

ノート

サ ー メ ッ ト の 鑑 別

武 藤 五 生 , 樋 口 文 人 , 秋 枝 毅 *

Identification of Cermets

Itsuo MUTO , Humito HIGUCHI and Takeshi AKIEDA *

* Central Customs Laboratory Ministry of Finance
531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, 271 Japan

It was difficult to determine by a X-ray diffraction method whether a sample consisting of metals was a cermet , an alloy or a mixture, since it gave a similar X-ray diffraction pattern regardless of its structure (a cermet , an alloy or a mixture) . The following method was effective in this distinction :

- 1) Choosing an appropriate measuring place of a sample by a scanning electron microscope ; and then ,
- 2) Making the qualitative analysis of the elements contained therein by an energy dispersive X-ray analyzer ; and ,
- 3) Observing the distribution of the elements by a X-ray microanalyzer .

As regards a mixture of metals in the form of powder , a simple distinction method was to separate iron , cobalt or nickel (ferromagnetics) by a magnet from the other elements and to determine the elements contained in these two parts separated by an emission spectrographic method , X-ray diffraction method , etc . Since , however , a cermet or an alloy in the form of powder , containing a large amount of ferromagnetic substances behaved in the same manner , caution must be paid to this magnetic separation .

- Received June 4, 1987 -

1 緒 言

現行の関税率表においてセラミック成分と金属成分より成る物質は、両者が結合状態であればサーメットとして税番第 81. 04 号 - 2 - (3), サーメットの最終製品は税番第 81. 04 号 - 3 (昭和 63 年 1 月実施予定

の新関税率表(以下 HS 番号という)は 8113.00 号)に分類される。また、合金及びサーメットを除く不均質な混合物であれば関税率表第 15 部注 3 及び 5 により、卑金属を主体とする調製品として卑金属の種類、形状により該当する税番(HS 番号は 7201 ~ 8311 号)に分類され取扱いが異なる。

* 大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

筆者らは、輸入量の多い炭化タングステンと金属成分より成るサーメットについて、次の方法を用いて検討した。

- 1) 定性分析及び X 線回折試験
- 2) エネルギ分散型 X 線による定性分析
- 3) 走査電子顕微鏡と X 線マイクロアナライザによる含有成分の分布状態の観察

2 実 験

2.1 試 料

標準サーメット及び合金：ユニオンカーバイド社製
輸入試料：粒状、粉状及びスパイクタイヤ用のピン等の製品

2.2 装 置

X 線回折装置：(株)リガク，RAD - AB
走査電子顕微鏡：日本電子(株)，JSM-840
エネルギ分散型 X 線 } セイコー・エンジニア
X 線マイクロアナライザ } リング(株) SED-880

2.3 検体試料の作成

一辺が 1mm 以上の固定試料であればそのまま観察することもできるが、粉末試料の観察は難しい。また、そのまま観察した場合、セラミック成分の表面に金属成分、微粉末試料等が付着しているため、X 線マイクロアナライザで分布状態を明瞭に観察することが難しい。

電子顕微鏡用包埋樹脂と混合し成型固化させ、研磨したあと試料表面に付着している不純物を十分に洗浄して除去し、アルコールで脱水後検体とする。

固体試料は、研磨することにより分析密度が大きく向上した。

3 結果と考察

3.1 定性分析及び X 線回折試験

3.1.1 磁石による分離

金属成分が強磁性体である鉄、コバルト、ニッケルの場合には、磁石による分離が可能である。磁石で分離された磁性体と非磁性体とを発光分光分析、X 線回折試験等で確認することによって、混合物か合金かを

区別できる。合金の場合には、磁性体の含有量によって分離する場合と分離しない場合とがある。この挙動は、サーメットにおいても同様のことがいえる。

3.1.2 X 線回折分析

サーメットに含有される金属成分単独の回折を示す。固溶体でない限り X 線回折による差はみられない。

合金、固溶体及びサーメットの測定結果を Fig. 1 に示す。

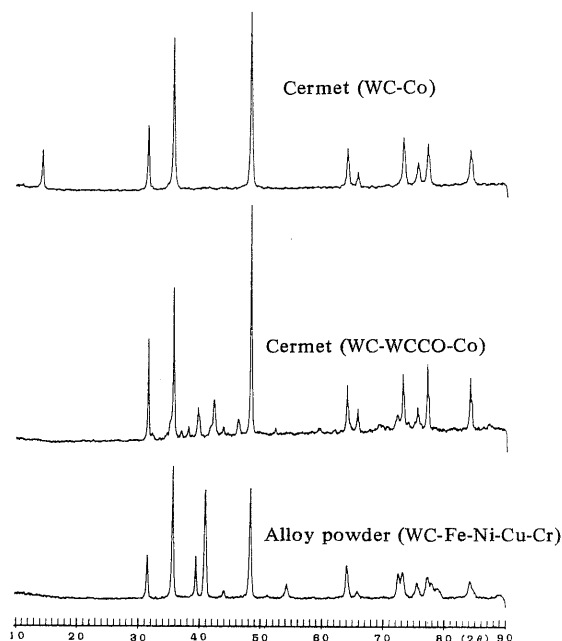


Fig. 1 Results of X-ray diffractometry

3.2 エネルギ分散型 X 線による定性分析

加速電圧 25KV，固形試料の倍率 500 ~ 3,000 倍，

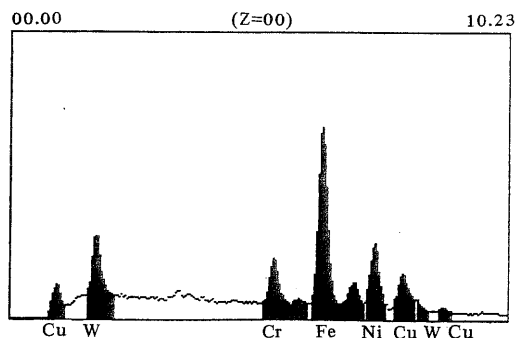


Fig. 2 Qualitative analysis of alloy powder by an energy dispersive X-ray analyzer

粉末試料の倍率 5,000 倍の条件で観察した。

走査電子顕微鏡で測定する場所を選定し，検出される成分を同定した。合金，サーメットのいずれにおいても成分の含有量にほぼ比例した強度が得られた。この定性分析は，X 線マイクロアナライザで分析するために欠くことのできない情報源である。

測定結果を Fig. 2～4 に示す。

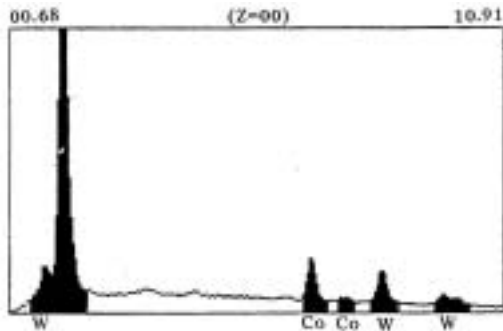


Fig. 3 Qualitative analysis of cermet (powder) by an energy dispersive X-ray analyzer

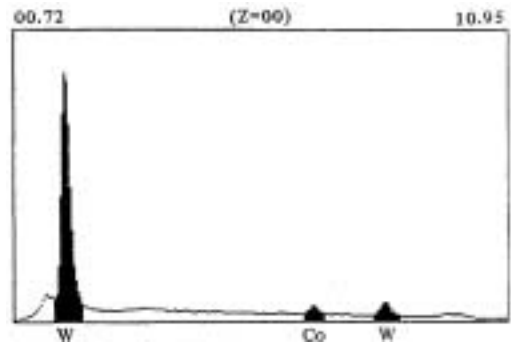


Fig. 4 Qualitative analysis of cermet (spike pin for tire) by an energy dispersive X-ray analyzer

3. 3 走査電子顕微鏡 (SEM) と X 線マイクロアナライザ (XMA) を用いた含有成分の分布状態の観察

加速電圧 25KV，固形試料の倍率 500～3,000 倍，粉末試料の倍率 5,000 倍で観察した。

観察結果を Photo.1～12 に示す。

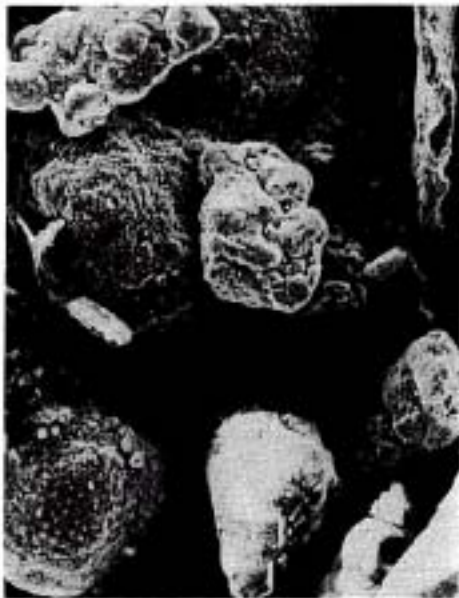


Photo. 1 Observation of alloy by SEM (× 500)



Photo. 2 Tungsten contained in alloy by XMA (× 500)

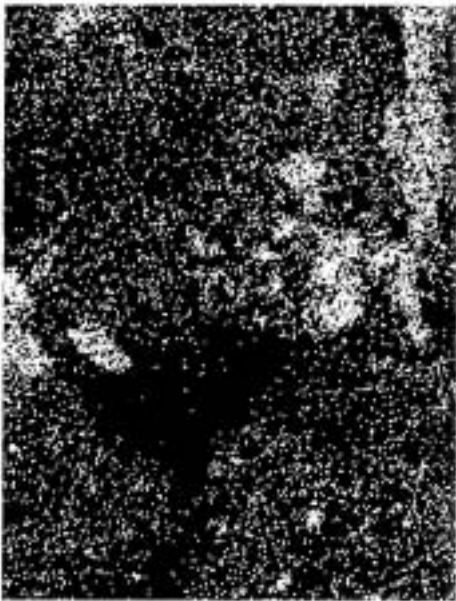


Photo. 3 Iron contained in alloy by
XMA ($\times 500$)

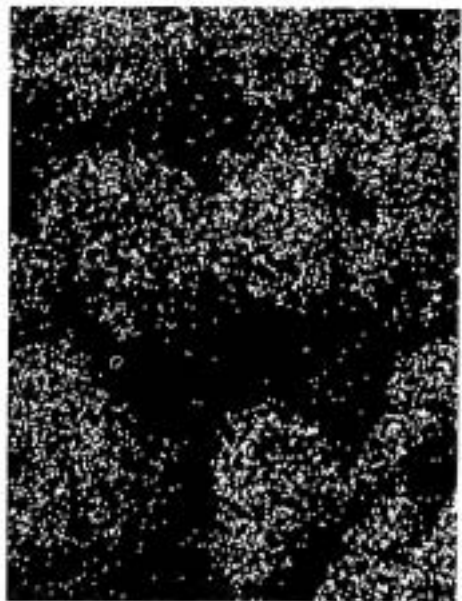


Photo. 4 Nickel contained in alloy by
XMA ($\times 500$)

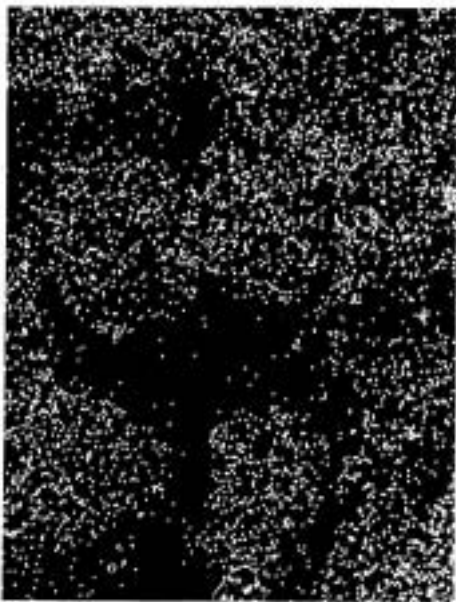


Photo. 5 Copper contained in alloy by
XMA ($\times 500$)



Photo. 6 Observation of cement by SEM
($\times 3,000$)

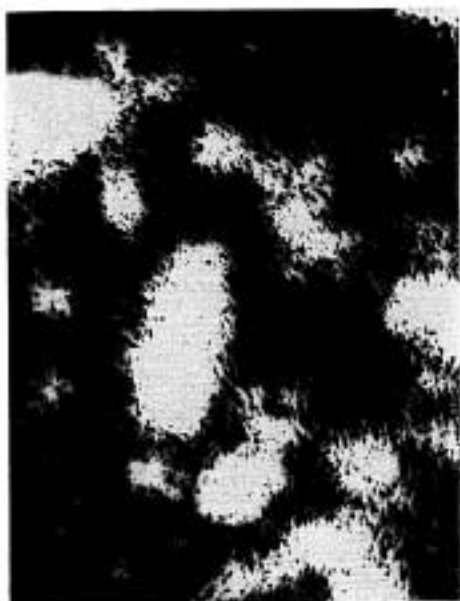


Photo. 7 Tungsten contained in cermet
by XMA ($\times 3,000$)

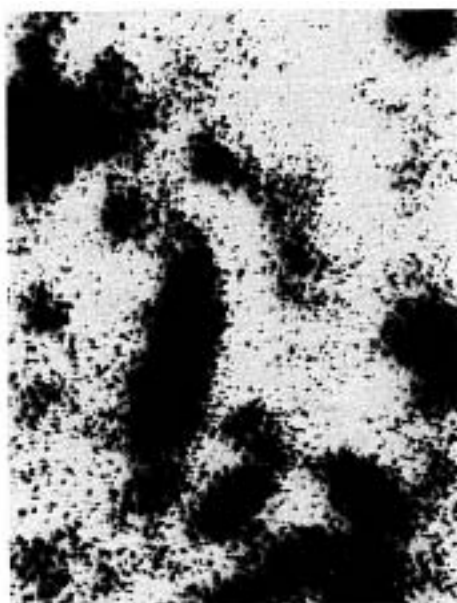


Photo. 8 Cobalt contained in cermet by
XMA ($\times 3,000$)



Photo. 9 Observation of cermet by
SEM ($\times 5,000$)

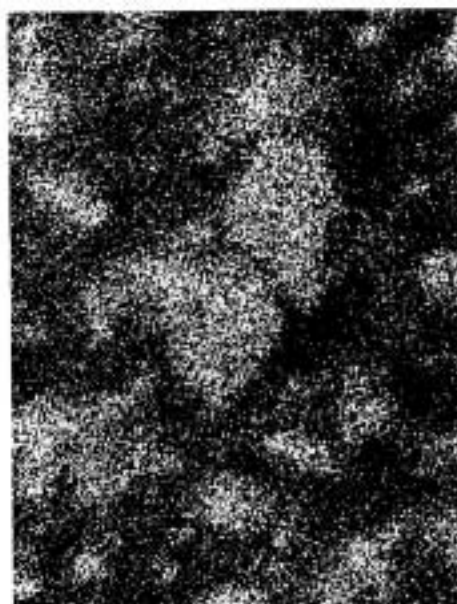


Photo. 10 Tungsten contained in
cermet by XMA ($\times 5,000$)



Photo. 11 Cobalt contained in cermet
by XMA ($\times 5,000$)

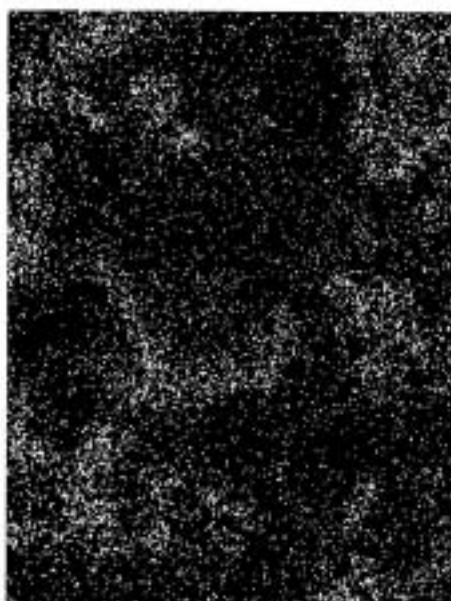


Photo. 12 Nickel contained in cermet by
XMA ($\times 5,000$)

3.3.1 合金

エネルギー分散型X線によって得られた情報(Fig.2 参照)に従い,含有成分を測定するとタングステン,鉄,ニッケル,銅が各粒子に分布しているのがPhoto.1~5に示すように観察される。固溶体も同じ状態を示す。

3.3.2 サーマット

Photo.6~8は,タングステンとコバルトから成るサーメット,Photo.9~12はタングステン,コバルト,ニッケルの三成分から成るサーメットである。

炭化タングステの粒子を囲むように,低融点の金属成分が分布しているのが観察される。この状態は,走査電子顕微鏡による観察結果とも一致し,固溶体,合金の観察結果とは明らかに相違する。

4 要 約

X線回折はサーメット,合金,混合物のいずれにも類似した回折図を示しこれらを鑑別することは難しい。しかし,走査電子顕微鏡により測定場所を選定し,エネルギー分散型X線で含有成分を定性分析する。また,同一場所をX線マイクロアナライザで各元素の分布状態を観察することによってサーメット,合金,混合物の鑑別ができた。

粉末試料の混合物の場合,簡易法として磁石により強磁性体である鉄,コバルト,ニッケルは簡単に分離できるので分離した両成分を発光分光分析,X線回折試験等で確認する方法が有効である。しかし,強磁性体の成分を多量に含有するサーメット,固溶体及び合金も同じ挙動を示すので,鑑別には特に注意が必要である。

文 献

- 1) P. Schwarzkopf and R. Kieffer: 超硬合金ならびにサーメットの原料, コロナ社
- 2) R. V. Parish: 金属の科学, 東京化学同人
- 3) 武井, 河嶋: 新しい工業材料の化学(超硬耐熱材料), 金原出版