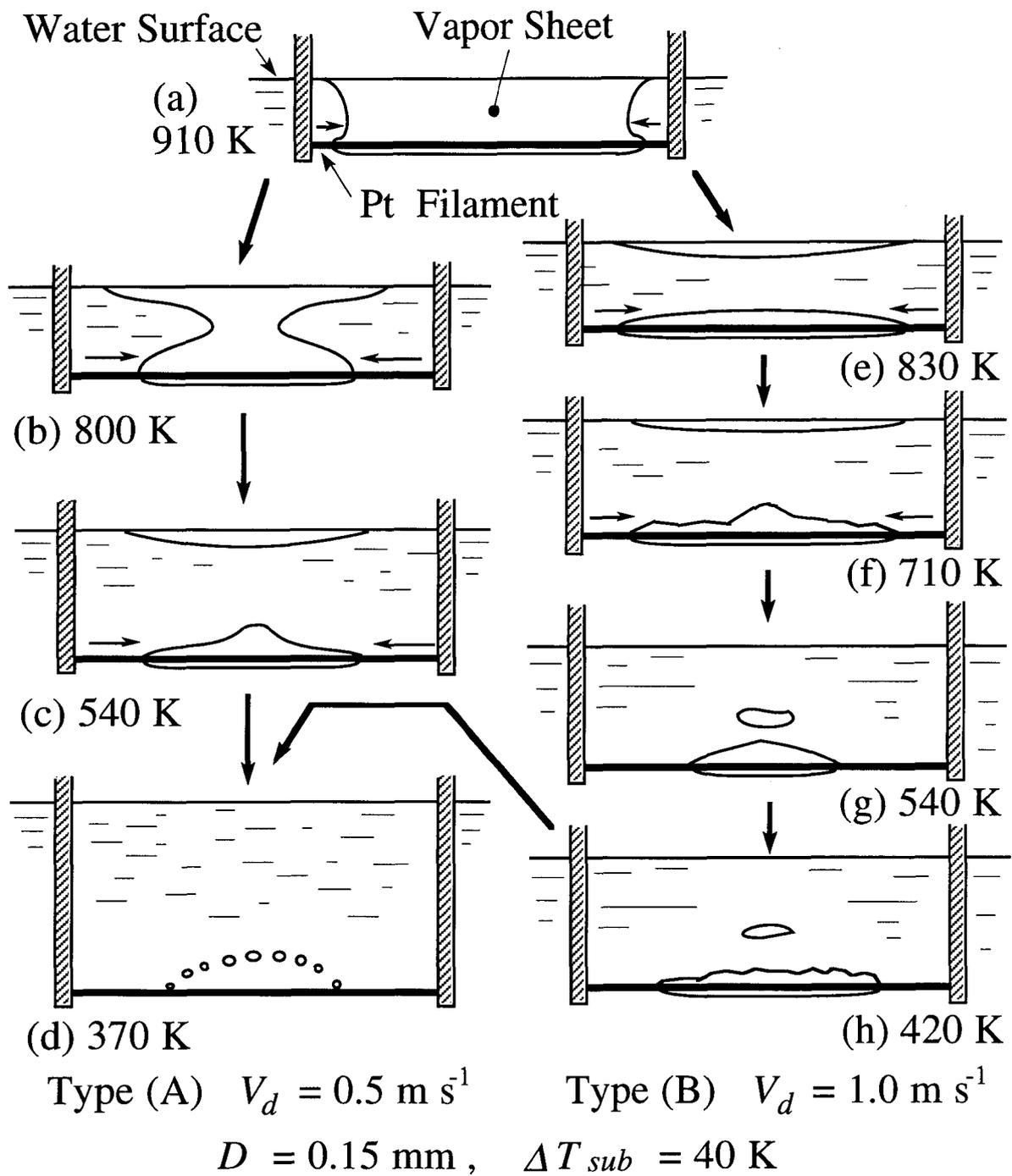


Fig. 2.7 Sketches of the vapor collapsing patterns during water quenching of the high temperature platinum filament .

2.3.3 気体膜崩壊様相 ⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾

Fig. 2.8 ⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾ に気体膜が分離する [Fig. 2.7 (c) または Fig. 2.7 (e)] までの、軸端から気体膜崩壊点までの距離、 X_{fc} ，の経時変化を示す。 X_{fc} の傾き，すなわち，気体膜の崩壊速度はおよそ 1 m s^{-1} 前後であるが，時間経過，すなわち，細線の液中進行とともに増大する傾向を示した。これは，細線の液中進行とともに細線温度が低下していくことに加え，気体膜崩壊部は残存部に比べ温度低下がより大きく，細線軸方向温度分布がより顕著になるため，軸方向熱伝導の効果も受け，崩壊点はより速く中央部に向かっているものと考えられる。

この崩壊速度は，サブクール度の増加につれて増大しており，分離までの時間も短くなっている。これは，液温が低下すると，蒸気の生成量が減少し，周りの液体によって気体膜がつぶされるために，分離がはやくなっているものと考えられる。

浸漬速度については，浸漬速度の増加とともに熱伝達率が増大し，細線の温度低下が速くなるので，全体的に気体膜の崩壊速度は速くなる傾向を示した。

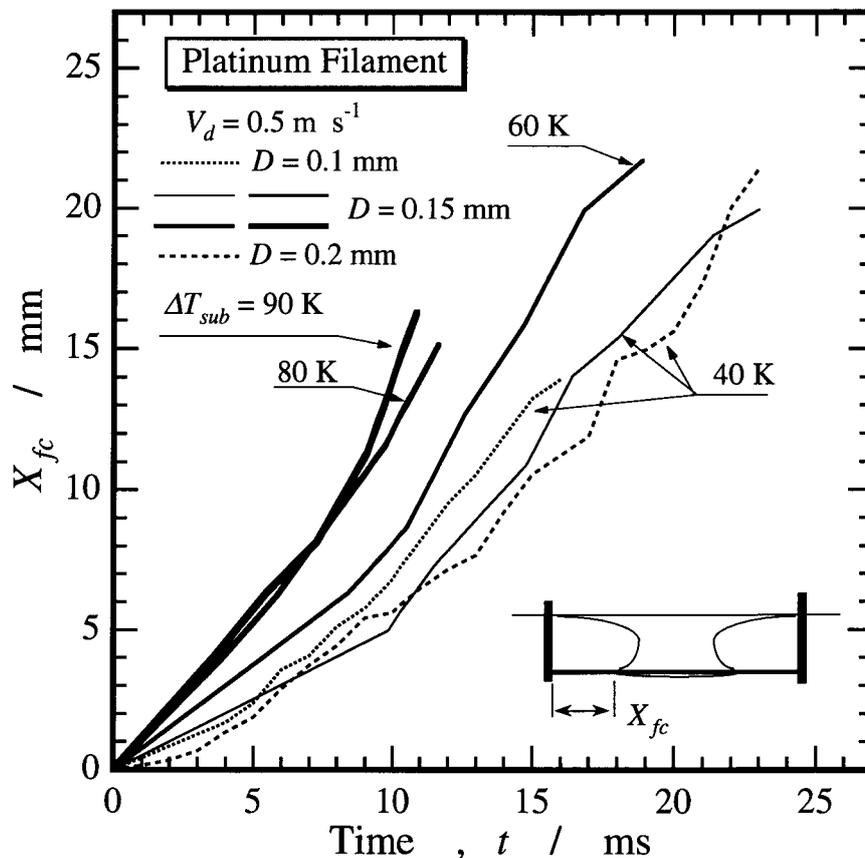


Fig. 2.8 Change of the collapsing point of the vapor sheet with passage of time.

また、気体膜崩壊速度の白金細線径の依存性はあまり認められないが、線径が小さいほど熱容量が小さいので、蒸気生成量が少なくなるため、気体膜の分離はやりはやくなっている。

なお、気体膜分離後の崩壊速度は、蒸気塊残存部長さと、最終的に白金細線から離脱するまでの経過時間から判断すると、約 0.25 m s^{-1} 程度であったが、蒸気泡離脱直前 [Fig. 2.7 (d) 直前] においては数 m s^{-1} に達しているものと考えられる。

2.3.4 気体膜および蒸気塊崩壊様相を考慮した沸騰曲線の予測⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾

白金線まわりの気体膜および蒸気塊の崩壊様相と熱流束を対比させたものを Fig. 2.9⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ に示す。図中、 X_{fc} に関する破線は、気体膜分離後の蒸気塊の崩壊距離である。

気体膜および蒸気塊の崩壊速度の増減と熱流束の増減はよく対応しており、熱流束の起伏の主な要因は崩壊速度の増減にあると考えられる。つまり、Fig. 2.7 (d) に至るまでは、白金細線軸方向に関して、蒸気相で覆われている部分と、液体と接触している部分が共存しており、気体膜あるいは蒸気塊の崩壊部とそれらの残存部では熱伝達率が異なることから、崩壊速度の増減によって崩壊部の増加のしかたが増減すれば、それに対応して平均熱流束は増減するものと考えられる。

そこで、高速度写真観察から求めた気体膜および蒸気塊の崩壊速度を与えて熱流束を計算し、実験値との比較を行った。熱流束の計算にあたり、気体膜および蒸気塊の崩壊部とそれらの残存部の熱伝達率をそれぞれ Fand の強制対流熱伝達式および Epstein and Hauser⁽²³⁾ の強制対流膜沸騰熱伝達式を用いた。Epstein and Hauser の強制対流膜沸騰熱伝達式は次式で表される。

$$h_v = \frac{2.5\lambda_v Re_l^{1/2}}{D\beta} \left\{ \frac{1}{24A} + \left(\frac{2}{\pi} \right)^2 \left(\frac{B}{A} \right)^4 \right\}^{1/4} \quad \text{for } A \gg B \text{ and } A \ll B \quad (2.5)$$

ここで、 A 、 B および β は以下のように表される。

$$A = \frac{C_{pv}\Delta T_{sat}}{Pr_v H_{lv}} \quad (2.6)$$

$$B = \frac{\beta C_{pv}\Delta T_{sub} P \eta^{1/2} \lambda_l}{\lambda_v Pr_v H_{lv}} \quad (2.7)$$

$$\beta = \left\{ \left(\frac{\rho_v}{\rho_l} \right)^{1/2} \left(\frac{v_v}{v_l} \right) \right\}^{1/2} \quad (2.8)$$

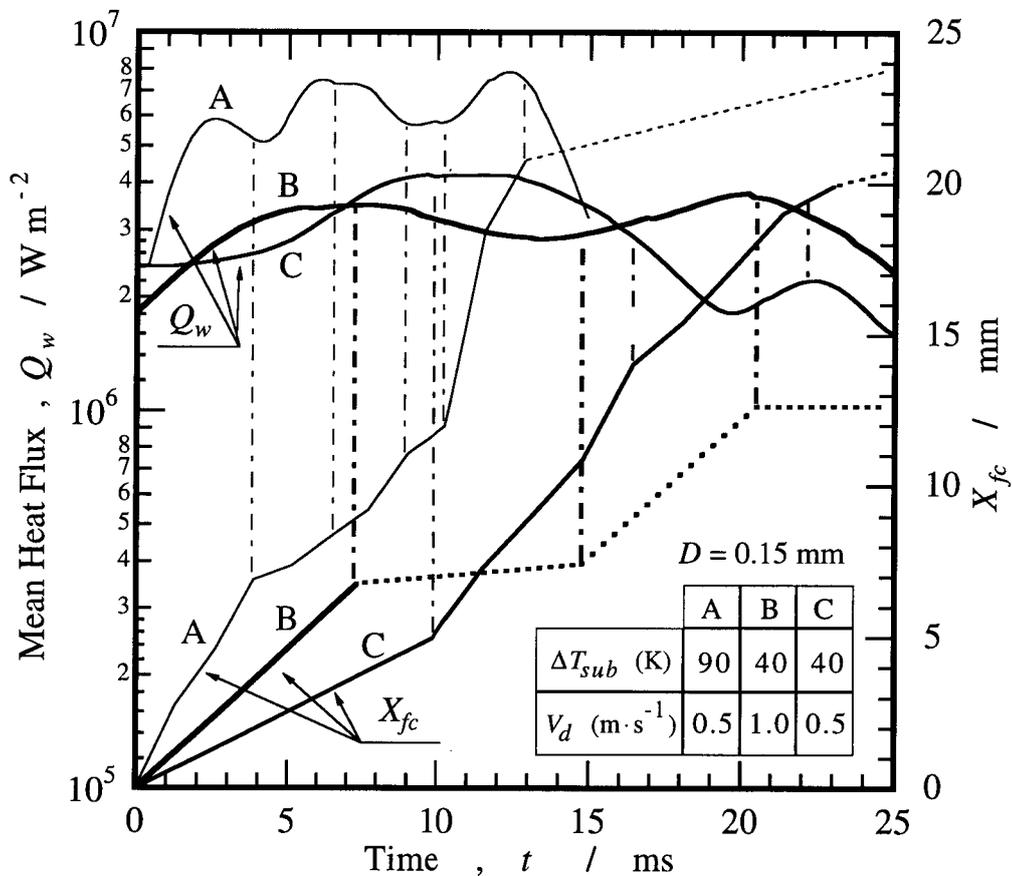


Fig. 2.9 Comparison of the mean heat flux with the change of the collapsing point of the vapor sheet with passage of time.

また、 ρ は密度、 C_p は定圧比熱、 H_v は水の蒸発潜熱で、添え字 l は水の液相、 v は水の蒸気相、 p は白金を表す。水の蒸気相における物性値は $(T_w + T_s) / 2$ の温度における値を用いた。

膜沸騰熱伝達においては、物体まわりに形成される蒸気膜の厚さが熱伝達と密接に関係する。Epstein and Hauser は球体まわりに形成される蒸気膜厚さ、 δ は次式によって表されるとしている。

$$\frac{1}{6}\eta_{\delta}^4 - \frac{1}{2\beta}\left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2}\eta_{\delta}^3 C_l(\eta_{\delta}) + \beta\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2}\left[1 + C_l(\eta_{\delta})\right]^{1/2}\eta_{\delta} = A \quad (2.9)$$

$$\eta_{\delta} = \delta(2a/v_v)^{1/2} \quad a = \left(\frac{\rho_l}{\rho_v}\right)^{1/2} \frac{3V_{\infty}}{2R} \quad (2.10)$$

$$C_l(\eta_{\delta}) = \left(\frac{1}{4}\eta_{\delta}^2 - \varepsilon\right) / \left(\varepsilon + \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\beta} \eta_{\delta}\right) \quad \varepsilon = \left(\frac{\rho_v}{\rho_l}\right)^{1/2} \quad (2.11)$$

ここで、 V_{∞} は流体主流の速度で、 R は球体の半径である。式 (2.9) の近似解は次式で与えられる。

$$\eta_{\delta} = \left[\frac{1}{24A} + \left(\frac{2}{\pi}\right)^2 \left(\frac{B}{A}\right)^4 \right]^{-1/4} \quad (2.12)$$

式 (2.5) は式 (2.12) に基づくものであるが、本実験範囲の β 、 A および B に対しては、 $\pm 10\%$ 以下の誤差範囲内で、式 (2.9) の解はむしろ次式に一致する。

$$\eta_{\delta} \rightarrow \left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2} \frac{A}{B} \quad \text{for } A \ll B \quad (2.13)$$

式 (2.13) に基づく熱伝達率は次式で表され、本研究では強制対流膜沸騰熱伝達率として式 (2.14) を用いることとする。

$$h_v = \frac{\lambda_v Re_l^{0.5}}{D\beta} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{0.5} \frac{B}{A} \quad \text{for } A \ll B \quad (2.14)$$

さらに、本実験の場合、Fig. 2.7 のような沸騰様相を示したことから、気体膜および蒸気塊内には空気などの非凝縮性ガスが混在している可能性があると考えられるので、式 (2.15) に示すように、補正係数 C_e を乗じて熱伝達率の補正を行い、計算においては以下の仮定をおいた。

$$h_v = \frac{C_e \lambda_v Re_l^{0.5}}{D\beta} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{0.5} \frac{B}{A} \quad \text{for } A \ll B \quad (2.15)$$

(1) 白金細線の円周および半径方向の温度分布を無視する (Fig. 2.3 および Fig.

2.4 に示すように、 $10^3 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ 程度以上の熱伝達率が実現できており、白金細線径を 0.2 mm、白金の熱伝導率を $75.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (at 800 K) ⁽²⁴⁾ とすると、Biot 数はおよそ 0.0026 であり、この仮定は十分成り立つ ⁽²⁵⁾。).

(2) 熱移動は細線円周表面からのみと考え、細線端面は断熱境界条件とする。

(3) 細線が液面に達したときの初期温度分布形状は、大気中で加熱したときの分布形状と同一であるとする (二色光高温計で測定した結果、軸端から約 15 mm の間で分布を生じ、中央部はほぼ一様であり、中央部が約 1200 K のとき、両軸端はそれより約 400 K 低かった。).

(4) ふく射による熱伝達は無視する。

数値計算では、細線を 0.5 mm の長さの要素に分割した。 X_{fc} の経時変化から式 (2.4) および式 (2.15) に対応する要素群に分け、タイムステップ、 Δt 間の各要素の温度低下量を計算して軸方向温度分布を求めた。白金電気抵抗の温度依存性より、各要素の温度からその要素の電気抵抗を逆算し、各要素の電気抵抗の総和から細線全体の電気抵抗を求めて細線平均温度を算出した。

計算値と実験値の比較を Fig. 2.10 ⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾ および Fig. 2.11 ^{(17) (18)} に示す。図中の

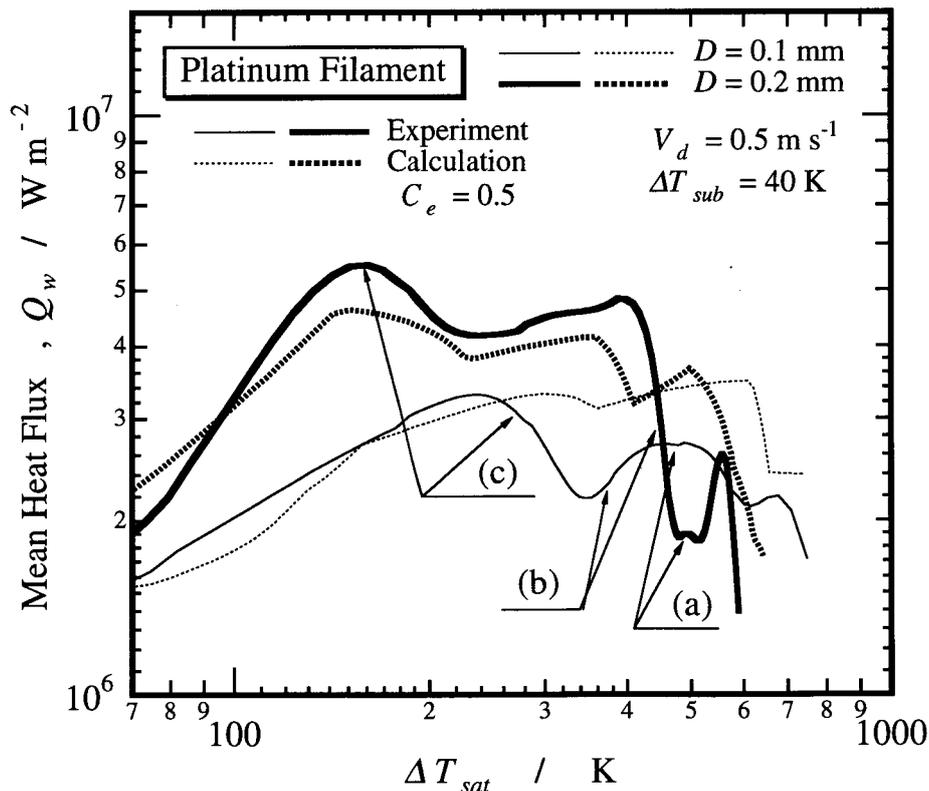


Fig. 2.10 Comparison of the experimental boiling curves with the calculated ones(1).

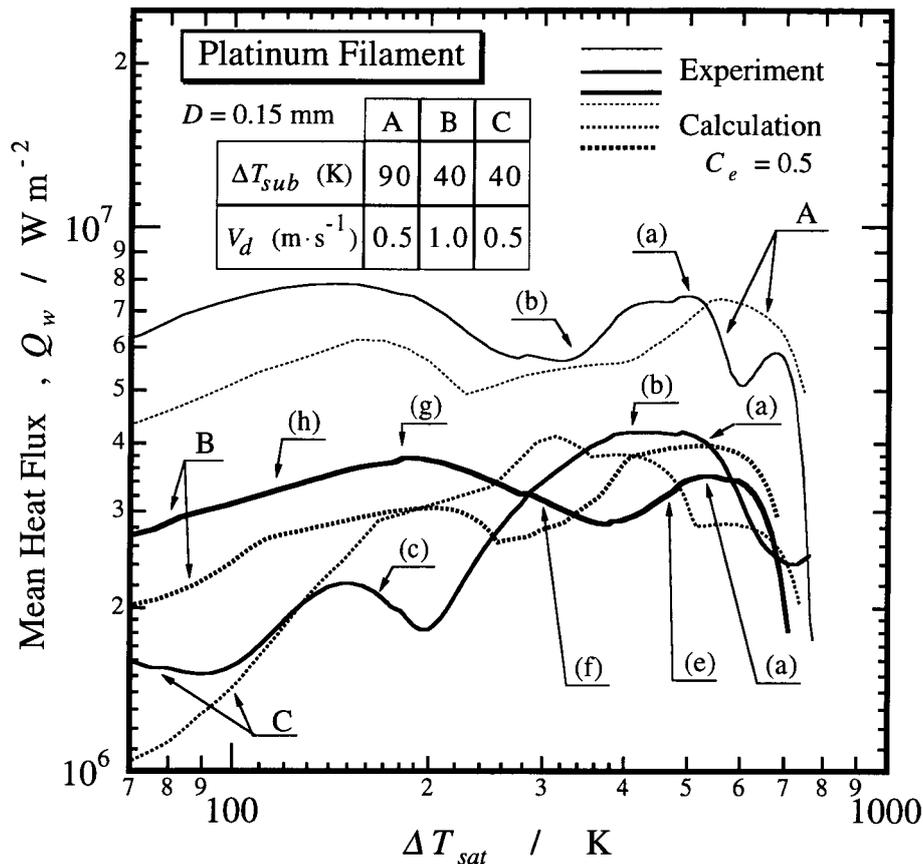


Fig. 2.11 Comparison of the experimental boiling curves with the calculated ones(2).

(a) ~ (h) は Fig. 2.7 の沸騰様相にほぼ対応する点である。Fig. 2.10, Fig. 2.11 ともに高温域において熱流束の計算値が実験値よりもやや高くなっているものの、増減の傾向はよく対応している。

Fig. 2.10 で、過熱度が約 450 K 以下では、 $D = 0.2 \text{ mm}$ の方が熱流束が高くなっているが、熱容量は 0.1 mm の方が 0.2 mm の $1/4$ であるので、この実験データの場合は冷却速度としては 0.2 mm の方が遅くなっている。

Fig. 2.10 の C の条件に見られるような熱流束の急変は、気体膜あるいは蒸気塊の崩壊速度の急変と考えられるが、高速度カメラの時間分解能や崩壊点の読取り誤差(蒸気塊崩壊点の判定は特に難しい)などに起因する崩壊速度の精度の限界から、熱流束の急変に対する対応のずれが大きくなっているものと考えられる。

なお、補正係数 C_e は計算結果が実験値にできるだけ一致するような値を設定しているが、Epstein and Hauser の式は半理論式であり、多少の誤差を有していることと、非凝縮性ガスの混在の可能性などがあることを考えれば、設定した値、 $C_e = 0.5$ は

おおむね妥当なものであると考えられる。

2.3.5 気体膜および蒸気塊崩壊点温度⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾

従来得られている膜沸騰極小熱流束点温度との比較のために、気体膜および蒸気塊の崩壊速度、 V_{fc} ，と気体膜および蒸気塊の崩壊点温度（膜沸騰極小熱流束点温度に相当）、 T_M ，の関係を Fig. 2.12⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾ に示す。崩壊点の読取り誤差や、数値計算における細線のメッシュ寸法から、計算では崩壊点近傍の平均温度しか求められないことなどにより、計算結果にばらつきがあるものの、サブクール度が 40 K の場合、平均的には Dhir and Purohit⁽⁶⁾ (Fig. 2.11 中の一点鎖線) の膜沸騰極小熱流束点温度とほぼ一致する。しかし、西尾と坂口⁽¹³⁾ (Fig. 2.12 中の実線) によれば、崩壊速度の増大とともに極小熱流束点温度は低下し、数 m s^{-1} 以上の斉時的崩壊時の温度が真値であるとしており、この点からすれば、本計算値はやや高い。

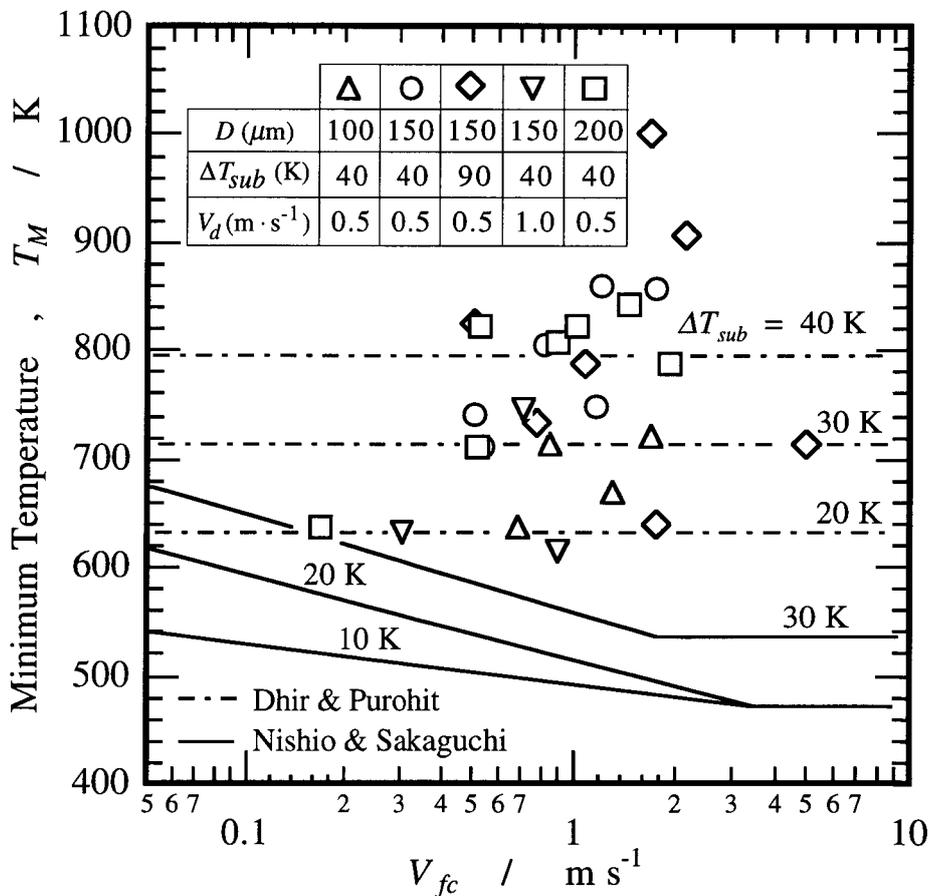


Fig. 2.12 Relation between the temperature at the vapor collapsing point and the vapor collapsing velocity.

また、Yilmaz and Weatwater⁽⁸⁾は流体速度の増大につれて極小熱流束点温度が上昇すると報告しているが、その傾向が現れるのは 2 m s^{-1} 以上のものであり、本実験範囲では崩壊点温度に差は見られない。

なお、蒸気膜先行崩壊を除去した西尾と坂口⁽¹³⁾の実験系においては、蒸気膜崩壊速度は $10^{-2} \sim 10 \text{ m s}^{-1}$ に分布しているが、本実験では、 $0.5 \sim 2 \text{ m s}^{-1}$ に集中している。これは、白金細線軸方向温度分布の存在のために、蒸気膜の崩壊が常に温度の低い軸端から生じているからであろうと考えられる。

2.4 結 言

高温に加熱した水平白金細線を水中に浸漬、強制対流沸騰熱伝達実験を行い、沸騰様相の観察および蒸気膜崩壊様相と熱流束の関連を調べた結果、以下の知見を得た。

(1) 本実験範囲における白金細線の冷却過程での平均熱流束は $10^5 \sim 10^7 \text{ W m}^{-2}$ であり、平均熱伝達率は $5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^4 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ であった。低温域より高温域の熱伝達率が低く、急冷を促進するには高温域における熱伝達率を増大させる必要がある。また、平均熱伝達率は冷却液体サブクール度の低下とともに低下し、白金細線径の減少に伴って、特に高温域の熱伝達率は著しく低下した。

(2) 白金細線の $1100 \sim 800 \text{ K}$ の範囲における平均冷却速度は 10^4 K s^{-1} のオーダーであり、細線径が $0.05 \sim 0.2 \text{ mm}$ の範囲では細線径の依存性は特に認められなかったが、浸漬速度の増大に伴い、また、冷却液体サブクール度の増大に伴って増大した。

(3) 白金細線まわりの沸騰様相は、Fig. 2.7 に示したような二つのタイプが観察され、浸漬速度が大きい場合は、気体膜分離後も蒸気の発生が生じているようである。

(4) 沸騰曲線上の起伏（熱流束の変動）は、気体膜および蒸気塊崩壊速度の変動と対応するものと考えられる。気体膜および蒸気塊の崩壊部に Fand の強制対流熱伝達式、残存部に Epstein and Hauser の強制対流膜沸騰熱伝達式を用いて細線の冷却過程をシミュレートした。計算結果と実験結果は比較的良い一致を示し、気体膜が形成される高温物体の冷却過程をある程度明らかにすることができた。

(5) 膜沸騰極小熱流束点温度に対応する崩壊点温度は、従来の結果と極端な差は見られなかった。

参考文献

- (1) L. A. Bromley, N. R. Leroy and L. A. Robbers : Heat Transfer in Forced Convection Film Boiling, *Ind. Eng. Chem.*, 45(1953), pp. 2639 - 2646.
- (2) E. I. Motte and L. A. Bromley : Film Boiling of Flowing Subcooled Liquids, *Ind. Eng. Chem.*, 49(1957), pp. 1921 - 1928.
- (3) K. Kobayasi : Film Boiling Heat Transfer around a Sphere in Forced Convection, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 2(1965), pp. 62 - 67.
- (4) L. C. Witte, L. Baker Jr. and D. R. Haworth : Heat Transfer from Spheres into Subcooled Liquid Sodium during Forced Convection, *Trans. ASME, J. Heat Transf.*, 90(1968), pp. 394 - 398.
- (5) F. J. Walford : Transient Heat Transfer from a Hot Nickel Sphere moving Through Water, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 12(1969), pp. 1621 - 1625.
- (6) V. K. Dhir and G. P. Purohit : Subcooled Film-Boiling Heat Transfer from Spheres, *Nuc. Eng. Des.*, 47(1978), pp. 49 - 66.
- (7) 庄司正弘, 船渡 稔 : 高温加熱水平円柱の急冷に関する研究, 第17回日本伝熱シンポジウム講演論文集(1980), pp. 229 - 231.
- (8) S. Yilmaz and J. W. Westwater : Effect of Velocity on Heat Transfer to Boiling Freon-113, *Trans. ASME, J. Heat Transf.*, 102(1980), pp. 26 - 31.
- (9) M. Epstein and G. M. Hauser : Subcooled Forced-Convection Film Boiling in the Forward Stagnation Region of a Sphere or Cylinder, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 23(1980), pp. 179 - 188.
- (10) 伊藤猛宏, 西川兼康, 茂地 徹 : 水平円柱まわりの強制対流膜沸騰熱伝達 (第1報 飽和液の場合), *日本機械学会論文集(B編)*, 47(1981), pp. 666 - 675.
- (11) 茂地 徹, 伊藤猛宏, 西川兼康 : 水平円柱まわりの強制対流膜沸騰熱伝達 (第2報 過冷液の場合), *日本機械学会論文集(B編)*, 48(1982), pp. 1539 - 1546.
- (12) S. C. Cheng, P. W. K. Lau and K. T. Poon : Measurements of True Quench Temperature of Subcooled Water under Forced Convective Conditions, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 28(1985), pp. 235 - 243.
- (13) 西尾茂文, 坂口和貴 : サブクール沸騰における膜沸騰熱伝達と極小熱流束点条件(第2報, 水平白金円柱-減圧水のプール沸騰系), 第23回日本伝熱シンポジウム講演論文集(1986), pp. 223 - 225.

- (14) 本田博司, 高松 洋, 山城 光, 小林慎太郎: 細線の水中浸漬急速冷却過程の伝熱特性, 日本機械学会論文集(B編), 58(1992), pp. 1904 - 1911.
- (15) 本田博司, 高松 洋, 山城 光: 高温細線の浸漬急冷過程における極小熱流束点と固液接触, 日本機械学会論文集(B編), 61(1995), pp. 4440 - 4447.
- (16) 高松 洋, 本田博司, 山城 光, 藤田隆博: 回転水中紡糸における冷却過程のシミュレーション実験, 第31回日本伝熱シンポジウム講演論文集(1994), pp. 436 - 438.
- (17) 島岡三義, 大中逸雄, 氈受 彰, 大友邦久: 高温白金細線水焼入れ時の沸騰伝熱, 日本機械学会論文集, B編, 54 (1988) , pp. 704-708.
- (18) M. Shimaoka, I. Ohnaka, A. Menju and K. Ohtomo : Boiling Heat Transfer during Water Quenching of High Temperature Platinum Filament, Heat Transfer Japanese Research, 19(1990), pp. 1 - 12.
- (19) I. Ohnaka and M. Shimaoka : Heat Transfer in In-Rotating-Liquid-Spinning Process, *Heat and Mass Transfer in Materials Processing*, I. Tanasawa and N. Lior(eds.), Hemisphere Pub., (1992), pp. 315-329.
- (20) 日本金属学会: 金属データブック(改訂2版), 丸善(1984), p. 269.
- (21) H. Yokokawa and Y. Takahashi : Laser-Flash Calorimetry. II. Heat Capacity of Platinum from 80 to 1000K and its Revised Thermodynamic Functions, J. Chem. Thermodynamics, 11(1979), pp. 411 - 420.
- (22) R. M. Fand : Heat Transfer by Forced Convection from a Cylinder to Water in Crossflow, Int. J. Heat Mass Transf., 8(1965), pp. 995 - 1010.
- (23) M. Epstein and G. M. Hauser : Subcooled Forced-Convection Film Boiling in the Forward Stagnation Region of a Sphere or Cylinder, Int. J. Heat Mass Transf., 23(1980), pp. 179 - 188.
- (24) 日本機械学会: 伝熱工学資料(改訂第4版), 日本機械学会(1986), p. 315.
- (25) 庄司正弘: 伝熱工学, 東京大学出版会(1995), p. 66.

第3章 回転水中紡糸法における溶融合金ジェットの冷却過程

3.1 緒 言

回転液中紡糸法によって準安定相を有する合金細線や、合金組成によっては高強度、高靱性、高耐食性、高耐疲労性を兼ね備えたアモルファス細線が製作されており⁽¹⁾、広い分野で応用され、新規の用途開発も進められている⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。多くの合金系でアモルファス細線を製作するには、急冷促進法の開発が必要であるが、ジェットの温度分布や冷却速度を予測する手法すら確立していないのが現状である。

第2章では、溶融合金ジェットが回転液層中に突入して冷却される過程を、高温に加熱した水平白金細線を水中浸漬急冷することで模擬し、白金細線まわりに形成される気体膜の崩壊挙動と熱流束の関係を示した。さらに、気体膜形成部に Epstein and Hauser⁽⁵⁾の強制対流膜沸騰熱伝達率評価式を、気体膜崩壊部に Fand⁽⁶⁾の強制対流熱伝達率評価式を適用することで、白金細線の冷却過程をシミュレートできることを示した。

そこで本章では、回転水層中における溶融合金ジェットの冷却過程の解明を目的として、ジェットまわりの流れの様相を写真観察によって明らかにし、ジェットまわりに形成される剥離膜が白金細線まわりに形成される気体膜と同様の機構で形成されるものとして、ジェットまわりの剥離膜形成域に Epstein and Hauser の強制対流膜沸騰熱伝達率評価式、それ以外の領域については Fand の強制対流熱伝達率評価式を適用してジェットの温度分布の計算を試みた。また、溶融合金ジェットの発する物体光の輝度分布から温度分布を推定し、得られた細線のデンドライト2次アーム間隔から推定されるジェットの冷却速度と計算結果との比較などから、ジェットの温度解析法の妥当性について検討した。

3.2 実験装置および実験方法

実験装置の概略を Fig. 3.1 に示す。石英ガラス管（外径 11 mm，内径 9 mm）を加熱成形してノズル部（円錐状絞り部長さ約 10 mm 以下）を形成した、噴射ノズル一体型溶解るつばに $\text{Cu}_{85}\text{Be}_{11}\text{Fe}_4$ (at%) 合金（以後、本論文では合金の表記法として、合金構成元素の成分割合を下付添字で表記することとする。）を入れ、酸化防止のためノズル内のガスをアルゴンガスで置換した後、高周波誘導加熱装置によって溶解し、ステンレス製回転ドラム（内径 500 mm）内に遠心力で形成させた水層（厚さ約

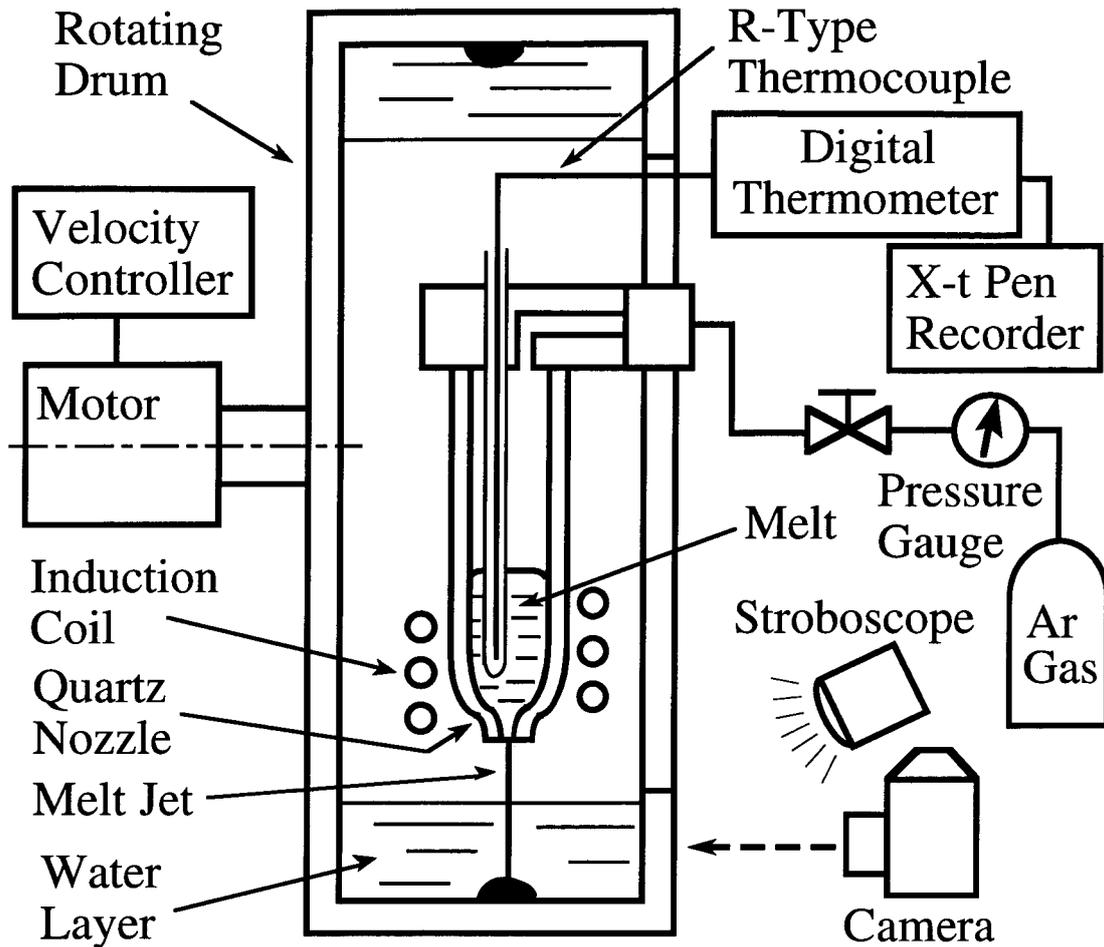


Fig. 3.1 Schematic illustration of experimental apparatus.

20 mm) 中に0.3 MPaの噴射圧力で噴射した。噴射圧力はブルドン管式圧力計で設定した。ドラム回転数は非接触式デジタル回転計で測定し、 5 s^{-1} とした。噴射時の合金温度は石英管内に挿入したR型熱電対により測定し、ドラム内冷却水の温度、 T_f は、紡糸終了後直ちに棒状水銀温度計で測定した。

ジェットまわりの流れの様相の観察は、ドラム正面よりストロボスコープを用いて静止像写真撮影を行い、剥離膜形成状況を調べ、水層への入射角度（入射点における水面の接線に対する角度）や噴射距離（ノズル先端からジェット入射点までの距離）を測定した。また、ジェット軌跡に似せたステンレス細線（SUS304、直径0.2 mm）を固定したまま水層中に沈め、沸騰を伴わない場合の剥離膜を作り、前者との比較を行った。さらに、なたね油と大豆油を主成分とするサラダ油中に、サラダ油の沸点（大気圧下では673 K以上であることを確認しているが正確な値は不明であ

る。)より液相線温度の低い $\text{Sn}_{74.8}\text{Pb}_{25.2}$ (at%)合金ジェット(液相線温度は 459 K, 噴射温度は 503 K)を噴射し, 全く沸騰現象が生じない場合での剥離膜形成状況を CCDビデオカメラ(シャッター開放時間 10^{-4} s)を用いて調べた。

写真印画紙上のジェットの輝度分布の測定はパーソナル画像解析装置(輝度階調, 低輝度 0(黒)~高輝度 255(白)の256階調)によって行った。

得られた細線の凝固組織は, エメリー紙で湿式研磨し, アルミナ粉末を用いてパフ研磨後, 走査型電子顕微鏡(SEM)によって観察した。明瞭なコントラスト像を得るために, 塩化第二鉄 5 g を濃塩酸(比重 1.19, HCl 36% 含有) 20 ml に溶解し, 水で2倍に希釈した腐食液で観察面を5秒間エッチングした。デンドライト2次アーム間隔の測定は2次枝法⁽⁷⁾によって行った。

本実験では, 安定して連続細線が得られる材質との観点から, $\text{Cu}_{85}\text{Be}_{11}\text{Fe}_4$ (at%)合金を試料合金として選定した。電気銅(純度 99.99%), 電解鉄(純度 99.9%)およびBe(純度 99%)を用い, 炭素るつぼを用いてアルゴン雰囲気中で高周波溶解してCu-Be合金を作成後, 所定の原子数比になるようにCu-Be合金と電解鉄を秤量して, アルミナタンマン管に詰め, アルゴン雰囲気中で高周波溶解して試料合金を作成した。熱分析の結果, 本合金の液相線は約 1273 K であり, 室温における密度は 7371 kg m^{-3} であった。本合金組成についての熱物性データがなく, Cu-Be合金(Be 2 mass%)の熱伝導率⁽⁸⁾を参考にし, 熱伝導率と熱拡散率の関係⁽⁹⁾から求めた比熱が銅の値⁽¹⁰⁾とほとんど変わらないことから, 結果の考察に必要な熱物性値として, とりあえず銅の値を代用することとした。

実験は合金噴射時の温度, T_i , を約 1340 ~ 約 1540 K として, 冷却水のサブクール度, ΔT_{sub} , を 60 および 90 K として, また, 噴射ノズル径, d_n , を 0.1 ~ 0.19 mm として行った。ノズル径は光学顕微鏡(読取り精度 10 μm)で測定した。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 ジェットまわりの流れの様相

一般に高温物体を液体中に浸すと, 初め沸騰熱伝達によって冷却され, 次に対流熱伝達によって冷却される。溶融合金ジェットの冷却過程を明らかにするには, 熱伝達率が大きく異なる沸騰熱伝達域と対流熱伝達域の境界を明確にする必要がある。

回転水中紡糸法では, Fig. 3.2 (a)⁽¹¹⁾に示すように, 溶融 $\text{Cu}_{85}\text{Be}_{11}\text{Fe}_4$ 合金ジェットまわりに剥離膜が形成される。水平白金細線の水浸漬実験において, 非加熱細

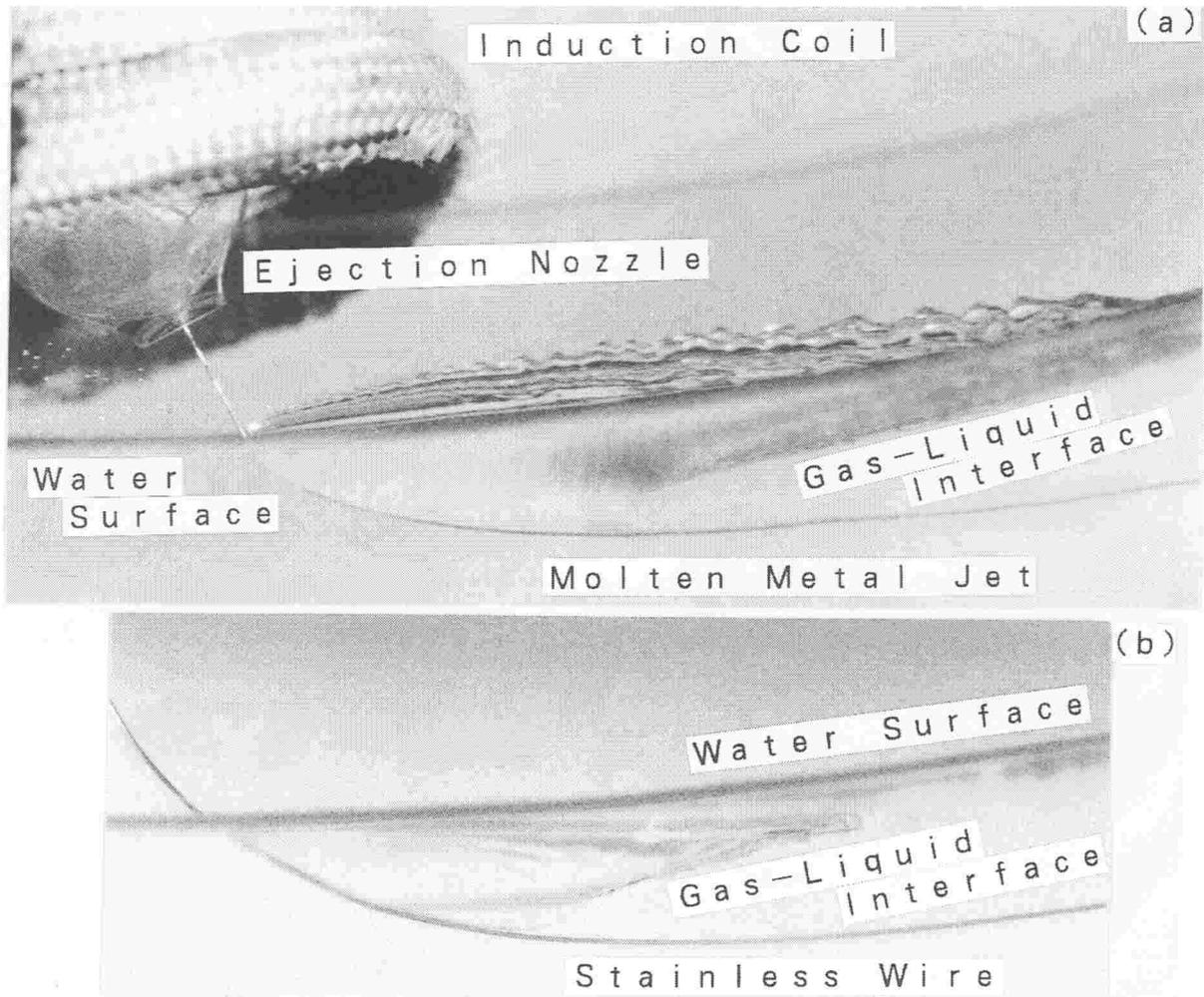


Fig. 3.2 Photographs of separated flow around molten alloy jet and stainless wire
(Drum velocity 7.85 m s^{-1} , Water temperature 285 K).
(a) Molten $\text{Cu}_{85} \text{Be}_{11} \text{Fe}_4$ alloy jet (Ejection temperature of the melt : 1333 K).
(b) Stainless wire at room temperature.

線を水中浸漬した場合は気体膜は極短時間で崩壊した。そこで、沸騰現象を伴わない場合に、Fig. 3.2 (a) のような剥離膜が形成されるかどうかを調べたのが Fig. 3.2 (b)⁽¹¹⁾ である。同図 (b) は非加熱ステンレス細線まわりのストロボ写真である ($\text{Cu}_{85} \text{Be}_{11} \text{Fe}_4$ 合金の場合、剛性不足により水層中に沈められなかったため、ステンレス細線を用いた)。本実験範囲では、後述の式 (3.7) で定義されるレイノルズ数はおよそ 1000 程度であるが、キャビテーション係数⁽¹²⁾ ($2 \cdot \Delta p / (\rho_l \cdot V_\infty)$; Δp は空洞内外圧力差, ρ_l は流体密度, V_∞ は主流の流速) が約 0.013 と小さいため、ジェットや細線によって排除された水が再付着するのはかなり後方であり、大きな剥離が生じて

いる。しかし、気液境界の形状は、Fig. 3.2 (a) と (b) では大きく異なっている。この場合ステンレス細線は静止したままである。そこで、運動していても沸騰現象を伴わない場合として、Fig. 3.3 に $\text{Sn}_{74.8}\text{Pb}_{25.2}$ 合金ジェットをサラダ油中に噴射（噴射温度をサラダ油の沸点以下に設定）した場合を示す。この場合の気液境界の形状は Fig.

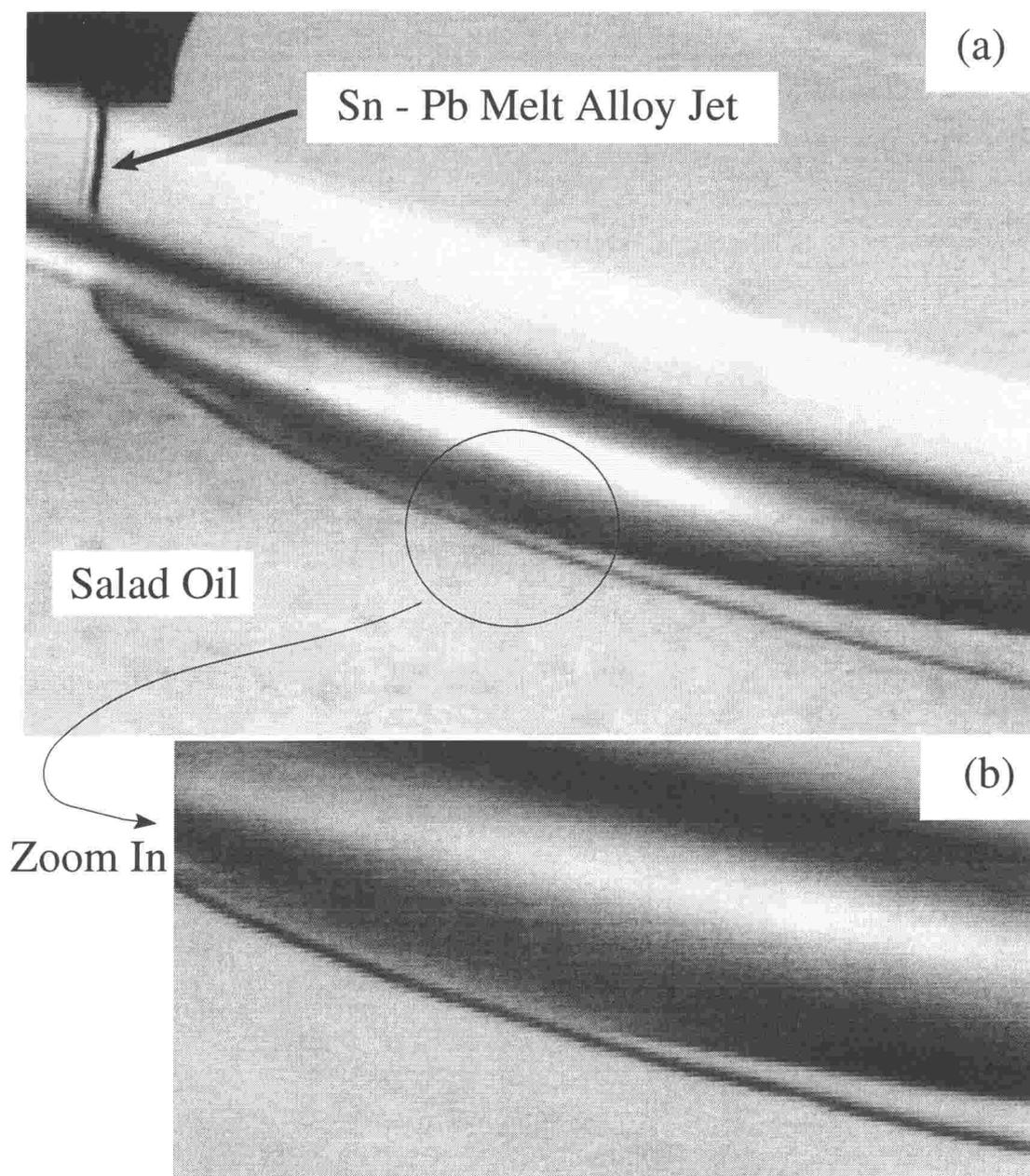


Fig. 3.3 Video images of separated flow around molten $\text{Sn}_{74.8}\text{Pb}_{25.2}$ alloy jet (Drum velocity : 5.24 m s^{-1} , Ejection temperature of the melt : 506 K, Salad oil temperature : 289 K).

3.2 (b) と同様な形状を示している。

沸騰により，ジェットと冷却水の間に水蒸気膜が形成されると，ジェットと冷却水の濡れ性は見かけ上悪くなる．気液境界形状と濡れ性の関係を Fig. 3.4⁽¹¹⁾ に示す．非加熱ステンレス細線をメタノール洗浄して水との濡れ性を良くした場合 (B) と，シリコングリースを塗布して濡れ性を悪くした場合 (C) では，気液境界形状は明らかに異なり，後者の方が溶融合金ジェットの場合 (A) に近い形状となっている．

このように，冷却水の剥離は沸騰とは無関係に生じ，細線と冷却水の濡れ性を変えることにより，気液境界形状をジェットまわりに形成される状態に近づけられることがわかる．また，剥離膜形成域の長さの比較から，高温時の $\text{Cu}_{85}\text{Be}_{11}\text{Fe}_4$ 合金の濡れ性は，室温におけるステンレス線にシリコングリースを塗布した時の濡れ性より良いものと予想される（室温において，アセトン洗浄した平板上に水滴を落とし，接触角を調べたところ，SUS304 より $\text{Cu}_{85}\text{Be}_{11}\text{Fe}_4$ 合金の方が濡れ性は悪かった）．

ジェット軌跡に沿った剥離膜形成域は，ジェットが水層中に入り込む深さやその後のジェット軌跡の形状によっても変化するが，紡糸条件によってどう変化するかはよくわからなかった．また，ジェットの冷却を考える場合，沸騰領域の把握が重

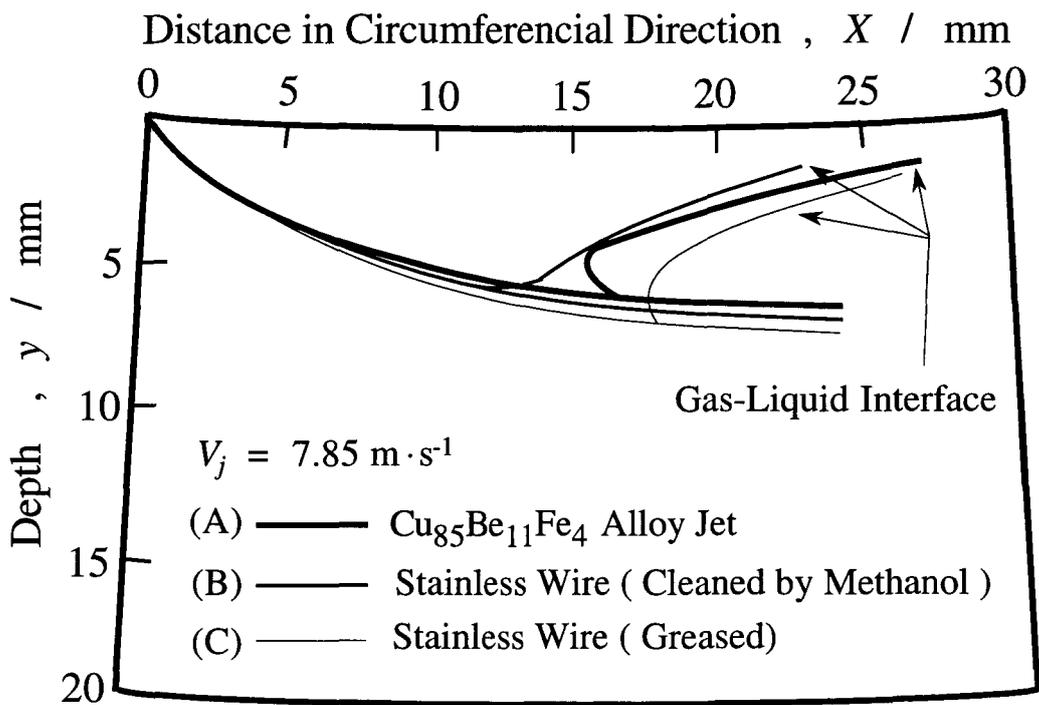


Fig. 3.4 Effect of wettability between filament and water on the separated flow.

要であり、撮影した写真を6倍程度拡大して観察した。しかし、剥離膜形成域以外でも沸騰が生じているかどうかについてもよくわからなかった。

3.3.2 溶融合金ジェットの温度分布の計算法

水層中での溶融 $\text{Cu}_{85}\text{Be}_{11}\text{Fe}_4$ 合金ジェットの温度分布をシミュレーションにより求める際、熱伝達率の見積りが重要である。高温物体が液中で冷却されるとき伝熱形態は、通常、膜沸騰、遷移沸騰、核沸騰そして対流という経過をたどる。溶融合金ジェットの場合、それぞれの熱伝達域を明確に区切ることがきわめて困難であった。また、Fig. 3.2 に示したような、大きな剥離を伴う円柱からの熱伝達率に関するデータも存在しない。

そこで本シミュレーションでは、Fig. 3.5 に示すように、水平白金細線水中浸漬急冷実験における、気体膜形成部の A - A 断面と、回転水中紡糸法における溶融合金ジェットまわりの剥離膜形成部の B - B 断面は同様であると考え、前節で観察したマクロな剥離膜形成域では強制対流膜沸騰熱伝達により、また、それ以降下流域においては、ジェットと冷却水が直接接触する強制対流熱伝達によってジェットが冷却されると仮定した。

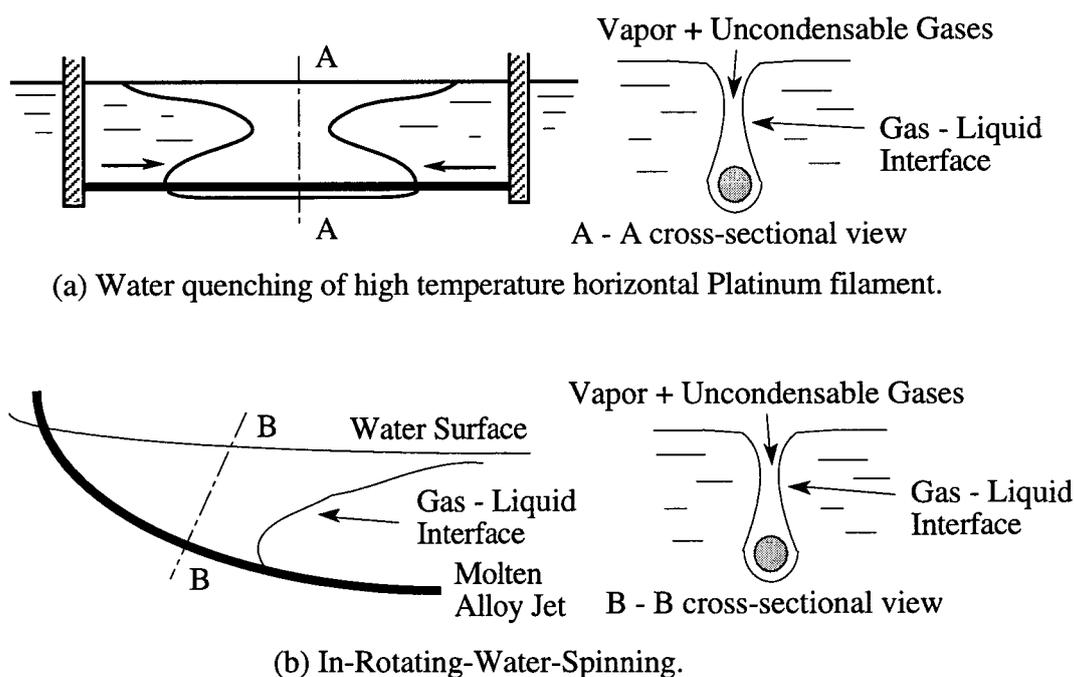


Fig. 3.5 Sketches of water separation in water quenching of horizontal filament and in In-Rotating-Water-Spinning.

温度分布の計算は Fig. 3.6 に示すように、タイムステップ、 Δt 、毎にジェットがノズルから噴出し、写真観察によってあらかじめ測定されたジェット軌跡に沿って移動しつつ冷却されるとして行った。微小円柱要素寸法の直径はジェット径であり、長さは $\Delta z = V_j \cdot \Delta t$ である (V_j はジェット速度で、ノズル内外でのエネルギーバランスから、微小項を無視し、管摩擦損失項のみを考慮して、 $V_j = 0.8 \times (2 \cdot P_n / \rho_j)^{1/2}$ として計算した。ここで、 P_n は噴射圧力で、 ρ_j はジェットの密度である。)。また、円筒面が伝熱面であり、最先端の第1円柱要素の端面では断熱条件とした。本方法では、 Δt 毎に要素数が増えるので、ノズル直下の要素の温度を噴射温度に等しいとおいて Δt 毎に全要素の温度を再計算している。

なお、Fig. 3.6 ではジェットは真直に噴射されるが、水層中では水層の動圧によってジェットの進路が曲げられ、流れに傾斜することになり、これによる熱伝達率の減少を $f(\vartheta)^{(13)}$ によって補正した (Fig. 3.7 参照)。強制対流膜沸騰熱伝達率、 h_v 、と強制対流熱伝達率、 h_l 、を以下に示す。

$$h_v = 0.5 \frac{\lambda_v Re_l^{0.5}}{d\beta} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{0.5} \frac{B}{A} \times f(\vartheta) \quad (3.1)$$

$$h_l = \frac{\lambda_l Pr_l^{0.3}}{d} (0.35 + 0.34 Re_l^{0.5} + 0.15 Re_l^{0.58}) \times f(\vartheta) \quad (3.2)$$

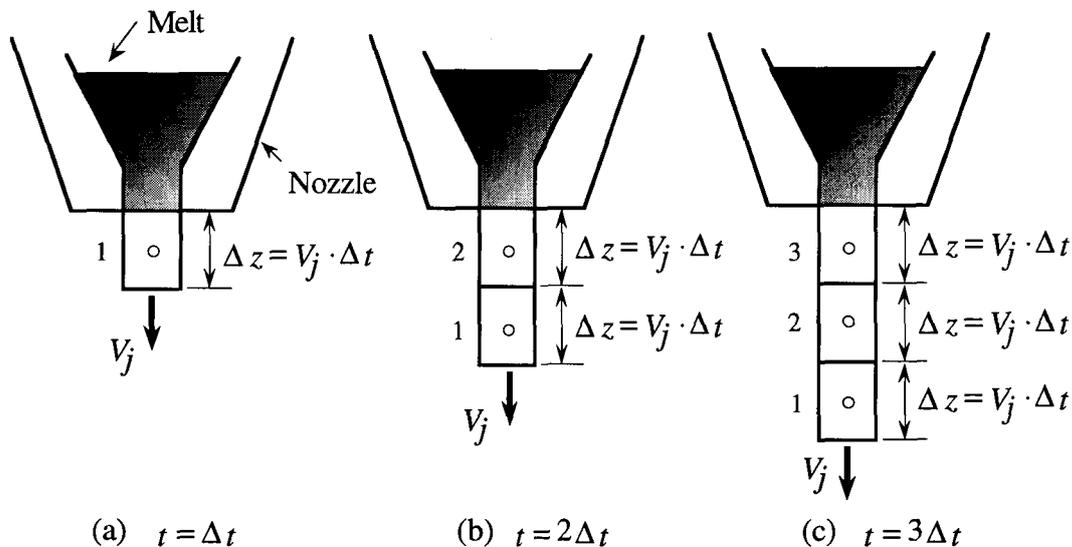


Fig. 3.6 Change of region of calculating jet temperature every time step and definition of the length of cylindrical element.

$$f(\vartheta) = 0.462528 - 2.81715 \times 10^{-3} \cdot \vartheta + 4.27842 \times 10^{-4} \cdot \vartheta^2 - 5.2657 \times 10^{-6} \cdot \vartheta^3 + 1.75205 \times 10^{-8} \cdot \vartheta^4 \quad (3.3)$$

式(3.1)および式(3.2)において,

$$A = \frac{C_{pv} \cdot \Delta T_{sat}}{Pr_v \cdot L_w} = \frac{C_{pv} \cdot (T_j - T_{sat})}{Pr_v \cdot L_w} \quad (3.4)$$

$$B = \frac{\beta \cdot C_{pv} \cdot \Delta T_{sub} \cdot Pr_l^{1/2} \cdot \lambda_l}{\lambda_v \cdot Pr_v \cdot L_w} = \frac{\beta \cdot C_{pv} \cdot (T_{sat} - T_f) \cdot Pr_l^{1/2} \cdot \lambda_l}{\lambda_v \cdot Pr_v \cdot L_w} \quad (3.5)$$

$$\beta = \left\{ \left(\frac{\rho_v}{\rho_l} \right)^{1/2} \left(\frac{v_v}{v_l} \right) \right\}^{1/2} \quad (3.6)$$

$$Re_l = \frac{V_{jw} \cdot d}{\nu_l} \quad (3.7)$$

であり, ρ , C_p , λ , ν , Pr はそれぞれ冷却水の密度, 定圧比熱, 熱伝導率, 動粘度, プラントル数であり, 添え字 l は液相, v は蒸気相を表す. また, L_w は冷却水の蒸発潜熱であり, T_j は円柱要素温度で, T_{sat} は冷却水の気圧下における飽和温度である. また, 噴射直後においては, 冷却水と溶解した合金の温度差が 1000 K 以上あるので, 熱物性値の温度依存性⁽¹⁴⁾と, ジェットの熱放射(放射率 $\epsilon = 0.1$ ⁽¹⁵⁾)をも考慮に入れた.

熱伝達に影響を与えるのは Fig. 3.7 に示すように, ジェット速度, V_j , と回転水層速度, V_w , との相対速度, V_{jw} , である. すなわち, V_j や V_w が大きくても V_{jw} が小さい場合はジェットは急冷されない.

円柱要素の温度が液相線温度以下に過冷されると凝固を開始するが, 凝固潜熱の放出に関しては, 過冷度, ΔT , の2乗⁽¹⁶⁾に比例した結晶成長速度, R (式(3.8)), で凝固が進行するものとした. 結晶の核の発生位置や結晶成長速度およびその方向, どの程度過冷されたときに核が発生するかなどの詳細が不明であるが, 一柳ら⁽¹⁷⁾の結果から, 円柱要素の進行方向前面側の端面において結晶核生成があり, 後端

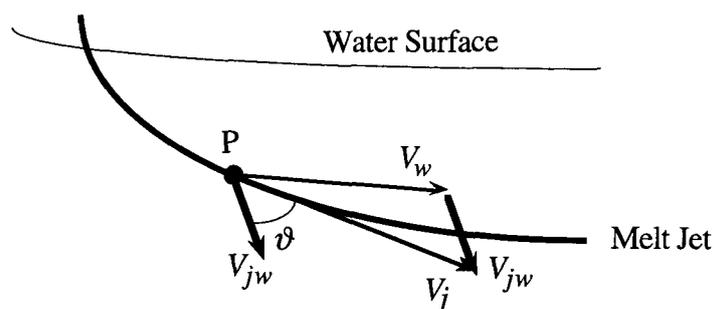


Fig. 3.7 Relative velocity between the jet velocity and the water velocity.

面に向かって一様に凝固が進行するものとした。また、第2章における白金線のBiot数が極めて小さく、半径方向の温度分布を無視できたことから、本シミュレーションにおける微小円柱要素の半径方向および円周方向の温度分布もないものとした。

$$R = k \cdot (\Delta T)^2 \quad (3.8)$$

ここで、 k は比例係数である。また、 $\text{Cu}_{85}\text{Be}_{11}\text{Fe}_4$ 合金の固液共存域における温度と固相率の関係が不明であるので、 $\text{Cu}_{89}\text{Be}_{11}$ 合金の液相線温度、固相線温度を用いて、2次分布仮定の下で固相率を計算した。凝固潜熱の放出に伴い円柱要素温度が上昇し、伝導伝熱により隣り合う要素へ影響がおよぶため、全要素の温度を再計算するようにした。要素の固相率、 f_s が $0 < f_s < 1$ であれば、固液共存状態であり、最先端要素の固相率が1となった時点で凝固が完了したことになり、凝固完了位置を知ることができる。なお、比較のために過冷がないと仮定した場合の計算も行い、この場合の凝固潜熱の補正は温度回復法⁽¹⁸⁾によった。

また、剥離膜形成域の熱伝達率の違いによるジェットの温度分布を比較するために、Epstein and Hauser⁽⁶⁾ が呈示している次式の熱伝達率によっても計算を行った。

$$h_{v2} = \frac{2.5\lambda_v Re_l^{0.5}}{d\beta} \left\{ \frac{1}{24A} + \left(\frac{2}{\pi}\right)^2 \left(\frac{B}{A}\right)^4 \right\}^{0.25} \quad (3.9)$$

計算結果の妥当性を検討するためには、ジェット温度の直接測定が望ましいが、

これはきわめて困難であることから、ストロボ写真撮影によって得られた写真印画紙上のジェットの高輝度分布から温度分布を推定することとした。Fig. 3.8⁽¹¹⁾は昼光用カラーフィルムを用い、1080～1280 Kの範囲における直径6 mmの銅球（純度99.9 mass%）の温度と印画紙上の輝度の関係を示したものである。印画紙上の輝度は撮影条件、フィルム現像および焼付け条件によって変化するため、温度の絶対評価のためには詳細な校正が必要となるが、図に示すように、温度と輝度は良好な直線関係にあり、温度の相対評価は十分可能であると考えられる。なお、図は画像処理装置において、標準モード（画像の濃淡は画像メモリが8ビットであるため、低輝度0（黒）～高輝度255（白）の256階調で表現される）で輝度と温度の関係を求めた場合と、標準モードにおける輝度100～255の範囲を0～255の256階調に変換（約900 K以上の高温域の輝度差を強調）した場合（モード1）、および標準モードにおける輝度133～220の範囲を0～255の256階調に変換（1000～1300 K付近の限

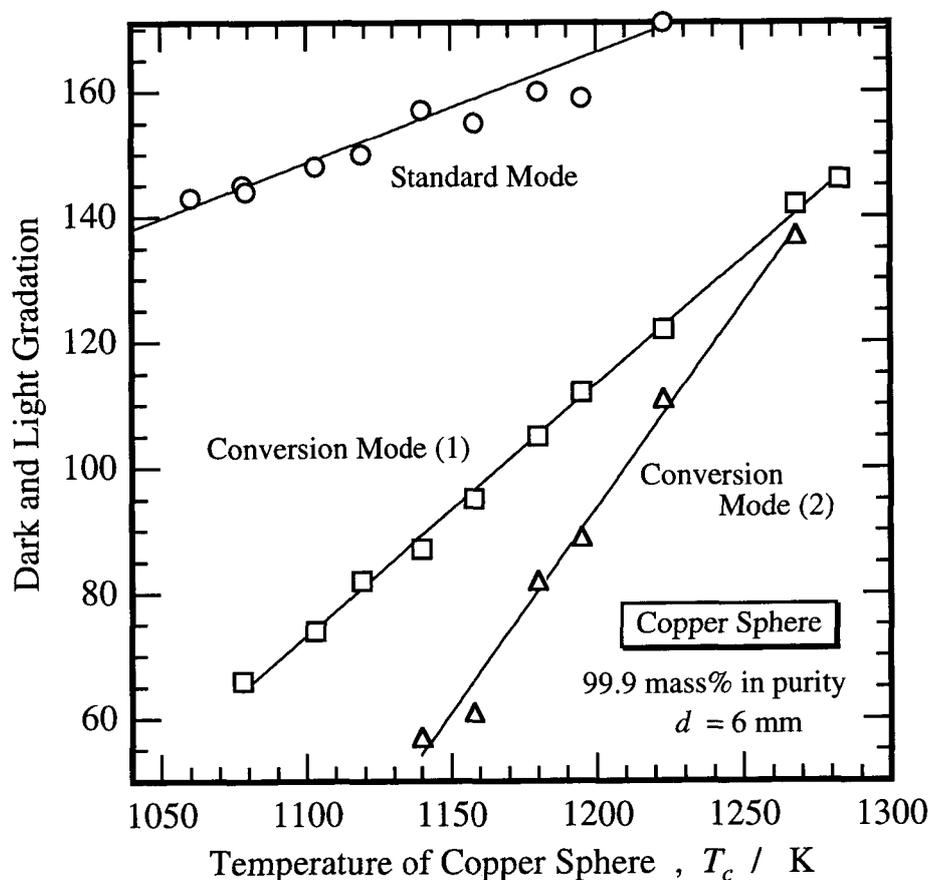


Fig. 3.8 Relation between dark and light gradation of the surface of Cu sphere on the photographic paper and temperature.

られた温度範囲の輝度差を強調)した場合(モード2)であり, 狭い温度範囲でも輝度差を大きくとることができ, より詳細な温度変化が推定できる可能性があることを示したものである.

3.3.3 溶融合金ジェットの温度分布の計算結果

数値計算では非定常的に各要素の温度を計算しているが, 凝固を開始する要素や凝固を完了した要素の位置並びにその温度が時間経過とともに変化が見られなければ, 少なくとも凝固を完了した要素からノズル側の要素の温度は定常解に達していると判断できる. また, 定常状態においては, 凝固区間, すなわち, 凝固を開始する要素から凝固を完了した要素までの長さ, L_s , は, その区間の要素数を N_s とすると, $L_s = V_j \cdot N_s \cdot \Delta t$ で与えられ, 定常解に達していれば L_s も時間経過とともに変化が見られないことになるので, この点でも定常解かどうかを確認している.

Fig. 3.9 および Fig. 3.10 に $\text{Cu}_{85}\text{Be}_{11}\text{Fe}_4$ 合金ジェットの定常状態における温度分布の計算結果例⁽¹⁹⁾を示す.

Fig. 3.9 は本合金の液相線より約 250 K 高温に溶解して噴射した場合で, 過冷度および結晶成長速度を種々仮定して計算した. 図 (a) は, 第2章の結果に基づく, 式 (3.1) に示した剥離膜形成域での熱伝達率を用いて計算した場合で, 図 (b) は, 広範囲の冷却液体サブクール度に関して適用できるとした強制対流膜沸騰熱伝達率 (式 (3.9)) を用いて計算した場合である. ジェットの輝度より推定した温度 (図中の○印) は, 水層に入射した直後の温度降下が少なく, 図 (a) に近い傾向を示している. これは, 剥離膜の存在により, 円周方向に関するジェットと冷却水の接触伝熱面積が小さくなり, 伝熱量が小さくなっているためと考えられる. 剥離膜形成域を過ぎると, 強制対流熱伝達によって冷却が促進されるはずであるが, ジェットの輝度からは急激な温度降下は認められず, 凝固途中での温度の上昇 (リカレッセンス) も認められない. 過冷度を 50 K とした場合では, 式 (3.8) における比例係数, k , が $0.006 (\text{cm s}^{-1} \text{K}^{-2})$ 程度以下であれば, リカレッセンスは生じず, 過冷度が 150 K とした場合では, リカレッセンスが生じていることと比較すると, さらにまた, 過冷がないとした場合の計算結果と比較すると, 過冷されていないと断言できないものの, 少なくとも 150 K という大きな過冷はないものと考えられる.

Fig. 3.10 は液相線より約 70 K 高温から噴射した場合であるが, Fig. 3.9 と同様, 水層への入射直後のジェットの輝度から推定した温度降下は小さく, 図 (a) の結果に近い傾向を示している. 式 (3.9) の熱伝達率によって計算した図 (b) では, 過冷度が 50 K でも剥離膜形成域においてリカレッセンスが生じており, ジェットの輝度

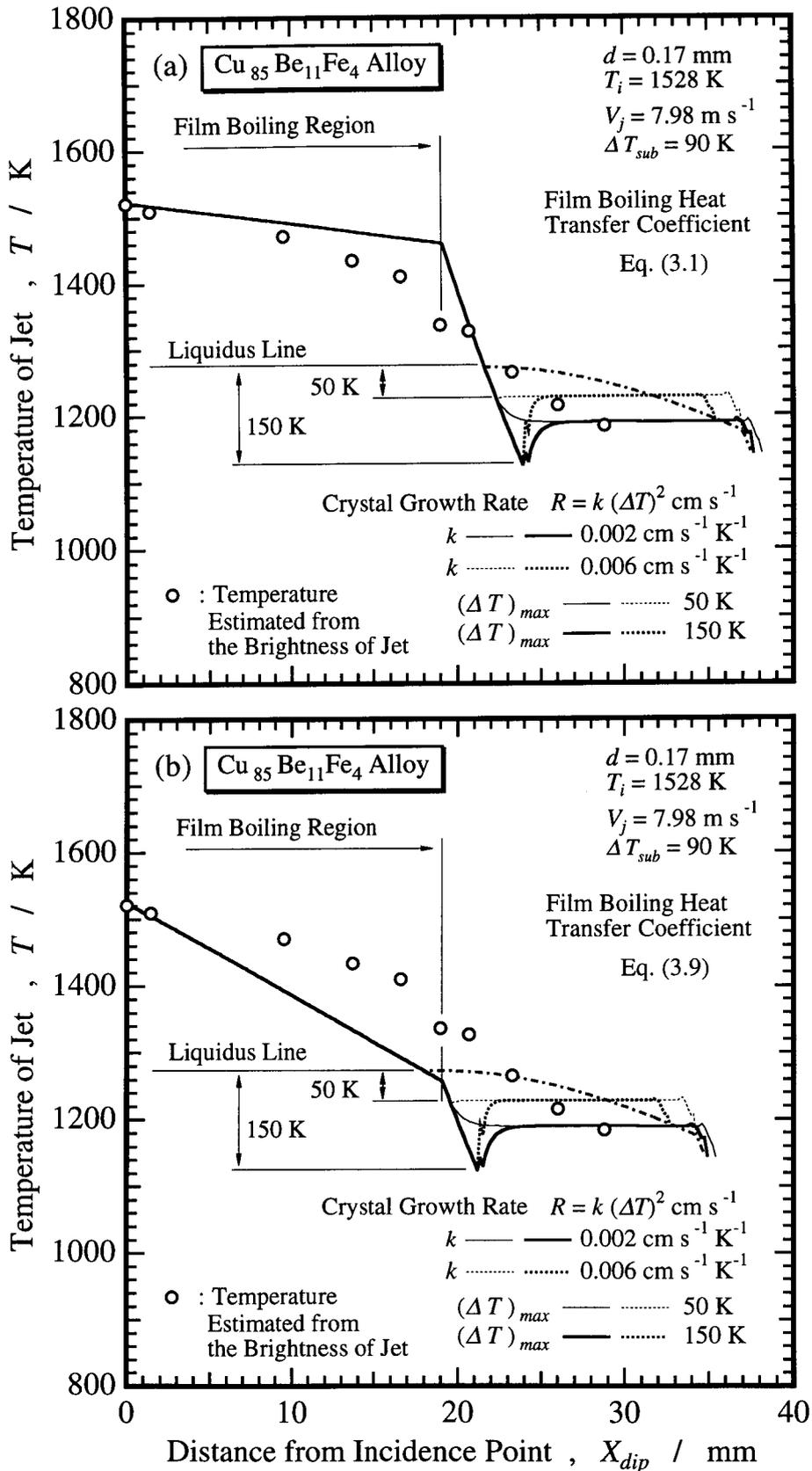


Fig. 3.9 Cooling curves of molten alloy jet in the rotating water layer.
(Ejection temperature of the melt : 1528 K)

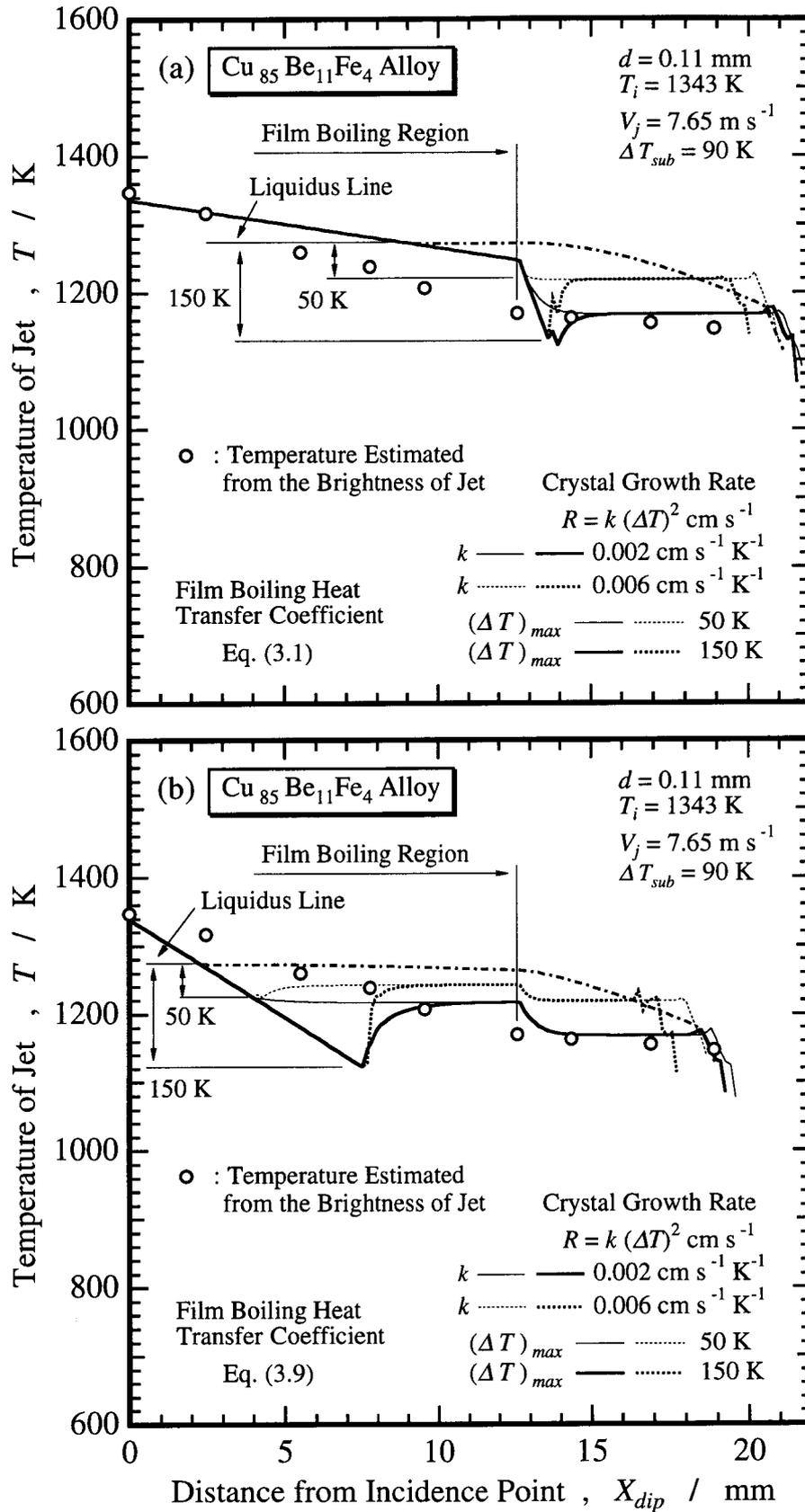


Fig. 3.10 Cooling curves of molten alloy jet in the rotating water layer. (Ejection temperature of the melt : 1343 K)

の変化との対応から、剥離膜形成域の熱伝達率としては式(3.1)に示す評価式が妥当であると考えられる。また、剥離膜形成域を過ぎてもジェット的光辉度の低下が小さいことから、液相線よりわずかに高温から噴射した場合でも、剥離膜形成域を通過後に凝固が完了しているものと考えられる。

Fig. 3.9 と Fig. 3.10 における剥離膜形成終了点の温度について、輝度からの推定で比較すると、約 170 K の温度差がある。この剥離膜形成の終了点が膜沸騰下限点であるとする、膜沸騰下限温度は冷却水サブクール度に依存し、Dhir and Purohit⁽²⁰⁾によれば、 $\Delta T_{sub} = 90 \text{ K}$ で約 1193 K であり、西尾ら⁽²¹⁾のより詳細な実験によればさらに低い約 670 K となり、Fig. 3.9 と Fig. 3.10 の計算結果とは一致しない。また、前節の観察によれば、剥離膜形成域は噴射温度の高低にはあまり依存せず、ジェット径、 d 、やジェット速度、 V_j 、に強く依存した。すなわち、 d や V_j が小さいとジェットの運動エネルギーが小さくなるため、ジェット軌跡はより早く水流の方向に沿う形状となり、これが剥離膜形成域を短くしている原因になっていると考えられる(観察した結果、ステンレス細線を水流の方向に傾けるほど、剥離膜形成域が短くなった)。したがって、剥離膜形成の終了点は、ジェットと冷却水の濡れ性が同一の場合、温度に依存するというよりはジェット軌跡に依存するものと考えられる。

本実験範囲における $\text{Cu}_{85}\text{Be}_{11}\text{Fe}_4$ 合金の場合、ジェットの輝度の変化からはリカレンスが認められず、過冷がないと仮定した場合の計算結果との比較から、全く過冷されていないとも断言できないが、少なくとも 100 ~ 150 K という大きな過冷は生じていなかったものと考えられる。膜沸騰、遷移および核沸騰域の確認には、ジェットまわりのより詳細な観察が必要であり、紡糸条件と剥離膜形成域の関係も明らかにできてはいないが、剥離膜形成域の熱伝達率を式(3.1)で、また、それより下流域での熱伝達率を式(3.2)で評価して良いものと考えられる。

3.3.4 凝固区間における冷却速度

数値計算によって求めた凝固区間の平均冷却速度、 \dot{T} 、と細線径、 d 、との関係を Fig. 3.11⁽¹¹⁾に示す。 \dot{T} は次式で定義した。

$$\dot{T} = \frac{\text{液相線, } T_L \text{ (K)} - \text{凝固完了時の温度, } T_S \text{ (K)}}{\text{凝固完了時刻, } t_S \text{ (s)} - \text{液相線通過時刻, } t_L \text{ (s)}} \quad (3.10)$$

線径の増大とともに単位体積当りの伝熱面積が減少するため、冷却速度は低下し

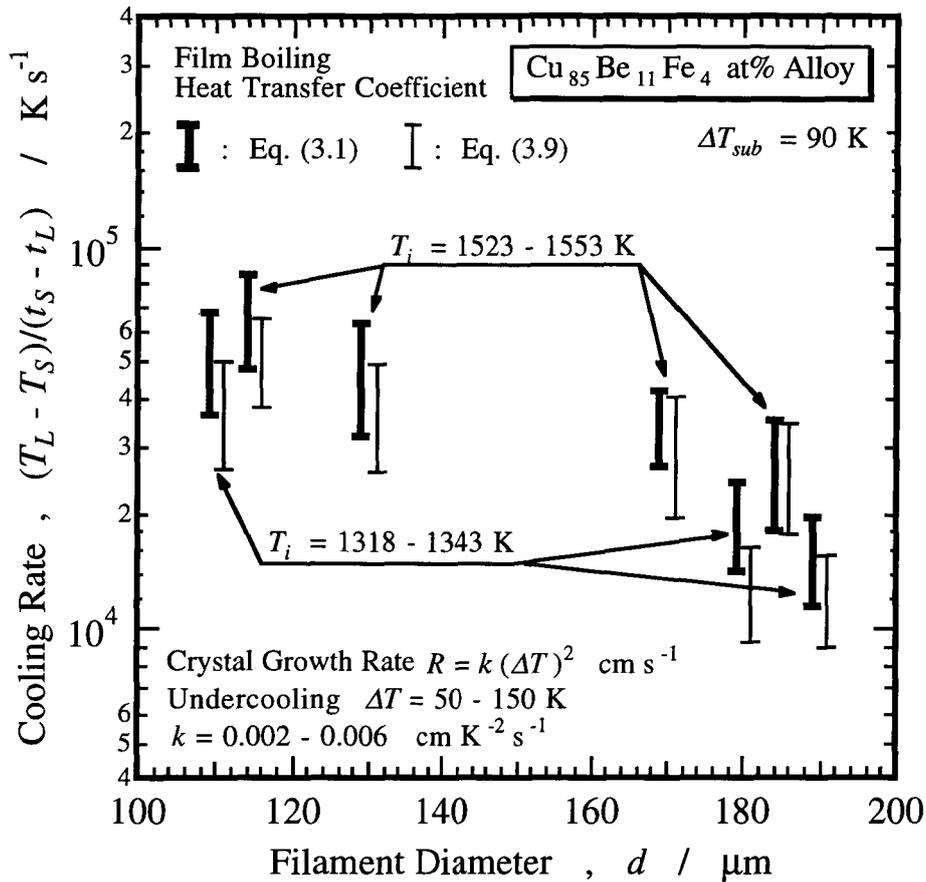


Fig. 3.11 Relation between the cooling rate during the solidification interval and the diameter of filament.

ている。また、噴射温度が高い方が冷却速度は大きくなっている。これは、噴射温度が高い場合には、液相線以下に温度が低下するのが剥離膜形成域を通過した後になるため、熱伝達率が大きい方の強制対流域で凝固することにより、凝固時間が短くなるためと考えられる。剥離膜形成域の熱伝達率は式(3.9)で評価する場合よりも式(3.1)で評価する場合の方が小さいが、Fig. 3.10からも明らかなように、式(3.9)で計算した場合は剥離膜形成域での冷却は速くなっているものの、凝固区間は広がっており、凝固区間の冷却速度は逆に低くなっている。

$k = 0.002 \text{ (cm s}^{-1} \text{ K}^{-2})$ 、 $\Delta T_{max} = 50 \text{ K}$ と $k = 0.006 \text{ (cm s}^{-1} \text{ K}^{-2})$ 、 $\Delta T_{max} = 150 \text{ K}$ では、最初の核生成後の結晶成長速度は、後者は前者の27倍になるが、冷却速度としては2~3倍にしかならない。本計算範囲では、結晶成長速度を小さく見積るとリカレンスが認められず、大きく見積るとリカレンスが認められた。凝固完了までの時間、 $t_s - t_L$ 、は結晶成長速度の増大に伴い短くなる。しかし、結晶成長速度

の増大に伴い単位時間あたりの凝固潜熱放出量が増大するため、凝固完了温度が上昇し、その結果、 $T_L - T_s$ が減少するので、たとえ結晶成長速度が増大したとしても、冷却速度としては単純には増大しないものと考えられる。

計算の結果、本実験範囲における凝固区間の平均冷却速度は $10^4 \sim 10^5 \text{ K s}^{-1}$ 程度と推測された。曹ら⁽²²⁾は、1483 ~ 1223 K の温度範囲における $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{7.5}\text{B}_{15}$ アモルファス細線の冷却速度が $7.5 \times 10^4 \text{ K s}^{-1}$ 程度であるとしており、本計算結果と同様の値となっている。一方、Hagiwaraら⁽²³⁾は、 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ アモルファス細線の冷却速度が $5 \times 10^5 \text{ K s}^{-1}$ 程度であるとしており、本計算結果より高い。これは、融点 (1370 K) からガラス転移温度 (800 K) までの広い温度範囲で冷却速度を求めており、高い熱伝達率を有する強制対流下での冷却の寄与が大きく作用した結果であると考えられる。

ジェットの急速凝固を望むときは、剥離膜形成域通過中にジェットの温度が液相線以下に下がらないように、ある程度高温から噴射することが重要と考えられる。

3.3.5 細線の凝固組織

Fig. 3.12 に得られた細線の軸断面および細線長手方向断面のSEM像の一例を示す。

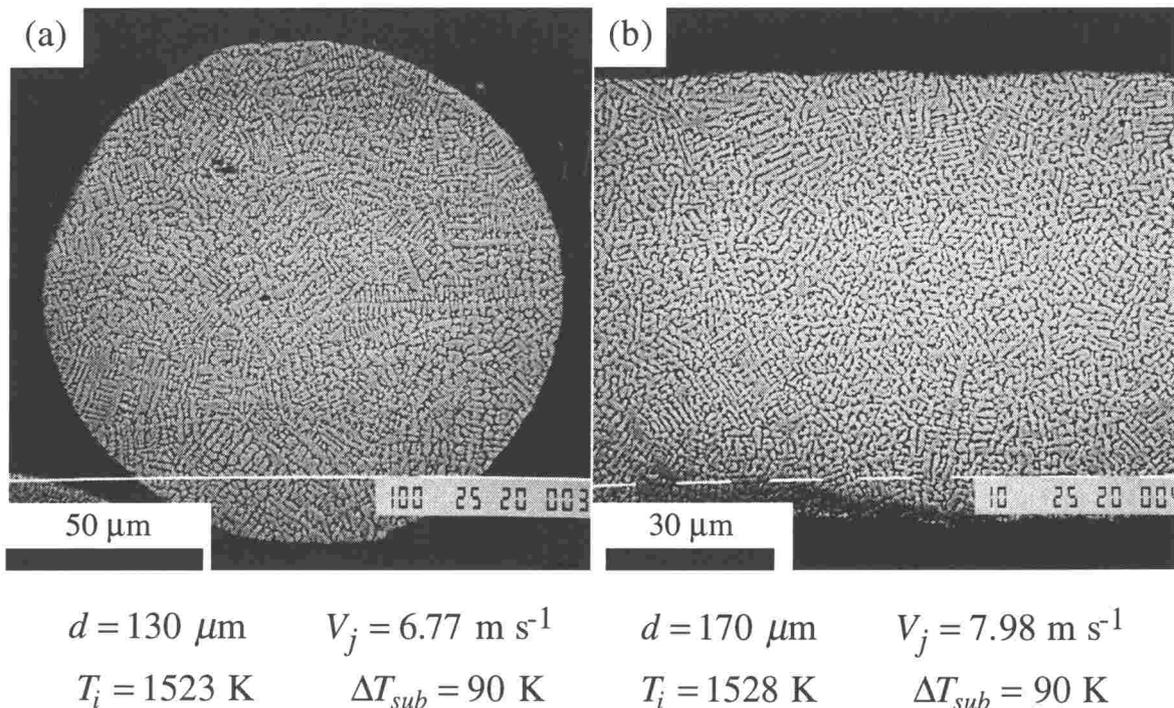


Fig. 3.12 SEM views of the cross-section and the longitudinal section of $\text{Cu}_{85}\text{Be}_{11}\text{Fe}_4$ at% alloy filament.

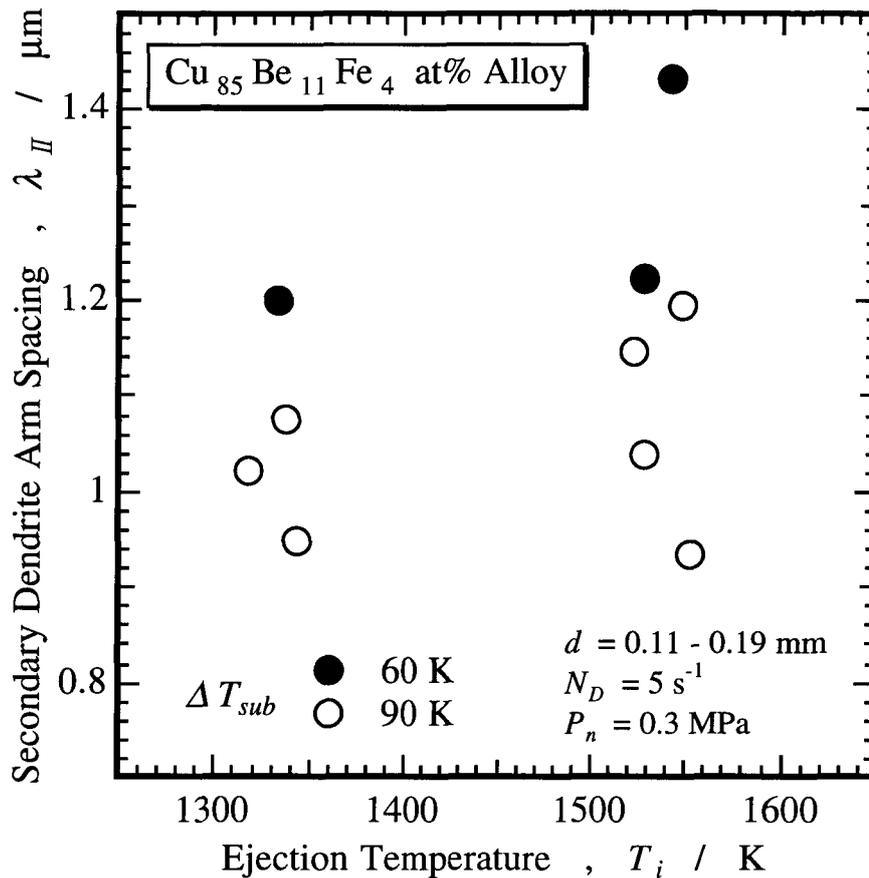


Fig. 3.13 Relation between dendrite arm spacing and ejection temperature of the melt.

本合金組成の場合は、断面全体にわたってデンドライト組織となっており、デンドライト2次アームも比較的容易に識別できた。図(a)に示すように、円形に近い断面が得られている。図(a)、(b)ともに凝固の方向性は特に認められず、結晶核生成の位置も特定できない。

Fig. 3.13⁽¹¹⁾ にデンドライト2次アーム間隔, λ_{II} , と冷却水サブクール度, ΔT_{sub} , との関係を示す。冷却水サブクール度が小さいとデンドライト2次アーム間隔が広がる傾向がみられた。強制対流熱伝達率, h_l , における ΔT_{sub} の依存性は小さいものの、強制対流膜沸騰熱伝達率, h_v , においてはその依存性が大きく、 $\Delta T_{sub} = 60$ Kでは、 $\Delta T_{sub} = 90$ Kに比べ約30%熱伝達率が低下することが式(3.1)から予測される。3.3.3で、剥離膜形成の終了点は温度によらず、ジェット軌跡によると考えたが、 ΔT_{sub} が小さい場合はより沸騰を生じ易い状態にあり、マクロな剥離膜形成域を過ぎた後も肉眼では確認できないような薄い水蒸気相が形成されているとすれば、

また、その区間において凝固が開始しているとすれば、凝固時間が長くなり、デンドライト2次アーム間隔は広くなるであろうと考えられる。

本実験範囲におけるデンドライト2次アーム間隔は $0.9 \sim 1.5 \mu\text{m}$ であった。デンドライト2次アーム間隔と平均冷却速度の関係を Fig. 3.14⁽¹¹⁾ に示すが、Sarin and Grant⁽²⁴⁾ のCu-Zr合金では $10^5 \sim 10^6 \text{ K s}^{-1}$ であり、また、Matyjaら⁽²⁵⁾ のAl合金では、 10^5 K s^{-1} 前後である。このように合金の種類によって冷却速度は変化するが、凝固組織から推定される本合金の凝固区間の平均冷却速度は $3 \times 10^4 \sim 10^6 \text{ K s}^{-1}$ 程度ということになる。しかし、ジェットの冷却において、剥離膜が形成されず、強制対流熱伝達のみにより冷却され、かつ、凝固潜熱の放出がないと仮定しても、式(3.2)による熱伝達率では 10^6 K s^{-1} 以上の冷却速度は得られないことから、凝固区間の平均冷却速度が 10^6 K s^{-1} 程度になるとは到底考えられない。さらにまた、Sarin and GrantやMatyjaらは凝固完了時の温度を固相線温度としており、これによって計算される平均冷却速度は、本研究で定義した場合の冷却速度より若干高くなる。以上のこと

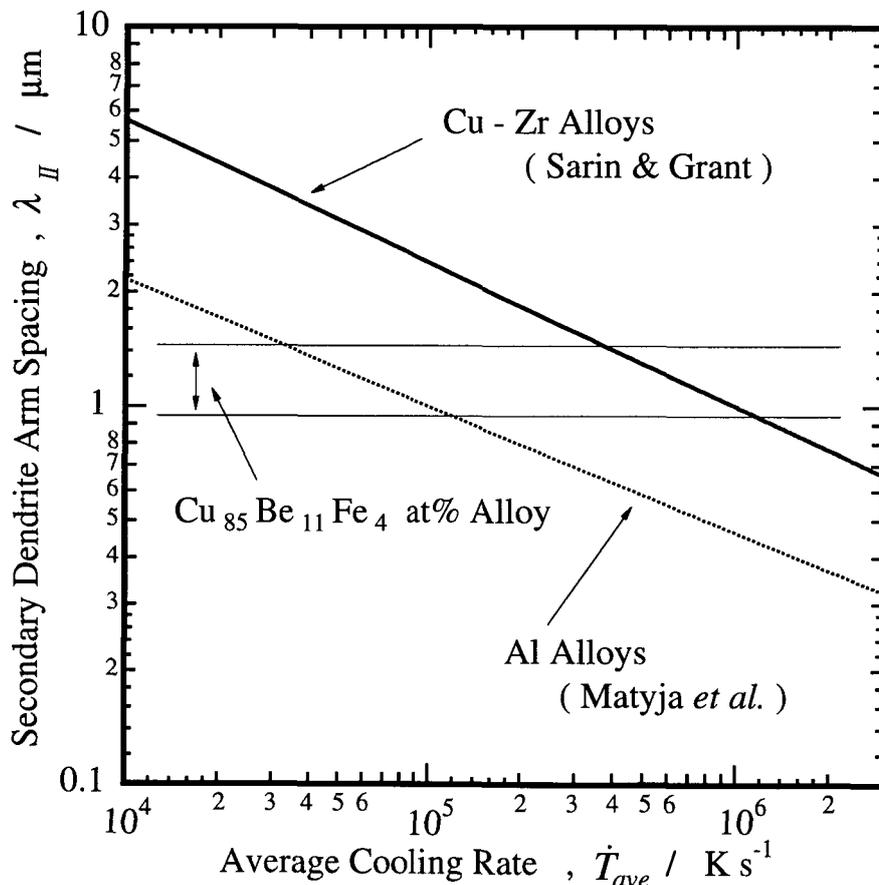


Fig. 3.14 Relation between dendrite arm spacing and average cooling rate.

から、本実験範囲での凝固区間の冷却速度について、Fig. 3.11 の計算結果に著しい誤りはないものと考えられる。

3.4 結 言

回転水中紡糸法における溶融合金ジェットの温度分布や冷却速度を予測する手法の確立を目的として、溶融 $\text{Cu}_{85}\text{Be}_{11}\text{Fe}_4$ (at%) 合金ジェットの冷却過程について、ジェットまわりの様相の観察、ジェットの輝度分布を考慮しての温度解析、得られた細線の凝固組織の観察などをもとに検討し、以下の結果を得た。

(1) 溶融合金ジェットまわりには冷却水の剥離が生じ、この間のジェットと冷却水の直接接触伝熱面積が減少し、急冷は期待できない。また、このような剥離は、沸騰を生じないような条件下でも生じ、全く加熱されていない細線まわりでも生じたことから、流体力学的に冷却水の剥離を阻止することができないものと考えられる。しかし、細線に沿った剥離膜形成域は、細線と冷却水との濡れ性を良くすれば短くできた。また、溶融合金ジェットの場合に剥離膜形成域が長くなっているのは、沸騰により発生している水蒸気相のために、ジェットと冷却水の濡れ性が悪化しているためと考えられる。なお、剥離膜形成域は基本的には膜沸騰域であると考えたが、核沸騰域の存在など詳細については撮影した写真からはよくわからなかった。

(2) 高温に加熱した銅球を写真撮影し、焼き付けた印画紙上の輝度と温度の関係を調べた結果、良好な直線関係にあることがわかった。輝度は写真撮影時の条件の他に、輝度を測定する際にも変化することから、輝度から温度の絶対評価は難しいが、相対評価は十分可能と考えられ、直接の温度測定が困難な溶融合金ジェットの温度の相対変化が、写真印画紙上の輝度分布からある程度推定できた。

(3) Epstein and Hauser の強制対流膜沸騰熱伝達率および Fand の強制対流熱伝達率を用い、ジェットの温度分布を計算し、ジェットの輝度分布から推定される温度変化と比較した。その結果ある程度の修正を要するものの、剥離膜形成域の熱伝達率として、Epstein and Hauser の式 (3.1) が適用できることがわかった。また、剥離膜形成の終了点温度が膜沸騰下限温度と一致するものではなく、剥離膜形成が温度のみに支配されるものではないことも明かとなった。

(4) $\text{Cu}_{85}\text{Be}_{11}\text{Fe}_4$ 合金細線はデンドライト凝固していたが、凝固の方向性は特に認められなかった。数値計算の結果、本合金の凝固区間の平均冷却速度は $10^4 \sim 10^5 \text{ K s}^{-1}$ と推定された。Cu-Zr合金やAl合金のデンドライト2次アーム間隔と平均冷却速度の関係を参考にすれば、本合金の場合の平均冷却速度は $3 \times 10^4 \sim 10^6 \text{ K s}^{-1}$ 程度と

推定されたが、合金系による違いや冷却速度の定義（特に温度範囲）の違いなどを考慮すれば、ジェットの温度解析における本解析法が妥当なものと判断された。

(5) 凝固区間の冷却速度を高め、デンドライトの粗大化を阻止するには、冷却水サブクール度を大きくすることが有効であると考えられる。また、回転水層突入直後に凝固が開始するような条件で紡糸することは必ずしも急速凝固にはつながらず、剥離膜形成域通過後に凝固が開始するように、ある程度溶湯過熱度を高くして噴射することが急速凝固を達成する上で有効であると考えられる。

参考文献

- (1) I. Ohnaka : Melt Spinning into a Liquid Cooling Medium, *Int. J. Rapid Solidification*, 1(1984-1985), pp. 219 - 236.
- (2) 萩原道明, 平見松夫, 井上明久, 増本 健 : アモルファス金属細線「ボルファ」の開発, *日本金属学会報*, 31 (1992) , pp. 464 - 466.
- (3) 増本健, 深道和明 : アモルファス合金 その物性と応用, アグネ, (1984).
- (4) 新素材ハンドブック編集委員会編 : 新素材ハンドブック, 丸善, (1988).
- (5) M. Epstein and G. M. Hauser : Subcooled Forced-Convection Film Boiling in the Forward Stagnation Region of a Sphere or Cylinder, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 23(1980), pp. 179 - 188.
- (6) R. M. Fand : Heat Transfer by Forced Convection from a Cylinder to Water in Crossflow, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 8(1965), pp. 995 - 1010.
- (7) 軽金属学会, 鑄造・凝固部会 : デンドライトアームスペーシング測定手順, *軽金属*, 38(1988), pp. 54 - 60.
- (8) Y. S. Touloukian and C. Y. Ho : Thermophys. Prop. Matter, *TPRC Data Ser.*, Vol. 1(1970), p. 538.
- (9) 日本機械学会 : 伝熱工学資料 (改訂第4版) , 日本機械学会, (1986), p. 3.
- (10) 日本機械学会 : 伝熱工学資料 (改訂第4版) , 日本機械学会, (1986), p. 314.
- (11) 島岡三義, 大中逸雄 : 回転水中紡糸法における熔融金属ジェットの冷却と凝固, *日本金属学会誌*, 53 (1989) , pp. 621 - 627.
- (12) 日本機械学会 : 機械工学便覧, A 5 編, 流体工学, 日本機械学会, (1986), p. 143.
- (13) 日本機械学会 : 伝熱工学資料 (改訂第4版) , 日本機械学会, (1986), p. 64.

- (14) 日本機械学会：流体の熱物性値集，日本機械学会，(1983)，p. 210.
- (15) 日本機械学会：伝熱工学資料（改訂第4版），日本機械学会，(1986)，p. 184.
- (16) B. Chalmers：Plinciples of solidification, John Wiley & Sons, (1964), p. 104.
- (17) 一柳隆治，大中逸雄，立岡秀久，山内 勇：回転水中紡糸法によるFe-Si合金急冷細線の製作とその性質，日本金属学会誌，50（1986），pp. 927 - 934.
- (18) 大中逸雄：コンピュータ伝熱・凝固解析入門，丸善，(1985)，p. 196 - 202.
- (19) M. Shimaoka and I. Ohnaka：Analysis of Solidification of Molten Metal Jet in the In-Rotating-Water Spinning Process, Mater. Trans., JIM, 32(1991), pp. 368 - 374.
- (20) V. K. Dhir and G. P. Purohit：Subcooled Film-Boiling Heat Transfer from Spheres, Nuc. Eng. Des., 47(1978), pp. 49 - 66.
- (21) 西尾茂文，上村光宏，坂口和貴：サブクール沸騰における膜沸騰熱伝達と極小熱流束点条件に関する研究，－第1報 プール沸騰における極小熱流束点条件－，生産研究，39(1987)，pp. 103 - 106.
- (22) 曹 奎常，高松 洋，山城 光，本田博司：回転水中紡糸法における冷却特性および金属細線の性質に及ぼす製線条件の影響，第33回日本伝熱シンポジウム講演論文集（1996），pp. 765 - 766.
- (23) M. Hagiwara, A. Inoue and T. Masumoto：Mechanical Properties of Fe-Si-B Amorphous Wires Produced by In-Rotating-Water Spinning Method, Metall. Trans. A, 13A(1982), pp. 373 - 382.
- (24) V. K. Sarin and N. J. Grant：Cu-Zr and Cu-Zr-Cr Alloys Produced from Rapidly Quenched Powders, Metal. Trans., 3(1972), pp. 875 - 878.
- (25) H. Matyja, B. C. Giessen and N. J. Grant：The Effect of Cooling Rate on the Dendrite Spacing in Splat-Cooled Aluminium Alloys, J. Inst. Metals, 96(1968), pp. 30 - 32.

第4章 回転液中紡糸法における合金細線の断面形状形成機構

4.1 緒 言

回転水中紡糸法ではジェット速度，ジェット入射角，回転液層周速度などの紡糸条件によって，得られる細線の断面形状は種々変化する^{(1)~(4)}．このため，紡糸後の線引きにより形状を整えることがあるが，回転液中紡糸法のみによって，円形断面を有する均一な連続細線を得ることが工業上重要な課題である．大中ら⁽¹⁾は，回転液層の動圧に対する表面張力によるジェットの内圧の比が大きいほど円形断面の細線が得られ易いと指摘しており，ジェットの凝固を液層の動圧が小さくなる位置で開始させれば，円形断面を有する細線が得られることを示唆している．

第3章では，与えられたジェット軌跡に対してジェットの温度変化や冷却速度を求め，凝固開始位置の予測を可能にした．紡糸条件によって変化するジェット軌跡をシミュレートできれば，ジェットの凝固開始位置の制御も可能になり，細線断面形状の制御も可能になると考えられるが，最終的な細線断面形状がどのような変遷を経て形成されるかを明らかにすることが重要であり，断面形状と紡糸条件の相関を明らかにすることで，新規合金系に対する最適紡糸条件の絞り込みが容易になると考えられる．

そこで本章では，噴射圧力，回転液層周速度，ノズル径，噴射温度，冷却液体および種々の液体を積層させた多重液層等に注目して紡糸実験を行い，細線断面形状形成機構を明らかにし，円形断面を得るための最適紡糸条件の絞り込みを容易にする方法について検討を行った．なお，種々の紡糸条件で実験を行うにあたり，溶融合金ジェットの噴射特性に影響をおよぼす噴射ノズル形状は同一であることが望ましく，そのためにはノズルとの反応がなくて同じノズルが再利用できること，熔融状態における物性値，特に表面張力とその温度依存性も含めて明らかなことを考慮して，Sn_{74.8}Pb_{25.2} at% 合金を試料合金に選定した．

4.2 実験装置および実験方法

Fig. 4.1 に実験装置の概略を，また，Table 4.1 に実験条件を示す．石英ガラス管（外径 11 mm，内径 9 mm）を加熱成形してノズル部（円すい状絞り部長さ約 10 mm）を形成させた，噴射ノズル一体型溶解るつぼに試料合金を入れ，酸化防止のためノズル内の空気をアルゴンガスで十分置換したのち，高周波誘導加熱装置によって溶解し，回転ドラム（内径 500 mm）内に遠心力で形成させた液層（厚さ約 20 mm）中にアルゴン

ガスで加圧，噴射した．噴射圧力はブルドン管式圧力計で，ドラム回転数は非接触式デジタル回転計でそれぞれ測定した．ノズル径， d_n ，は光学顕微鏡（読取り精度 $10\ \mu\text{m}$ ）で測定し，ノズルの繰り返し使用に際し，ノズル径，ノズル口形状および同一噴射圧力での噴出質量流量に顕著な変化がないことを確認した．

ともに純度 99.9% の Pb および Sn を所定の原子数比になるように秤量し，大気雰囲気中において，約 900 K の電気炉中で黒鉛るつぼを用いて溶解後，金型に流し込んで直径約 8 mm，長さ約 200 mm の円柱状試料合金を作成した（以後， $\text{Sn}_{74.8}\text{Pb}_{25.2}\ \text{at}\%$ 合金を Sn - Pb 合金と略記する．）．1回あたりの噴射質量， m_n ，は 6 ~ 7 g とした．熱

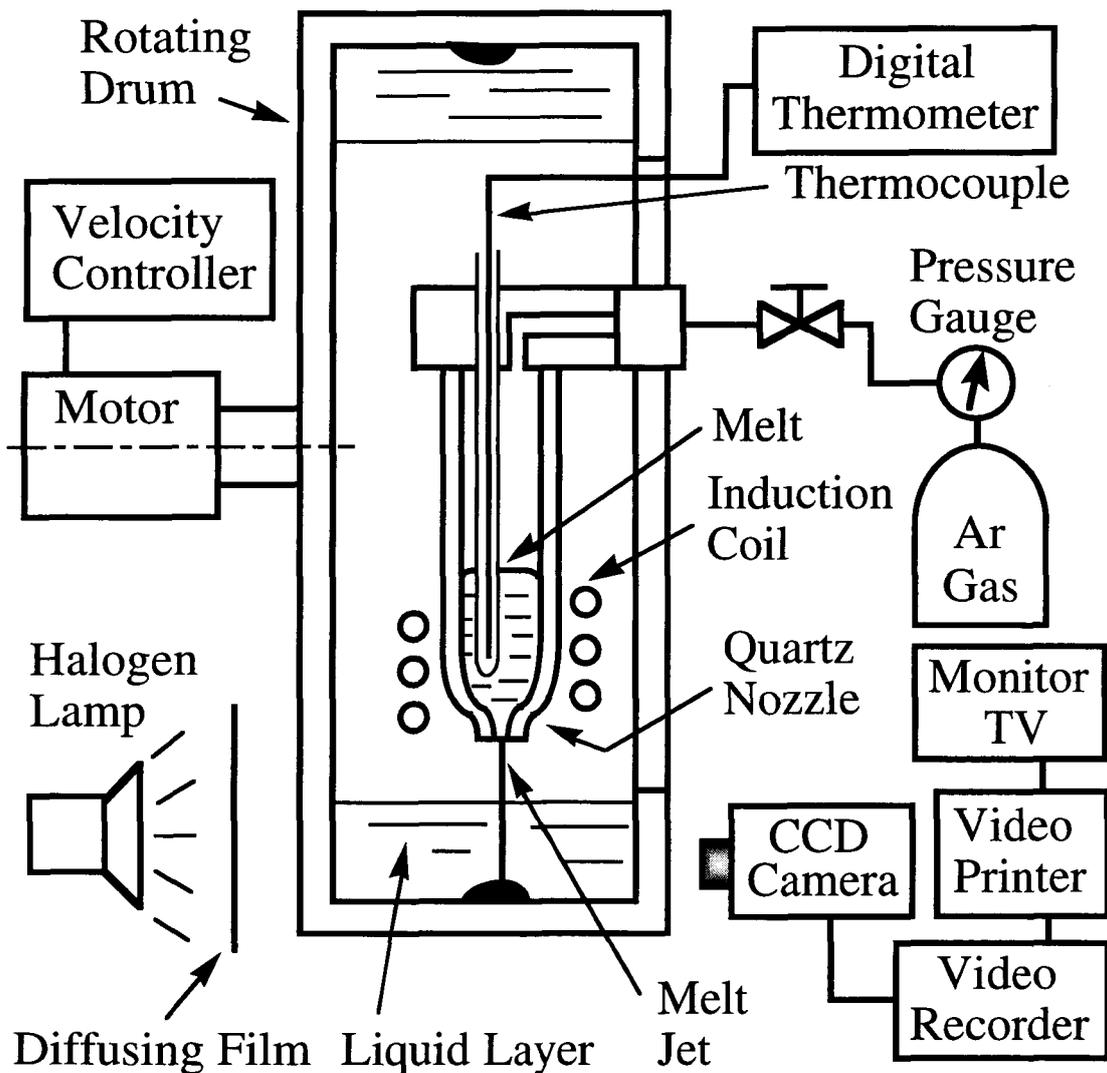


Fig. 4.1 Schematic diagram of the In-Rotating-Liquid-Spinning apparatus.

Table 1 Experimental conditions for spinning of $\text{Sn}_{74.8}\text{Pb}_{25.2}$ at%
(liquidus temperature $T_m = 459$ K) alloy.

Nozzle diameter, d_n	140 - 300 μm
Ejection pressure, P_n	0.1 - 0.4 MPa
Superheat of the melt, ΔT_i	64 - 564 K
Jet incidence angle, ϕ_0	0.26 - 1.31 rad
Drum rotational speed, N_D	1.67 - 3.50 s^{-1}
Velocity of liquid surface, V_{wi}	2.30 - 5.06 m s^{-1}
Distance between nozzle tip and liquid surface, l	5 - 30 mm
Temperature of coolant, T_f	282 - 315 K

分析の結果、本合金の液相線温度は約 459 K、固相線温度は約 454 K であった。溶湯温度、 T_i 、は、肉厚 0.4 mm の石英ガラス管を介して R または K 型熱電対で測定した。噴射中溶湯はアルゴンガスによって冷却されるが (全実験を通じて温度降下は最大で約 40 K であった。)、以下の考察では、噴射開始時の温度で溶湯過熱度を評価することとした。

ジェット噴射状況、回転液層中でのジェット軌跡や剥離膜の形成状況等を CCD カメラ (シャッター開放時間 10^{-4} s) で観察し、ビデオテープに録画 (30 コマ s^{-1}) した。ビデオプリンタによる出力画像図から、ジェット入射角、 ϕ_0 、ノズル先端からジェット入射点までの距離 (噴射距離)、 l 、および回転液層厚さを求め、液層がドラムと同期して回転するとして液層表面の周速度、 V_{wi} 、を求めた。噴射開始から終了までの噴射時間、 T_e 、をビデオデッキ内臓の時計で測定し、 m_n と T_e からジェットの平均質量流量、 q_j 、を求めた (ストップウォッチとの計時差は 10 分間で約 1 s あったが、 T_e の最長が約 24 s であったので、ビデオデッキ内臓の時計で時間を測定しても q_j に与える影響は小さいと判断した。)。

溶融合金の噴射特性 (特に溶湯過熱度依存性) を、静止水中 (ノズル先端と水面との距離を約 80 mm に設定) に鉛直噴射して調べた。CCD カメラによる観察 (一部 200 倍の実体顕微鏡を併用) の他、Fig. 4.2 に示すように、レーザマイクロメータによりノズル出口直下のジェットの幅、 d_{jl} 、を測定した。ペンレコーダに記録されたチャート図から、 d_{jl} を 400 点以上タブレットで読みとり、算術平均した値、 d_{jm} 、に対する誤

差百分率と、時間, t , を T_e で除した無次元時間に整理した。

細線の断面形状の特徴的な形状, 短辺, T , および長辺, W , の測定部位を Fig. 4.3

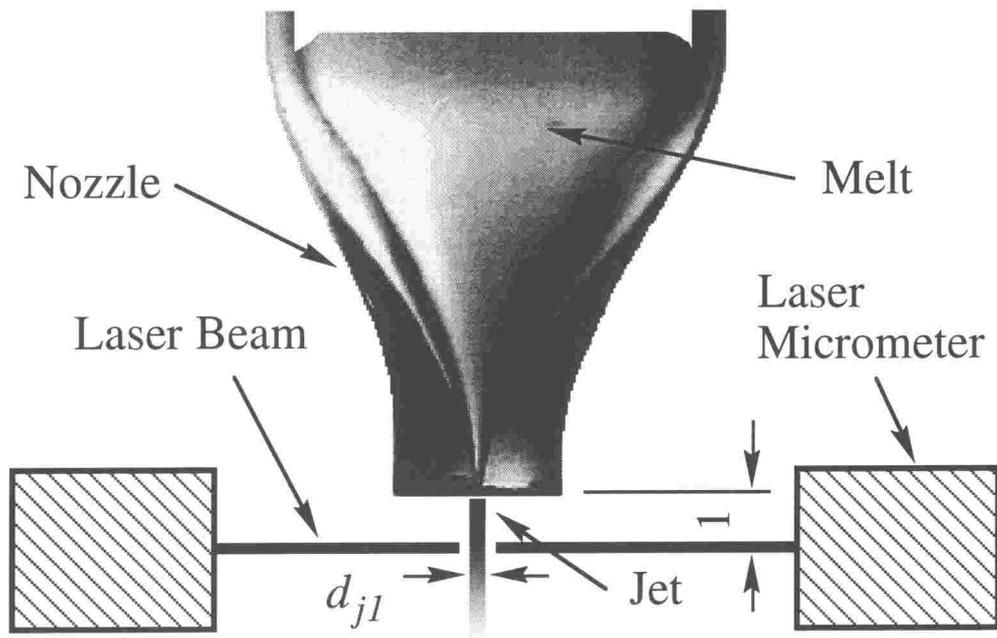


Fig. 4.2 Measurement of molten alloy jet diameter with a Laser-Micrometer.

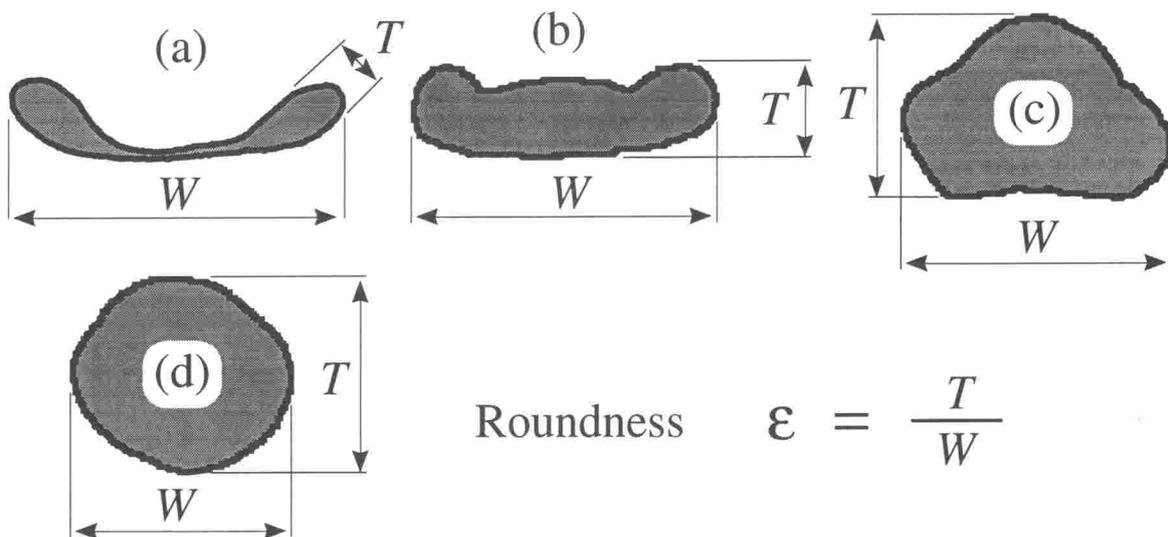


Fig. 4.3 Definition of the cross-sectional roundness of spun fiber.

に示すが、 T および W は光学顕微鏡で測定した。図に示した定義⁽²⁾による円形度、 ϵ ，を用いて形状の評価を行い、得られた細線の数カ所で円形度を測定し、ばらつきの程度も調べた。

冷却液体には水その他、低密度液体としてメタノールと市販のサラダ油（菜種油、大豆油を主成分とする混合油）を用いた。水層表面に約 3 mm のメタノール層やサラダ油層を形成させた2重液層と、水層表面にメタノール層（約 2.5 mm）を形成し、さらにその表面にサラダ油層（約 2.5 mm）を形成させた3重液層でも紡糸した。紡糸直後に棒状水銀温度計で冷却液体の温度、 T_f ，を測定した。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 $\text{Sn}_{74.8}\text{Pb}_{25.2}$ 溶融合金ジェット噴射特性

円形断面を有する細線を得るには、ジェットの固化をより下流側で生じさせて、表面張力による形状回復を待てば良いとすれば、この状況を最も簡単に実現する方法は、溶湯過熱度（噴射温度）を高くすることである。溶湯過熱度、 ΔT_i ，の上昇に伴う密度や粘性係数の低下により、ジェット噴出速度に変化が生じる可能性があるが、噴射特性が ΔT_i に依存しないことが望まれる。

本合金の静止水中への鉛直噴射実験では、Fig. 4.4 に示すように、噴出質量流量に対する ΔT_i の依存性は特に認められなかった。合金の密度、粘性係数および表面張力の温度依存性並びに石英ガラスの熱膨張に伴うジェットの質量流量の変化を、本合金の粘性係数の温度依存性が不明のため、Pbの物性値を用いてノズル内外でのエネルギーバランスから、ノズル径、 $d_n = 200 \mu\text{m}$ ，噴射圧力、 $P_n = 0.1 \sim 0.4 \text{ MPa}$ ， $\Delta T_i = 50 \sim 800 \text{ K}$ の場合について計算したところ、質量流量の変化は $\pm 0.4\%$ 以下であった。また、目視においては、ジェットの噴出状況が ΔT_i によって変化する状況は認められなかったが、実体顕微鏡でジェットの噴出状況を観察したところ、Fig. 4.5 に示すように⁽⁵⁾，ノズル出口におけるジェットの周期的な断面収縮・膨張が認められたので、レーザマイクロメータによってジェット径の時間変動を調べた。その結果を Fig. 4.6 に示す。

Fig. 4.5 から、噴射の前半 (a) では、 x_1 と x_2 でのジェット径の相違は明白であり、噴射の後半 (b) や終了直前 (c) では周期的な断面収縮・膨張の振幅が小さくなっており、噴出状況が一定でないことがわかった。また、このような状況は ΔT_i の増大に伴い顕著になる傾向があった。これは、 ΔT_i の増大とともに、るつぼ内での酸化物等の生成量が増大し、ノズルへの付着と離脱を繰り返した結果と考えられる他、合金の粘性係

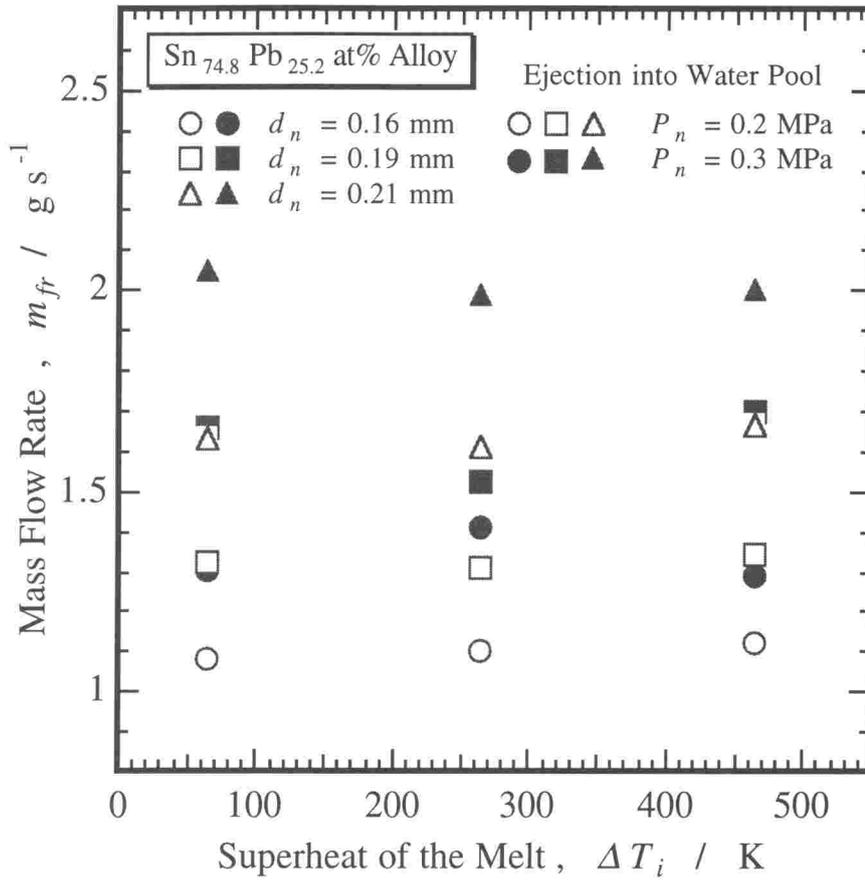


Fig. 4.4 Relation between mass flow rate of molten Sn-Pb alloy jet ejected into water pool and superheat of the melt.

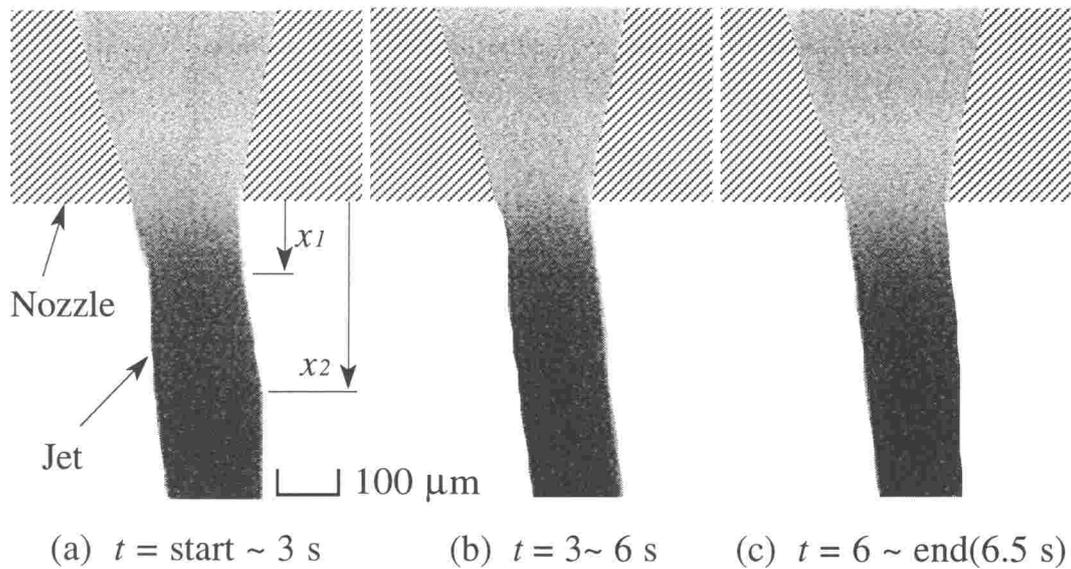


Fig. 4.5 Video images of the behavior of molten Sn_{74.8}Pb_{25.2} at% alloy jet ejected vertically. $d_n = 0.19$ mm, $P_n = 0.15$ MPa, $\Delta T_i = 264$ K.

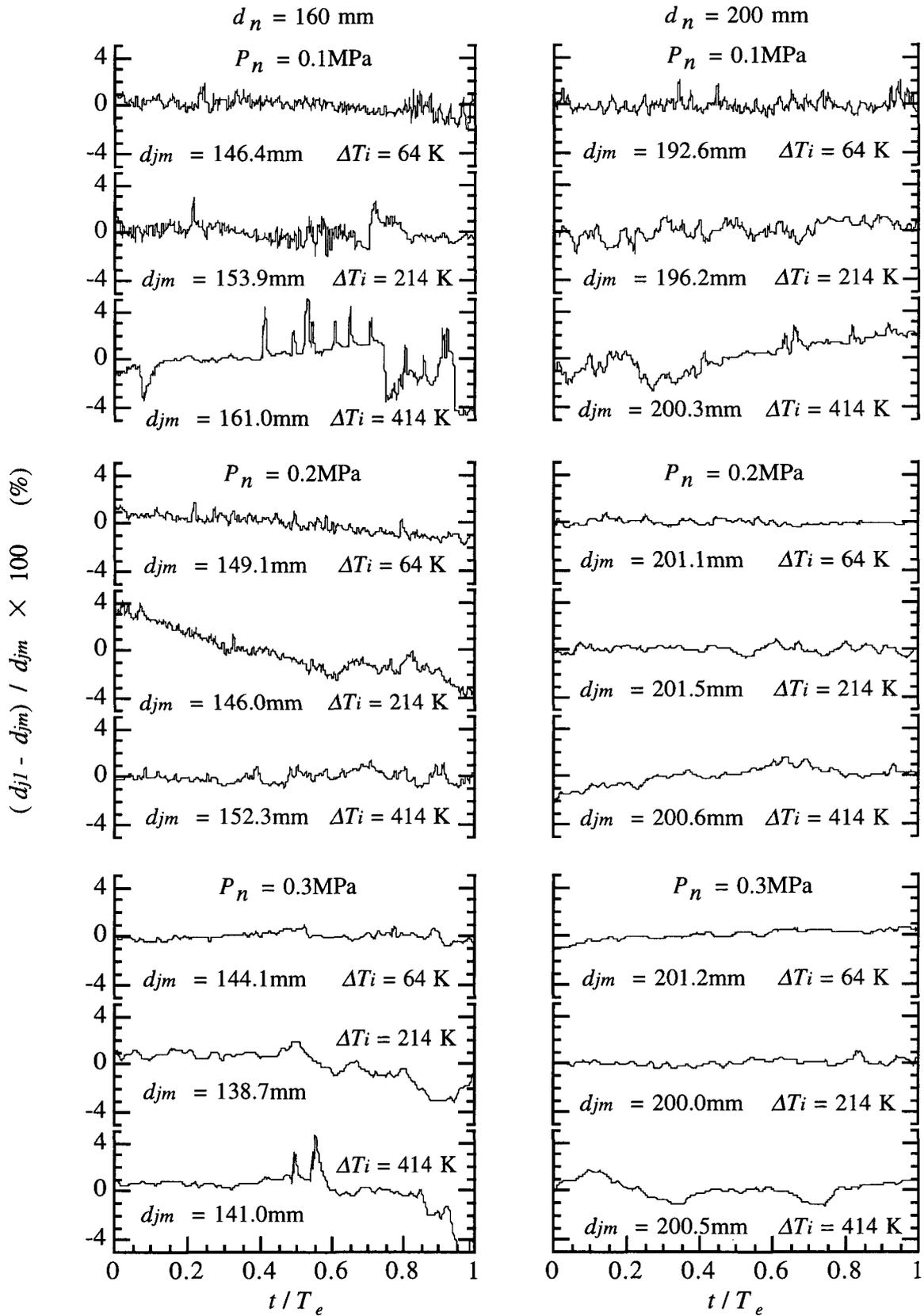


Fig. 4.6 Fluctuations in diameter of $\text{Sn}_{74.8}\text{Pb}_{25.2}$ at% alloy jet during ejection measured with a laser micrometer at the outlet of nozzle.

数と表面張力が低下し、ジェットの周期的な断面収縮・膨張が顕著になること、さらに、ジェット表面の酸化皮膜層がより厚くなることなども原因していると考えられる。また、 ΔT_i の増大とともに噴射方向が不規則に変化する傾向も見受けられた。Fig. 4.6 では、ジェット径の変動は噴射圧力が小さいほど大きく、 ΔT_i の増大とともに著しく大きくなる傾向を示した。なお、 $\Delta T_i > 464 \text{ K}$ の場合、Sn - Pb合金ジェットは水槽突入後、粉末状になった。

以上のことから、溶湯過熱度を高くすることは好ましくないと考えられるが、実際に紡糸してみると、Fig. 4.7⁽⁵⁾ に示すように、 $\Delta T_i > 464 \text{ K}$ でも連続したジェット流が得られ、ジェット軌跡にもほとんど変化は認められなかった。

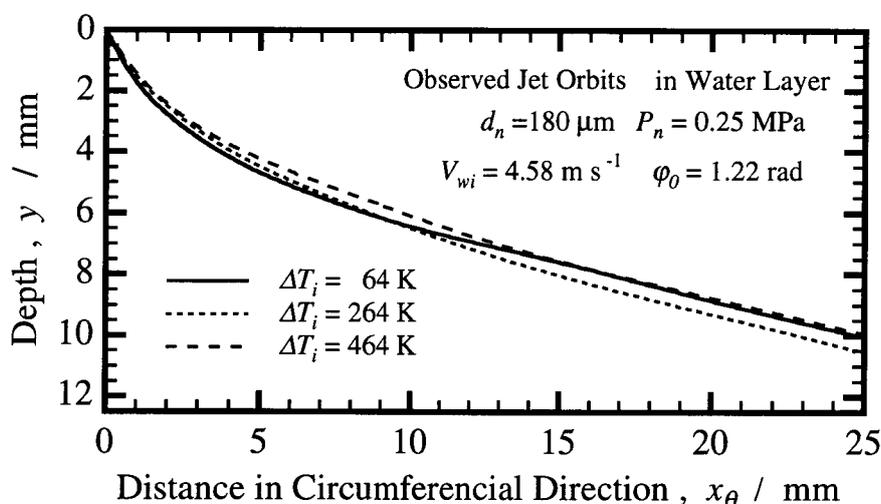


Fig. 4.7 Effect of superheat of the melt on the Sn_{74.8}Pb_{25.2} at% alloy jet orbit.

4.3.2 細線断面形状におよぼす溶湯過熱度の影響⁽⁵⁾

ΔT_i と円形度, ϵ , の関係を断面形状のスケッチも含めて Fig. 4.8⁽⁵⁾ に示す。水温は 284 ~ 293 K である。全般的に ΔT_i の増大とともに円形度が大きくなる傾向を示し、特に、 $d_n = 300 \mu\text{m}$ (図中 \triangle ∇ 印) の場合にはその傾向が著しかった。Fig. 4.9⁽⁵⁾ は、前章で示した方法によってジェットの冷却過程をシミュレートしたもので (横軸の L_j はジェット入射点からジェットに沿った長さである。), Fig. 4.7 に示したほぼ同一のジェット軌跡を描く場合でも、 ΔT_i の差が 100 K のときでは凝固開始点は大幅に下流

側にシフトすることがわかる。 $d_n \leq 200 \mu\text{m}$ の場合，合金液相温度直上までの平均冷却速度が $1.0 \sim 2.4 \times 10^5 \text{ K s}^{-1}$ であったのに対し， $d_n = 300 \mu\text{m}$ では $0.4 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ K s}^{-1}$ 程度であり，冷却速度の低下と ΔT_i の増大により，未凝固区間が増大し（ ΔT_i が 64 K での未凝固区間は 6.4 mm であるが， 564 K では 142 mm である． ），液層入射時にリボン状に扁平化したものが，円形に回復したと考えることができる．なお，低噴射圧力下では ΔT_i の増大に伴い円形度のばらつきが大きくなる傾向にあるが， ΔT_i の増大とともにジェット径の変動が著しかったことによるものと考えられる．

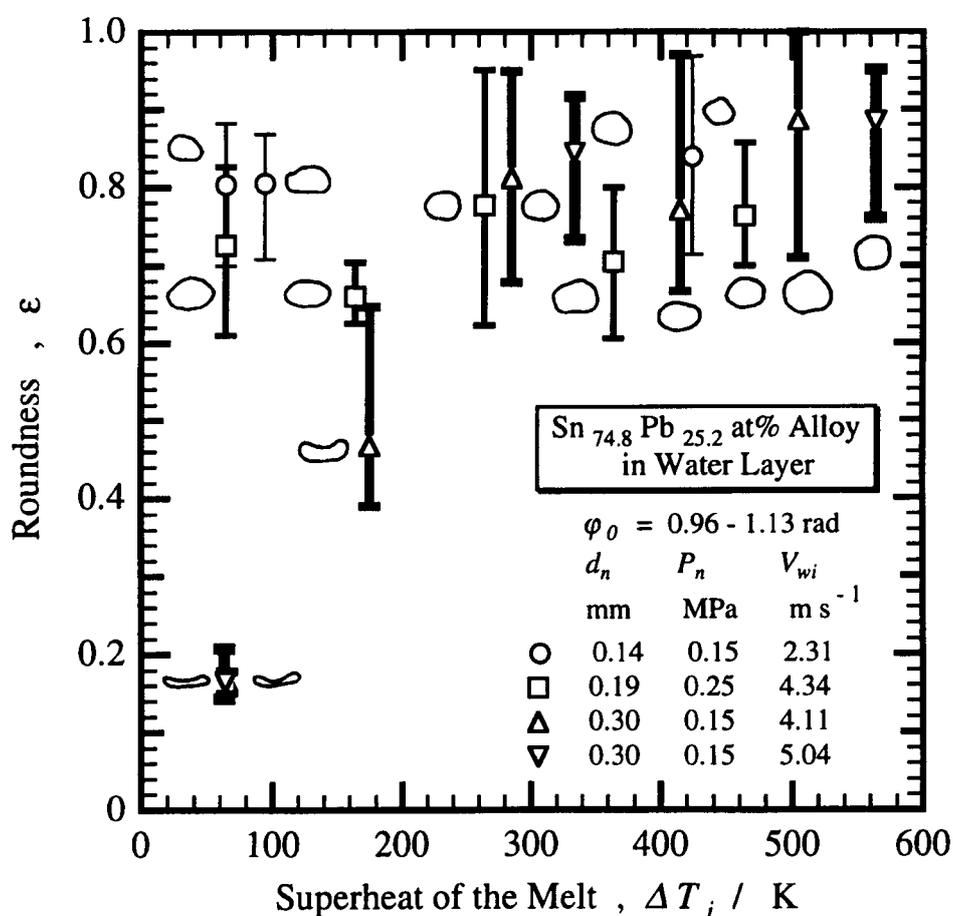


Fig. 4.8 Effect of superheat of the melt on the roundness of the obtained fiber.

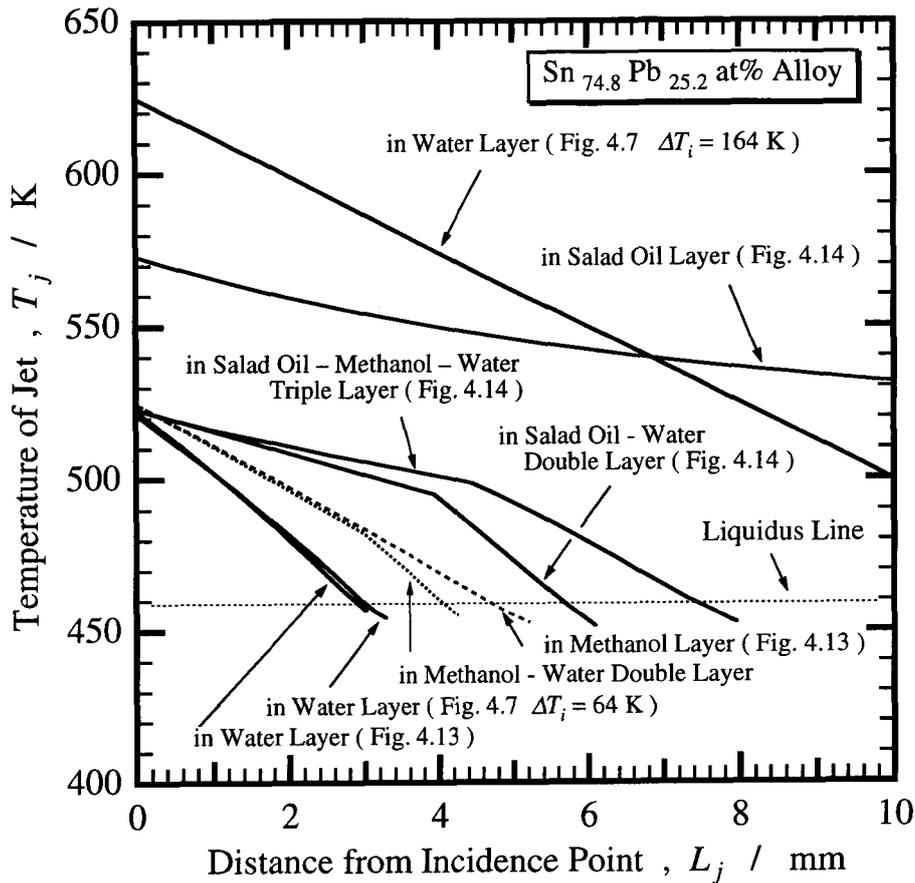


Fig. 4.9 Calculated cooling curves of Sn_{74.8}Pb_{25.2} at% alloy jet in rotating liquid layer.

4.3.3 細線断面形状におよぼす噴射圧力，回転液層表面周速度

およびノズル径の影響⁽⁵⁾

細線断面の円形度におよぼす噴射圧力，液層表面周速度およびノズル径の影響を調べた結果を Fig. 4.10⁽⁵⁾ (図中の○◇▽●は数カ所測定したものの平均値) に示す．水温は 286 ~ 294 K である．

噴射圧力を高くすると円形度が低下する傾向にあった．ジェット入射初期は強制対流膜沸騰熱伝達が支配的と考えてジェットの冷却過程をシミュレートした結果，Fig. 4.10 の紡糸条件では，噴射圧力の増大に伴うジェット凝固開始位置の下流側へのシフト量はごくわずかであった (1 mm 以内) ．しかし，高噴射圧力下ではジェットが液層中深く進入しているために，凝固直前におけるジェット進行方向と液層の流れ方向とのなす角度， ϕ が，低噴射圧力下に比べて大きい状況，すなわち，液層の動圧 (ρ_w

$C_D (V_w \sin\phi)^2 / 2$; ρ_w は冷却液体密度, C_D は流体抗力係数, V_w は液層周速度) が大きい状況にあり, 噴射圧力の増大とともに円形度が低下したものと考えられる. なお, ジェット軌跡の計算はAbeら⁽⁴⁾の方法によって行い, その際, ジェットの断面形状は円形と仮定し, 質量流量と噴射時間から求めたジェット速度を用いるとともに, 流体抗力係数はレイノルズ数依存性⁽⁶⁾を考慮した.

同一噴射圧力においては, 液層表面周速度, V_{wi} , の増大に伴って細線断面の円形度は低下した. V_{wi} を増大させると, ジェット速度と液層速度の相対速度が大きくなり, 伝熱係数は増大する. 一方, 液層の動圧が増大し, ジェット軌跡は液層流れ方向に沿う (ϕ が小さくなる) ようになり, 逆に伝熱係数は減少する⁽⁷⁾. 計算上では, ジェットの冷却速度は増大する傾向にあり, 凝固開始点はより上流側 (相対的に ϕ の大きい位置) にシフトする. V_{wi} の増大によってジェットの冷却が速まり, 液層の動圧も増大して, 円形度が低下したものと考えられる.

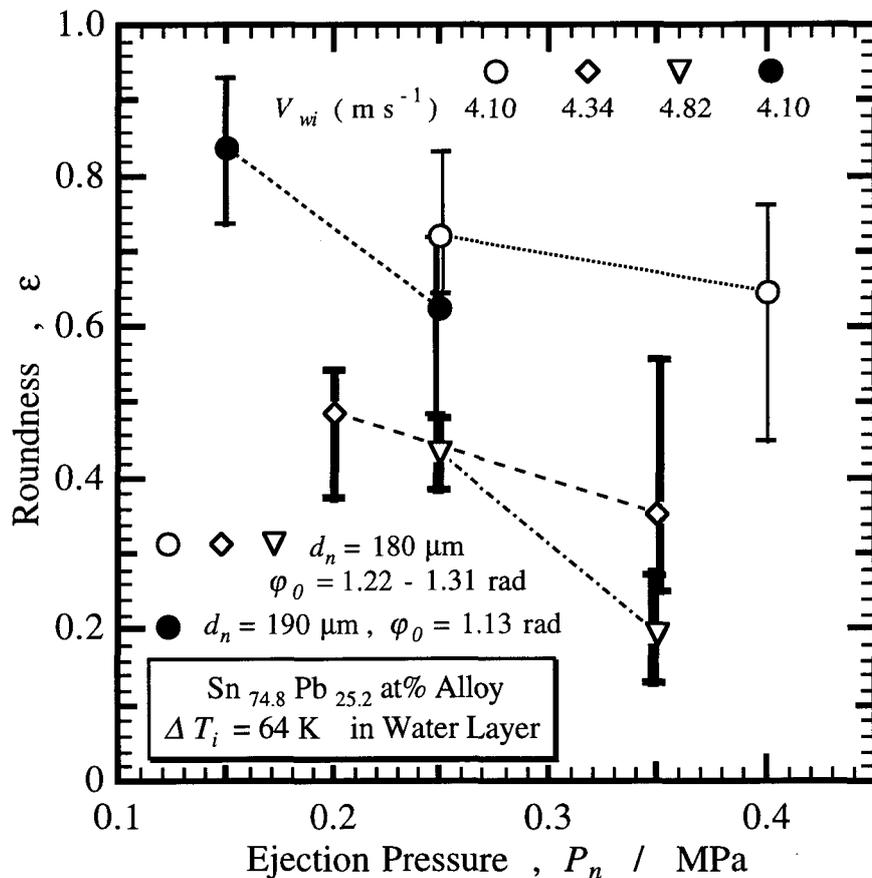


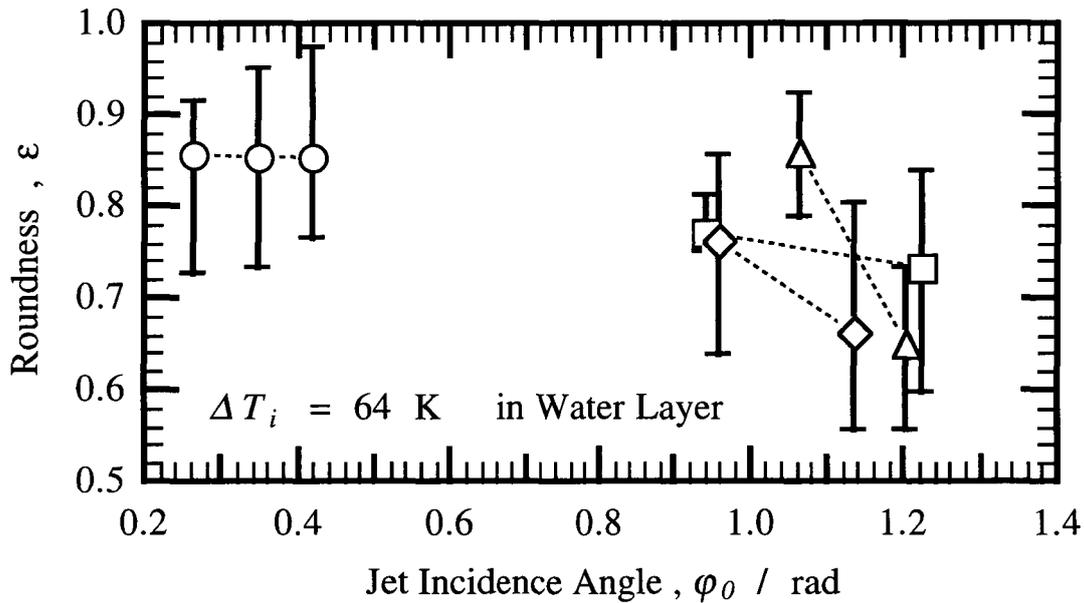
Fig. 4.10 Effect of ejection pressure on the roundness of the obtained fiber.

ノズル径の影響については，ノズル径の増大に伴いジェット径も大きくなり，表面張力によるジェットの内圧が低下するため，ノズル径が $300 \mu\text{m}$ の場合， 0.15 MPa の低噴射圧力下でも細線断面の円形度が 0.2 以下の極端に小さい値となり，リボン状 (Fig. 4.3 (a) や Fig. 4.8 中で低過熱度で噴射した場合の $\Delta\nabla$ 印におけるような断面形状) の凝固物となった。

円形度にばらつきが生じた原因や断面形状が細線長さ方向に不均一となった原因としては，4.3.1で述べたように，ジェットが周期的な断面収縮・膨張を伴いながらノズルから噴射され，液層中で断面収縮・膨張が発達していることが考えられる⁽⁸⁾⁽⁹⁾。また，ジェット速度が液層周速度より大きい場合，ジェットは液層中で圧縮力を受け，ジェットの断面膨張によって圧縮力をすべて吸収できない場合，ジェットは座屈，断面膨張を繰り返すことになり，断面形状が細線長さ方向に不均一となったものと考えられる。

4.3.4 細線断面形状におよぼすジェット入射角の影響⁽⁵⁾

Fig. 4.11⁽⁵⁾ に，円形度におよぼすジェット入射角， φ_0 ，の影響を示す。水温は 282



- $d_n = 0.14 \text{ mm}$, $P_n = 0.15 \text{ MPa}$, $V_{wi} = 2.81 \text{ m s}^{-1}$
- $d_n = 0.18 \text{ mm}$, $P_n = 0.25 \text{ MPa}$, $V_{wi} = 4.58 \text{ m s}^{-1}$
- ◇ $d_n = 0.22 \text{ mm}$, $P_n = 0.20 \text{ MPa}$, $V_{wi} = 4.34 \text{ m s}^{-1}$
- △ $d_n = 0.30 \text{ mm}$, $P_n = 0.10 \text{ MPa}$, $V_{wi} = 2.35 \text{ m s}^{-1}$

Fig. 4.11 Effect of jet incidence angle on the roundness of $\text{Sn}_{74.8}\text{Pb}_{25.2}$ at% alloy fiber.

～ 296 K である。ジェット入射角, ϕ_0 , を小さくして噴射すれば, ジェットに作用する液層の動圧を容易に小さくできる。

ϕ_0 の増大に伴い細線断面の円形度は低下した。ノズル径を小さくし, ドラム回転数を一層小さくし (図中の○印, 安定な回転液層を形成するためドラムを水平に回転した。), ϕ_0 を極端に小さくすると, 円形度は向上したものの, 加熱コイルの存在のため噴射距離が長くなり, 液層下流域でジェットが揺らぎ, 円形度のばらつきは必ずしも小さくならなかった。良好な断面形状を得るためのジェット入射角として, $\phi_0 < 1$ rad が望ましく, これは従来からの指摘 ⁽¹⁾⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ と同様である。

4.3.5 細線断面形状におよぼす冷却液体の影響 ⁽⁵⁾

Fig. 4.12 ⁽⁵⁾ に円形度と冷却液体密度の関係を示す。メタノールやサラダ油の低密度液体の場合にはきわめて良好な断面形状を有する細線が得られた。

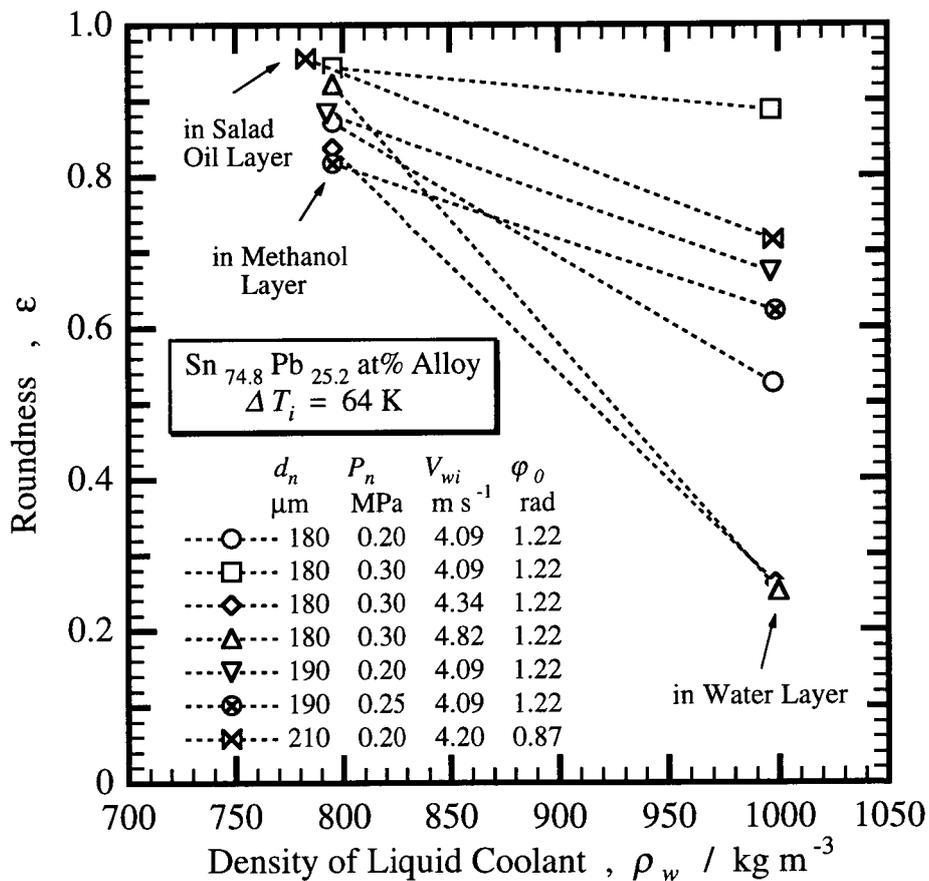


Fig. 4.12 Effect of density of liquid coolant on the roundness of the obtained fiber.

メタノールの沸点は水より低く、蒸発潜熱も小さいため蒸気発生が活発となり、ジェット周りには急冷を阻害する蒸気膜がより厚く形成されると考えられる。膜沸騰熱伝達率は冷却液体サブクール度にほぼ比例して増大するため⁽¹²⁾⁽¹³⁾、液温が同じであれば、メタノールの冷却能力は水より低くなる。水層中およびメタノール層中のジェット軌跡を Fig. 4.13⁽⁶⁾ に示すが、ジェットは水層中よりメタノール層中で、より深く液層中を進行している（ジェット軌跡の計算値は Abeら⁽⁴⁾の方法によって求めた）。計算によるジェットの平均冷却速度は、水層中では $1.2 \times 10^5 \text{ K s}^{-1}$ 程度であるのに対し、メタノール中では $0.25 \times 10^5 \text{ K s}^{-1}$ 程度と著しく低くなり、凝固開始位置が下流側にシフトすることがわかる (Fig. 4.9 (in Methanol Layer, in Water Layer))。水より密度が小さいため液層の動圧も低下し、ジェット自身の表面張力による形状の回復が達成されたものと考えられる。

サラダ油の場合では、サラダ油の沸点以下の温度で噴射したにもかかわらず、Fig. 3.3 に示したように、水やメタノールの場合と同様にジェット周りに剥離膜が形成された。これは液層速度が大きいことに起因するもので、この場合、剥離膜が形成されてはいるが、ジェットは単なる強制対流下で冷却されることになる。強制対流熱伝達係数はレイノルズ数 ($V_n d_j / \nu_w$; V_n はジェット速度と液層速度の相対速度のジェットに直交する速度成分、 d_j はジェット径、 ν_w は冷却液体の動粘度である。)、冷却液体のプラントル数および熱伝導率に依存する⁽¹⁴⁾。サラダ油中のジェット軌跡を Fig. 4.14⁽⁶⁾ に示す。図中の計算値は観察値に近くなるようにサラダ油の動粘度を仮定して求めたものであるが、動粘度は水より1オーダー大きい値となり、サラダ油中ではレイノルズ数が 1000 以下の値になる。レイノルズ数が 1000 以下になると、流体抗力係数は急激に増大する⁽⁶⁾ ため、ジェットが急激に曲げられているものと考えられる。また、サラダ油の熱伝導率が不明のため、大豆油の値⁽¹⁵⁾ を代用して冷却過程をシミュレートした結果を、Fig. 4.9 に示しているが、熱伝導率とレイノルズ数が小さいことが主因で、ジェットの平均冷却速度は $6.5 \times 10^3 \text{ K s}^{-1}$ となり、同一紡糸条件の水 (Fig. 4.7) の $1.4 \times 10^5 \text{ K s}^{-1}$ に比べ非常に低くなっている。未凝固区間が長くなって（計算では約 140 mm 程度）、形状の回復が達成できたものと考えられるが、液層中で破断して 20 mm 程度以下の線材しか得られなかった。これは強度の低い未凝固区間が長くなり過ぎたためと考えられる。

なお、サラダ油ではジェットが液層に深く進入できるように、メタノールや水の場合より油温を高く（315 K）して粘性係数を下げて紡糸した。比較のために、水温 318 K で紡糸してみたが、低水温時に比べ円形度は向上したものの、メタノール中やサラダ油中で紡糸した場合ほどの円形度にはならなかった。

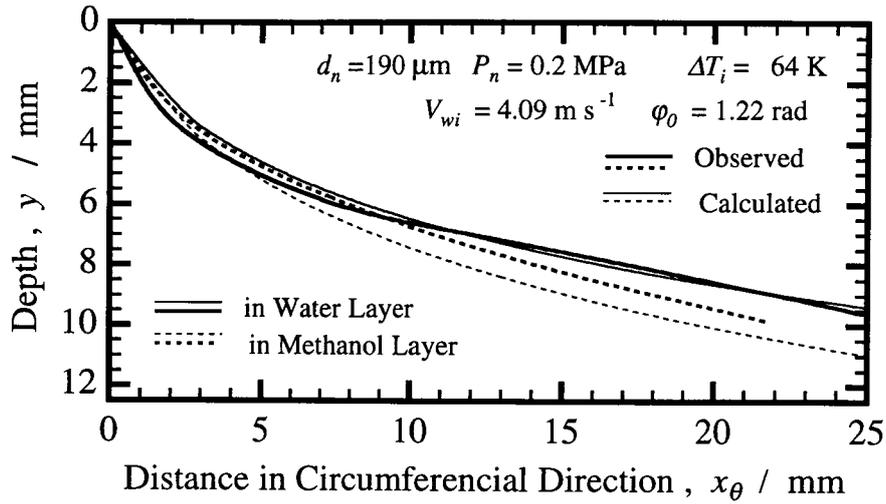


Fig. 4.13 Effect of liquid coolant on the jet orbits.

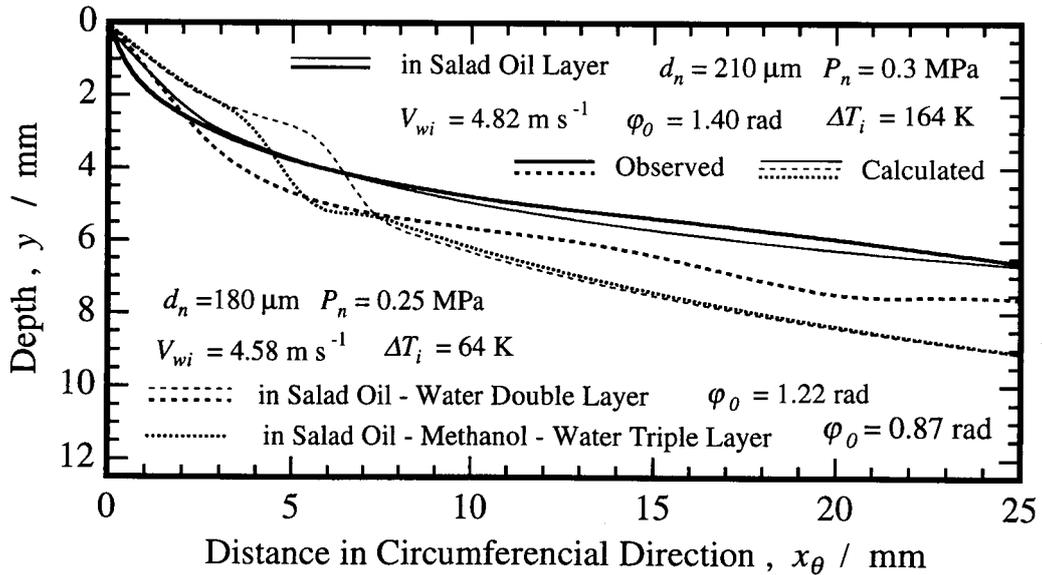


Fig. 4.14 Effect of liquid coolant and spinning process parameters on the jet orbits.

4.3.6 多重液層中での紡糸⁽⁵⁾

4.3.5で水層中よりは、メタノール中やサラダ油中で紡糸した方が、より円形度の

高い細線が得られることがわかった。ジェットが固化してしまえば、どのような液体を用いようとも、液体の動圧によって細線が扁平化されることはないと考えられるので、ジェットが固化するまでの冷却液体層のみをメタノールやサラダ油としても、すべてメタノールやサラダ油とした場合と同様の効果が得られるはずである。Fig. 4.15⁽⁵⁾に2重液層(メタノール・水およびサラダ油・水)中および3重液層(サラダ油・メタノール・水)中で紡糸した場合の細線断面の円形度を示す。2重液層では水単独層より細線断面の円形度は向上した。これは、Fig. 4.9に示したように(メタノール・水の2重液層の冷却曲線はFig. 4.13と同条件で紡糸した場合である。)、メタノール層、サラダ油層での冷却速度が低いために、水単独層より凝固開始点が下流側にシフトし、表面層がメタノールの場合、液層入射時の初期扁平化も抑制されたためと考えられる。

なお、サラダ油・水の2重液層では、サラダ油単独層に比べて細線の連続性が向上

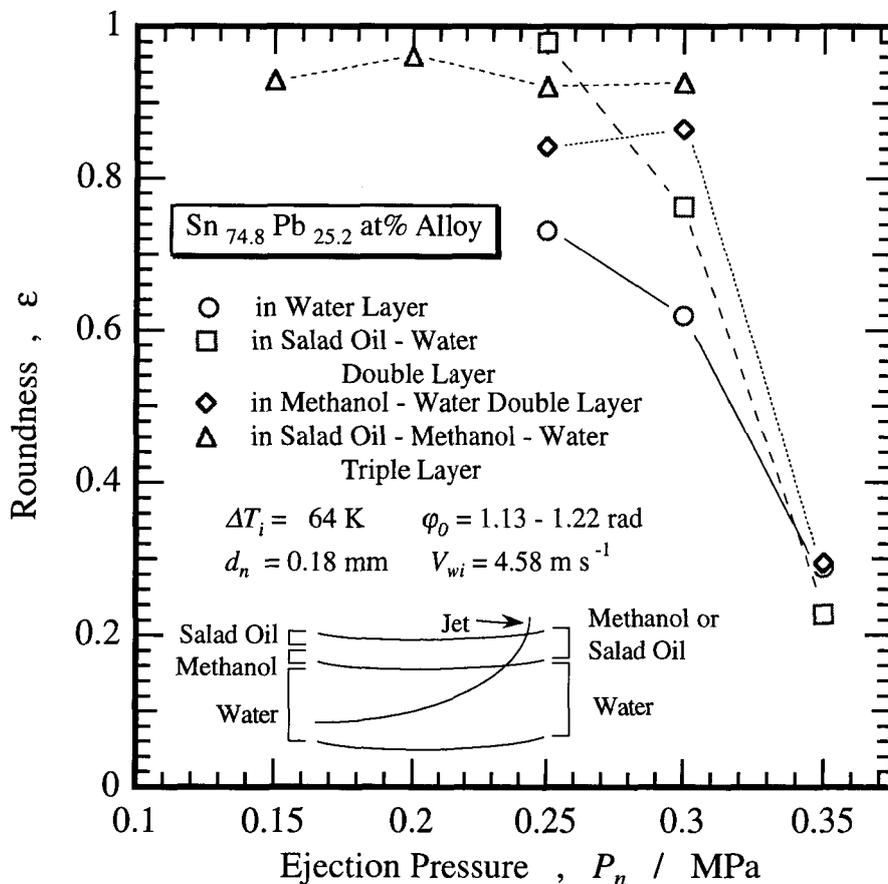


Fig. 4.15 Comparison of roundness of the obtained fibers spun in the water layer and in the double or triple layer.

したが、長さは 200 mm 程度であった。Fig. 4.13 に示したように、サラダ油層から水層に進入後のジェットは冷却が速められ、未凝固区間は減少しているものと推定されるが、Fig. 4.14 に示したように、ジェットは波状的に液層中を進行しており、サラダ油層と水層の境界での流体抗力の急変(計算ではジェットの進行方向が大きく変化している)による衝撃により、連続性が持続できなかつたものと考えられる。

また、サラダ油(表面層)、メタノール(中間層)、水(最下層)の3重液層では、円形度は2重液層よりも良好であった。しかし、各層の密度が異なることから、Fig. 4.14 に示したように、液層の動圧変動を2段階に受け、細線の連続性は2重液層よりも悪かつた。

4.3.7 ジェット内圧と液層動圧との比と円形度

ジェットの内圧、 P_j 、は、紡糸中のジェット径、 d_j 、の測定が困難なため、レーザーマイクロメータによるジェット径の測定結果から、ノズル径、 d_n 、より約 10% 小さくなるとして、

$$P_j = \frac{2 \cdot \sigma_j}{0.9 \cdot d_n} \quad (4.1)$$

で計算した。Sn-Pb合金ジェットの表面張力、 σ_j 、は温度依存性を考慮し、Schwaneke ら⁽¹⁶⁾の結果を計算に用いた。ジェットに作用する液層の動圧、 $\rho_w C_D (V_w \sin \varphi)^2 / 2$ 、において、ジェットが下流に行くにしたがって液層周速度、 V_w 、は増大するが、ジェット進行方向と液層流れ方向とのなす角、 φ 、と流体抗力係数、 C_D 、は小さくなる。したがって、液層の動圧、 P_f 、は、液層入射点において最大になると考えられ、次式によって計算した。

$$P_f = C_D \frac{\rho_w \cdot (V_{wi} \cdot \sin \varphi_0)^2}{2} \quad (4.2)$$

Fig. 4.16 にジェット内圧と液層の動圧との比、 P_j / P_f 、と得られた細線の断面の円形度、 ϵ 、の関係を示す。 P_j / P_f は多少のばらつきがあるものの、 $P_j / P_f < 1$ では P_j / P_f の増大とともに円形度は増大し、内圧と動圧がバランスする $P_j / P_f = 1$ 付近で最大の円形度を示している。しかし、水中紡糸では、 $P_j / P_f > 1$ では静力学的に円形を保ち得るはずであるが、 P_j / P_f に関係なく、平均的な円形度は0.8～0.9で頭打ちの状態であった。特に、 $P_j / P_f > 3$ はドラムを水平に回転し、ジェット入射角を小さく

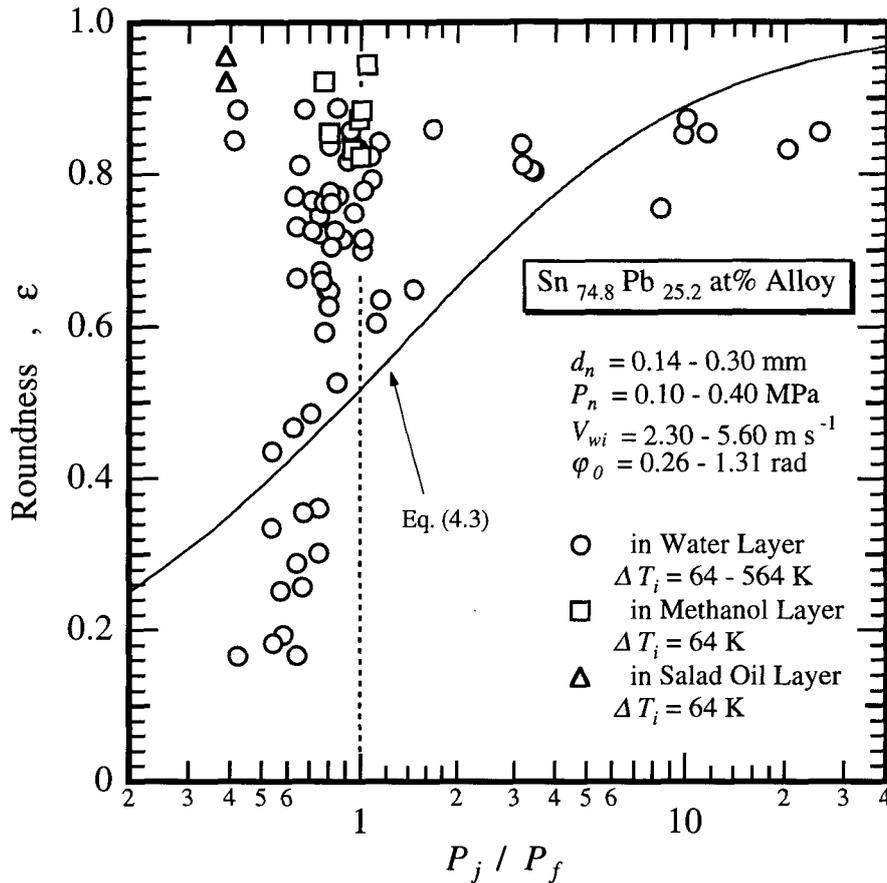


Fig. 4.16 Relation between the ratio of inner pressure of jet and dynamic pressure of liquid coolant acting on the jet at the rotating liquid surface and the roundness of the obtained fiber.

した場合であるが、噴射距離が 30 mm にもなり、ジェット径やジェット噴射方向の変動の影響などにより、ジェットが液層内下流域で揺らぎ、これが上流側に伝播し、凝固開始直前の断面が円形になっていない状態で固化してしまったためと考えられる。

メタノール、サラダ油の場合では、 $P_j / P_f < 1$ であっても水の場合より円形度は大きくなっている。これは、冷却速度が遅いため円形に回復するための時間的余裕があったためと言える。

一方、曹ら⁽¹¹⁾ は、細線断面形状を楕円形近似した場合、液層入射時のジェットの内圧と液層の動圧との比と円形度の関係は次の式(4.3)で表されるとしている。Fig. 4.16 中に式(4.3)を実線で示したが、この予測式が当てはまるのは、本実験においても極一部の実験条件のみである。また、 $P_j / P_f = 1$ の場合には静力学的に円形を保ち

$$\frac{4 \cdot \sigma_j}{\rho_w \cdot (V_{wi} \cdot \sin \varphi_0)^2 \cdot d_j} = \frac{(1 + \varepsilon)^2}{\sqrt{\varepsilon}} \cdot \left(\frac{\varepsilon^2}{1 - \varepsilon^3} \right) \quad (4.3)$$

得るはずであるが、式(4.3)によると円形度は0.5程度にしかならず、実験結果を下回っている。円形断面($\varepsilon = 1$)を有する細線を得るための紡糸条件を決定しようとするとき、式(4.3)では右辺が無限大となり、 $\rho_w \rightarrow 0$ 、 $V_{wi} \rightarrow 0$ および $\varphi_0 \rightarrow 0$ のいずれかを満たせば円形断面が得られることになるが、いずれも実現不可能である。もちろん、Fig. 4.16に示した実験結果のように、 $P_j / P_f > 1$ であるからといって円形断面が得られている訳でもない。 $P_j / P_f > 1$ の場合には、少なくとも、式(4.3)から求められる値以上の円形度を有する細線が得られる可能性が高いと考えてよいであろう。

4.4 回転液層中での溶融合金ジェット断面形状の形成機構

細線の断面形状変化に与える要因として、円柱状ジェットの表面張力による内圧と、ジェットに作用する回転液層の動圧が指摘されている⁽¹⁾⁽³⁾⁽⁴⁾。円形断面のノズルを用いれば、溶融合金は自身の表面張力によって円柱状ジェットとなって噴射されると考えられるが、もし、液層の動圧がジェットの内圧より大きければ、溶融状態のジェットの断面は液層入射時に扁平化されると考えられる。一方、ジェット軌跡は下流域ほど液層の流れ方向に沿うようになることから、下流域における液層の動圧はジェット入射時の動圧に比べ相対的に小さくなる。したがって、ジェットの温度が液相線以下に低下していなければ、Fig. 4.17に示すように、ジェットの断面形状は、自身の表面張力によって円形に回復していくと考えられる(A→B→C→D→E)。液層進行途上で、ジェットの断面形状が円形に回復し得るということは、円形断面を有する細線を得る上で非常に重要なことである。ほぼ同一のジェット軌跡を辿る場合について、溶湯過熱度を上昇させたときの細線の断面形状がより円形になった4.3.2の実験事実は、液層進行途上で、ジェットの断面形状が円形に回復していったことを証明するものである。すなわち、溶湯過熱度の上昇に伴い、BからE寄りに凝固開始位置が移動し、凝固開始時点での断面形状が保持されて最終断面形状を形成したと考えられる。

以上を踏まえれば、液層入射時にジェットがそもそも扁平化しなければ、円形断面を有する細線が得られる訳であり、 $P_j / P_f > 1$ であれば扁平化しないと考えた。水中紡糸では、 $P_j / P_f > 1$ であっても円形断面を有する細線は得られなかったが、 $P_j / P_f > 1$ を満足する紡糸条件を設定すれば(具体的には、式(4.2)中の ρ_w 、 V_{wi} および φ_0

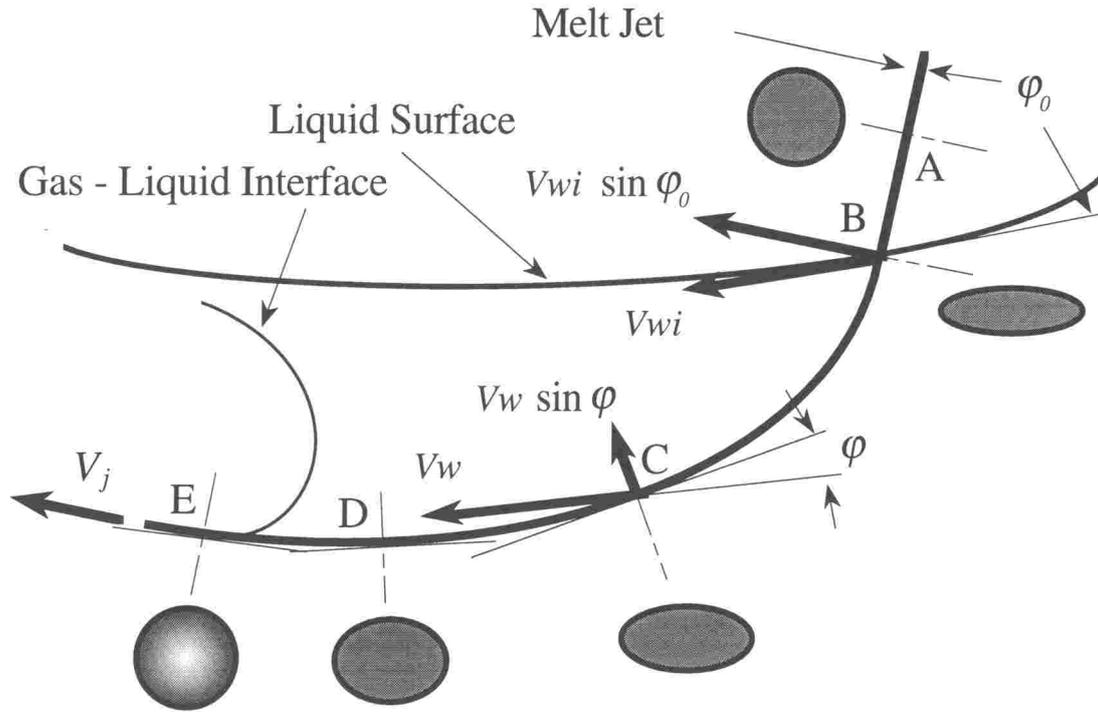


Fig. 4.17 Change in the cross-sectional shape of jet in rotating liquid layer.

をいずれも小さくする) , 円形度の高い細線を得ることができた. なお, 冷却液体の違いや冷却液体温度の違いは ρ_w に反映されることになるが, レイノルズ数にも反映されるため, レイノルズ数に依存する流体抗力係数, C_D , にも反映される.

一方, P_j / P_f の値で最終的な細線の断面形状が決まる訳ではないので, 凝固開始直前における液層の動圧が明かであれば, 最終的な細線の断面形状を予測できると考えられる. 本章では, ジェットまわりの剥離膜形成域を紡糸条件と関連付けて予測できていないため, 凝固開始位置を強制対流膜沸騰熱伝達下のみにおいて冷却されるとしてシミュレートした. このことは, ジェットの冷却速度を低く見積もり, 凝固開始位置をより下流側に予測し, 液層の動圧を低く見積もってしまうことにつながる. 強制対流熱伝達下のみで冷却されるとするならば, 逆にジェットの冷却速度を高く見積もることになり, 最適紡糸条件の設定を困難にしてしまう可能性があるが, 凝固開始直前におけるジェットの内圧と液層の動圧の比は液層入射時の P_j / P_f の値を超えることはない.

以上のことから, 円形断面を有する細線を得るには, 液層入射時にジェットが扁平

化しない条件，すなわち， $P_j / P_f > 1$ を満足する条件で紡糸することである．あるいは， ρ_w ， V_{wi} および ϕ_0 の設定に限界があって $P_j / P_f < 1$ となり，液層入射時にジェットが扁平化する可能性がある場合は，ジェットの固化をより下流側で生じさせ，凝固直前における液層の動圧を小さくし，表面張力による形状回復を待つことであり，具体的には，溶湯過熱度を高くすることや冷却液体サブクール度を小さくすること，あるいは冷却能力そのものが低い液体を用いることが考えられる．

4.5 結 言

溶融状態での表面張力が小さい $\text{Sn}_{74.8}\text{Pb}_{25.2}$ at% 合金を用いて，細線断面形状形成機構を明らかにし，最適紡糸条件の絞り込みを容易にする方法を明らかにする目的で，回転液中紡糸法のプロセスパラメータである噴射圧力，回転液層周速度，ジェット入射角，溶湯過熱度が細線の軸断面形状におよぼす影響や，冷却液体の種類および異種液体を2重あるいは3重に積層させた液層中での紡糸による断面形状の向上の効果を，ジェットの冷却過程とともに調べ，以下の結果を得た．

(1) 鉛直静止水中噴射実験の結果，ジェット径は噴射中変動し，噴射圧力の低下並びに溶湯過熱度の増大とともに顕著になり，溶湯過熱度を極端に高くしないことが望ましいと言えた．しかし，紡糸そのものは可能であり，ジェット軌跡は溶湯過熱度に依存しなかった．

(2) 溶湯過熱度を高くすれば細線断面の円形度は向上し，300 K 以上の高い過熱度で噴射すれば，0.3 mm 程度の太いノズル径でも円形度の高い断面形状を有する線材を得ることができた．また，噴射圧力，回転液層表面周速度およびジェット入射角を小さくすると，円形度の高い細線が得られた．

(3) 合金液相線温度直上におけるジェットの平均冷却速度を計算し，水中，メタノール中およびサラダ油中についてそれぞれ， $0.5 \sim 2.4 \times 10^5 \text{ K s}^{-1}$ ， $1.4 \sim 3.0 \times 10^4 \text{ K s}^{-1}$ および $4.7 \sim 6.5 \times 10^3 \text{ K s}^{-1}$ と推測した．円形断面を有する細線を得るには，メタノールおよびサラダ油など，水より密度が小さく，冷却能力が劣る液体を使用することがきわめて効果的であった．また，全液層厚さ 20 mm に対して，メタノールやサラダ油などの低密度，低冷却能力液体層を液層表面に 3 mm 程度形成させた，2重液層中での紡糸によっても，断面形状を向上させることができた．サラダ油－メタノール－水の3重液層でも，2重液層より断面形状を向上させることはできたが，各層の境界での動圧の変動により，細線の連続性は2重液層よりも悪化した．

(4) ジェットの内圧， P_j (式 (4.1))，とジェットに作用する液層の動圧， P_f (式 (

4.2)), において, 水中紡糸では, $P_j/P_f \gg 1$ であっても円形度はほとんど向上せず, 円形断面を有する細線を得ることは困難であった. しかしながら, $P_j/P_f \geq 1$ を満たすような条件で紡糸すれば, 高い円形度を有する細線が得られたことから, $P_j/P_f \geq 1$ を紡糸条件を決定する判断基準にすることで, 最適紡糸条件への絞り込みは容易に達成できると考えられる.

(5) 最終的な断面形状が形成される機構は, 溶融ジェットが液層入射時に冷却液体の動圧によって扁平化されても, 凝固開始時までにジェットに作用する液層の動圧が減少していくことと, ジェット自身の表面張力によってジェットの断面は円形に回復していき, 凝固完了とともに断面形状が固定されるものであると考えられた.

参考文献

- (1) 大中逸雄, 福迫達一, 大道徹太郎: 回転水中紡糸法による金属細線の製造, 日本金属学会誌, 45 (1981), pp. 751 - 758.
- (2) I. Ohnaka: Melt Spinning into a Liquid Cooling Medium, *Int. J. Rapid Solidification*, 1(1984-1985), pp. 219 - 236.
- (3) 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. 584 - 587.
- (4) Y. Abe, K. Miyazawa, M. Nakamura and T. Ohashi: The Behavior of Metal Jet in the In-Rotating-Water Spinning Method, *Trans. ISIJ*, 27(1987), pp. 929 - 935.
- (5) 島岡三義, 大中逸雄: 回転液中紡糸法におけるSn-37mass%Pb合金細線の断面形状変化, 日本金属学会誌, 60 (1996), pp. 420 - 426.
- (6) 日本機械学会: 機械工学便覧, A5 流体工学, 日本機械学会 (1986), p. 99.
- (7) 日本機械学会: 伝熱工学資料(改訂4版), 丸善(1986), p. 64.
- (8) B. Heyder and G. Frommeyer: Direct Casting of Continuous Fibres and Wires by In-Rotating-Liquid Spinning, *Mater. Sci. Eng.*, A133(1991), pp. 667 - 670.
- (9) V. C. Weber: Zum Zerfall eines Flüssigkeitsstrahles, *Zischr. f. Angew. Math. Mech.*, 11(1931), pp. 136 - 154.
- (10) J. Liu, L. Arnberg, N. Bäckström and S. Savage: Fundamental Experimental Parameters in the Direct Wire-casting Process, *Mater. Sci. Eng.*, 98(1988), pp. 21 - 24.
- (11) 曹 奎常, 高松 洋, 本田博司: 回転水中紡糸法で製造される金属細線の形態に及ぼす紡糸条件の影響, 日本金属学会誌, 62 (1998), pp. 189 - 196.

- (12) I. Ohnaka and M. Shimaoka : Heat Transfer in In-Rotating-Liquid-Spinning Process, *Heat and Mass Transfer in Materials Processing*, I. Tanasawa and N. Lior(eds.), Hemisphere Pub., (1992), pp. 315-329.
- (13) M. Epstein and G. M. Hauser : Subcooled Forced-Convection Film Boiling in the Forward Stagnation Region of a Sphere or Cylinder, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 23(1980), pp. 179 - 188.
- (14) R. M. Fand : Heat Transfer by Forced Convection from a Cylinder to Water in Crossflow, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 8(1965), pp. 995 - 1010.
- (15) 日本熱物性学会 : 熱物性ハンドブック, 養賢堂(1990), p. 448.
- (16) A. E. Schwaneke, W. L. Falke and V. R. Miller : Surface Tension and Density of Liquid Tin-Lead Solder Alloys, *J. Chem. Engng. Data*, 23(1978), pp. 298 - 301.

第5章 Be添加による連続細線化とその凝固組織におよぼす影響

5.1 緒 言

ノズルから噴射された連続ジェット流が回転液層中でも維持されて固化すれば連続細線が得られることになるが、固化以前に回転液層の動圧や揺らぎ、あるいはジェットと回転液層との速度差によって強度的に連続性を保持できなくなる場合もある。また、回転液層突入後、ジェットが速やかに固化されたとしても、ジェットが冷却液体によってその進路を曲げられることから、材料は適度の靱性を有する必要がある。このような状況を踏まえれば、固液共存域が広い合金の場合、回転液層中での未凝固区間が長くなり、凝固開始以前にジェットが分断される可能性が高いと考えられる。第4章では、円形断面を有する細線を得るには、できるだけ凝固開始を遅らせることが一つの方法としており、円形断面を得る条件と連続細線を得る条件は相反するようみえる。

一方、電気銅を噴射すると液層突入後粉末状になり、たとえ高い冷却速度が実現されたとしても連続細線にはなり得ない。ジェットに酸化被膜が形成されると連続細線が得られやすく⁽¹⁾、微量のCsやBeの添加が有効であると指摘されており⁽²⁾、Yamauchiら⁽³⁾は固液共存域が広いCu-Fe合金にBeを添加して連続細線を製作している。しかし、具体的な連続細線化法や元素添加による凝固組織への影響も十分明らかではなく、凝固組織制御も困難である。

そこで本章では、Cu-Fe合金と類似の平衡状態図を示し、固液共存域が広いために本紡糸法で実現できる冷却速度では連続細線の製作が困難と考えられるCo-Cu合金に、第3元素としてBeを添加することでの連続細線化法を開発することを目的とする。また、Co-Cu合金ではCu-Fe合金と同様、準安定二液分離温度以下に過冷されると二相に分離した組織が形成される⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。本紡糸急冷プロセスによる過冷によって、Beを添加した場合でも二相分離組織が得られるかどうかを調べ、Co-Cu-Be合金細線の凝固組織(dendライト2次アーム間隔)の予測法を検討するとともに、引張試験による機械的性質を明らかにすることを目的とする。

5.2 実験装置および実験方法

Fig. 5.1 に実験装置の概略を示し、紡糸条件を Table 5.1 に示す。

石英ガラス管(外径 11 mm, 内径 9 mm)を加熱成形してノズル部(円すい状絞り部長さ約 10 mm 以下)を形成させた。この噴射ノズル一体型溶解るつばに試料合金を入

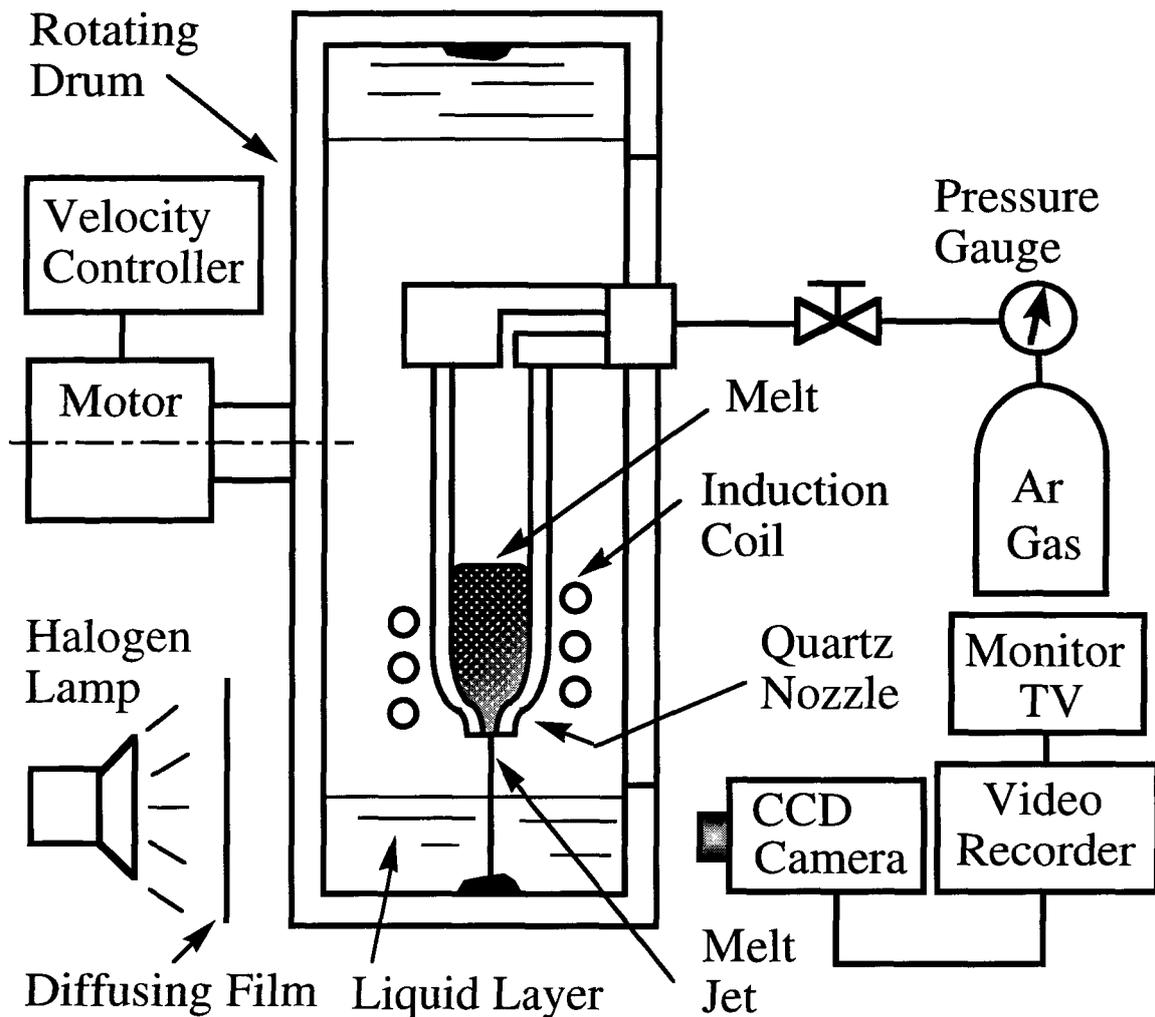


Fig. 5.1 Schematic diagram of the In-Rotating-Water-Spinning apparatus.

れ、高周波誘導加熱装置によって溶解し、回転ドラム（内径 500 mm）内に遠心力で形成させた水層（厚さ約 20 mm）中に噴射した。酸化防止のためノズル内の空気をアルゴンガスで十分置換し、石英ガラスと試料合金の反応をできるだけ抑止するため、アルゴンガスを流した状態で溶解した。噴射圧力はブルドン管式圧力計で、ドラム回転数は非接触式デジタル回転計でそれぞれ測定した。ノズル径、 d_n 、は光学顕微鏡（読取り精度 $10 \mu\text{m}$ ）で測定した。

試料合金の作成には純度 99.9% の電気銅および電解コバルトと純度 99% のベリリウムを用い、所定の原子数比になるように秤量してアルミナタンマン管に詰め、アルゴン

Table 5.1 Experimental conditions for spinning of Co-Cu-Be alloy.
The values in parentheses are for 5at.%Be.

Nozzle diameter, d_n	0.05 - 0.28 mm (0.09 - 0.16 mm)
Ejection pressure, P_n	0.25 - 0.40 MPa (0.35 MPa)
Jet incidence angle, φ_0	0.925 - 1.187 rad (0.925 - 1.100 rad)
Drum rotational speed, N_D	4.17 - 6.67 s ⁻¹ (5.02 s ⁻¹)
Distance between nozzle tip and water surface, l	5.7 - 9.7 mm (6.4 - 9.7 mm)
Temperature of water, T_f	278 - 284 K (278 - 284 K)

雰囲気中で高周波溶解し、内径約7mmの石英管で吸い上げて円柱状試料合金を作成した(以後、吸上げ材と称する)。試料合金の組成は $\{ \text{Co}_{(100-x)} \text{Cu}_x \}_{(100-y)} \text{Be}_y$ で表すことにし、 $x=5, 10, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90$ および 97 at% とし、Be については最大で $y=5$ at% とした(以後、合金の成分比を at% で表す)。Fig. 5.2 に Co-Cu 合金の平衡状態図⁽⁷⁾を示す。図中の○囲み数字が試料合金のCu濃度である。なお、1回の噴射質量は3g程度とした。

ジェット噴射状況、回転液層中でのジェット軌跡や剥離膜の形成状況をCCDビデオカメラ(シャッター開放時間 10^{-4} s)で観察し、ビデオテープに録画した(30コマs⁻¹)。ビデオ映像を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 、ノズル先端からジェット入射点までの距離(噴射距離)、 l 、および回転液層厚さを求めた。

冷却液体は水道水とし、紡糸直後に棒状水銀温度計で冷却水温度、 T_f 、を測定した。

Beを5at%添加した場合の実験では、得られたワイヤを回収して全数の長さを測定した。ドラム内円周が約1.5mなので、参考のために、回収された細線の総延長、 ΣL_i 、に占める、1.5m以上の細線の総延長、 $\Sigma L_{>1.5}$ 、の割合でも連続性の評価を行った。

急冷凝固細線の機械的性質を評価するため、室温において引張試験を行い(ひずみ速度を 1.667×10^{-4} s⁻¹とし、引張試験機クロスヘッドスピードを 3.33×10^{-6} m s⁻¹ および 8.33×10^{-6} m s⁻¹とした。)伸びと引張強さを測定した。

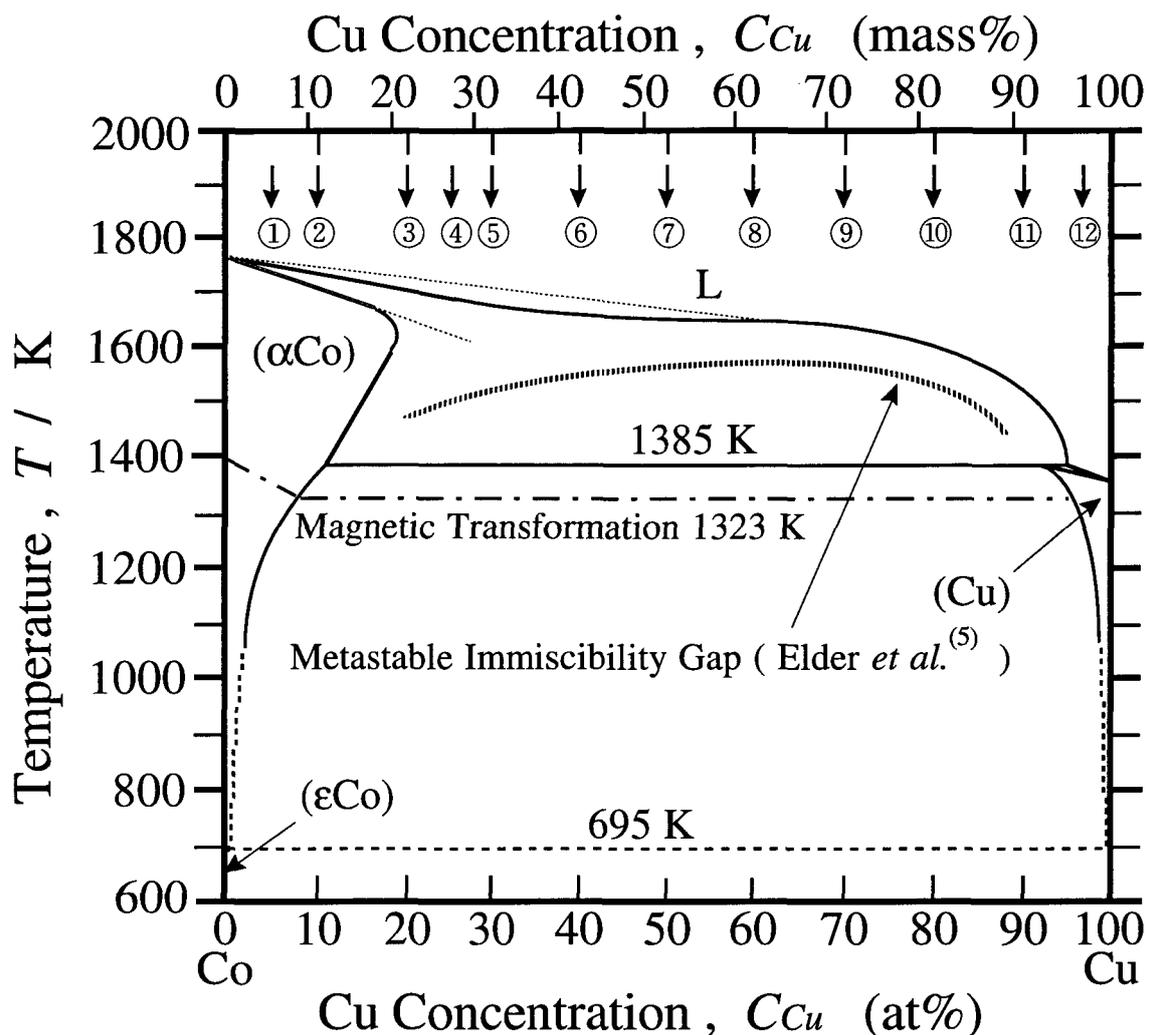


Fig. 5.2 Equilibrium phase diagram of the Co-Cu alloy system.

凝固組織はエメリー紙で湿式研磨し，アルミナ粉末を用いてバフ研磨後走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した．CoとCuの原子番号が近いことから，明瞭なコントラストを持った反射電子像を得るために，塩化第二鉄 3.6 gを濃塩酸 (比重 1.19, HCl 36% 含有) 20 ml に溶解し，エタノール 100 ml で希釈した腐食液で数秒間エッチングした (Coが多い合金ほどエッチング時間を長くした．)．凝固組織の組成依存性を，樹枝状組織についてはデンドライト2次アーム間隔で評価し，2次アーム間隔の測定は2次枝法⁽⁸⁾により行った．粒状組織については画像処理により $35 \times 22 \mu\text{m}$ の範囲の平均粒径 (粒子数 1000 個以上) で評価した．

5.3 実験結果および考察

5.3.1 Co-Cu合金およびCo-Cu-Be合金の紡糸性⁽⁹⁾

合金作成に用いた電気銅単独では回転水層入射直後から粉末状となり、線材化の兆しは全く見られなかった。CuにCoを10at%程度添加した場合、固液共存域は非常に狭いが、紡糸条件を種々変更してみたものの粉末状になるか、時として100mm程度以下の長さのものが得られるだけであった。この結果から、固液共存域の広い50at%Cu前後の組成については、連続細線を得ることが一層困難になるものと推定された。また、CuにBeを10at%添加した場合に良好な連続細線が得られたことと比較すると(後述の第6章でCu₉₀Be₁₀at%合金細線の急冷促進を検討している。), Cuに対してCoは酸化被膜形成性が低い元素と見ることができよう。

次に、Coに20at%程度までCuを添加した場合、あるいはCuに20at%程度までCoを添加した場合について、第3元素としてBeを0.7at%程度添加して連続細線化に効果があるかを調べた。この場合、短片状の凝固物にとどまり、Be添加の効果は認められたものの、連続細線を得るには十分な添加量ではないと考えられた。

そこで、Beを5at%に増量した。この場合は、Fig. 5.2に○囲み数字で示した全組成範囲において1.5m以上の長い細線が得られた。Fig. 5.3に得られた細線の表面性状と断面形状の一例を示すが、いずれの組成においても表面は非常になめらかで寸法も均一

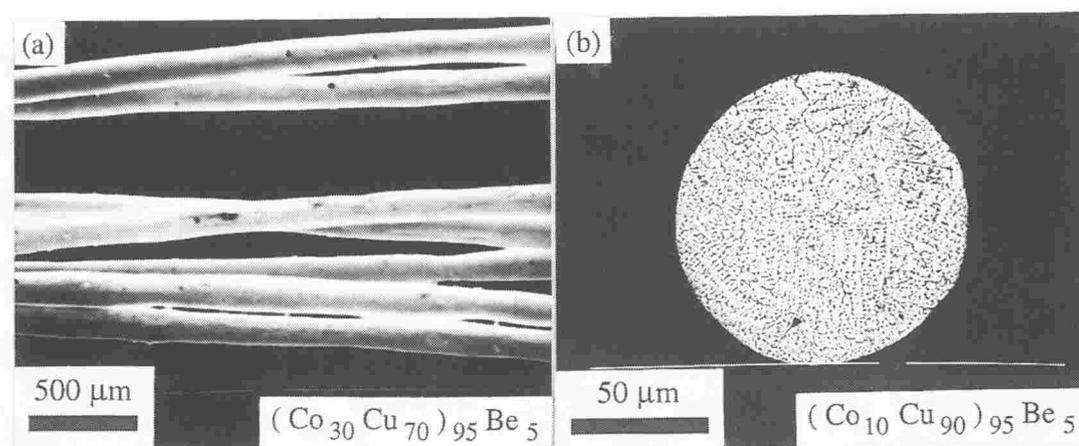


Fig. 5.3 SEM views of surface appearance and cross-sectional shape of Co-Cu-Be alloy filaments.

であり、断面形状も真円に近いものが得られた。

$\text{Cu}_{95}\text{Be}_5$ at% 合金、 $\text{Co}_{95}\text{Be}_5$ at% 合金も純Cu、純Coからの液相線の低下はいずれも40 K程度であり⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾、Co-Cu-Be 3元合金であっても、大幅な液相線の低下や固液共存域の縮小は考えられない。Beを添加することによって急速凝固が達成されたというよりは、酸化皮膜形成性が向上し、水層突入以後も連続ジェット流を保持し得たものと考えられる。

このように、連続細線を得る上で、Co-Cu合金に対してもBeはきわめて効果的な添加元素であり、また、添加量としては5 at%で十分であることがわかった。

なお、本合金系は石英ガラスノズルと反応し易く、ノズル径が極端に小さい場合や熔融状態でノズル内に長時間保持したり、石英ガラスの熱伝導率の低さから、ノズル先端を加熱コイルから過度に突き出すとノズル詰まりを起し易く、ノズル径が0.1 mm程度の場合でも、正常な噴射を行うのは容易ではなかった。さらに、Co寄りの組成ほど液相線温度が高くなるが、石英ガラスが軟化し出す温度に近く、この点でも正常噴射を行うのが難しかった。現有実験装置では、あらかじめ所定の噴射圧力でノズル内にアルゴンガスを流しながら急速加熱し、ノズル形状を急激に絞った方がノズル詰まりを起しにくいこともわかった。

5.3.2 $\{\text{Co}_{(100-x)}\text{Cu}_x\}_{95}\text{Be}_5$ 合金細線の連続性⁽⁹⁾

Fig. 5.4⁽⁹⁾ に得られた細線の連続性を示す。すべての組成範囲において1.5 m以上の細線が得られ、Cu量が少ないほど長い細線が得られる傾向があった。ただし、50%Cuにおいて最大長さが他の組成に比べて短くなっているが、紡糸を繰り返してみたものの結果は同様であった。

$\Sigma L_{>1.5} / \Sigma L_i$ については、一部の組成を除いて50%以上の高い割合となった。ビデオ観察の結果、合金が溶解し出すとノズルと反応しはじめ、ノズル内壁に反応層が形成された。加圧しながら加熱しているものの、このノズルとの反応が一段落した後に安定な噴射が行われるため、噴射の前半は安定なジェット軌跡を描かず連続性が悪くなっていた。また、噴射質量と噴射圧力から噴射時間は3 s程度にしかならず、全噴射時間に対して安定した噴射が行われている時間が短いために、 $\Sigma L_{>1.5} / \Sigma L_i$ を100%にすることは容易ではなかった。噴射質量を倍増して大量の連続細線の製作を試みたが、合金とノズルの反応が進行しすぎたためか、途中でノズル詰まりを起し、良好な結果は得られなかった。

最大長さが長く、 $\Sigma L_{>1.5} / \Sigma L_i$ が大きいほど、総合的な紡糸性が良いであろうと考えたが、極端にCu量が多い場合を除けば、総合的な紡糸性はCu量には特に依存しないよ

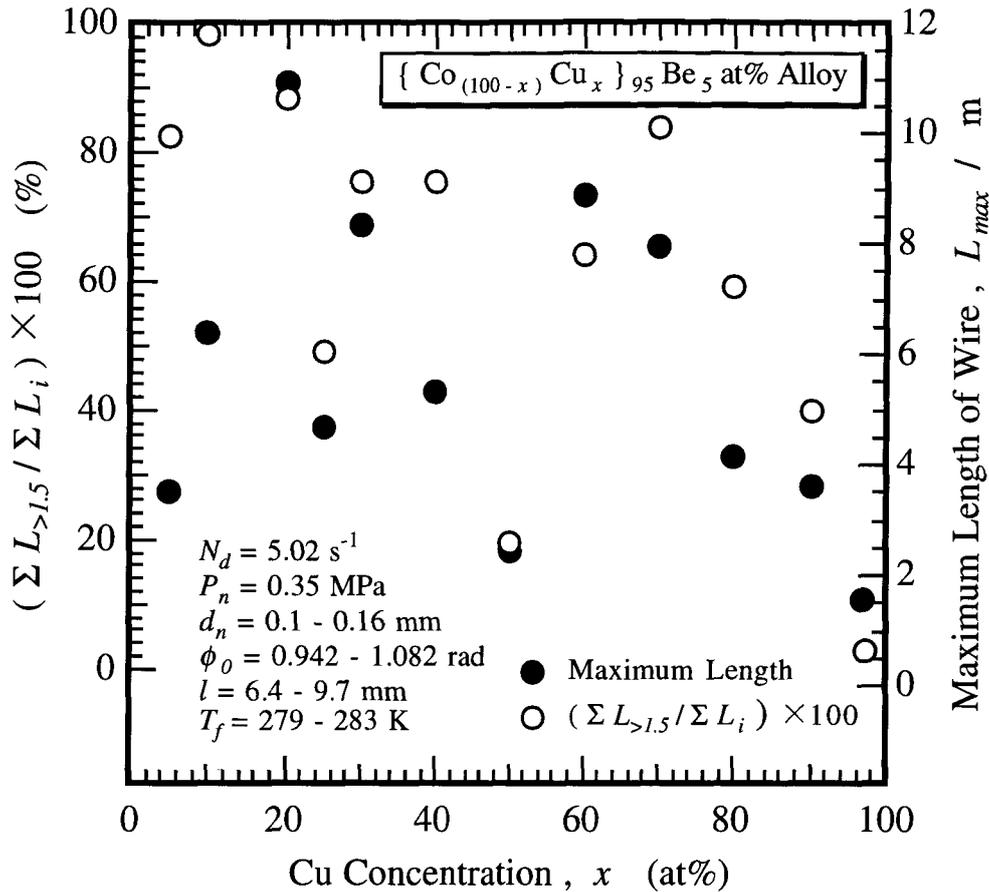


Fig. 5.4 Spinnability of Co-Cu alloys with 5 at%Be.

うである。本合金と石英ガラスとの取り合わせでは、5.3.1でも述べたように、合金の迅速溶解と迅速噴射が連続細線を得る上で重要な条件と考えられる。もし、合金との反応性の小さいノズルが使用できれば、より連続性の良い細線が得られるであろう。

5.3.3 $\{Co_{(100-x)}Cu_x\}_{95}Be_5$ 合金の凝固組織⁽⁹⁾

Fig. 5.5⁽⁹⁾ に吸上げ材(徐冷材)の凝固組織の一部を示す。(a) ~ (d) に示すように、5 ~ 70 at%Cu までは Co-rich 相がデンドライト凝固した組織であった。この組成範囲では、Cu 量の増大に伴いデンドライト2次アーム間隔が狭くなっていく傾向があった。(e) の 80 at%Cu では Co-rich 相のデンドライト化は認められず、不規則に分散した中から Cu-rich 相の析出が見られた。90 at%Cu では Co-rich 相が一層細かく分散した組織であったが、Co-rich 相からの Cu-rich 相の析出は特に認められなかった。90 および 97 at%Cu では、(f) に示すように Cu-rich 相のデンドライト状凝固が認められるようになった。

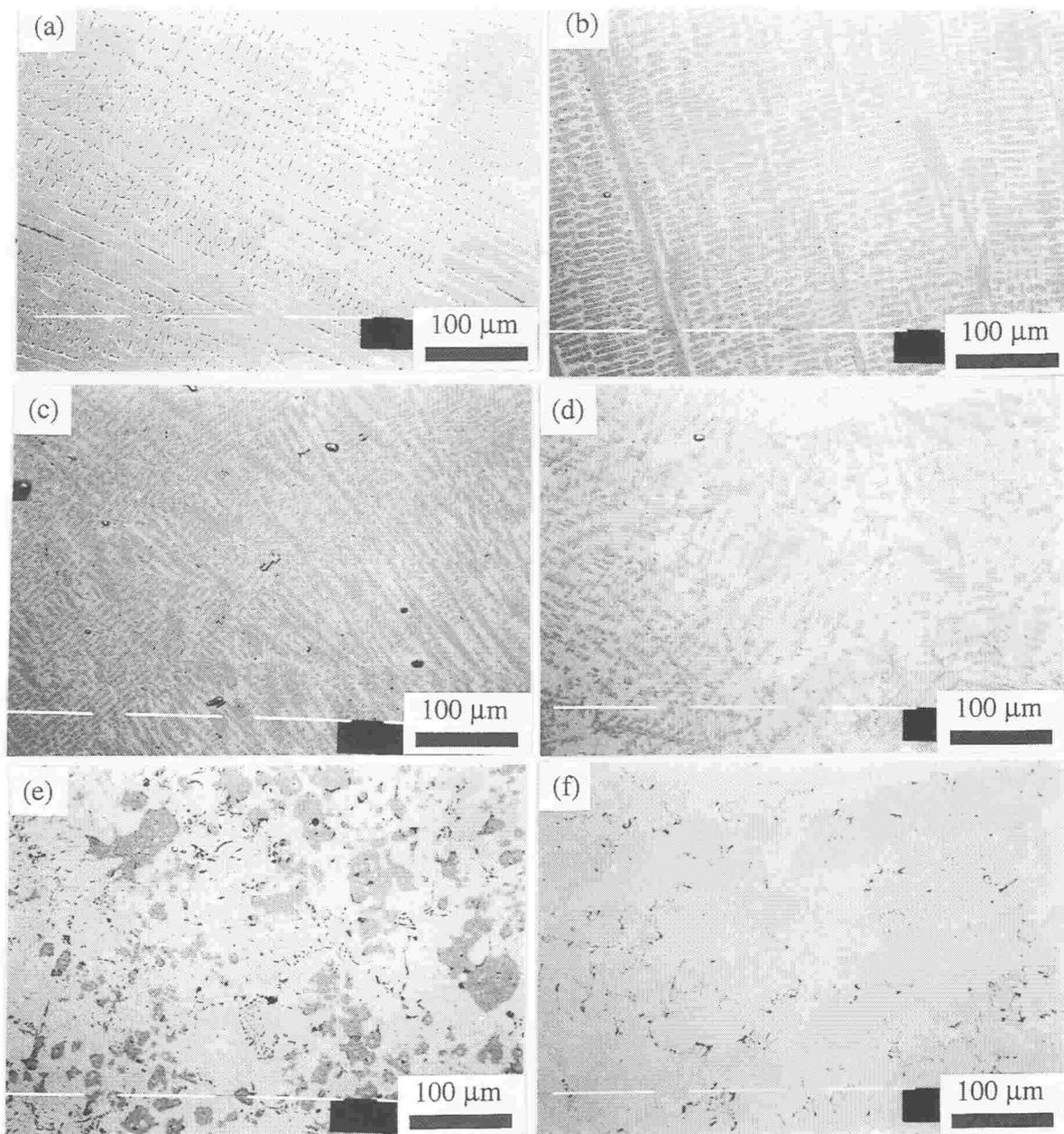


Fig. 5.5 SEM views of slowly solidified structure of $\{\text{Co}_{(100-x)}\text{Cu}_x\}_{95}\text{Be}_5$ alloys.
 (a) $x = 20$ at%, (b) $x = 40$ at%, (c) $x = 50$ at%, (d) $x = 70$ at%,
 (e) $x = 80$ at%, (f) $x = 97$ at%.

また、80～97 at%Cu では、デンドライト樹間にCu-Beの共晶組織 ((e) (f) 中の黒部) が見られた。

Fig. 5.6 (a)～(d)⁽⁹⁾ に5～50 at%Cu までの紡糸急冷材の凝固組織を示す。急冷しても

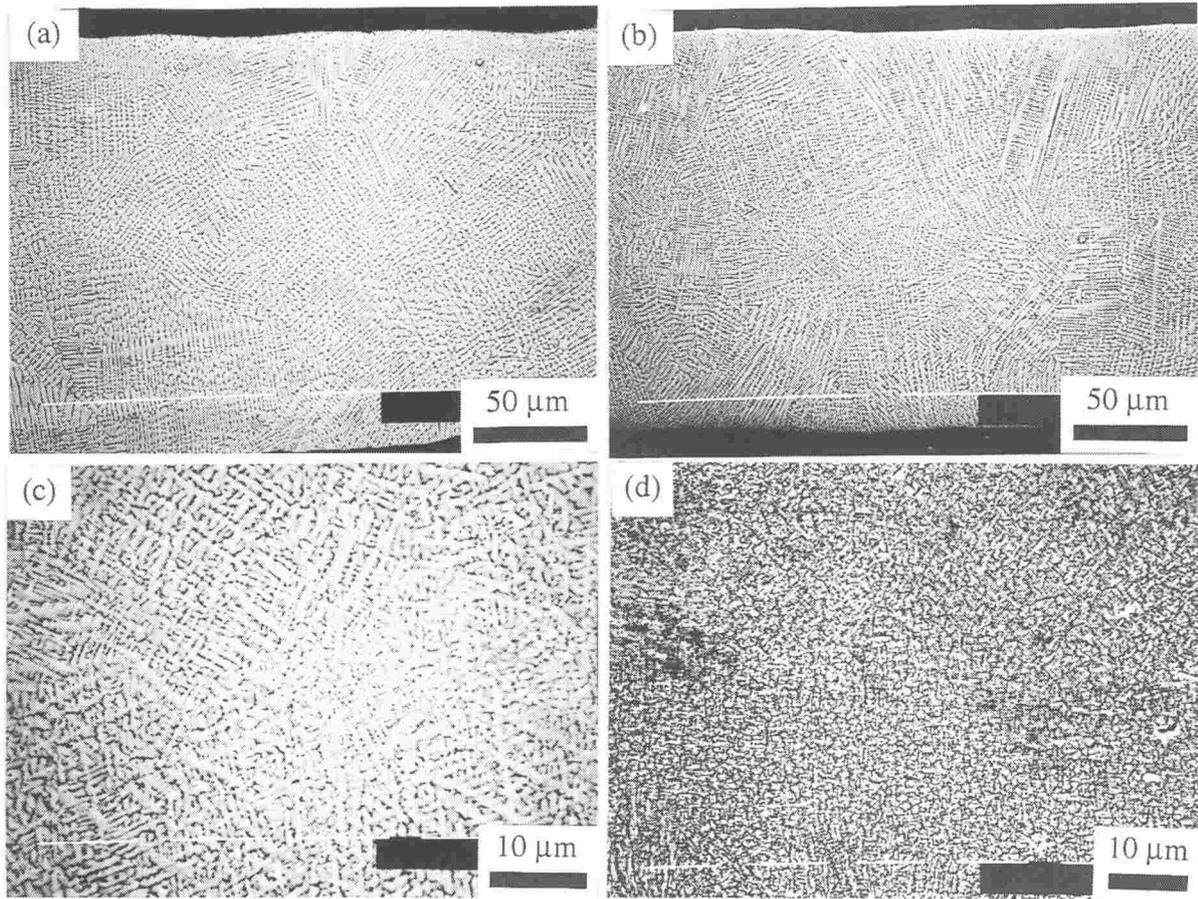


Fig. 5.6 SEM views of rapidly solidified structure of $\{\text{Co}_{(100-x)}\text{Cu}_x\}_{95}\text{Be}_5$ alloys.
 (a) $x = 5$ at%, (b) $x = 20$ at%, (c) $x = 30$ at%, (d) $x = 50$ at%.

デンドライト凝固であることに変化はないものの、大幅に組織が微細化されていた。吸上げ材と同様、Cu量の増加に伴いデンドライト2次アームが細くなっていく傾向が認められた。Fig. 5.2 に示したように、Co-Cu合金の状態図には準安定二液分離曲線が存在していると報告されている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。Nakagawa⁽⁴⁾ は、50 at%Cu 付近の組成では他の組成よりも小さな過冷度でこの二液分離線に到達することを報告している。しかし、本紡糸急冷過程では 50at%Cu でも二相分離組織には至らなかった。

Fig. 5.7⁽⁹⁾ に 60 at%Cu の場合の細線断面全体の凝固組織を示す。デンドライト凝固の形跡はなく、二相分離組織が得られた。Fig. 5.7 (a) では粒状組織であるものの、外表部での粒子径が大きくなっていた。一方、Fig. 5.7 (b) は (a) よりノズル径を大きくして紡糸した場合で、Co-rich相は大きな島状に分布し、細線中心部と外表部での違いは見ら

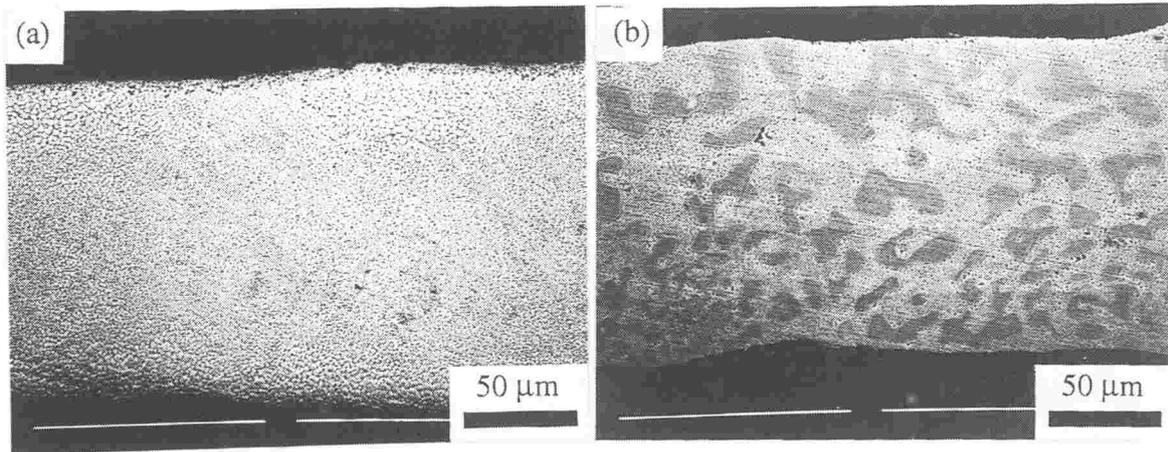


Fig. 5.7 SEM views of the longitudinal section of rapidly solidified structure of $(\text{Co}_{40}\text{Cu}_{60})_{95}\text{Be}_5$ wire. (a) $d_n = 0.12$ mm, $\varphi_0 = 1.012$ rad, (b) $d_n = 0.15$ mm, $\varphi_0 = 0.925$ rad.

れなくなった。

Fig. 5.8⁽⁹⁾ に Fig. 5.7 (a), (b) の紡糸時のジェット軌跡を示す (縦軸の Y_w は水層表面からの深さであり, 横軸の X_0 はジェット入射点より水層表面に沿った長さである.)。ジェット入射角, φ_0 , は Fig. 5.7 (b) の方が小さいため, Fig. 5.7 (a) よりジェットの進入深さは浅かった。水層突入時のジェットの温度を 1700 K として, Cu の熱物性値を代用し, 凝固に伴う潜熱放出を考えないで冷却過程をシミュレートした。その結果, ジェットが水層突入から 15mm 水層中を進行する間 (時間にして約 1.8 ms) の平均冷却速度は, Fig. 5.7 (a) の場合で $5.46 \times 10^4 \text{ K s}^{-1}$ であり, Fig. 5.7 (b) で $3.62 \times 10^4 \text{ K s}^{-1}$ であった。この冷却速度の違いが二相分離の形態に影響をおよぼしたものと考えられる。すなわち, 過冷液相からスピノーダルの的に分離した二液相は, 各々の液相の密度差による対流や, 表面張力に基づくマランゴニ対流および噴射時の対流などの流動による衝突などで合体して粗大化し, 冷却速度が高い場合にはこの粗大化過程が抑制されたものと考えられる。したがって, より微細な粒状組織とするためには二液分離後の冷却速度を上げることが重要で, 細線径を細くするか冷却媒体の冷却能を上げることが必要であると思われる。

Fig. 5.9⁽⁹⁾ (a) に 70 at%Cu の場合の凝固組織を示すが, 80 at%Cu でも同様の二相分離組織となった。Elderら⁽⁵⁾ は, 準安定二液分離曲線は 50 at%Cu よりやや Cu 側にシフトすることを示している。すなわち, 50 at%Cu, 60 at%Cu, 70 at%Cu, 80 at%Cu および 90

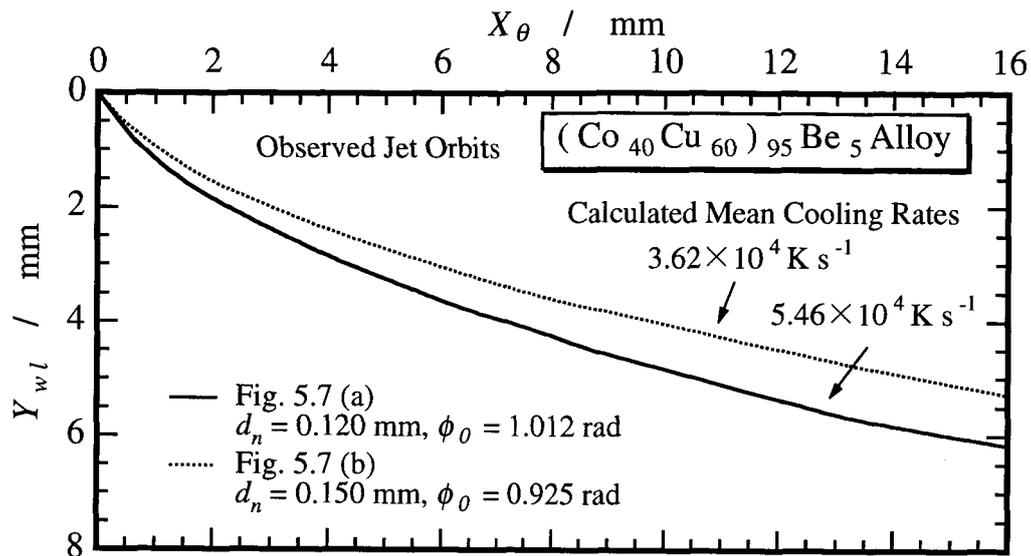


Fig. 5.8 Observed jet orbits in the rotating water layer.

at%Cu において、液相線と二液分離曲線との温度ギャップは、それぞれおよそ 100 K, 80 K, 75 K, 80 K および 120 K である。70 at%Cu, 80 at%Cu における温度ギャップが 60 at%Cu と同程度であること、冷却過程のシミュレーションによる冷却速度も、 $5.28 \times 10^4 \text{ K s}^{-1}$, $4.89 \times 10^4 \text{ K s}^{-1}$ で、60 at%Cu におけると同程度の冷却速度が実現できていることから、二相分離に必要な過冷が達成された結果と考えられる。なお、60 at%Cu より粒径の微細化が認められたが、Fig. 5.7 (a) のような外表部と中心部での粒径の差異や、Fig. 5.7 (b) のようにCo-rich相が島状に分布した組織は認められなかった。

90 および 97 at%Cu では、Fig. 5.3 (b) や Fig. 5.9 (b) に示すように、Cu-rich相のデンドライト組織となっていた。

Be添加によって準安定二液相分離温度が変化したか、あるいは、Be添加によって本紡糸急冷過程による過冷が抑制されたかどうかは不明であるが、少なくとも、60 ~ 80 at%Cu の範囲では二相分離組織が得られたことから、5 at% 程度のBe添加においてはCo-Cu合金の凝固組織形成に著しい影響をおよぼしていないものと考えられる。

Fig. 5.10⁽⁹⁾ に Co-rich 相のデンドライト2次アーム間隔の組成依存性を示す。60 ~ 80 at%Cu の急冷材の場合は粒状組織となったことから平均粒径で示した。また、90 および 97 at%Cu 急冷材は Cu-rich 相のデンドライト2次アーム間隔を示した。吸上げ材に比べて紡糸急冷材では2次アーム間隔は約 1 桁小さくなっていた。デンドライト2次アーム

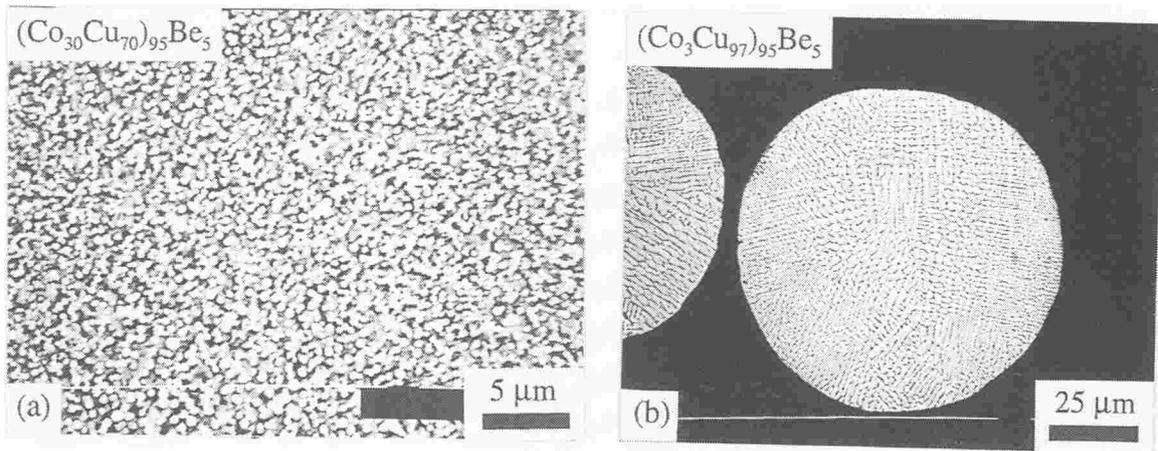


Fig. 5.9 SEM views of the rapidly solidified structure of $(\text{Co}_{30}\text{Cu}_{70})_{95}\text{Be}_5$ and $(\text{Co}_3\text{Cu}_{97})_{95}\text{Be}_5$ wire.

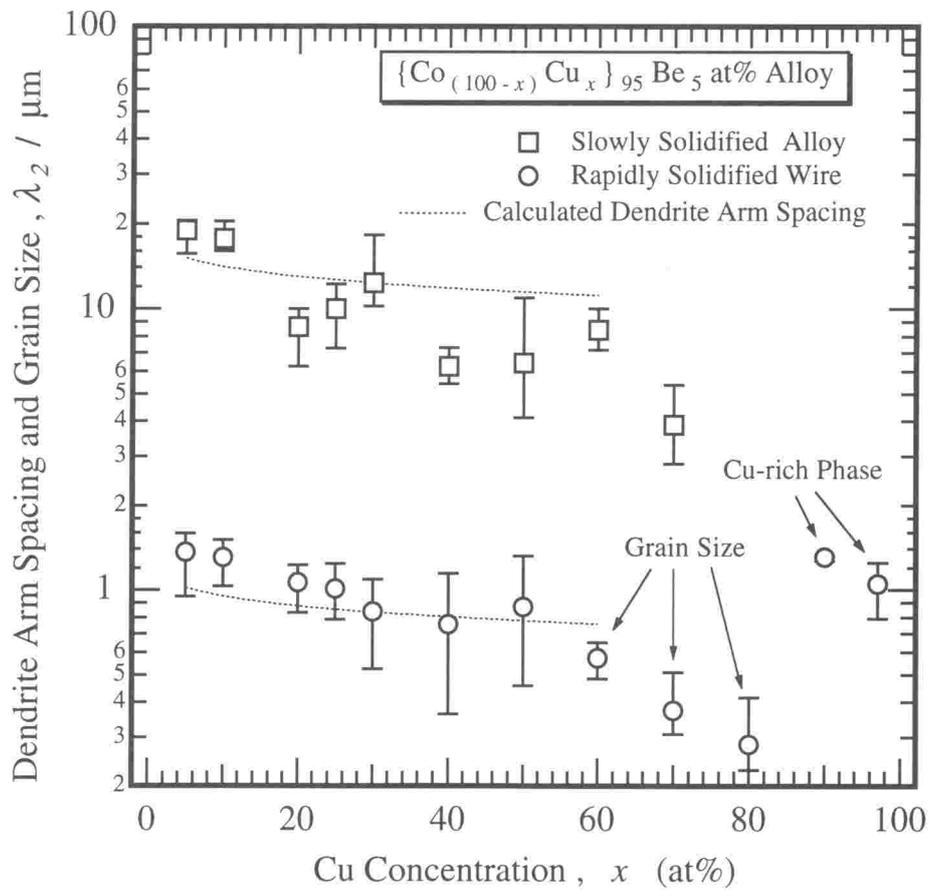


Fig. 5.10 Relation between dendrite arm spacing or grain size and Cu concentration.

ム間隔は凝固区間の冷却速度の約 1/3 乗に逆比例することが知られている⁽¹²⁾。この関係から、吸上げ時と紡糸急冷時では冷却速度に約1000倍の差があるということになる。吸上げ時の合金の温度変化を測定した結果、平均冷却速度(部分凝固も含む)としてはおよそ数十 K s^{-1} のオーダーであると推定された。一方、Fig. 5.8 に示したように、紡糸急冷時の冷却速度は 10^4K s^{-1} のオーダーと計算された。この場合、凝固潜熱の放出を考えていないが、第3章における $\text{Cu}_{85}\text{Be}_{11}\text{Fe}_5$ at%合金の凝固解析結果を参考にすれば、凝固区間においても 10^4K s^{-1} のオーダーの冷却速度を維持できているものと考えられる。このことから本合金系においても、デンドライト2次アーム間隔が凝固区間の冷却速度の約 1/3 乗に逆比例する関係にあると考えられる。

また、吸上げ材や 50 at%Cu 以下の急冷材では、Cu量の増大にともないデンドライト2次アーム間隔が、ノズル径や測定場所によってばらつきを生じているが、平均的には減少する傾向がある。そこで、デンドライト粗大化終了時の2次アーム間隔、 λ_2 、と部分凝固時間、 t_f 、の関係⁽¹³⁾から、

$$\lambda_2 = C_\lambda \left\{ \frac{-\ln\left(\frac{C_{LE}}{C_{Cu0}}\right)}{m_L(1-k_0)(C_{LE}-C_{Cu0})} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (5.1)$$

とにおいて、 λ_2 と Cu 濃度の関係を調べた。その際、Co-Cu 2元平衡状態図の液相線と固相線を Fig. 5.2 に示した破線のような直線と仮定した。ここで、 m_L は液相線のこう配であり、 k_0 は分配係数であるが、凝固開始時における分配係数を用いた。 C_{LE} はデンドライト粗大化終了時の液相濃度で、 $C_{LE} = 95.2$ at% (Co-Cu 2元平衡状態図における包晶反応濃度) とした。 C_{Cu0} は初期 Cu 濃度である。係数、 C_λ 、は $5.5(\Gamma \cdot D_L \cdot t_f)^{1/3}$ で、 Γ はギブス・トムソン係数 ($=\sigma T_m / (\rho \Delta H_m)$); ここで、 σ は表面張力、 T_m は融点、 ρ は密度、 ΔH_m は凝固潜熱) で、 D_L は液相中での溶質拡散係数である。正確な t_f の値が不明なため、中間組成の 30 at%Cu のデンドライト2次アーム間隔から、 C_λ を定数として初期Cu濃度 5 ~ 60 at% の範囲で λ_2 を計算した。なお、 $C_{LE} = 100$ at% としても計算結果の違いは 0.3 % 以内であった。計算結果を Fig. 5.10 に破線で示す。徐冷材、急冷材とも測定値と計算値は、その傾向において比較的良い一致が見られ、デンドライト2次アーム間隔は、式(5.1)である程度予測可能と考えられ、このことから5 at%程度のBe添加はCo-Cu合金の凝固組織形成に著しい影響をおよぼしていないものと考えられる。

5.3.4 $\{Co_{(100-x)}Cu_x\}_{95}Be_5$ 合金細線の機械的性質⁽⁹⁾

Fig. 5.11⁽⁹⁾ および Fig. 5.12⁽⁹⁾ に引張試験を行った結果を示す。

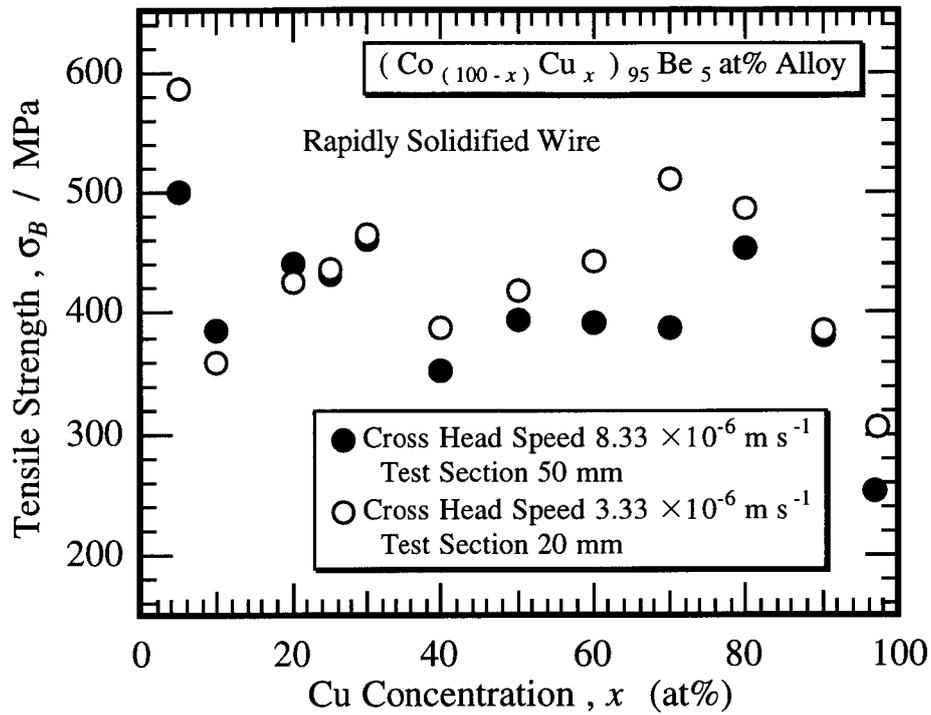


Fig. 5.11 Relation between tensile strength and Cu concentration of rapidly solidified wires.

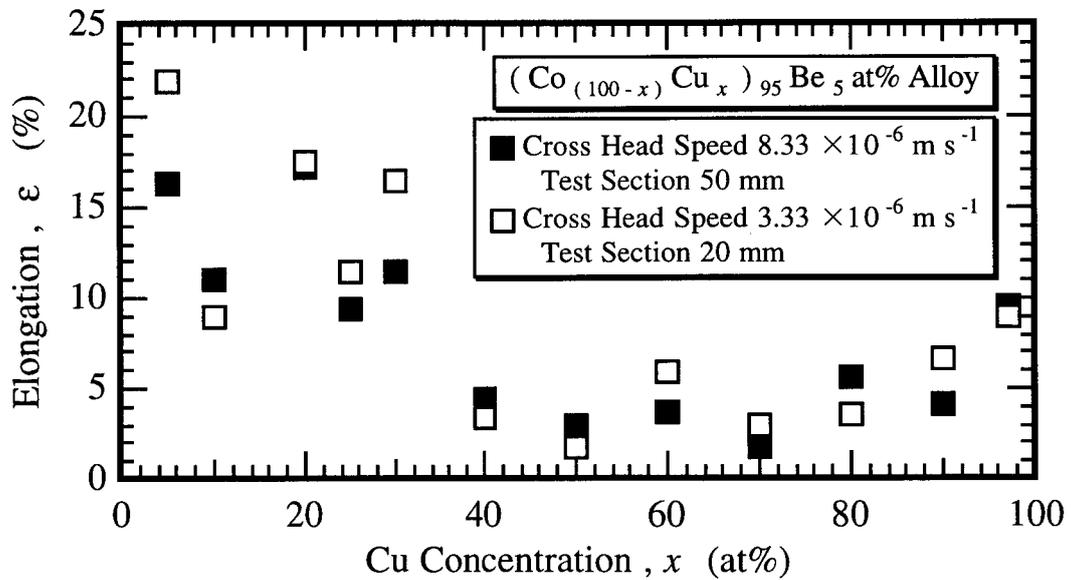


Fig. 5.12 Relation between elongation and Cu concentration of rapidly solidified wires.

引張強さは、5 at%Cu で 500 MPa を越える高い応力値を示したが、Cu量の増加に伴い減少傾向がみられ、60～80at%Cu の二相分離組織では 400 MPa 程度の低い値となった。80 at%Cu 以上ではCu量の増加に伴い引張強さが急激に減少した。

一方、伸びは、0～50at%Cu においてはCu量の増加に伴い減少したが、30 at%Cu 以下の組成では 10 % 程度以上の高い伸びを示した。40～70 at%Cu では 5 % 以下の低い伸びにとどまり、70 at%Cu 以上においてはCu量の増大に伴い、伸びが斬増した。

Fig. 5.13⁽⁷⁾ に引張破断部の SEM 像を示す。 dendrait 凝固組織となった 20 at%Cu の細線では明瞭な延性破面を示している。一方、二相分離組織となった 60 at%Cu の細線 (Fig. 5.7 (b) のように、Co-rich 相が島状に分布した組織) では、ほとんどの粒子が変形していない状態で破断している。

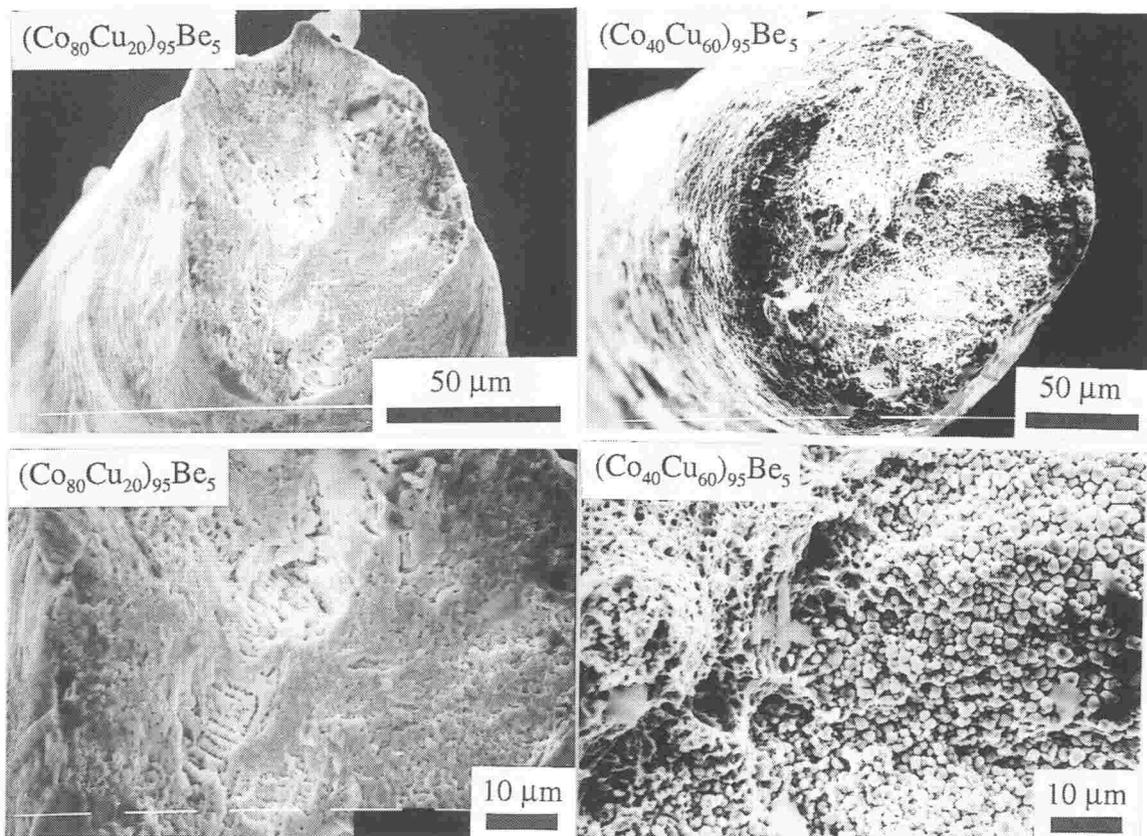


Fig. 5.13 SEM views of tensile fracture surfaces of $(\text{Co}_{80}\text{Cu}_{20})_{95}\text{Be}_5$ and $(\text{Co}_{40}\text{Cu}_{60})_{95}\text{Be}_5$ wires.

ところで、溶融ジェットはドラム壁に到達後、半径250mmの曲げを常に受けることになる。連続細線を得るには、凝固以前にジェットを破断させないことは当然であるが、凝固後においても、少なくともドラム半径の曲げに耐えうる靱性を有し、折損しない材質である必要がある。Fig. 5.12 に示したように40～70 at%Cuの細線の伸びは非常に小さく、極端に曲率の大きな曲げには耐えられないものと思われたが、得られた細線はどの組成においても、Fig. 5.14 に示すように結び目を作成できるほどの曲げが可能であった。この靱性の高さも細線の連続性を向上させるのに寄与したものと思われる。

低い伸びでありながら曲率の大きい曲げが可能であるという、一見相反するような性質は大変興味深い。Fig. 5.11 に示したように60～80 at%Cuの細線の引張強さは他の組成の細線と同程度であり、微細粒子の結合力が高いことが一因と考えられるが、このような性質がどのようなメカニズムで生じたのかを解明することも重要である。

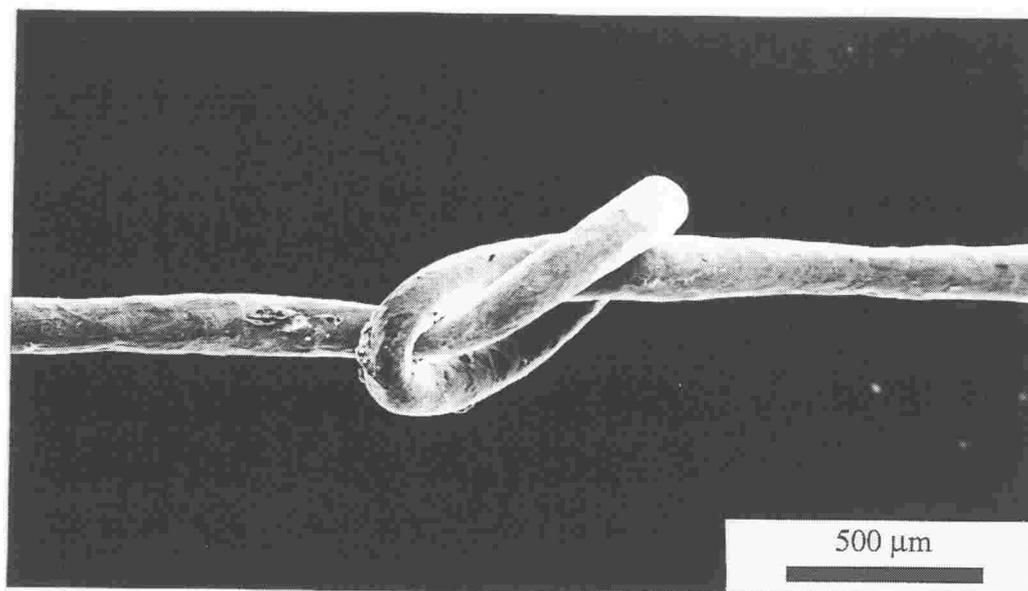


Fig. 5.14 SEM view of the as-cast $(\text{Co}_{50}\text{Cu}_{50})_{95}\text{Be}_5$ wire with full ductility.

5.4 結 言

Co-Cu合金は広範な固液共存域を有し、回転水中紡糸法による連続細線の製作が困難と予想された。第3元素としてBeを微量添加し、細線の連続性の向上にどの程度効果があるかを調べた。また、凝固組織におよぼす組成依存性と急冷による組織変化を調べ、引張試験も行った結果、以下のことが明らかとなった。

(1) Co-Cu 2元合金では、Co寄りおよびCu寄りの比較的固液共存域の狭い組成でも、連続細線は得られなかった。

(2) Beを1at%程度添加するだけで連続細線が得られる兆しが現れ、5 at% 添加した場合には、全組成範囲においてドラム周囲長さ (1.5m) 以上の連続細線が得られた。Co-Cu合金に対してBeは連続細線化に効果的な添加元素であり、添加量は5 at% で十分であることがわかった。また、安定したジェット流を得るには、噴射ノズル絞り部を急激に絞り、ノズルとの反応が過剰に進行し過ぎない内に溶解し、噴射することが重要であった。

(3) 吸上げ材 (徐冷材) の凝固組織は、5 ~ 70 at%CuまではCo-rich相がデンドライト凝固した組織で、デンドライト2次アーム間隔はCu量の増加にともない、20 μm から4 μm まで減少していく傾向があった。80 at%Cu以上ではCo-rich相のデンドライト形態は認められず、Cu-rich相のデンドライトが認められた。

(4) 紡糸急冷材の凝固組織は、5 ~ 50 at%CuまではCo-rich相が、90 at%Cu以上ではCu-rich相がそれぞれデンドライト凝固した組織であった。急冷によって生じる過冷による二相分離は60 at%Cuで明瞭に判別でき、冷却速度が高いとCo-rich相とCu-rich相がそれぞれ粒状に分離し、冷却速度が低い場合にはCo-rich相がCu-rich相の中に島状に分布した。70および80 at%Cuでは、細線断面全体に粒状に二相分離した組織であった。

(5) 吸上げ材と紡糸急冷材のデンドライト2次アーム間隔の違い、吸上げ時の温度測定結果および紡糸時の冷却過程のシミュレーションから、本合金系についても、デンドライト粗大化終了時の2次アーム間隔が凝固区間の冷却速度の約1/3乗に逆比例するという一般則が適用できると考えられる。また、Beを5 at%添加した場合でも、徐冷材および急冷材ともに、デンドライト2次アーム間隔は、式(5.1)である程度予測可能と考えられ、この程度のBe添加量はCo-Cu 2元合金の凝固組織形成を著しく変化させるものではないと考えられる。

(6) 得られた細線は結び目ができるほどの曲げが可能であり、5 at%Cuで20%程度の高い伸びを示した。しかし、Cu量の増大に伴い伸びは減少し、40 ~ 70 at%Cuでは5%以下の低い伸びにとどまった。引張強さは5 at%Cuで500 MPaを越える高い値を示したが、その他の組成では300 ~ 500 MPaであった。また、細線の断面形状については、

実験を行ったすべての組成範囲において円形に近いものが得られた。

参考文献

- (1) 大中逸雄, 福迫達一: 溶融鉛ジェットの水中および大気中噴射による細線の製造とジェットの安定性, 日本金属学会誌, 42 (1978), pp. 415 - 424.
- (2) 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. 584 - 587.
- (3) I. Yamauchi, I. Ohnaka and T. Mitui: Rapid Solidification of Cu-Fe Alloys, *MRS Int. Mtg. on Adv. Mats.*, 3(1989), pp. 609 - 614.
- (4) Y. Nakagawa: Liquid Immiscibility in Copper-Iron and Copper-Cobalt Systems in the Supercooled State, *Acta Metall.*, 10(1958), pp. 704 - 711.
- (5) S. P. Elder, A. Munitz and G. J. Abbaschian: Metastable Liquid Immiscibility in Fe-Cu and Co-Cu Alloys, *Mater. Sci. Forum*, 50(1989), pp. 137 - 150.
- (6) I. Yamauchi, N. Ueno, M. Shimaoka and I. Ohnaka: Undercooling in Co-Cu Alloys and its Effect on Solidification Structure, *J. Mater. Sci.*, 33(1998), pp. 371 - 378.
- (7) T. Nishikawa and K. Ishida: *Binary Alloy Phase Diagram*, Ed. by T. R. Massalski, ASM, OH, USA, (1986), p. 760.
- (8) 軽金属学会, 鑄造・凝固部会: デンドライトアームスペーシング測定手順, 軽金属, 38(1988), pp. 54 - 60.
- (9) 島岡三義, 大中逸雄, 山内 勇, 前田宗彦: 回転水中紡糸法によるCo-Cu-Be合金細線の製作とその凝固組織, 日本金属学会誌, 61 (1997), pp. 1115 - 1121.
- (10) D. J. Chakrabarti and D. E. Laughlin: *Binary Alloy Phase Diagram*, Ed. by T. R. Massalski, ASM, OH, USA, (1986), p. 450.
- (11) 日本金属学会編: 金属データブック(改訂3版), 養賢堂 (1993), p. 495.
- (12) H. Matyja, B. C. Giessen and N. J. Grant: The Effect of Cooling Rate on the Dendrite Spacing in Splat-Cooled Aluminium Alloys, *J. Inst. Metals*, 96(1968), pp. 30 - 32.
- (13) 大中逸雄, 荒木孝雄: 溶融加工学, コロナ社 (1989), p. 44.

第6章 電磁力による溶融合金ジェット流の能動制御とその応用

6.1 緒 言

回転液中紡糸法における最適紡糸条件がいくつか報告されており⁽¹⁾⁻⁽¹⁴⁾，第4，第5章でも円形断面を有する連続細線の製作に関して検討し，最適紡糸条件の絞り込みを容易にする方法を明らかにしてきたが，紡糸条件の検討だけでは解決が非常に困難な問題もある．たとえば，純Alのように密度の小さい合金やノズル径が非常に小さい場合は，溶融ジェットが液層中に深く進入できなかつたり，あるいは液層表面でジャンプしたり⁽¹¹⁾，場合によっては回転ドラム内を一周したワイヤがノズル等に絡みつくななどの問題を生じることがある．

また，第3章では直径 0.15 mm 程度の Cu-Be-Fe 合金細線の場合で，凝固区間の平均冷却速度は $10^4 \sim 10^5 \text{ K s}^{-1}$ 程度であろうと推定した．しかし，この程度の冷却速度では，非晶質細線化は一部の合金組成に限られる．冷却速度を上げるためには冷却水サブクール度を大きくすることが効果的であることを第2，第3章で明らかにしているが，実用においては限界に近いサブクール度（90 K 前後）で紡糸を行っており，冷却水温度を調節することで冷却速度を格段に向上させることは期待できない．溶融合金ジェットは回転液層流れに対して傾斜して流れることから，第3章では熱伝達率の減少分， $f(\vartheta)$ を乗じて伝熱係数を補正した．ジェットの急冷を促進するにはこの補正係数， $f(\vartheta)$ を 1 に近づけることであるが，ジェットに作用する液層の動圧が上昇するので，細線断面形状の円形度が低下してしまう可能性がある．

そこで本章では，紡糸条件の見直しだけでは上記の問題を解決することが困難と考え，永久磁石を対向設置することで形成される静磁場中で回転液中紡糸を行い，ジェットに通電することによって得られる電磁力で溶融合金ジェット流を能動的に制御する方法を開発した．これによって，低密度溶融合金ジェット流を確実に回転液層内に突入させるとともに，ジェット流と回転液層流れとの傾斜の度合いを変化させてジェットの急冷を促進させること，また，細線断面形状の高円形度化を検討した．さらに，従来，本紡糸法では連続細線の製作に主眼が置かれているが，電磁力をパルス的に付与してジェットを分断し，短繊維材を製作する方法も検討した．

なお，回転液中紡糸法への磁力の適用例として，強磁性材料の磁石への吸着力を利用して，連続巻き取りを行って生産の合理化を図った例がある⁽¹⁵⁾．この場合，対象が強磁性材料に限定される上に，本研究とは全く異なった着眼によるものである．

6.2 実験装置および実験方法

Fig. 6.1 に実験装置の概略を示す。石英ガラス管 (外径 11mm, 内径 9mm) を加熱

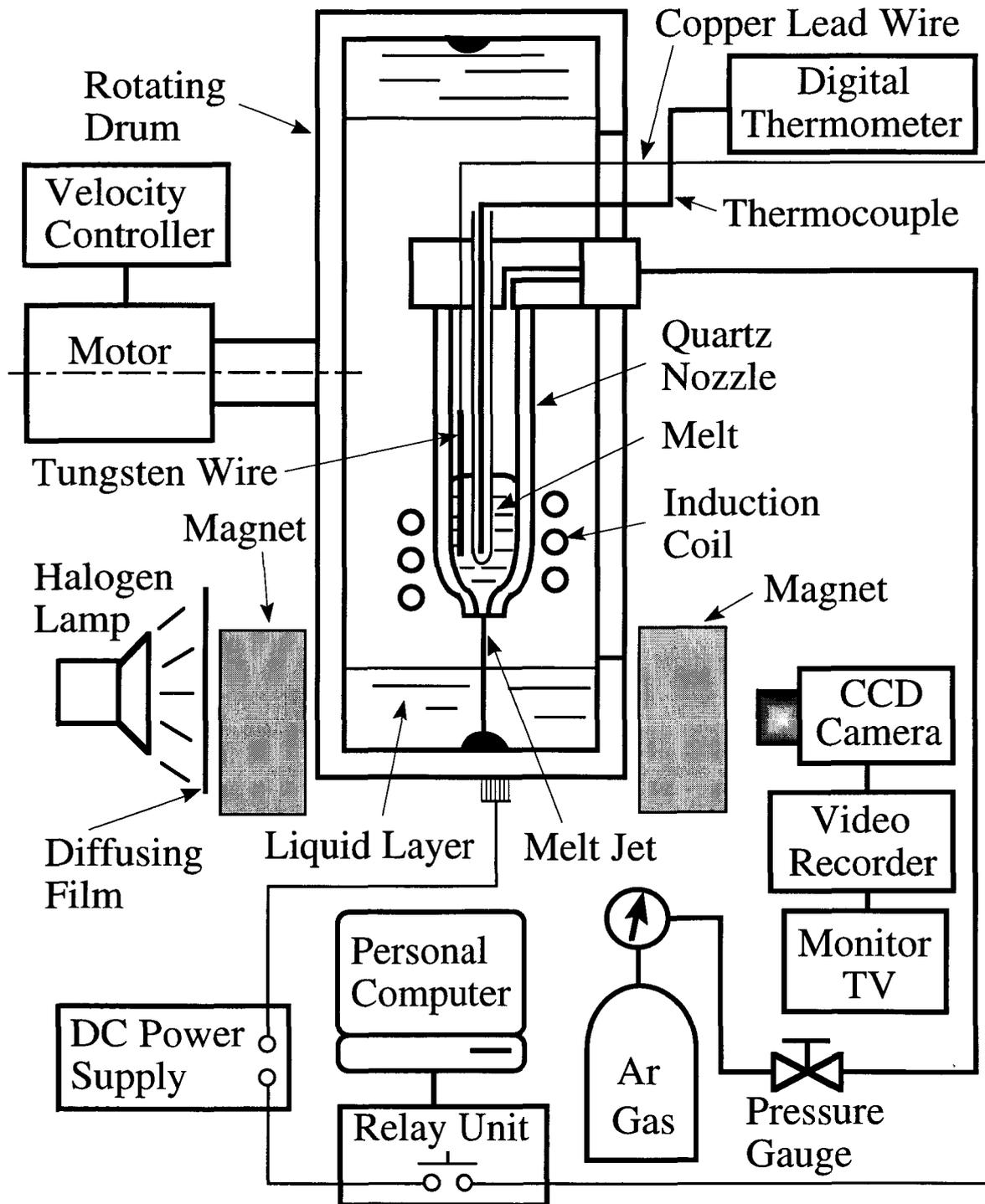


Fig. 6.1 Schematic diagram of the in-rotating-liquid-spinning apparatus.

成形してノズル部（円すい状絞り部の長さ約 10 mm 以下）を形成させた。この噴射ノズル一体型溶解るつぽに試料合金を入れ、酸化防止のためノズル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溶解し、ステンレス製回転ドラム（内径 500 mm，幅 40 mm，側壁は透明アクリル製）内に遠心力で形成させた液層（厚さ約 20 mm）中に噴射した。ノズル径， d_n ，は光学顕微鏡（読取り精度 10 μm ）で測定し，噴射圧力はブルドン管式圧力計で，ドラム回転数は非接触式デジタル回転計でそれぞれ測定した。

Fig. 6.2 に示すように，Nd-Fe-B系永久磁石を 80 mm の間隔を隔てて対向設置して磁場を形成し，ホール素子形磁束計で磁束密度を測定した（測定精度は 0 ~ 1 T の測定レンジで ± 0.02 T）。Fig. 6.2(a) における磁石間の磁束密度分布を Fig. 6.3 に示すが，磁石間中央の最大磁束密度は約 0.45 T であった。ジェットへの通電は Fig. 6.1 に示すように，溶湯内にタングステン線を挿入し，ステンレス製のドラム円筒部外側に銅製ブラシを接触させて電気回路を構成し，直流安定化電源により一定電流を流した。

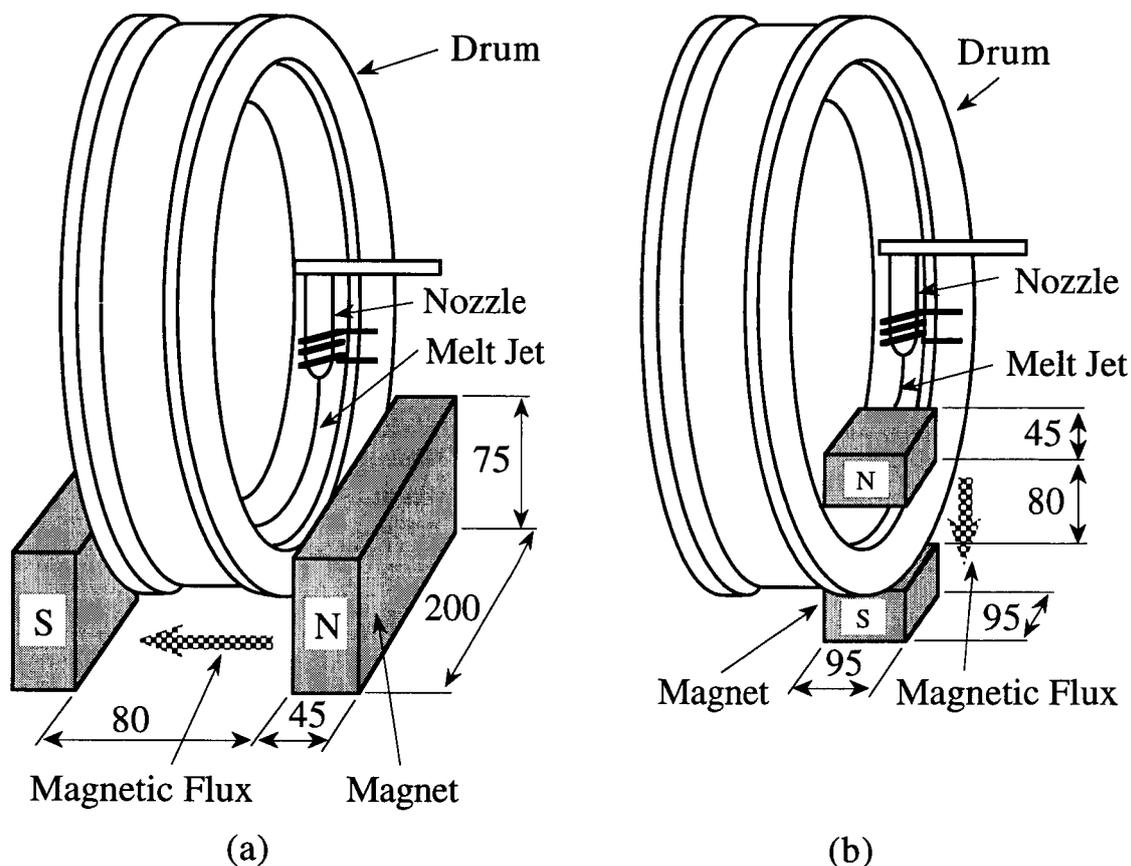


Fig. 6.2 Formations of magnetic field with Nd-Fe-B magnets.

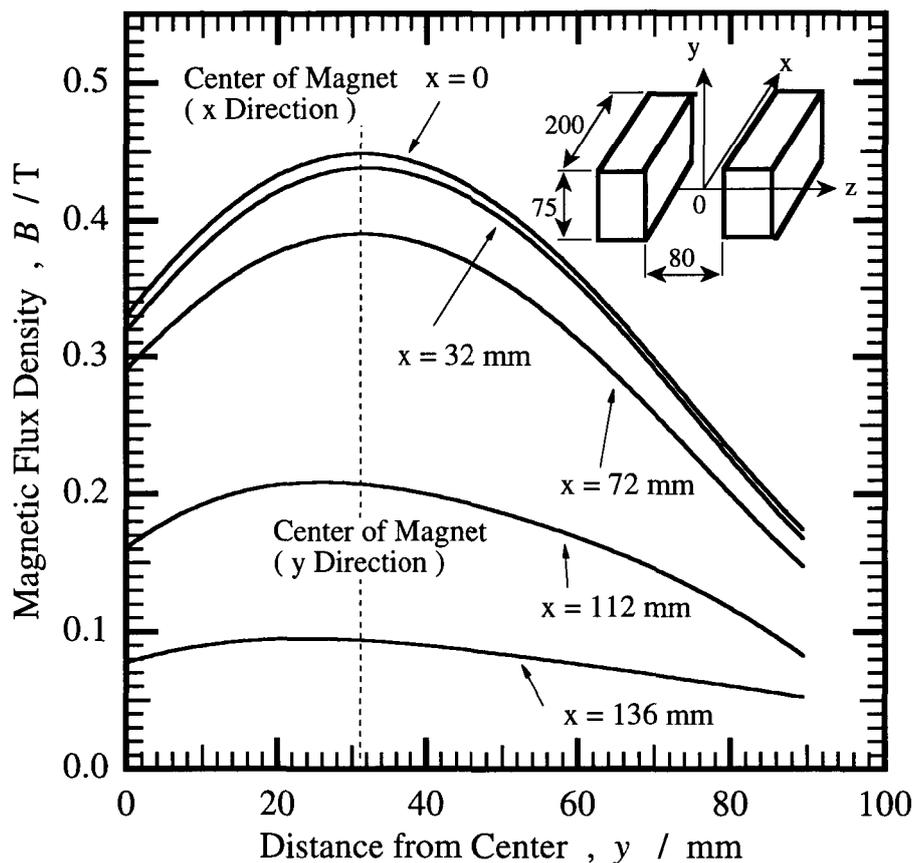


Fig. 6.3 Distribution of magnetic flux density in the static magnetic field formed by Nd-Fe-B magnets.

また、パルス発生回路を組み込んだパーソナルコンピュータで溶融合金ジェットへの通電時間をコントロールした。Fig. 6.2(a)の場合、溶融合金ジェット流に作用する電磁力はドラム半径方向であるが、Fig. 6.2(b)に示すような磁石配置で電磁力の作用方向を変化させた。この場合の磁石間中央の最大磁束密度は約 0.40 Tであった。

試料合金には、磁力の影響を受けない非磁性材料として純Al (99.9 mass%), $\text{Sn}_{74.8}\text{Pb}_{25.2}$ at% 合金, $\text{Sn}_{68.7}\text{Pb}_{24.3}\text{Bi}_7$ at% 合金, $\text{Cu}_{90}\text{Be}_{10}$ at% 合金を用い、磁性材料として $\text{Co}_{85.5}\text{Cu}_{9.5}\text{Be}_5$ at% 合金を用いた(以後、上記合金を純Al, Sn-Pb合金, Sn-Pb-Bi合金, Cu-Be合金, Co-Cu-Be合金と略記する。)。Sn-Pb合金, Sn-Pb-Bi合金は、それぞれ純度 99.9% のスズ, 鉛, ビスマスを用い、黒鉛るつぽで大気中溶解して金型に流し込み、円柱状試料合金を作成した。Co-Cu-Be合金およびCu-Be合金はそれぞれ純度 99.9% の電解コバルト, 電気銅および純度 99% のベリリウムをアルミナタンマン管,

アルゴン雰囲気中で高周波溶解し、石英管で吸い上げて円柱状試料合金を作成した。噴射質量については、純Al、Co-Cu-Be合金およびCu-Be合金では3 g程度、Sn-PbとSn-Pb-Bi合金の場合では6～7 g程度とした。

回転液層中でのジェット軌跡をCCDビデオカメラ(シャッター開放時間 10^{-4} s)で観察、録画した(30 コマ s^{-1})。ビデオ映像を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 、ノズル先端からジェット入射点までの距離(噴射距離)、 l 、および回転液層厚さを求めた。

冷却液体にはジェットへの通電を容易にするため、電解質溶液として5 mass%のKCl水溶液を用い、紡糸直後に棒状水銀温度計で冷却液体温度、 T_f 、を測定した。

なお、純Al、Sn-PbおよびSn-Pb-Bi合金では肉厚0.4 mmの石英ガラス管を介して、RまたはK型熱電対で溶湯温度、 T_i 、を測定した。Co-Cu-Be合金およびCu-Be合金では溶湯とノズルとの反応をできるだけ抑止するために、アルゴンガスを供給しながら加熱・溶解して噴射した。

6.3 実験結果および考察

6.3.1 電磁力によるジェット軌跡制御

非磁性材料について、Fig. 6.2(a)のように磁石を設置し、連続通電して電磁力を付与させた場合、ジェットが固化してドラム壁に到達した以後の、定常的なジェット軌跡がどのように変化するかを、Abeらの解析⁽⁵⁾を参考にして、以下のモデルでシミュレートした。

ジェットが固化してドラム壁に到達した以後においては、遠心力により固化したワイヤがドラム壁に押し付けられる。ノズルから噴射された溶融合金ジェットが回転液層中でも連続ジェット流を維持しているのは、薄くて硬い酸化被膜で覆われているためと考えられるが、ドラムに接地したワイヤによって引っ張られ、ジェット速度が加速されている場合は、ドラムに接地していない部分にも遠心力が作用すると考えられる。しかし、酸化被膜の物性や曲げ剛性、固化したワイヤの曲げ剛性並びに凝固途中の曲げ剛性などが不明であり、溶融状態でのジェット軌跡を求めることを第一目的として、ジェットの曲げ剛性や遠心力の影響を無視し、ノズルから噴射される微小な円柱状物体の運動軌跡を求めることとした。すなわち、Fig. 6.4に示すように、回転液層中でのジェット軌跡上の微小区間(AB間)に作用する力は流体抗力と電磁力であるとした。流体抗力および電磁力のジェット軌跡に対する法線方

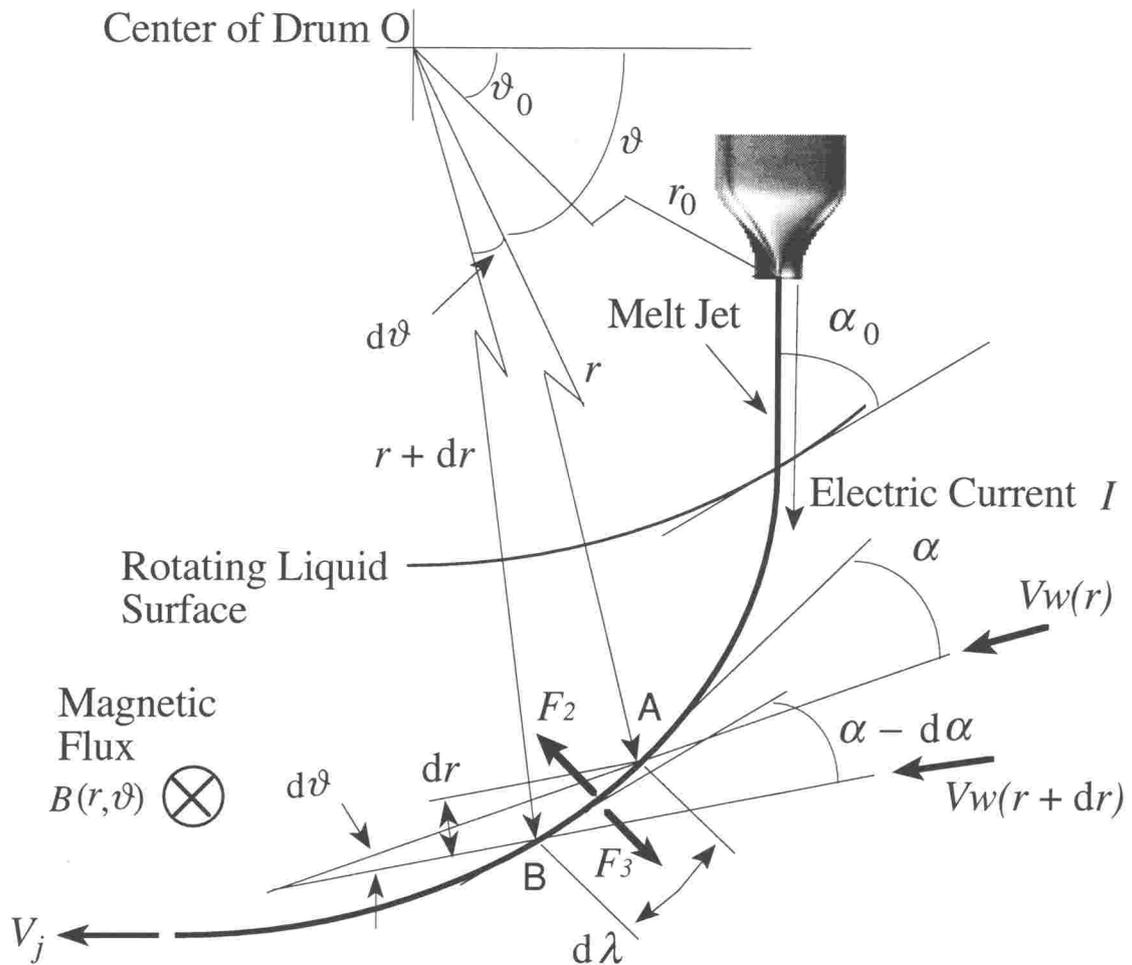


Fig. 6.4 Schematic representation of the jet orbit in rotating liquid.

向成分を F_2 および F_3 とする. ジェットに関する運動量の法則から, Fig. 6.4 の AB 間でジェットの進路が $d\alpha$ だけ変化したとすると, 単位時間当たりのジェットの運動量変化 (ΔF_1) とこれらの力の合力 ($F_2 - F_3$) とが釣り合う. ΔF_1 , F_2 および F_3 はそれぞれ以下のように表せる.

$$\Delta F_1 = -\rho_j V_j^2 \left(\frac{\pi D_j^2}{4} \right) \cdot d\alpha \quad (6.1)$$

$$F_2 = \frac{1}{2} C_D \rho_w \{V_w(r) \sin \alpha\}^2 D_j \cdot d\lambda \quad (6.2)$$

$$F_3 = I \cdot B(r, \vartheta) \cdot d\lambda \quad (6.3)$$

ここで、 ρ_j はジェット密度、 V_j はジェット速度、 D_j はジェット径、 α は液層流れ方向とジェット軌跡とのなす角度、 C_D は流体抗力係数、 ρ_w は冷却液体密度、 $V_w(r)$ はドラム回転中心から r の位置における液層速度、 λ はジェット軌跡に沿った座標、 I はジェットを流れる電流、 $B(r, \vartheta)$ は極座標表示における (r, ϑ) の位置での磁束密度である。また、

$$\tan \alpha \equiv \frac{dr}{rd\vartheta}, \quad d\lambda \equiv \sqrt{(rd\vartheta)^2 + (dr)^2} \quad (6.4)$$

より、

$$\frac{d\alpha}{d\vartheta} = \frac{r \left(\frac{d^2 r}{d\vartheta^2} \right) - \left(\frac{dr}{d\vartheta} \right)^2}{r^2 + \left(\frac{dr}{d\vartheta} \right)^2} \quad (6.5)$$

となり、以上を整理すると、次の関係が得られる。

$$r \left(\frac{d^2 r}{d\vartheta^2} \right) = \frac{\left[\frac{1}{2} C_D \rho_w \{V_w(r) \sin \alpha\}^2 D_j - I \cdot B(r, \vartheta) \right]}{\rho_j V_j^2 \left(\frac{\pi D_j^2}{4} \right)} \times \left\{ r^2 + \left(\frac{dr}{d\vartheta} \right)^2 \right\}^{\frac{3}{2}} + \left(\frac{dr}{d\vartheta} \right)^2 \quad (6.6)$$

ノズル出口での $r = r_0$ 、 $\alpha = \vartheta_0$ を計算の出発値とすると、式 (6.4) から $dr/d\vartheta$ が得られ、 ϑ の微小増分、 $d\vartheta$ 、を与えることで $d\vartheta$ 間での r の変化、 dr 、が得られる。式 (6.6) から $r = r_0$ における $r(d^2 r/d\vartheta^2)$ が求められるので、 $r(d^2 r/d\vartheta^2)$ と $dr/d\vartheta (= r_0 \cdot \tan \vartheta_0)$ を式 (6.5) に代入すれば、 $d\vartheta$ 間での α の変化、 $d\alpha$ 、が求め

られる。新たに $r = r_0 + dr$, $\alpha = \vartheta_0 - d\alpha$ とおいて、この操作を繰り返せば ϑ と r の関係が求められる。

Sn-Pb合金とCu-Be合金を用いて磁石とノズルを Fig. 6.5 に示すように配置した場合について (L_{nm} は 40 mm), 式 (6.6) を数値的に解いた結果と (ジェット径はノズル径と同じとした), ジェット軌跡の観察結果を Fig. 6.6 に示す。なお, ジェットがノズルから噴射されて液層中を進行する間の磁束密度は, およそ 0.1 ~ 0.4 T の範囲である。ジェット軌跡は C_D 値に依存するが, 液層中でのレイノルズ数 ($V_w(r) D_j / \nu_w$, ν_w は冷却液体動粘度) は ν_w に水の値を代用すれば 1000 以上であり, C_D 値は 1 ~ 2 と考えて良い⁽¹⁷⁾。Sn-Pb合金は液層中でジェットの断面形状が大きく扁平化されること⁽¹⁰⁾, また, Cu-Be合金では円形度の高い断面を有する細線が得られやすく, 液層中でもジェットの断面形状は円形を保持しているものと考えられることから, (a) の $C_D = 1.5$ および (b) の $C_D = 1.0$ は概ね妥当と考えられ, ノズルから 30 mm 程度のところまでの軌跡は, 計算結果と実測結果の液層深さ方向における差が 0.5 mm 程度であり, 本解析モデルでもシミュレートできることがわかった。

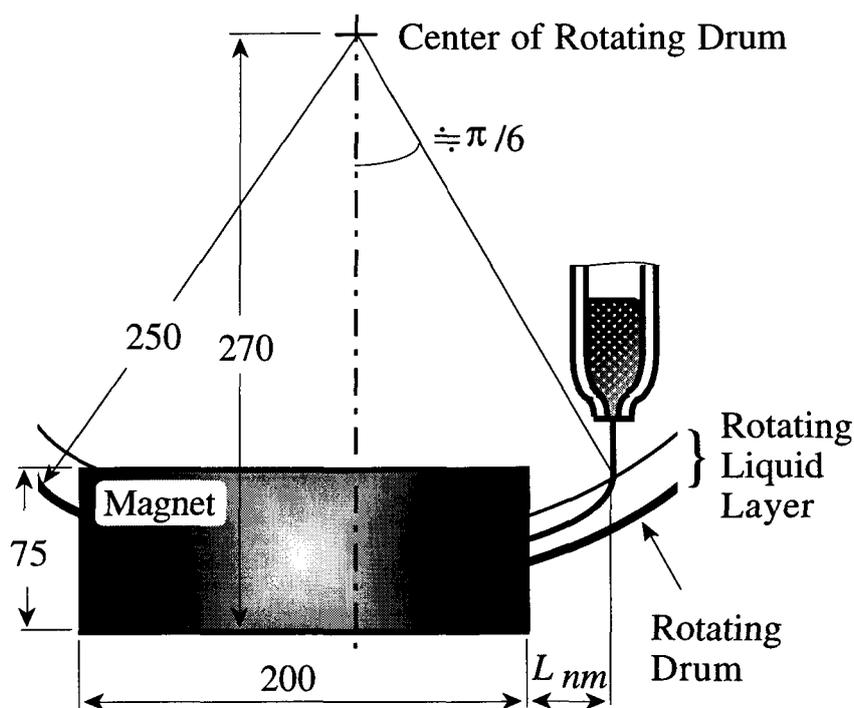


Fig. 6.5 Setting of the magnet and the nozzle.

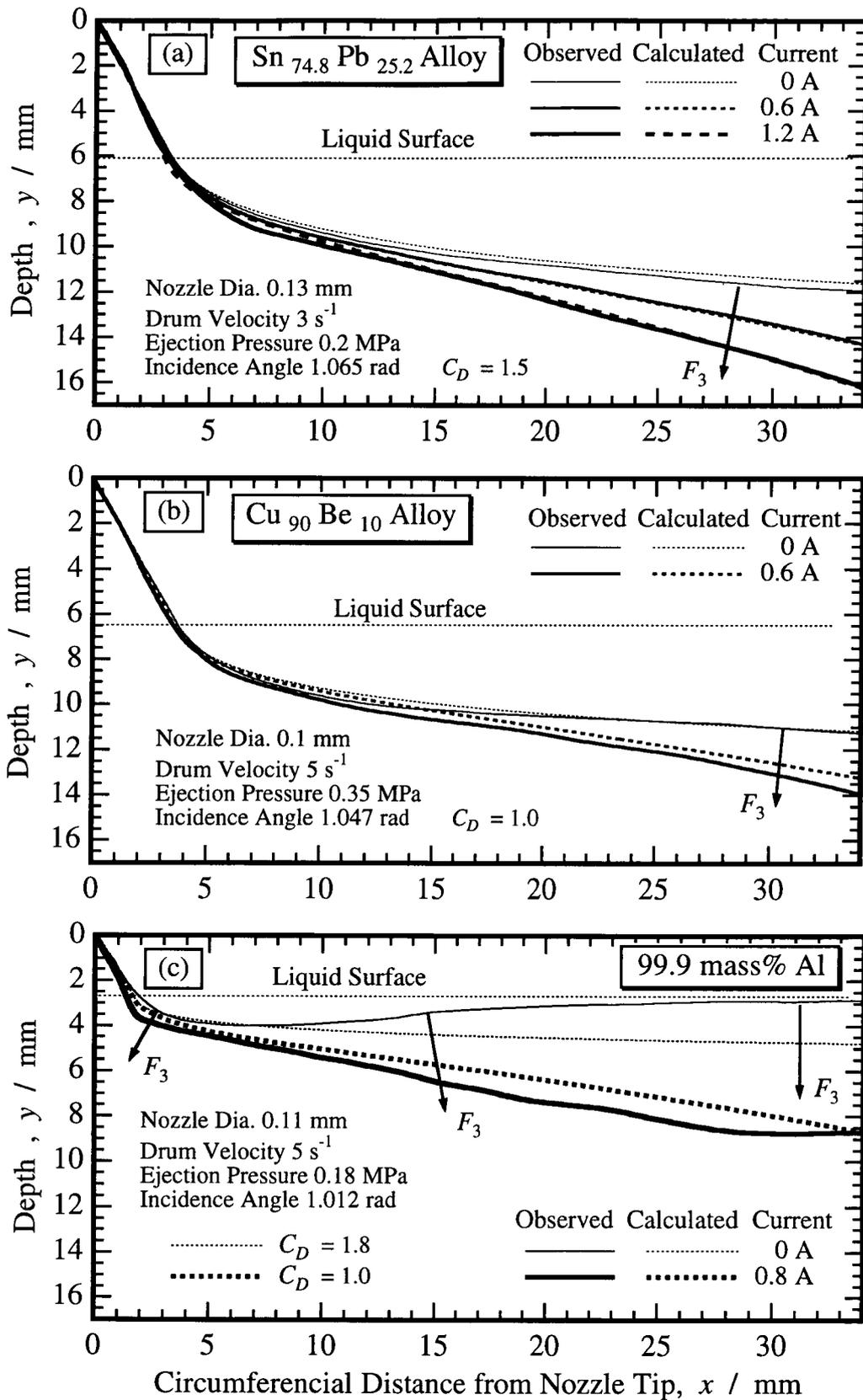


Fig. 6.6 Observed and calculated jet orbits at the states with and without electromagnetic force.

一方、Fig. 6.6 (c) の純Alの無通電状態のジェット軌跡は、一旦液面下に進入するものの、その後液面側に浮き上がるような軌跡となった。図に示すように、 $C_D = 1.8$ として軌跡を計算したものの、 C_D 値のみでは下流域での軌跡をシミュレートできなかった。観察領域内では液面でジェットがバウンドすることはなかったが、バウンドする条件として、小野ら⁽¹¹⁾は液体とジェットとの濡れ性や冷却液体の沸騰による反発力を指摘している。鏡面研磨後メタノール洗浄した純AlおよびCu-Be合金上に冷却に用いた液滴を滴下して、同心円法⁽¹⁸⁾による接触角で濡れ性を比較した結果では、純Alの濡れ性はCu-Be合金より悪かった。また、純Alの室温における曲げ剛性もCu-Be合金より低く、これに沸騰による反発力が加わって液面に沿う軌跡となったものと考えられる。

Sn-Pb合金、Cu-Be合金の場合、無通電状態のジェット軌跡に対して、通電した瞬間においては、Fig. 6.6(a) および (b) に示すように、どの位置においても液層流れ方向とは逆方向の電磁力成分を有することがわかる。しかし、純Alの場合は入射点近傍では液層流れ方向とは逆方向の電磁力成分を有するものの、下流側においては液層流れ方向の電磁力成分を有する領域が存在する。このため、電磁力によりジェットに引張り力が作用する他、ノズル出口においてジェットの進路が曲げられて液層進入角度が大きくなり、液層流の動圧の増大により、電磁力を付与しても液層深く進入できなくなることが予想される。そこで、磁石を Fig. 6.5 の設置状態からさらに10 mm 程度ノズルから遠ざけて、ジェットの液層進入角度が大きくなりないようにして通電した。その結果、Fig. 6.6 (c: 太実線) に示すように、ジェットを液層深く進入させることができた。しかしながら、ジェット軌跡を良くシミュレートできているのはノズルから10mm程度のところまでであった。

なお、微小円柱体に遠心力が作用するとした場合、ジェット軌跡がどの程度変化するかを調べた結果、Sn-Pb合金の場合では、 $C_D = 1.4$ としたときに Fig. 6.6 (a) にほぼ一致し、純Alの場合は密度が小さいために遠心力を考慮しても Fig. 6.6 (c) との変化はほとんど認められなかった。このことから、高密度合金ジェットがドラムによって引っ張られる場合には、遠心力に注意を払った方がよいと考えられるが、 C_D 値を適切に設定すれば、流体抗力と電磁力で十分ジェット軌跡をシミュレートできるものと考えられる。

6.3.2 ジェット軌跡制御によるジェットの冷却促進

Cu-Be合金を用いて、Fig. 6.5 に示す磁石配置 ($L_{nm} = 40$ mm) において磁場中で紡糸を行い、電磁力によって伝熱係数増大化の方向に、すなわち、液層流れにより直

交するようにジェット流を制御し、得られた細線のデンドライト2次アーム間隔比から急冷促進の程度を調べた。デンドライト2次アーム間隔比と通電電流値との関係を Fig. 6.7 に示す。電磁力が作用していないときのデンドライト2次アーム間隔, λ_1 , は $0.82 \sim 1.00 \mu\text{m}$, 電磁力を作用させたときのデンドライト2次アーム間隔, λ_2 , は $0.75 \sim 0.90 \mu\text{m}$ であった。通電電流値が 800 mA 程度までは, 電磁力による伝熱係数増大化の方向へのジェット流制御の効果が現れているが, これ以上の電流では, ジュール熱による発熱作用により冷却は遅れている。なお, デンドライト2次アーム間隔が凝固区間での平均冷却速度のおよそ 1/3 乗に逆比例する⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾ ことを本合金に適用すれば, 通電電流値が 400 mA の場合で, 平均冷却速度として約 2 倍に増大していることになる。

ジェットの冷却をより一層促進させるには, 液層入射直後のジェットを液層流れ

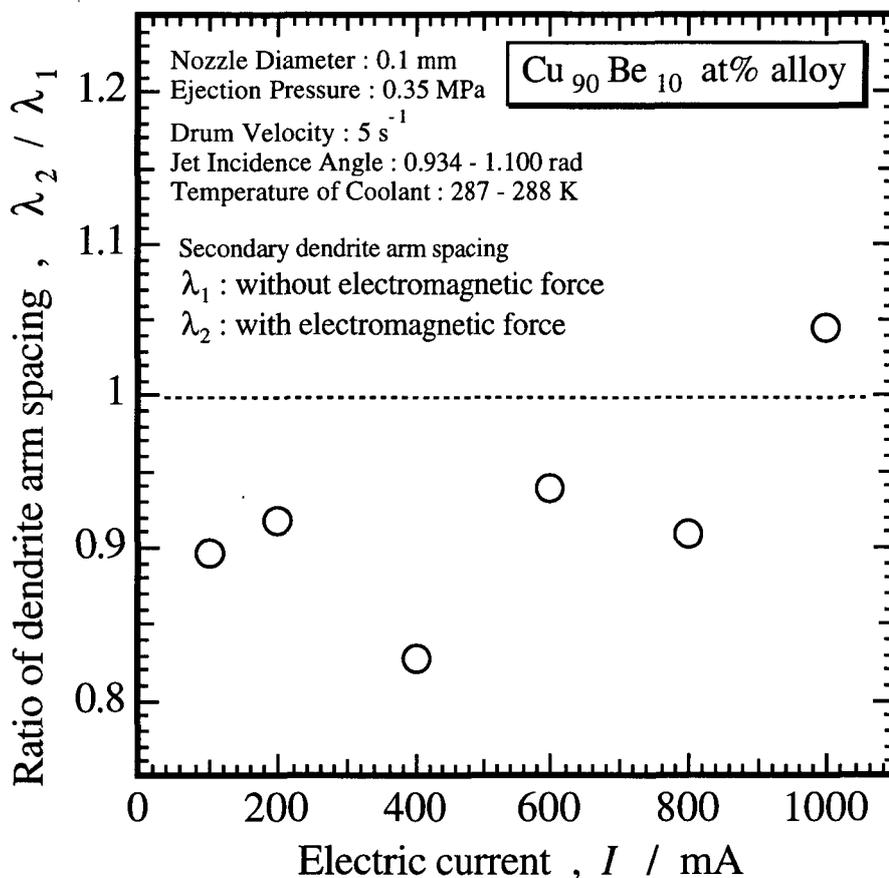


Fig. 6.7 Relation between the ratio of secondary dendrite arm spacing and the electric current.

にさらに直交させるようにする必要がある。ジェットに作用する電磁力を増大させるために、Fig. 6.8 に示すように、磁石とノズルの位置関係を変化させ、液相線温度に低下するまでのジェットの平均冷却速度をシミュレートして、冷却促進効果を調べた。Fig. 6.8 (a) では、噴射されたジェットが液層に入射する近辺でも、漏れ磁束により電磁力が作用するが、磁石の位置をFig. 6.8 (b), Fig. 6.8 (c) のように設置するとより強力な電磁力が得られる。

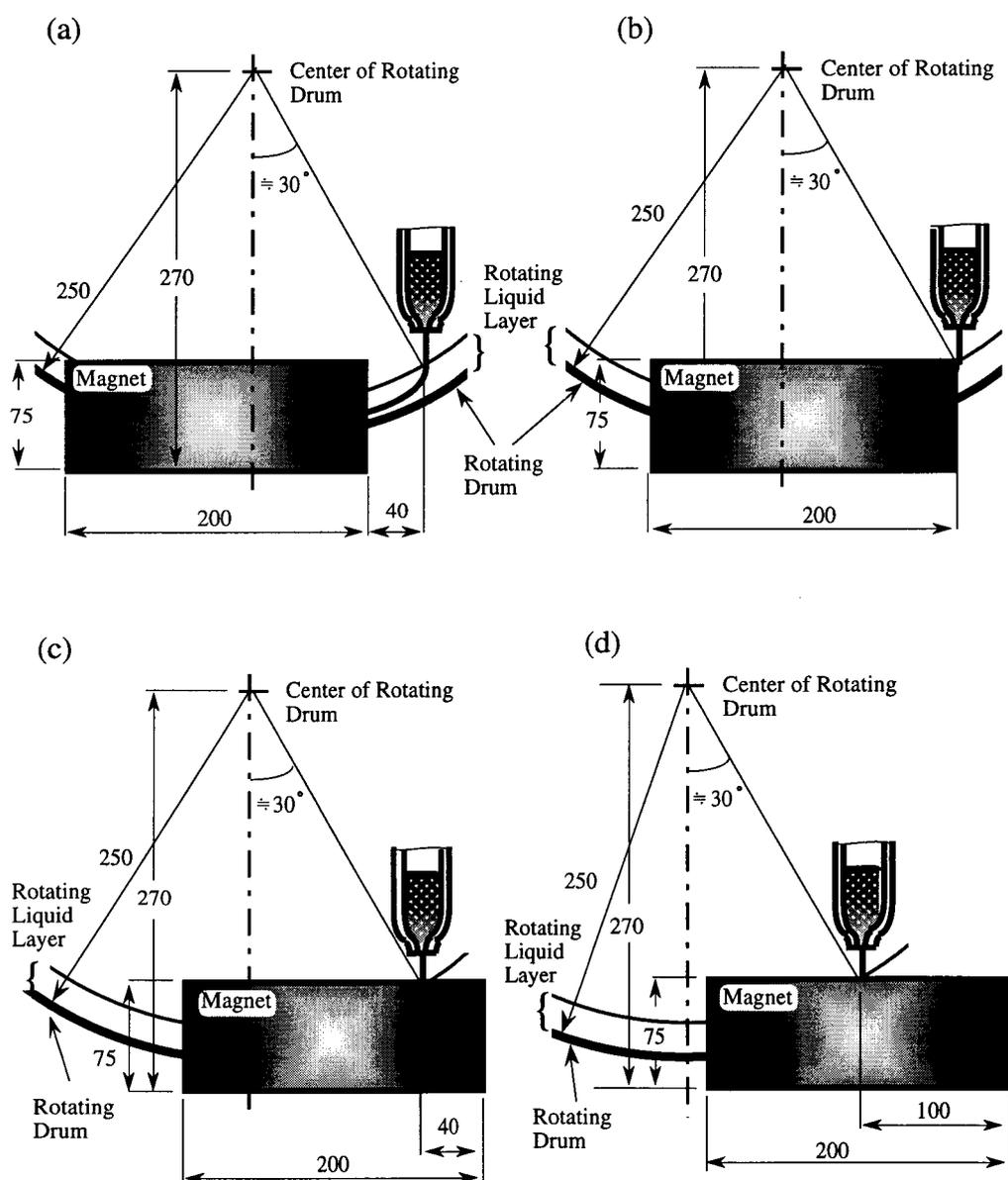


Fig. 6.8 Setting patterns of Ne-Fe-B magnets.

Fig. 6.9 に平均冷却速度と通電電流値の関係を示す。図から明かなように、磁石をノズル側に寄せるほどジェットのコールド速度が増大し、通電電流値によって電磁力を増大させることにより、磁石を移動させる方が急冷促進効果は大きいことがわかる。ジェットの冷却速度は 10^4 K s^{-1} のオーダーであるが、磁石を移動させることで急冷を促進させた場合でのジェットの冷却速度の上昇はたかだか 5% 程度である。

なお、Fig. 6.8 (d) では、ジェット入射点における磁束密度が (a), (b) および (c) に比べて最大となるものの、液層中でのジェットに作用する電磁力は下流に行くに従って減少していくのみであり、冷却速度は (c) の場合よりも低下している。

Fig. 6.10 に磁石位置の変更に伴うジェット軌跡の変化を示す。Fig. 6.8 (b), (c) および (d) ではジェット軌跡の観察が困難なので、計算によってジェット軌跡を求めた。磁石をノズル側に寄せるほど液層へのジェット入射角が大きくなって、ジェットは液層深く沈む方向に制御されていることが Fig. 6.10 からわかる。しかし、

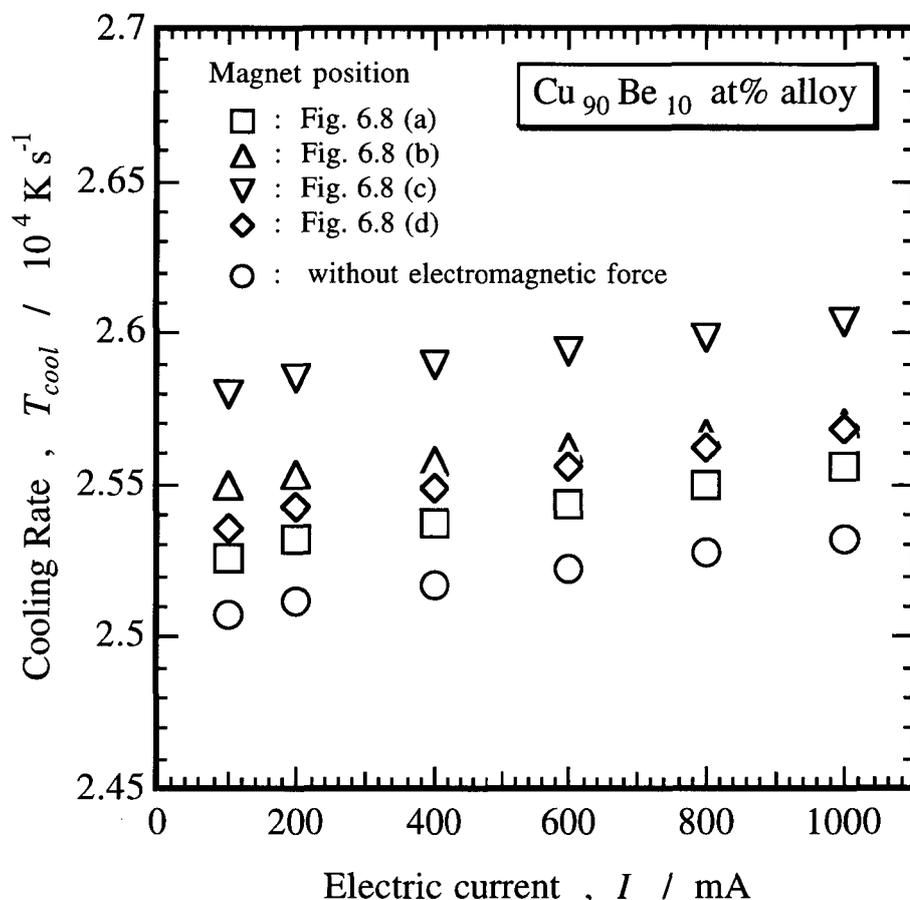


Fig. 6.9 Relation between the cooling rate of Cu-Be melt jet and the electric current.

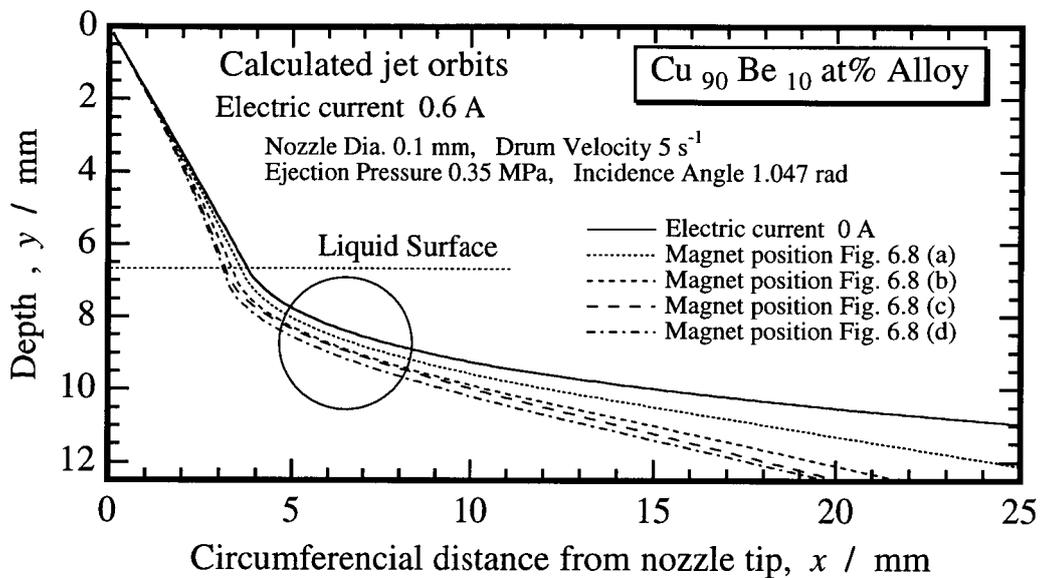


Fig. 6.10 Relation between calculated jet orbits of Cu-Be alloy and the magnet position.

ジェット入射角の増大に伴い、ジェットに作用する液層の動圧が増大し、凝固開始前後と考えられる○で囲った領域では、液層流れ方向に対するジェットの傾斜は、磁石の位置によらずほぼ同じ傾斜角となっている。このことが、磁石の位置を変化させてもジェットの冷却速度に極端な違いが生じなかった原因と考えられる。

なお、Fig. 6.11 に示すように、通電電流値が低い場合でも、細線の断面形状は扁平化した。Fig. 6.10 に示すように、ジェット軌跡は電磁力によってノズル出口から変化し、液層へのジェット入射角が大きくなり、液層の動圧が増大して細線断面形状が扁平化され、急冷促進効果も作用して円形断面に回復できなかったものと考えられる。

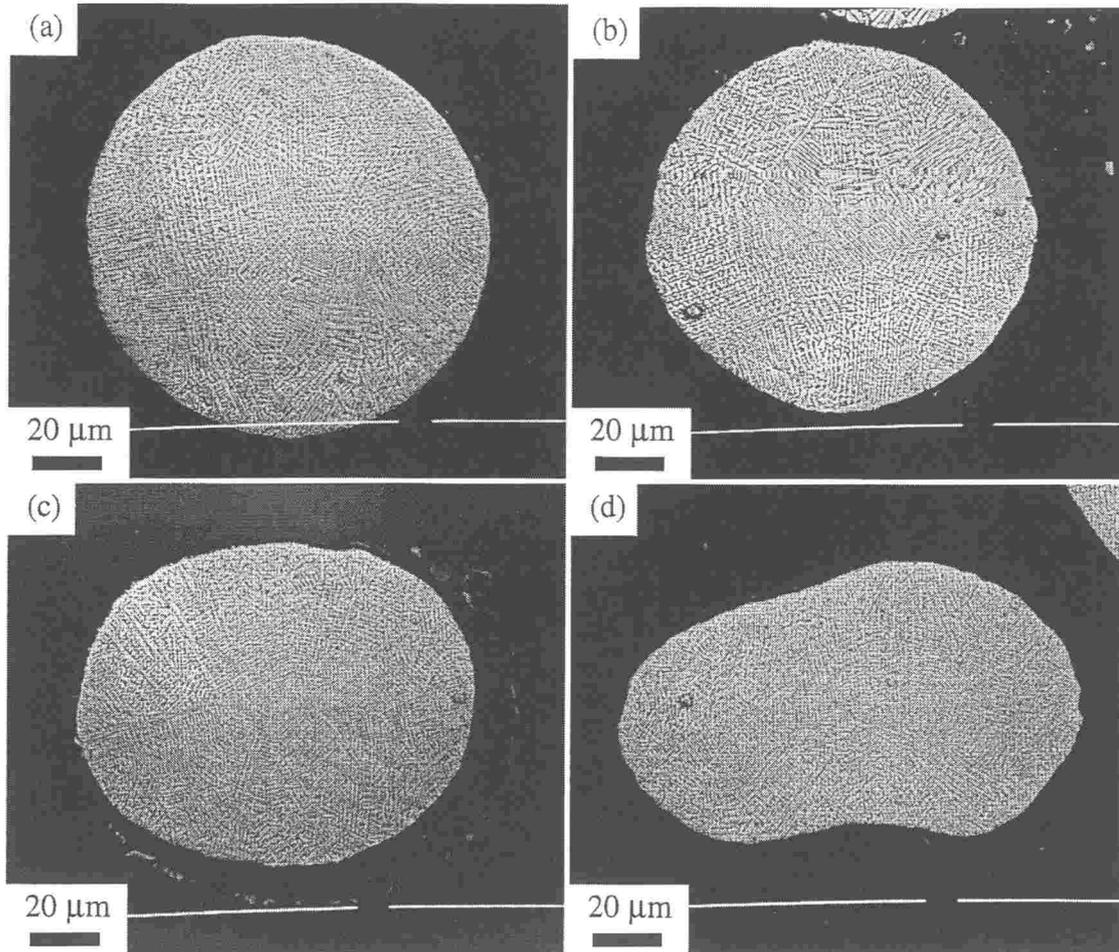


Fig. 6.11 SEM views of cross-sectional shape of $\text{Cu}_{90}\text{Be}_{10}$ at% alloy fiber deformed by electromagnetic force.
(Electric current : (a) ; 0 A, (b) ; 100 mA, (c) ; 400 mA, (d) ; 800mA)

6.3.3 電磁力による細線断面扁平化の抑制⁽¹⁶⁾

熔融状態における表面張力が小さいSn-Pb合金は、水中紡糸では大きく扁平化し、ジェットの内圧、 P_j 、とジェット入射点における液層の動圧、 P_f 、との比、 P_j / P_f 、の増大とともに細線断面の円形度が高くなる傾向があった⁽¹⁰⁾。磁石をFig. 6.2 (b)のように設置してジェットに通電すれば、Fig.6.12に示すように、発生した電磁力、 F_{em} 、によって液層流れ方向に対してある角度だけジェットの進路が曲げられる。その結果、ジェット入射角が φ_0 から φ_0' に減少し、ジェットに作用する動圧が減少するので、細線の円形度は向上すると考えられる。電磁力によるジェット軌跡の変化

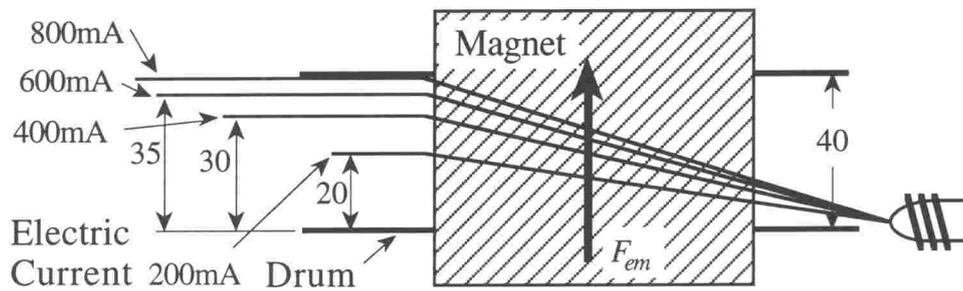
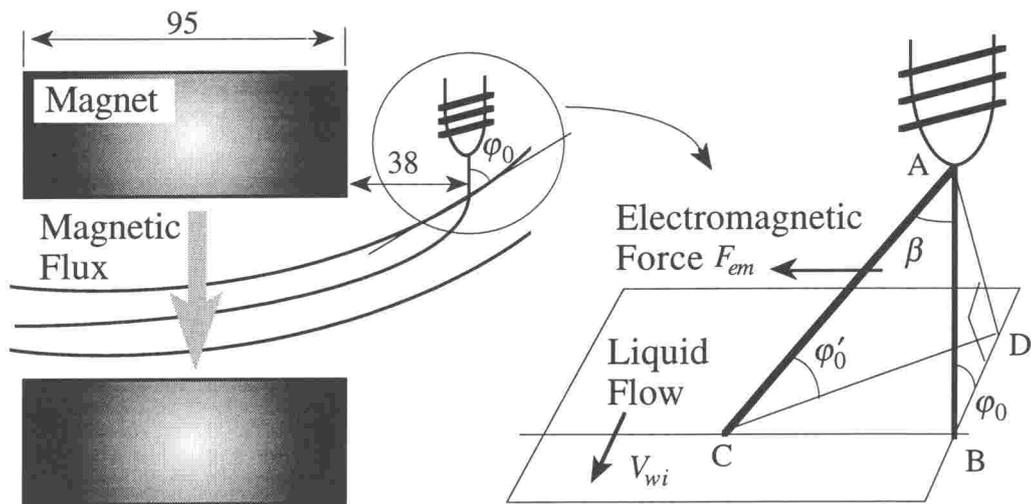


Fig. 6.12 Change of the incidence point of the melt jet with the electromagnetic force and the position of the accumulated wire on the inner surface of drum.

の様子を観察することが困難なので、Fig. 6.12 のようであるとして、ドラム底へのワイヤの堆積位置から、ジェットの見路変化、 β 、を求めた。液層入射点におけるジェット進路方向の液相の動圧、 P_f 、を次式によって求め、 P_j / P_f と細線断面の円形度、 ε 、の関係を調べた。その結果を Fig. 6.13 に示す。

$$P_f = \frac{1}{2} C_D \rho_w \{ (V_{wi} \cdot \cos \beta) (\sin \phi_0 \cdot \cos \beta) \}^2 \quad (6.7)$$

ここで、 V_{wi} は液層表面周速度で、 ρ_w には水の物性値を代用した。

なお、ジェットの内圧、 P_j は次の式 (6.8) で求めた⁽¹⁰⁾。

$$P_j = \frac{2\sigma_j}{0.9d_n} \quad (6.8)$$

ここで、 σ_j はジェットの表面張力で、Schwanekeら⁽²¹⁾の結果を用いた。

細線断面の絶対的な円形度は必ずしも高くはならなかったが、電磁力によって円形度は 2 ~ 3 倍程度向上し、本方法の有効性が確かめられた。なお、1A 以上の電流を通電した場合には、ジェットの進路変化が大きくなり過ぎ、ドラムの側壁に衝突して連続性が悪くなった。また、第4章で示した Fig. 4.16⁽¹⁰⁾の一部を○印で示したが、これらと比較してみると、通電時にジェットに作用する液層の動圧を式(6.7)

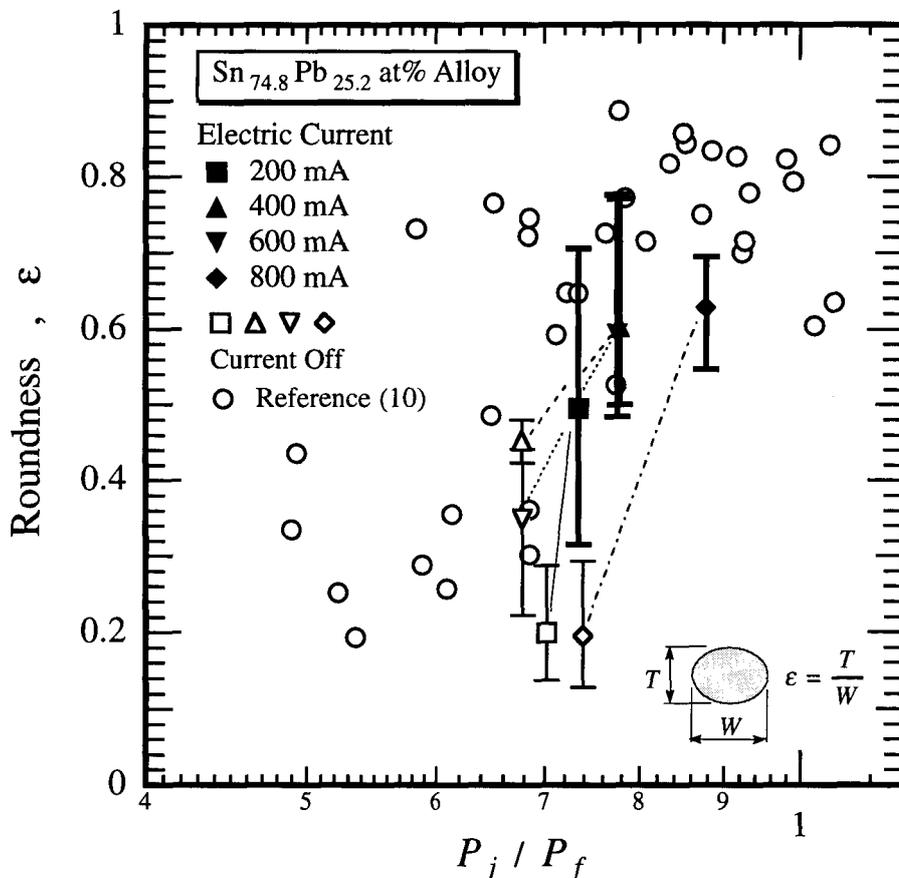


Fig. 6.13 Improvement of the roundness of the obtained fiber with the electromagnetic force.

で評価することは概ね妥当なものと考えられる。ドラムの幅を広げれば β を大きくできるので、円形度をより一層向上させることができると考えられる。

なお、Fig. 6.2 (a) のように磁石を設置した場合で、6.3.1の時とは逆極性にして通電し、ジェットを浮かすことでジェット入射角を減じ、 P_j / P_f 値を増大させて円形度を高めることを試みた。しかし、ジェット入射角を減少させることはできたものの、ジェットを液層表面側に浮かすというよりは、ジェット全体が下流側に引っ張られるようになり、しかも、液層中でのジェット軌跡が不安定になって効果的な方法ではなかった。

6.3.4 電磁力によるジェットの分断⁽¹⁶⁾

液層速度とジェット速度のミスマッチによりジェットを分断することができるが、長さをコントロールすることは難しい。Fig. 6.14 にパルス状に通電し衝撃的に電磁力をCu-Be合金ジェットに作用させたときのビデオ映像を示す。パルス通電周期は10 ms であり、ドラム1回転後(200 ms 後)の状況を並べて連続映像のようにしたものである。(a)は通電直前で、通電後は(b)→(c)→(d)と時間が経過するにつれてジェットの液層への進入角度が大きくなっている。(d)の白部でジェットが破断しているが、ジェットは回転液層によって下流側に引っ張られる一方で(白抜き矢印)、進行方向とは逆方向の電磁力成分(黒矢印)によって引張破断したと考えられる。ジェットは液層表面で破断することはなく、電磁力が十分作用しているにもかかわらず、(e)に示すように破断していない状況も観察された。観察の範囲では、(d)での破断点が最上流側であった。

得られたワイヤ(10 mm 以上 1 m 未満)の平均長さ、 L_{pmean} 、と通電パルス間隔、 t_2 、との関係を Fig. 6.15 に示す。 L_{pmean} は t_2 にほぼ比例し、 N_D の速度で回転する液層表面(液面半径を R_{sf} とする)が t_2 間に進む距離、 $L_{th} = 2\pi R_{sf} N_D t_2$ 、とよく一致しており、 R_{sf} 、 N_D および t_2 でワイヤ長さをコントロールできることがわかった。

10 mm 以上 1 m 未満のワイヤ総本数に対する、 L_{pmean} の $\pm 10\%$ 以内の長さのワイヤ本数の割合で、ワイヤ長さのばらつきの程度を示せば、Cu-Be合金で 62%、Sn-Pb-Bi合金では 77% 以上であった。ジェットは Fig. 6.14 (d) に示すように1カ所で分断されるのが理想であるが、Cu-Be合金では何カ所かで同時に分断されたと思われる状況が観察され、複数カ所で分断されたことがワイヤ長さのばらつきを大きくしたと考えられる。強度が弱い未凝固区間が長いほど複数カ所で分断される可能性が高くなると考えられるので、Fig. 6.15 の $t_2 = 10$ ms の実験に対してジェットの冷却過程をシミュレートして、ジェットが液層突入後、液相線温度まで低下する間に進行

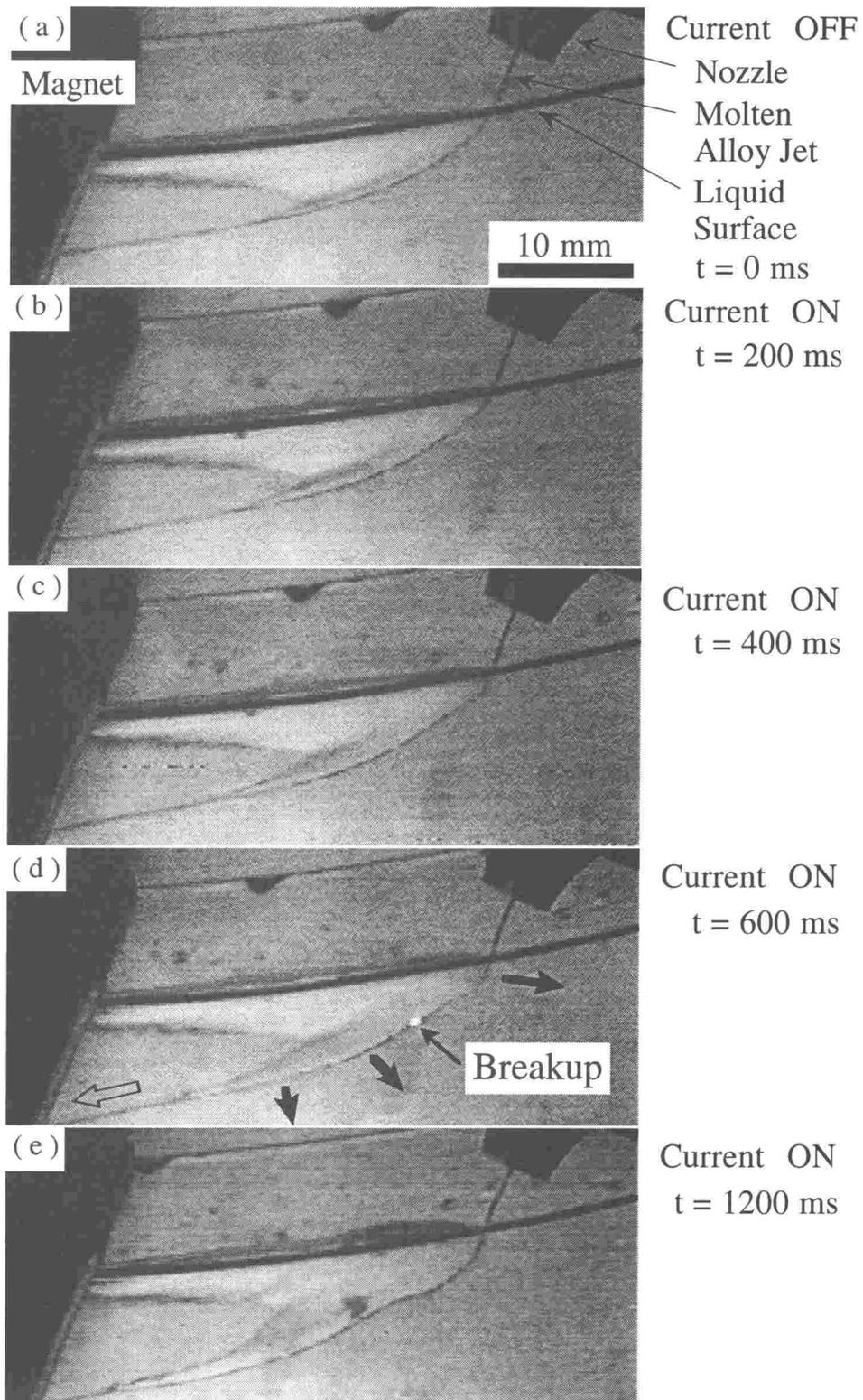


Fig. 6.14 Video images of the jet orbit changing with time by the electromagnetic force.

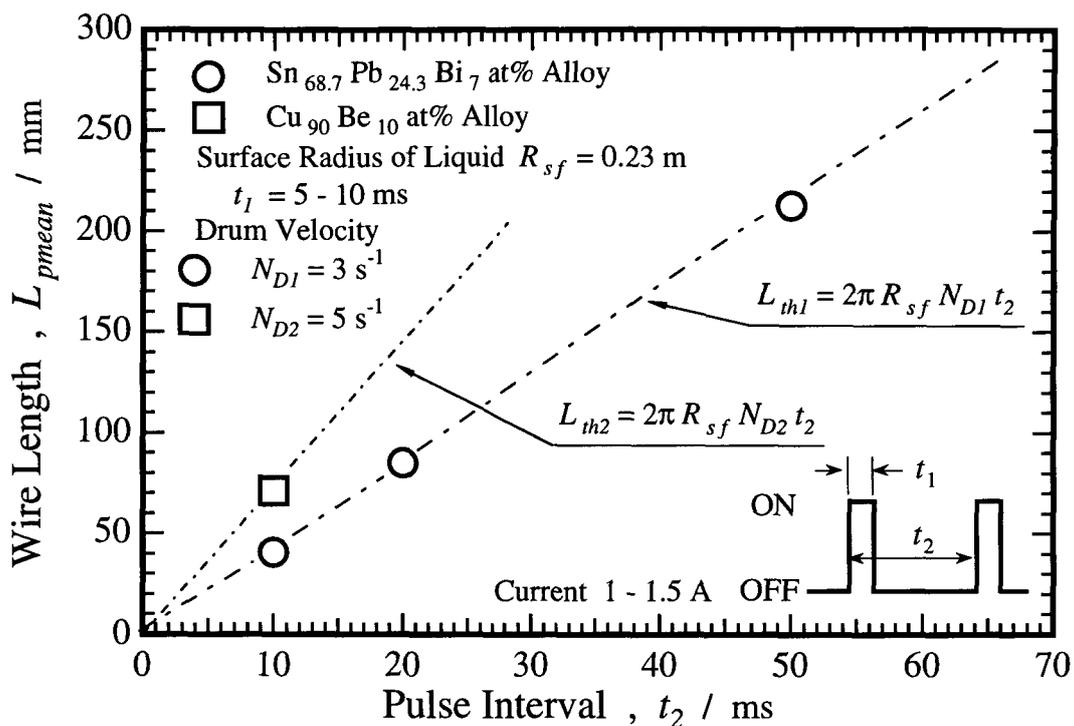


Fig. 6.15 Relation between the mean wire length and pulse interval.

する距離を調べた。Fig. 6.16 に冷却過程をシミュレートして求めた冷却曲線を示すが、図の横軸はノズル先端からジェット軌跡に沿った距離である。なお、Sn-Pb-Bi合金ではSn-Pb合金の物性値を、Cu-Be合金ではCuの物性値を代用して、また、Sn-Pb-Bi合金の電気抵抗はCuの10倍としてジュール発熱の影響を考慮した。Cu-Be合金の噴射温度を測定していないので、溶湯過熱度を50 Kとして計算した。

ジェットの冷却過程において、ジュール発熱の影響はSn-Pb-Bi合金で液層突入前に見られるだけで、液層突入後はCu-Be合金においてもその影響はほとんど認められない。Cu-Be合金では液層突入後の平均冷却速度はSn-Pb-Bi合金より低く、液相線温度に低下するまでにジェットが進む距離は20 mm以上である。Cu-Be合金の固液共存域が約100 K⁽²²⁾であることを考え合わせれば、凝固中も同様の冷却速度で温度低下したとしても、凝固途中を含めた未凝固区間は数十 mm以上になる。一方、Sn-Pb-Bi合金では、ジェットが液層突入後、液相線温度に低下するまでに進む距離は約3 mmである。Sn-Pb-Bi合金の正確な固液共存域は不明であるが、Cu-Be合金の固液共存域よりは狭いと考えられるので、未凝固区間がCu-Be合金のような長さに

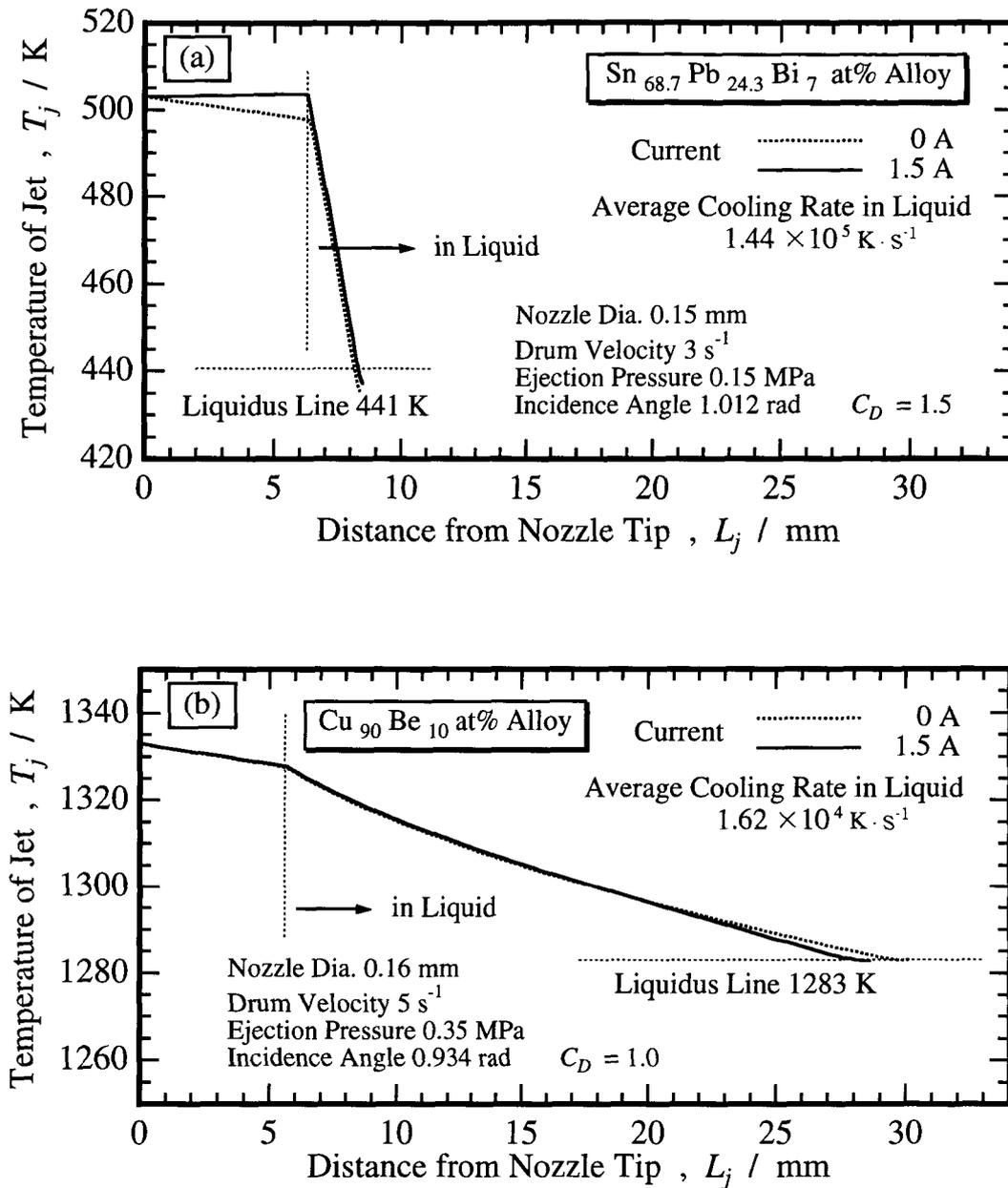


Fig. 6.16 Calculated cooling curves for Sn-Pb-Bi alloy and Cu-Be alloy.

はならないと考えられる。このように未凝固区間の極端な違いにより、衝撃的な電磁力の作用によって複数カ所で同時に分断される頻度が、Cu-Be合金の場合がSn-Pb-Bi合金より多くなり、長さのばらつきが大きくなったものと考えられる。

安定な回転液層を形成する上で、 N_D の下限界、 N_{Dmin} が 3 s^{-1} であり、使用したリレースイッチの応答性から t_2 の下限界、 t_{2min} が 10 ms であったことから、この方法によって得られるワイヤの最小長さは、 $L_{min} = 2\pi R_{sf} N_{Dmin} t_{2min}$ の計算から約 43

mmとなる。応答性の高いリレースイッチを用いることで、より短いワイヤが得られる可能性があるが、液層表面で破断することがなかったことから、10 mm 程度以下の極端に短いワイヤを得ることは困難と考えられる。

6.3.5 磁場中での磁性材料の紡糸

永久磁石を Fig. 6.2 (a) に示す状態に設置して、磁性を有する $\text{Co}_{85.5}\text{Cu}_{9.5}\text{Be}_5$ at% 合金を用いて紡糸した結果、ジェットは分断され連続細線は得られなかった。分断されたワイヤの先端形状をSEMで観察した結果、Fig. 6.17 に示すように破面は丸みを帯びており、完全に固化した後の破断ではないことがわかった。ワイヤがどちらかの磁石に引き寄せられ、ワイヤに曲げ力が作用して固液共存域あるいは熔融状態の剛性の低い部分で破断に至ったものと考えられる。ビデオによる観察からはジェット軌跡の乱れは特に認められず、ワイヤ分断の瞬間や位置はキャッチできなかった。また、磁場中を通過することによる凝固組織の変化は特に認められなかった。

合金の磁性は磁気変態点 (Co-Cu合金で 1323 K) 以下の温度で顕著に現れるので、ワイヤ長さはジェットがどの時点で磁石に吸引されはじめるか、すなわち、どの時点でジェットの温度が磁気変態点以下になるかによって決まると考えられる。そこ

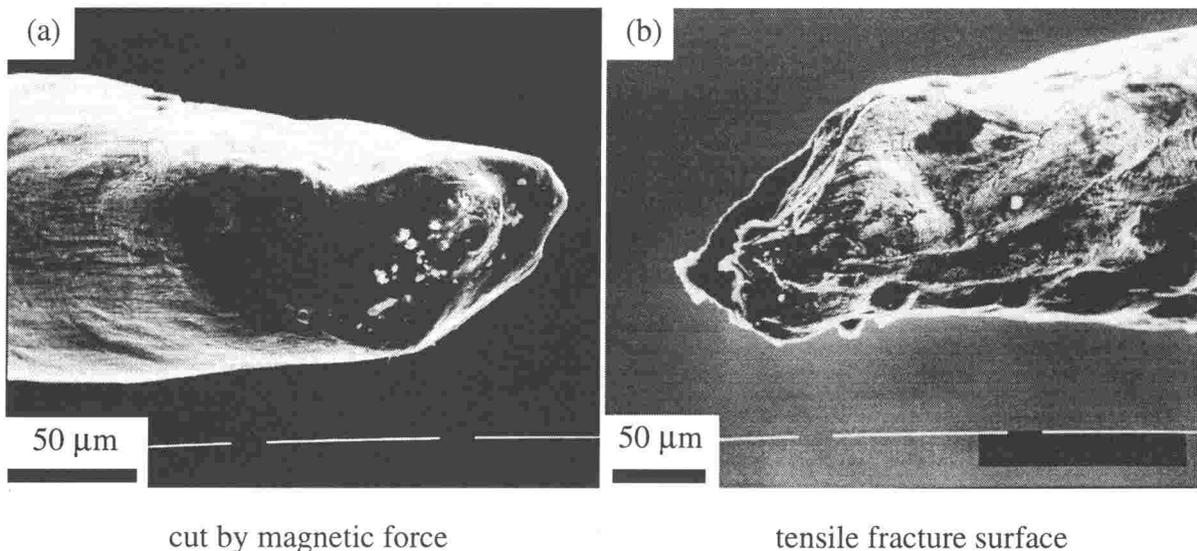


Fig. 6.17 SEM views of the surface of $\text{Cu}_{90}\text{Be}_{10}$ at% alloy fiber cut by magnetic force and the tensile fracture surface.

で、ノズルと磁石の間隔, L_{nm} , とワイヤ長さの関係を調べてみた. L_{nm} と回収したワイヤ (10mm 以上 1m 未満) の平均長さ, L_{mean} , の関係を Fig. 6.18⁽¹⁶⁾ に示す. L_{nm} の増大に伴って L_{mean} が長くなるという傾向はあるが, $L_{nm} = -16 \sim 30$ mm の場合は, L_{mean} と L_{nm} との間に明確な比例関係が認められなかった. Fig. 6.16 に示した Sn-Pb-Bi合金ジェットとCu-Be合金ジェットの冷却速度から, Co-Cu-Be合金ジェットが $5 \times 10^4 \text{ K s}^{-1}$ 程度の冷却速度で冷却されているとすれば, ジェットの温度が磁気変態点以下に到達する位置は, Fig. 6.5 における磁石左右方向の磁束密度分布のピーク付近の強い磁場の範囲内になり, ノズルと磁石の間隔をわずかに変化させただけでは, 磁石に吸引されはじめる位置に大きな違いが出ず, L_{mean} と L_{nm} との間に明確な比例関係が認められなかったものと考えられる.

また, ワイヤ長さのばらつきは, パルス状に通電して分断した場合に比べて大きく, このばらつきを小さくするには, ノズル内の溶湯温度を精度よく制御し, 定位でジェットの温度が磁気変態点以下に到達するようにする必要がある.

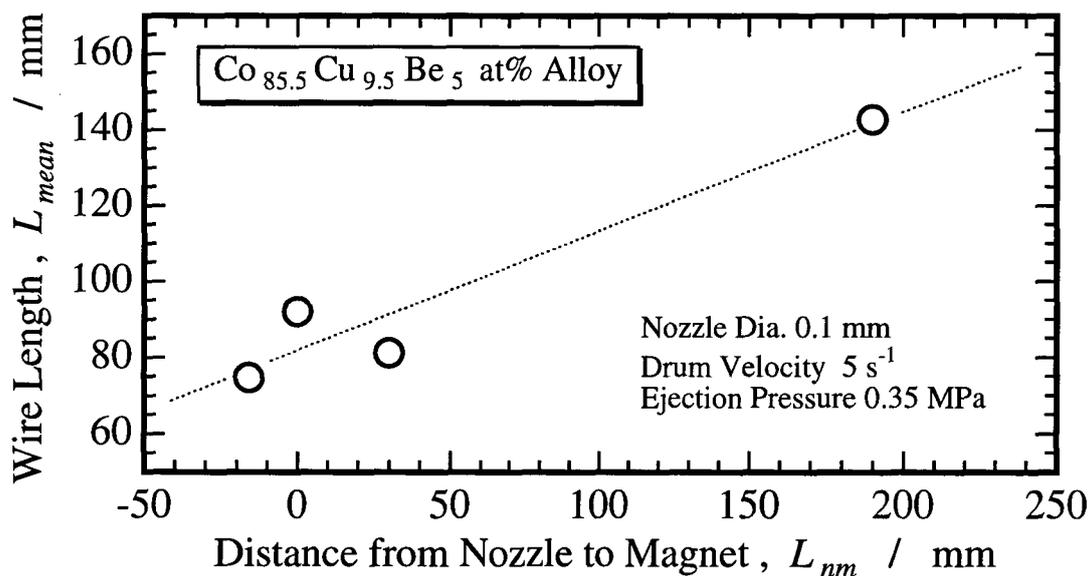


Fig. 6. 18 Relation between average wire length of Co-Cu-Be alloy fiber spun in the magnetic field and the distance from nozzle to magnet.

6.4 結 言

永久磁石を対向設置することで形成される静磁場中で回転液中紡糸を行い、ジェットに通電することによって得られる電磁力によって、溶融合金ジェット流を能動的に制御する方法を開発し、ジェット流を制御することで、ジェットの急冷促進、断面形状の向上、ワイヤの分断による短繊維材の製作について検討した。また、磁場中で磁性材料を紡糸した場合についても調べ、以下の結果を得た。

(1) Fig.6.2(a)のように磁石を設置し、連続通電して電磁力を付与させた場合のジェット軌跡は、呈示した計算モデルで精度良くシミュレートできることがわかった。

(2) 液面でジャンプしやすい純Alジェットに電磁力を付与した結果、ジェットを液層深く進入させることができ、液層深く進入しにくい材料の回転液中紡糸を安定して行うのに本法が有効であることがわかった。

(3) 電磁力によってジェット流を液層流れに直交するように制御して伝熱係数を増大させ、ジェットの急冷促進を図った。電磁力付与前後の $\text{Cu}_{90}\text{Be}_{10}$ at% 合金細線のデンドライト2次アーム間隔比から、電磁力付与によって凝固区間の平均冷却速度は2倍程度増大しているものと考えられた。しかし、通電電流値の増大に伴い、細線断面形状が扁平化した。

(4) Fig. 6.2 (b)のように磁石を設置してジェットに通電することで、扁平化しやすいSn-Pb合金細線の断面形状を大幅に向上できた。

(5) 電磁力をパルス状に作用させることで、長さの揃ったワイヤに分断することができた。分断長さはパルス間隔とドラム回転数に依存するが、Sn-Pb-Bi合金で最短40mm程度の長さに分断可能であった。

(6) 磁性を有するCo-Cu-Be合金を用いて磁場中のみで紡糸した。本研究で用いた磁場の強度においては、磁石に引き寄せられジェットは分断された。分断長さは比較的揃っており、しかも磁石の位置によって分断長さを変化できるので、定寸法の細線を得る方法として応用できる。

参考文献

- (1) 大中逸雄, 福迫達一, 大道徹太郎: 回転水中紡糸法による金属細線の製造, 日本金属学会誌, 45 (1981), pp. 751 - 758.
- (2) I. Ohnaka : Melt Spinning into a Liquid Cooling Medium, Int. J. Rapid Solidification, 1(1984-1985), pp. 219 - 236.

- (3) 一柳隆治, 大中逸雄, 立岡秀久, 山内 勇: 回転水中紡糸法によるFe-Si合金急冷細線の製作とその性質, 日本金属学会誌, 50 (1986), pp. 927 - 934.
- (4) 小野芳樹, 大中逸雄, 山内 勇: 回転水中紡糸法によるCu-Mn-Al系ホイスラー型合金細線の製作とその性質, 日本金属学会誌, 51(1987), pp. 755 - 761.
- (5) Y. Abe, K. Miyazawa, M. Nakamura and T. Ohashi : The Behavior of Metal Jet in the In-Rotating-Water Spinning Method, Trans. ISIJ, 27(1987), pp. 929 - 935.
- (6) 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. 584 - 587.
- (7) J. Liu, L. Arnberg, N. Bäckström and S. Savage : Fundamental Experimental Parameters in the Direct Wire-casting Process, Mater. Sci. Eng., 98(1988), pp. 21 - 24.
- (8) I. Yamauchi, I. Ohnaka and T. Mitui : Rapid Solidification of Cu-Fe Alloys, MRS Int. Mtg. on Adv. Mats., 3(1989), pp. 609 - 614.
- (9) B. Heyder and G. Frommeyer : Direct Casting of Continuous Fibres and Wires by In-Rotating-Liquid Spinning, Mater. Sci. Eng., A133(1991), pp. 667 - 670.
- (10) 島岡三義, 大中逸雄: 回転液中紡糸法におけるSn-37mass%Pb合金細線の断面形状変化, 日本金属学会誌, 60 (1996), pp. 420 - 426.
- (11) 小野芳樹, 一柳隆治, 大中逸雄, 山内 勇: 回転水中紡糸法によるFe-6.5mass%Si繊維の紡糸条件と構造および磁気特性, 日本金属学会誌, 61 (1997), pp. 643 - 649.
- (12) 島岡三義, 大中逸雄, 山内 勇, 前田宗彦: 回転水中紡糸法によるCo-Cu-Be合金細線の製作とその凝固組織, 日本金属学会誌, 61 (1997), pp. 1115 - 1121.
- (13) 鳥阪泰憲, 喜多方徳馬, 小林 勝 : 金属間化合物Ni₃Alの熔融紡糸法による製造法の検討, 鉄と鋼, 84 (1998), pp. 66 - 71.
- (14) 曹 奎常, 高松 洋, 本田博司: 回転水中紡糸法で製造される金属細線の形態に及ぼす紡糸条件の影響, 日本金属学会誌, 62 (1998), pp. 189 - 196.
- (15) 萩原道明, 平見松夫, 井上明久, 増本 健: アモルファス金属細線「ボルファ」の開発, 日本金属学会報, 31 (1992), pp. 464 - 466.
- (16) 島岡三義, 大中逸雄 : 電磁力による回転液層中の溶融合金ジェット流の能動制御と短繊維材の製作, 日本金属学会誌, 64 (2000), pp. 818 - 824.
- (17) 日本機械学会: 機械工学便覧, A5, 流体工学, 日本機械学会, (1986), p. 99.
- (18) 中田敏夫, 細川 力, 藤原良樹, 大上芳文 : ぬれにくい平板上の単一液滴形

- 状に関する一考察, 混相流, 10 (1996) , pp. 60 - 65.
- (19) H. Matyja, B. C. Giessen and N. J. Grant : The Effect of Cooling Rate on the Dendrite Spacing in Splat-Cooled Aluminium Alloys, *J. Inst. Metals*, 96(1968), pp. 30 - 32.
- (20) V. K. Sarin and N. J. Grant : Cu-Zr and Cu-Zr-Cr Alloys Produced from Rapidly Quenched Powders, *Metal. Trans.*, 3(1972), pp. 875 - 878.
- (21) A. E. Schwaneke, W. L. Falke and V. R. Miller : Surface Tension and Density of Liquid Tin-Lead Solder Alloys, *J. Chem. Engng. Data*, 23(1978), pp. 298 - 301.
- (22) D. J. Chakrabarti and D. E. Laughlin : *Binary Alloy Phase Diagram*, Ed. by T. R. Massalski, ASM, OH, USA, (1986), p. 450.

第7章 総括

本研究は、回転液中紡糸プロセスにおける熱移動現象の解明とジェットの高冷促進法、および細線断面形状と細線長さに注目した細線形態の制御法を、紡糸条件の検討と電磁力による溶融合金ジェット流の能動制御によって確立するとともに、連続細線が得られにくい合金系の連続細線化法とその凝固組織の予測法を明らかにすることを目的として行ったものである。まず初めに、ジェットと回転液層間の熱移動機構およびその伝熱係数を明らかにし、ジェットの冷却速度や凝固開始位置の予測を可能にした。次に、回転液層中でのジェットの断面形状の変化過程、すなわち、細線断面形成機構を明らかにし、円形断面を有する連続細線を得るための紡糸条件の決定法を示した。また、連続細線が得られにくい合金系に酸化被膜形成を促進する元素を添加して連続細線化を達成し、元素添加後の凝固組織の予測法や機械的性質を明らかにした。さらに、溶融合金ジェット流を能動的に制御する方法を開発し、ジェットの高冷促進法や細線断面形状を向上させる方法、並びに溶融ジェットを意図的に破断させて短繊維材を製作する方法を開発した。

本研究で得られた結果を総括すると以下のようなになる。

第1章では、本研究を行う目的、従来の研究を踏まえた研究の背景、並びに本論文の構成について述べた。

第2章では、溶融合金ジェットの温度分布、冷却速度や凝固開始位置の予測に不可欠であるジェットと回転液層間の熱伝達率を明らかにするための基礎的研究として、高温溶融合金ジェットが回転液層に突入して冷却される過程を、高温に加熱した水平白金細線を静止水中に浸漬急冷する過程で模擬し、沸騰熱伝達の基本特性を調べ、白金細線まわりの剥離膜形成域を強制対流膜沸騰熱伝達域、剥離膜崩壊部を強制対流熱伝達域として、細線の冷却過程を剥離膜の崩壊挙動を考慮してシミュレートした。その結果、それぞれの熱伝達域の熱伝達率として、補正係数を導入した Epstein and Hauser の強制対流膜沸騰熱伝達式および Fand の強制対流熱伝達式で評価できることを明らかにした。白金細線まわりの剥離膜崩壊点温度が膜沸騰現象における膜沸騰極小熱流束点温度に等しければ、剥離膜形成域が膜沸騰領域であると判定できるが、本実験系においても、剥離膜崩壊点温度には従来得られている膜沸騰極小熱流束点温度と極端な違いは見られなかった。

第3章では、まずはじめに、溶融合金ジェットまわりの流れの挙動として、回転液層入射点からジェット軌跡に沿ってある区間剥離膜が形成されること、およびこの冷却液体の剥離は流体力学的に阻止できないことを明らかにした。次に、ジェットと回転液層間の熱伝達機構は、ジェットまわりの剥離膜形成域では強制対流膜沸騰熱伝達、それより下流域では強制対流熱伝達であると考え、第2章で得られたそれぞれの熱伝達域に対する熱伝達率評価式を用い、凝固時の過冷度と結晶成長速度を仮定してジェットの温度分布を計算するマクロな熱伝導モデルを構築した。Cu₈₅Be₁₁Fe₅(at%)合金を試料として、写真印画紙上のジェットの輝度分布とジェットの温度分布の計算結果との比較および、ジェットの温度が液相線温度に低下してから凝固完了までの区間、すなわち、凝固区間の平均冷却速度の計算結果と細線のデンドライト2次アーム間隔から推定される冷却速度との比較から、ジェットの温度分布や冷却速度を求めるために適用した熱伝達率とジェットの温度解析法が概ね妥当であると判断した。本合金の場合、凝固の際に100 K以上の大きな過冷却は生じてないものと考えられ、凝固区間の平均冷却速度は $10^4 \sim 10^5 \text{Ks}^{-1}$ であると推定した。凝固区間の冷却速度を高め、デンドライトの粗大化を阻止するには、剥離膜形成域より熱伝達率が高い下流側で凝固させることの他、冷却液体のサブクール度を大きくすることが効果的であると考えられた。

第4章では、細線断面形成機構を明らかにした。すなわち、噴射温度を上げてジェットの凝固開始位置を下流側にシフトさせると細線断面の円形度が高くなったことから、たとえ液層入射時にジェットの断面が扁平化されたとしても、液層進行途上で液層の動圧が減少していくにつれて円形に回復していき、凝固によって形状が固定されて最終断面形状が形成されるものであることをSn-Pb合金を用いて明らかにした。この結果を踏まえ、液層の動圧を減少させる、あるいは、ジェットの冷却を遅らせることが重要であるとの観点から、密度が小さいメタノールやサラダ油を使用した場合にも高い円形度を有する細線が得られることを示した。さらに、液層の動圧はジェットが凝固するまでの範囲において小さければ良いことから、水層上に3 mm程度のメタノール層やサラダ油層を形成した2重液層の場合や、同程度の厚さの水・メタノールの2重液層の上に、さらにサラダ油層を積層させた3重液層の場合にも高い円形度を有する細線が得られた。高い円形度を有する細線を得るためには、ジェットの表面張力による内圧が液層入射時の動圧より大きくなるように、回転液体周速度、ジェット入射角および冷却液体密度の紡糸パラメータを設定することである。このようにして決定された紡糸条件を基準にすることで最適紡糸条件へ

の絞り込みは容易に達成できると考えられる。

第5章では、連続細線が得られなかったCo-Cu2元合金に対して、第3元素としてBeを添加することで連続細線化を達成した。Beの添加量としては5at%で十分であり、Co-richからCu-richの広範囲の組成範囲において連続細線が得られた。CoやCuそれぞれにBeを5at%添加しても、液相線の低下はともに40K程度であることから、Co-Cu-Be3元合金でも大幅な液相線の低下や固液共存域の縮小が考えられないことから、固相線温度への降下が早まって連続細線化したというよりは、酸化被膜形成性の向上によって連続細線化したものと考えられた。Co-Cu-Be合金細線の場合、Cu濃度が60～80at%の組成で二相分離組織となり、準安定液相分離線との比較から80K以上の過冷は実現できているものの、100K以上の大きな過冷は実現できていないものと判断された。Cu濃度が60～80at%以外の組成の紡糸急冷材と、すべての組成の徐冷材ではデンドライト組織となり、デンドライト粗大化終了時の2次アーム間隔が凝固区間の冷却速度の約1/3乗に逆比例し、計算によって2次アーム間隔をある程度予測できた。Co-Cu-Be合金細線の断面形状は、実験を行った全組成範囲において円形に近いもので、結び目ができるほど高い靱性を有した。また、引張強さは300～500MPaで、伸びはCo-richおよびCu-rich側の組成で高く、最大20%であった。

第6章では、Nd-Fe-B永久磁石を対向設置して形成した静磁場中を溶融合金ジェット流が通過するように噴射し、ジェットに通電することによって発生する電磁力で溶融合金ジェット流を能動的に制御する方法を開発した。低密度のために回転液層深く進入せず、液層表面を這うように流れやすい溶融Alジェットに、ドラム半径方向外向きに電磁力を作用させることで、ジェットを液層深く沈めることができた。また、ドラム半径方向外向きに電磁力を作用させると、ジェット流は液層流れに対してより一層直交し熱伝達率が向上する。この方法によりジェットの冷却速度を増大させることに成功した。しかし、電磁力によるジェット軌跡の変化は液層入射点近傍において顕著になるだけで、下流域では液層流れに対するジェットの傾斜に違いが見られず、また、通電に伴うジュール熱によって、本実験で用いた磁気回路では、Cu-Be合金ジェットの冷却速度は2倍程度増大したにとどまった。また、ドラム奥行き方向に電磁力を作用させることで、液層へのジェット入射角を減ずることができ、細線断面の円形度を大幅に向上できることをSn-Pb合金を用いて示した。さらに、パルス通電によって衝撃的に電磁力をジェットに作用させて短繊維材を製作す

る方法を開発し、最短で 40 mm 程度のSn-Pb-Bi短繊維材を製作した。磁性を有するCo-Cu-Be合金では、磁力によってジェットが分断され、磁石の位置によって細線長さを調節できた。

第7章では本研究を総括した。

本研究では、高温水平白金細線の水中浸漬時の冷却過程を、従来得られている強制対流膜沸騰熱伝達率および強制対流熱伝達率を用いてシミュレートし、本紡糸プロセスへそれらの熱伝達率評価式が、若干の補正を必要とするものの適用できることを明かにした。本研究で示したジェットの温度解析法においては、ジェットまわりの剥離膜形成域を特定することが不可欠であるが、剥離膜形成域の予測までを含めたジェットの冷却過程をシミュレートするまでには至らなかった。剥離膜形成終了点が温度に依存するだけでなく、ジェット軌跡にも依存するためであるが、剥離膜形成域の予測法については今後の検討課題としたい。

なお、水平白金細線まわりに形成される剥離膜が冷却液体の自由表面まで接続し、また、ジェットまわりに形成される剥離膜も冷却液体の自由表面まで接続していることから、剥離膜形成域の熱伝達現象を、液体中に完全に埋没した物体まわりの沸騰現象と同一に扱うことには問題があると考えている。しかし、熱伝達率の大きさが重要であるとして従来得られている強制対流膜沸騰熱伝達率を補正して用いた。また、剥離膜形成域より下流域では、ジェット近傍の液体は相変化していないとして強制対流熱伝達域としたが、数百 K 以上の温度差を有するジェットと冷却液体が相対運動している場合の熱伝達機構や、剥離膜が形成される場合の熱伝達機構の解明も興味ある重要な課題であると考えている。

円形断面を有する細線を得るためには、ジェットに作用する冷却液体の動圧を小さくすることであり、低密度液体を用いるか、回転液層速度を低くするか、あるいはその両者を併用することによって動圧を低下させることができるが、ジェットの冷却速度を低下させることにつながり、ジェットの急冷をも同時に達成することは困難に思える。回転液層入射時点でジェットに作用する動圧と、ジェットの表面張力による内圧との比較によって、ある程度急冷を目指した凝固細線を得るための最適紡糸条件が決定できるが、合金の熔融状態における熱物性値、この場合特に表面張力の値が必要であり、高温融体物性データの一層の整備が望まれる。

Co-Cu合金にBeを微量添加することで連続細線化を達成できたが、Beが最適添加元素であったかどうかは検証できていない。最適添加元素およびその最適添加量の

探索と連続細線化のメカニズムの解明も重要な課題である。また、Co-Cu-Be₃元合金は、低い伸びを示す組成においても、結び目ができるほどの極めて大きい曲率を有する曲げが可能であり、この一見相反するような性質がどのようなメカニズムで出現したのかは明らかにできていないが、大変興味ある現象である。

従来、紡糸パラメータを操作するのは別の方法で回転液層中での溶融合金ジェット流を制御する試みはなされておらず、静磁場中を通過する溶融ジェットに通電することで発生する電磁力によって、ジェット流を能動的に制御する方法を開発した。本研究では、永久磁石による一つの磁気回路で磁場を形成したが、複数の磁気回路によって磁場の強度分布を調節する、あるいは、電磁石によってより強い磁場を形成させることによって、ジェットの急冷をより一層促進させたり、磁場そのものによって凝固組織を制御するなどの展開が期待でき、今後の課題としたい。

謝 辞

本研究の遂行にあたって、大阪大学大学院工学研究科、知能・機能創成工学専攻 大中逸雄教授には数々のご指導、ご鞭撻を賜りました。また、本論文の執筆に際しても、遅筆の身を終始あたたかく見守っていただきました。本論文をまとめ終えるにあたり、ここに深甚の謝意を表します。

また、大阪大学大学院工学研究科、知能・機能創成工学専攻 黄地尚義教授、南埜宜俊教授、安田秀幸助教授および朱 金東助手、大阪大学大学院工学研究科、マテリアル科学専攻 山内 勇助教授、並びに東京大学生産技術研究所 西尾茂文教授には大変重要なご指摘やご教示を賜りました。さらに、大阪大学大学院工学研究科、知能・機能創成工学専攻 大道徹太郎技術官、元大阪大学大学院冶金工学専攻 大学院生 三ッ井孝禎氏、並びに元奈良工業高等専門学校電子制御工学科学生 前田宗彦氏には、実験にあたって多大なご協力を賜り、また、数々の有益なご助言も賜りました。心から厚くお礼申し上げます。

一方、ユニチカ株式会社 萩原道明氏、谷村 暉氏、安原清巳氏、氈受 彰氏、大友邦久氏並びに上埜修司氏には、回転液中紡糸法に関する貴重なご教示を賜り、心から深く感謝の意を表します。

さらに、本研究に着手以後、大阪大学 大中研究室、秋田友子元事務補佐員および中木原小織事務補佐員はじめ、歴代の研究室の学生諸氏には大変あたたかく接していただきました。本当に嬉しく思っております。誠にありがとうございました。

奈良工業高等専門学校に奉職以来本研究に従事してきましたが、この間、歴代の校長、電子制御工学科並びに機械工学科の諸先輩や同僚をはじめ、全教職員には大変暖かい励ましとご協力を賜りました。皆様方に心から厚くお礼を申し上げます。

鶴岡工業高等専門学校機械工学科 斎藤攻悦教授、長岡技術科学大学 服部 賢教授（現在同大学学長）および青木和夫教授の各氏に師事し、伝熱現象を大変魅力的なものと感じることができましたことを幸せに思いますとともに、在学中に賜りましたご指導、ご鞭撻に対して心から感謝申し上げます。

なお、本研究の一部は文部省科学研究費補助金(「重点領域研究 No.05239211」, 「基盤研究 C No.08650879」)の交付を受けて行いました。記して謝意を表します。

私事ながら、今日まで研究活動に専念できましたのも家族の助力があったからと思っています。私生活を支えてくれた妻・京子に本論文を捧げて礼を述べたい。

本論文に関連する公表論文

- ・ 高温白金細線の水焼入れ
大中逸雄, 佐藤 (現姓 島岡) 三義, 谷村 暉, 安原清巳
第21回日本伝熱シンポジウム講演論文集, pp. 484 - 486. (1984年5月講演)
- ・ 高温白金細線水焼入れ時の沸騰伝熱
島岡三義, 大中逸雄, 氈受 彰, 大友邦久
日本機械学会論文集, B編, 第54巻, 第499号, pp. 704 - 708. (1988年3月)
(日本機械学会関西支部第246回講演会にて一部講演 (1986年11月))
- ・ 回転水中紡糸法における溶融金属ジェットの冷却と凝固
島岡三義, 大中逸雄
日本金属学会誌, 第53巻, 第6号, pp. 621 - 627. (1989年6月)
(日本金属学会春期 (第102回) 大会にて一部講演 (1988年3月))
- ・ Boiling Heat Transfer during Water Quenching of High Temperature Platinum Filament
M. Shimaoka, I. Ohnaka, A. Menju and K. Ohtomo
Heat Transfer Japanese Research, Vol. 19, No. 2, pp. 1 - 12. (1990年2月)
- ・ Analysis of Solidification of Molten Metal Jet in the In-Rotating-Water Spinning Process
M. Shimaoka and I. Ohnaka
Materials Transactions, JIM, Vol. 32, No. 4, pp. 368 - 374. (1991年4月)
- ・ Heat Transfer in In-Rotating-Liquid Spinning Process
I. Ohnaka and M. Shimaoka
Heat and Mass Transfer in Materials Processing, Hemisphere Pub., pp. 315 - 329. (1992年)
(Proc. Oji International Seminar on Advanced Heat Transfer in Manufacturing and Processing of New Materials in 1990)

- ・ 回転液中紡糸法におけるSn-37mass%Pb合金細線の断面形状変化
島岡三義, 大中逸雄
日本金属学会誌, 第60巻, 第4号, pp. 420 - 426. (1996年4月)
(日本金属学会秋期(第111回)大会にて一部講演(1992年10月))

- ・ 回転水中紡糸法によるCo-Cu-Be合金細線の製作とその凝固組織
島岡三義, 大中逸雄, 山内 勇, 前田宗彦
日本金属学会誌, 第61巻, 第10号, pp. 1115 - 1121. (1997年10月)

- ・ Undercooling in Co-Cu alloys and its effect on solidification structure
I. Yamauchi, N. Ueno, M. Shimaoka and I. Ohnaka
Journal of Materials Science, Vol. 33, No. 2, pp. 371 - 378.(1998年2月)

- ・ 電磁力による回転液層中の溶融合金ジェット流の能動制御と短繊維材の製作
島岡三義, 大中逸雄
日本金属学会誌, 第64巻, 第9号, pp. 818 - 824. (2000年9月)