

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年7月25日(25.07.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/108642 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 1/00 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01) H01F 1/24 (2006.01)
B22F 3/00 (2006.01) H01F 1/33 (2006.01)
B22F 3/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/050031
- (22) 国際出願日: 2013年1月7日(07.01.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-007021 2012年1月17日(17.01.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社日立産機システム(HITACHI INDUSTRIAL EQUIPMENT SYSTEMS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010022 東京都千代田区神田練堀町3番地 Tokyo (JP). 株式会社神戸製鋼所(KA-BUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBE STEEL, LTD.)) [JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 青野 泰久(AONO Yasuhisa); 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 西 和也

(NISHI Kazuya); 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 今川 尊雄(IMAGAWA Takao); 〒1858601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所 中央研究所内 Tokyo (JP). 相馬 憲一(SOUMA Kenichi); 〒1010022 東京都千代田区神田練堀町3番地 株式会社日立産機システム内 Tokyo (JP). 北条 啓文(HOJO Hirofumi). 上條 友綱(KAMIJO Tomotsuna). 大脇 武史(OHWAKI Takeshi). 三谷 宏幸(MITANI Hiroyuki).

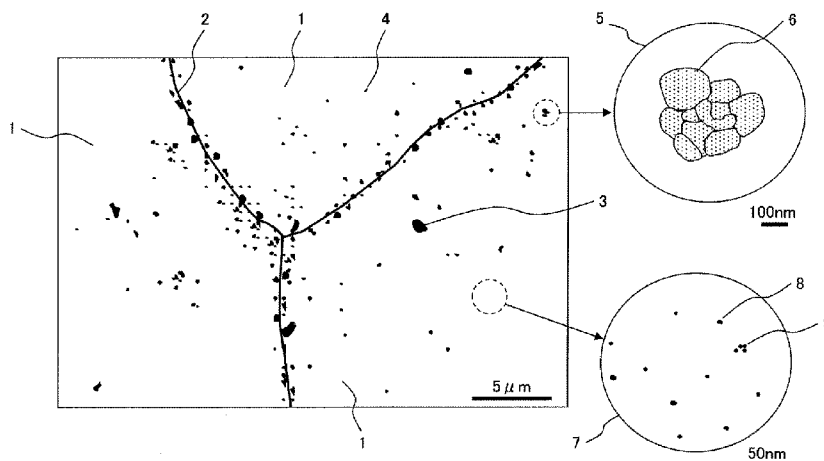
- (74) 代理人: ポレール特許業務法人(POLAIRE I.P.C.); 〒1040032 東京都中央区八丁堀二丁目7番1号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

[続葉有]

(54) Title: IRON POWDER FOR MAGNETIC COMPACT, MAGNETIC COMPACT, METHOD FOR PRODUCING IRON POWDER FOR MAGNETIC COMPACT, AND METHOD FOR PRODUCING MAGNETIC COMPACT

(54) 発明の名称: 圧粉磁性体用の鉄粉、圧粉磁性体、圧粉磁性体用の鉄粉の製造方法、及び圧粉磁性体の製造方法

図 2



(57) Abstract: Provided is a magnetic powder with which it is possible to improve compression moldability, improve thermal recoverability from stress of a molded article, and improve magnetic properties. Also provided is a magnetic compact. The iron powder for a magnetic compact comprises a metal element, the primary component of which is iron, and is produced by the water atomization method. The iron powder comprises 99.7 mass% or more of iron, 0.002 mass% or less of carbon, 0.001 mass% or less of nitrogen, and between 0.01 mass% and 0.04 mass% of oxygen in the form of oxide particles. The oxide particles include particles formed from a metal element and oxygen. The number density of oxide particles having an average particle diameter of 2 nm or greater is between $0.1 \times 10^9/\text{cm}^2$ and $4 \times 10^9/\text{cm}^2$ as the average surface density in the cross section of the iron powder.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/108642 A1



SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

圧粉成形性の向上、成形体の歪の熱的回復性の向上、及び磁気特性の向上が可能な磁性粉末と圧粉磁性体を提供する。鉄を主成分とする金属元素を含み、水アトマイズ法によって製造される圧粉磁性体用の鉄粉であって、99.7質量%以上の鉄と、0.002質量%以下の炭素と、0.001質量%以下の窒素と、酸化物粒子の形態で0.01質量%以上0.04質量%以下の酸素とを含む。酸化物粒子は、金属元素と酸素とを成分とする粒子を含む。平均粒子径が2 nm以上の酸化物粒子の数密度は、鉄粉の断面における平均面密度として、 $0.1 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以上 $4 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以下である。

明 細 書

発明の名称：

圧粉磁性体用の鉄粉、圧粉磁性体、圧粉磁性体用の鉄粉の製造方法、及び
圧粉磁性体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、水アトマイズ法により製造される鉄粉、及びそれを用いる圧粉磁性体に関する。

背景技術

[0002] 鉄粉（「Fe粉末」とも称する）等の軟磁性粉末を金型圧縮成形して製造される圧粉成形体は、モータや電源回路用リアクトル等の磁心に利用されている。圧粉磁心は、一般に磁気特性が等方的で且つ形状自由度の高い3次元形状への成形が容易である。このため、例えば珪素鋼板の積層型磁心に比べて、モータ等に適用した場合には、磁心の小型化、軽量化に寄与すると期待されている。特に軟磁性粉末として、水アトマイズの製造方法で量産製造されるFe（鉄）粉末（以下、「水アトマイズFe粉末」と称する）を使った圧粉磁心は、安価であると共に、Fe粉末の延性が高いため高密度となり磁束密度が増加する長所があるために、近年実用化に向けての開発が活発化している。

[0003] 圧粉磁心の磁気特性としては、磁束密度が高いことに加えて、鉄損と呼ばれる交流磁場下での使用時に生じるエネルギー損失が低いことが重要である。鉄損は、主として渦電流損失とヒステリシス損失の和で表される。殊にヒステリシス損失（または、それと比例関係にある保磁力）は、外部磁場下の磁化過程で起こるFe粉末内の磁壁の移動に伴い発生する損失である。ヒステリシス損失は、磁壁の移動を阻害する、すなわちピンングするようなFe粉末内部の欠陥（転位、結晶粒界等の格子欠陥や、Fe以外の不純物原子やこれらで構成される析出物といった化学欠陥）の存在、さらにFe粉末粒子の寸法（粉末表面が磁壁移動の障害となる）に、強く影響される。

[0004] 磁気特性の改善には、水アトマイズFe粉末中の上記欠陥の低減が必須である。このためには、材料組成の制御として、先ずもってFeの材質上根源的な劣化主因であるC（炭素）、N（窒素）、及びO（酸素）のガス不純物を、可能な限り低減する必要がある。特に水アトマイズFe粉末においては、水より多量に導入されるOの影響を非常に大きく受けるため、Oの低減が最重要となる。

[0005] Fe粉末中のOに注目して酸化物を制御した技術は、例えば特許文献1及び特許文献2に開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2005-213621号公報

特許文献2：特開2010-16290号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 水アトマイズFe粉末は、不活性ガスを用いるガスアトマイズFe粉末に比べて、非常に安価で量産性に優れており、材料組織的にも組成的にも大きく相違している。つまり、Fe粉末の材料組織と組成は、Oの影響を非常に強く受ける。水アトマイズ直後のFe粉末は、組織的には熔融鉄と水との反応で形成された酸化物を有し、特に表面にこの酸化物を多く形成する。また、一般的な考えとして、水の急冷によりFe粉末中のC、N、Oのガス不純物原子や他の構成原子は、熔融状態から非平衡的に擬似固溶体の状態でFe結晶中に凍結される。特に、水との反応でFe中に導入されたOは、酸化物と固溶原子の状態で、数1000wtppmと多量に含まれる。一方、C、NのFe中への残存は、これらが酸化雰囲気のために除去されるので、Oに比べてはるかに少ない。

[0008] 水アトマイズ後のFe結晶中のガス不純物、酸化物といった欠陥は、上記したように、磁壁移動のピンポイントとして作用して磁性特性を劣化させる。

その改善に向けたその後の材料制御プロセスとして、高温での水素還元熱処理が最も効果的である。水素還元熱処理中に、Fe粉末中に含有される多量のOは、残存するC、Nと共に減少する。同時に、一方で、この高温保持の間に非平衡に凍結していたFe粉末中の原子は、熱平衡下の拡散移動で新しい材料組織を形成する。この新組織で支配的な構成物は、Fe中の金属原子と依然として多くが残存するOとが反応し、分散して析出した酸化物である。酸化物は、Feのみの酸化物だけでなく、Fe以上に酸化物を形成しやすい金属を含む複合酸化物が多く形成される。実際、圧粉磁心として使用する室温では、Fe中のOはほとんど固溶できず、安定な酸化物として析出している。

[0009] 実際の還元Fe粉末の圧粉磁性体の磁気特性であるヒステリシス損失または保磁力は、上記したように、Fe中の磁壁をピンングしてその移動を阻害するC、Nのガス不純物原子及び酸化物に強く影響を受ける。すなわち、ヒステリシス損失または保磁力は、物理的には、磁壁のピンング点の数であるC、Nの濃度及び酸化物粒子の数密度に依存する。このミクロ的な磁気特性の発現メカニズムと上記のOの難固溶性を基礎にすると、特に磁性の支配的な因子であるOに関しては、O濃度に注視することよりむしろOが存在する実体である酸化物の数密度を減少させることが、磁性特性の改善にとって重要な技術課題である。

[0010] しかしながら、特許文献1では、酸化物粒子の数密度を低減する方法、技術について配慮がなされていない。ここで提案されている全ての酸化物の割合の低減、すなわち酸化物の合計量の低減、またはO濃度を低減することだけでは、保磁力低減の本質的な解決にはならないものと思料される。特許文献1で検討している酸化物は単純なFe酸化物であるが、多くの酸化物は、実際は、上記したFe以外の不純物金属元素を含む複合酸化物である。さらに、特許文献1の実施例で示される水素還元熱処理条件の800℃、3時間では、低温であるために効果的なOの低減は難しいものと思料される。また、圧粉成形体の歪取り熱処理条件である窒素雰囲気中、300℃、1時間で

は、処理温度が低くて1次再結晶化が進まず、歪取りが十分でないものと思料される。

[0011] 特許文献2も同様に、酸化物粒子の数密度を低減する方法、技術について配慮がなされていない。特許文献2では、Fe粉末でなく、既存のFe粉末をさらに2次処理してAl（アルミニウム）かSi（シリコン）を含む酸化物を被覆した複合Fe粉末を検討している。従って、Fe粉末の組織を制御したものではないものと思料される。

[0012] 本発明の目的は、磁気特性の向上が可能な磁性粉末と圧粉磁性体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明による圧粉磁性体用の鉄粉は、以下のような特徴を有する。

[0014] 鉄を主成分とする金属元素を含み、水アトマイズ法によって製造される圧粉磁性体用の鉄粉であって、99.7質量%以上の鉄と、0.002質量%以下の炭素と、0.001質量%以下の窒素と、酸化物粒子の形態で0.01質量%以上0.04質量%以下の酸素とを含む。前記酸化物粒子は、前記金属元素と酸素とを成分とする粒子を含む。平均粒子径が2nm以上の前記酸化物粒子の数密度は、前記鉄粉の断面における平均面密度として、 $0.1 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以上 $4 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以下である。

発明の効果

[0015] 本発明によると、磁気特性の向上が可能な磁性粉末と圧粉磁性体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]水アトマイズ法によりFe粉末を製造し、水素還元Fe素粉末を製造する工程を示す図。

[図2]STEMで観察したNo.1粉末（950℃、1.5hの水素還元熱処理）の圧粉成形体における材料組織の模式図。

[図3]No.1粉末（950℃、1.5hの水素還元熱処理）の圧粉成形体における材料組織のSTEM写真（暗視野像）。

[図4] No. 4 粉末 (890°C、3.0hの水素還元熱処理) の圧粉成形体における材料組織のSTEM写真 (暗視野像)。

[図5] 平均酸化物数密度 N_o の O 濃度依存性を示すグラフ。

[図6] 保磁力 H_c の平均酸化物数密度 N_o 依存性を示すグラフ。

発明を実施するための形態

- [0017] 初めに、本発明の概要を説明する。本発明の特徴は、圧粉磁性体用の鉄粉であって、製造プロセスで導入されるガス不純物の O、C、N の量を、高温の水素還元熱処理により効率的に低減し、その中でも残留濃度のより高い O に関しては、磁気特性に大きな影響を与え、粉末の組織を支配する析出物である酸化物粒子の数密度を低減させることにある。具体的には、圧粉磁性体用の鉄粉は、Fe を 99.7 質量%以上含み、ガス不純物成分として O を 0.01 質量%以上 0.04 質量%以下、C を 0.002 質量%以下、及び N を 0.001 質量%以下含む。すなわち、Fe 以外の全成分は、製造上不可避の不純物成分を含めて、0.3 質量%以下である。
- [0018] 鉄粉に含有される O の形態としては、表面と内部母相に析出し、粉末を構成する金属元素と O とからなる酸化物粒子が主たるものである。この酸化物粒子のうち平均粒子径が 2 nm 以上のものは、粉末の任意の断面における平均面密度として数密度を求めると、 $0.1 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以上 $4 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以下の数密度を有する。
- [0019] 好ましくは、鉄粉のうち粒子径が $100 \mu\text{m}$ 以上の鉄粉の質量割合は、70%以上 100%未満である。
- [0020] また、本発明による鉄粉の他の様態の特徴は、上記 Fe 以外の全成分 (鉄粉の 0.3 質量%以下) には、V (バナジウム)、Nb (ニオブ)、及び Ti (チタン) のうち少なくともいずれか 1 種が、0.0015 原子%以上 0.015 原子%以下だけ含まれることにある。
- [0021] さらに、本発明の特徴は、圧粉磁性体用の鉄粉の製造方法において、Fe を主成分とした熔融鉄に水を吹付けて冷却し微粉化された水アトマイズ Fe 粉末を、H (水素) を含む還元雰囲気中において、Fe 中の O の拡散係数及

びOの固溶度が比較的大きな温度範囲、すなわちA₃変態点である911℃の直下の880℃以上911℃未満の温度範囲で、工業的、製造コスト的に成立する条件のもとで熱処理することにある。この製造方法により、鉄粉に含まれる酸化物粒子の数密度は、上記の $0.1 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以上 $4 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以下に調整される。

[0022] 本発明による圧粉磁性体の製造方法の特徴は、鉄粉に絶縁被覆層を設ける所謂複合鉄粉（複合軟磁性粉末）を製造する工程を有し、この複合鉄粉を圧粉成形した後、圧粉成形体に対し、大気中または窒素中で550℃以上600℃以下の温度範囲で一次再結晶化を進行させることにある。

[0023] 水アトマイズで導入された多量のOは、Fe中でその固溶度が非常に小さいために、その後の高温の水素還元熱処理によりほとんどが酸化物として析出する。Oの拡散係数及びOの固溶度がより小さく、そのためOの還元能が劣ると考える温度範囲である911℃を超えたγ相域での水素還元処理条件では、効率的に酸化物粒子数を低減できない。この結果、高密度の酸化物の存在により、圧粉成形性が低下し、成形加工後の熱処理による加工歪の除去（より低温での一次再結晶化）が阻害され、保磁力と鉄損の増大を招くことが懸念される。

[0024] 熱力学的に安定な酸化物を形成しやすい元素であるV、NbまたはTiの添加量が、本発明で定める量以上に多く含まれる場合は、分散する酸化物の密度が高くなり、成形性と磁気特性をより劣化させる。本発明で定める範囲の微量添加により、水素還元熱処理中に多くのOを集めて、複合酸化物粒子を大きく成長させ、複数の酸化物を凝集、集合させることで、酸化物粒子の数密度を低減することができる。つまり、1つの酸化物集合体は、上記した磁壁移動の1つのピニング点となる。

[0025] 水アトマイズFe粉末は、上記したようにアトマイズ中に水との反応で生成するOを多く含有し、結果的に高密度の酸化物を保有する。本発明の構成によれば、粉末の硬さ、圧粉成形性、及び成形体の歪の熱的回復に及ぼす酸化物の好ましくない影響を低減する。この低減の手法は、同時にC、Nの低

減という課題も解決するが、水アトマイズFe粉末では、これらの元素の含有量はOに比して非常に少ない。

[0026] 本発明によれば、制御された水素還元条件及びより安定な酸化物を形成しやすい金属元素の微量添加により、酸化物の粒子数密度を低減した圧粉磁性体用の鉄粉を安価に提供することができると共に、圧粉成形性の向上、成形体の歪の熱的回復性の向上、及び磁気特性の向上が可能な磁性粉末と圧粉磁性体を提供することができる。具体的な性能としては、水アトマイズFe粉末の変形抵抗を低くして成形性を向上し、また一次再結晶温度を低くして歪回復の効率を高めることができる。その結果、絶縁被覆された本発明によるFe粉末からなる圧粉磁性体では、効果的な熱処理を実施することによって、その保磁力と鉄損を低下させることができる。

[0027] ここからは、本発明について、さらに詳しく説明する。本発明者らは、水アトマイズFe粉末の変形抵抗の低減、一次再結晶温度の低温化、さらに絶縁被覆した水アトマイズFe粉末から製造した圧粉磁性体を実施される熱処理によってもたらされる保磁力と鉄損の低減という特性向上の手段として、これらに最も悪影響を及ぼす、材料組織として粉末中に分散する酸化物の望ましくない作用を低減する方法を検討した。

[0028] 水アトマイズFe粉末は、本質的に製造上の問題として、微粉化中に水との反応で生成するOを多く含有する。文献によると、Oの固溶度は、 A_3 変態点である911°C以上で20~30wtppm、700°Cで70wtppm、500°Cで10wtppm以下（参考文献1）、または951°Cで2.5wtppm、881°Cで3.5wtppm（参考文献2）と報告されている。これらの報告の測定値は相違するが、いずれにしても、Oの固溶度は極めて小さいことが裏付けられる。それゆえ、固容量を超えた余剰のOは、粉末中で酸化物として析出し、そしてこの酸化物の存在は、圧粉成形性の低下原因や、成形加工の熱処理による歪の除去の阻害原因になる。従って、余剰のOは、水アトマイズFe粉末で製造した圧粉磁性体の保磁力と鉄損の増大を招く懸念がある。

[0029] 参考文献1：日本学術振興会製鋼第19委員会編、「増補版鉄鋼と合金元素（上）」、誠文堂新光社、1976年、p949

参考文献2：J.H.Swisher and E.T.Turkdogan, "Solubility, Permeability, and Diffusivity of Oxygen in Solid Iron", Trans.Met.Soc.AIME, p239 (1967年)

そこで、本発明者らは、製造上導入されるガス不純物O、C、Nの濃度の低減と合わせて、酸化物粒子数を適正な密度範囲に効率的に低減できるように水素還元温度と時間を設定した熱処理を実施し、またOと親和力が強い元素を適切な組成範囲に制御して添加して、水素還元熱処理中に、粉末を構成する金属元素と添加元素を含む複合酸化物を析出し粗大化させる材料組織の制御方法と材料の製造方法を発明した。

[0030] 水素還元熱処理中のOの主要な低減反応は、Hとの反応である。Oの低減効率すなわち還元能は、固溶状態のO原子がFe粉末中を拡散移動して表面でHと反応してH₂Oを生成し、除去されることから、Fe中のOの固溶度及びその拡散係数に依存する。一般に、拡散係数の値は、高温ほど大きくなるが、結晶構造で相違する。すなわち、Fe中のOの拡散係数は、水素還元温度がA₃変態点である911℃を越えて1000℃以下の範囲のγ相域よりも、911℃未満880℃以上の範囲のα相域の方が、より大きく（参考文献2、3、4）、従って、α相域の方がOの還元にはより効率的である。また、α相域の温度域では、拡散がより活発であることから酸化物の成長、粗大化を促進でき、酸化物の数密度を低減できると判断する。

[0031] 参考文献3：J. Takada, K. Kashiwagi and M. Adachi, "Internal oxidation of Fe-Si alloys in γ-phase region", J. Mater. Sci. 19, p3451 (1984年)

参考文献4：J. Takada and M. Adachi, "Determination of diffusion coefficient of oxygen in α-iron from internal oxidation Measurements in Fe-Si alloys", J. Mater. Sci. 21, p2133 (1986年)

本発明では、水アトマイズ法で粉末状にした鉄粉を、880℃以上A₃変態

点の911℃未満の温度範囲で、水素ガスを含む還元雰囲気中で熱処理することで、粉末中に含有するガス不純物量の低減と合わせて、酸化物の平均粒子数密度を効率的に低減することが可能である。さらに、圧粉成形の強度に関わる転位の移動や、磁気特性に関わる磁壁移動のピンポイントの数を抑制することができる。

[0032] また本発明では、ガス不純物O、C、Nの悪い作用低減のために、水アトマイズ後に上記の水素還元熱処理を実施して、粉末中に含有するガス不純物量を低減する。かつ、上記ガス不純物と強い親和力を持ち、適切な組成範囲に制御して添加された元素により、残存するより多くのOを酸化物として凝集し、また、少量であるが残留するC、Nを、炭化物、窒化物として凝集する。特に、凝集して粗大化することで、酸化物粒子の数密度を効果的に低下することができる。

[0033] 具体的には、添加元素として、V、Nb及びTiのうち少なくともいずれか1種を含有させる。添加量は、粉末の変形抵抗、一次再結晶温度、及び圧粉成形体の磁気特性である保磁力と鉄損を低減できる適切な範囲で定める必要がある。

[0034] その結果、本発明によれば、新規で安価な軟磁性Fe粉末とそれを製造するための材料組織制御技術、及び材料製造方法を提供することができる。

[0035] 本発明による圧粉磁性体用の鉄粉の作製方法について説明する。本発明による鉄粉(Fe粉末)は、水アトマイズ法により作製する。不純物として不可避免的に混入するCr(クロム)、Mn(マンガン)、及びSiのうち少なくともいずれか1種が後述する組成範囲に含まれるように原料鉄を選定する。この原料鉄をるつぼで大気溶解した後、るつぼの下部ノズルからの出銑と合わせて高圧水を噴射して、急冷凝固させ、微粉化してFe粉末を回収する。

[0036] 本発明による圧粉磁性体用のFe粉末は、水アトマイズ処理直後には、上記したように数1000wtppmレベルの多量のOを含有する。Fe粉末は、表面が多くの酸化物に被覆され、内部の母相にも酸化物が生成し、Oを

含む不純物原子の多くが急冷固溶する。

[0037] 本発明による水アトマイズFe粉末は、水アトマイズ後の水素還元熱処理により、組成的には、ガス不純物成分としてOを0.01質量%以上0.04質量%以下、Cを0.002質量%以下、Nを0.001質量%以下に低減し、製造上不可避の不純物成分を含めたFe以外の全成分を0.3質量%以下とする。すなわち、本発明によるFe粉末は、99.7質量%以上のFeを含む。組織的には、析出する酸化物粒子（平均粒子径が2nm以上の酸化物粒子）の数密度は、粉末の任意の断面における平均面密度として求めると、 $0.1 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以上 $4 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以下とする。

[0038] Fe粉末中のOの還元除去の能力が高い水素還元熱処理温度としては、既述したように、文献より、Oの拡散係数値と固溶度がより大きい温度域を考慮して、 A_3 変態点の 911°C 直下の（ α 相領域である） 880°C 以上 911°C 未満の範囲が最も効率的である。Oの透過率、すなわち還元雰囲気下での粉末からのOの除去率は、拡散係数及び固溶度に比例するからである。同じ α 相域でも、 880°C 未満の低温では、O除去の効率はより低下する。

[0039] Oの減少は、熱平衡下で粉末内の酸化物量の減少を導く。しかし、酸化物は、量が同じでも、サイズが小さいと粒子数は増え、サイズが大きいと粒子数は減少する。酸化物の粒子数は、転位、磁壁移動のピンポイントの数であるから、酸化物のサイズが大きいことが強度と磁性特性の改善には非常に有利である。上記の 880°C 以上 A_3 変態点の 911°C 未満の還元熱処理の温度範囲の α 相域は、拡散係数が大きく拡散がより起こりやすい効率的な温度であり、酸化物はより成長しやすい。同じ α 相域でも、 880°C より低い温度域では、拡散係数が小さくなり、O及び酸化物の粒子密度の低減効率が低下する。

[0040] 圧粉磁心がモータ等の磁心に使用されるとき、その磁気特性が従来の電磁鋼板磁心の特性に相当するためには、圧粉磁心の保磁力は 210 A/m 以下であることが好ましい。この保磁力を実現するためには、製造プロセスにおける経済的な条件を考慮して、酸化物粒子の数密度は、粉末断面の面密度で

0. $1 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以上 $4 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。酸化物粒子の存在は、 μm から nm スケールの領域で電子顕微鏡で十分検証できる。しかし、酸化物粒子の体積密度を精度よく計測する手法が見当たらないため、数密度には面密度を採用した。面密度は体積密度に比例する。この面密度は、粉末の断面のレプリカ試料を走査透過電子顕微鏡 (STEM) で観察して酸化物を検証し、平均粒子径が 2 nm 以上であり、粉末断面に観察される酸化物粒子の数密度を計測した値である。

[0041] 上記したように、保磁力が 210 A/m 以下であり、酸化物の粒子数の面密度が $0.1 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以上 $4 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以下である粉末は、上記の効率的な還元熱処理条件下で、O濃度を 0.01 質量%以上 0.04 質量%以下とする。従って、Oの存在で残留量が支配されるC、Nは、Cを 0.002 質量%以下、Nを 0.001 質量%以下の低濃度とする。

[0042] 一方、O濃度と酸化物の粒子密度は、FeよりもOと結合しやすく不可避免的に混合する金属不純物にも影響を受ける。このような金属不純物として多く存在するのは、Si、Mn、及びCrである。上記のO、C、N濃度と酸化物の粒子密度の範囲を確保するには、Si、Mn、及びCrの含有量の合計を、 0.15 質量%以下とすることが望ましい。個別には、Crは 0.03 質量%以下、Mnは 0.1 質量%以下、Siは 0.01 質量%以下とすることが好ましい。

[0043] 本発明による水アトマイズFe粉末は、Fe以外の成分として、Oと強く反応して酸化物を形成する元素であるV、Nb及びTiのうち1種以上を含有してもよい。これらの元素は、添加元素としてFeに加えられる。これらの添加元素は、不可避免的に混合する不純物であるCr、Mn、及びSi等の金属元素を含有して、複合酸化物を形成し、多くの酸化物を凝集させる特徴を有する。

[0044] 上記の添加元素は、C、Nとの反応で炭化物、窒化物を生成してC、Nを固定化する。

しかし、本発明ではC、Nの量が非常に少ないため、炭化物や窒化物は、生

成量が少なく、酸化物に比べて粉末組織を支配するものではない。

[0045] 添加元素を含むFe粉末の作製方法について述べる。上記のように原料鉄を選定し、るつぼで溶解するとき、同時にV、Nb及びTiから選ばれる1種以上の元素を添加し、攪拌して均一化する。この段階で所定の化学組成となった溶融鉄に、高圧の水を吹付けて急冷凝固させ、微粉化してFe粉末を回収する。

[0046] 水アトマイズFe粉末のOの低減には、上記のV、Nb及びTiから選ばれる1種以上の元素を添加する処理に加えて、水素を含む還元ガス中の熱処理を併用すると、より効果的である。この効果が顕著となる温度範囲は、上記したA₃変態点の911℃直下の880℃以上911℃未満の範囲である。この温度域では、Oの拡散の活発さに加えOと強く結合する上記の添加元素の存在で、酸化物は微細分散せず、添加元素を含んだ複合酸化物の凝集作用で、酸化物は集まり成長が促進されて粗大化する。この結果、酸化物の数密度は減少する。911℃以上の温度域及び880℃より低い温度域は、O低減の効果と、酸化物の粒子密度の低減効果が十分でないために好ましくない。

[0047] 以上の作用を考慮すると、添加元素（V、Nb及びTiのうち少なくともいずれか1種）の添加量は、ガス不純物（O、C、N）の含有量、及び不可避免的に混入してOと結合し易い金属不純物（特にSi、Mn、Cr）の量に影響を受ける。従って、Si、Mn、Crの量は、合計で0.15質量%以下であることが好ましい。Oは、還元効率の高い水素還元熱処理により、0.01質量%以上、0.04質量%以下とする。従って、Oの存在で残留量が支配されるC、Nは、Cを0.002質量%以下、Nを0.001質量%以下の低濃度とする。

[0048] また、O、C、Nの量は、合計で0.05質量%（原子%では概ね0.15%）以下とすることが望ましい。この場合、V、Nb及びTiのうち少なくともいずれか1種からなる添加元素の添加量は、原子%で合計0.0015%以上0.015%以下の範囲とする。0.15原子%のガス不純物（O

、C、N)が、概略、上記の添加元素と、原子比で1:1の割合で反応して析出物を形成すると、添加元素は0.15原子%を必要とする。しかし、不可避免的に混入する金属不純物(特にSi、Mn、Cr)の酸化物としての寄与と、酸化物の粒子密度の良好な低減効果を得るには、添加物量の範囲は、ガス不純物量の $1/100 \sim 1/10$ が好適である。原子%と質量%の関係については、V、NbまたはTiを単独で添加した場合においては、例えば原子%で0.01%の添加量は、質量%では概ねそれぞれ0.009%、0.017%または0.008%に相応する。上記の範囲の添加量で添加元素を含有させると、酸化物を効果的に凝集させることができ、粉末の変形抵抗、再結晶温度、並びに圧粉成形体の保磁力及び鉄損を低減できる。

[0049] さらに、上記の水素還元熱処理を併用し、熱処理中にOの低減と酸化物を粗大化することで、酸化物の粒子密度をより低減する目的が達せられる。ここでは、酸化物、特に複合酸化物の生成が大きな役割を果たす。添加物を原子%で0.015%以上添加すると、析出物の粗大化が鈍化する。特に0.03%以上の添加では、析出物の粗大化が進まず、微細な析出物の残存する分布形態となり、上記の目標とする特性の改善を大きく阻害する。

[0050] 圧粉成形用のFe粉末の好ましい特性を得るためには、水素還元熱処理を行った粉末に不可避免的に混入する不純物の量は、経済性、生産性を含めて考慮すると、V、NbまたはTiの添加の有無に関わらず、概ね、原子番号9以上の元素が0.25質量%以下、原子番号8以下の元素が0.05質量%以下の範囲である必要がある。原子番号9以上の元素は、多くが金属元素である。特に、製造上Cr、Mn、及びSiが多く含有される傾向にあり、これらの元素の含有量には制限が必要である。

[0051] Crは、O、C、Nに対する凝集作用を期待でき、含有量を0.03質量%以下とする。含有量が0.03質量%を越えると、製造過程でFe粉末の表面から内部に拡散してきたOと反応して、安定なCr酸化物を多数形成する。従って、圧粉成形体の歪の熱回復を遅らせてヒステリシス損失の増大を招くため、好ましくない。

- [0052] Mnは、製造上多く存在する。Mnの含有量は、0.1質量%以下とする。0.1質量%を越えると、Crと同様に、Fe粉末の製造過程で表面から内部に拡散してきたOと反応して、安定なMn酸化物を多数形成することで、圧粉成形体の歪の熱回復を遅らせてヒステリシス損失の増大を招くため、好ましくない。
- [0053] Siは、酸化物生成自由エネルギーが小さく、CrやMnより酸化物を形成し易く安定であるため、粗大化しにくい。従って、できるだけ含有量を抑え、0.01質量%以下とすることが好ましい。0.01質量%を越えると、鉄粉の製造過程で表面から内部に拡散してきたOと反応して、安定なSi酸化物を多数形成することで、圧粉成形体の歪の熱回復を遅らせてヒステリシス損失の増大を招くため、好ましくない。
- [0054] 原子番号8以下の不可避免的に混入する不純物の元素では、Fe母相の特性にとってC、O、Nが最も影響を及ぼす。水アトマイズFe粉末では、C、N量の合計は0.003質量%以下とする。上記した理由でC、N量は低く、さらに水素還元熱処理により低減できる。ガス不純物では、Oが大部分を占める。最適化した水素還元熱処理を実施した水アトマイズFe粉末のO濃度は、残留の表面酸化層も含めて、0.01質量%（原子%で概ね0.035%）以上0.04質量%（原子%で概ね0.14%）以下とする。C、O、Nの合計では、0.05質量%以下が実質的に得られる好適な範囲である。
- [0055] Vは、O、C、及びNの除去において効果的な役割をする。水アトマイズ処理中に急冷でFe粉末に凍結されるO、C、及びNは、上記したA₃変態点の911℃直下である880℃以上911℃未満の温度範囲の水素還元熱処理において除去される。ただし、残留量の大部分を占めるOは、上記熱処理中にVを含む酸化物として析出し、処理時間と共にこの析出物は粗大化して粒子数の密度が減少し、粉末母相を清浄化する。VC、VNの析出も考えられるが、その量はC、Nの存在量に相当して非常に少ない。上記の酸化物は、Fe中に含有する他の金属元素との複合酸化物であってもよい。酸化物粒

子の低密度化によって、Fe粉末の変形抵抗、一次再結晶温度、及び圧粉成形体の保磁力と鉄損を低減する効果が増大する。

[0056] Vの添加量は、0.015原子%を越えると、特に酸化物粒子の数密度が増えて、粗大化に伴う母相の清浄化効果を損ない、0.0015原子%未満では、母相の清浄化効果が低減する。このため、Vの添加量は、0.0015原子%以上0.015原子%以下の範囲が好適である。Vと同時に、Nb及びTiのうち1種以上を添加する場合も、Vを含めた添加量の合計は、0.0015原子%以上0.015原子%以下の範囲が好ましい。

[0057] Nbは、O、C、及びNの除去において効果的な役割をする。水アトマイズ処理中に急冷でFe粉末に凍結されるO、C、及びNは、上記した880℃以上 A_3 変態点の911℃未満の温度範囲の水素還元熱処理において低減される。残留したOは、主として上記熱処理中にNbを含む酸化物として析出し、処理時間と共にこの析出物は粗大化して粉末母相を清浄化する。NbC、NbNの析出も考えられるが、その量はC、Nの存在量に相当して非常に少ない。上記の酸化物は、Fe中に含有する他の金属元素との複合酸化物であってもよい。粉末母相の清浄化によって、Fe粉末の変形抵抗、一次再結晶温度、及び圧粉成形体の保磁力と鉄損を低減する効果が増大する。

[0058] Nbの添加量は、0.015原子%を越えると、特に酸化物粒子の数密度が増えて、粗大化に伴う母相の清浄化効果を損ない、0.0015原子%未満では、母相の清浄化効果が低減する。このため、Nbの添加量は、0.0015原子%以上0.015原子%以下の範囲が好適である。Nbと同時に、V及びTiのうち1種以上を添加する場合も、Nbを含めた添加量の合計は、0.0015原子%以上0.015原子%以下の範囲が好ましい。

[0059] Tiは、O、C、及びNとの反応において、VまたはNbよりも効果的である。水アトマイズ処理中に急冷でFe粉末に凍結されるO、C、及びNは、上記した880℃以上 A_3 変態点の911℃未満の温度範囲の水素還元熱処理において低減される。残留したOは、主として上記熱処理中にTiを含む酸化物として析出し、処理時間と共にこの析出物は粗大化して粉末母相を清

浄化する。TiC、TiNの析出も考えられるが、その量はC、Nの存在量に相当して非常に少ない。上記の酸化物は、Fe中に含有する他の金属元素との複合酸化物であってもよい。粉末母相の清浄化によって、Fe粉末の変形抵抗、一次再結晶温度、及び圧粉成形体の保磁力と鉄損を低減する効果が增大する。

[0060] Tiは、O、C、及びNとの結合力がVまたはNbよりも強いため、O、C、及びNと反応してより安定的な析出物を形成しやすい。Tiの添加量は、0.015原子%を越えると、安定的なそれらの析出物の密度が増え、粗大化に伴う母相の清浄化効果を損なう。

従って、Tiの添加量には、0.015原子%以下という制限を設定する。また、少なくとも0.0015原子%を添加すれば、十分効果が期待できる。このため、Tiの添加量は、0.0015原子%以上0.015原子%以下の範囲が好適である。Tiと同時に、V及びNbのうち1種以上を添加する場合も、Tiを含めた添加量の合計は、0.0015原子%以上0.015原子%以下の範囲が好ましい。

[0061] ガス不純物、特にOは、すでに適切な水素還元熱処理により低減されていることから、本発明による水素還元熱処理された水アトマイズFe粉末の母相に存在する酸化物の量は、抑えられている。析出物量のみでは粉末の変形抵抗、再結晶温度、及び圧粉成形体の保磁力と鉄損の特性を正確に制御できず、本質的には、上記特性を支配するのは酸化物粒子の数密度である。特性改善の目標を達成するには、水アトマイズ後の水素還元Fe粉末中の酸化物粒子の数密度は、Fe粉末の任意の断面の平均の面密度として、 $0.1 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以上、 $4 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以下である。

[0062] 酸化物の密度は、以下のように制限される。水アトマイズ後の880°C以上 A_3 変態点の911°C未満の水素還元熱処理温度域では、Fe粉末中のOの拡散係数が大きく、拡散がより起こりやすいので、酸化物は、その数を減らしてより大きく成長しやすい。これは、V、NbまたはTiの添加によっても促進される。水素還元が不十分でOを多量に含有する場合には、酸化物の

総体積量が大きいために、酸化物粒子形態はnmサイズから μm サイズまでの広い範囲を占め、高い数密度で存在する。水素還元が効率的に実施されると、熱平衡でまずFe中の微小な析出物が分解し、解離したOは、Fe結晶中を移動して表面でHと反応し、 H_2O として除去され、また一方で、既存の酸化物に吸収されて酸化物を成長させる。結果的には、酸化物粒子数は減少する。後者の酸化物の成長は、V、NbまたはTiの添加によっても助長される。

[0063] 本発明による水素還元熱処理された水アトマイズFe粉末から構成される圧粉磁性体の保磁力が 210 A/m 以下であるためには、保磁力のミクロ的な発現の作用としてのFe中の酸化物粒子による磁壁のピンングサイト数を、金属不純物元素の影響も加味して、粉末の任意の断面の平均面密度として $0.1 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以上、 $4 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以下とすることが好適である。ここでは、酸化物の量及びサイズを問題にするのではなく、ピンングサイト数である酸化物粒子数が重要である。平均のピンング間隔を概ね $0.2\ \mu\text{m}$ 以上とすることで、目的とする保磁力を確保できると判断する。比較的Oと結びつき易いMn、Cr、Si等の金属不純物原子の存在量で、酸化物の粒子数密度の下限値は影響を受ける。

[0064] 本発明のFe粉末の粒径は、成形性、保磁力、鉄損の改善のためには、より大きな値の分布を持った方がよい。特に保磁力を 210 A/m 以下にするためには、酸化物の数密度の低減と合わせて、粒径が $100\ \mu\text{m}$ 以上の範囲のFe粉末の質量割合が70%以上100%未満であることが好ましい。例えば、90%が $100\sim 300\ \mu\text{m}$ の粒径分布を有し、平均粒径が $200\ \mu\text{m}$ のFe粉末がより好適である。平均粒径が小さく、極端に微小な粒径を多く含む粉末では、圧粉成形性が悪く、また磁壁のピンング点としての粉末の表面が増加する。特に、低周波数域のモータ用圧粉磁性体では、鉄損が増大する。一方、 $300\ \mu\text{m}$ を越えるような粒径が大きすぎるFe粉末が多くなると、渦電流損が生じ易くなり、好ましくない。

[0065] 本発明の水素還元熱処理された水アトマイズFe粉末は、粉末の圧縮成形

における塑性変形の阻害（抵抗）となるO、C、Nのガス不純物を低減する効率的な水素還元熱処理、またはV、Nb、及びTiのうち少なくともいずれか1種の添加処理がなされていることから、酸化物の平均粒子数密度は低減している。酸化物粒子サイトは、塑性変形を担う移動転位のピンング点でもあり、その数が減少すれば転位は移動しやすくなり、変形が容易になる。従って、マイクロビッカースによる塑性変形の結果としての硬さは、本発明では90以下に低減される。

[0066] 本発明の水素還元熱処理された水アトマイズFe粉末を、金型成形にて高圧下で過度の塑性変形をさせ、圧粉成形体とする。圧粉成形体の磁性特性の向上のためには、成形体内部の歪（格子欠陥等から生じる歪）を除去する熱処理を実施する必要がある。4Nレベル以下の純度のFeの1次再結晶化温度は400℃を超える（参考文献5）ことから、本発明による水アトマイズFe粉末を含めた2～3N純度の工業レベルの純Fe粉末においては、その熱処理温度は400℃以上が必須である。

[0067] 参考文献5：T. Daicho, N. Arisawa and K. Abiko, "Refining of High Purity Electrolytic Iron and its Properties", Proceeding of the first International Conference on Ultra High Purity Base Metals, Eds. K. Abiko, K. Hiroshawa and S. Takaki, The Japan Institute of Metals, Japan, p397 (1995年)

さらに、圧粉成形体を磁心に使用するためには、粉末の表面を薄い絶縁皮膜でコートしなければならず、上記熱処理は、皮膜の絶縁性を維持するために、絶縁皮膜の耐熱温度を超えて実施することができない。現状では、絶縁皮膜に、無機の鉄リン酸ガラス（Fe-P（リン）-O）が使用されている。鉄リン酸ガラスの耐熱温度は、最大で550℃付近と言われている。また、この絶縁皮膜の上に有機のシリコン樹脂被覆をすることにより、耐熱温度を600℃まで高めることができる。

[0068] 従って、本発明による効率的に水素還元熱処理された水アトマイズFe粉末の圧粉成形体に対しては、歪取り熱処理温度は、550℃以上600℃以

下であることが好ましい。

熱処理の雰囲気は、大気中あるいは窒素中が好ましい。内部酸化に注意して成形密度が高い場合には、簡便性からは大気中の熱処理がより好ましい。また、水素還元熱処理された水アトマイズFe粉末では、歪の回復と一次再結晶化の阻害となる酸化物数を低減し、C、Nのガス不純物を低減する水素還元熱処理が行われている。また、V、Nb及びTiのうち少なくともいずれか1種が添加されているため、一次再結晶の温度を低温化して上記の範囲にすることができ、十分な歪取りを実施できる。

[0069] 本発明による水素還元熱処理された水アトマイズFe粉末は、表面を絶縁被覆して複合粉末とし、圧縮成形して圧粉磁性体を形成することができる。この圧粉磁性体は、モータや電気回路等の磁心に供することができる。さらに、上記の理由から、圧縮成形された圧粉成形体に対して、絶縁皮膜の耐熱性が維持できる温度範囲、すなわち550℃～600℃で歪取り熱処理を実施することが好ましい。歪取り熱処理により、高磁束密度と低鉄損の性質が得られる。この熱処理された粉末は変形抵抗性が低いので、成形体の密度を7.5以上とすることができる。また、磁気特性として、上記したように酸化物の平均粒子数密度を十分低い範囲まで低減することにより、保磁力を210A/m以下にすると共に、耐熱性絶縁被覆により、鉄損を周波数400Hz、磁場1Tの励磁条件で40W/kg以下にすることができる。

[0070] 本発明によるFe粉末、圧粉磁性体及びこれらの製造方法は、電磁部品一般、例えばモータコア、電磁弁、またはリアクトル等に好適に利用される。

[0071] 以下、実施例でさらに詳細を説明する。

実施例 1

[0072] 本実施例では、純Feを用いて製造した水アトマイズFe粉末と、純FeにV、Nb及びTiのうち少なくともいずれか1種を添加して製造した水アトマイズFe粉末の諸特性について調査した。

[0073] 図1は、水アトマイズ法によりFe粉末を製造し、水素還元Fe素粉末を製造する工程を示す図である。この工程は、Fe素材の溶解（工程1）、水

アトマイズ処理（工程 2）、粉末調整（工程 3）、及び水素還元熱処理（工程 4）を有し、水素還元元素粉末を回収することができる。

[0074] 工程 1 及び工程 2 では、所定の化学組成になるように、純 Fe を選定し添加元素を配合して、これらの素材をるつぼにて大気中で溶解し、高圧水を用いて熔融 Fe の液滴化と急冷凝固を行い、Fe 粉末を得た。水アトマイズ化の Fe 粉末は、酸化物を被って表面が黒化していた。

[0075] この Fe 粉末に対し、ガス不純物の低減及び新組織の形成のために、水素還元熱処理を実施した。この水素還元熱処理は、工程 2 → 工程 4 と工程 2 → 工程 3 → 工程 4 という 2 つの流れで実施した。後者は、平均粉末粒径が 100 μm 以上になるように篩い分けする粉末調整（分級）の工程 3 を含む。工程 4 の水素還元熱処理は、乾水素が流れる雰囲気中、850°C ~ 950°C の温度範囲で実施され、開発粉末である水素還元元素粉末が回収された。1000°C 以上の温度設定は、製造上の経済性、及び還元処理設備の保全から、有利でないため、試験条件からはずした。

[0076] 表 1 に、開発、製造した 7 種類（No. 1 ~ No. 7）の水アトマイズ Fe 粉末の化学分析結果の組成を示す。各粉末は、図 1 に示した工程に従い、所定の化学組成に配合した Fe 素材を溶解し、水アトマイズ法で製造した。7 種類の Fe 粉末は、水アトマイズ粉であるため、O を不純物として多量（概ね 0.58 ~ 0.74 質量% の範囲）に含んでいた。この段階では、O 量は表面の酸化皮膜形成の寄与が大きいと考える。ガス不純物である C 及び N の濃度は、それぞれ 0.03 ~ 0.06 質量% 及び 0.003 ~ 0.007 質量% の範囲にあった。ガス不純物濃度としては、O が支配的であった。

[0077]

[表1]

表 1

水アトマイズFe粉末	質量%						
	Cr	Mn	Si	V	Nb	Ti	O
No.1	0.026	0.062	0.007				0.742
No.2	0.021	0.043	0.005	0.0078 (0.0087)			0.672
No.3	0.018	0.028	0.008		0.0045 (0.0027)		0.588
No.4	0.025	0.039	0.005		0.0085 (0.0052)		0.606
No.5	0.020	0.044	0.004		0.0204 (0.0124)		0.584
No.6	0.023	0.058	0.007			0.0087 (0.0102)	0.712
No.7	0.019	0.032	0.006		0.0101 (0.0061)	0.0045 (0.0053)	0.653

7種類の水アトマイズFe粉末のうち、No. 1は、V、Nb、またはTiを添加していない無添加粉末である。V、Nb及びTiのうち少なくともいずれか1種を添加した粉末は、表1中のNo. 2～No. 7である。添加量は、0.0015～0.015原子%の範囲を満足している。V、Nb、またはTiの単独添加は、No. 2～No. 6である。Nb及びTiの複合添加は、No. 7である。Nbの添加量の依存性は、No. 3～No. 5の粉末で調査された。

[0078] Cr、Mn、及びSi量は、それぞれ0.03質量%以下、0.1質量%以下、及び0.02質量%以下であった。また、P、S（硫黄）については、それぞれ、0.004～0.007質量%、及び0.002～0.006質量%であった。

[0079] 表2に、各開発粉末に対して、水アトマイズ後の分級（粉末調整、すなわち図1の工程3）の有無、水素還元熱処理条件、及び水素還元元素粉末中のガス不純物の化学成分を示す。水アトマイズ後の分級の有無は、分級を実施したものを「○」で、分級を実施しなかったものを「X」で示している。

[0080] 水アトマイズ後の分級は、No. 1の粉末の一部を除く全ての開発粉末に対して、100 μ m以上の分級を実施した。ここで、水アトマイズ直後の各粉末の粒径分布は、100 μ m以上が質量割合で74～82%の範囲にあった。加えて、下記に述べる水素還元熱処理後の粉末の粒径分布は、分級無し粉末では、100 μ m以上が質量割合で70%以上、概ね85%以下の範囲にあった。他方、100 μ mのメッシュで分級した粉末においては、全ての粉末が100 μ m以上の粒径ではなかった。その理由は、100 μ m以下の粒径の粉末が分級された100 μ m以上の粒径の粉末に付着して残存したことによると推察した。いずれにしても、分級の有無にかかわらず、粒径分布は、上述した「粒径が100 μ m以上の範囲のFe粉末の質量割合が70%以上100%未満」という条件を満たしている。

[0081] 水素還元熱処理の詳細を述べる。熱処理温度は850 $^{\circ}$ C、890 $^{\circ}$ C及び950 $^{\circ}$ Cとし、熱処理時間は1.5時間、3.0時間、4.5時間、6.0時間及び12.0時間(h)として、表2に示すように、各粉末に熱処理条件を設定した。結晶構造が体心立方である α 相域にある温度は、850 $^{\circ}$ C及び890 $^{\circ}$ Cである。熱処理時間依存性は、No. 1、No. 4及びNo. 5の粉末で評価した。多くの粉末には、890 $^{\circ}$ C、3時間の条件を設定した。水素還元熱処理後のO濃度は、表2に示すように、温度が890 $^{\circ}$ Cで時間が3.0h以上の条件と、温度が950 $^{\circ}$ Cで時間が6.0hの条件で熱処理された粉末においては、0.04質量%以下となり、期待する濃度が得られた。

[0082]

[表2]

表 2

水アトマイズ Fe 粉末	分級	水素還元熱処理	化学成分(質量%)			Hv (25g)	平均酸化物 数密度No (10 ⁹ /cm ²)	成形体 熱処理温度 (°C)	Hc (A/m)	W _{10/400} (W/kg)
			O	C	N					
No.1	○	850°C-3.0h	0.0501	10	0.0003	107	16.32	550	225	48.3
	○	850°C-6.0h	0.0438	10	0.0001	99	10.08	550	215	44.7
	○	890°C-1.5h	0.0417	<0.001	0.0002	92	6.01	550	213	44.3
	x	890°C-3.0h	0.0374	<0.001	0.0001	86	2.40	550	205	39.2
	○	890°C-3.0h	0.0317	<0.001	0.0001	87	1.54	550	196	37.1
	○	890°C-3.0h						600	157	-
	○	890°C-4.5h	0.0304	<0.001	0.0001	81	0.59	550	177	36.4
	○	890°C-6.0h	0.0240	<0.001	0.0001	79	0.21	550	164	33.2
	○	890°C-12.0h	0.0119	<0.001	0.0001	75	0.11	550	141	29.7
	○	950°C-1.5h	0.0599	0.001	0.0005	104	62.48	550	259	56.9
	○	950°C-3.0h	0.0483	<0.001	0.0003	97	16.90	550	220	49.5
○	950°C-6.0h	0.0388	<0.001	0.0001	88	5.62	550	214	43.8	
No.2	○	890°C-3.0h	0.0359	<0.001	0.0001	85	1.38	550	201	38.6
No.3	○	890°C-3.0h	0.0334	<0.001	0.0001	88	0.92	550	198	38.2
No.4	○	890°C-1.5h	0.0447	<0.001	0.0002	91	5.87	550	217	44.8
		890°C-3.0h	0.0318	<0.001	0.0001	86	1.13	550	195	37.9
		890°C-12.0h	0.0151	<0.001	0.0001	77	0.15	550	149	31.9
		950°C-6.0h	0.0321	0.002	0.0003	107	26.14	550	224	48.2
No.5	○	890°C-1.5h	0.0593	0.0002	5	110	11.21	550	221	44.7
		890°C-3.0h	0.0376	<0.001	0.0001	84	2.19	550	205	38.4
No.6	○	890°C-3.0h	0.0381	<0.001	0.0001	86	2.62	550	201	38.7
No.7	○	890°C-3.0h	0.0342	<0.001	0.0001	88	2.80	550	198	39

No. 1では、時間が3.0hでも、低温の850°Cとγ相域の950°Cの条件では、O濃度の低減効果は低い。また、No. 1、No. 4及びNo. 5では、890°Cでも熱処理時間が1.5hと短いと、期待する範囲までO濃度を低減できなかった。結論として、890°Cでは水素還元熱処理によるO、C、Nの低減効果がより大きいこと、及び850°Cと950°Cでも長時間の熱処理で低減効果が現れることが確認できた。熱処理工程の経済性を加味すれば、890°Cでの処理が好適と考える。

[0083] 表2には、水素還元熱処理後の粉末のマイクロビッカース硬さ試験（荷重25g）の結果も示す。硬さ試験は、粉末を樹脂に埋め込み、研磨して室温にて粉末断面に圧子を挿入して実施した。

[0084] 硬さ試験では、粒径が比較的大きな粉末を選び、計測点を10点とした。表2の値Hvは、これらの計測点での平均値である。Hvは、O濃度が高いほど高い値を示した。O濃度が0.04質量%以下の還元粉末では、No.

4を除いてほとんどが、Hvが90以下となった。Hvが90以下の粉末は、変形抵抗が小さいため、成形性を向上することができる。

実施例 2

- [0085] 本実施例では、表2に示した水素還元処理後の素粉末中の析出物の形態について、組織観察を実施した。
- [0086] 絶縁コート処理と潤滑剤混練を施していない素粉末を、圧力1180MPaで金型圧縮してペレット状（寸法は11.3mmφ）に成形した。その後、成形体（ペレット状試料）に導入された加工歪を十分に回復させるために、550°Cで30分間、真空中で成形体を熱処理した。各ペレット状試料を、樹脂に埋め込み、その表面に機械的、砥粒による研磨を実施してからエッチング研磨した。続いて、その表面をカーボン蒸着し、その後、圧粉部分を酸で溶解、水洗浄して、最終的に、圧粉成形体の断面のレプリカ試料を作製した。粉末断面に顔を出している、酸に非溶解の酸化物等の析出物がレプリカ試料に転写される。
- [0087] レプリカ内の析出物は、走査透過電子顕微鏡（STEM）で観察した。析出物の形態は、薄膜による透過電子顕微鏡観察よりもレプリカによるSTEM観察の方が、幅広い視野でより正確に把握できる。STEMは、日立製作所製のHD-2000STEM（200kV）を使用した。成形体断面の最表面の析出物を観察し、μmスケールからnmスケールに至る広い領域で、析出物の存在、分散形態、数密度と組成を調査した。実際、観察された析出物は酸化物であり、他の化合物は確認できなかった。
- [0088] 平均の酸化物の数密度 N_0 は、STEMで観察している視野内に存在する、隣接する3つの圧粉（鉄粉）を使って測定した。具体的には、1つの圧粉に対して、局所的に酸化物密度の高い圧粉表面近傍（後で図2に示す）を除いた、圧粉内部の4つのサイトを選んで計測した。すなわち、1つのサイトにおいて4μm²の正方形の面積をnmスケールで複数枚写真に取って、1枚の図面にし、粒子径が2nm以上である酸化物の数をカウントし、異なる4つのサイトの計測によって、この圧粉の酸化物の数密度 N_0 を決定した。この作

業を他の圧粉にも同様に実施して、最終的に3つの圧粉における平均酸化物数密度 N_0 を決定した。

[0089] 後述するが、一般にO濃度に関わらず、磁壁移動のピンポイントとしての酸化物の数密度分布としては、粒子径がナノサイズ、サブミクロンサイズである酸化物が支配的であった。

[0090] また後述するが、磁気特性を評価するために、水素還元処理後の素粉末に鉄リン酸ガラスの絶縁被膜を形成させた。この被覆反応で、粉末表面近傍の酸化物は鉄リン酸ガラス層に取り込まれ、実質的な磁性への影響はより低減される。このため、圧粉内部を移動する磁壁に影響を与える酸化物の評価には、上記の内部における計測方法で十分であると考えられる。

[0091] 図2は、STEMで観察したNo. 1粉末(950°C、1.5hの水素還元熱処理)の圧粉成形体における材料組織の模式図である。本粉末は、0.06質量%に近いOを含有する。

[0092] 図2の μm スケールにおける圧粉1間の境界2の近傍において、多くの酸化物が分布、析出している。圧粉1の内部にも、粒子径が μm サイズの大きな酸化物3からサブサイズの微小酸化物4まで、様々な大きさの酸化物が分散していた。境界2の近傍における酸化物の高密度化は、水アトマイズ処理工程における表面酸化皮膜形成の痕跡と考える。これらの酸化物の大部分は、Feと金属不純物原子とで構成される複合酸化物であり、代表的な例はFe-Mn-Cr-Oからなる組成の酸化物であった。また、Fe-OまたはSi-O組成の酸化物もあった。

[0093] さらに、圧粉1の内部には、多数の複合酸化物6が集合した凝集体5も観察された。 μm スケールの観察では酸化物の確認ができなかった場所でも、 nm スケールの微細酸化物形態7が確認された。この nm スケールでは、酸化物粒子径が4nmから10nmサイズの複合酸化物またはFe酸化物8が高密度に観察され、複合酸化物またはFe酸化物8の集合体9も観察された。

[0094] 図3は、No. 1粉末(950°C、1.5hの水素還元熱処理)の圧粉成

形体における材料組織の、実際のSTEM写真（暗視野像）である。図3では、複数のnmサイズの複合酸化物またはFe酸化物8（白点）の他に、酸化物8が局所的に集合した形態9も観察される。これらの酸化物では、nm領域の粒子サイズが、酸化物数の密度分布を支配していた。この粉末成形体の平均酸化物数密度 N_0 は、表2に示すように $62.48 \times 10^9 / \text{cm}^2$ であった。

[0095] N_0 . 1から N_0 . 7の粉末の成形体組織の酸化物形態は、水素還元熱処理条件と添加元素に依存して異なり、平均酸化物数密度 N_0 も相違した。表2に、各粉末に対応した平均酸化物数密度 N_0 を示す。表2を参照して、以下に纏める。

[0096] 1) 熱処理温度依存性

まず、無添加の N_0 . 1に対して、熱処理時間3.0hを固定して熱処理温度を比較する。熱処理温度が850℃及び950℃よりも890℃の方が、 μm スケールからnmスケールに亘って酸化物数が減少する傾向を示した。850℃では、上記の950℃、1.5hと同様の酸化物分散形態を呈し、nmサイズの酸化物が依然多く、酸化物数密度は高い。平均酸化物数密度 N_0 は、表2に示している。分級あり（表2の「○」）、890℃、3.0hの条件では、平均酸化物数密度 N_0 は、 $1.54 \times 10^9 / \text{cm}^2$ であった。同じ α 相域でも、890℃に比較して850℃の平均酸化物数密度 N_0 は、40℃温度が低下するだけで10.5倍ほど密度が高い。

[0097] 熱処理時間を1.5hに固定して見ると、890℃と950℃の比較では、890℃の平均酸化物数密度 N_0 は、約10倍低密度である。従って、890℃の熱処理温度は、平均酸化物数密度 N_0 の低減に優位である。

[0098] 一方、V、Nb及びTiのうち少なくともいずれか1種を添加した粉末の成形体（ N_0 . 2～ N_0 . 7）においては、890℃、3.0hの条件で、平均酸化物数密度 N_0 はいずれも低い。特に、添加元素濃度が0.01原子%以下である N_0 . 2～ N_0 . 4において、平均酸化物数密度 N_0 は $2.0 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以下となり、より低い値を示した。

[0099] 図4は、No. 4粉末（890℃、3.0hの水素還元熱処理）の圧粉成形体における材料組織のSTEM写真（暗視野像）である。 μm スケールでは、圧粉表面の酸化物（白点）は、確認できないほどにその数を低減させている。そのため、圧粉間の境界2の確認は容易ではない。そこで、図4では、境界をわかり易く表示するため、一部の不明瞭な境界10を破線で示した。

[0100] また、図2に示したNo. 1粉末（950℃、1.5hの水素還元熱処理）に比べて、圧粉内部の酸化物の多くは、粒子径が0.1~0.2 μm のサブミクロンサイズであることが観察された。これらの酸化物は、主としてFe-Cr-Mn-Oの組成の複合酸化物であった。また、サイズが0.2 μm 以上の酸化物の多くは、図2に示した形態である凝集体5のように、Nbを含有した複合酸化物に他の酸化物が集合、凝集した形態を取った。このような凝集体は、Nbを含まないNo. 1よりもNbを含有するNo. 4で顕著に確認された。

[0101] 図2と同様に、 μm スケール（図4の上図）では酸化物の検知ができなかった場所でも、nmスケールの観察（図4の下図）では微細な酸化物8が確認されたが、その数は極めて少なかった。この微細な酸化物8の組成は、Fe-Cr-OまたはFe-Oであった。

図4中の薄明るいサイト11は、レプリカカーボンの厚さが局部的に厚くなっているサイトである。

[0102] このように、Nbの添加により、複合酸化物の凝集と微細酸化物の数の低減が顕著となった。酸化物数の密度分布としては、nmサイズからサブ μm サイズの領域が支配的であった。同様な形態は、V添加（No. 2）、Ti添加（No. 6）、Nb-Ti複合添加（No. 7）の粉末の成形体組織でも観察された。

[0103] 実施したSTEM観察で特に注目すべきことは、890℃の水素還元処理においては、V、Nb、またはTiを添加しても、これらの酸化物が安定化して多数微細分散することはなく、Oは十分還元除去されて、酸化物数密度

が減少していることである。

[0104] 2) 熱処理時間依存性

無添加のNo. 1では、850°Cにおいて、3.0h及び6.0hを比較すると、明らかに長時間の水素還元熱処理により、平均酸化物数密度 N_o は6.0hで $10.08 \times 10^9 / \text{cm}^2$ まで低減した。同様に、950°Cにおいても、1.5h、3.0h及び6.0hを比較すると、長時間の水素還元熱処理を実施した6.0hで、平均酸化物数密度 N_o は $5.62 \times 10^9 / \text{cm}^2$ まで低減した。890°Cにおいても、平均酸化物数密度 N_o は、1.5hと比較すると、3.0hで1/4程度に減少し、4.5hで1/10程度に減少する。

[0105] Nbを含むNo. 4、No. 5でも、890°Cで熱処理時間が1.5hから3.0hと長くなると、平均酸化物数密度 N_o の低減の割合は、共に1/5程度となる。

[0106] さらに、No. 1では、890°Cで6.0h、12.0hと熱処理時間を長くすると、O濃度は0.0119質量%まで、平均酸化物数密度 N_o は $0.11 \times 10^9 / \text{cm}^2$ まで低減した。No. 4でも、890°C、12.0hでは、平均酸化物数密度 N_o が $0.15 \times 10^9 / \text{cm}^2$ まで低減した。890°Cで長時間の水素還元熱処理は、平均酸化物数密度 N_o の低減に効果が大きいことがわかる。

[0107] 3) 平均酸化物数密度 N_o のO濃度依存性

図5は、平均酸化物数密度 N_o のO濃度依存性を示すグラフである。1)、2)の結果も含め、平均酸化物数密度 N_o のO濃度依存性を示している。平均酸化物数密度 N_o は、対数表示である。平均酸化物数密度 N_o は、一般に、O濃度が減少すると共に減少する傾向を示すが、Oは酸化物の構成原子として存在しているため、平均酸化物数密度 N_o とO濃度の関係は単純ではない。同じO濃度でも、酸化物のサイズ分布が相違すれば、平均酸化物数密度 N_o も異なる値を示す。平均酸化物数密度 N_o の相違が直接磁気特性に影響することを念頭に置くと、平均酸化物数密度 N_o とO濃度の関係は、表2から理解できる

ように、熱処理温度、Oと結合力の強い添加原子の存在に強く依存する。

[0108] 図5は、調査した粉末に対して、890℃の水素還元熱処理は、850℃や950℃の水素還元熱処理よりも、平均酸化物数密度 N_o を低減させることを示す。V、Nb、またはTiの添加により、安定して低い平均酸化物数密度 N_o の値を得ることができる。

[0109] 特に、No. 4とNo. 5における890℃、1.5hの条件では、無添加のNo. 1における950℃、1.5hと比較して、より低い平均酸化物数密度 N_o 値を得た。No. 4の950℃、6.0hの条件では、O濃度が低い割に平均酸化物数密度 N_o の値が大きい。これは、911℃以上の γ 相域での熱処理とNbの存在で、酸化物の微細化が進んだためと考える。この試料のSTEM観察では、nmサイズの酸化物が比較的多く観察された。いずれにしても、890℃で工業的、経済的に許される範囲で水素還元熱処理時間を増加させれば、平均酸化物数密度 N_o の値は効率的により低減できると判断する。

実施例 3

[0110] 実施例3では、本発明による水アトマイズFe粉末の圧粉磁心としての磁気特性を確認した。水素還元熱処理をした各粉末をリン酸塩水溶液に浸漬し、混合機にて混合した後、大気中200℃で乾燥し、粉末表面に鉄リン酸ガラスの絶縁被膜を形成した。鉄リン酸ガラス絶縁膜の上に、さらにシリコーン樹脂で被覆し、2層被覆とした。シリコーン樹脂層は、シリコーンをトルエンで希釈した溶液と鉄リン酸ガラス絶縁膜Fe粉末とを混合し、その後80℃で乾燥させて、形成させた。このようにして、絶縁被覆された複合粉末が作製された。

[0111] さらに、これらの2層に絶縁被覆された複合粉末に、0.2%のケノリーブ潤滑剤を加え、1180MPaの圧力で室温にて加圧成形して、圧粉磁性体を作製した。密度は、アルキメデス法で測定され、全ての圧粉磁性体で7.55g/cm³以上が得られた。特に、No. 1のうち890℃、4.5h~12.0hで水素還元熱処理をした粉末から作製した粉末成形体は、7

、 $65\text{ g/cm}^3 \sim 7.70\text{ g/cm}^3$ の密度を示した。これらの成形体の形状は、外径 50 mm 、内径 40 mm 、厚さ 5 mm のリング形状とした。圧粉成形時に導入された歪を除去するために、大気中にて 550°C または 600°C で、 30 分間の熱処理を行った。表2に、各粉末の成形体に対する歪取り温度を示している（表2の「成形体熱処理温度」）。

[0112] ここで、上記の成形体内部の圧粉間界面近傍の nm スケール分析を、日立製作所製の電界放出形透過電子顕微鏡 HF-2000 (200 kV)を使用して実施した。界面は、 Fe 粉末/鉄リン酸ガラス絶縁層/ C 、 O 組成の有機層からなり、上記した水素還元熱処理した素粉末の表面近傍に多く残存する酸化物は、 Fe 粉末側に少ししか見受けられなかった。酸化物の大部分は、鉄リン酸ガラス絶縁層の形成反応によって消失し、十分低減されたと判断した。

[0113] 圧粉磁性体の磁気特性は、保磁力 H_c 及び鉄損 W で評価した。保磁力 H_c は、1次、2次コイルの巻き線を施し、歪取り熱処理温度が 550°C 及び 600°C である上記リング状の成形体を用いて、直流磁気特性測定器（東栄工業製、 TRF-5A-PC ）で測定したヒステリシス曲線から求めた。最大測定磁界は 10 kA/m とし、このときの保磁力 H_c (A/m)を表2に示す。鉄損 W は、同じリング状の成形体を、交流磁気測定機（テスラ製 BH アナライザ BH4900-103 型）で測定した。測定は、 550°C で歪取り熱処理した成形体に対して、周波数 400 Hz 、磁場 1 T という励磁条件で実施した。鉄損 W (W/kg)の測定値も、表2に示す。

[0114] 図6は、保磁力 H_c の平均酸化物数密度 N_o 依存性を示すグラフである。表2から、図6に示すような、保磁力 H_c と平均酸化物数密度 N_o の関係が得られた。平均酸化物数密度 N_o は、対数表示である。ここで、保磁力 H_c は、 550°C で歪取り熱処理したリング状の圧粉磁性体の値である。 $N_o.1$ と $N_o.4$ において、より高温の 600°C で歪取り熱処理した圧粉磁性体では、再結晶化がより進んで歪取り効果が上がり、 550°C よりも低い保磁力 H_c の値を得た。

- [0115] 図6で、保磁力 H_c の値は、水素還元熱処理に関わらず、平均酸化物数密度 N_o の減少と共に、大きなばらつきもなく減少する。つまり、 $H_c - N_o$ 関係は、より放物線的な依存関係を示し、調査した試料は、ほとんどこの依存性に沿う。図5の $H_c - O$ 関係に見られる温度間のばらつきは、 $H_c - N_o$ 関係では起こらない。これは、分散する酸化物が磁壁の移動を阻害して、マクロな磁気特性の保磁力 H_c を発現させていることを証明し、平均酸化物数密度 N_o が直接的な変数となっていることを示す。
- [0116] また、図6の保磁力 H_c の平均酸化物数密度 N_o 依存性を示す曲線から、平均酸化物数密度 N_o が $0.1 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以上、 $4 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以下の範囲では、保磁力 H_c が電磁鋼板磁心相当の 210 A/m 以下を確保できることがわかる。また、保磁力 H_c は、 140 A/m まで低減できることを期待させる。
- [0117] 実施例2の結果を含めて纏めると、 O 濃度を 0.01 質量%以上、 0.04 質量%以下にすることを条件として、磁壁移動のピンング点である酸化物粒子の数密度 N_o は、面密度として $0.1 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以上、 $4 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以下の範囲を確保でき、保磁力 H_c は、 210 A/m 以下を達成でき、 140 A/m 近くまで低減することができる。
- [0118] 水アトマイズ Fe 粉末において、保磁力 H_c の低減には、磁壁のピンングサイトである酸化物の数を減らすことが最重要である。更なる低減方法としては、粉末粒子の粗粒化を最適化すること、及び圧縮成形で導入される歪（導入される転位等の格子欠陥）をより高温の熱処理で低減することが必要である。粉末粒子の粗粒化の最適化では、 $100 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲で、 $200 \mu\text{m}$ に中心を持つ粒子分布が最適と考える。圧縮成形で導入される歪の熱処理では、以下の現象を把握すべきである。例えば、 890°C の水素還元熱処理時に成長した結晶粒は、圧粉成形の強加工で塑性変形し、導入された多量の格子欠陥を含み、その後の熱処理によってこれらの欠陥の回復と再結晶化進行で、元の素粉末内の結晶は新しい結晶組織に置き換わる。格子欠陥の密度を減らし、再結晶組織をより発達させることで、保磁力 H_c をさらに低

減することができる。表2に示すように、本実施例の600℃での熱処理は、これを実証している。

[0119] 鉄損 W は、保磁力 H_c に概ね比例するヒステリシス損と、特に絶縁被覆の特性に依存する渦電流損との和であり、保磁力 H_c の低下に合わせて低下する傾向を持つ。平均酸化物数密度 N_o を $4 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以下にすることによって、表2に示すように、周波数400Hz、磁場1Tの励磁条件で、鉄損 W を40W/kg以下にすることができる。

[0120] 渦電流損失がより支配的となる周波数400Hz以上の高周波領域においても、本実施例で示した平均酸化物数密度 N_o を $4 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以下とするFe粉末を使用することで、ヒステリシス損失を本質的に低減し、結果的に鉄損 W の低減に寄与することができる。

産業上の利用可能性

[0121] 本発明によるFe粉末、圧粉磁性体及びこれらの製造方法は、電磁部品一般、例えばモータコア、電磁弁、またはリアクトル等に利用される。

符号の説明

[0122] 1…圧粉、2…圧粉間の境界、3…大きな酸化物、4…微小酸化物、5…複合酸化物が集合した凝集体、6…複合酸化物、7…微細酸化物形態、8…複合酸化物またはFe酸化物、9…酸化物の集合体、10…不明瞭な境界、11…薄明るいサイト。

請求の範囲

- [請求項1] 鉄を主成分とする金属元素を含み、水アトマイズ法によって製造される圧粉磁性体用の鉄粉であって、
- 99.7質量%以上の鉄と、0.002質量%以下の炭素と、0.001質量%以下の窒素と、酸化物粒子の形態で0.01質量%以上0.04質量%以下の酸素とを含み、
- 前記酸化物粒子は、前記金属元素と酸素とを成分とする粒子を含み、
- 平均粒子径が2nm以上の前記酸化物粒子の数密度は、前記鉄粉の断面における平均面密度として、 $0.1 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以上 $4 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以下である、
- ことを特徴とする圧粉磁性体用の鉄粉。
- [請求項2] 鉄を主成分とする金属元素を含み、水アトマイズ法によって製造される圧粉磁性体用の鉄粉であって、
- V、Nb及びTiのうち少なくともいずれか1種を0.0015原子%以上0.015原子%以下含み、且つ99.7質量%以上の鉄と、0.002質量%以下の炭素と、0.001質量%以下の窒素と、酸化物粒子の形態で0.01質量%以上0.04質量%以下の酸素とを含み、
- 前記酸化物粒子は、前記金属元素と酸素とを成分とする粒子を含み、
- 平均粒子径が2nm以上の前記酸化物粒子の数密度は、前記鉄粉の断面における平均面密度として、 $0.1 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以上 $4 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 以下である、
- ことを特徴とする圧粉磁性体用の鉄粉。
- [請求項3] 請求項1または2記載の圧粉磁性体用の鉄粉であって、
- 前記鉄粉のうち粒子径が $100 \mu\text{m}$ 以上の鉄粉は、質量の割合が70%以上100%未満である圧粉磁性体用の鉄粉。

- [請求項4] 請求項1または2記載の圧粉磁性体用の鉄粉であって、
Cr、Mn及びSiのうち少なくともいずれか1種を含み、
Crを含む場合は、Crの含有率が0.03質量%以下であり、
Mnを含む場合は、Mnの含有率が0.1質量%以下であり、
Siを含む場合は、Siの含有率が0.01質量%以下である圧粉
磁性体用の鉄粉。
- [請求項5] 請求項1または2記載の圧粉磁性体用の鉄粉であって、
平均のマイクロビッカース硬さが90以下である圧粉磁性体用の鉄
粉。
- [請求項6] 請求項1または2記載の圧粉磁性体用の鉄粉であって、
表面に絶縁被覆層を有する圧粉磁性体用の鉄粉。
- [請求項7] 溶融鉄に水を吹付けて冷却し、微粉化された鉄粉を得る水アトマイ
ズ工程と、
前記鉄粉を、水素を含む還元雰囲気中で、880℃以上A₃変態点
である911℃未満の温度範囲で熱処理する工程と、
を有することを特徴とする圧粉磁性体用の鉄粉の製造方法。
- [請求項8] 請求項7記載の圧粉磁性体用の鉄粉の製造方法であって、
前記熱処理する工程の後に、前記鉄粉の表面に絶縁被覆層を設ける
工程を有する圧粉磁性体用の鉄粉の製造方法。
- [請求項9] 溶融鉄に水を吹付けて冷却し、微粉化された鉄粉を得る水アトマイ
ズ工程と、
前記鉄粉を、水素を含む還元雰囲気中で、880℃以上A₃変態点
である911℃未満の温度範囲で熱処理する工程と、
前記熱処理をした前記鉄粉の表面に絶縁被覆層を設ける工程と、
前記絶縁被覆層を設けた前記鉄粉を圧粉成形して圧粉磁性体を得る
工程と、
前記圧粉磁性体を、大気中または窒素中で、550℃以上600℃
以下の熱処理温度で一次再結晶化させる工程と、

を有することを特徴とする圧粉磁性体の製造方法。

[請求項10]

請求項3記載の圧粉磁性体用の鉄粉を、水素を含む還元雰囲気中で、 880°C 以上 A_3 変態点である 911°C 未満の温度範囲で熱処理する工程と、前記熱処理をした前記鉄粉の表面に絶縁被覆層を設ける工程と、前記絶縁被覆層を設けた前記鉄粉を圧粉成形して圧粉磁性体を得る工程と、前記圧粉磁性体を、大気中または窒素中で、 550°C 以上 600°C 以下の熱処理温度で一次再結晶化させる工程とを有する製造方法で製造され、

保磁力が 210 A/m 以下であることを特徴とする圧粉磁性体。

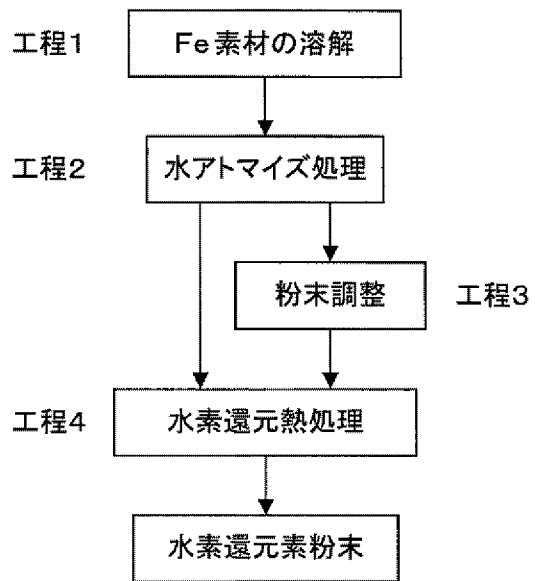
[請求項11]

請求項3記載の圧粉磁性体用の鉄粉を、水素を含む還元雰囲気中で、 880°C 以上 A_3 変態点である 911°C 未満の温度範囲で熱処理する工程と、前記熱処理をした前記鉄粉の表面に絶縁被覆層を設ける工程と、前記絶縁被覆層を設けた前記鉄粉を圧粉成形して圧粉磁性体を得る工程と、前記圧粉磁性体を、大気中または窒素中で、 550°C 以上 600°C 以下の熱処理温度で一次再結晶化させる工程とを有する製造方法で製造され、

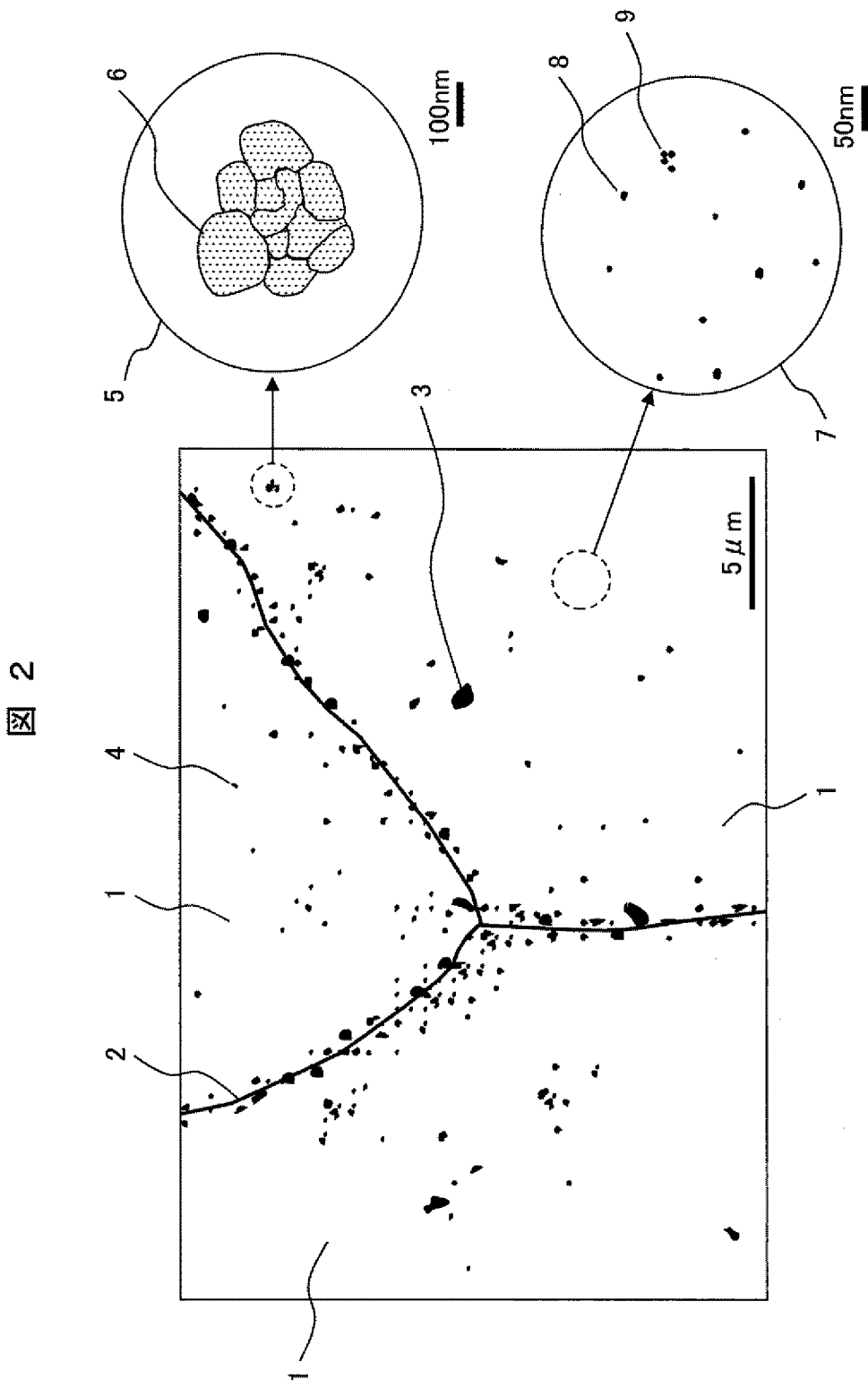
周波数 400 Hz 及び磁場 1 T で励磁したときの鉄損が、 40 W/kg 以下であることを特徴とする圧粉磁性体。

[図1]

図 1

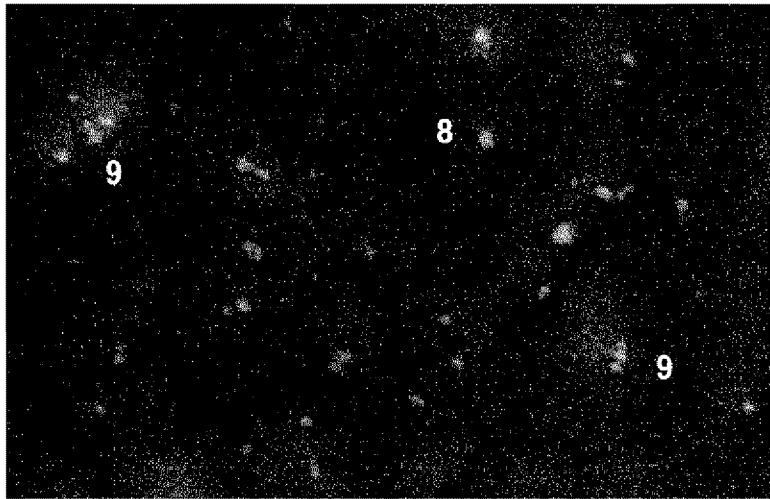


[図2]



[図3]

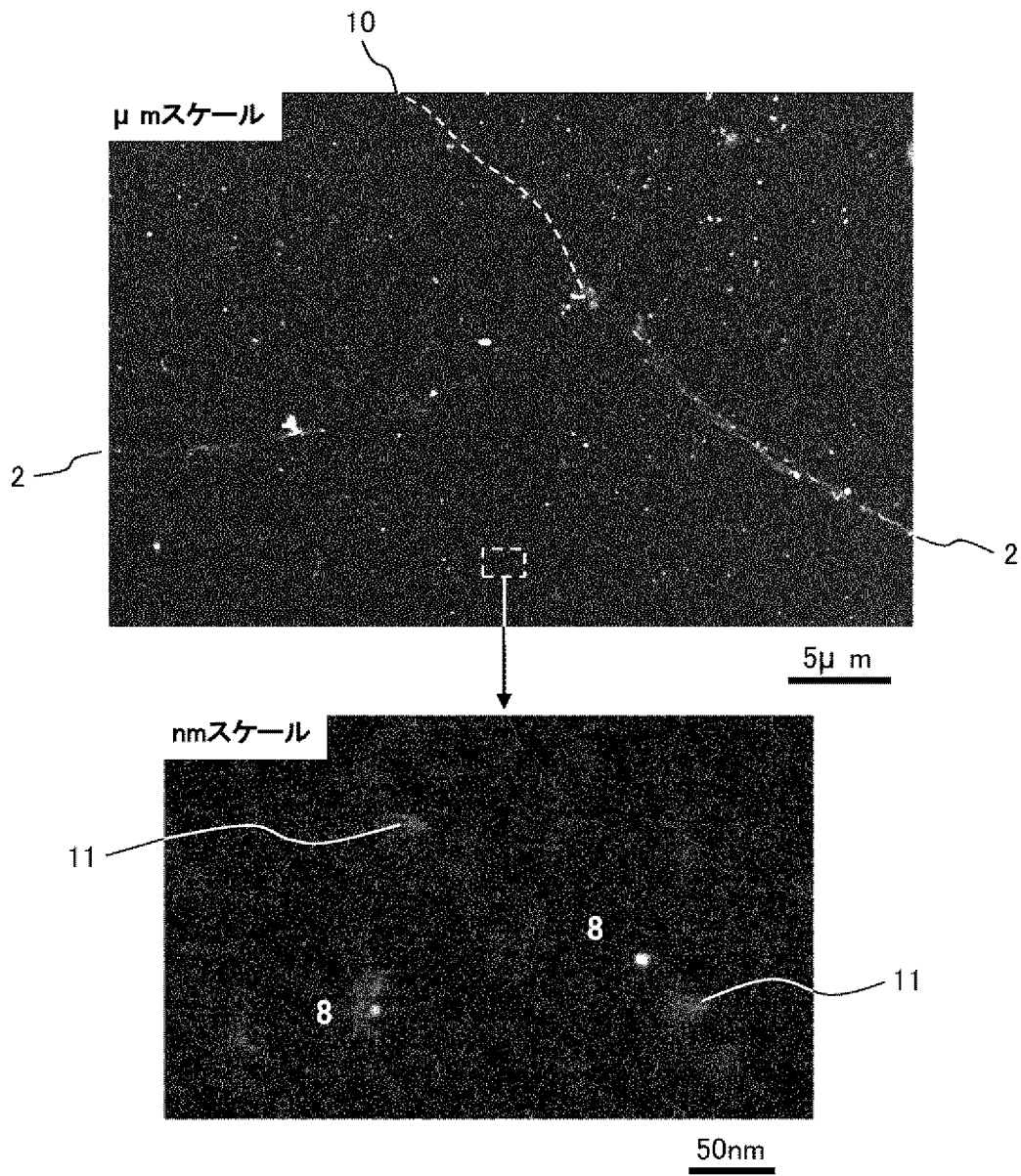
図 3



50nm

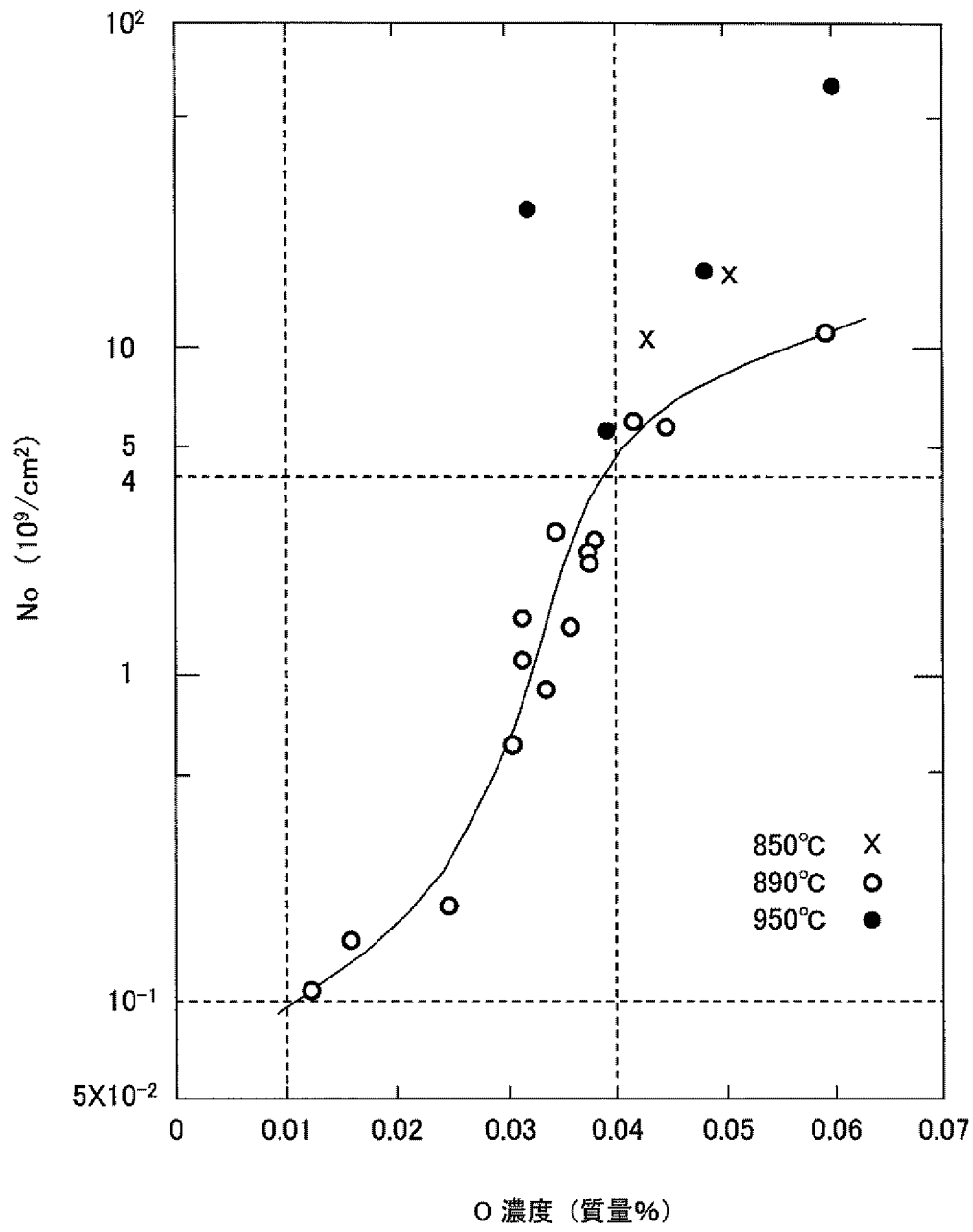
[図4]

図 4



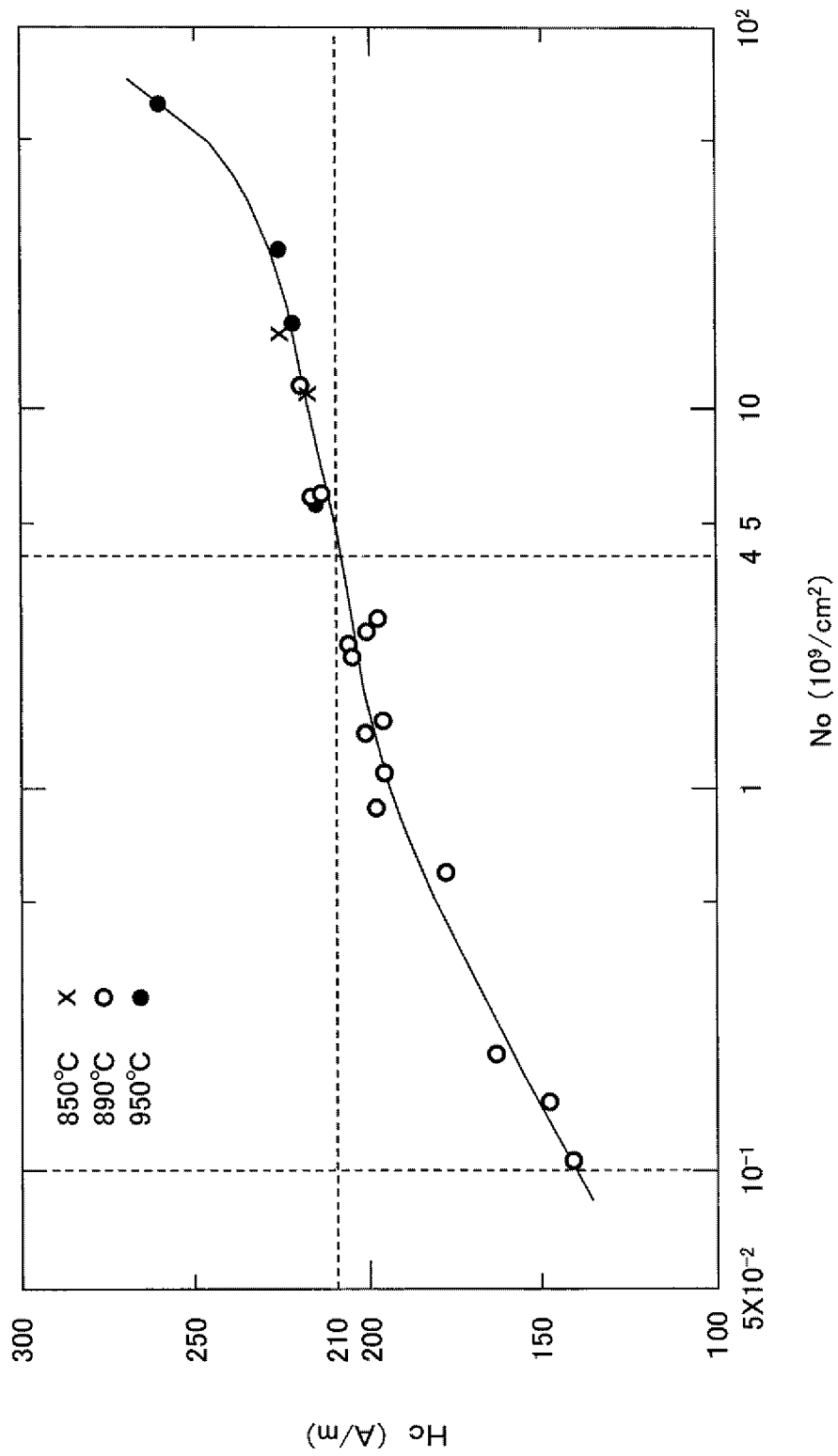
[図5]

図 5



[図6]

図 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/050031

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B22F3/00(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, H01F1/24(2006.01)i, H01F1/33(2006.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC												
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>B22F1/00, B22F1/02, B22F3/00, B22F3/24, C22C38/00, H01F1/24, H01F1/33</i> Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2013</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2013</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2013</td> </tr> </table> Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013		
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013									
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013									
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
X Y	JP 2009-302165 A (Tamura Corp.), 24 December 2009 (24.12.2009), claims; examples; table 1 (Family: none)	7-9 1-11										
X Y	JP 2011-202213 A (Hitachi, Ltd.), 13 October 2011 (13.10.2011), claims; examples (Family: none)	7-8 1-11										
Y	JP 2010-010673 A (Hitachi, Ltd.), 14 January 2010 (14.01.2010), claims; paragraph [0042]; examples (Family: none)	1-11										
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents: <table border="0"> <tr> <td>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>“&” document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family	“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention											
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone											
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art											
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family											
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 15 March, 2013 (15.03.13)		Date of mailing of the international search report 26 March, 2013 (26.03.13)										
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer										
Facsimile No.		Telephone No.										

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/050031

Claims 10 and 11 include a statement to the effect that the iron powder for compressed magnetic objects set forth in claim 3 is subjected to, for example, a reduction treatment with hydrogen.

In the iron powder set forth in claim 3, the population density in number of oxide particles having an average particle diameter of 2 nm or larger is in a specific range, which is defined in claims 1 and 2.

However, there is no statement in the description to the effect that an iron powder in which the population density in number of oxide particles having an average particle diameter of 2 nm or larger is in a specific range is subjected to, for example, a reduction treatment with hydrogen.

As described in paragraphs [0085]-[0088] in the description of this application, a measurement of the population density in number of oxide particles having an average particle diameter of 2 nm or larger was made on a powder which has undergone a reduction treatment with hydrogen.

The numerical values of the population density in number of oxide particles having an average particle diameter of 2 nm or larger, which are given in the description of this application, are not for powders that have not undergone a reduction treatment with hydrogen (iron powders obtained by spraying water over molten iron to cool the iron and reducing the iron to fine particles).

Consequently, the inventions set forth in claim 10 and claim 11 are not relevant to inventions set forth in the description, and therefore, these inventions are lack in the support within the meaning of PCT Article 6.

Therefore, a search was made for the range which is supported by and disclosed in the description, i.e., the process in which an iron powder obtained by spraying water over molten iron to cool the iron and reducing the iron to fine particles is subjected to a reduction treatment with hydrogen.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B22F3/00(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, H01F1/24(2006.01)i, H01F1/33(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. B22F1/00, B22F1/02, B22F3/00, B22F3/24, C22C38/00, H01F1/24, H01F1/33		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2009-302165 A（株式会社タムラ製作所）2009.12.24, 特許請求の範囲、実施例、表1（ファミリーなし）	7-9 1-11
X Y	JP 2011-202213 A（株式会社日立製作所）2011.10.13, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	7-8 1-11
Y	JP 2010-010673 A（株式会社日立製作所）2010.01.14, 特許請求の範囲、第0042段落、実施例（ファミリーなし）	1-11
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 15.03.2013	国際調査報告の発送日 26.03.2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 米田 健志 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 8924

請求項10、請求項11では、請求項3記載の圧粉磁性体用の鉄粉に対して水素還元処理などを施すことが記載されている。請求項3記載の鉄粉は、平均粒子径が2nm以上の酸化物粒子の数密度が特定の範囲内であることが、請求項1、2で限定されている。

しかし、平均粒子径が2nm以上の酸化物粒子の数密度が特定の範囲内である鉄粉に対して、水素還元処理などを施すことは、明細書には記載されていない。

本願明細書第0085段落～第0088段落に記載されているように、平均粒子径が2nm以上の酸化物粒子の数密度は、水素還元処理後の粉末について測定されている。本願明細書に記載された、平均粒子径が2nm以上の酸化物粒子の数密度に関する数値は、水素還元処理前の粉末（溶融鉄に水を吹付けて冷却し微粉化された鉄粉）に関するものではない。

したがって、請求項10、請求項11に記載された発明は、明細書に記載された発明ではなく、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち、溶融鉄に水を吹付けて冷却し微粉化された鉄粉を水素還元処理する、という方法について行った。