

KIP CLEAN MIX Powders Free from Segregation



峰岸 俊幸
Toshiyuki Minegishi
千葉製鉄所 鉄粉部鉄
粉溶材技術室 主査(掛
長)



牧野 来世志
Kiyoshi Makino
千葉製鉄所 鉄粉部鉄
粉溶材技術室 主査(課
長)



杉原 裕
Hiroshi Sugihara
千葉製鉄所 管理部鉄
粉管理室



前田 義昭
Yoshiaki Maeda
千葉製鉄所 管理部鉄
粉管理室長(部長補)



高城 重彰
Shigeaki Takajo
化学事業部 事業企画
部事業企画室 主査(課
長)・理博、工博



桜田 一男
Ichio Sakurada
化学事業部 新素材部
主査(掛長)

要旨

鉄粉の粒子表面に黒鉛粉およびその他の添加元素を付着させることにより偏析を防止し、同時に発塵の少ない混合粉「KIP クリーンミックス」を開発した。偏析の程度を示すC付着度(100~200 meshの鉄粉中のC量と全粒度におけるC量の比)は、従来混合粉の約20%に対してKIP クリーンミックス粉は80%以上と優れた値を示した。また、従来混合粉に比べて発塵量は90%減少し、粉末の流動性は30%改善された。このKIP クリーンミックス粉は使用時のホッパー偏析が防止できるので、これより製造される焼結部品は、寸法変化および機械的強度が安定し、不良率の減少により製品歩留りは約10%向上した。

Synopsis:

New mixed powders, KIP CLEAN MIX, were developed to minimize segregation and dusting by a treatment which firmly bonds graphite and other additive powders onto the surface of the iron powder particles.

The segregation-free treatment gives a C-adhesion ratio (the ratio of carbon content in 100~200-mesh powder mixtures to carbon content in the total powder mixtures) of more than 80%, while the ratios remained about 20% for conventionally mixed powders. Dusting was also reduced by 90% and flowability was improved by more than 30%. Excessive graphite concentration usually observed in the final stage of feeding from a hopper is completely suppressed by this treatment. Mechanical properties of sintered compacts made from KIP CLEAN MIX powders being very stable, sub-standard articles were decreased and the yield of sintered parts was improved by about 10%.

1 緒 言

最近、鉄系粉末冶金の分野において、焼結部品の高強度・高精度化への要求が強い¹⁾。一方で、粉末冶金技術は他の加工法との間で製品完成度および経済性において競合しており、この状況は粉末冶金原料に対しても高い品質を要求されるに至っている。

鉄系焼結部品の原料は主原料である鉄粉に銅粉、ニッケル粉、黒鉛粉のような合金元素と潤滑材などが混合されるのが一般的である。この混合粉はこれを形成する各種粉末の比重と精度が大幅に異なるので、焼結部品の製造に際し欠かすことのできない混合および成形工程でのこれら合金元素の偏析による品質のばらつきや発塵問題がクローズアップされてきている。このような問題点を解決するために、当社は、この黒鉛粉などの添加元素を鉄粉の粒子表面に固着させることにより、品質のばらつきの原因となる添加元素の偏析を防止し、同時に発塵の少ない新しい混合粉を「KIP クリーンミックス」と命名して1989年2月より製造販売を開始し、お客様より好評を得ている。

本報では、このKIP クリーンミックス粉の粉体および焼結体特性を従来混合粉と比較して報告する。

2 KIP クリーンミックス粉製造プロセスの概略

この新しい混合粉の製造原理は、特殊なバインダーを使用して鉄粉の粒子表面に黒鉛粉や他の添加元素をしっかりと付着させることにある。この製造技術によれば、従来の鉄粉に添加元素を加え単純に混合する方法と比べて添加元素の付着度が飛躍的に向上する。また溶鋼に合金元素を添加し予合金化した鋼粉より圧縮性において優れ、合金元素を鉄粉の表面に拡散接合させる複合鋼粉²⁾と比べても鉄粉表面にCあるいはCrのような難還元元素にも適用できるという点において有利である³⁾。

この偏析と粉塵発生を防止したKIP クリーンミックス粉は、作業環境改善のほか生産性と歩留りの向上が大いに期待できる。Fig. 1に偏析防止処理技術の目的と効果を示す。

* 平成4年7月14日原稿受付

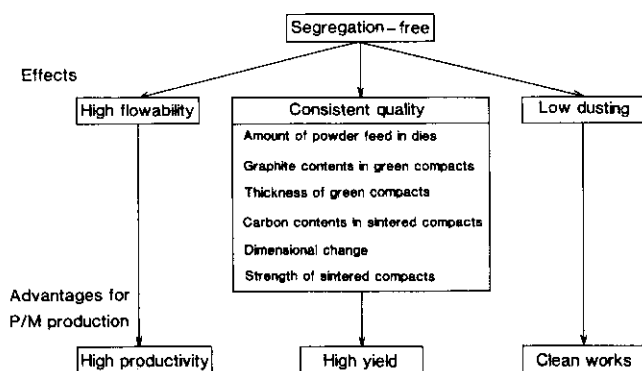


Fig. 1 Characteristics of segregation-free mixed powders

3 実験方法

3.1 C 付着度の定義

実験に先立ち、混合粉中の添加元素の鉄粉の粒子表面への付着の均一性と偏析の目安を表現するために「C 付着度」を考案し、(1)式で定義した。

C adhesion ratio (%)

$$= \frac{[C]}{[C']} \times 100$$

$$= \frac{[C]}{[Gr] + 0.68 \times [Zn St.] + X \times [B]} \times 100 \quad \dots (1)$$

[C]: Carbon content in powder mixture between 100 and 200 mesh

[C']: Carbon content in total powder mixture

[Gr]: Mixed amount of graphite

[Zn St.]: Mixed amount of zinc stearate

[B]: Mixed amount of binder

X: Weight fraction of carbon in binder

添加元素の一つである黒鉛粉は非常に微粉であるので、従来の混合粉において、粗粒度域 +200 mesh (+75 μm) では C の含有量はほとんどない。偏析防止処理にて鉄粉の粒子表面に黒鉛粉が付着した場合には、上記粒度域での C の含有量は多くなる。したがって、付着程度をはっきりと評価するために、混合粉を 100/200 mesh (75~150 μm) に振動ふるい機で 5 分間ふるい分け、この粒度範囲での C 値と全体の混合分の C 値との比で C 付着度を評価した。

3.2 実験条件

KIP クリーンミックス粉と従来の混合粉とを比較試験するために、鉄粉として水アトマイズ鉄粉 (KIP 300A)、同時に添加混合する元素として電解銅粉 (平均粒径 48 μm)、天然黒鉛粉 (平均粒径 20 μm) およびステアリン酸亜鉛をそれぞれ使用した。また KIP クリーンミックス粉には偏析防止処理使用バインダーとして特殊有機材を用いた。比較試験の配合組成として Fe-2.0%Cu-1.0%C および Fe-2.0%C の 2 組成を選択した。またこれらの組成に対してさらに C 付着度の異なる 2 種類の偏析防止処理粉を準備した。

混合粉の粉塵発生は、環境測定のために一般的に使用されている直示式粉塵計で測定した。

混合粉の特性比較のために見掛け密度、流動度および成形圧力 588 MPa での圧粉密度、ラトラー値、抜出力をそれぞれ測定した。

焼結体の特性を比較するために、硬さ、引張強さ、シャルビー衝撃値および寸法変化を評価した。偏析程度は、Fig. 2 に示す 2 段ホッパーから切り出した混合粉を採取して成形および、焼結を実施

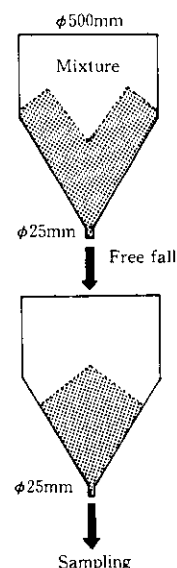


Fig. 2 Schematic diagram of the double step hopper

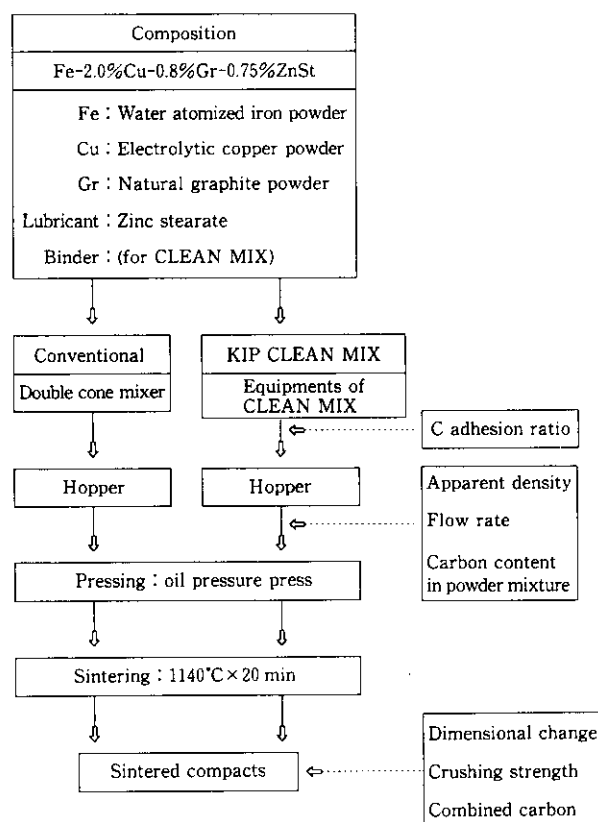


Fig. 3 Flow chart of experimental procedure

し、焼結時の寸法変化および C 量のばらつきにより評価した。このときの条件は、成形条件として密度 6.8 Mg/m³ と一定とし、1130°C で 20 分間エンドサーミックガス雰囲気 (CO₂=0.3%) で焼結した。

さらに KIP クリーンミックス粉の優位性を確認するために、お客様での実際の使用方法に則して、ホッパーから連続排出したときの見掛け密度、流動度および C 量の変動の推移と同時に連続成形・焼結した焼結体特性の推移を従来混合粉と比較した。これらの実験フローを Fig. 3 に示す。

3.3 添加材の影響

最後に KIP クリーンミックス粉に使用する添加材の種類が特性に及ぼす影響を調査した。まず寸法変化にもっとも影響を及ぼす黒鉛粉の粒度を体積平均粒径で $6\mu\text{m}\sim 34\mu\text{m}$ の範囲で変動させて寸法変化に及ぼす影響を確認した。つぎに粉体特性に大きな影響を及ぼす潤滑材の種類を乾式、湿式のステアリン酸亜鉛およびアミド系のワックスを使用して調査した。

4 実験結果および考察

4.1 C 付着度および発塵測定結果

KIP クリーンミックス粉と通常混合粉との C 付着度を Fig. 4 に示す。KIP クリーンミックス粉の C 付着度は Fe-2.0%Cu-1%C および Fe-2%C のいずれの組成においても従来混合粉の 20% に対して 80% 以上の値を示し、鉄粉の粒子表面上への混合粉の付着性が高いことがわかる。

Fig. 5 に Fe-2.0%Cu-1%C 組成で実施した発塵の測定結果を示す。C 付着度が 22% である従来混合粉の発塵量に比較して、C 付着度 51% の KIP クリーンミックス粉は発塵を防止する効果は少ない。しかし、付着度が 80% に達すると発塵量は急激に減少し、従

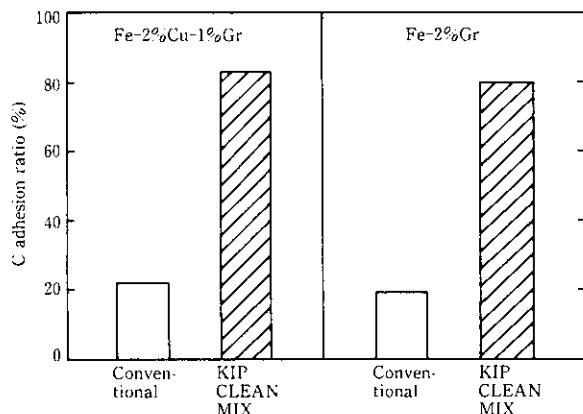


Fig. 4 Adhesion ratio of graphite in powder mixtures

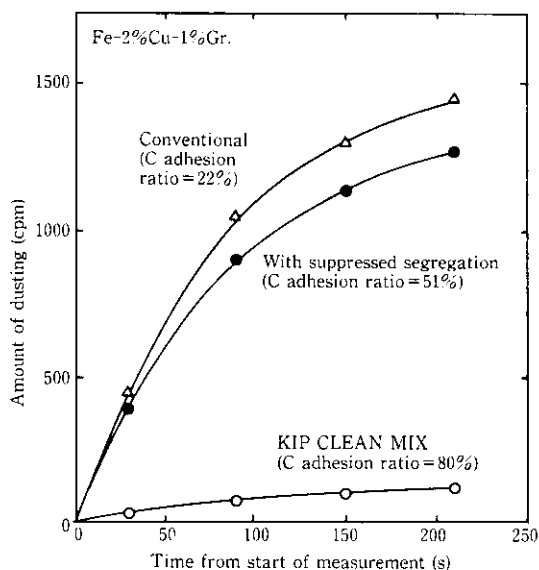


Fig. 5 Dusting of powder mixtures

来混合粉の 10% 以下に減少する。

4.2 粉体・圧粉体特性

KIP クリーンミックス粉と従来混合粉の見掛け密度および流動度の測定結果を Fig. 6 に示す。両組成において KIP クリーンミックス粉の見掛け密度は従来混合粉に比較して高く、流動性は、約 30% 改善され早くなる。見掛け密度の上昇と流動性の改善は、微細な添加元素が鉄粉の粒子表面にしっかり付着することによって達成され、混合粉の金型内への充填性を良好にする。

Fig. 7 に KIP クリーンミックス粉と従来混合粉の圧粉密度、ラ

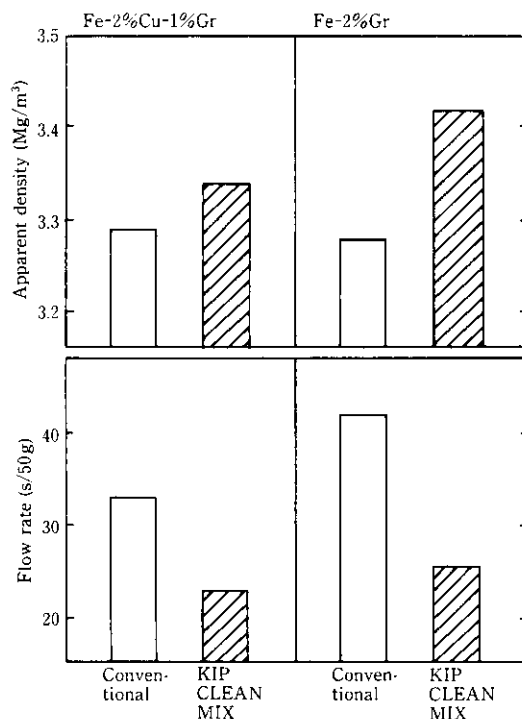


Fig. 6 Apparent density and flow rate of powder mixtures

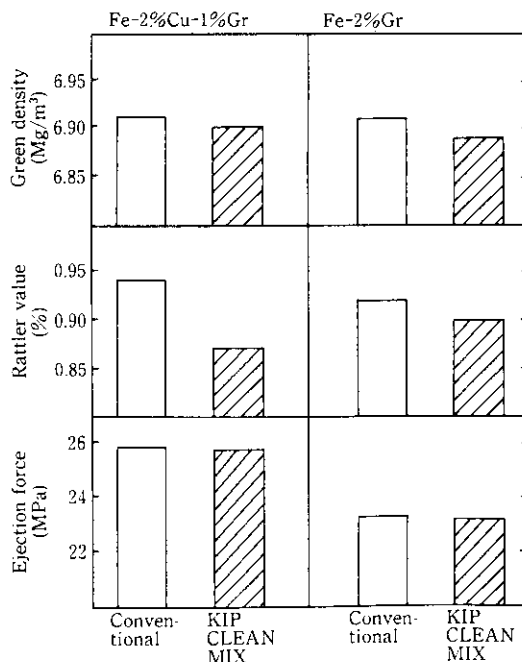


Fig. 7 Green density, rattler value and ejection force of powder compacts (compacted at 588 MPa)

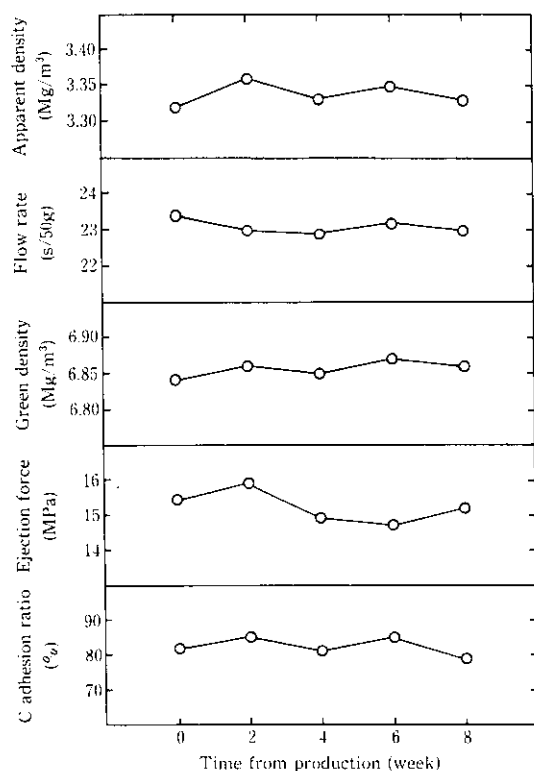


Fig. 8 Characteristics after storage (Fe-2%Cu-1%Gr, compacted at 490 MPa)

トラ値および抜出力の測定結果を示す。両組成において KIP クリーンミックス粉は従来混合粉と比較して圧粉密度、抜出力は同等で、トラ値はやや低下し良好な値となっている。これらの特性変化の理由も、圧粉体中で添加元素が均一に分布しているためと思われる。

Fig. 8 は特殊バインダーを使用している KIP クリーンミックス粉の製造後の各特性の経時変化を調査したものである。KIP クリーンミックス粉の見掛密度、流動度、圧粉密度、抜出力および C 付着度は、製造後 8 週間経過しても変化はほとんどなく非常に安定した性質を示す。

4.3 焼結体特性

Fig. 9 に KIP クリーンミックス粉と従来混合粉の焼結体の硬さ、引張強さおよびシャルピー衝撃値の測定結果を示す。KIP クリーンミックス粉は従来混合粉と比較して硬さと引張強さは同等で、シャルピー衝撃値において若干高く優れた値となった。この理由として、KIP クリーンミックス粉は黒鉛粉が鉄粉の粒子表面に均一に付着しているのでこの C が鉄粉粒子に拡散し、その結果均一な焼結体組織を得ることができることによると考えられる。

Fig. 10 に同じく焼結時の寸法変化の測定結果を示す。KIP クリーンミックス粉の寸法変化は従来混合粉よりやや小さい。この理由は、C の均一な分布が焼結時の C の鉄原子中への拡散を促進し、その結果 Cu の鉄原子への拡散、いわゆる Cu 膨張を抑制する結果によると考えられる^{4,5)}。

4.4 ホッパー排出時の偏析効果

Fig. 11 に 2 段ホッパーにより排出された Fe-2.0%Cu-1%Gr 配合の混合粉の焼結時の寸法変化および焼結体 C 量の変化を示す。従来混合粉においては、ホッパーからの最終排出時約 140 kg 程度か

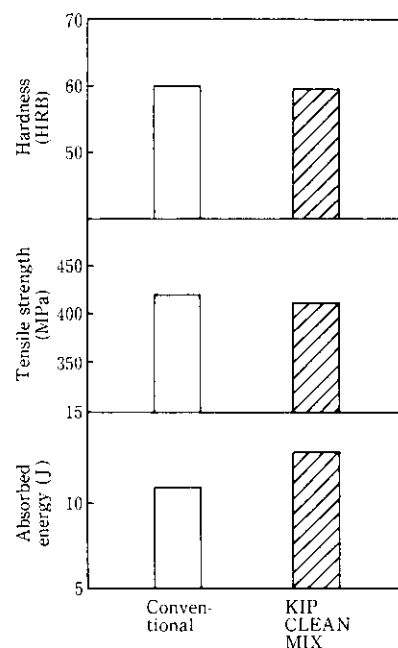


Fig. 9 Hardness, tensile strength and unnotched Charpy adsorbed energy of sintered compacts (Fe-2%Cu-1%Gr, green density 6.8 Mg/m³)

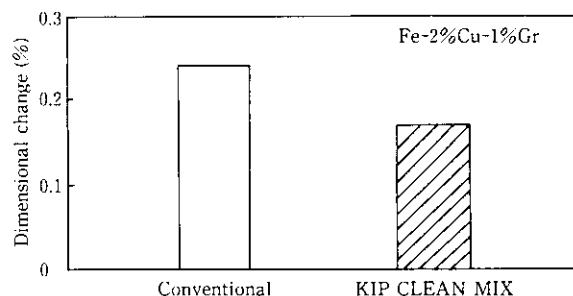


Fig. 10 Dimensional change during sintering (die basis, green density 6.8 Mg/m³)

ら過剰の C 偏析が観察され、寸法変化の値が大きく変化する。一方、C 付着度 51% の偏析防止処理をほどこした混合粉では、過剰の C 偏析と不安定な寸法変化の改善はさほどではないが、C 付着度 80% の KIP クリーンミックス粉では、最終段階での C 偏析は完全に抑制され、寸法変化は安定する。

Fig. 12 に C 付着度と焼結体 C 量および寸法変化のばらつきとの関係を示す。C 付着度が 22% から 80% に増加すると、C 量のばらつきは 50% (標準偏差 0.014%→0.007%)、寸法変化のばらつきは 90% (標準偏差 0.157→0.016%) をそれぞれ減少する。このように C 付着度が増加すると、ホッパーからの排出時における混合粉の偏析によるばらつきは大幅に改善される。

KIP クリーンミックス粉の優れた特性をさらに確認するために、実際の使用方法に則してホッパーから総量 1000 kg の混合粉を排出したときの混合粉の見掛密度、流動度および C 量の推移を Fig. 13 に示す。KIP クリーンミックス粉は、各特性において排出の初期から最終まで終始安定した値を示すのに対して、従来混合粉は、排出量の増加とともに少しずつ見掛密度が低下し、排出の最終には流動度が流れなく測定出来ない状態となった。これは C 量の推移からも明らかのように、従来混合粉ではホッパー内において混合粉の排出

Fig. 11 Variation in dimensional change (powder compact basis) during sintering and combined carbon after sintering for Fe-2%Cu-1%Gr powder mixtures fed from a hopper with periodical sampling

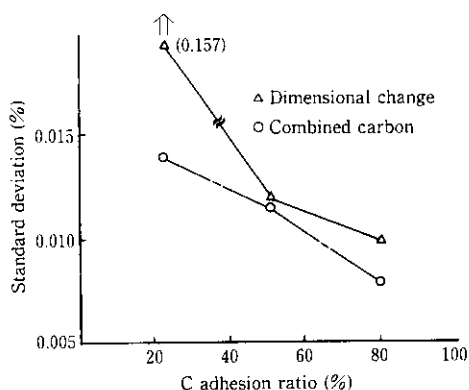
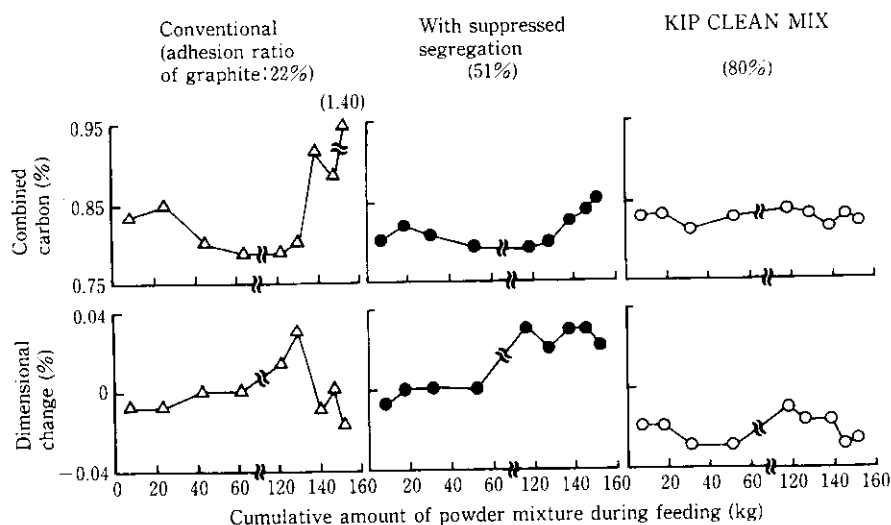


Fig. 12 Influence of C adhesion ratio on standard deviations of dimensional change during sintering and of combined carbon after sintering (Fe-2%Cu-1%Gr)

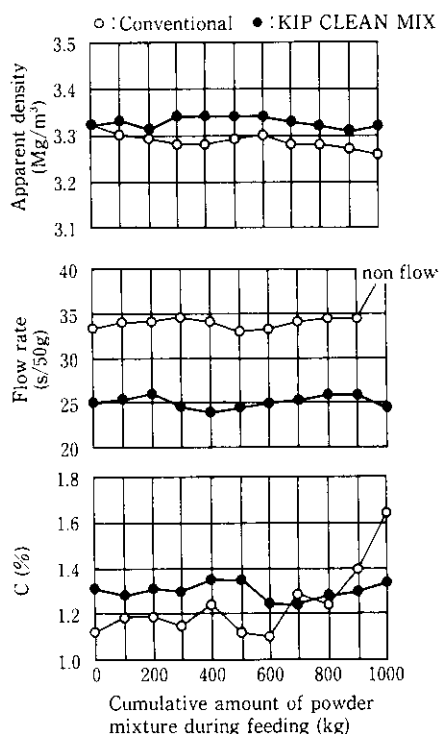


Fig. 13 Variation in properties for powder mixtures fed from a hopper with periodical sampling

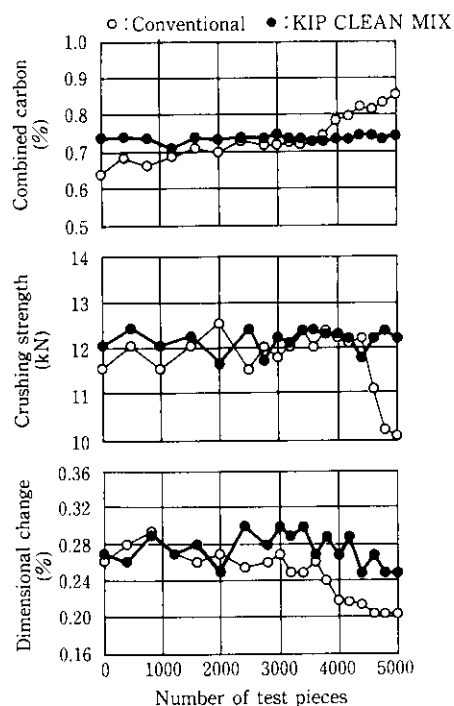


Fig. 14 Variation in crushing strength, combined carbon and dimensional change of sintered compacts

の進行とともに黒鉛粉が徐々に偏析した結果と考えられる。

Fig. 14 に同じく大量の混合粉を実際の使用法に則して連続的に 5000 個成形し、焼結したときの焼結体の圧縮強度と焼結体 C 量および寸法変化の推移を示す。従来混合粉では前述の黒鉛粉の偏析が焼結体特性に影響を及ぼし、成形個数の増加とともに焼結体 C 量が徐々に増加する結果、寸法変化も徐々に収縮傾向を示す。とくにホッパーの最終排出にあたる 4500 個以降の製品は、偏析により濃化した黒鉛粉が焼結体組織にセメントの析出をもたらす急激な圧縮強度の低下が生じる⁶⁾。このような製品は規格外れとなり約 10% の製品歩留りを低下させることになる。これに対し、KIP クリーンミックス粉では成形順序に関係なく各特性ともよく安定し、ホッパーの最終排出粉まで安定した製品を製造し続けることができる。

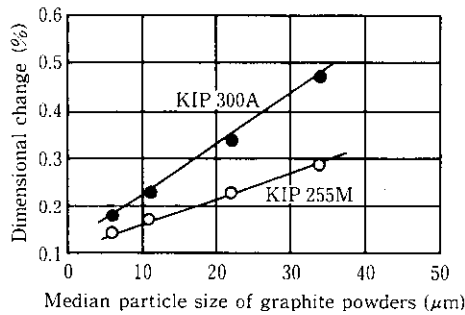


Fig. 15 Effect of average particle diameter of graphite powder on dimensional change of sintered compacts

4.5 添加材の影響

Fig. 15 は、KIP クリーンミックス粉に用いる黒鉛粉の体積平均粒径が及ぼす寸法変化への影響を調査したものである。この図より明らかなように、黒鉛粉の平均粒径は小さいほど寸法変化は小さくなる。これは、平均粒径が小さい微細な黒鉛粉ほど鉄粉との反応が促進され Cu 膨張を抑制することによって考えられる⁷⁾。このように黒鉛粉の平均粒径を変化させることにより焼結体の寸法変化の調整が可能である。

Fig. 16 は、同じく KIP クリーンミックス粉に使用する潤滑材の影響を調査したものである。潤滑材としてステアリン酸亜鉛とは異なり Zn を含まないワックス系の使用が最近増加しつつある。このワックス系の潤滑材を使用すると、混合粉の見掛け密度は低下し、流動性が悪化して遅くなる。この理由はまだ明らかでなく原因を解明するとともに早急な改善が必要である。

5 結 論

鉄粉粒子表面に黒鉛粉および他の合金元素を固着させた偏析防止処理粉「KIP クリーンミックス」を開発した。この結果は以下のとおりである。

(1) 粉末の偏析程度を評価するために、100 mesh~200 mesh の

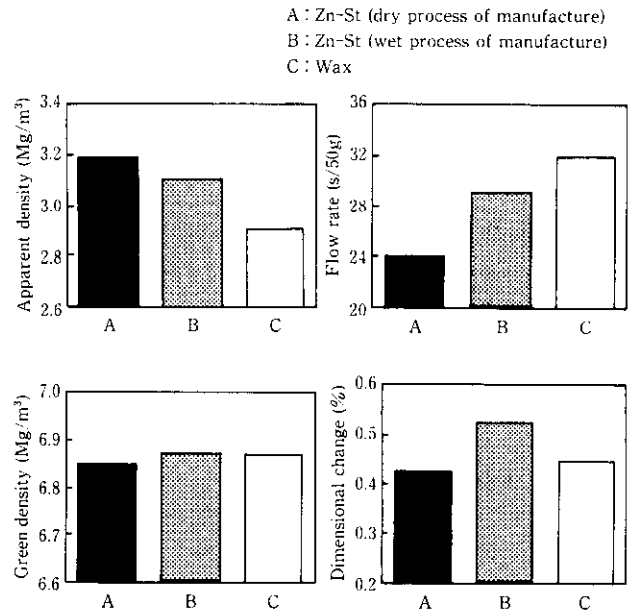


Fig. 16 Effect of lubricant on properties of powder mixtures

鉄粉中の C 量と全粒度における C 量の比にて C 付着度を定義した。

- (2) この粉末の C 付着度は、Fe-2.0%Cu-1.0%C、Fe-2.0%C の組成で、従来混合粉の値 20% に対して 80% 以上の値を示し、流動性が著しく改善された。
- (3) 粉末の圧粉体および焼結体の特性についても従来混合粉と比較して同等以上の値を示し、この優れた特性は長期貯蔵によっても変質しなかった。
- (4) この偏析防止処理によってホッパーから排出される最終段階での C 偏析は完全に抑制され、KIP クリーンミックス粉により製造される焼結部品は寸法変化および機械的強度が安定する。
- (5) この偏析の少ない KIP クリーンミックス粉を使用することにより、粉塵発生防止による環境改善の他、焼結部品製造時における生産性の向上および約 10% の製品歩留りの向上が達成できた。

参 考 文 献

- 1) Y. Morioka and S. Takajo: "Recent Developments in Low-Alloyed Steel Powders", Modern Developments in Powder Metallurgy, 1988, Vol. 21, Proc. the 1988 Intl. Powder Metal. Conf., 521
- 2) K. Ogura, T. Abe, Y. Morioka, T. Minegishi, E. Hatsugai, and S. Takajo: "Characteristics of Composite-type Alloy Steel Powders Containing Ni, Cu and Mo", '87 Intl. Symp. & Exh. on Sci. and Tech. Sintering, 148
- 3) P. F. Lindskog and G. F. Boccini: "Development of High Strength P/M Precision Components in Europe", Intl. J. Powder Metal. &

Powder Tech. 15 (1979) 13, 199

- 4) 真島一彦, 三谷裕康: 日本金属学会誌, 40 (1976) 4, 327
- 5) 黒木英恵, 藤沢伸也: 「Fe-Cu 圧粉体の焼結に及ぼす銅添加方法の影響」, 昭和 63 年度粉体粉末冶金協会秋季大会講演概要集, 138
- 6) 後藤成充: 「偏析対策粉及び N₂ 雰囲気焼結の全面採用」, 日本粉末冶金工業会第 11 回効率化事例発表会, 15
- 7) A. Griffo and R. M. German: "Powder Selection and Sintering Pathways for Zero Dimensional Change in Fe-2Cu-0.8C," Powder Metallurgy World Congress, (1992)