研 究

新しい水アトマイズ法 (SWAP 法) によるアモルファス軟磁性粉末の作製

遠藤 功^{☆1}, 奥野 良誠^{☆1}, 佐武 秀機^{☆1}, 大塚 勇^{☆1}, 山本 裕史^{☆1},
新谷 京宣^{☆1}, 吉野 正規^{☆2}, 八木 正昭^{☆3}

^{☆1}(株)クボタ 技術開発研究所, 〒661-8567 尼崎市浜 1-1-1.

^{☆2}(株)クボタ 恩加島工場, 〒551-0021 大阪市大正区南恩加島 7-1-22.

^{☆3} 崇城大学エネルギー・エレクトロニクス研究所, 〒860-0082 熊本市池田 4-22-1.

Production of Amorphous Soft Magnetic Powders by the New Water Atomization Process "SWAP"

Isao Endo^{☆1}, Ryosei Okuno^{☆1}, Hideki Satake^{☆1}, Isamu Otsuka^{☆1}, Hiroshi Yamamoto^{☆1},
Atsunobu Shintani^{☆1}, Masanori Yoshino^{☆2} and Masaaki Yagi^{☆3}

^{☆1}Technology Development Lab., Kubota Corp., 1-1-1 Hama, Amagasaki 661-8567.

^{☆2}Okajima Plant, Kubota Corp., 7-1-22 Minami-Okajima Taisyō, Osaka 551-0021.

^{☆3}Energy Electronics Lab., Sojo Univ., 4-22-1 Ikeda, Kumamoto 860-0082.

Received March 26, 2001

SYNOPSIS

In this paper, characteristics of the amorphous soft-magnetic alloy powders fabricated by the new atomization process "SWAP; Spinning Water Atomization Process" with both of high quenching rate and possibility of the mass-production are presented.

In the equipment, gas-atomized droplets are rapidly quenched by the effect of centrifugal force of the high speed spinning water. The speed, the depth and the temperature of the spinning water influence the quenching rate of droplets. Fe-Si-B alloy powders produced by this method were in the amorphous state at particle size up to 300 μm in diameter and exhibited good soft-magnetic properties and very low oxygen contents of about 100~200 ppm. The powder surface observed by SEM was smooth and their morphology was spherical for finer particle and rather flat for larger particle, suitable for forming consolidated powder core. Therefore, "SWAP" is expected to be useful for high production yield of amorphous powder and to be available for development of amorphous powder cores.

KEY WORDS

spinning water atomization, high quenching rate, amorphous alloy powder, magnetic softness, low oxygen content

1 緒 言

ロール超急冷法で作製されるアモルファス軟磁性薄帯は商用電力用変圧器鉄心や電子機器用の高周波磁心材料として1980年代から広く実用化されている。しかし薄帯材料は積層磁心やトロイダル状磁心に構造が限定されるため、成形による任意形状が得られるアモルファス軟磁性合金粉末の開発が、この分野の長年の課題とされてきた。

これまで急冷合金粉末の種々の製造方法が報告されている。しかし、超音波ガスアトマイズ法¹⁾、高圧ガスアトマイズ法²⁾、ガス・水アトマイズ法³⁾などでは高い冷却速度を得ることができず、粒径の大きな粉末までアモルファス化することは困難であると報告されている。またキャビテーション法⁴⁾や二段液体急冷法⁵⁾では高い冷却速度は得られるが、フレーク状

やコイン状の粉末であるため、磁心に必要な高密度成形が困難であると考えられる。その他の方法も設備コストや生産性などを含めて一長一短があり、冷却速度、生産性、成形性などを同時に満足する、磁心の成形に適したアモルファス粉末の工業的な製造方法は確立されていないようである。

我々は、吉野ら⁶⁾が開発した、高速回転水流を利用した新しい水アトマイズ法—SWAP法 (Spinning Water Atomization Process)—では急冷粉末を連続大量生産できることから、本方法により軟磁性Fe-Si-B-C合金を作製し、その磁気的特性の一部を最近報告した^{7,8)}。本論文ではこの方法をさらに追求し、アモルファス合金粉末の形状、粒度分布、アモルファス状態、酸素量などの粉末特性と作製条件の関係を詳しく述べる。

2 実験方法

2.1 粉末製造装置の構成およびプロセス

Fig.1にSWAP装置の概念図を示す。本装置は真空溶解部、高圧ガス噴射による溶湯分断部、円筒容器高速回転水流部および粉末回収部から構成されている。坩堝底部から取出された溶融合金はガスジェットにより細かく分断され、高速回転水流中に噴射され凝固する。水流速さはポンプの吐出圧力を変えることにより、また水流深さはWater depth adjust plateの寸法を変えることにより調整できる。

2.2 アモルファス粉末の作製および評価方法

本研究では主として $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}\text{C}_2$ (at%)合金を用いたが、一部の実験は $(\text{Fe}_{0.97}\text{Cr}_{0.03})_{76}(\text{Si}_{0.5}\text{B}_{0.5})_{22}\text{C}_2$ 合金によっている。溶解原料には不純物の影響をできるだけ避けるため、電解鉄、純クロム、純シリコン、高純度のフェロボロン、電極カーボンを使用した。Table 1にそれぞれの組成を示す。

粉末作製条件については、水流速さを38, 48, 60 m/s、水流深さを25, 30 mm、水温を298, 308, 318 K、分断ガス圧力を1.5, 3, 5, 7 MPaと変化させ、それぞれの影響を検討した。円筒容器寸法(内径108 mm、長さ600 mm、角度25 deg)、分断ガスの種類(Ar)、ガスノズル形状(逆円錐形ノズル、孔径1 mm、ピッチ径15 mm、個数16、頂角45度)、溶湯噴射温度(1773 K)、坩堝ノズル径(2 mm)などは一定とした。

作製した粉末の形状は走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、粒度分布はふるいおよび乾式レーザ回折・散乱式装置により測定した。アモルファス状態を評価するためにX線回折(XRD),

Fig.1 Schematic of the spinning water atomization process (SWAP).

透過型電子顕微鏡(TEM)による高倍率組織観察および制限視野電子線回折(ED), 走査型示差熱量計(DSC)による熱分析を行った。酸素量は窒素酸素計により、粉末の表面分析には二次イオン質量分析装置(SIMS)およびX線光電子分光法(XPS)を用いた。磁気特性は試料振動型磁力計(VSM)により測定した。

3 実験結果および考察

3.1 粉末の形状

Fig.2に粉末のSEM写真を示す。45 μm 以下の微細粉末はほぼ球状で、150~210 μm の粗粒粉末は球を押しつぶした扁平状である。75~106 μm 粉末はその中間の形状をしている。粉末の形状が粒径で異なる理由は、表面張力と遠心力の関係によると考えられる。すなわち、ガスで分断され円筒容器内に噴射された溶滴は、粒径が小さいと表面張力により球形を保つが、粒径が大きい場合は、回転水流中に入ると強い遠心力で押しつぶされて扁平状に変形したものと考えられる。これらの粉末の表面は通常の水アトマイズ粉末に見られるような凹凸の激しい不定形ではなく、エッジは丸く表面が非常に滑らかな形状をしており高密度成形に有利と考えられる⁹⁾。

3.2 粒度分布

Fig.3に各分断ガス圧力における粒度分布を示した。分断ガス圧力を高くすると平均粒径は小さくなる傾向にある。Fig.4に平均粒径と分断ガス圧力との関係を示した。ガスアトマイズ法において粉末の製造条件と平均粒径の関係を、福田ら⁹⁾はLubanska¹⁰⁾による実験式を基に、噴射ガスの運動エネルギーがある効率をもって溶融状態の粒子の表面エネルギーに変換できるとして、次式(1)を提案している。

$$D_{50}/D_1 = K_1 ((v_1/v_g)(1/We)(M_1/M_g))^{1/2} \quad (1)$$

Fig.2 Shape of Fe-Si-B-C amorphous powders.

Table 1 Chemical compositions of raw materials.

Material	Chemical compositions (wt %)											
	Fe	Cr	Si	B	C	S	P	Mn	Cu	Co	Al	Ca
Electrolytic iron	99.995	-	-	-	0.0014	0.0008	0.0010	0.0001	0.0001	0.0020	0.0001	-
Chrome	0.04	99.82	0.05	-	0.012	0.015	0.002	-	-	-	0.05	-
Silicon	0.19	-	99.6	-	0.03	-	-	-	-	-	0.04	0.05
Ferro-boron	77.91	-	0.53	21.30	0.056	0.001	0.014	0.035	0.012	-	0.026	-
Carbon	-	-	0.07	-	99.5	0.02	-	-	-	-	-	0.04

Fig.3 Typical particle distribution.
(Water velocity = 48 m/s, Water depth = 30 mm)

Fig.4 Relations atomizing gas pressure and mean particle diameter.
(Water velocity = 48 m/s, Water depth = 30 mm)

この式において、We 数を溶湯の密度と速度などで表し、またベルヌイの定理を用いて流量を圧力に変換すると、式(2)が得られる。

$$D_{50} = K D_1^{3/2} P_1^{1/4} P_g^{-3/4} \quad (2)$$

ここで、 K_1 , K : 実験定数, D_{50} : 平均粒径 (m), D_1 : 溶湯径 (m), v_1 : 溶湯の動粘度 (m^2/s), v_g : ガスの動粘度 (m^2/s), We: ウェーバ数 ($= \rho_1 D_1 V_g^2 / \sigma_1$), ρ_1 : 溶湯の密度 (kg/m^3), V_g : ガスの流速 (m/s), σ_1 : 溶湯の表面張力 (N/m), M_1 : 溶湯の質量流量 (kg/s), M_g : ガスの質量流量 (kg/s), P_1 : 溶湯噴射圧力 (MPa), P_g : 分断ガスの圧力 (MPa)

式(2)では平均粒径は噴射ガス圧力の $-3/4$ 乗に比例しており、Fig.4 に示したように計算値と今回の実験結果はよく一致している。このように平均粒径がガスアトマイズの実験式と傾向が一致していることは、水流中において粉末はほとんど再分断されていないことを示唆している。

Fig.5 は水流速が 48 および 60 m/s における粒度分布である。後者では大粒径の粉末が減少し、小粒径の粉末が増加しており、流速が速い場合には大きい溶滴の一部が水流中で再分断されていると考えられる。

3.3 アモルファス状態の評価

Fig.6 に粉末の粒径毎の XRD 結果を示す。297 μm 以下の粉末ではブロードな回折パターンが得られており、均質なアモ

Fig.5 Particle size distribution.
(Water depth = 30 mm, Atomize gas pressure = 3 MPa)

Fig.6 X-ray diffraction patterns of Fe-Si-B-C powder.

ルファス相からなっていることを示している。粒径が 298 μm 以上の粉末では $2\theta = 45$ にピーク (α 鉄の (110) 面) が現れ始め、結晶相が混在している。

Fig.7(a) は透過型電子顕微鏡による TEM 像であり、Fig.7(b) は制限視野電子線回折像である。TEM 像には結晶を示すような組織は見られず、また回折像はハローパターンを示し、回折点もなく、アモルファス単相と判断される。

従来のガスアトマイズ法¹⁾および水アトマイズ法³⁾によれば $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 合金がアモルファス単相になる粒径は 20 および 40 μm 以下であると報告されているのに対して、本方法では約 300 μm までアモルファス化している。通常の水アトマイズ法では凝固過程で生じる溶滴周りの水蒸気膜が急速冷却を妨げるが、本方法では水蒸気膜は高速回転水流の強い遠心力により瞬時に剥離され、溶滴は常に新たな水と接することにより急冷され、粒径の大きい粉末までアモルファス化したと考えられる。Fig.3, Fig.6 および Fig.7 の結果は、アモルファス粉末を 100% の歩留まりで生産できる可能性があることを示唆している。

Fig.7 (a) Transmission electron microstructure and (b) selected-area diffraction pattern of the amorphous powder.

Fig.8 Effect of water velocity on X-ray diffraction patterns for the powders (150–210 μm).

Fig.9 Effect of water depth on X-ray diffraction patterns for the powders.

Fig.8に水流速さを38, 48および60 m/sとした時のXRD結果を示す。38 m/sにおいては結晶のピークが見られるが, 48 m/sではアモルファス単相である。水流速さにより溶滴周りの水蒸気膜を剥離する力が変わり冷却速度が変化したことによると考えられる。

Fig.10 Effect of water temperature on X-ray diffraction patterns for the powders (150–210 μm).

Table 2 Oxygen content of the powder.

	Particle size (μm)		
	≤ 45	75-106	150-210
O ₂ (ppm)	223	138	106

Fig.9に水流深さを25および30 mmとした時のXRD結果を示す。深さ25 mmでは211–297 μm粉末で結晶化の小さなピークが見られるが, 30 mmでは認められない。これは水流深さが深い場合, すなわち高速回転水流の内径が小さい場合には水流の加速度が大きくなり, 水蒸気膜を剥離する力が増大したことによる原因があると考えられる。

Fig.10に水温を298, 308, 318 KとしたときのXRD結果を示す。水温318 Kでは結晶のピークが見られる。冷却速度はニュートン則によれば, 溶滴と冷媒の温度差に比例するため, 水温308 Kと318 Kでは冷却速度の差は1%未満となる。しかし, 308 Kでは冷却速度の遅い大粒径でも結晶ピークが見られないことから, このような結晶のピークが現れた原因は温度差による冷却速度の変化によるものではなく, 溶滴周りに発生する水蒸気の量が多いことによると推察される。

3.4 粉末の酸素量

Table 2に窒素酸素計で測定した粒径毎の酸素量を示す。いずれの粉末も100–200 ppm程度の酸素量となっている。通常の水アトマイズ法による鉄合金粉末では, 酸素量が非常に少ないとされるものでも1200–2500 ppmにも達している¹²⁾ことに比べ, 本粉末は一桁低い酸素量となっている。粒径の小さい粉末の酸素量が多いのは比表面積が大きいためと考えられる。

Fig.11は粉末断面の酸素濃度をSIMSにより分析した結果である。酸素は表面付近において高い値を示すが, 深さ0.5–0.6 μm以上は低酸素で, ほぼ一様な値を示している。

Table 3は粉末表面のXPS分析結果である。束縛電子の結合エネルギー値から元素情報を取り出し, 表面の組成として示した。粉末表面では酸素が組成の半分以上を占めている。また

Fig.11 SIMS depth profiles of oxygen and Fe for the powder.

Table 3 Chemical compositions of the powder* surface by XPS (at%).

Fe	Cr	Si	B	C	O
3.9	0.7	26	1.2	11.7	56.5

* (Fe_{0.97}Cr_{0.03})₇₆(Si_{0.5}B_{0.5})₂₂C₂

各ピークのエネルギーシフトから結合状態を調べ、酸素の大部分がSiO₂として存在していることを確認した。

これらの分析結果から、本合金で低い酸素量が得られた理由を以下のように推察した。純鉄や炭素鋼などでは、高温の金属が水と接することによる水熱反応でFe₂O₃が生成される¹³⁾が、このFe₂O₃はポーラスであるため、反応が粉末の内部にまで進行し、酸素量は極めて高くなるのが一般的である。しかし、今回用いた合金は多量のSiを含有しているため標準生成自由エネルギーがFe₂O₃より小さいSiO₂が優先生成されることになる。生成されたSiO₂膜は緻密であり、それ以上の水の進入を阻止すると考えられること、また粉末は超急冷されているため短時間で温度が低下し、表面だけで反応が終わることにより粉末の酸素量が低く維持されたと考えられる。

3.5 磁気特性

Table 4に粒径毎の磁気特性およびDSCによる結晶化発熱量を示す。粒径の小さい粉末から大きい粉末まで優れた軟磁気特性を有しており、H_c, M_sともに粒径による差は認められない。DSCによる結晶化時の発熱量がほぼ同じ値を示していることから、アモルファス状態に差がなく同じ磁気特性を示したと考えられる。通常、軟磁気特性は酸素により損なわれるとされているが、前述したように酸素の大部分が表面のSiO₂層に存在しており、この層は粉末の磁気特性にほとんど影響を与えないものと推察する。

3.6 粉末の経時変化

作製した粉末の経時変化の測定結果をTable 5に示す。磁気特性、酸素量ともに1年後の変化はほとんど認められず、特

Table 4 Magnetic properties and ΔH by DSC of the amorphous powders*.

	Particle Size (μm)		
	≤ 45	75-106	150-210
H _c (Oe)	0.51	0.55	0.55
M _s (emu/g)	148	147	147
ΔH (J/g)	63	66	64

* (Fe_{0.97}Cr_{0.03})₇₆(Si_{0.5}B_{0.5})₂₂C₂

Table 5 Aged change of the powder properties.

	As atomized	After 1 year
H _c (Oe)	0.43	0.44
O ₂ (ppm)	141	138

Stored in the room atmosphere.

性は安定していることが分かる。これは粉末表面が化学的に非常に安定なSiO₂膜で覆われていることによると考えられる。

4 結 言

本研究により得られた主な結果は次の通りである。

- (1) SWAP法でFe-Si-B-C合金粉末を作製することにより、粒径300μmまでアモルファス単相とすることが可能である。
- (2) 本方法で粉末が超急冷される理由は、回転水流の強い遠心力により溶滴周りの水蒸気膜が瞬時に剥離され、溶滴が直接、水と接することによって推察され、粉末のアモルファス状態は回転水流の流速、深さ、温度に影響される。
- (3) 本方法で作製したFe-Si-B-C合金粉末は、高い冷却速度と低い酸素量により優れた軟磁気特性を示す。
- (4) 粉末形状は微細粉は球形で、粒径が大きくなるにつれ扁平状になっている。粉末表面は滑らかで、高密度成形に適した形状である。
- (5) 回転水流の速さが48m/sの場合、水流中での溶滴の再分断はなく、平均粒径は分断ガス圧力の-3/4乗に比例している。水流速さ60m/sでは再分断が起こり、微細粉末が増加する。
- (6) 大気中、室温で1年間保管しても、粉末の磁気特性、酸素量に変化は認められず安定している。

謝 辞

東京工業大学、吉村昌弘教授には低酸素の粉末が得られるメカニズムにつき、貴重な示唆を戴きました。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) J.Liu, L.Arnberg, N.Backstrom, H.Klang and S.Savage: "Mass and Heat Transfer During Ultrasonic Gas Atomization", Powder

- Metallurgy International, Vol. 20, No. 2(1988)17-22.
- 2) A.Inoue, T.Masumoto, T.Ekimoto, S.Furukawa, Y.Kuroda and H.S.Chen: "Preparation of Fe-, Co-, and Ni-Based Amorphous Alloy Powders by High-Pressure Gas Atomization and Their Structural Relaxation Behavior", *Metallurgical Transactions A*, **19A**(1988)235-242E.
 - 3) S.A.Miller and R.J.Murphy: "A Gas-Water Atomization Process for Process for Producing Amorphous Powders", *Scripta Metallurgica*, **13**(1979)673-676.
 - 4) H.Ishii, M.Naka and T.Masumoto: "Amorphous Metallic Powder by Roller Atomization", *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Sendai, (1981)35-38.
 - 5) A.Inoue, T.Komura, J.Saida, M.Oguchi, H.M.Kimura and T.Masumoto: "Production of Flaky Amorphous Alloy Powders in Co-Si-B System by a Two-Stage Quenching Technique of Gas Atomization and Centrifugal Spinning", *International Journal of Rapid Solidification*, **4**(1989)181-195.
 - 6) 吉野正規, 青木敏行, 笠井文男, 木挽謙治: "超急凝固粉末の開発", *クボタ技報*, **29**(1995)7-13.
 - 7) I.Endo, I.Otsuka, R.Okuno, A.Shintani, M.Yoshino and M.Yagi: "Fe-Based Amorphous Soft-Magnetic Powder Produced by Spining Water Atomization Process (SWAP)", *IEEE Trans. Magn.*, **35**(1999)3385-3387.
 - 8) M.Yagi, I.Endo, I.Otsuka, H.Yamamoto, R.Okuno, H.Koshimoto and A.Shintani: "Magnetic properties of Fe-based amorphous powder cores produced by a hot-pressing method", *J. Magn. Magn. Mat.*, **215-216**(2000)284-287.
 - 9) 福田匡, 阿佐部和孝, 大橋善久, 上仲秀哉: "粉末技術による機能材料の開発", *住友金属*, **44-5**(1992)38-57.
 - 10) H.Lubanska: "Correlation of Spray Ring Data for Gas Atomization of Liquid Metals", *J. Metals*, **22**(1970)45-49.
 - 11) 池田浩之, 中西睦夫, 福田匡: "FeSiB系粉末のアモルファス化と組織観察ーガスアトマイズ粉末の冷却速度と粉末製造条件との関係(第2報)", *材料とプロセス*, **2**(1989)1300.
 - 12) A.Sanin, V.Pedan, V.Domoratsky and V.Nikolayev: "Oxygen Content in High-Speed Steels Powders Atomized by Water and Ways to Decrease This Content", *Second World Congress. Particle Technology*, 1990 Kyoto, Part 4, (1990)512-517.
 - 13) 山崎恒友, 池田雄二: 金属材料の高温酸化と高温腐食, *腐食防食協会編, 丸善*, (1982)136-137.