研究論文

サーメット作製に使用するワックス系成形助剤

加藤 清隆, 松本 章宏, 下島 康嗣, 細川 裕之

産業技術総合研究所サステナブルマテリアル研究部門, 〒463-8650 名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98.

Wax-type Molding Aid for Preparation of Cermet

Kiyotaka KATOU, Akihiro MASTUMOTO, Koji SHIMOJIMA and Hiroyuki HOSOKAWA

Materials Research Institute for Sustainable Development, National Institute of Advanced Science and Technology,
2266-98 Anagahora, Shimoshidami, Moriyama-ku, Nagoya 463-8560, Japan.

Received June 29, 2012

ABSTRACT

On the preparation of $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ -19 mass% Mo_2C -24 mass% Ni cermet, solid paraffin, liquid paraffin and wax-emulsion were selected for the aid of press-molding. The properties of green and sintered compacts using these molding aids were investigated. The obtained results were summarized as follows. (1) As the result of thermal dewaxing for $\phi 50 \text{ mm} \times \text{H } 50 \text{ mm}$ columnar-shaped green compact, the cracks on the compact after dewaxed was hard to occur using liquid paraffin and wax-emulsion. (2) The green compact by wax-emulsion had higher bending strength than those by other molding aids. (3) The sintered compact by liquid paraffin had more homogeneous microstructure and higher transverse rupture strength of 1.59 GPa than those by other molding aids. (4) The addition of deflocculant to the wax-emulsion decreased the viscosity of slurry after wet milling and enhanced the transverse rupture strength of the sintered compact to 1.88 GPa.

KEY WORDS

cermet, molding aid, solid paraffin, liquid paraffin, wax-emulsion

1 緒 言

近年, 希少金属であるWの使用量削減のためWC-Co系超硬合金を代替する硬質材料の研究開発が進められている. その中で, $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 基サーメットは耐摩耗性, 耐酸化性, 耐溶着性などでWC-Co系超硬合金を上回る性質を有するが, 金型などの肉厚製品の製造においては, 焼結体に割れの発生する頻度が高くなるという欠点があり, サーメットの用途拡大の障害となっている. 庄司らは $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 基サーメットの肉厚焼結品での割れ発生の原因を詳細に検討しており¹⁾, $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 基サーメットはWC-Co系超硬合金と比較してボールミル処理中に微粉化しやすく, 成形助剤である固形パラフィンを追加してプレス成形して焼結する行程において, 500°C 以下の低温域で固形パラフィンが分解して蒸発ガスが発生するが, 微粉が多いため成形体から抜けにくくなり, 成形体内部のガス圧が高まり亀裂が発生することを明らかにしている.

筆者らはサーメットのプレス成形に使用する成形助剤の検討を行っているが, 従来から超硬合金やサーメットに使用されてきた固形パラフィン以外で, 同じワックス系でも流動パ

ラフィン及び水系のワックスエマルジョンを成形助剤に使用することを検討している. そこで本報告ではこれらワックス系成形助剤を使用したサーメットについて, 作製のプロセス, 成形体特性, 焼結体特性について検討した結果を中心に報告する.

2 実験方法

原料粉末は $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ ($1.5 \mu\text{m}$, 日本新金属製), Mo_2C ($1.5 \mu\text{m}$, 日本新金属製), Ni ($2.5 \mu\text{m}$, Inco 製, T-255) を $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ -19 mass% Mo_2C -24 mass% Ni ($\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ -13.3 vol% Mo_2C -16.9 vol% Ni) の組成に配合した. 成形助剤は

- ① 固形パラフィン (和光純薬 160-13325, 融点 $60^\circ\text{C} \sim 62^\circ\text{C}$)
- ② 流動パラフィン (和光純薬 128-04375, 密度 $0.86 \sim 0.89 \text{ g/ml}$)
- ③ ワックスエマルジョン (日本精蠟製, EMUSTAR-0136, パラフィンワックス (融点 60°C) を 40 mass% 含有, PH7 (25°C), ノニオン系, エマルジョン (パラフィン) と称す.)
- ④ ワックスエマルジョン (日本精蠟製, EMUSTAR-042X, マイクロクリスタリンワックス (融点 84°C) を 40 mass% 含有,

PH7 (25°C), ノニオン系, エマルション (マイクロ) と称す。)

の4種類を使用した。Fig. 1にサーメットを作製するプロセスを示す。「湿式混合による粉末の混合・粉碎→プレス成形による圧粉体作製→脱成形助剤→焼結」という行程である。湿式混合は転動型ボールミルを使用し、混合時間を48 hrとした。成形助剤の添加方法は成形助剤により異なる。湿式混合における溶媒は原則としてエタノールを使用しているが、固形パラフィン、流動パラフィンとも室温でエタノールに不溶であるため、湿式混合終了後のスラリーを80~85°Cに加熱してこれら成形助剤がエタノールに可溶であることを確認してから、投入して2~3 hr加熱混合した(Process (a))。ワックスエマルションは元々ワックスが水に分散した状態であるので、湿式混合の溶媒を純水に変更して、48 hrの湿式混合開始と同時に添加した(Process (b))。添加量はいずれの成形助剤も重量比で粉末100に対して2.5である。ワックスエマルションは含有固形分のみ2.5とした。ワックスエマルションを添加した湿式混合では、スラリー粘度を調整するため、水性解膠剤(ポリカルボン酸系, 中京油脂製: D-305)の添加を検討した。スラリー粘度はE型回転粘度計で測定した。

成形助剤を添加した原料粉末を使用して、まず成形圧50 MPaで ϕ 50 mm×H50 mm円柱形状にプレス成形した。この

成形体を減圧下窒素ガス気流中において、昇温速度を変化させて、600°C・2 hrの脱成形助剤して、割れ発生の傾向を確認した。なお、本研究で使用した成形助剤は事前に熱重量測定(TG)を行い、600°Cでは残渣が0になることを確認している。次に特性評価用試料として成形圧100 MPaで長さ20 mm, 幅6 mm, 厚さ4 mmの板状試験片をプレス成形で作製した。この成形体の成形密度(成形体中の粉末重量/成形体の外形体積)を求めるとともに、一部の試料についてスパン12 mm, 圧下速度0.1 mm/minの条件で三点曲げにより曲げ強さを測定した。成形体の脱成形助剤は減圧下窒素ガス気流中、昇温速度200°C/hr, 600°C・2 hrの条件で行った。脱成形助剤後の焼結は真空雰囲気中、300°C/hrの速度で1450°Cまで昇温して1 hr保持後、真空を保ったまま室温まで冷却した。1450°Cにおける到達真空度は 3×10^{-2} Paであった。この焼結条件は本研究と同一組成のサーメットの性質を検討した過去の文献^{2,3)}から次の2つの事実を参考にして決定した。①Ti(C,N)系サーメットを真空焼結すると焼結体表面近傍は脱窒するが、N量の少ないTi(C_{0.7}N_{0.3})ではその影響が少なく、機械的特性も良好であること、②抗折力は焼結温度が1450~1500°Cで最大となること、である。作製した焼結体について、水アルキメデス法により密度測定、SEMによる組織観察、機械的特性として抗折試験及びビッカース硬度試験(荷重294 N, 測定点6箇所、の値を平均)を行い、成形助剤の違いによる焼結体特性の変化を検討した。抗折試験は、焼結体を#240で平面研削して幅4 mm×高さ2 mmに加工して、スパン10 mm, 圧下速度0.5 mm/minの条件で三点曲げにより実施し、試験片本数:N=8として、その平均値で表示した。

3 実験結果及び考察

Fig. 2に ϕ 50 mm×H50 mm円柱形状において各成形助剤を使用した試料の脱成形助剤による割れの発生状況を示す。固形パラフィンを成形助剤に使用すると30°C/hrの昇温速度で割れが発生した。一方、流動パラフィンとエマルション(パラフィン)では300°C/hrの昇温速度でも割れが発生せず、500°C/hrで円周上に割れが発生した。さらにエマルション(マイクロ)では昇温速度を700°C/hrまで上げて割れは確認されなかった。この様に、成形助剤により脱成形助剤による割れ発生の昇温速度は大きく異なる。この原因については、成形助剤の分解挙動(分解時に発生するガス量など)、成形体中の粉末と成形助剤の分散などの成形体の構造などが考えられるが明解な理由はまだ定かでない。本論文では脱成形助剤割れの傾向のみを示すにとどめることとして、詳細な原因などは今後検討する予定である。

Fig. 3に各成形助剤を添加した20 mm×6 mm×4 mmの板状試験片成形体の成形密度と曲げ強さの値を示す。成形密度は各原料粉末の密度から単純計算したTi(C_{0.7}N_{0.3})-19 mass% Mo₂C-24 mass% Niの真密度6.23 g/cm³に対する割合で示した。成形密度は固形及び流動パラフィンが約55%, エマルションが約54%となり、エマルションの方が幾分低くなった。曲げ

Fig. 1 Preparing processes of Sintered compacts. Molding aid: Process (a) Solid paraffin and Liquid paraffin, Process (b) Wax-Emulsion.

Heating rate	30°C/hr	300°C/hr	500°C/hr	700°C/hr
Solid paraffin	×			
Liquid paraffin	○	○	×	
Emulsion (paraffin)	○	○	×	
Emulsion (micro)	○	○	○	○

Fig. 2 Effect of heating rate at dewaxing on occurrence of crack for each molding aids. Test piece: $\Phi 50$ mm $\times$ H 50 mm columnar-shape, ○: without crack, ×: crack occurrence.

強さは成形助剤により異なり、流動パラフィン、固形パラフィン、エマルジョン(パラフィン)、エマルジョン(マイクロ)の順に高くなった。曲げ強さの差異は成形助剤の強度と混合方法の両方が影響していると考えられる。成形助剤の融点は流動パラフィン、固形パラフィンとエマルジョン(パラフィン)、エマルジョン(マイクロ)の順に高くなる。成形助剤の融点が高くなると成形助剤の強度が上昇し、その結果成形体の強度が上昇したと考えられる。また、融点がほぼ同じ固形パラフィンとエマルジョン(パラフィン)ではエマルジョンの方が高強度となっている。エマルジョンは湿式混合と同時に添加しており、長時間の湿式混合により粉末とパラフィンがより均一に混合できるため、強度が高くなったと考えられる⁴⁾。

Table 1 に成形助剤を添加して Fig. 1 のプロセスで作製した 20 mm $\times$ 6 mm $\times$ 4 mm の板状試験片焼結体の諸特性を示す。原料混合粉末の真密度 6.23 g/cm³ を上回っており、いずれの成形助剤を用いた焼結体も十分緻密化していると考えられる。固形パラフィンをを用いた焼結体の密度は 6.306 g/cm³ となり

Fig. 3 Density and bending strength of green compacts for each molding aids.

他と比べて少し低いですが、相対密度差で 1% 程度であり大きな差ではないと考えられる。ピッカース硬度は 1270~1290 の範

Table 1 Properties of compacts sintered at 1450 °C for each molding aids.

Molding aid	Density (g/cm ³)	Hardness (HV 294N)	T.R.S. (GPa)	Oxygen (mass. %)
Solid paraffin	6.306	1276	1.36	0.121
Liquid Paraffin	6.356	1282	1.59	0.071
Emulsion (micro)	6.377	1294	1.30	0.059

Fig. 4 SEM images of compacts sintered at 1450 °C.

囲であり、成形助剤による差はほとんどない。しかし、抗折力は成形助剤による差異が認められる。最も高いのは流動パラフィンで1.59 GPaとなった。これに対して、固形パラフィンが1.36 GPa、エマルジョン(マイクロ)が1.30 GPaとなった。本研究と同一組成のサーメットの機械的性質を調べた過去の報告²⁾によると、本研究と同じく1450 °C・1 hr 真空焼結では抗折力が2.1 GPa、ビッカース硬度がHV 1230~1240となっている。本研究のサーメットの機械的特性と比較すると、ビッカース硬度は若干高いが抗折力は低いレベルである。Fig. 4 (a)~(c)にこれらの焼結体の断面SEM像を示す。一般的にTi(C,N)-Mo-Ni系サーメットは5000倍の像に見られる様にTiC(黒色)を覆うように(Ti,Mo)固溶体炭化物(灰色)が形成していわゆるコアーリム構造となり、その周りにNi結合相(白色)が存在する三重構造を呈する³⁾。また、硬質相粒子の粒径は成形

助剤の種類に関わらずほぼ一定であることが分かる。しかし、2000倍の像に見られるようにいずれの成形助剤を用いた焼結体にも空隙と結合相プールが確認された。特にエマルジョン(マイクロ)と固形パラフィンをういた焼結体には粗大な結合相プールが最も多く観察された。また、流動パラフィンをういた焼結体でも空隙、結合相プールともに存在したが10 μm以上の粗大なものはほとんど察されなかった。結合相プールと空隙の存在と抗折力の大小は対応していると考えられる。また、焼結体の酸素量については固形パラフィンでは0.121%に対して、流動パラフィンで0.071%、エマルジョンで0.059%となっている。エマルジョンは水溶媒中で混合するが、焼結後の酸素量は他の成形助剤と比較して高いレベルではない。

Table 1の焼結体特性の結果では流動パラフィンをういた焼結体の特性が最も良好といえるが、成形体強度が1 MPaと他

Fig. 5 Effect of the addition of deflocculant on the viscosity of slurry after wet milling for 48 hr. Molding aid: Emulsion (micro), Shearing velocity: ● 7.0/sec, ■ 17.5/sec, ◆ 35.0/sec.

と比べて低く、成形体の形状が複雑になるほど成形体のハンドリングが困難になることが問題点である。エマルジョンを成形助剤に使用すると成形体強度が3 MPaと高く、プロセス上でも加熱混合行程を省略できるため、焼結体の強度を向上させれば有効な成形助剤となることが期待できる。Fig. 5にエマルジョン(マイクロ)2.5%一定として、解膠剤を添加量0.0~0.6%の範囲で添加したときの湿式混合終了時のスラリー粘度を示す。一般的に水-粒子系のスラリーに解膠剤を添加すると、凝集していた粉末粒子を解膠して、解膠された粉末粒子が再凝集しないように安定化する作用がある。その分散状態の良否はスラリーの粘度を測定する方法が最も一般的であり、スラリーの粘度が低い方が粒子の凝集の程度が低く、分散性が良いと判断できる^{6,7)}。Fig. 5より、せん断速度により粘度は変化するが、いずれのせん断速度でも、解膠剤を添加するとスラリー粘度は低下する。最も粘度が低いのは添加量が0.4%であり、添加量が0.6%になると粘度は幾分増加する傾向となった。このエマルジョン-解膠剤を成形助剤として、Fig. 1の実験手順に従い焼結体を作製した。Fig. 6に解膠剤の添加量が焼結体の抗折力及びビッカース硬度に及ぼす影響を示す。ビッカース硬度は解膠剤を添加してもほとんど変化しない。一方、抗折力は解膠剤の添加量の増加とともに向上し、解膠剤無添加で1.30 GPaであるが、0.4%添加では1.88 GPaと大きく向上した。しかし、添加量を0.6%まで増やしても抗折力は1.85 GPaとなりほとんど変化しなかった。解膠剤0.4%による焼結体断面SEM像をFig. 4(d)に示す。粗大な空隙や粗大結合相プールはほとんど観察されず、均質な組織となった。Fig. 6の抗折力の変化はFig. 5の解膠剤の添加量とスラリー粘

Fig. 6 Effect of the addition of deflocculant on the transverse rupture strength (T.R.S.) and vickers hardness of the compact sintered at 1450°C. Molding aid: Emulsion (micro). ●: Transverse rupture strength, ◆: Vickers hardness.

度の関係と良く対応している。すなわち、スラリー粘度の低下により、湿式混合時におけるTi($C_{0.7}N_{0.3}$)、 Mo_2C 、Niの各粉末の分散性が良くなり、より均一に混合分散できるため焼結体の均質性が向上して、抗折力が上昇すると考えられる。

4 まとめ

サーメットのプレス成形用成形助剤として、従来から使用されてきた固形パラフィン他に流動パラフィン、ワックスエマルジョンを使用して成形し、焼結体を作製した。成形助剤による特性比較を行った結果、以下のことが明らかになった。

- (1) $\phi 50 \text{ mm} \times H 50 \text{ mm}$ 成形体における脱成形助剤の結果、流動パラフィン、ワックスエマルジョンは固形パラフィンより割れ防止に効果的であることが明らかになった。
- (2) ワックスエマルジョンを成形助剤に用いた場合、成形体の曲げ強さは他の成形助剤を用いた成形体より高くなった。
- (3) 流動パラフィンを成形助剤に用いた焼結体は他の成形助剤を用いた焼結体より、粗大な結合相プール及び空隙が少なく、抗折力が高かった。
- (4) ワックスエマルジョンに適量の解膠剤を添加することで、湿式混合後のスラリー粘度が低下して、その結果、焼結組織中の粗大な結合相プール及び空隙が減少して焼結後の抗折力が上昇した。

謝 辞

本研究は、経済産業省・ONEDの「希少金属代替材料開発プロジェクト・超硬工具向けタングステン使用量削減技術開

発および代替材料開発」の一環として行われたものである。また、スラリー粘度の測定は産業技術総合研究所サステナブルマテリアル研究部門の長江肇氏の協力のもとに行われた。関係者各位に感謝申し上げます。

文 献

- 1) T. Shoji, T. Obura, A. Sasaki, O. Terada, K. Hayashi: "Clarification of Cause for Sintering Crack in Ti(C,N)-Base Cermet and Development of Its Prevention Method", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **57**(2010)579-586.
- 2) H. Susuki, H. Matsubara, T. Saitoh: "Some Properties of Ti(C,N)-Mo₂C-Ni Alloys Sintered in Nitrogen", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **31**(1984)20-24.
- 3) H. Susuki, H. Matsubara, H. Kondoh, T. Saitoh: "Mechanical Properties and cutting Performance of Ti(C,N)-Mo₂C-Ni Cermets", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **33**(1986)43-47.
- 4) K. Fusegawa: "Wax no Seishitsu to Ouyou", The revised second edition, Saiwaishobo, (2008)219.
- 5) H. Susuki: "Choukougoukin to Shouketsu Koushitsu Zaiyou", The third Edition, Maruzen Co., Ltd, (1992)318-320.
- 6) E. Alston: "Dispersing Agents Suitable for the Deflocculation of Casting Slip", Trans. Brit. Ceram. Soc., **74**(1975)279-283.
- 7) N. Watanabe: "Ceramics no Seizou Purosesu, II Ikomi Seikeihou", Bulletin of the Ceramic Society of Japan, **18**(1983)324-330.