受賞記念講演：第56回技術功績賞（2017年度）

粉末冶金原料成形用粉末潤滑剤の開発

安達 恭史*

ADEKA ケミカルサプライ(株)管理本部企画部, 〒113-0033 東京都文京区本郷1-4-5.

Development of Powder Lubricant for Compacting Raw Material Powders in Powder Metallurgy

Kyoushi ADACHI*

Planning Department of ADEKA CHEMICAL SUPPLY CORPORATION, 1-4-5 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan.

Received August 8, 2020; Revised November 30, 2020; Accepted November 30, 2020

ABSTRACT

This technology was developed by surveying the characteristics of powder lubricants as raw material powders prepared for powder metallurgy from melting and mixing N, N'-ethylene-bis-stearamide (EBS) and lithium stearate. The author found that not only the particle size and composition of the EBS-containing wax composite agent but also the crystal polymorphism that originated from the EBS affected the powder characteristics, lubricant properties, and compact powder characteristics of the metal powder of the raw material and that the difference between the M-type and the S-type presented different trends. The M-type is preferable for the improvement of flow characteristics and the apparent density of the metal powder of the raw material, and the blending quantity of lithium stearate also affects the flow characteristics. The M-type is preferable for the effect of improving transverse rupture strength. The S-type is preferable for the realization of both the reduction of ejection pressure and improvement in the compact powder characteristics (green density and spring back).

KEY WORDS

powder lubricant, EBS, polymorphism, flow characteristics, compact powder characteristics

1 緒 言

粉末冶金は、第二次世界大戦を契機に欧州・米国において発展した金属加工技術である¹⁾。日本においても、戦前から既に製造されていたタングステン、モリブデン線、超硬合金、含油軸受合金等は、戦後、生産量の増大、品質の向上とともに応用分野を拡大してきた¹⁾。粉末冶金は、金属加工技術の中で複雑形状を低コストで効率よく大量生産することを可能とし、今日では焼結機械部品の生産量の90%以上が輸送機械用途であり²⁾、自動車部品として数多く実用化されている³⁻⁵⁾。近年、地球環境問題への取り組みが注目され、自動車の燃費向上や環境配慮型自動車の開発が進められており、粉末冶金製品の小型化・軽量化や磁性材料等へと適用範囲が拡大していること、粉末冶金製品の特性が密度に依存することから単位体積あたりの高強度化が求められ、高密度な圧粉成形が必要となっている⁶⁻⁷⁾。高密度な圧粉体を得るためには、工業的に使用されているステアリン酸亜鉛や、ワックスと呼

ばれるN,N'-エチレンビスステアリン酸アミド(EBS)から代替可能で、原料粉末に良好な流動性を付与し、高圧力の圧粉成形に耐え、極力金属元素を含まない脱脂性の優れた潤滑剤の開発が必要である。これら技術課題に対し、粉末冶金の発達と並行して粉末冶金原料成形用粉末潤滑剤(以下、粉末潤滑剤という)の諸特性に関する研究および開発が進められて来た。

粉末潤滑剤に関連した先行研究について時系列に概説すると、第二次世界大戦終結後間もない1940年代後半に、鉄粉に添加する粉末潤滑剤としてステアリン酸を使用した潤滑効果、圧粉体特性、焼結体特性に及ぼす影響に関する基礎的研究が行われ⁸⁻⁹⁾、ステアリン酸の添加量は、鉄粉に対して1.0 mass%までであれば効果的に利用できるが、2.0 mass%以上になると焼結体の外観不良や気孔が多くなる等の悪影響が生じること、2回成形2回焼結(2P2S)工法を用いる場合において焼結体特性のばらつきが減少することが見出された。また、粉末潤滑剤としてステアリン酸亜鉛等の金属せっけん類、EBS、パラフィンワックスや蜜ロウ等の動植物油脂や鉱

* Corresponding author, E-mail: kyohshi@adeka.co.jp

物油等の利用について研究が行われており¹⁰⁾、1940年代末には、今日、粉末冶金で一般的に使用されているステアリン酸亜鉛やEBSは、粉末冶金用の潤滑材料として知られた存在であった。

1950年代には、更に潤滑材料が詳細に検討され、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、およびオレイン酸が効果的であることが見出された¹¹⁾。また、粉末潤滑剤として鉄粉に混合して使用する場合、粉末潤滑剤が具備すべき特性として、原料粉末全体に均一かつ容易に混合・分散できること、操業中に治具等の温度上昇によって潤滑剤が軟化・溶融しないように融点や軟化点が適切に高いこと、強力な潤滑膜を有すること、加熱により圧粉体から容易に気化・逸散でき、その際には分解ガスが焼結炉等の電熱線や炉材を損傷しないこと等が指摘された¹²⁾。

1960年代には、ステアリン酸亜鉛やEBSを中心とした工業用脂肪酸誘導体の粉末潤滑剤について、圧粉成形性の改善、圧粉体や焼結体の高強度・高密度化等の品質向上を目的とした最適な潤滑材料の探索、各種鉄粉等への添加量の最適化等、工業的利用上の応用研究が行われた¹³⁻¹⁵⁾。

1970～1980年代には、粉末潤滑剤は、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛やEBSの使用が一般的となり、還元鉄粉、電解銅粉、アトマイズ鉄粉、ステンレス粉末等、圧粉成形する原料粉末の多様化に伴って、これら各種原料粉末に適した粉末潤滑剤の検討、混合粉末特性、圧粉体や焼結体に及ぼす影響¹⁶⁻¹⁷⁾、更には金型潤滑法に利用した場合の潤滑剤の効果¹⁸⁻¹⁹⁾、各種金属せっけんを粉末潤滑剤として使用した場合のスプリングバック等の圧粉体特性²⁰⁻²³⁾、焼結体寸法変化²⁴⁾等の基礎的研究が行われた。また、従来の金属せっけんやEBSに替わる新しいワックス系粉末潤滑剤として変性EBSも提案され、潤滑材料の開発も試みられた²⁵⁾。

1990年代には、1980年代に鉄粉メーカーによって開発されたプレミックス原料粉末の需要が増加した²⁶⁾。プレミックス原料粉末は、特殊有機バインダーを使用し、電解銅粉、グラファイト、粉末潤滑剤の偏析や発塵を抑制する。プレミックス原料粉末の流動性は改善しているが、添加する粉末潤滑剤によって流動度、見掛け密度、圧粉体密度、寸法等が変化する

ため、改良研究が進められた²⁷⁻³⁰⁾。プレミックス原料粉末に適応する粉末潤滑剤の開発も進められ³¹⁾、粉末潤滑剤に関しては、要求性能の高度化に対応する複合剤の開発およびその特性に関する研究が行われた³²⁻³⁴⁾。

2000年以降は、プレミックス原料粉末に添加する粉末潤滑剤のワックス化と粉体特性の向上を目的とした基礎的研究が継続的に行われているが³⁵⁾、従来の粉末潤滑剤の利用が多く、新しい粉末潤滑剤の開発事例は少ない。従来の粉末潤滑剤の材料開発と異なる視点の研究事例として、本開発に関連する、RosenとFranklinらが発明したEBSの結晶多形技術³⁶⁾を応用したEBS含有ワックス複合剤の開発³⁷⁻³⁸⁾、静電付着用金型潤滑剤の開発³⁹⁾等がある。

以上の如く粉末潤滑剤の利用に関する研究・開発は継続的に行われてきたが、今日においてもステアリン酸亜鉛やEBS等のワックスおよびこれらを組み合わせた複合剤の利用検討が繰り返し行われており、新しい潤滑材料の探索や開発はほとんどない。

本開発は、RosenとFranklinらが発明した、複数の結晶構造が共存するEBSにおける結晶多形に着目し、EBSを含む脂肪酸アミド化合物とステアリン酸リチウム複合剤における結晶構造の制御が添加した原料金属粉末の粉体特性および圧粉特性に及ぼす影響を調査したので報告する。

2 試料および実験方法

2.1 粉末潤滑剤の調製方法

Table 1に本実験で使用した粉末潤滑剤の成分を示す。No. 1～6は、共通の原料として市販のEBSワックス (EBS-Wax) (ADEKA ケミカルサプライ (株) 製, AFWTM) およびNo. 7のステアリン酸リチウム (LiSt) ((株) ADEKA 製, LISTM) を使用し、Fig. 1に示した手順に従って調製した。No. 8は粉末冶金で一般的に使用されている市販のステアリン酸亜鉛 (ZnSt) ((株) ADEKA 製, ZNS-730TM) をそのまま使用した。なお、評価に使用した粉末潤滑剤に含有されている脂肪酸誘導体の分子構造をTable 2に示す。

評価試料No. 1～3の調製方法は、粉末状の潤滑剤原料を全量200 gとして、No. 1はEBSワックスのみを200 g溶融容器

Table 1 Types and characteristics of powder lubricants for examination.

No.	Powder lubricants	Types	Components	Particle size (μm)		
				d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀
1	EBS-Wax	M-type* ¹ , Mixed lubricants	EBS/Fatty amide	17	44	112
2	90 mass% EBS-Wax-10 mass% LiSt		EBS/Fatty amide/Lithium stearate	15	39	89
3	80 mass% EBS-Wax-20 mass% LiSt		EBS/Fatty amide/Lithium stearate	16	46	111
4	EBS-Wax	S-type* ² , Mixed lubricants	EBS/Fatty amide	8	27	79
5	90 mass% EBS-Wax-10 mass% LiSt		EBS/Fatty amide/Lithium stearate	9	33	96
6	80 mass% EBS-Wax-20 mass% LiSt		EBS/Fatty amide/Lithium stearate	6	32	87
7	LiSt	Metal soaps	Lithium stearate	3	10	45
8	ZnSt		Zinc stearate	2	13	38

*1: Contains the metastable-stable crystal phase derived from EBS.

*2: Contains the stable crystal phase derived from EBS.

Fig. 1 Preparation scheme for wax complex containing EBS.

Table 2 Molecular structure of powder lubricants for examination.

Components	Molecular structure
EBS	
Fatty amide	
Lithium stearate	
Zinc stearate	

に充填した。溶融容器は、内面がフッ素樹脂加工された一般的なIH型ヒーター用の調理容器（内側寸法 $\phi 180 \times 80$ mm）をそのまま使用した。EBS ワックスとステアリン酸リチウムを含有するNo. 2, 3は、質量で所定の配合比率となるように潤滑剤原料をNo. 1と同様に溶融容器に充填し、443~453 Kの範囲で加熱して溶融混合した。加熱装置は、市販の調理用IH型ヒーター（アイリスオーヤマ（株）製、EIH-14）を使用した。各原料が完全に液体状態で相溶したことを目視確認後、速やかにステンレス製バット容器（内側寸法 $920 \times 500 \times 30$ mm）に移して室温296 K、相対湿度17%の雰囲気下、固化物の表面温度が313 K以下になるまで静置放冷した。

得られた固化物の粉碎は、一般的な微粉碎機（東京アトマイザー製造（株）製、SAMPLE-MILL）を使用し微粉化した（内側ステンレス製スクリーンの目開き0.5 mmを使用）。微粉化した粉末は、JIS Z 8801の平織試験用ふるい（内側寸法 $\phi 200 \times 60$ mm）、目開き75 μ mを使用して分級し、ふるい目を通じた微粉末をそれぞれNo. 1~3とした。

評価試料No. 4~6の調製方法は、No. 1~3の各固化物の約半量（約100 g）を取り分けてそれぞれアルミ箔に包み、これらを343 K設定の恒温槽内で5時間、静置加熱した。加

熱後、恒温槽から取り出して室温で静置して固化物の表面温度が313 K以下になるまで放冷した後、No. 1~3と同様に粉碎・分級処理をしてNo. 4~6とした。

2.2 粒度分布測定

各粉末潤滑剤の粒度分布は、レーザー回折式粒度分布計サイクロン噴射型乾式ユニット（（株）島津製作所製、SALD-2300）で測定し、積算10, 50, 90%（それぞれ d_{10} , d_{50} , d_{90} ）の粒子径を各試料の粒度分布特性値とした。

2.3 粉末潤滑剤の形態観察

粉末潤滑剤のうち、No. 1, 3, 4, 6~8の6種類を選択して各粉末潤滑剤の粒子形状観察をSEM（（株）日立ハイテクノロジーズ製、SU5000型）で行った。SEM画像の撮影倍率は500倍で行った。

2.4 粉末X線回折測定

粉末潤滑剤の結晶構造の相違を確認するため、粉末潤滑剤のうち、No. 1, 3, 4, 6およびステアリン酸リチウムのNo. 7を選択し、粉末X線回折（XRD）（（株）リガク製、Multi Flex）測定を行った。粉末XRD測定は、CuK α 線を用いた。走査速度は10 degree/min、走査範囲は2~90 degreeとした。

2.5 示差走査熱量分析

粉末潤滑剤の熱的特性を調査するため、示差走査熱量 (DSC) (セイコーインスツルメンツ (株) 製, DSC6200) 分析を行った。各試料を約 0.3 mg 採取して専用のアルミ容器に充填、精秤した後、昇温速度 3 K/min, 303~443 K の範囲で測定した。

2.6 粉末潤滑剤を添加した混合鉄粉の流動度と見掛け密度の評価

各粉末潤滑剤を所定量添加した混合鉄粉は、市販の純鉄粉 ((株) 神戸製鋼所製, アトメル 300 M) 497 g に対し各粉末潤滑剤を 3 g 添加 (99.4 mass% Fe - 0.6 mass% Lubricant) し、V 形混合機 (筒井理化学器械 (株) 製, VM-2 型) を使用し、回転数 20 rpm で 15 分間混合し調製した。混合鉄粉の流動度の測定は、JIS Z 2502 (オリフィス孔径 $\phi 2.63$ mm) に準拠し、混合鉄粉の見掛け密度の測定は、JIS Z 2504 に準拠した。測定は各試料 3 回ずつとし、その平均値を算出した。測定は、室温 294 K, 相対湿度 38% の雰囲気下で行った。

2.7 混合鉄粉の流動性の評価

混合鉄粉の流動性は、2.6 で各試料の流動度測定時に混合粉末が流動する様子を観察した。観察方法は、各混合鉄粉がオリフィス孔から流動開始してから 10 秒後の様子をオリフィス上方から、「手振れ」防止のため実験用スタンドに固定した移動携帯電話内蔵デジタルカメラ (ソニーモバイルコミュニケーションズ (株) 製, SOV37SSA) で撮影し、混合鉄粉の流動性を観察した。

2.8 圧粉体特性の評価

2.8.1 供試体の作成方法

供試体の作成は、浮き型 (floating die) を使用した。浮き型の外寸法は、 $\phi 100 \times 30$ mm で、約 36×10 mm² の加圧面積を有する超鋼型を炭素鋼リング内に焼きばめしたものを使用した。キャビティの 4 隅は、圧粉成形時に応力集中を緩和させるためにフィレット半径 $R = 2$ mm に加工されたものである。作成した供試体の狙い寸法は、長さ $L = 36$ mm, 幅 $W = 10$ mm, 厚さを $T = 6$ mm とした。加圧面積 S_1 および側面積 S_2 は、式 (1), (2) より計算できる。

$$S_1 = W \cdot L - (4 - \pi) \cdot R^2 \quad (1)$$

$$S_2 = 2 (\pi R + L + W - 4R) \cdot T \quad (2)$$

S_1 : 加圧面積 (mm²), S_2 : 側面積 (mm²), L : 供試体の長さ (mm), W : 供試体の幅 (mm), T : 供試体の厚さ (mm), R : 供試体のフィレット半径 (mm), π : 円周率

混合鉄粉は、2.6 で調製したものを使用した。供試体は、混合粉末約 15 g を秤って金型キャビティ内に供給し、万能試験機 ((株) 島津製作所製, UEH-50) で成形圧力 600, 700, 800 MPa の 3 水準で圧粉成形し、各試料 3 個ずつ作成した。供試体の作成は、室温 273 K, 相対湿度 39% の雰囲気で行った。

2.8.2 抜き出し圧の測定

抜き出し圧の測定は、2.8.1 で各混合鉄粉を圧粉した後、抜き出し速度 40 mm/min. で供試体を金型から抜出すときの初動する瞬間の抵抗力、すなわち、供試体と金型内壁面との接触

面における単位面積当たりの初動する瞬間の抜き出し圧力を測定し、各 $n = 3$ 回の平均値を求めた。抜き出し圧の測定方法は、JPMA P 13-1992 を参考にした。

2.8.3 圧粉体密度の測定

圧粉体密度の測定は、得られた各供試体を精秤した後、外側寸法をクーラントブルーフマイクロメーター ((株) ミットヨ製, MDC-25MJ 及び MDC-50MJ) を使用して L, W, T 各 3 か所測定し、各平均値を用いて圧粉体密度を算出した。

2.8.4 スプリングバック測定

スプリングバックの測定は、供試体の W (ねらい寸法 10 mm) の寸法変化から式 (3) より算出した。なお、 W 値は 2.8.3 の測定結果を使用した。

$$W_{SB} = (W - 10) \cdot 100/10 \quad (3)$$

W_{SB} : スプリングバック (%), W : 供試体の幅 (mm)

2.8.5 圧粉体抗折強度の測定

圧粉体の抗折強度 (Transverse Rupture Strength, TRS) の測定は、2.8.1 の万能試験機を使用して測定し、各 $n = 3$ の平均値を求めた。圧粉体の抗折強度の測定方法は、JPMA M 09-1992 に準拠した。

3 実験結果および考察

3.1 粉末潤滑剤試料の特性

3.1.1 粒度分布測定結果

粒度分布測定結果を Table 1 に示す。Fig. 1 に示した粉末潤滑剤の調製手順において、Fig. 2 に示す冷却曲線によって得た固化物を粉砕・分級した No. 1~3 と、この固化物を更に 343 K で 5 時間、加熱処理した後に粉砕・分級した No. 4~6 の粒度を d_{50} で比較すると、No. 1~3 は 39~46 μm だったのに対し、No. 4~6 は 27~33 μm であった。EBS 含有ワックス複合剤は、固化物の加熱処理を施すことにより細くなる傾向を示した。No. 4~6 は固化後の加熱処理により結晶構造が変化し、結晶が脆くなって粒度が細くなったと考えられる。比較剤の金属せっけん No. 7, 8 は、No. 1~6 と比べて粒度は細かく、 d_{50} は 10~13 μm であった。

Fig. 2 Cooling curve in crystallization of wax complex containing EBS.

Fig. 3 SEM image of powder lubricant ($\times 500$).

3.1.2 粉末潤滑剤の形態観察結果

Fig. 3にSEM画像を示す。EBS含有ワックス複合剤の粒子 (No. 1, 3, 4, 6) は、金属せっけん (No. 7, 8) の様な微粉末が少なく、 $50\mu\text{m}$ 以上の粗い粒子が含まれていた。EBS含有ワックス複合剤の粒子形状は、やや丸みを帯びていたが不定形であった。ステアリン酸リチウムを含有しないEBS含有ワックス複合剤No. 1は、不定形かつ細長い形状の一次粒子の混在が認められた。粉末潤滑剤試料の一次粒子の形状や粒径は異なっており、粉末潤滑剤の組成や結晶構造の違いによる粉末潤滑剤の表面状態も影響しているものと考えられる。

3.1.3 DSC分析結果

Fig. 4にDSC分析結果を示す。RosenとFranklinらと同様に、No. 1～6について、DSCでEBS由来と考えられる337 K近傍に現れる準安定相の吸熱ピークの有無により確認した。No. 1～3は、いずれも337 K近傍に準安定相の存在を示す吸熱ピークが認められたが (Fig. 4 (a)-(c))、343 K設定の恒温槽内で5時間、静置し加熱処理したことでNo. 1～3は全てこの吸熱ピークは消滅し (Fig. 4 (d)-(f))、EBS由来の安定相を含むNo. 4～6に結晶相転移したことが示唆された。

3.1.4 粉末XRD測定結果

Fig. 5にEBS含有ワックス複合剤 (No. 1, 3, 4, 6) および熱処理をしていないステアリン酸リチウム (No. 7) の粉末XRD分析結果を示す。 $2\theta = 20, 22, 23$ degree近傍に現れたBragg反射強度パターンがNo. 1, 3とNo. 4, 6で異なり、調製手順の違いによって結晶構造が異なることが確認された。また、ステアリン酸リチウムを含有した試料No. 3, 6 (Fig. 5 (b), (d)) は、それぞれの結晶構造においてステアリン酸リチウムを含有しないNo. 1, 4 (Fig. 5 (a), (c)) の結晶構造と類似性が認められたが、ステアリン酸リチウムもFig. 1の加熱処理によってそれ自体の結晶構造が相転移を生じてEBSの

Fig. 4 DSC measurement data of powder lubricants: (a) No. 1, (b) No. 2, (c) No. 3, (d) No. 4, (e) No. 5, (f) No. 6, (g) No. 7 and (h) No. 8.

Fig. 5 Powder X-ray diffraction pattern of lithium stearate and wax complex containing EBS: (a) No. 1, (b) No. 3, (c) No. 4, (d) No. 6 and (e) No. 7.

結晶多形現象に影響を及ぼしている可能性が考えられるため、ステアリン酸リチウム単体での調査も必要と考えられる。EBS ワックス複合剤の結晶構造解析の分析手法も含めて今後の研究課題とする。

Fig. 4 に示した DSC の 337 K 近傍の吸熱ピークと Fig. 5 に示した粉末 XRD 分析結果を比較すると、EBS 由来と考えられる結晶構造の変化によるものと判断できるため、ここで、No. 1~3 の準安定-安定相混在型を“M-type”，No. 4~6 の安定相型を“S-type”と定義し、以下 M-type, S-type と呼ぶ (Table 1)。

3.2 潤滑剤混合粉末の特性

3.2.1 混合鉄粉の流動度と見掛け密度の評価結果

Fig. 6 (a) に混合鉄粉の流動度の結果を示す。M-type, S-type 共にステアリン酸リチウムの配合比率が高くなるにつれて混合鉄粉の流動度は速くなる傾向を示し、結晶構造の違いで比較すると M-type は No. 3 を添加した混合鉄粉の流動度 22.7 sec/50 g で最も速く、S-type は No. 6 を添加した混合鉄粉が 23.5 sec/50 g であった。金属せっけんのうち、ステアリン

酸リチウム No. 7 よりもステアリン酸亜鉛 No. 8 の流動度が 2 sec 以上速く 22.8 sec/50 g で流動した。粉末潤滑剤 No. 1~8 で比較すると、M-type の No. 3 を添加した混合鉄粉がステアリン酸亜鉛を添加した混合鉄粉とほぼ同等で最良の流動度を示した。

Fig. 6 (b) に混合鉄粉の見掛け密度の結果を示す。金属せっけんを添加した混合鉄粉の見掛け密度は 2 種類ともに 3.35 Mg/m³ 以上の高い値を示した。M-type と S-type では共に金属せっけんを添加した混合鉄粉の見掛け密度には及ばなかったが、M-type は、ステアリン酸リチウムの配合比率が高くなるにつれて混合鉄粉の見掛け密度は上昇する傾向を示し、No. 3 を添加した混合鉄粉の見掛け密度は 3.31 Mg/m³ で、金属せっけんを除いた粉末潤滑剤のうちで最も良好であった。一方、S-type は、ステアリン酸リチウムの配合比率が高くなるにつれて混合鉄粉の見掛け密度は低下する傾向を示した。S-type のうちステアリン酸リチウムを含まない No. 4 を添加した混合鉄粉の見掛け密度が最も高かったが 3.20 Mg/m³ 未満で、

Fig. 6 Powder characteristics of lubricant mixed iron powder (99.4 mass% Fe-0.6 mass% Lubricant): (a) Flow rate and (b) Apparent density.

Fig. 7 Flow characteristics observation of lubricant mixed iron powder (99.4 mass% Fe-0.6 mass% Lubricant) at 10 seconds after the start of flow.

3.31 Mg/m³ の No. 3 に及ばなかった。

上記の結果から、EBS 含有ワックス複合剤 No. 1～6 のうち、ステアリン酸リチウムを 20 mass% 含有し、かつ結晶構造が M-type の No. 3 が混合鉄粉の流動度および見掛密度においてステアリン酸亜鉛に準じた効果を発現することがわかった。混合鉄粉の流動度および見掛密度に影響を及ぼす EBS 含有ワックス潤滑剤において、鉄粉の粉体特性に影響する因子としては、EBS とステアリン酸リチウムの熔融混合による結晶多形現象が考えられる。この因子が鉄粉の流動度と見掛密度に影響を及ぼすメカニズムは解明されていないが、ステアリン酸リチウムを含有した EBS 含有ワックス複合剤の結晶構造の違いに因る物質の硬さや結晶の脆さ等が鉄粉の流動度と見掛密度に影響を及ぼしていると考えられる。今後の研究課題とする。

3.2.2 混合鉄粉の流動性の評価結果

Fig. 7 に結果を示す。工業的に使用されているステアリン酸亜鉛等の金属せっけんを添加した混合鉄粉の流動性は、オリフィス孔から流動開始後、安定した Mass-flow⁴⁰⁾ を示した。EBS 含有ワックス複合剤を添加した混合鉄粉の流動性は、M-type の No. 2, 3 が金属せっけんに近い流動性を示したが、No. 1 および S-type の No. 5, 6 は、Rat-hole⁴⁰⁾ 傾向が認められた。ステアリン酸リチウムを含まない No. 4 を添加した混合鉄粉の流動性は、Funnel-flow⁴⁰⁾ 傾向を示した。EBS 含有ワックス複合剤のうち、ステアリン酸リチウムを 20 mass% 含有し、かつ結晶構造が M-type の No. 3 が最も安定した Mass-flow を示した。流動性の差異を発現する要因として、組成や結晶構造の相違による、粉末潤滑剤粒子間の摩擦力や、粉末潤滑剤とオリフィス内壁面との接触面の付着力が影響していると考え

Fig. 8 Ejection pressure of compacted iron powder with 0.6 mass% of powder lubricant added.

えられる。また、Mass-flow を示した金属せっけんの比較では、ステアリン酸リチウムを添加した混合鉄粉は、ステアリン酸亜鉛を添加した混合鉄粉の流動度より 2 sec 以上も遅い値を示しており (Fig. 6 (a))、粉末潤滑剤を添加した混合鉄粉の流動度を比較する場合は、定量的な数値比較だけでなく、目視観察による定性的評価も考慮することが重要と考えられる。

3.2.3 抜き出し圧測定の結果

Fig. 8 に抜き出し圧の結果を示す。各粉末潤滑剤の特性として、圧粉体の成形圧力が 600, 700, 800 MPa と高くなるにつれて、抜き出し圧も上昇する傾向を示した。EBS 含有ワックス複合剤 No. 1～6 は、各成形圧力条件において、粉末潤滑剤間の顕著な差異は認められなかった。金属せっけん No. 7, 8 は、各成形圧力条件において EBS 含有ワックス複合剤より抜き出し圧は高い傾向を示したが、ステアリン酸リチウムとステアリン酸亜鉛の抜き出し圧の顕著な差異はほとんど認められなかった。EBS 含有ワックス複合剤 No. 6 を添加した圧粉体の抜き出し圧は、成形圧力 600 MPa の条件では 11.2 MPa と最も低く、ステアリン酸亜鉛 No. 8 を添加した圧粉体の抜き出し圧は 12.0 MPa と最も高い値を示した。また、EBS 含有ワックス複合剤 No. 5 を添加した圧粉体の抜き出し圧は、成形圧力 700, 800 MPa の各条件において、それぞれ 12.7, 13.7 MPa と最も低く、ステアリン酸リチウム No. 7 を添加した圧粉体の抜き出し圧は、成形圧力 700, 800 MPa の各条件において、それぞれ 13.7, 15.3 MPa と最も高い値を示した。

粉末潤滑剤の特性と抜き出し圧との相関関係を考察するため、Fig. 9 に成形圧力 700 MPa における粉末潤滑剤の粒度 (d_{50}) と抜き出し圧の相関図を示す。粉末潤滑剤の粒度と抜き出し圧の関係は、M-type, S-type, 金属せっけん、それぞれで負の相関関係が認められた。粒度の細かい金属せっけんを添加した圧粉体の抜き出し圧は高く、粒度の粗い EBS 含有ワックス複合剤を添加した圧粉体の抜き出し圧は低い傾向を示した。このことから、各粉末潤滑剤による鉄粉粒子間の空隙充填性の違いが影響していると考えられる⁴¹⁾。EBS 含有ワックス複合剤の結晶 type で比較すると、S-type の抜き出し圧は、粒度の粗い M-type とほぼ同等であったが、粉末潤滑剤の全体的傾向より低めに分布した。これは粉末潤滑剤の結晶の硬さに起因す

Fig. 9 Relationship between d_{50} and Ejection pressure at compacting pressure of 700 MPa.

る潤滑膜の強度に差が生じているものと考えられる。

上記の結果から、EBS 含有ワックス複合剤を添加して抜き出し圧を低減させる場合は、S-type が有効であるが、その粒度を調整する必要がある。

3.2.4 圧粉体密度の測定結果

Fig. 10 に圧粉体密度の測定結果を示す。各粉末潤滑剤の特性として、圧粉体の成形圧力が 600, 700, 800 MPa と高くなるにつれて、圧粉体密度も上昇する傾向を示した。EBS 含有ワックス複合剤 No. 1～6 と金属せっけん No. 7, 8 を比較すると、金属せっけんを添加した圧粉体密度が高くなった。特に、ステアリン酸リチウム No. 7 は、各成形圧力条件において最も高い値を示し、成形圧力 600, 700, 800 MPa の各条件でそれぞれ 7.13, 7.25, 7.31 Mg/m^3 であった。一方、EBS 含有ワックス複合剤と比較すると、ステアリン酸リチウムの配合比率が 10 mass% の No. 2 と No. 5 は、各成形圧力条件で圧粉体密度が高く、成形圧力 600, 700, 800 MPa の各条件で、それぞれ No. 2 は 7.10, 7.21, 7.28 Mg/m^3 、同様に No. 5 は 7.11, 7.21, 7.28 Mg/m^3 で、ほぼ同等の圧粉体密度であったが、金属せっけんよりも低い値であった。また、ステアリ

Fig. 10 Green density of compacted iron powder with 0.6 mass% of powder lubricant added.

Fig. 11 Relationship between d_{50} and Green density at compacting pressure of 700 MPa.

Fig. 12 Relationship between Green density and Ejection pressure at compacting pressure of 700 MPa.

ン酸リチウムの配合比率が20 mass%のNo. 3およびNo. 6を添加した圧粉体密度は、各成形圧力条件でNo. 2およびNo. 5よりも圧粉体密度は低下する傾向を示し、ステアリン酸リチウムの配合比率に最適値を有することが示唆された。

粉末潤滑剤の特性と圧粉体密度との関係を考察するため、Fig. 11に成形圧力700 MPaにおける粉末潤滑剤の粒度(d_{50})と抜き出し圧の相関図を示す。粉末潤滑剤の粒度と圧粉体密度の関係は、M-typeと金属せっけんは負の相関関係が認められ、S-typeは弱い正の相関関係が認められた。粒度の細かい金属せっけんを添加した圧粉体密度は高く、粒度の粗いEBS含有ワックス複合剤を添加した圧粉体密度は低い傾向を示した。EBS含有ワックス複合剤の結晶typeに着目すると、S-typeは、粒度の細かいM-typeに比べて圧粉体密度を高める効果は高かった。

圧粉体密度と潤滑特性との関係を考察するため、Fig. 12に成形圧力700 MPaにおける圧粉体密度と抜き出し圧の相関図を示す。圧粉体密度と抜き出し圧の関係は、M-typeと金属せっけんは正の相関関係が認められ、S-typeはほとんど相関関係が認められなかった。さらに、密度一定で比較すると、EBS

含有ワックス複合剤M-typeとS-typeは、金属せっけんより著しく低い抜き出し圧を示した。

上記の結果から、EBS含有ワックス潤滑剤を添加して圧粉体密度を高める場合は、添加する粉末潤滑剤の潤滑特性を考慮すると、S-typeで粒度を調整する方法が有効と考えられる。

3.2.5 スプリングバックの測定結果

Fig. 13に圧粉体のスプリングバック(W_{SB})の測定結果を示す。各粉末潤滑剤の特性として、圧粉体の成形圧力が600, 700, 800 MPaと高くなるにつれて、 W_{SB} 値も上昇する傾向を示した。EBS含有ワックス複合剤No. 1~6と金属せっけんNo. 7, 8を比較すると、ステアリン酸リチウムの配合比率が10 mass%のNo. 5が最も低い W_{SB} 値を示し、成形圧力600, 700, 800 MPaの各条件でそれぞれ0.150, 0.200, 0.250%であり、No. 2もNo. 5とほぼ同等の W_{SB} 値を示した。ステアリン酸リチウムを含有しないNo. 4が最も高い値を示し、成形圧力600, 700, 800 MPaの各条件でそれぞれ0.420, 0.510, 0.570%であった。ステアリン酸亜鉛No. 8は、No. 4に次いで W_{SB} 値が高く、成形圧力600, 700, 800 MPaの各条件でそれぞれ0.430, 0.480, 0.550%であった。

Fig. 13 Spring-back ratio (W_{SB}) of compacted iron powder with 0.6 mass% of powder lubricant added. Fig. 14 Relationship between Green density and W_{SB} at compacting pressure of 700 MPa. Fig. 15 Relationship between W_{SB} and Ejection pressure at compacting pressure of 700 MPa.

圧粉体密度と W_{SB} との関係を考えるため、Fig. 14 に成形圧力 700 MPa における圧粉体密度と W_{SB} の相関図を示す。圧粉体密度と W_{SB} の関係は、M-type と S-type は負の相関関係が認められたが、金属せっけんはほとんど相関関係が認められなかった。密度一定で比較すると、EBS 含有ワックス複合剤のうち No. 2 と No. 5 の W_{SB} 値は金属せっけんより著しく低く、EBS 含有ワックス複合剤の組成による特異性が認められた。

更に、 W_{SB} と潤滑特性との関係を考えるため、Fig. 15 に成形圧力 700 MPa における抜き出し圧と W_{SB} の相関図を示す。 W_{SB} と抜き出し圧との関係は、M-type と金属せっけんは負の相関関係が認められ、S-type は正の相関関係が認められた。 W_{SB} 一定で比較すると、EBS 含有ワックス複合剤は金属せっけんよりも著しく低い抜き出し圧を示し、特に S-type の No. 5 が優れていた。

上記の結果から、EBS 含有ワックス潤滑剤を添加して W_{SB} を低減させる場合は、添加する粉末潤滑剤の潤滑特性と圧粉体密度の向上を考慮すると、粒度が細くなり易い S-type が有効であり、組成も影響するものと考えられる。

3.2.6 圧粉体抗折強度の測定結果

Fig. 16 に圧粉体抗折強度 (TRS) の測定結果を示す。各粉末潤滑剤の特性として、圧粉体の成形圧力が 600, 700, 800 MPa と高くなるにつれて、TRS 値も上昇する傾向を示した。EBS 含有ワックス複合剤 No. 1～6 と金属せっけん No. 7, 8 を比較すると、EBS 含有ワックス複合剤を添加した圧粉体は、金属せっけんを添加した圧粉体よりも各成形圧力条件において TRS 値が高かった。EBS 含有ワックス複合剤間の比較では、ステアリン酸リチウムの配合比率が高くなるにつれ、TRS 値は低くなる傾向が認められた。金属せっけんの比較では、ステアリン酸リチウムとステアリン酸亜鉛の TRS 値に顕著な差異は認められなかったが、成形圧力 600 MPa 条件以外でステアリン酸亜鉛の TRS 値が低かった。特に、ステアリン酸リチウムを含有しない No. 1 を添加した圧粉体の TRS 値は、成形圧力 600, 700, 800 MPa の各条件でそれぞれ 15.8, 17.3, 18.2 MPa で最も高く、一方、ステアリン酸リチウム No. 7 を添加した圧粉体の TRS 値は、成形圧力 600 MPa 条件で 11.2 MPa、ステアリン酸亜鉛 No. 8 を添加した圧粉体の TRS 値は、成形圧力 700, 800 MPa の各条件で

Fig. 16 Comparison of Transverse Rupture Strength (TRS) of compacted iron powder with 0.6 mass% of powder lubricant added.

Fig. 17 Relationship between Green density and TRS at compacting pressure of 700 MPa.

それぞれ 12.5, 13.4 MPa と最も低かった。

圧粉体密度と TRS との関係を考えるため、Fig. 17 に成形圧力 700 MPa における圧粉体密度と TRS の相関図を示す。圧粉体密度と TRS の関係は、M-type, S-type, 金属せっけん、それぞれで正の相関関係が認められた。圧粉体密度一定で比較すると、EBS 含有ワックス複合剤は金属せっけんより TRS は著しく高い値を示した。EBS 含有ワックス複合剤による TRS の向上メカニズムは解明されていないが、圧力に対して延性する性質や粘弾性が原料金属粉末間の結合力を高める効果を付与しているものと推定され、粉末潤滑剤の固体状態における動的粘弾性⁴²⁾と TRS の関係も調べる必要があると考えられる。今後の研究課題とする。

更に、TRS と潤滑特性との関係を考えるため、Fig. 18 に成形圧力 700 MPa における TRS と抜き出し圧の相関図を示す。TRS と抜き出し圧の関係は、金属せっけんで正の相関関係が認められたが、M-type と S-type はほとんど相関関係が認められなかった。TRS 一定で比較すると、EBS 含有ワックス複合剤は金属せっけんよりも著しく低い抜き出し圧を示した。

上記の結果から、TRS を向上させる場合は金属せっけんよ

Fig. 18 Relationship between TRS and Ejection pressure at compacting pressure of 700 MPa.

りも EBS 含有ワックス潤滑剤の効果が高く、添加する粉末潤滑剤の潤滑特性と圧粉体密度の向上を考慮すると、M-type が有効と考えられる。

4 結 言

EBS 含有ワックス複合剤は、粒度や組成だけでなく、EBS 含有ワックス複合剤の結晶構造が、これを混合した原料金属粉末の粉体特性、潤滑特性、圧粉体特性に影響を及ぼす効果を解析し、以下の結果を得た。

- (1) EBS 含有ワックス複合剤は、熱処理によって EBS 由来の準安定-安定相が共存する M-type、および安定相のみからなる S-type となることが確認された。
- (2) 混合鉄粉の流動度、流動性および見掛け密度に影響を及ぼす EBS 含有ワックス複合剤は、EBS とステアリン酸リチウムの熔融混合による結晶多形現象が影響し、M-type が優れる。組成ではステアリン酸リチウムの配合量も粉体特性に影響を及ぼす。
- (3) 抜き出し圧を低減させるためには、S-type で粒度を調整した粉末潤滑剤が有効である。

- (4) 圧粉体密度を高めるためには、潤滑特性を考慮して S-type で粒度を調整した粉末潤滑剤が有効である。
- (5) W_{SB} を低減させるためには、潤滑特性と圧粉体密度の向上も考慮すると、粒度が細くなり易い S-type が有効であり、その組成も影響する。
- (6) TRS を向上させるためには、金属せっけんより EBS 含有ワックス複合剤の効果が高く、潤滑特性と圧粉体密度の向上も考慮すると、粒度の粗い M-type が有効である。
- (7) 粉体特性、潤滑特性、圧粉体特性の各特性に効果的に寄与する結晶 type は、それぞれ異なる傾向が認められた。

謝 辞

本開発をご評価頂きました（一社）粉体粉末冶金協会の諸先生方および関係者の皆様方に厚く御礼申し上げます。供試体の作成及び物性試験でご指導頂きました（地独）東京都立産業技術研究センターの岩岡拓先生に感謝致します。粉末潤滑剤の圧粉体試験に協力していただいた ADEKA ケミカルサプライ（株）の鈴木陽介氏に御礼申し上げます。

文 献

- 1) T. Watanabe: Journal of the Japan Society for Testing Materials, **11** (1962) 352-357.
- 2) Y. Uetsuki: IPMA Annual Report, (2019) 1-19.
- 3) T. Tsutsui: Hitachi Chemical Technical Report, **54** (2011) 13-21.
- 4) M. Sato, Y. Taniguchi, N. Akagi, H. Suzuki: KOBE STEEL TECHNICAL REPORT, **66** (2016) 53-56.
- 5) C. Ishihara, T. Ogawa, N. Nakayama: Hitachi Chemical Technical Report, **62** (2019) 15-16.
- 6) A. Fujiki, Y. Maekawa, K. Adachi: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **53** (2006) 713-717.
- 7) K. Adachi, A. Fujiki: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **61** (2013) 122-130.
- 8) T. Ishikawa, M. Ogura: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **1** (1947) 12-15.
- 9) T. Ishikawa, M. Ogura: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **1** (1947) 17-19.
- 10) C. G. Goetzel: TREATISE ON POWDER METALLURGY, **1** (1949) 255-257.
- 11) I. Ljungberg, P. G. Arbstedt: Proceedings of the 12th Annual General Meeting of the Metal Powder Association, (1956) 78-92.
- 12) T. Tabata: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **6** (1959) 1-6.
- 13) D. Yarnton, T. J. Davies: Powder Metallurgy, **11** (1963) 1-22.
- 14) P. M. Leopold, R. C. Nelson: International Journal of Powder Metallurgy, **1** (1965) 37-40.
- 15) R. Meyer, J. Pillot, H. Pastor: Powder Metallurgy, **12** (1969) 298-304.
- 16) R. J. Sajdak, R. P. McNally, M. D. Nasta, et al.: International Journal of Powder Metallurgy, **6** (1970) 13-23.
- 17) G. Bockstiegel, O. Svensson: Modern Developments in Powder Metallurgy, **4** (1971) 87-126.
- 18) S. D. El Wakil, R. Davies: Powder Metallurgy, **16** (1973) 72-87.
- 19) M. Ward, J. C. Billington: Powder Metallurgy, **4** (1979) 201-208.
- 20) R. F. Mallender, C. J. Dangerfield, D. S. Coleman: Powder Metallurgy, **15** (1972) 130-152.
- 21) K. Okimoto, T. Sato, T. Yamakawa: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **22** (1975) 9-15.
- 22) H. Kuroki: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **27** (1980) 1-6.
- 23) H. Kuroki, K. Hayashi: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **29** (1982) 9-13.
- 24) T. Honda: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **28** (1981) 27-33.
- 25) R. M. German, K. D. J. Christian, R. S. Sacher, et al.: Progress in Powder Metallurgy, **42** (1986) 405-418.
- 26) Y. Morioka: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **40** (1993) 755-762.
- 27) M. A. Siddiqui, M. Hamiuddin: Powder Metallurgy International, **24** (1992) 79-83.
- 28) T. Minegishi, K. Makino, H. Sugihara, et al.: Kawasaki Steel Technical Report, **24** (1992) 262-267.
- 29) H. G. Rutz, F. G. Hanejko: Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, **5** (1994) 117-133.
- 30) S. Uenosono, Y. Ozaki, K. Ogura, Y. Nakano: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **45** (1998) 849-853.
- 31) H. G. Rutz, F. G. Hanejko: Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, **5** (1994) 117-133.
- 32) N. Solimannezhad, R. Larsson: Proceedings of the 1998 Powder metallurgy World Congress & Exhibition, **2** (1998) 120-125.
- 33) Y. C. Lin, K. S. Hwang: Journal of Materials Science and Engineering, **33** (2001) 216-222.
- 34) Y. C. Lin, K. S. Hwang: Journal of Materials Science and Engineering, **33** (2001) 223-232.
- 35) S. Uenosono, Y. Ozaki: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **50** (2003) 515-521.
- 36) M. Rosen, L. C. Franklin: US Patent, 4248792 (1981).
- 37) M. Ikegawa, K. Adachi: Proceedings of the 2000 Powder Metallurgy World Congress, (2001) 425-428.
- 38) H. Hachimori, K. Adachi, K. Kawamoto: JP Patent, 3737237 (2005).
- 39) K. Adachi, A. Fujiki: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **63** (2016) 93-100.
- 40) M. Sugita: Chemical Engineering of Japan, **37** (1973) 757-763.
- 41) T. Miyake, N. Matumoto, M. Kondoh: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **58** (2011) 128-133.
- 42) N. Namiki, K. Yoshida, M. Shibata, et al.: J. Jpn. Soc. Colour Mater, **78** (2005) 164-167.