ガスクロマトグラフによる合金鋼粉末のガス放出挙動の分析 Analysis of Gas Release Behavior of Alloyed Steel Powders by Gas Chromatograph

○学 白石 祐太郎 (富山県大・院) 学 木村 光 (富山県大・学) 正 日比野 敦 (富山県大・工)
Yutaro SHIRAISHI, Toyama Prefectural University, Kurokawa 5180, Imizu-Shi, Toyama, 939-0398 Japan
Hikaru KIMURA, Toyama Prefectural University, Kurokawa 5180, Imizu-Shi, Toyama, 939-0398 Japan
Atsushi HIBINO, Toyama Prefectural University, Kurokawa 5180, Imizu-Shi, Toyama, 939-0398 Japan

Key Words: Alloyed Steel Powder, Adsorption, Desorption, Sintering Gas Release behavior, Gas Chromatograph

1. 緒言

粉末冶金の焼結工程では、圧粉体から空気や水、あるいは反応ガスが多量に放出される。これは、作業環境には必ず空気や湿気が存在し、粉末表面に吸着して、焼結工程の加熱によって放出されるためである。そのため、健全な焼結部品を得るためには、合金鋼粉末の焼結時のガス放出挙動を調べるのが重要である。

昨年までの研究で、粉末のガス放出挙動と合金成分には相関があり、鋼中の Cr 成分は粉末からの CO₂ ガスの放出を減少させ、Ni 成分は H₂O の放出を増やすことが分かった。また、CO₂ の放出について熱力学的解析を行ったところ、CO₂ の放出はアレニウス型の脱炭反応とわかった。本発表では既報に引き続き、合金鋼粉末からの H₂O の放出について調べた。

2. 実験方法

Table 1 に、供試粉末の成分表を示す。本研究では、Fe 粉末、Fe-3%Cr 粉末、Fe-4%Ni 粉末、Fe-Cr-Ni 粉末、Fe-1.5%Mo 粉末の 5 種類の粉末を用いた。これら粉末 30g を 200MPa の圧力で圧縮成形し、圧粉体を作製した。次いで、粉末の H₂O の影響を明らかにするため、スチームポットで、100℃にて 60 分間、水蒸気処理を行った。その際、一定時間毎に試料を取り出し、その質量を測定し、その変化量から、H₂O の吸着量を調べた。さらに、水蒸気処理後の試料を乾燥空气中に放置し、放置時間毎の試料の質量を測定し、その減少量から H₂O の脱離挙動を調べた。

さらに、粉末の表面性状を制御する目的で粉末に酸化処理を施し、その後同様にして H₂O の吸着・脱離挙動を調べた。一方、ガスクロマトグラフを用いた粉末の H₂O 放出挙動を調べた。

3. 実験結果および考察

Fig.1 に、既報の合金鋼粉末の H₂O 放出挙動を示す。Fe 粉末や Fe-3%Cr 粉末では、粉末から H₂O は放出されず、信号量はほぼ一定量であった。一方で、Fe-4%Ni 粉末や Fe-Cr-Ni 粉末では、200~600℃にかけて、H₂O 放出ピークが見られた。このように、合金鋼粉末の Ni 成分によって、H₂O の放出が増えることがわかった。合金鋼粉末の H₂O 吸着機構について詳しく調べるために、合金鋼粉末に水蒸気処理を行い、その質量変化を調べた。

Fig.2 に、合金鋼粉末に水蒸気処理を行ったときの H₂O 吸着挙動を示す。Fe-Cr-Ni 粉末や Fe-3%Cr 粉末では、水蒸気処理時間に伴って H₂O 吸着量が単調増加した。Fe 粉末では、水蒸気処理初期では H₂O を吸着したが、その後の H₂O 吸着量はほぼ一定量で飽和状態となった。Fe-4%Ni 粉末や Fe-1.5%Mo 粉末では、水蒸気処理初期では H₂O を吸着した。しかしその後は、水蒸気処理中にもかかわらず、質量変化量は減少した。

Fig.2 に、合金鋼粉末を水蒸気処理した後、乾燥空气中に放置したときの H₂O 脱離挙動をあわせて示す。Fe-Cr-Ni 粉末では、ゆっくりと H₂O を放出し、水蒸気処理前の質量まで戻った。一方、Fe 粉末では、H₂O を放出するものの、質量変化量が 0.3%で一定量となった。また、Fe-4%Ni 粉末や Fe-1.5%Mo 粉末では、質量変化量が 0.4%で、Fe-3%Cr 粉末では、Fe-Cr-Ni 粉末と Fe 粉末の間の質量変化量が 0.1%で一定量となった。

以上の結果から、Fe-Cr-Ni 粉末のように水蒸気処理中は質量が単調増加するもの、Fe 粉末のように、水蒸気処理中に質量変化量が飽和したもの、Fe-4%Ni 粉末のように、水蒸気処理中にもかかわらず質量が減少したものの 3 通りがあるとわかった。

Table 1 Chemical contents of alloyed steel powders.

Powder name	Product process	Cr (mass%)	Ni (mass%)	Mo (mass%)	C (mass%)
Fe powder	Atomized	—	—	—	0.003
Fe-3%Cr powder	Pre-alloyed	2.81	—	0.48	0.003
Fe-4%Ni powder	Diffusion-alloyed	—	3.92	0.49	<0.00
Fe-Cr-Ni powder	Pre-alloyed	18.11	10.54	—	0.027
Fe-1.5%Mo	Pre-alloyed	—	—	1.48	<0.02

Fig.1 H₂O release behavior of alloyed steel powders.

Fig.2 Mass change of alloyed steel powders with steam-treatment.

Fig.3 に、粉末の H_2O 吸着機構を示す。 H_2O の吸着機構は大別して、(a)物理吸着、(b)クラスター水、(c)化学吸着、(d)酸化物または水酸化物とされる。また、結合力の強さは、(a) < (b) < (c) < (d) であり、物理吸着やクラスター水では H_2O は離脱しやすく、化学吸着や酸化物、水酸化物では H_2O は離脱しにくいと言われている。結合力の強さに着目して今回実験した試料の H_2O の吸着機構について考察する。

Fig.4 に、Fe-Cr-Ni 粉末の H_2O 吸着・脱離挙動を示す。Fe-Cr-Ni 粉末では、水蒸気処理に伴って H_2O 吸着量は単調増加した。乾燥気流中に放置すると、時間とともにゆっくりと H_2O が脱離していき、元の質量まで戻った。このことから、Fe-Cr-Ni 粉末では、 H_2O は結合力の弱い、物理吸着あるいはクラスター水として吸着したものと考えられる。

Fig.5 に、Fe-4%Ni 粉末の H_2O 吸着・脱離挙動を示す。Fe-4%Ni 粉末では、水蒸気処理の初期に H_2O が吸着し、質量は増加した。しかし、その後は水蒸気処理にもかかわらず、圧粉体の質量はしだいに減少した。乾燥気流中に放置しても、質量変化量が 0.4% で一定量となった。従って、水蒸気処理初期では H_2O は物理吸着し、一部は脱離するものの、残った H_2O が化学吸着し、最終的には結合力の強い酸化物や水酸化物になったものと考えられる。

粉末への H_2O 吸着・脱離挙動は、粉末の表面状態に関係すると予想された。そこで、粉末を He 雰囲気中で加熱し、粉末表面状態を僅かに酸化させて、その後 H_2O 吸着・脱離挙動の測定をした。**Fig.6** に、He 雰囲気中での酸化処理の有無による、Fe 粉末、Fe-4%Ni 粉末の H_2O 吸着・脱離挙動の比較図を示す。酸化処理した試料は、酸化処理していないものに比べ、 H_2O 吸着量が減少した。粉末を He 雰囲気中で加熱すると、He 中に残留する僅かな O_2 により、粉末表面に酸化物を生成すると考えられる。その酸化物により化学吸着を生じにくくなり、 H_2O の吸着量は減少したと考えられる。

Fig.3 Adsorption mechanism of H_2O on powder surface.

Fig.4 Mass change of Fe-Cr-Ni powder with steam-treatment.

更に詳しく調査をするために、 H_2O 吸着・脱離挙動を測定後の試料にガスクロマトグラフ分析を行った。**Fig.7** に、Fe-4%Ni 粉末のガスクロマトグラフ分析結果を示す。Fe-4%Ni 粉末の H_2O の放出ピークを水蒸気処理の有無で検討すると、水蒸気処理した方が高温でピークが出ることがわかった。一般に放出温度が高くなると、 H_2O 結合力も強くなることが知られている。以上のことを踏まえると、放出温度が高まったことから、Fe-4%Ni 粉末では、 H_2O は物理吸着でなく酸化物や水酸化物として吸着したものと考えられる。

4. 結言

Fe 粉末、Fe-3%Cr 粉末、Fe-4%Ni 粉末、Fe-Cr-Ni 粉末、Fe-1.5%Mo 粉末の H_2O 吸着・脱離挙動を調査した。

(1) Fe-Cr-Ni 粉末のように、水蒸気処理中の質量は単調増加したもの、Fe 粉末のように水蒸気処理中に質量変化が飽和状態になったもの、Fe-4%Ni 粉末のように、水蒸気処理にもかかわらず質量が減少したものの 3 通りがあるとわかった。

(2) Fe-Cr-Ni 粉末では、物理吸着やクラスター水といった結合力の弱い吸着が考えられる。

(3) Fe-4%Ni 粉末では、化学吸着や酸化物・水酸化物といった結合力の強い吸着が考えられる。

Fig.5 Mass change of Fe-4%Ni powder with steam-treatment.

Fig.6 Change in adsorption and desorption behavior with heat-treatment.

Fig.7 H₂O release behavior of Fe-4%Ni powder.