

潤滑剤として金属石鹸を含まず 焼結炉への汚染の少ない高流動性偏析防止粉*

川崎製鉄技報
33 (2001) 2, 77-81

Highly Flowable and Less-Furnace-Pollutive Segregation-Free Iron Based Powder Excluding Metallic Soap Lubricant



上ノ蘭 聡
Satoshi Uenosono

技術研究所 鉄粉・磁
性材料研究部門 主任研
究員(課長)



尾崎 由紀子
Yukiko Ozaki

技術研究所 鉄粉・磁
性材料研究部門 主任研
究員(課長)・理博



小倉 邦明
Kuniaki Ogura

鉄粉営業部 主査(部
長補)

要旨

ステアリン酸亜鉛などの金属石鹸をまったく含まず、流動性に優れたワックス系偏析防止プレミックス粉「KIP クリーンミックス (KWAX-C)」を、世界で初めて開発した。新開発した製品の流動度は川崎製鉄の従来のワックス系偏析防止プレミックス粉に比べ、ほぼ同等であるが、新製品のホッパからの排出性は、大きく改善された。また、KIP クリーンミックス (KWAX-C) の圧縮性、抜出力、ラトラー値などの粉体特性や、引張強さ、衝撃値、焼結寸法変化率などの焼結体特性は、従来品と同等であった。

Synopsis:

A new type of segregation-free iron based powder containing only wax as a lubricant and free metallic soap, CLEAN MIX (KWAX-C), has been developed to improve flowability and productivity in sintering process to lighten the burden in the maintenance of furnace. The flow rate of CLEAN MIX (KWAX-C) is almost equal to that of the conventional segregation-free iron based powder containing wax lubricant, CLEAN MIX (KWAX-A) and the index of flow blocking is smaller by 62%. The powder characteristics; such as compressibility, rattler value and ejection force of CLEAN MIX (KWAX-C), and the mechanical properties, such as tensile strength, Charpy impact value and dimensional changes during sintering of the compact made of it, were almost equal to those of the conventional segregation-free iron based powder containing wax lubricant.

1 緒 言

鉄系粉末冶金の分野において、焼結部品の高寸法精度化が強く要求されている。一方、粉末冶金技術は他の加工法との間で品質および生産性において競合しており、原料粉末に対しても高い品質が要求される。

鉄系焼結材料の原料は、主原料である鉄粉に銅粉、ニッケル粉、黒鉛粉などの合金化粉末と潤滑剤が混合されることが一般的である。この混合粉を構成する各種粉末の比重が大幅に異なるので、焼結部品の製造工程中の混合から成形までの工程で生じる合金元素の偏析による品質のばらつきや、発塵が問題となる場合がある。

このような問題点を解決するために、黒鉛粉などの合金化粉末を鉄粉表面に有機バインダーで固着させることにより、黒鉛粉の偏析を防止したプレミックス粉が開発されている²⁾。

偏析防止プレミックス粉は、配合される潤滑剤として、通常ステアリン酸亜鉛が使われている。ステアリン酸亜鉛は焼結工程で、酸

化亜鉛となって焼結炉に付着するほか、焼結体表面を汚すことがある。焼結メーカーでは、定期的に炉内の付着物を除去する必要があるが、作業環境面、焼結炉の生産性の面からも、このような問題を解決するためにワックス系潤滑剤を使用した偏析防止プレミックス粉が開発されている。しかし、これらの製品は本質的に流動性が悪い¹⁾ため、その改善のために一部ステアリン酸亜鉛が含まれており完全には上記の課題を解決されていない。

このため、ステアリン酸亜鉛をまったく含まず、かつ流動性が優れたワックス系偏析防止プレミックス粉の開発が望まれていた。以下このような偏析防止プレミックス粉を完全ワックス系偏析防止プレミックス粉と称す。

石川らは、ワックス系偏析防止プレミックス粉の剪断試験を行い、流動度は粒子間の内部摩擦力には依存せず、粘着力に依存することを明らかにした³⁾。粘着力と関連の大きい付着力は、液架橋力、静電気力、分子間力から成り立つことが知られている⁴⁾。

本報告では市販のワックス系偏析防止プレミックス粉における液架橋力、静電気力、分子間力の大きさを計算するとともに、流動性を支配する因子を推定した。また付着力を実際に測定し、計算結果と比較した。

* 平成13年1月10日原稿受付

これらの知見から、従来のワックス系偏析防止プレミックス粉と同等の粉体特性や焼結体特性を有しながら、流動性が格段に優れた完全ワックス系偏析防止プレミックス粉「KIP クリーンミックス KWAX-C」を開発した。

ワックス系潤滑剤の流動性支配因子の解析結果と、開発した KIP クリーンミックス KWAX-C の特性を述べる。

2 実験方法

2.1 ワックス系潤滑剤の流動性支配因子の解析

市販のワックス系偏析防止プレミックス粉（川崎製鉄製ワックス系 KIP クリーンミックス；KWAX-A、配合；Fe-0.8% 黒鉛粉-0.75% 潤滑剤）を実験に用いた。黒鉛の付着度は、偏析防止プレミックス粉の 75~150 μm KIP クリーンミックス KWAX-C の粉子の C 分析値と偏析防止プレミックス粉全体の C 分析値の比として黒鉛付着度を測定した⁷⁾。粒子の形状を観察するため、偏析防止プレミックス粉、使用した鉄粉、黒鉛粉および潤滑剤の SEM 観察を行った。

鉄粉の平均粒子径はふるい分けにより、その他の粉末の平均粒径はマイクロトラック法により測定した。

粒子間に作用する静電気力を計算するために、ブローオフ法⁸⁾により、鉄粉と 1% 潤滑剤の混合粉および鉄粉と 0.8% 黒鉛粉の混合粉の帯電量を測定した。なお、測定される帯電量は C/g 単位であるので、各粉体の比表面積 (m^2/g) を BET 法で実測し、 C/m^2 単位に変換した。

液架橋力を考慮すべき湿度範囲を求めるために、ワックス系偏析防止プレミックス粉の水蒸気の等温吸着線を、25°C で測定した。

粉体付着力は、福沢の方法⁹⁾を参考にして、Fig. 1 に示すように、堆積充填された粉体を電子天秤上にセットし、上部から両面テープを貼付したアルミニウム板を粉体表面に置き、これを徐々に垂直に上昇させる際の重量最大変化量と両面テープに付着した粉体重量との差から求めた。さらに、顕微鏡観察により両面テープに付着した粉体の個数を求め、1 粒子当たりの付着力を算出した。

2.2 KIP クリーンミックス KWAX-C の特性評価

鉄粉として水アトマイズ鉄粉 (KIP301A)、同時に添加する元素として電解銅粉（平均粒径 32 μm ）、天然黒鉛粉（平均粒径 24 μm ）をそれぞれ使用し、Fe-2%Cu-0.8%C 組成の偏析防止プレミックス

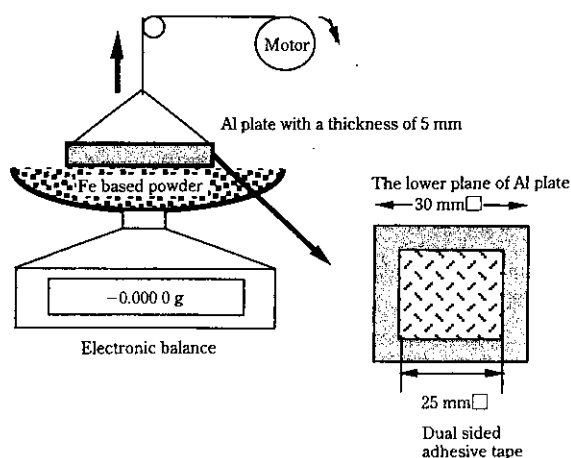


Fig. 1 Schematic description of the system to measure van der Waals force of iron based powders

粉を作製した。潤滑剤は、ステアリン酸亜鉛系、従来のワックス系の潤滑剤 (KWAX-A) と、新たに開発したワックス系潤滑剤 (KWAX-C) の 3 種類をそれぞれ用い、0.8% 添加した。偏析防止プレミックス粉の特性を比較するため、見かけ密度、流動度、ホッパからの排出性および、成形圧力 392, 490, 588 MPa での圧粉密度、ラトロー値と抜出力を測定した。ホッパからの排出性評価は以下の方法により測定した。偏析防止プレミックス粉 1 kg を、底面に 2.5 mm ϕ の切り穴を設けた 100 mm $\times$ 100 mm $\times$ 100 mm の大きさの簡易ホッパに充填し、簡易ホッパの上面にかかる打撃を加え、粉末が排出されるまでの打撃回数を測定し、ホッパ排出性とした。

焼結体特性を比較するため、それぞれの偏析防止プレミックス粉を成形体密度 6.85 Mg/m^3 に成形し、1130°C で 20 min, RX ガス雰囲気中で焼結した。焼結後、引張強さ、衝撃値および金型基準の焼結寸法変化率を測定した。

3 結果と考察

3.1 ワックス系潤滑剤の流動性支配因子

3.1.1 ワックス系偏析防止プレミックス粉 (KWAX-A) の SEM 観察

ワックス系偏析防止プレミックス粉の SEM 写真を Photo 1 に示す。鉄粉表面は 10 μm 程度の表面粗さを有し、凹部に図中→印で示すようにバインダ成分が 20 μm 程度の大きさで固着している。黒鉛付着率は 80% であり、ほとんどの黒鉛粒子はこのバインダ成分に包み込まれるように鉄粉表面に付着していると考えられる。また潤滑剤は遊離粉末として添加されている。これらの観察結果から偏析防止プレミックス粉は Fig. 2 に示すような構造を有していると考えられる。Table 1 に、偏析防止プレミックス粉を構成する粉

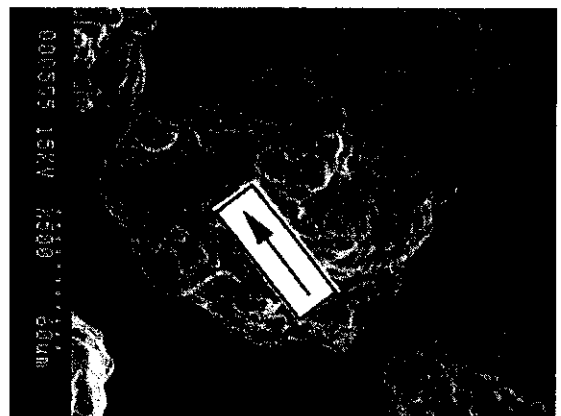


Photo 1 SEM image of the segregation-free iron based powder used

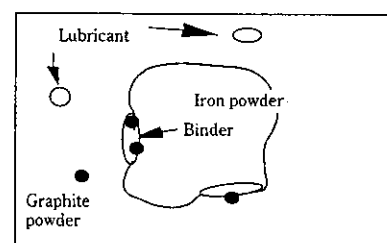


Fig. 2 Schematic description of the segregation-free iron based powder used

Table 1 Hamaker coefficient, mean particle size and specific surface area of iron powder, graphite powder and lubricant powder

Material	Hamaker coefficient (10^{-19} J)	Mean particle size (μm)	Specific surface area (m^2/g)
Iron powder	2.12	80	0.04
Graphite powder	4.70	22	9.18
Lubricant powder	0.70	20	7.50

末の平均粒径、比表面積の測定結果と計算に用いたハマカー係数を示す⁹⁾。ここで、潤滑剤、バインダーのハマカー係数は実測値は報告されていない。そこで、ポリスチレンの文献値を計算に用いた。

3.1.2 計算結果

(1) 液架橋力

液架橋力は粉体間の吸着水膜による表面張力に起因する力で、液と粒子の接触角を 0 とし、液架橋の大きさが粒子径に比べて十分小さいとすると、次式で示される⁹⁾。

$$F_c = -\pi \cdot \gamma \cdot D \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 γ ：水の表面張力 (N/m)、 D ：2 粒子の換算粒径 (m) である。なお換算粒径は次式で与えられる。

$$D = (D_1 \cdot D_2) / (D_1 + D_2) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 D_1 、 D_2 は各粒子の直径 (m) である。(1) 式から、液架橋力は粒子径に比例するので、偏析防止プレミックス粉を構成する粒子のうちもっとも大きな鉄粉粒子間で計算した。その結果、液架橋力は 1.8×10^{-5} N/個と計算された。

(2) 静電気力

偏析防止プレミックス粉を構成する鉄粉、合金化粉末、潤滑剤などの異種材料の接触により発生する静電気力は次式で示される⁹⁾。

$$F_e = \pi \cdot \sigma_1 \cdot \sigma_2 \cdot D^2 / \epsilon \quad \dots\dots\dots (3)$$

なお、 σ ：帯電量 (C/m²)、 D ：換算粒径 (m)、 ϵ ：真空の誘電率 (F·m⁻¹) である。ここで、 σ_1 、 σ_2 は各粒子の帯電量である。たとえば、Table 2 では、鉄粉と黒鉛粉の組み合わせにおいて、鉄粉は $-0.024 \mu\text{C/g}$ 、黒鉛粉は $+0.024 \mu\text{C/g}$ 帯電していることを示す。ただし、バインダ成分を単独に取り出すことができなかったため、バインダと潤滑剤間の帯電量は測定できなかった。Table 2 に、実測の静電気量と静電気力の計算値をまとめた。静電気力は、測定した粒子の種類にかかわらず、 $10^{-13} \sim 10^{-12}$ N/個の範囲である。

(3) 分子間力

分子間力は、永久双極子能率を持つ分子同士間で生じる配向効果による力および永久双極子能率を持つ分子が持たない分子を分極させる時に生じる力である。2 つの粒子間の分子間力は、次式で与えられる⁹⁾。

$$F_{vd} = -A \cdot D / \{24(Z + b)^2\} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 A ：ハマカー係数 (J)、 D ：換算粒径 (m)、 Z ：粉体間の距離 (40 nm)、 b ：粉体の表面粗さ (m) である。異種粒子間のハマカー係数、粉体の表面粗さは次式で示される。

Table 2 Electrostatic quantity measured and electrostatic force calculated

Combination of powder		Charge ($\mu\text{C/g}$)	Electrostatic force (10^{-12} N/particle)
Iron powder	Graphite powder	0.024	0.42
Iron powder	Lubricant powder	-0.084	2.20

Table 3 van der Waals force calculated

Combination of powder		van der Waals force (10^{-15} N/particle)
Iron powder	Graphite powder	9.07
Iron powder	Lubricant powder	3.25

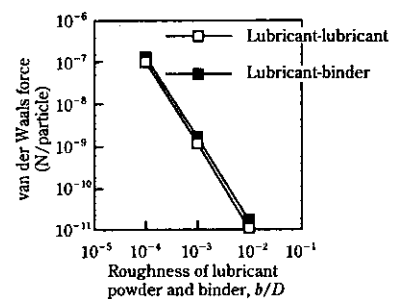


Fig. 3 Effect of roughness of lubricant powder and binder on van der Waals force between lubricants and that between lubricant powder and binder on iron powder

$$A = (A_1 \cdot A_2)^{0.5} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$b = (b_1 + b_2) / 2 \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 A_1 、 A_2 は各粒子のハマカー係数、 b_1 、 b_2 は各粒子の表面粗さである。ここでは偏析防止プレミックス粉を構成する金属粉、潤滑剤の種々の組み合わせの 2 種の粒子間の分子間力を計算した。

SEM 観察の結果から、鉄粉は $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度の一次粒子からなり、表面粗さの大きさは $10 \mu\text{m}$ 程度であった。黒鉛粉は、直径が $20 \mu\text{m}$ 程度の扁平状の粉末であった。その表面は、粉碎時に生成したと思われるへき開面であったので、計算では表面粗さは 0 とした。潤滑剤、バインダーの最表面は滑らかであり、分子間力を粒子の表面粗さと粒子直径の比 (b/D) が $1.0 \sim 0.01\%$ の範囲で計算した。

Table 3 に鉄粉と各種粒子の分子間力をまとめて示す。鉄粉と各種粒子間の分子間力は 10^{-15} N/個程度である。Fig. 3 にバインダーと潤滑剤間ならびに潤滑剤同士間の分子間力と粒子表面の表面粗さと直径の比の関係を示す。潤滑剤およびバインダーの表面が滑らかなほど分子間力は大きくなり、その大きさは $10^{-11} \sim 10^{-7}$ N/個である。これらの計算結果から、最大の分子間力はバインダーと潤滑剤間ならびに潤滑剤同士間に作用すると考えられる。

3.1.3 流動性を支配する力

3.1.2 項での計算結果から、液架橋力 > 分子間力 > 静電気力の順に小さくなることが分かった。液架橋力は粒子間に水分子が多層吸着した状態で発生すると考えられる。Fig. 4 にワックス系偏析防止プレミックス粉の水蒸気の等温吸着線を示す。Fig. 4 から相対湿度

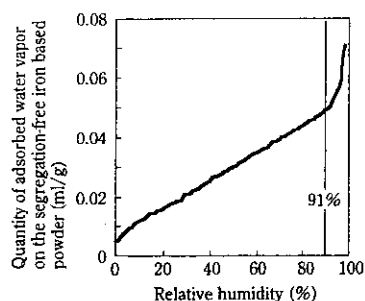


Fig. 4 Adsorption isotherm of water vapor on segregation-free iron based powder used

91% までは水分子は単分子吸着し、相対湿度 91% 以上では多層吸着であるといえる。この結果から、通常の粉末冶金の混合、成形での作業条件下では、液架橋力は無視できると考えられる。したがって、バインダと潤滑剤間ならびに潤滑剤同士の分子間力が主たる流動性支配因子と考えられる。

また、ワックス系偏析防止プレミックス粉の付着力の測定結果は $10.9 \times 10^{-8} \text{ N/個}$ であり、分子間力の計算結果とかなり良く一致した。ワックス系偏析防止プレミックス粉よりも流動性が優れるステアリン酸亜鉛系偏析防止プレミックス粉の付着力は $3.2 \times 10^{-8} \text{ N/個}$ と、ワックス系偏析防止プレミックス粉より低い値となった。これは、計算では潤滑剤のハマカー係数に潤滑剤の種類に関わらず一定の値を使用しているが、実際は潤滑剤により差があるためと考えられる。

これらの検討結果からバインダと潤滑剤間ならびに潤滑剤同士の分子間力を低下させることが、偏析防止プレミックス粉の流動性改善に有効と考えられる。

3.2 KIP クリーンミックス KWAX-C の特性

流動性の支配因子である分子間力を低減させた新規ワックス系潤滑剤を開発し、世界で初めて完全ワックス系の高流動性 KIP クリーンミックス KWAX-C を新たに開発した。この新開発品の特性を以下に述べる。

3.2.1 粉体特性

Fig. 5 に偏析防止プレミックス粉の流動性とホッパ排出性の関係を、Table 4 に見かけ密度の値を示す。開発品のワックス系 KIP クリーンミックス KWAX-C では、流動度は従来品のワックス系 KIP クリーンミックス KWAX-A とほぼ同等であるが、ホッパからの排出性は大きく改善され、ステアリン酸亜鉛系偏析防止プレミックス粉に近い値を示す。また、見かけ密度は、従来品のワックス系 KIP クリーンミックス KWAX-A とほぼ同等である。

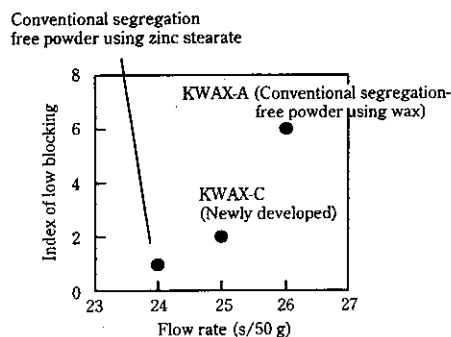


Fig. 5 Flowability of newly developed segregation free iron powder with wax lubricant

Table 4 Apparent density of segregation-free iron premixed powder

Type of wax	Apparent density (Mg/m ³)
Zinc stearate	3.30
KWAX-A (Conventional)	3.20
KWAX-C (Newly developed)	3.25

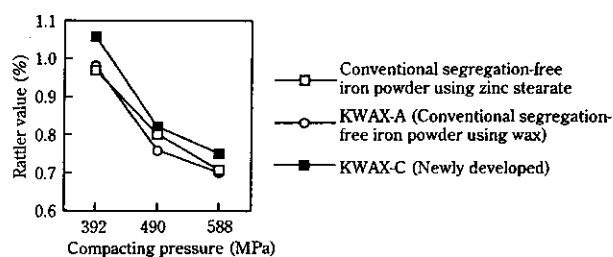
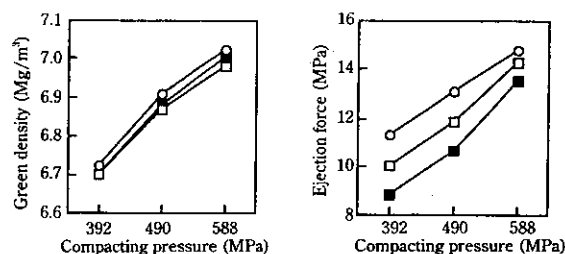


Fig. 6 Green density, ejection force and rattler value of segregation-free iron powder used

Fig. 6 に成形圧力と圧粉密度、抜出力、ラトラ値の関係を示す。開発品のワックス系 KIP クリーンミックス KWAX-C は、Fig. 6 に示すようにステアリン酸亜鉛系偏析防止プレミックス粉、従来品のワックス系 KIP クリーンミックス KWAX-A とほぼ同等の圧縮性、抜き出し力とラトラ値を示す。

以上述べたように、新規に開発したワックス系偏析防止プレミックス粉の KIP クリーンミックス KWAX-C は、従来品の KIP クリーンミックス KWAX-A に比べ流動性とホッパからの排出性が優れる。また同等の圧縮性、抜出力、ラトラ値を示す。

3.2.2 焼結体特性

Table 5 に偏析防止プレミックス粉を用いた焼結体の引張強さ、衝撃値および金型基準の寸法変化率の値を示す。開発品はステアリン酸亜鉛系偏析防止プレミックス粉、従来品のワックス系 KIP クリーンミックス KWAX-A とほぼ同等の引張強さ、衝撃値を示す。

Table 5 Tensile strength and Charpy impact value of sintered body made of the segregation-free iron based powder used and dimensional change during sintering

	Tensile strength (MPa)	Impact value (J)	Dimensional change (%)
Conventional segregation-free powder using zinc stearate	445	10	0.34
KWAX-A (Conventional segregation-free powder using wax)	422	10	0.38
KWAX-C (Newly developed)	434	10	0.40

また開発品のワックス系 KIP クリーンミックス KWAX-C の焼結体の寸法変化率は、従来の KIP クリーンミックス KWAX-A と同等で、ステアリン酸亜鉛系偏析防止プレミックス粉に比べ 0.06% 程度膨張傾向である。

4 結 言

- (1) 鉄粉表面のバインダと潤滑剤間ならびに潤滑剤同士間に作用する分子間力がワックス系偏析防止プレミックス粉の流動性を

支配すると考えられる。

- (2) 新規に開発した完全ワックス系偏析防止プレミックス粉の KIP クリーンミックス KWAX-C は、従来品の KIP クリーンミックス KWAX-A に比べ、ホッパーからの排出性が優れる。また同等の圧縮性、抜出力、ラトラー値を示す。
- (3) 開発品のワックス系 KIP クリーンミックス KWAX-C はステアリン酸亜鉛系偏析防止プレミックス粉、従来品のワックス系 KIP クリーンミックス KWAX-A とほぼ同等の引張強さ、衝撃値、寸法変化率を示す。

参 考 文 献

- 1) 小倉邦明：粉体および粉末冶金，44(1997)470
- 2) 峰岸俊幸，牧野来与志，杉原 裕，前田義昭，高城重彰，桜田一男：川崎製鉄技報，24(1992)4, 262
- 3) 石川博之，小倉邦明：平成 5 年度粉末冶金協会秋季大会講演概要集，64
- 4) 伊ヶ崎文和，後藤昭博：化技研ニュース，15(1980)1
- 5) 小口寿彦，玉谷正昭：応用物理，52(1980)674
- 6) 福沢 寿，木村真太郎：薬学雑誌，92(1972)42
- 7) 奥山喜久夫，増田弘昭，東谷 公，近沢正敏，金澤孝文：粉体工学会誌，22(1985)27
- 8) 増田弘昭：粉体工学会誌，30(1993)713