ディスク超急冷による強磁性球微粒子

Ferromagnetic Spherical Particles Rapidly Quenched on a Rotating Disk

毛利佳年雄・藤本利喜雄・佐藤幸則・笠井克幸・山崎二郎*

九州工業大学, 北九州市戸畑区仙水町1の1 (〒804)

*九州大学工学部, 福岡市東区箱崎 (〒812)

K. Mohri, T. Fujimoto, Y. Satoh, K. Kasai, J. Yamasaki*

Kyushu Inst. of Technol. 1-1, Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu, 804

*Faculty of Engng, Kyushu Univ., Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka, 812

Very hard and very spherical ferromagnetic particles are prepared using a rapid quenching technique on a rotating disk. Glossy spherical particles with 10-300 μm diameter and Vickers hardness of 970-1100 are produced by ejecting melts of $\text{Fe}_{81-x}\text{Cr}_x\text{B}_{17}\text{Si}_2$ ($1 \leq x \leq 10$) in a quartz tube through a 0.35 mm diameter nozzle onto a point of a rotating disk surface, the surface speed at which is 10-13 m/sec. The saturation flux density and the coercive force are 14.5 kG and 34 Oe for $x=1$, and 10 kG and 100 Oe for $x=10$. Temperature characteristics of B_s for $1 \leq x \leq 10$ show three phases of microcrystalline ferromagnetic materials. Grain sizes in particles are estimated as less than 0.1 μm using SEM observations and X-ray diffraction patterns.

1. はじめに

工作機械や自動車の電磁クラッチや高勾配磁気分離用の磁気フィルタなどで用いられる強磁性粉末としては、高磁束密度、低残留磁束密度をもつ高硬度で高耐食性の球形状微粒子が理想的とされる。すなわち、電磁クラッチでは電磁氣的結合力が強く、しかも高速で互いに不規則な集団運動を行っても発熱や摩擦が少なく長寿命の電磁粉末が必要であり、また磁気フィルタにおいては、表面積率が高く、磁気吸引力が強く、被処理流体の空間的流通が一樣となる強磁性球微粒子が必要である。

これまで強磁性粉末の作製法としては、一般的に(A)スプレー法、他超急冷によるアモルファス粉末作製法である(B)キャピテーション法¹⁾、(C)回転液中噴出法²⁾、(D)スパークエロージョン法³⁾、(E)アトマイズ法⁴⁾などがあるが、(A)では良好な球形状が得がたい、水中からの回収が面倒である、(B)ではNi系で良好な球微粒子が得られているが、Fe系では困難である、また(D)では油中で球微粒子が得られるが極微量であり、(E)ではジェット水流同士の衝突点で多量に得られる微粒子は形状が不規則であるなどの問題点がある。更に、アモルファス粉末は温度安定性及び最高使用温度及び飽和磁束密度が低いなど応用上の問題点がある。したがって、高磁束密度と良好な球形状をもつ鉄系の結晶質微粒子を得る新たな方法を確立する必要がある。その方法としては、

球微粒子に高硬度と耐食性を兼備させることが期待される超急冷法が有力と考えられる。

以上の観点から筆者らは、高速回転中の真ちゅうディスク面上に鉄系溶湯原料を斜方噴射する新しい超急冷の方法^{5),6)}によって、鉄系の結晶質球微粒子を作製した。すなわち、試みにアモルファス原料である $\text{Fe}_{81-x}\text{Cr}_x(\text{B} \cdot \text{Si})_{10}$ 、 $0 < x \leq 10$ の組成をもつインゴットを用いて、10~300 μm 径の球形状の良好な光沢微粒子を作製した結果、 B_s が14 kG以上、ビッカース硬度は約1000であり、耐食性も良好であった。本稿では、ディスク超急冷法及び作製した球微粒子の機械的、磁気的特性などにつきその特徴点を調べた結果を報告する。

2. ディスク超急冷法による球微粒子作製

熔融金属を超急冷すれば結晶粒径が極微細となり高硬度合金が得られるが、この場合高速回転の熱の良導体を使用する方法が最も冷却効率が高い。ここではFig. 1に示すように、高速回転中の黄銅ディスク面上に溶融原料を斜噴射する超急冷法により、鉄系の球微粒子合金を作製する。使用ディスクは110 mm径、10 mm厚で、溶湯の噴射法はアモルファス合金リボン作製の場合と同様である。ここでは試みに、耐食性の良い鉄系アモルファス合金の原料と同組成の $\text{Fe}_{81-x}\text{Cr}_x\text{B}_{17}\text{Si}_2$ ($0 < x \leq 10$)の5 gのインゴットを15 mm径の石英管中で誘導加熱で溶融し、0.35 mm径のノズルから0.5 kg/cm²のアル

ゴン圧で垂直下に噴射する。ディスク面上の噴射点はA点またはA'点である。ディスク面と噴射流のなす角度は約30°, 角度 ϕ は約45°, A点の回転速度は10~12 m/secである。本方法では、噴射された溶湯はディスクの遠心力で微粒化され、各粒子は表面張力によって球形となりつつディスク面上を転がり空中へ飛散すると考えられる。良好な微粒化が得られる組成範囲は $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_y(\text{Si}, \text{B})_{100-y}$ の場合 $80 < y \leq 85$, $0 < z \leq 80$ であり、 $y \leq 80$ では不均一な線状のぜい弱な合金となる。

Fig. 2 は、球粒子作製時の写真 (1/60 sec) であり、範囲 (I) で球粒子 (10~300 μm 径) が得られる。範囲 (II) では1 mm 径以上のひずみ球形状の光沢のない過大粒、(III) ではフレークが発生する。ディスク回転数は約2000 rpmである。

Fig. 3 は作製した球粒子であり、(a) は210~297 μm 径の $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_2\text{B}_{17}\text{Si}_2$ 球粒子、(b) は149~210 μm 径の $\text{Fe}_{71}\text{Cr}_{10}\text{B}_{17}\text{Si}_2$ 球粒子である。10~300 μm 径粒子は光沢ある銀白色を示し、粒形状は真球に近い著しい球形である。

本急冷法では、1回の急冷で種々の粒径の粒子が得られ、各粒径毎にふるい分けた後1 cm^2 の平面上での個数を基礎に数え上げると、粒径に対する粒子数の分布は概略 Fig. 4 で示される。149~297 μm 径の粒子が最も多く得られる。点線部は球形状や光沢度の面で劣る粒子を示す。粒子数の分布特性は $\text{Fe}_{81-x}\text{Cr}_x\text{B}_{17}\text{Si}_2$ の $x=1\sim10$ ではほぼ同一である。粒子の光沢及び耐食性は x の増加とともに増加するが、 $x > 5$ では粒子表面にわずかに滑らかな凸凹が見られる。

Fig. 5 は、 $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_2\text{B}_{17}\text{Si}_2$ の as-prepared 粒子をエポキシ樹脂で固めエメリー紙→ダイヤモンドペースト→アルミナで研磨した断面の金属顕微鏡写真である。研磨後HCl 10% 液で30分のエッチングを行い適時観測を行ったが、断面内の非一様性は認められなかった。すなわち、視覚的には粒子の表面層と内部で構造の差異は認められない。また、エッチング後3万倍の走査型電子顕微

Fig. 1 Disk quenching apparatus.

Fig. 2 Photograph of the disk quenching.

鏡で観察した結果、結晶粒は認められなかった。したがって、結晶粒が存在するとすれば数百Å以下の超微細粒と考えられる。

3. 球粒子の硬度

作製した球粒子をエポキシ樹脂で固め、Fig. 5 と同様に粒子の平面断面部と研磨により作製し、マイクロビッカース硬度計でビッカース硬度 (H_V) を測定する。ダイヤモンド四角錐の圧痕跡の対角線長は12~30 μm となるよう錘を調整する。

Table 1 は、種々の粒径 (D) をもつ $x=2$ の as-pre-

(a)

(b)

Fig. 3 As-prepared particles; 210~297 μm of $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_2\text{B}_{17}\text{Si}_2$ in (a), and 149~210 μm of $\text{Fe}_{71}\text{Cr}_{10}\text{B}_{17}\text{Si}_2$ in (b).

pared 球粒子のビッカース硬度である。測定値は1個の粒子断面の任意の2箇所における測定値の平均値を更に10個の粒子において平均したものである。 $D > 210 \mu\text{m}$ では300 g, $D < 210 \mu\text{m}$ では100 gの錘を用いた。 $D < 300 \mu\text{m}$ では H_v の平均値 (av. H_v) は970~1070と著しく高く、アモルファス合金の H_v 値に匹敵する。更に、 $D=210\sim 297 \mu\text{m}$ のCr量 ($x > 2$)の異なる球粒子の H_v 値を測定した結果、 $x=3, 4, 5$ の各10個の粒子に対する平均値はそれぞれ1078, 1072, 973である。Cr量による H_v 値の変化は微小であり、超急冷では結晶粒の超微細化効果で主として高硬度が得られ、Cr量の効果は二次的といえる。

また、 $x=2$ の球粒子を850°Cで60分加熱して結晶を成長させた後エポキシ樹脂で固め、粒子断面をエッチングした場合、金属顕微鏡では数十 μm 径の結晶粒が観察される。 H_v 値は結晶成長によって著しく減少するが、 H_v 値は粒子断面の位置で差があり、中心部ではav. $H_v=255$, 周辺部で128程度である。なお、600°C, 30分の加熱では、数 μm 径の結晶粒がほぼ全面に観察される。以上の結果から、所期の著しい高硬度をもつ球微粒子が得られた。耐食性に関しては、粒子を水道水中に48時間放置した結果、 $x \geq 4$ でサビは認められなかった。

4. X線回折パターン

Fig. 6 は、 $x=2$, $D=210\sim 297 \mu\text{m}$ の as-prepared 粒

Fig. 4 Distribution of the number of $\text{Fe}_{79}\text{Cr}_2\text{B}_{17}\text{Si}_2$ particles.

Fig. 5 Cross-section patterns of $\text{Fe}_{79}\text{Cr}_2\text{B}_{17}\text{Si}_2$ particles.

Table 1. Vickers hardness of as-prepared $\text{Fe}_{79}\text{Cr}_2\text{B}_{17}\text{Si}_2$ particles.

D (μm)	$\text{Fe}_{79}\text{Cr}_2\text{B}_{17}\text{Si}_2$					
	110 ~590	590 ~500	500 ~297	297- ~210	210 ~149	149 ~88
av. H_v	742.5	868.4	927	986.1	971.1	1069.3

子 (a), 850°C, 60 分加熱後 (b) の X 線回折パターン (Cu-K α , 150 mA) である。(a) では $2\theta \approx 44.4^\circ$ でピークが現れる。このパターンは $x=1, 2, 3, 4, 5, 10$ の作製した粒子のすべてに現れ、 $D < 300 \mu\text{m}$ では粒径によらない。(b) では $2\theta \approx 44.4^\circ, 82.3^\circ$ で明確なピークが現れる。結晶質純鉄粉の X 線パターンのピークとの対比から、(b) のピークは Fe b.c.c (110) 面, Fe b.c.c (211) 面と考えられる。なお、粒子を王水で 4~30 min エッチングを行い表皮層を除去しつつ順次 X 線パターンを観察した結果、パターンの変化はほとんど認められなかった。

5. 磁気特性

飽和磁化

Fig. 7 は、 $x=2$, $D=210\sim 297 \mu\text{m}$ の球粒子を内径 1 mm, 長さ 12 mm の石英細管に充てんした後内径 2 mm, 長さ 12 mm, 巻回数 2000 ターンのコイル中に挿入し、最大 15 kOe の準静的磁界を印加して測定した BH 特性である。コイル自身のインダクタンスは、同一形状・同一巻回数の空心コイルと逆直列接続することによって相殺している。 $B_s=14.5 \text{ kG}$ である。測定は磁化特性自動記録装置 (RIKEN DENSHI BH-60) で行った。保磁力 H_c は曲線の $B=0$ 近傍を拡大表示して測定した。 B/H の勾配を考慮して反磁界係数を求めると約 0.2 である。球単体では 0.33 であるから、充てんによって約 60% に減少している。BH 曲線は充てんの緩やかな球状粉集合体の磁心が示す恒透磁率性をかなり広い範囲で示している。

Fig. 8 は、Cr 量に対する B_s, H_c の値の測定結果で、 $x=1\sim 10$ で $B_s=14.7 \text{ kG}$, $H_c=34\sim 100 \text{ Oe}$ である。同じ原料組成のアモルファスリボンでは $B_s=15.2 \text{ kG} \sim 6 \text{ kG}$ であるから、球粒子では微結晶構造により Cr 量の

Fig. 6 X-ray diffraction patterns.

増加に対する B_s の減少度が小さいと考えられる。なお、石英管中の粒子の占積率は約 80% である。

〈温度特性〉

Fig. 9 は、 $x=2, 10$ の $149\sim 210\ \mu\text{m}$ 径の球粒子においてその B の温度を振動試料磁力計 (TOEI, VSM-3 型) で測定した結果である。温度変化速度は $800^\circ\text{C}/\text{時}$ で、印加磁界は $15\ \text{kOe}$ であり、 $B \simeq B_s$ である。本実験の目的は、超急冷微結晶球粒子の B の温度変化特性がアモルファス磁性体の結晶化過程のような跳躍的な変化を示すかどうかを調べることであり、 $x=2, 10$, $H=15\ \text{kOe}$ のいずれの場合も温度上昇過程でわずかに急激に減少する部分が見られる程度である。Cr の量の影響は、 B が T の上昇時に急激に下降する点の温度が異なることと、温度上昇過程と下降過程における B の値の差に認められる。すなわち、 $x=2$ では温度上昇時に B が急

Fig. 7 Quasi-static BH characteristics of $\text{Fe}_{79}\text{Cr}_2\text{B}_{17}\text{Si}_2$ particle core.

Fig. 8 B_s and H_c vs. Cr at.% characteristics.

(1)

(2)

Fig. 9 B-T characteristics.

減する最初の温度 (T_1) は約 500°C であるが、 $x=10$ では $T_1 \simeq$ 室温である。また、 $x=2$ では温度上昇時と下降時の B の差は僅かであるが、 $x=10$ では 500°C で約 40% の差が出ている。これらの物性的原因は検討中である。

文 献

- 1) 石井, 奈賀, 増本: *Sci. Rep. RITU*, A-29, 343 (1981).
- 2) M. Naka, H. Ishii and T. Masumoto: 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (1981) 1.1 (7) P.
- 3) T. Yamaguchi and K. Narita: *T. IEEE on Magnetism*, MAG-13, No. 5, 1621 (1977).
- 4) T. Yamaguchi and K. Narita: *Appl. Phys. Lett.*, 33(5), 1, 468 (1978).
- 5) 毛利, 藤本, 佐藤, 笠井: 第6回日本応用磁気学会学術講演会, 17 pD-6 (1982).
- 6) 毛利, 藤本, 佐藤, 笠井: 電気学会マグネティクス研究会資料, MAG-82-132 (1982).

1982年12月27日受理, 1983年3月5日採録