研 究

還元法による高密度鉄粉の製造ならびに 鉄粉の二・三の性質*

徳 下 元 之**・土屋喜久男・**末 広 建 介**

Motoyuki Tokushita, Kikuo Tsuchiya and Kensuke Suehiro : On the Preparation of High Density Iron Powder by Reduction of Iron Oxide and Improvement of its Properties.

The authors reported previously the sponge iron powder for powder metallurgy which was prepared from pyrite by means of a sequence of the following operations: flotation, roasting and treating with nitric acid, reduction of the purified pyrite cinder with hydrogen, and rolling and annealing of the reduced iron powder.

Furthermore, an attempt was made to cut the cost by employing H_2 -Co gas mixture as a reducing agent. And the authors has succeeded in improving the apparent density and the compressibility of the reduced iron powder by repeating the processes of powder rolling, grinding and annealing.

Consequently, they obtained the reduced iron powder having little carbon content and other impurities. The result showed that repeated powder rolling and annealing were effective for densification, and that it was preferable to anneal the powder at a comparatively lower temperature for the improvement of compressibility.

Iron powder obtained had compressibility as high as electrolytic iron powder, and the other properties were also satisfactory.

(Received April 18, 1968)

I 結 言

今日粉末冶金技術の発展につれて鉄系高強度機械部品が要求されるようになり、高密度鉄粉の需要が増大している。現在この目的のために、主として電解鉄粉が使われているが、その価格は高いので、より安価な高密度鉄粉が望まれており、各方面でその製造法が研究されている。

われわれは硫化鉄鉱からの粉末冶金用鉄粉について研究し、普通市販の海绵鉄粉とはほぼ同等の鉄粉を得、その製造法および性質についてすでに本紙で報告した¹⁾。

さらにこの鉄粉を高密度に改質せんと試み、実験を行った結果、圧縮性および機械的性質などの諸性質がほぼ電解鉄粉に等しい鉄粉を得ることができた。以下に本研究で得られた高密度鉄粉の製造法および性質について報告する。

II 実 験 方 法

II-1 鉄粉の製造¹⁻³⁾

前報でも述べたように、硫化鉄鉱を原料とし、粉碎後、浮遊選鉱して脈石分の大部分を分離除去し、酸化焙焼後（この際生成する SO_2 ガスは硫酸源などとして利用する）、硝酸で精製して銅、亜鉛などの非鉄金属およびイオウ、リンなどの有害元素を除去した。得られた精製酸化鉄鉱を水素と一酸化炭素の混合ガス（ H_2 ; 75%, CO ; 25%）により、温度 $900^\circ C$ で還元率約85%に粗還元後、純水素で精還元した。水素は市販ポンペを用い、一酸化炭素は蟻酸と濃硫酸で発生させアルカリ溶液で洗浄後用いた。還元後の海绵状鉄ケーキを粉碎して鉄粉とし、これを直径 20cm、回転数 10r.p.m. の圧延ロールにより粉末圧延し、巾 4.5cm のグリーンストリップを作った。圧延

* 昭和42年11月本協会秋季大会（九州）にて発表

** 財団法人野口研究所 東京都板橋区加賀1-8-1

時の圧下圧力はロール間隔の変化により調節し、抵抗線歪計 (10ton 用 2 個) によって測定した。得られたグリーンストリップを粉砕し、650°C で 3 時間水素気流中で熱処理した。熱処理後の鉄粉をさらに粉末圧延、粉砕、熱処理の一連の処理を 2 回行なって製品とした。

II-2 鉄粉の試験方法

粉末、圧粉体、焼結体の性質をそれぞれ試験し、さらに鉄粉に銅粉を添加したときの焼結体の性質を試験した。用いた銅粉は -200mesh の電解銅粉である。

粉末の見かけ密度と流動度は JIS-Z 2504, 2502 により、粒度分布はふるい分け法により、-325mesh の平均粒径は Fischer の Subsieb-sizer で測定した。

圧粉は 60ton 油圧プレスを用い、成形の際押し型に 6% ステアリン酸亜鉛-四塩化炭素溶液を塗布した。先端安定性および抗折力は MPA15-51T により試験した。

焼結は 1150°C で 1 時間、乾燥水素気流中で行ない、焼結温度まで約 10°C/min で昇温し、焼結後炉冷した。引っぱり強さおよび伸びは MPA15-51T の試験片で 2ton のアムスラー万能試験機により測定した。

III 結果と考察

III-1 鉄粉の製造

精製硫化鉄焼鉍は還元性が良く、1000°C 以下の温度

で短時間に還元することができる。前報では純水素により 800°C で還元したが、今回は価格の低減をはかるために、純水素より安価な水素と一酸化炭素の混合ガスを用いた。一酸化炭素の分解による炭素の影響を考え、還元温度を前報のときより高くして装置内のススの堆積を抑制した。また還元鉄への滲炭を防止するため、還元の途中で還元ガスを混合ガスから純水素に切り換えた。本実験では 900°C で還元率約 85% まで混合ガスを用いたが、その結果、ガス流通性に支障をきたすほどのススの堆積もなく、得られた海綿鉄粉の炭素含有量も 0.01% 以下と非常に少なく、還元混合ガスを用いることが確認された。

以上のようにして還元された海綿状鉄ケーキは、焼結が軽度で容易に粉砕できた。この鉄粉の見かけ密度は約 1g/cc でそのままでは粉末冶金に実用することはむずかしい。一般に多孔質の還元鉄粉を高温度熱処理すると緻密化が起こることが知られているが、その際気孔の一部が鉄粉内に残り、この閉孔の除去には長時間を要するし、またその間に粉末同志の焼結も進むので焼結ケーキの粉砕は容易でなくなる。そこで本研究では、前報にも述べたように多孔質の海綿鉄粉を、圧延ロールを用いて粉末圧延により機械的に緻密化し、粉砕後、その鉄粉の加工

Table 1 Rolling Condition and Properties of Iron Powder in each Process.

Step	Rolling		Iron Powder after Annealing							
	Load (ton/cm)	Density of Green Strip (g/cc)	Apparent Density (g/cc)	Green* Density (g/cc)	Sieve Analysis (wt%)					
					Mesh +100	100/150	150/200	200/250	250/325	-325
0			0.9	6.37	38	36		26		
1	4.5	5.6	2.06	6.76	5.0	12.7	18.0	7.3	19.8	37.3
2	4.8	6.8	2.57	6.87	2.2	10.3	18.5	5.1	19.2	44.7
3	5.4	7.0	2.82	7.04	tr.	12.8	22.3	5.6	24.1	35.3

* compacting pressure: 5ton/cm²

Table 2 Properties of Iron Powder:

Chemical Analysis (wt%)			Sieve Analysis (%)			Apparent Density (g/cc)	
	Noguchi New Type	Electrolytic	Mesh	Noguchi New Type	Electrolytic	Noguchi New Type	Electrolytic
Fe	99.5	99.7	+100	trace	trace	2.82	2.53
H ₂ Loss	0.07	0.14	100/150	12.8	14.2		
C	<0.01	<0.01	150/200	22.3	38.2		
S	0.005	0.007	200/250	5.6	11.7		
Insoluble in Acid	0.23	0.01	250/325	24.1	20.7		
Cu	0.031	0.014	-325	35.3	15.1	Flow Rate (sec/50g)	
						Noguchi New Type	Electrolytic
Zn	0.001	0.003	Average Size of -325Mesh (μ)	14.0	17.5	27.0	27.6
Mn	0.005	0.005					
P	0.002	0.006					

歪を熱処理により除いた。本研究では、この熱処理を 650°C で行なったが、熱処理後の粉碎は前報の 800°C の場合より容易であり、熱処理後粉碎した鉄粉の圧粉密度を同じ成形圧力で比較すると 650°C の方が 800°C のものより高いことがわかった。Table 1 は粉末圧延の状況および熱処理後の鉄粉の性質変化を示すが、表にみるように粉末圧延、粉碎、熱処理の一連の処理を繰り返す行なうと、その都度圧粉密度は高くなり、3 回処理したものでは $5\text{ton}/\text{cm}^2$ の成形圧力で $7.04\text{g}/\text{cc}$ の圧粉密度が得られた。この値は前報の鉄粉 ($5\text{t}/\text{cm}^2$ の成形圧力で $6.50\text{g}/\text{cc}$ の圧粉密度) に比べ数段高いものである。なお本実験では大型のロールが使えず、小型の試験用ロールを用いたので、この鉄粉を得るのに 3 回の圧延焼鈍処理を要したが、大型のロールを用いれば処理回数を減らすことが可能であると考えられる。

III-2 鉄粉の性質

粉末の物理的性質および化学分析値を Table 2 に示す。比較のため使用した国産の粉末冶金用電解鉄粉の値を併記した。表にみるように、本鉄粉は酸不溶解物の他は不純物が少なくほぼ電解鉄粉に等しい。粉度分布は電解鉄粉より細かい鉄粉であることを示す。見かけ密度は $2.82\text{g}/\text{cc}$ と電解鉄粉より高く、流動度は $27.0\text{sec}/50\text{g}$ と低い値である。

Fig. 1 は各成形圧力で得られた圧粉体および焼結体の密度を示し、比較のため前報の鉄粉と、市販の粉末冶金用電解鉄粉の値を併記した。図にみるように本鉄粉の密度は前報の鉄粉より数段高く、また電解鉄粉より若干高い密度を示す。各成形圧力に対する焼結時の収縮量を Fig. 2 に示すが、本鉄粉は前報の鉄粉に比較し焼結時の

Fig. 1 Density of green compacts and sintered bodies made by various compacting pressures.

Fig. 2 Shrinkage during sintering as a function of compacting pressure.

Fig. 3 Tensile strength and elongation as a function of sintered density.

Fig. 4 Microphotograph showing particle shape.

収縮量が少なく、ほぼ電解鉄粉に等しい。Fig. 3 は焼結密度と引っぱり強さおよび伸びの関係を示す。図にみるように本鉄粉の引っぱり強さは電解鉄粉よりやや高く、一方伸びは若干低い値を示しているが、 $7.0\text{g}/\text{cc}$ 以上の焼結密度では約15%以上の伸びを示している。以上のご

とく本研究で得られた鉄粉は前報に比較すると高密度に改善されれば電解鉄粉に等しいことがわかる。Fig. 4 は本鉄粉の粒形を示す。

III-3 銅粉添加

得られた鉄粉に銅粉を添加した場合を調べ、電解鉄粉の値と比較した。まず鉄粉に 0~25wt% の銅粉を混合し、成形圧力 5t/cm^2 で圧粉し、焼結した場合の圧粉密度、焼結密度および焼結による寸法変化率を調べた。Fig. 5 はその結果であるが、銅添加による膨張の度合いは電解鉄粉の場合より少ないのがみられる。

Fig. 5 Density of iron-copper powder compacts and dimensional change during sintering as a function of copper content.

次に鉄粉に銅粉を 2.5, 5.0, 7.5% 混合し、4, 5, 6 t/cm^2 の成形圧力で圧粉し焼結したときの引っぱり強さと伸びを測定した。その結果と無添加のときの値を示したのが Fig. 6 であるが、図にみられるように銅添加による強度改善の効果は若干電解鉄粉の場合より大きい。

Fig. 7 は銅粉無添加, Fig. 8 は銅粉添加の場合の焼結体の顕微鏡組織である。銅添加量の増加につれ、空隙の大きさが増し鉄の結晶粒の微細化していくのがみられる。また本鉄粉の場合は電解鉄粉の場合に比較して結晶粒内に気孔および非金属介在物が細かく分散しているの

Fig. 6 Effects of copper addition on tensile strength and elongation in each compacting pressure.

がみられるが、この状態の相異が、本鉄粉と電解鉄粉の機械的性質および銅膨張現象の相異に関連していると考える。

IV 結 論

前報に引き続き、硫化鉄鉱から純度の良い精製焼鉱を得これを還元して得た鉄粉につき、多段圧縮粉砕熱処理法により圧縮性を向上させることを試みた。結果を要約すると次のとおりである。

1. 精製硫化鉄焼鉱を 900°C において水素と一酸化炭素の混合ガスを用いて粗還元した後、引き続き純水素で精還元して、含有炭素の少ない高純度の鉄粉が得られた。
2. この還元鉄粉を粉末圧延し、粉砕後熱処理することにより圧縮性を改善した。この際熱処理温度を 650°C にしたが、粉末の焼結がほとんど起こらないので熱処理

Fig. 7 Microphotographs showing sintered bodies. ($\times 400$)

Fig. 8 Influence of Cu addition on the micro-structure of sintered bodies. ($\times 400$)

後の粉碎が容易であり、800°C 熱処理のものより高密度の鉄粉が得られた。

3. 粉末圧延、粉碎、熱処理の一連の処理を3回繰り返して得られた鉄粉は電解鉄粉とほぼ等しい圧縮性を有し他の機械的性質なども良好であった。

4. 銅粉添加の場合に、電解鉄粉と同様に機械的強度改善の効果が大きいことが認められ、粉末冶金用として十分使用できる鉄粉であることがわかった。

終りに本研究の遂行に当たりご指導下さいました金属

材料技術研究所の中川龍一工博、田村皖司工博ならびに各研究室の方々に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 富沢, 上田, 徳下, 末広, 中川: 粉体および粉末冶金, 13 (1966), 22
- 2) 宗像, 末広, 上田, 小林: フランス特許, 1,347,763 (1963)
アメリカ特許, 3,232,744 (1966)
ドイツ特許, 1,171,939 (1964)
カナダ特許, 704,064 (1965)
- 3) 末広, 上田: 野口研究所時報, 12 (1963), 13

ニ ュ ー ス

日本工学会手帳予約申込ご案内

昭和44年度(1969年)用日本工学会手帳, 下記のとおり発行いたしますから何とぞ予約お申込み下さい。

記

1. 寸 法 15cm $\times$ 9.5cmで特長あるもの
2. 定 価 220円(送料とも 260円)
3. 予約申込場所 日本工学会
4. 代金支払期日 昭和43年11月20日まで
5. 手帳発行期日 昭和43年12月上旬より

日本工学会の住所などは次のとおりです。

社団法人 日 本 工 学 会
東京都港区芝罘平町35 船舶振興ビル
日本造船学会内
郵便番号105 TEL (502) 2049