

# 直接観察に基づく鉄系圧粉体の焼結過程における 脱ロウ挙動の解析

## Analysis of Dewaxing Behavior of Iron Powder Compacts Based on a Direct Observation of Decomposing Lubricant During Sintering in a Furnace

河野 貴史 KAWANO Takashi JFE スチール スチール研究所 鉄粉・磁性材料研究部 主任研究員 (課長)  
尾野 友重 ONO Tomoshige JFE スチール スチール研究所 鉄粉・磁性材料研究部 主任研究員 (課長)  
尾崎由紀子 OZAKI Yukiko JFE スチール スチール研究所 鉄粉・磁性材料研究部長・理博

### 要旨

ステアリン酸亜鉛 (ZnSt) やエチレンビスステアロアミド (EBS) を添加した鉄系圧粉体の昇温過程における潤滑剤の分解除去 (脱ロウ) 挙動を直接観察し解析した。脱ロウの初期段階では、圧粉体表面に潤滑剤融液の微小な液滴が多数現れた。液滴は次第に連結して大きな液溜まりとなり、最終的に揮発して消滅した。ZnSt の融液は EBS の融液よりも揮発時の発泡が顕著であった。窒素中で焼結した ZnSt 添加圧粉体の上面には、直径約 1 mm で黒灰色の汚れが点在し、その中心部には Zn が偏析していた。このことは、ZnSt の融液が圧粉体中で特定の気孔に集中して表面へ流出し、難揮発性の Zn が残留したことを示すと考えられる。

### Abstract:

Dewaxing behavior of iron powder compacts containing zinc stearate (ZnSt) or ethylene-bisstearamide (EBS) was directly observed during sintering. First, small droplets of lubricant melt appeared scattered on the surface. Then, they gradually formed large pools, and finally vaporized. In addition, melt of ZnSt more remarkably bubbled than that of EBS during vaporization. After sintering the compact containing ZnSt in nitrogen, spot stains of rough surface and concentrated zinc with the diameter of 1 mm were found on the top of their surface. It is believed that the lubricant melt inhomogeneously flew out through the easier paths in the compacts to the surface accompanied by the exhausting gas of the decomposed lubricants.

## 1. はじめに

鉄系粉末の成形工程では、粉末の流動性改善、圧粉密度の向上、抜出力の低下を実現するために、ステアリン酸亜鉛 (以下、ZnSt) やエチレンビスステアロアミド (以下、EBS) などの有機潤滑剤粉末が添加されることが一般的である。このような有機潤滑剤の大部分は焼結工程で除去されるが、すすやシミの形態で焼結体表面に残存して、焼結製品の品質や歩留まりを低下させることがある。

これまでに ZnSt や EBS 単体の分解挙動は、数多くの研究によって明らかにされてきた<sup>1~3)</sup>。また、圧粉体に含有される有機物の分解挙動に関しては、German<sup>4)</sup>が特に金属粉末射出成形部品に関する研究を行った<sup>4)</sup>。Nayar<sup>5)</sup>らは、鉄粉圧粉体の焼結における典型的な欠陥の発生原因とその対策について報告した<sup>5)</sup>。また、亀岡<sup>6)</sup>らは、吸熱性ガス雰囲気

における焼結体の肌荒れ機構を解析した<sup>6)</sup>。焼結体表面の欠陥をなくし製品の品質を改善するためには、潤滑剤の脱ロウ (潤滑剤の分解除去) 機構の支配因子とその相互関係を理論的に解明することが重要である。しかし、粉末冶金では多粒子、多孔質かつ多元素からなる物質を扱ううえに、実操業では製造条件が刻々と変化する。このような複雑性が、脱ロウ機構の解析を困難にしている。

上記のような場合、実操業を模擬した条件下で、粉体や圧粉体の挙動そのものを可視化することが、現象の理解に役立つと考えられる。たとえば近藤<sup>7)</sup>らは、金型のキャビティへの鉄粉の流入挙動を直接捉え、可視化することにより、均一充填の手法を与えた<sup>7)</sup>。

JFE スチールでは、加熱炉内に置いた鉄粉圧粉体の昇温過程における脱ロウ挙動を直接観察し、この観察結果に基づいて、焼結体の汚れの発生機構を解析してきた<sup>8~10)</sup>。本論文ではこれらの研究結果をまとめ、焼結体汚れ回避の要点を提言する。

## 2. 実験方法

### 2.1 原料および混合方法

原料粉には、水アトマイズ鉄粉 (JIP<sup>®</sup>300A)、電解銅粉、黒鉛粉を使用し、各粉末の質量比率が97.2 : 2 : 0.8となるように秤量した。また、潤滑剤としてステアリン酸亜鉛 (以下、ZnSt) 粉末またはエチレンビスステアロアミド (以下、EBS) 粉末を、原料粉に対して1mass%添加した。これらの粉末をV型混合機で混合し、単純混合粉を作製した。また、1mass%のZnStを添加して偏析防止処理を施した混合粉 (以下、ZnSt-CMX) を作製した。本実験材の潤滑剤組成と混合方法を表1に示す。

### 2.2 実験条件

前記の混合粉末を、直径25mm、厚さ5または25mmの円柱形で、圧粉密度が7.0および7.2 Mg/m<sup>3</sup>となるように成形した。これらの圧粉体を、図1(a)に示すように、700°Cで20分間の脱ロウ工程に続いて、1130°Cで20分間保持し焼結した。雰囲気ガスは、吸熱性変性プロパンガス (以下、RXガス)、80% N<sub>2</sub>-20% H<sub>2</sub> (以下、N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>ガス) の混合ガス、もしくはN<sub>2</sub>ガスとした。焼結後、焼結体表面の汚れを調査した。

また、圧粉体からの脱ロウ挙動を、加熱炉に設置した石英ガラス製の窓を通して直接観察した。この際、潤滑剤の分解を抑制するために、雰囲気ガスはN<sub>2</sub>とし、図1(b)に示すように、脱ロウのための保持時間を設けずに、昇温速度25°C/minで1130°Cまで加熱した。

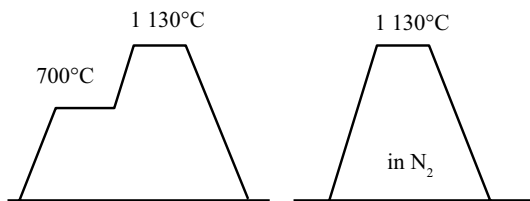
表1 添加した潤滑剤の種類と混合条件

Table 1 Added lubricant and mixing method of experimental materials

Sample name	Added lubricant	Treatment
ZnSt-Mix	ZnSt 1%	Mixing with V-shaped mixer
EBS-Mix	EBS 1%	Mixing with V-shaped mixer
ZnSt-CMX	ZnSt 1%	Segregation-free treatment

ZnSt: Zinc stearate

EBS: Ethylene-bisstearamide



(a) Simulating stains on the sintered bodies (b) Observing dewaxing behavior by suppressing decomposition of lubricants

図1 焼結パターン

Fig. 1 Sintering pattern

### 2.3 評価方法

潤滑剤の融解および分解温度を、示差熱天秤を用いて測定した。焼結体表面に生じた汚れの形態は、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (以下、SEM) を用いて観察した。また、汚れの結晶構造を同定するために、ビーム径が100 μmのX線回折装置 (以下、XRD) を使用した。さらに、電子線マイクロアナライザー (以下、EPMA) を用いて焼結体汚れおよびその周辺部の元素分布を分析した。

## 3. 実験結果

### 3.1 焼結体汚れに及ぼす焼結雰囲気の影響

ZnStもしくはEBSの単純混合粉を使用し、厚みが25mmで密度が7.0 Mg/m<sup>3</sup>の圧粉体を、2.2節の実験条件に記した三種類の雰囲気ガス中で焼結した。焼結体表面の写真を写真1に示す。EBSを添加した焼結体の表面は、焼結雰囲気によらず、汚れが観察されなかった。一方、ZnSt添加品では、RXガスやN<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>ガス雰囲気中で焼結すると少量の黒点状の汚れが観察された。また、N<sub>2</sub>ガス中で焼結すると、スス状の微粉が付着した黒い汚れが多数生成した。

### 3.2 脱ロウ挙動に及ぼす潤滑剤の種類の影響

厚さが5mmで密度が7.0 Mg/m<sup>3</sup>の圧粉体に対する、脱ロウ挙動の直接観察写真を写真2に示す。ZnStの単純混合粉を使用した場合、300°Cを越えると圧粉体表面に潤滑剤の融液が滲み出した。この融液は次第に結合して大きな液滴に成長した。また、350°Cを超えると、圧粉体側面において、直径数ミリメートルの大きさの液滴が流下した。400°C以上

Lubricant	ZnSt	EBS
RX		
80%N <sub>2</sub> -20%H <sub>2</sub>		
N <sub>2</sub>		

RX: Endthermic gas

写真1 焼結体表面汚れに及ぼす焼結雰囲気および潤滑剤の種類の影響

Photo 1 Sintered compacts' surface dependent on the sintering atmosphere and mixed lubricant

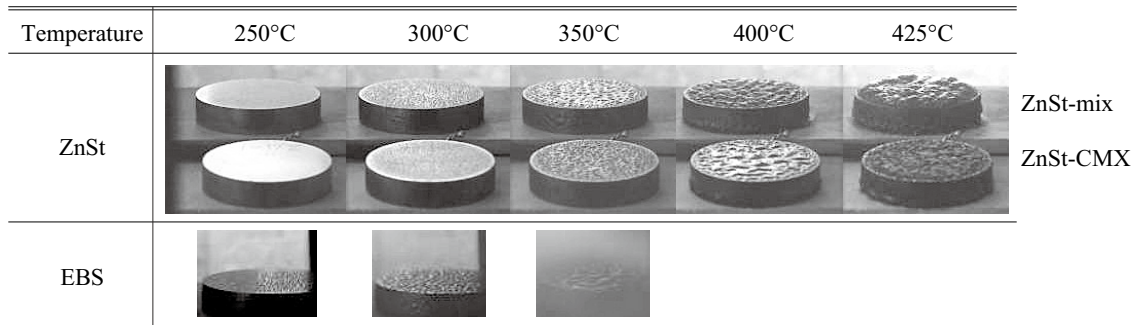


写真2 ZnSt（ステアリン酸亜鉛）もしくはEBS（エチレンビスステアロアミド）を含有する圧粉体の脱ロウ挙動の直接観察像

Photo 2 Directly observed dewaxing behavior of the compacts containing zinc stearate (ZnSt) or ethylen-bisstearamide (EBS)

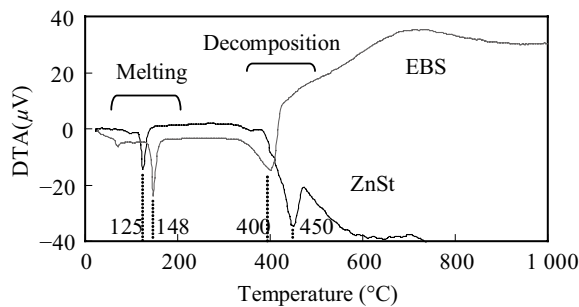


図2 ZnSt(ステアリン酸亜鉛) およびEBSのHeガス中における示差熱分析結果

Fig. 2 Result of the differential thermal analysis in He gas for ZnSt and EBS

では潤滑剤融液が発泡した。この発泡は、圧粉体上面と、圧粉体が敷板に接する外周部で観察されたが、側面では観察されなかった。また、圧粉体上面での発泡は、特定の箇所が生じていた。温度上昇と共に発泡は弱くなり、450°C以上では潤滑剤の液溜まりが徐々に消滅した。

ZnSt-CMX 粉を使用した場合でも、上記と同様の現象が観察された。しかし、潤滑剤の滲み出し温度および発泡開始温度は、ZnStの単純混合品を使用した場合に比較して、それぞれ20°C低かった。

EBSの単純混合粉を使用した場合には、潤滑剤の滲み出しや発泡が開始する温度は、ZnStの単純混合品に比較して50°C低く、また、発泡の程度が弱かった。

ZnStとEBSの示差熱分析結果を図2に示す。ZnSt、

EBSの融点はそれぞれ125°C、148°Cであった。また、分解温度範囲はZnStが400～450°C、EBSが350～400°Cで、後者が50°C低かった。潤滑剤融液が発泡開始した温度は、これらの熱分析結果で得られた潤滑剤の分解温度に一致した。

### 3.3 脱ロウ挙動に及ぼす圧粉体の厚みと圧粉密度の影響

ZnStの単純混合粉を使用し、厚み25mm、密度7.0および7.2 Mg/m<sup>3</sup>とした圧粉体に対する、脱ロウ挙動の直接観察結果を写真3に示す。潤滑剤の滲み出し開始と発泡開始温度は、圧粉体厚みが5mmの場合と同じであった。しかし、圧粉体厚みが5mmの試料に比較して、圧粉体上面に生じる潤滑剤の液溜まりが大きく、発泡の程度が顕著であった。また、800°Cでは、灰白色の灰状物質が試料の上面と側面に付着していた。この灰状物質は、温度上昇とともに小さくなり、1130°Cになると消滅した。一方、EBSの単純混合粉を使用した場合には、このような現象は観察されなかった。したがって、前記の灰状物質は、ZnStが分解・揮発した後の残滓であると考えられる。なお、圧粉密度が7.0と7.2 Mg/m<sup>3</sup>の試料を比較した場合には、両者の潤滑剤分解挙動に差異は観察されなかった。

### 3.4 N<sub>2</sub>ガス中で焼結した試料の汚れの解析

ZnStの単純混合粉またはEBSの単純混合粉を密度7.0 Mg/m<sup>3</sup>に成形した圧粉体を用い、N<sub>2</sub>ガス中で焼結した

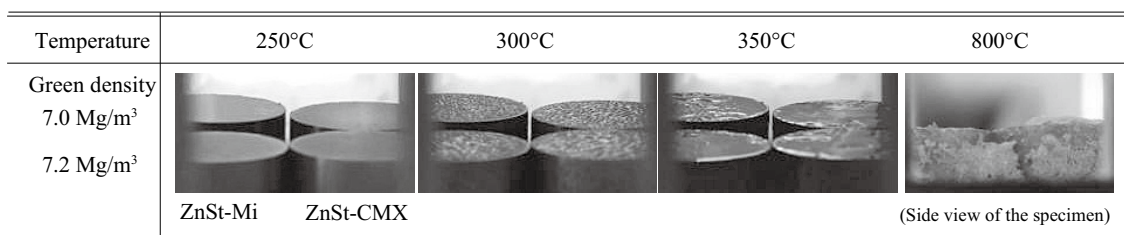
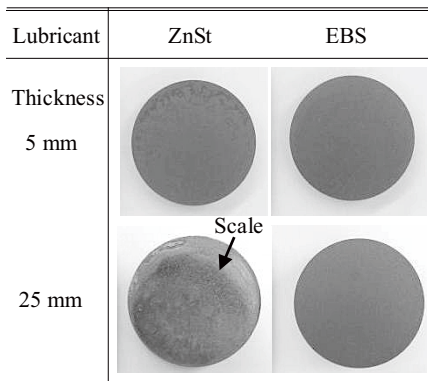


写真3 ZnSt（ステアリン酸亜鉛）を含有する厚さ25mmの圧粉体において圧粉体密度が脱ロウ挙動に及ぼす影響

Photo 3 Effect of the density of green compacts with 25 mm thickness on the dewaxing behavior of zinc stearate (ZnSt)

試料の外観写真を**写真4**に示す。EBS添加品では試料の表面に汚れは観察されなかった。一方、ZnSt添加品では、試料の上面および側面に灰色もしくは黒色の汚れが固着していた。また、試料の上面には灰色のスケール状物質が付着しており、このスケール状物質は簡単に剥離することができた。さらに、このスケール下の試料表面に、直径約1mmで同心円状に変色した汚れが観察された。この汚れの写真を**写真5**に示す。

写真5に示した同心円状の汚れのSEM像を**写真6**に示す。同心円状の模様は、中心部から外側に向かって、海绵状、微細針状、三角錐、四角錐状の形態を有しており、各構造の幅はおよそ50~100μmであった。XRDで結晶構造を同定した結果を**図3**に示す。汚れの中心部に見られる海绵状構造部分では、鉄酸化物だけが検出された。また、汚れの外側にあたる四角錐構造部分では、鉄酸化物のピーク強度が低下するとともに、Feの回折線強度が増大した。さらに、汚れの中心部から2mm離れた汚れのない位置では、



ZnSt: Zinc stearate  
EBS: Ethylen-bisstearamide

写真4 図1(b)の焼結条件において添加潤滑剤の種類と圧粉体厚みが焼結体上部表面の汚れに及ぼす影響

Photo 4 Effect of thickness and lubricant on the stains on the top surface of the compact sintered with the condition shown in Fig.1(b)

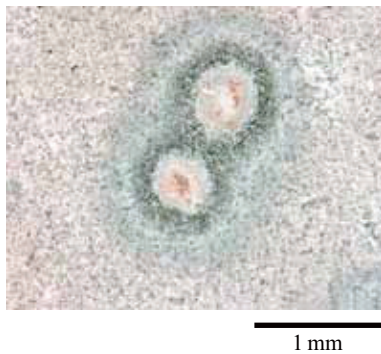


写真5 写真4に示した焼結体上部のスケール下で観察された同心円状の汚れ

Photo 5 Concentric stains found adhered on the top surface of the sintered compact under a scale shown in Photo 4

Fe, FeCだけが検出された。このような酸化度の変化は、**写真7**に示すように、EPMAを用いた元素分布の解析から

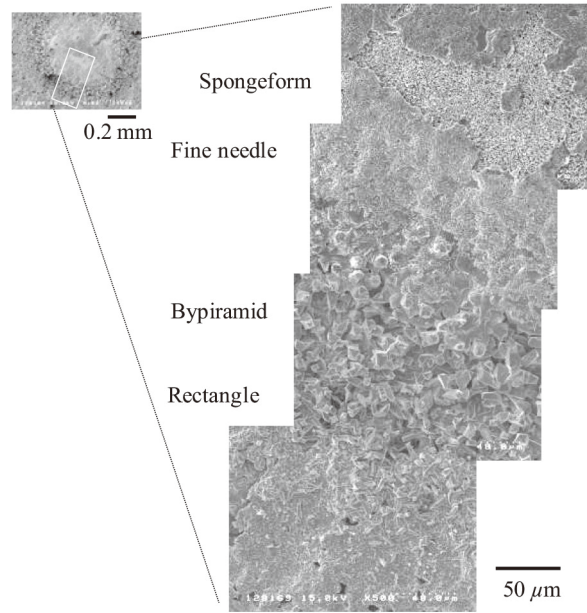


写真6 写真5に示した焼結体汚れの微細構造を示すSEM(走査型電子顕微鏡)像

Photo 6 Scanning electron microscope photographs of the morphological shape of the stain shown in Photo 5

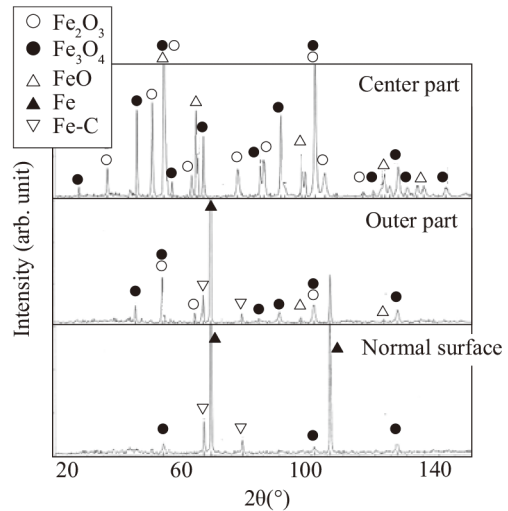


図3 写真6の焼結体汚れのX線回折パターン

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of the stain shown in Photo 6

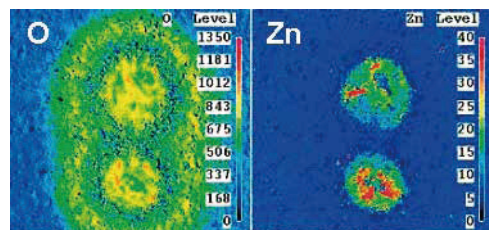


写真7 写真5に示した焼結体汚れ部におけるOとZnの分布  
Photo 7 Distribution of Zn and O at the stain shown in Photo 5



も明らかになった。酸素濃度は汚れの中心部で高く、外側へ行くほど低下していた。また、汚れの中心部に Zn が濃化していることから、ZnSt の融液がこの部分から優先的に流出したことが推察される。

## 4. 考察

### 4.1 脱ロウと汚れ形成過程のモデル

ZnSt を含有する鉄粉圧粉体における潤滑剤の分解過程と、焼結体汚れの形成過程の模式図を図 4 に示す。脱ロウの初期において、融点以上に加熱された潤滑剤は、固体から液体に変態する。潤滑剤融液は加熱とともに膨脹し、圧粉体表面にしみ出し始める。潤滑剤が分解温度以上に加熱されると、気化した潤滑剤の圧力によって、潤滑剤融液が最も通過しやすい経路（開気孔）を通して圧粉体表面に押し出される。分解ガスとともに押し出された潤滑剤融液は、この滲出点で発泡する。潤滑剤融液がさらに加熱されると有機成分は分解・揮発するが、金属や金属酸化物を含む無機成分は滲出点近傍に残存する。残存した無機物質が圧粉体と高温で反応することによって<sup>6)</sup>、焼結体の表面の粗度が増大し、取り除くことのできないシミを形成すると考えられる。

### 4.2 脱ロウおよび汚れ形成の制御因子

上記のような脱ロウモデルに基づいて考えると、焼結体表面の汚れを回避するためには、以下に述べるような脱ロウの三つの素過程に着目することが重要であると考えられる。

第一に、潤滑剤、鉄粉、その他添加剤などの出発物質の特性である。潤滑剤に起因する無機物質が鉄粉と反応して汚れを形成する前に、潤滑剤を完全に分解・揮発させなくてはならない。したがって、潤滑剤の分解温度は可能な限り低温とすべきである。また、鉄粉や潤滑剤に含有される無機物質濃度を低下させる必要がある。

次に、潤滑剤が開気孔を通して表面に移動する過程に着目すべきである。潤滑剤融液の移動を低温で完了させるためには、圧粉体の厚みは薄く、開気孔率が高いほど好ましい。また、潤滑剤融液が圧粉体表面の特定部位へ集中するのを回避するためには、開気孔率が高い方が有利である。本研究では圧粉体密度は脱ロウ挙動に影響を及ぼさなかったが、圧粉体密度を  $7.0 \text{ Mg/m}^3$  未満とすることによって開気孔率が増大すれば、ZnSt に起因する Zn のような無機物質の局所への偏析を緩和することができると考えられる。

最後に、本報告では検証できていないが、最終的に汚れが形成される反応、すなわち潤滑剤、圧粉体、雰囲気ガスの三者間の反応にも着目しなくてはならないと考えられる。

## 5. おわりに

ZnSt や EBS を含有する鉄系圧粉体を  $1130^\circ\text{C}$  まで昇温し、

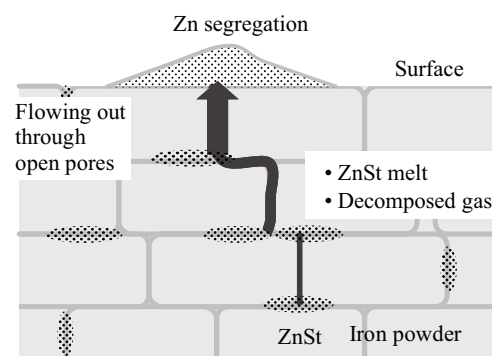


図 4 潤滑剤として ZnSt (ステアリン酸亜鉛) を添加した鉄粉圧粉体における脱ロウ過程および焼結体汚れ形成過程の模式図

Fig. 4 Model of dewaxing and stain formation for the compact of the iron powder mixed with the lubricant, Zinc stearate (ZnSt)

脱ロウ過程を直接観察した。この観察結果および、形成された焼結体汚れの形態と組成の分析結果に基づいて、脱ロウモデルを立て、焼結体汚れを回避するために重要な視点を提言した。本研究の主要な結論は以下のとおりである。

- (1) ZnSt を含有する圧粉体を  $\text{N}_2$  ガス中で焼結すると、焼結体汚れが顕著に発生したが、EBS 添加品では汚れが観察されなかった。
- (2) 潤滑剤融液の滲出開始温度は、ZnSt 添加品が EBS 添加品よりも  $50^\circ\text{C}$  高温であった。
- (3) ZnSt を添加し偏析防止処理した鉄粉は、ZnSt を単純混合した鉄粉に比較して、潤滑剤の滲出開始温度、発泡開始温度が約  $20^\circ\text{C}$  低かった。
- (4) 圧粉体密度が  $7.0, 7.2 \text{ Mg/m}^3$  の試料では、脱ロウ挙動に差異は観察されなかった。
- (5) 潤滑剤の滲出温度と圧粉体厚みは無関係であったが、圧粉体が厚いほど、潤滑剤融液の液溜まりが大きくなった。
- (6) ZnSt 添加品の焼結体汚れは、同心円状に表面形態と酸化度が変化しており、汚れの中心部には Zn が偏析していた。このことは、ZnSt の融液が汚れの中心部から滲出したことを示すと考えられる。
- (7) 焼結体汚れを回避するためには、潤滑剤や鉄粉などの原料の物性、潤滑剤融液の移動過程、および潤滑剤・圧粉体・雰囲気ガスの三者間の反応を制御することが重要である。

### 参考文献

- 1) Legzdins, C. F.; Samarasekera, I. V.; Troczynski, T. Proc. 1998 PM World Congress. 1998, p. 266.
- 2) Dwyer, J.; Nayar, H.; Gerristead, W.; Wasiczko, B. Adv. Powder Metall. & Particul. Mater. 1992, p. 3-183.
- 3) White, G.; Nayar, H. Adv. Powder Metall. & Particul. Mater. 1996, vol. 3, p. 10-27.
- 4) German, R. M. Inter. J. Powder Met. 1987, vol. 23, no. 4, p. 237.
- 5) Nayar, H. S. Metals Handbook 9th Ed. vol. 7, compiled by Klar, E. American Society for Metals, Ohio, 1984, p. 339.
- 6) 亀岡猛, 石原弘一, 浜本弘, 大林幹男. 粉体粉末冶金協会講演概要集.

1983, p. 78.

- 7) 近藤幹夫, 竹本恵英, 浦田勇. 粉体および粉末冶金. 1998, vol. 45, no. 5.
- 8) Kawano, T.; Ono, T.; Ozaki, Y. Euro PM2009 Congress Proceedings (Sintering). 2009.
- 9) 河野貴史, 尾野友重, 尾崎由紀子. 粉体粉末冶金協会講演概要集. 平成 21 年度春季大会. 2009, p. 132.
- 10) 河野貴史, 尾野友重, 尾崎由紀子. 材料とプロセス. vol. 22, no. 2, 2009, p. 1094.



河野 貴史



尾野 友重



尾崎由紀子