電磁心用噴霧鉄粉の熱処理法*

西田卓彦** 溝口庄三*** 山宮昌夫**
橋爪利夫**** 中村 泰**

Tokuhiko Nishida, Shozo Mizoguchi, Masao Yamamiya, Toshio Hashizume and Yasushi Nakamura: Heat Treatments of Atomized Iron Powders in use for Magnetic Cores. In order to produce iron powders suitable for magnetic cores, oxidation, compressibility and heat treatment of atomized iron powders were studied.

The results were summarized as follows:

(1) It was shown that 80% of the total oxygen content of powders as atomized contributed to the surface layer as oxide and the remainder to oxide inclusions.

(2) Oxide inclusions were distributed in network form. The powders containing P above 0.01% showed the enrichment of phosphorus along the network of oxide inclusions.

(3) As to the effect of impurities on the compressibility of iron powders, the green density of compacts was decreased by C, N, P, Si, Mn and O in decreasing order of effectiveness. With regard to the grain size, the green density increased with coarsening ferrite grain.

(4) Deoxidization of the molten iron by carbon before atomizing was effective in decreasing the oxide inclusions of the powders. Decarburization was easily done by wet hydrogen treatment.

Based on these results, we proposed an appropriate heat treatment, "two-step treatment", to produce atomized iron powders with high compressibility and magnetic properties.

(Received November 4, 1977)

I. 緒 言

鉄粉と絶縁兼接着剤の樹脂とを混合してプレス成形した圧粉体の磁気特性は使用する鉄粉の粒度、粒度分布、粒子形状、不純物、組織および圧粉体の加工歪などに依存しており、とくに不純物としては C, N, P, O の影響が大きいことを明らかにした⁽¹⁾。鉄粉中の不純物の状態はその鉄粉の製造方法ならびに製造条件によって異なる。噴霧鉄粉に特有な問題点は酸素であり、とくに粒子内の酸化物(介在物)は磁気特性にとって有害である。そこで酸化物の生成、分布状態を中心にした噴霧鉄粉に特有な性質と鉄粉の圧縮との関係を明らかにして、圧縮性および磁気特性にすぐれた噴霧鉄粉の製造条件、とくに熱処理法の確立を試みた。

II. 実験方法

鉄粉は水噴霧法によって製造した。直径 2 m, 高さ 3 m の噴霧タンクの上部に設置した溶解量 10 kg の高周波誘導大気溶解炉にて原料の電解鉄および軟鋼を溶解した後、坩

埚の底部に取り付けた 5~10 mm 径のアルミナ製溶鉄流出ノズルから溶鉄を落下させ、その溶鉄流に 1.96~9.80 MPa の高圧水を環帶式噴霧ノズル⁽²⁾によって噴射して鉄粉を製造した。噴霧タンクの底部には水を入れ、残りの空間の空気は窒素ガスによって置換した。粉化後タンク底部に沈殿した鉄粉は捕集後脱水、乾燥および篩分を行ない、42~150 メッシュの粒度の鉄粉を実験用試料としてとり出して脱炭、還元および焼鈍などの熱処理を行なった。熱処理は横型管状シリコニット炉において 200 g の鉄粉を石英ボートに入れて処理する方法と縦型のシリコニット炉において直径 50 mm の石英反応管に 50 g の鉄粉試料を固定層にして処理する 2 つの方法を採用した。還元ガスとしては市販のボンベ水素を使用した。熱処理後の鉄粉は光学顕微鏡による組織観察、EPMA による偏析の検討、自動映像解析装置(Quantimet-720)による介在物の面積率および数の測定などを行なった。鉄粉の圧縮性は 490 MPa の圧力でプレス成形した直径 12.5 mm, 高さ約 10 mm のタブレット状圧粉体の密度によって判定した。

** 新日本製鉄株式会社基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, Kawasaki)

*** 新日本製鉄株式会社基礎研究所, 現在: 同社大分製鉄所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, Kawasaki. Present address: Oita Works, Nippon Steel Corporation, Oita)

**** 新日本製鉄株式会社基礎研究所, 現在: 同社エンジニアリング事業本部工作事業部 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, Kawasaki. Present address: Engineering, Machinery & Foundry Division, Engineering Divisions Group, Nippon Steel Corporation, Kitakyusyu)

* 1974 年 11 月日本金属学会東大阪大会に発表

III. 実験結果および考察

1. 水噴霧鉄粉に特有な性質

(1) 水噴霧鉄粉の酸化状態

溶融鉄を高圧水で粉化することによって生成される鉄粉は酸化されると同時に急速な冷却によって固化する。水噴霧鉄粉の酸素量は噴霧のままの状態と通常 $0.1 \sim 3\%$ ⁽³⁾ と報告されている。本実験で製造条件と鉄粉の酸素量との関係を検討した結果、溶鉄流と高圧水とが接触する場所の雰囲気の影響が大きいことがわかった。雰囲気が空気の場合、生成される鉄粉の酸素量は $3 \sim 7\%$ と高く、粒子表面の酸化層の厚さは $10 \mu\text{m}$ 以上になり、空気をアルゴンないし窒素によって置換すると鉄粉の酸素量は $0.1 \sim 0.5\%$ になり、粒子表面の酸化層の厚さは $2 \mu\text{m}$ 以下になった。鉄粉の酸化状態はこうに製造条件によって異なるためできるだけ酸化を抑制した鉄粉についてその酸化状態を調べた。Photo.1 に噴霧のままの鉄粉粒子の断面組織を示す。粒子表面には $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の酸化層が、内部には球状の介在物が観察される。酸化層の組成は X 線回折によって FeO が主体であり、一部 Fe_3O_4 および Fe_2O_3 よりなることが明らかになった。内部の球状の介在物は FeO である。これは鉄粉を水素還元して表面の酸化層を除去した後、ヨ

ウ素メタノール法で抽出した介在物を X 線回折を行なって確認した。介在物の大きさは $3 \mu\text{m}$ 以下であり、総数の 95% 以上が $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の範囲であった。

鉄粉を研摩後、軽く腐食すると Photo.1 (b) のように FeO 粒子が多数集まって網目状を呈することが明確になった。網目の直径は $3 \sim 20 \mu\text{m}$ である。この網目は腐食によって現出されるフェライトないしオーステナイト粒界とは全く関係がないことがわかった。ガス噴霧した合金鋼粉では凝固組織の樹枝状晶の界面が腐食によって現出されるが⁽⁴⁾、純鉄粉では相変態を伴うことも加わって凝固組織を現出するのは極めて困難である。そのため網目に対応するものを直接的に明らかにすることができなかったが、ここでは δ 相の粒界であると考えた。 δ 相における酸素の溶解度は小さいため⁽⁵⁾、溶融鉄粒子の凝固時に過剰の酸素は固相の進行とともに界面に押し出され、最終的に FeO 粒子として網目状に析出したものと考えられ、噴霧鉄粉に特有な現象であろう。

(2) 表面酸化層と内部介在物の酸素の分配

噴霧のままの鉄粉の酸素は粒子表面の酸化層と内部の酸化物粒子を形成しているものに大別される。そのほか粒子表面の吸着酸素および粒内の固溶酸素があるがこれは無視する。化学分析によって表面酸化層と酸化物粒子との酸素を分離して定量することができないため、次の方法によって両者の酸素量を求めた。

Fig.1 において、直線 B は水素還元処理を行なった鉄粉の内部介在物(酸化物)の量と鉄粉の酸素分析値の関係を、曲線 A は噴霧のままの鉄粉の酸素分析値と内部介在物量との関係を表わす。ここで、還元処理を行なった鉄粉の粒子表面には酸化層がないとし、介在物の面積率として 0.6% を例にとれば、曲線 A の a 点 (0.21%) と直線 B の b 点 (0.04%) の酸素量の差 (0.17%) が噴霧のままの鉄粉の表面酸化層を形成している酸素量に相当する。このような関係から全酸素量の 8 割が表面酸化層を、2 割が内部介在物を形成していることがわかった。また、内部介在物に対応する酸素量は $0.02 \sim 0.05\%$ であるのに対して、噴霧前の

Photo.1 Cross-section of as-atomized powders.
(a) surface oxide layer of powders coated with Cu, as polished
(b) network of oxide inclusions, etched in picral

Fig.1 Relation between oxygen content and amount of oxide inclusions in powders as atomized or after reduction.

溶鉄の酸素量は分析の結果 0.01% 以下であることから、噴霧時に熔融鉄粒子の表面が酸化されて酸化層が形成されると同時に粒子内部の酸素量が増加すると考えられる。熔融鉄粒子の冷却速度は $10^3 \sim 10^5$ °C/s と推定され⁽⁶⁾、凝固時間が極めて短いにもかかわらず粒子内部が比較的均一に酸化されることは熔融粒子が凝固するまでに表面と内部の液体が入れかわる循環運動のあることが示唆される。

(3) 鉄粉中の P の偏析

0.035% P を含む噴霧鉄粉を 850°C、1 時間の水素還元焼鈍を行なった場合の組織と EPMA 線分析によって P の偏析状態を調べた結果を **Photo.2** に示す。粒子の表面近傍(B)では介在物がほとんどなく P の濃度変化もないのに対して、粒子の中心附近(A)では介在物が多く P の偏析がみられる。P の濃度が異状に高くなる、いわゆる濃度ピークはある特定の区間で現われるため、その場所を組織に対応させた結果、Photo.1(b)に示した FeO 粒子が多数集まって網目状に析出したところであることがわかった。P の偏析は P 量 0.01% 以下の鉄粉では検出されない。P 量が多くなると濃度ピークとその幅が大きくなる。偏析は噴霧のままの鉄粉にも観察され、850°C で還元した場合と比較したが、両者の差異はほとんど認められない。さらに、850°C で還元した後、1100°C アルゴン中で処理した鉄粉にも偏析が検出されたが、1100°C で 1 時間の水素還元焼鈍を行なった鉄粉では介在物はほとんどなく、偏析は消失することが確かめられた。

Photo.3 Segregation of P in powders.
(a) secondary electron image
(b) P K α image
(c) line analysis of EPMA

Photo.2 (a) Microstructure of powders after reduction at 850°C in H_2 .
(b) P content by line analysis of EPMA in region A in (a).
(c) P content by line analysis of EPMA in region B in (a).

0.04% P を含む鉄粉について P の状態を調べたのが **Photo.3** である。1 μ m より大きな介在物は P, O が共存することから P の酸化物と考えられる。これより 1 μ m 以下の介在物粒子のなかに P の酸化物があることが推定されるため、介在物の抽出、X線および電子線回折などを試みたが、それを明らかにすることができなかった。

2. 噴霧鉄粉の圧縮性

鉄粉の圧縮性は鉄粉の粒度、粒度分布、形状、表面性状などに加えて金型との潤滑、成形法、その他種々の因子によって支配される。ここでは鉄粉における内部的な因子で

ある不純物(組成)と組織(結晶粒度)の影響を調べた。みかけ密度 2400 kg/m³、42~150 ムッシュの粒度の鉄粒を 490 MPa の圧力でプレス成形した圧粉体の密度と鉄粉の不純物元素量との関係を回帰分析した結果次式が得られた。

$$\begin{aligned} \rho_{490\text{MPa}} (\text{g/cm}^3) = & 7.255 - 9.940 (\% \text{C} + \% \text{N}) \\ & + 50.362 (\% \text{C} + \% \text{N})^2 - 5.594 (\% \text{P}) \\ & + 59.365 (\% \text{P})^2 - 3.085 (\% \text{Si}) \\ & + 10.140 (\% \text{Si})^2 - 1.278 (\% \text{Mn}) \\ & + 3.531 (\% \text{Mn})^2 \end{aligned}$$

ただし、組成範囲としては、 $\text{C} + \text{N} \leq 0.1\%$ 、 $\text{Si}, \text{Mn} \leq 0.3\%$ 、 $\text{P} \leq 0.05\%$ であり、影響の小さい酸素は計算から省い

た。また、結晶粒度を一定にするために、850°C で1時間の水素還元処理を行なった鉄粉を基準にした。上式によって各元素について規準化を行ない、さらに酸素についてのデータを加えて図示したのが **Fig.2** である。元素として C および N の影響が最も大きく、少量で圧縮性が著しく劣化する。つづいて P, Si, Mn, O の順になるが、これはフェライト地を硬化させる元素の順序⁽⁷⁾と一致する。なお、C と N との単独の影響は不明瞭で C+N として取扱うのが妥当である。酸素が圧縮性にたいする影響が小さいのは次のように考えられる。噴霧鉄粉の酸化物の還元は粒子の表面からはじまるため、Photo.2 に示したように粒子の表面近傍の酸化介在物は消滅しやすいが、中心部の酸化物の分布は噴霧のままとあまりかわらない。一方、圧縮成形時に鉄粉粒子が変形するのは表面近傍であり、変形が中心部までおよぶのは変形圧力が非常に大きい場合ないし高温の場合であると考えられる。したがって粒子の表面近傍に酸化物がなければ変形は容易であり、還元した噴霧鉄粉の酸素、すなわち粒子中心部の酸化物は圧縮性への悪影響が小さいと考えられる。ただし、酸化介在物は圧粉体の鉄損を

Fig.2 Effect of elements on green density of compacts pressed at 490 MPa.

Fig.3 An experimental equation for hardness of atomized iron powders.

Fig.4 Effect of reduction temperature on oxygen content of powders and green density of compacts.

Photo.4 Microstructure of powders after reduction at (a) 850°C and (b) 600°C.

増加させるので減少させる必要がある。また、マイクロビッカース硬度計によって鉄粉粒子の中心部の硬度を測定し、不純物量との相関を求めた結果、**Fig.3** に示す実験式が得られた。同式には前述の回帰式とフェライトの硬度におよぼす元素の影響を考慮した。回帰式と同様に C および N の影響が大きい。酸化物の分散による硬度増加は無視できない。

還元温度による鉄粉の酸素量と圧粉密度の変化を **Fig.4** に示す。噴霧のままの鉄粉の C 量は 0.15%，酸素量は

0.20% であり、還元時間は各温度で 1 時間である。鉄粉の圧縮性にたいして C が最も悪影響をおよぼすのでそれを低減するために、30 分間湿水素 (1% $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$) 中で処理した後乾水素に切り換えてさらに 30 分の処理を行なった。その結果、C+N 量はどの還元温度においても 0.002% 以下になった。鉄粉の酸素量は還元温度が高いほど減少し、圧粉密度も上昇する。圧粉密度は還元温度 800°C 以上で著しく上昇する。圧粉密度にたいする鉄粉の酸素量の影響は小さく、同時に鉄粉の C と N の量が低いことから、 $600\sim 700^\circ\text{C}$ の還元における低い圧粉密度は組織の影響と考えられる。Photo. 4 に示すように、還元温度が 800°C 以下では微細な焼入組織が残存し、結晶粒 (フェライト) の成長が不充分であるのにたいして、 800°C をこえると結晶粒の成長が急速に進行する。なお、還元温度が高いほど圧粉密度は高くなるが、 850°C 以上の圧粉密度の上昇率は小さくなり、密度は一定値に飽和する傾向がみられる。

3. 噴霧鉄粉の熱処理法

(1) 内部介在物の低減法と鉄粉の脱炭法

噴霧のままの鉄粉を 850°C で水素還元した場合、粒子内部の介在物は還元時間とともに Fig. 5 に示すように変化する。介在物の量は約 1 時間の処理で半減し、3 時間で一定になる。還元時間をそれ以上に長くしても介在物を減少させるのは困難である。そのため還元などの熱処理によらない介在物の低減法を検討する必要がある。Fig. 6 は溶鉄に C を添加した後粉化して製造した鉄粉の C 量と介在物量との関係を示したものである。C が増加すると介在物は減少し、C 量約 0.15% で一定になる。噴霧のままで介在物が少ないと還元時間も短縮でき、図中矢印および白抜の丸印で示したように、 850°C で 1 時間の水素還元によって 0.4% の介在物が 0.2% に低減し、C で脱炭しない場合の 3 時間の処理に匹敵することがわかった。なお、溶鉄の脱炭は C よりも Si, Al などによる方が効果的であるが、鉄粉に難還元性の酸化物が形成されるためその使用が制限される。

Fig. 5 Decrease in oxide inclusions with the reduction time at 850°C in H_2 .

Fig. 6 Variation in the amount of oxide inclusions with carbon content in as-atomized powders.

C による脱炭後、鉄粉中に残った C は圧縮性および磁気特性上有害なため極微量に低減する必要がある⁽¹⁾。噴霧のまま 0.03% 以上の C を含む鉄粉は 850°C で 1 時間の水素還元処理によって到達する最低の C 量は 0.02% で、水素処理には限界があることがわかったため水蒸気添加による湿水素処理を行なった。その結果、1% の水蒸気を添加した水素ガスで C 量 0.15% の鉄粉を処理した場合、 600°C 以上の温度では 30 分以内で 0.002% 以下に脱炭した。脱炭は水蒸気量 1% 以下でも充分進行する。また、水蒸気量が多くなると処理後の鉄粉の酸素量が増加する傾向がみられることから、1% 前後が適切な添加量であると考えられる。

(2) 二段処理法

電磁用の噴霧鉄粉の熱処理の目的は次の三点に集約できる。①鉄粉粒子の表面および内部の酸化物を還元して酸素量を低減すること。②C, N を含む場合は極微量に低減すること。③急冷による歪の解放とフェライト結晶粒の成長粗大化をはかること。これらを達成する処理としては高温 (1000°C 以上) の処理が有利である。しかし高温処理は鉄粉粒子間に強い焼結をもたらし、処理後の粉砕を困難にし、かつ粒子の性質をかえるなど複雑な問題を発生させる。そのため低温短時間の処理が好都合であるが、上記の目的の達成が困難になる。そこで以下のような二段処理法を考案した。

Fig. 7 に模式的に表わした熱処理と処理後の鉄粉の圧粉密度を示す。使用した試料は噴霧のままの鉄粉で C 量が 0.18%、O 量が 0.13% のものである。(a) の処理はアルゴン中で 700°C まで加熱した後、湿水素および乾水素で置換して脱炭および還元焼鈍を行なったものである。C 量は低下して 0.002% 以下になるが、フェライト結晶粒の成長が不充分なため圧粉密度が低い。これにたいして (b) の処理は結晶粒の粗大化のためにアルゴン中で比較的短時間の加熱を行なった後、湿水素および乾水素による脱炭と還元の処理を行なったものである。(a) の処理にくらべて圧粉

Fig.7 Schematic diagrams of heat treatments and green density of compacts after the treatments.

密度の改善が著しい。さらに処理(c)はアルゴン中での結晶粒粗大化処理温度を高くしたものであり、結晶粒の粗大化は高温ほど効果的であることがわかる。この処理は短時間であるため鉄粉粒子間の焼結が強くないという利点がある。さらに注目すべき現象が結晶粒の粗大化処理に伴って現われることが見出された。それはあらかじめ鉄粉中に含まれるCと粒子表面の酸化層とが反応して脱炭と同時に脱酸が進行する現象、いわゆる自己還元反応というべき反応である。Fig.8に示すように、CとOをある量以上に含む鉄粉をアルゴン雰囲気中で加熱すると、鉄粉のCとOとが同時に低下する。その反応は加熱温度が高いほど急速に進行し、1000°Cでは10分以内の時間でC、Oともに噴霧のままの値の半分以下に低減することがわかった。CとOとは $C+O \rightleftharpoons CO$ の反応の化学量論的な値に近い割合で

Fig.8 Decrease in C and O content of powders during heating at 700~1000°C in Ar.

減少する。したがって950°C、10分の処理ではC、Oともに噴霧のままの値のおよそ半分以下に低下すると推定できる。このような現象によってCとOが急速に減少するので、結晶粒粗大化処理後の脱炭還元処理を簡略化することができる。Fig.7の(d)の処理に示すように、短時間の処理でC、Oともに低く、かつ圧縮性にすぐれた鉄粉を得ることができた。なお、処理(c)と(d)の比較を行なうと、結晶粒の粗大化は950°C、10分の処理では不十分で、その後の処理温度の影響がかなり大きいことがわかった。

IV. 総 括

電磁用に最適な噴霧鉄粉を製造するために、噴霧鉄粉に特有な性質を明らかにし、その熱処理法を確立することを検討して以下の結果を得た。

- (1) 噴霧のままの鉄粉においては全酸素量の8割が表面酸化層を、2割が内部の酸化介在物を形成していることを明らかにした。
- (2) 粒子内部の酸化介在物は網目状に析出し、P量が0.01%以上の鉄粉ではPの偏析が網目の場所に生じる。
- (3) 鉄粉の圧縮性におよぼす不純物として、CおよびNが最も有害で、つづいてP、Si、Mn、Oの順序になる。また、圧縮性はフェライト結晶粒度が大きいくほど向上する。
- (4) 粒子内部の酸化介在物を低減するには溶鉄をCで脱酸する方法が効果的である。残存するCは湿水素処理によって容易に極微量に低減できる。
- (5) 結晶粒の粗大化と脱炭および還元をかねた高温短時間(950°C、10分)の処理と比較的低温(750°C)の処理とを組合せた二段処理法によって圧縮性のすぐれた鉄粉が得られる。

文 献

- (1) 西田卓彦, 菊池 勁, 佐藤 駿, 市山 正: 日本金属学会誌, **42**(1978), 593.
- (2) 田村皖司, 武田 徹: 粉体および粉末冶金, **11**(1964), 192.
- (3) 藤本弘文, 古田誠矢: R & D 神戸製鋼技報, **24**(1974), 33.
- (4) P.A. Joly and R. Mehrabian: Journal of Material Science, **9**(1974), 1446.
- (5) A.U. Seybolt: Trans. AIME, **215**(1959), 298.
- (6) 岸高 寿: 学術合同講演会概要集, 粉体粉末冶金協会, (1972), 19.
- (7) F.B. Pickering and T. Gladman: ISI Special Report, **81**(1963), 10.