含磷焼結鉄の磁気特性について*

藤 山 俊 尚**

Tositaka Fujiyama: On the Magnetic Properties of Sintered Iron Compacts Containing Phosphorus.

This report relates to magnetic properties of sintered iron containing phosphorus. The effects, on sintered iron compacts, of forming pressure, the amount of hydrogen loss of iron powders, sintering temperature and times were investigated.

The iron powders used are made by reduction of iron ore. The amount of adding phosphorus, forming pressure, amount of hydrogen loss of iron powders are 0~2.5 (wt)%, 2~8 T/cm², 0.4~1.6 (wt)%, respectively.

Magnetic properties are improved by adding phosphorus, and the optimum ratio of it was 0.8~1.0 (wt)% and are superior when sintered at 1,300°C in hydrogen for 3hr. Maximum permeability and magnetic induction B_{25} , both increase with the sintered density, but maximum permeability of sintered iron containing much phosphorus tend to decrease. The quantities of phosphorus that produce maximum sintered density and maximum permeability are different for each forming pressure and the amount of hydrogen loss of used iron powder.

(Received March 9, 1965)

I 緒 言

焼結鉄は、その直流磁気特性を利用し、ヨーク材として計器用、スピーカー用、電動機用等に利用されている。粉末冶金技術では機械加工工数を減少させ得るし、複雑な形状のものもある程度容易に製造できる点等の有利性がある。

焼結鉄の磁気特性については前報¹⁾で報告したごとく、鉄粉の履歴、焼結密度等で変化し、とくに焼結密度の増大が必要となる。これは成形、焼結の工程を繰り返すことによって達成し得るが、工程が複雑となるので簡単な成形、焼結のみの方法で、鉄に磷を添加し、焼結の促進を行ない焼結体の緻密化をはかった。この際、鉄粉の Hydrogen Loss, 成形圧力、焼結条件、添加磷の量が磁性と焼結密度に与える効果について検討したので報告する。

II 実験方法

1 原 料

Fe 粉は Hōganās の還元法による海綿状の MH-100・24 を使用した。その他 Hydrogen Loss を変化させるために MH-100・24 を水素中 700°C で 1 時間還元して Hydrogen Loss の少ない Fe 粉とした。

添加する P は、Fe-P mother alloy を粉砕したもの

で P の含有量は 25.7%, 粒度は -250 メッシュのものである。Fe 粉の化学分析値、粒度分布、粉末特性を Table 1~3 に示す。Binder は Zn-Stearate を用いた。なお % はすべて重量であり、本報告では「重量」を省略する。

2 試 料

(1) 成形圧力、Fe 粉の Hydrogen Loss の影響

成形圧力の影響を検討するために Fe 粉に M-100・24 と MH-100・24 を用い、添加する P の量を 0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0, 2.5%, Binder を 1.0% としてそれぞれ配合後、小形 Lōdige Type mixer で混合し成形圧力を 2, 4, 8 T/cm² と変化させた。Hydrogen Loss の検討には上記 2 種の鉄粉のほか水素中で還元した MH-100・24 の鉄粉も使用し、6 T/cm² の成形圧力で行なった。焼結条件は 1,150°C × 2 hr 乾燥剤を通した純化水素雰囲気を用い、冷却は焼結後、水素雰囲気の冷却室に試料を移動させて行なった。試料装入用のボートは鉄製で、Al₂O₃ 粉をボートの上にまき、その上に試料を載せて、試料とボートの接着を防いだ。

(2) 焼結温度および時間の影響

* 昭和36年度当会秋季(京都)大会に発表

** 住友特殊金属 KK 吹田市4660

Table 1 Chemical analysis of iron powders. (%)

Powders	C	Si	Mn	P	S	Insoluble	Hydrogen Loss
M-100-24	0.15	0.03	0.05	0.001	0.001	0.40	1.6
MH-100-24	0.05	0.05	0.05	0.002	0.002	0.30	0.8
MH-100-24*	0.04	0.05	0.05	0.002	0.002	0.34	0.4

* Reducing at 700°C×1hr (in H₂)

Table 2 Particle distribution of iron powders. (%)

Mesh Powders	-65 +100	-100 +150	-150 +200	-200 +250	-250 +325	-325
M-100-24	0.1	21.8	27.8	17.9	13.1	19.3
MH-100-24	0.1	19.2	29.1	17.8	12.3	21.5
MH-100-24*	0.2	22.2	29.8	17.4	13.5	16.9

* Reducing at 700°C×1hr (in H₂)

Table 3 Properties of iron powders.

Powders	Characteristic Apparent Density (g/cc)	Flow Rate (sec/50g)	Particle Shape
M-100-24	2.4	23.1	Porous
MH-100-24	2.4	22.2	Porous
MH-100-24*	2.3	24.2	Porous

* Reducing at 700°C×1hr (in H₂)

Fe粉に MH-100-24 (As received) を使用し、P を0.8%, Binder を1.0%添加して小形 Lödige Type mixer で混合した。成形圧力は 6T/cm² の一定とし焼結温度は 900, 1,000, 1,100, 1,200, 1,300°C, 時間は 1, 2, 3hr と変化させた。焼結後の冷却方法、雰囲気ガスは2-(1)と同様である。

試料寸法は約 30×49×10mm で、磁性測定るとき1次側は 0.5mm, 2次側は 0.2mm の綿捲エネメル線を巻き、Ballistic galvanometer method で磁場の強さを最高 25 Oersted までもっていき、そこから反転させ磁気特性を測定した。

III 実験結果・考察

1 成形圧力およびFe粉 Hydrogen Loss の影響

成形圧力を 2, 4, 8T/cm², 添加Pを0~2.5%と変化させ、1,150°C×2hr 焼結した場合の密度の変化を Fig. 1, Fig. 2 に示す。Fig. 1 はFe粉に M-100-24, Fig. 2 は MH-100-24 (Hydrogen Loss 0.8%) を使用したときの結果である。

成形圧力 2T/cm² の場合は、両Fe粉とも添加P 2.5% までその量が多くなるにつれて密度は漸次増大している。4T/cm² になるとFe粉に M-100-24 を使用したときは添加P 1.6% 付近で最大となり、MH-100-24 を使用すると、1.2% のPを添加したときに最大となっ

Fig. 1 Sintered density and forming pressure, added phosphorus of the sintered iron compact.
Sintering condition; 1,150°C×2hr (in H₂)
Iron powder; M-100-24 (hydrogen loss 1.6%)
Forming pressure;
● 2T/cm² ○ 4T/cm² × 8T/cm²

Fig. 2 Sintered density and forming pressure, added phosphorus of the sintered iron compact.
Sintering condition; 1,150°C×2hr (in H₂)
Iron powder; MH-100-24 (hydrogen loss 0.8%)
Forming pressure;
● 2T/cm² ○ 4T/cm² × 8T/cm²

Fig. 3 Sintered density and hydrogen loss, added phosphorus of the sintered iron compact.
Sintering condition; $6T/cm^2 + 1,150^\circ C \times 2hr$ (in H_2)
Hydrogen loss;

- 1.6% (M-100.24, as received)
- × 0.8% (MH-100.24, as received)
- 0.4% (MH-100.24, after reduced)

ている。さらに $8T/cm^2$ のときは M-100.24 で添加 P; 1.2%, MH-100.24 で添加 P; 1.0% 付近で密度が最大となる傾向にある。

また上記条件での最大導磁率 (μm) の変化を Fig. 4~6 に示す。成形圧を変化させた場合、Fe 粉に M-100.24, MH-100.24 を使用しても $2T/cm^2$ では P の多いほど高くなり、 $4T/cm^2$ では P; 1.2% で最大となり、 $8T/cm^2$ では 0.8% で最大となっている。成形圧 $6T/cm^2$ で Hydrogen Loss が 1.6%, 0.8%, 0.4% と異なる 3 種

Fig. 4 Maximum permeability and forming pressure, added phosphorus of the sintered iron compact.

Sintering condition; $1,150^\circ C \times 2hr$ (in H_2)
Iron powder; M-100.24 (hydrogen loss 1.6%)
Forming pressure;

- $2T/cm^2$ ○ $4T/cm^2$ × $8T/cm^2$

Fig. 5 Maximum permeability and forming pressure, added phosphorus of the sintered iron compact.

Sintering condition; $1,150^\circ C \times 2hr$ (in H_2)
Iron powder; MH-100.24 (hydrogen loss 0.8%)
Forming pressure;

- $2T/cm^2$ ○ $4T/cm^2$ × $8T/cm^2$

Fig. 6 Maximum permeability and hydrogen loss, added phosphorus of the sintered iron compact.

Sintering condition; $6T/cm^2 + 1,150^\circ C \times 2hr$ (in H_2)

Hydrogen loss;

- 1.6% (M-100.24, as received)
- × 0.8% (MH-100.24, as received)
- 0.4% (MH-100.24, after reduced)

の Fe 粉を使ったときはすべて 0.8% で最大となっている。以上に述べたごとく $2T/cm^2$ の成形圧では P; 2.5% 添加まででは密度、 μm とともに最大となるどころがなく、漸次増大しているが、これはおそらく P 2.5% 以上の添加で最大となると思われる。Fig. 3 は Hydrogen Loss の異なる鉄粉 3 種を $6T/cm^2$ の圧力で成形後、 $1,150^\circ C \times 2hr$ 焼結したときの密度の変化を示すものである。すなわち Hydrogen Loss 1.6%, 0.8%, 0.4% と少なくなるに従い密度が最大となる添加 P の量が約 1.6%, 1.0%, 0.8% と漸次 P の少ないほうにずれて出てくる。Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3 より成形圧が高くなるほど、また鉄粉の Hydrogen Loss の少ないほど、密度の最大となる添加 P% はその量が少ない方向にずれてくる。さらにその値は、成形圧の高いほど、また Hydrogen Loss の少ないほど高い。

Fe 粉に M-100.24 を使用した場合成形圧 $4, 8T/cm^2$ では μm の最大となる添加 P の量は焼結密度が最大となる添加 P の量より少ない方向にずれている。Fe 粉に MH-100.24 (Hydrogen Loss 0.4%) を使ったときは、 μm と密度が最大となる添加 P の量は大体一致しているようである。 μm は材料内にある不純物、結晶粒度の大小、内部歪による影響が大であることはいうまでもないが、添加する P の量と成形圧による Fe と P の反応速度の差による Fe 中への P の固溶量と、その量の磁性に及ぼす効果、P による脱酸不純物の量の大小、液相焼結による結晶粒の成長の程度の差、液相共晶析出物等による相互関係によって上記の傾向があらわれたものと推察される。

成形圧の低い $2T/cm^2$ では、焼結体内の内部孔が多く、成形による金属接触をしている部分が少なく、高压縮より焼結が十分に進行しないため、焼結促進剤を多く添加したほうが、焼結密度が高くなり、その密度上昇お

および金属接触面積の増大による μm の向上のほうが、Pの添加による脱酸不純物による μm の低下の効果がより大きいので μm が焼結密度とともに向上しているものと思われる。

Fig. 7 は M-100-24, MH-100-24 (Hydrogen Loss 0.8%) の Fe 粉を使用し、P を 0~2.5% 添加した混合

Fig. 7 Sintered density and magnetic induction B_{25} of the iron compact with 0~2.5% phosphorus addition.

Forming pressure; 2, 4, 8T/cm²

Sintering condition; 1,150°C×2hr (in H₂)

Iron powder;

● M-100-24 (hydrogen loss 1.6%)

○ MH-100-24 (hydrogen loss 0.8%)

Fig. 8 Sintered density, magnetic induction B_{25} of the iron compact with 0~2.5% phosphorus addition.

Sintering condition; 6T/cm²+1,150°C×2hr (in H₂)

Iron powder;

● M-100-24 (hydrogen loss 1.6%)

○ MH-100-24 (hydrogen loss 0.8%)

△ MH-100-24 (hydrogen loss 0.4%)

粉を 2, 4, 8T/cm² で成形後 1,150°C×2hr で焼結したときの密度と B_{25} (磁場の強さ 25 Oersted のときの磁束密度) との関係、Fig. 8 は同様に Hydrogen Loss 1.6%, 0.8%, 0.4% の Fe 粉に P を 0~2.5% 添加した混合物を 6T/cm² で成形後 1,150°C×2hr で焼結したときの密度と B_{25} との関係である。P を含まない焼結鉄については前報に述べたが、P を添加したときも、密度と B_{25} とは直線的の関係にある。焼結ヨーク材として最もよく利用されているのは B_{25} (B_s) 付近であるが、密度でその焼結体の B_{25} はある程度推定することができる。焼結密度と μm との関係については、それぞれの履歴をもった Fe 粉で一定の関係があるが、P を添加し 1,150°C×2hr の焼結を行なった密度 5.0~7.1g/cc の結果は Fig. 9 に示すごとく、密度の増大とともに μm も向上し一定の関係があると考えられるが、添加 P の量が多くなると、 μm は添加元素および不純物の量、冷却方法等に対して鋭敏なために、焼結体にもその効果があらわれて一定の傾向を示さなくなることが十分に考えられる。図中に示すごとく、Hydrogen Loss が多く添加 P 量の多い場合は μm が悪くなる点がある。

2 焼結温度および時間の影響

Fe 粉 MH-100-24 (Hydrogen Loss 0.8%) に P を 0.8%, Binder を 1.0% 添加混合したものを 6T/cm² で成形後、900°C, 1,000°C, 1,200°C, 1,300°C で 1hr, 2hr, 3hr 焼結したときの密度と μm , B_{25} , H_c との関係を Fig. 10~13 に示す。図に示すごとく、密度 μm , B_{25} は焼結温度が高く、時間が長いほど高くなり、 H_c は焼結温

Fig. 9 Sintered density and maximum permeability of the iron compact with 0~2.5% phosphorus addition.

Forming pressure; 2, 4, 8T/cm²

Sintering condition; 1,150°C×2hr (in H₂)

Iron powder;

● M-100-24 (hydrogen loss 1.6%)

○ MH-100-24 (hydrogen loss 0.8%)

Fig. 10 Sintering temperature and time, sintered density of the iron compact with 0.8% phosphorus addition.

Forming pressure; 6T/cm²

Iron powder; MH-100-24 (hydrogen loss 0.8%)

Fig. 11 Sintering temperature and time, maximum permeability of the iron compact with 0.8% phosphorus addition.

Forming pressure; 6T/cm²

Iron powder; MH-100-24 (hydrogen loss 0.8%)

Fig. 12 Sintering temperature and time, magnetic induction B₂₅ of the iron compact with 0.8% phosphorus addition.

Forming pressure; 6T/cm²

Iron powder; MH-100-24 (hydrogen loss 0.8%)

度が高く、時間が長いほど小さくなり、磁性的に良い傾向にある。焼結温度が高く、時間の長いほど、焼結の進行が十分となり、結晶粒の成長等から考えて、当然推察されることである。

以上 Hōganās の Fe 粉について、Hydrogen Loss 成形圧、添加P、焼結条件等の物理的、磁氣的性質に対する影響について検討し、結果を得たが Fig. 14 の

Fig. 13 Sintering temperature and time, coercive force of the compact with 0.8% phosphorus addition.

Forming pressure; 6T/cm²

Iron powder; MH-100-24 (hydrogen loss 0.8%)

Fig. 14 Fe-P phase diagram. (Hansen)

Fe-P 状態図²⁾から考えられるごとく Fe に対し P は Solubility curve をもっているため焼結後の冷却方法によっては当然析出現象が伴い磁性に影響を及ぼすので、添加P量が多くなると製造条件をとくに検討すべきであると考え。

また Fe 中へ P を添加すると磁性が向上することを述べたが、P のある一定量以上ではもろくなり、焼結後のサイジングは不可能であり、切削研磨等の加工が必要となる。P のある一定量以下ではサイジング可能であるが磁氣的性質の向上はあまり望めない。

IV 総 括

Hōganās の還元 Fe 粉を使用し、物理的、磁氣的性質に及ぼす Fe 粉の Hydrogen Loss、成形圧力、添加Pの量、焼結条件について検討し、次の結果を得た。

1 焼結密度

(1) 成形圧, Fe 粉の Hydrogen Loss の影響

焼結条件 $1,150^{\circ}\text{C} \times 2\text{hr}$ で, 添加 P 量に対し, 成形圧 $2\text{T}/\text{cm}^2$ のときは添加 P 量の増大とともに密度は増大し, その値は Hydrogen Loss の多い Fe 粉より, 少ない Fe 粉のほうが大きい. $4\text{T}/\text{cm}^2$, $8\text{T}/\text{cm}^2$ のときは添加 P 量の範囲内 ($0 \sim 2.5\%$) で最大値が得られ, そのときの添加 P 量は成形圧が高いほうが少ない傾向にある. また Fe 粉に M-100-24 より MH-100-24 を使用した場合, $4\text{T}/\text{cm}^2$, $8\text{T}/\text{cm}^2$ で密度の最大を得る添加 P 量は異なり, 後者のほうが添加 P の量が少ないほうにずれ, 密度の値も高い.

焼結条件 $1,150^{\circ}\text{C} \times 2\text{hr}$ で, 成形圧 $6\text{T}/\text{cm}^2$ の一定とし, 添加 P 量を $0 \sim 2.5\%$ と変化させ, Hydrogen Loss がそれぞれ 1.6% , 0.8% , 0.4% の Höganäs の還元 Fe 粉を使うと, 密度が最大値を得る添加 P 量は Hydrogen Loss の少ないほうが添加 P 量の少ないほうにずれる.

(2) 焼結温度, 時間の影響

0.8% の P を MH-100-24 の Fe に添加したとき, $6\text{T}/\text{cm}^2$ で成形後, 焼結温度を $900 \sim 1,300^{\circ}\text{C}$, 時間を $1 \sim 3\text{hr}$ とすると, 密度は焼結温度が高く, 時間が長いほど, 高い値が得られる.

2 磁気的特性

(1) 成形圧, Fe 粉の Hydrogen Loss の影響

成形圧 $2\text{T}/\text{cm}^2$ で μm は添加 P 量の増大とともに大

きくなり, $4\text{T}/\text{cm}^2$, $8\text{T}/\text{cm}^2$ では添加 P 量 $0 \sim 2.5\%$ 内に μm の最大値を得る一定の添加量があるが, 使用 Fe 粉 M-100-24 と MH-100-24 では, そのときの添加 P 量は同一である. すなわち最大密度で最大の μm が得られるとはいえない. さらに Fe の Hydrogen Loss を 1.6% , 0.8% , 0.4% の Höganäs の還元 Fe 粉の 3 種を用いて成形圧 $6\text{T}/\text{cm}^2$ 焼結 $1,150^{\circ}\text{C} \times 2\text{hr}$ とすると, いずれの場合においても添加 P を 0.8% としたときに μm の最大値が得られ, Hydrogen Loss の少ない Fe 粉のときが最も高い値が得られる. Hydrogen Loss の差, 添加 P 量の変化を含めた焼結密度と B_{25} との関係は密度の増大とともに B_{25} も増加し, ほとんど直線的である. 密度と μm とは B_{25} と同様に一定の関係があると考えられるが, 添加 P の多い $1.6 \sim 2.5\%$ で, 成形圧の高いところで多少 μm が悪くなる傾向にある.

(2) 焼結温度, 時間の影響

Fe 粉 MH-100-24 に P を 0.8% 添加して, 成形圧力を $6\text{T}/\text{cm}^2$ とすると, 焼結温度が高く, 時間が長くなるほど μm , B_{25} は高くなり, H_c は減少して, 磁気的特性は向上する. これは密度の場合と同傾向にある. 特性の最大値は $1,300^{\circ}\text{C} \times 3\text{hr}$ の焼結条件で焼結密度; 7.28 (g/cc), μm ; $2,430$, H_c ; 1.64 (Oersted), B_{25} ; $13,800$ (Gauss) であった.

文 献

- 1) 藤山: 住友金属 12 [1] (1960) 39~46.
- 2) M. Hansen: "Constitution of Binary Alloys" (Mc-Graw-Hill) 692.

会 告

昭和40年度粉体粉末冶金協会会員名簿発行

本会ではこのたび会員名簿ができて参りました. ご入用の方は事務局まで料金を添えてお申し込み下さい. 1部 100円 (郵送料を含む)

(なお本会の会員名簿は隔年に発行いたしております)