研究速報

EPMA によるサーメット工具の定量分析*

河端 裕**, 藤村 善雄**, 千徳 英一***

Hiroshi Kawabata, Yoshio Fujimura and Eiichi Sentoku: Quantitative Analysis of Cermet Tools by EPMA

The purpose of this work is to analyze cermet tools by using EPMA, which is a simpler and a more economical method, and to estimate their cutting performance.

First, the examination was made to confirm the fact that analyzed elements were not influenced by other elements. The calibration curves for Ti, Mo, and Ni were drawn from the standard specimens. These diagrams show that the X-ray intensity is proportional to the percentage of each element contained in the cermet tools. It appeared that each element in the cermet tools didn't form perfect solid solution but exists for the most part as a single element. The specimens whose contents are not to the public have been analyzed according to these curves. Reliable estimation for the cutting performance have been given by data of the analysis.

(Received June 8, 1981)

I 緒 言

WC 系超硬工具に比べて資源的に豊富で安価な TiC, TiN 系サーメット工具は, 脱タングステンの立場より最近加工工場への進出がめざましく, 国内でも 30 数種類¹⁾が販売されている。市販サーメット工具は, おおのの品種によりその組織および切削性能において大きな差異を有しこの成分組成が切削性能推定への大きな要因となる。そこで, 本研究は EPMA (electron probe micro analyser) により経済的かつ簡便な分析手法開発を目的として行なった。

II 実験方法

II-1 基礎理論

特性 X 線の試料中での吸収や蛍光励起などを考えると X 線強度比 k_i^a ²⁾ は

$$k_i^a = c_i^a / (\sum a_{ij} c_j^a) \quad (1)$$

となる。但し a_{ij} は元素 i の観測強度比の補正量におよぼす元素 j の効果である。本研究では分析元素濃度におよぼす他の元素の影響をつぎのようにして検討した。(1) 式において $i=1$ とおけば

$$1/k_1^a = a_{11}(c_1^a/c_1^a) + a_{12}(c_2^a/c_1^a) + a_{13}(c_3^a/c_1^a) + \dots \quad (2)$$

となり, この式について X 線強度比における各元素濃度の影響を多重回帰分析³⁾により調べた。Table 1 には危険率 10% における F 検定の結果を示す。これより回帰分析には, 各元素の項が全て導入されず分析元素におよ

Table 1 F-test on the coefficient regression of X-ray intensity with an analysis element or other elements.

Analysis element	Ti	Mo	Ni
Introduction variable	Mean free path	Ti	Mo
*F-value	4.06	4.06	4.06
F-sequential	1.38	0.88	0.53
Judgment	Not sequence	Not sequence	Not sequence

* Significance level 10%

す他の元素の影響が少ないことが認められ複合材料であるサーメット工具は各元素が完全固溶体を形成しないで単体で存在する部分が多くあると考えられる。また, 粒径, 粒間距離についても同様の処理を行ない影響のないことを確かめた。以上の検討から標準試料より求まる検量線で定量分析できることとなる。

II-2 検量線の作製

焼結前の成分明確な試作サーメット工具 7 種の各成分と物理的性質を Table 2. SEM 像を Photo. 1 に示す。これを Table 3 に示す各条件にて, 8 種類 (Ti, Co, Ni, Mo, Ta, W, N, C) の元素について EPMA 分析を行ない各元素の検量線を求めた。なお EPMA における走査

* 昭和 56 年 5 月本協会春季大会にて発表, 昭和 56 年 6 月 8 日受理

** 金沢工業大学機械工学科, 〒921 金沢市南郊野々市町扇ガ丘 7-1

*** 金沢工業高等専門学校機械工学科, 〒921 金沢市南郊野々市町扇ガ丘 7-2

Table 2 Physical character of cermet tools.

Tool type	Composition (wt%) (Maker)				Density	Hardness H _{RA}
	TiC	Mo ₂ C	Ni	TiN		
X1	80	10	10	—	5.74	92.3
X2	70	15	15	—	6.00	91.3
X3	60	20	20	—	6.28	89.5
*X4	—	15	15	70	5.84	84.9
X5	35	15	15	35	6.08	90.3
X6	70	10	20	—	5.84	90.6
X7	70	20	10	—	5.85	91.7

* Imperfect sintered

Table 3 EPMA measurement condition.

(HITACHI HXM-2B)

1	Accelerate voltage	20 kV (N, C omit)
2	Specimen current	10 nA
3	Fullscale	10 Kcps
4	Magnification	× 2000
5	Gonio speed	0.0167 mm/sec
6	Chart speed	0.667 mm/sec
7	Measurement time	20 sec

X1

X2

X3

X4

Photo. 1-1 SEM image of cermet tools. (standard specimen)

X5

X6

X7

Photo. 1-2 SEM image of cermet tools. (standard specimen)

Fig. 1 Relation between X-ray intensity and position.

電子線は、約 $2500 \mu\text{m}^2$ 内を高速で走らせその間20秒だけ特性X線強度を測定し、つぎに示すように処理した。各元素のピークにおける特性X線強度は Fig. 1 のようになり5点の測定値を3次方程式で近似し、バックグラウンドレベルについてはピークの影響がない地点を用い実験結果を処理した。一方 TiC, TiN, Mo_3C , WC, TaC は化学式通り結合しているものと仮定し測定値をまとめた。

III 実験結果ならびに考察

7種の標準工具を用いて求めた Ti, Mo, Ni の検量線を Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 に示す。特性X線強度 k_i と標準工具の各成分含有量 c_i (wt%) とは、特定なもの (Ti, Mo 検量線の X 4 種) を除けば最小二乗法にて一次方程式 $c_i = a + bk_i$ にて近似でき各元素における定数 a, b および相関係数を Table 4 に示す。なお Table 4 の関係からはずれた X 4 種は、TiN を 70% も有し不完全な焼結状態となり Ti, Mo の真実分析面積が増加したためと思われる。一方標準試料がなく検量線を作製できない元素 W, Ta, Co においては、純元素 (99.99%) を用いて X線強度比を 100% として試料中の濃度を求める通常の方法をとった。また C, N のような軽原子量元素分析は

Fig. 3 Calibration curve of Mo.

Fig. 4 Calibration curve of Ni.

Table 4 Equation of calibration curve.

Element	$c_i = a + bk_i$		Coefficient of correlation
	a	b	
Ti	-2.9729	121.2322	0.887
Mo	3.4922	96.9976	0.736
Ni	3.0869	113.9603	0.815

Fig. 2 Calibration curve of Ti.

ノイズが多く、かつ N の $K\alpha$ 線は Ti の $L\beta$ 線とはほぼ一致するため不正確な分析データとなり定性分析にとどめた結果、TiC, TiN の含有量比を求めるにはいたらなかった。そこで C, N 濃度を計算から求めた。

上記方法にて得られた各種標準工具と市販サーメット工具の定量分析値を Table 5, Table 6* にそれぞれ示す。標準工具においては、焼結前の成分 wt% と EPMA

* Table 中の頭文字 A は単純系サーメット、B は高じん系サーメット、C は TiN 系サーメットである。

Table 5 Composition table. (trial production)

	Composition (EPMA) wt%								(Maker wt%)			
Tool	Ti	Mo	Ni	C	N	TiC	Mo ₂ C	Ni	TiC	Mo ₂ C	Ni	TiN
X1	63.65	10.62	9.09	○		79.61	11.29	9.09	80	10	10	
X2	55.38	15.17	14.60	○		69.27	16.12	14.60	70	15	15	
X3	53.60	14.63	17.40	○		67.04	15.54	17.40	60	20	20	
X4	61.08	10.48	12.46		○	*76.40	11.13	12.46		15	15	70
X5	54.82	13.39	17.19	○	○	**68.57	14.23	17.19	35	15	15	35
X6	55.35	11.19	18.86	○		69.24	11.89	18.86	70	10	20	
X7	52.64	19.99	12.91	○		65.84	21.24	12.91	70	20	10	

* TiN

** TiC+TiN

*** Qualitative analysis

Table 6 Composition table (wt%) (EPMA) [be on the market]

Tool	Ti	Mo	Ni	W	Ta	Co	TiC	Mo ₂ C	Ni	WC	TaC	Co
A1	66.68	6.99	7.85	1.21	—	—	83.40	7.43	7.85	1.29	—	—
A2	56.28	10.94	13.44	3.44	—	0.81	70.40	11.63	13.44	3.69	—	0.81
A3	58.25	13.39	12.89	—	—	—	72.86	14.23	12.89	—	—	—
A4	57.35	12.45	14.37	0.61	—	—	71.73	13.23	14.37	0.65	—	—
A4N	48.77	21.67	9.21	2.72	—	3.82	*61.01	23.02	9.21	2.92	—	3.82
A5	55.89	11.09	17.91	0.32	—	0.03	69.91	11.78	17.91	0.34	—	0.03
B1	54.07	12.03	11.42	1.65	5.97	—	67.63	12.78	11.42	1.77	6.37	—
B1N	41.67	18.02	9.63	13.87	—	4.18	*52.13	19.15	9.63	14.89	—	4.18
B2	48.61	15.03	17.46	1.36	4.02	—	60.80	15.97	17.46	1.47	4.29	—
B3	55.44	9.95	18.54	1.19	—	0.23	69.35	10.58	18.54	1.28	—	0.23
B4	53.40	15.95	10.05	1.56	4.02	0.22	66.79	16.95	10.05	1.68	4.29	0.22
B5	46.21	4.98	18.74	16.90	—	—	57.80	5.29	18.74	18.15	—	—
C1	67.14	7.92	7.59	—	—	—	TiN 83.98	8.41	7.59	—	—	—

* TiC+TiN

分析から得た値とは良く一致した。なお、誤差について述べれば Ti については約 4% であり非破壊分析法としては精度がよいことがわかる。これより Table 6 における市販サーメット工具の分析精度が高いものと考えられる。

また、一部の品種を除けばサーメット工具中には、W, Ta, Co 元素が少ないことより特性 X 線の吸収、蛍光励起効果を考慮しない分析を行なった。一方本研究で見い出された検量線の有効範囲は、Ti については約 40~70 wt%, Mo, Ni については約 5~20 wt% である。

Table 5, Table 6 に示す各種サーメット工具の EPMA 分析値 wt% 比を vol% 比に変換し、 $(\text{Ni} + \text{Mo}_2\text{C}) / (\text{TiC} + \text{TiN}^{1/2} + \text{Mo}_2\text{C}) \text{ vol}\%$ 比を*⁴⁾実験から生みだしこの成分比と $\ln$ で表わした切削性能 (クレータ摩耗速度 $d\text{WC}/dL$) との関係を図 5 に示す。この関係はほぼ直線になり成分組成より切削性能推定への手掛かりを得る。したがって加工技術者が、切削性能順位づけを知るうえで

Fig. 5 Relation between ratio of cermet composition and crater wear rate.

* $(\text{Ni} + \text{Mo}_2\text{C}) / (\text{TiC} + \text{TiN}^{1/2} + \text{Mo}_2\text{C})$ は、被削材とサーメット工具を拡散実験したときの被削材中における Fe と工具中の元素が反応する相、対反応しない相の意味である。また TiN が入ると Fe との反応が盛んになることより、 $\text{TiN}^{1/2}$ をつけた実験式である。

最も経済的で簡便な分析法であることがうなずける。なお、本研究にて満足な結果が得られなかった TiC, TiN の定量比については、EPMA では無理と思われる、X 線回折におけるピークシフトを利用する方法⁵⁾などの検討が必要であり今後の研究の課題である。

IV 結 言

X線マイクロアナライザを用いてサーメット工具の定量分析を試みつぎの結論を得た。

- 1) 標準工具7種を用い各元素の検量線を作製し、サーメット工具の定量分析を行なう手法を開発した。
- 2) 市販されているサーメット工具において特性X線強度比 k_1 は分析元素に対して、他の元素 (wt%)、粒径、粒間距離の影響が少ない。
- 3) EPMA から求めた成分比と切削性能との間に相関があり、本研究は切削性能推定に対して有効な手法であることを確かめた。
- 4) N, C の定量分析は正確には求められず他の元素の分析値より計算で求めた。窒化物と炭化物の含有比を

正確に求めるまでにはいたらなかった。

終りに、本研究に対して多大の御助力をいただいた日本特殊陶業株式会社に心から謝意を表します。また、データ処理に協力した北村弘久、板谷隆一、大津隆、光永雅男君に感謝する。

文 献

- 1) 藤村：切削加工マニュアル，石川県鉄工協会 (1980)，32。
- 2) L. S. Birks: Electron Probe Microanalysis. Wiley-interscience (1971)，104。
- 3) N. R. Draper and H. Smith; 中村慶一訳：応用回帰分析 森北出版 (1967)，163。
- 4) 千徳，藤村，河端：精機学会秋季大会学術講演会論文集，(1980)，601。
- 5) 福原，三谷：粉体および粉末冶金，27 (1980)，119。

会 告

第3回(56年度)
日本粉末冶金工業会賞決まる

日本粉末冶金工業会(会長結城醇造氏＝三菱金属専務)は10月28日，「昭和56年度日本粉末冶金工業会賞」の受賞者を発表した。

この賞は，粉末冶金工業の振興，発展に顕著な業績をあげた会員企業(グループ，個人を含む)などを表彰して，当工業の技術水準向上の一助とするとともに，より一層の普及啓蒙に役立てようと54年度に発足したもので，今年度が3回目。賞は，新製品賞(デザイン部門，材質部門)，原料賞，製法開発賞，設備開発賞，業界功労賞に分けられている。

今年度の受賞者は次の通り。

▽新製品賞：〔デザイン部門〕後方押出法による焼結鍛造機械部品・オートバイシフトチェンジ用部品(三菱金属・新潟製作所)，自動車排気ガス対策用バルancingウェイト(住友電気工業)，センサー用遠心クラッチシュー(住友電気工業)，複写機電磁クラッチ用ギヤプーリー(日立粉末冶金)，〔材質部門〕パワーステアリングポンプ用ベンロータ及びカムリング(東京焼結金属)，電動挽肉器用メッシュプレート(東京芝浦電気)，▽製法開発賞：高精度焼結含油軸受の製造法(三菱金属・新潟製作所)，▽設備開発賞：粉末成形プレスに於けるダイセットのクイックチェンジシステム(ヨシツカ精機)，▽業界功労賞：業界の基盤確立に対する貢献＝斉藤晋一氏(元工業会会長，住友ゴム会長)，上田嗣郎氏

(元工業会会長，東芝タンガロイ相談役)。なお原料賞については，今回推薦がなかった。

日本工学会第39回見学会

日本工学会の第39回見学会が，下記のように開催されます。本会の会員で参加を希望される方は，奮ってお申込みください。

期 日：昭和57年2月26日(金)

見 学 先：朝日新聞東京本社
〒104 東京都中央区築地5-3-2
電話：(03) 545-0131(代)

予 定：午後2時，同社受付前ホール集合後，ネルソンシステムによる新聞製作の流れについての講演ならびに質疑討論を行い，ついで2班にわかれて，各部課における実務作業を詳細に見学，解説を願う予定(午後5時解散の予定)

募集人員：50名

参 加 費：無料

申 込：「はがき」に氏名，勤務先(職名)，連絡先および所属協会名を記入して下記宛お申込みください。

申 込 先：〒104 東京都中央区銀座8-5-4
日本鉱業会館内
社団法人日本工学会
電話：(03) 574-6176