溶融塩浸せき法による超硬合金への V, Nb, Ta 炭化物被覆

新井 透*・杉本 義彦*・小松 登*

Vanadium-, Niobium-and Tantalum-Carbide Coating on Cemented Carbides by Immersion Process in Fused Borax Bath

Tohru ARAI, Yoshihiko SUGIMOTO and Noboru KOMATSU

In the previous paper, it was reported that Cr_7C_3 layer can be easily formed on cemented carbides immersed in a borax bath containing pure chromium metal powder, and the oxidation and corrosion resistances of the cemented carbides, thus treated, can be remarkably improved. The present study was undertaken to investigate the possibilities of VC, NbC and TaC coatings on cemented carbides. Both NbCl_5 and electrolytically dissolved Nb in the borax bath were effective in providing NbC layer on cemented carbide. VC layer was obtained in the bath containing VCl_3 , and TaC layer was obtained in the borax bath containing electrolytically dissolved Ta. These layers can be thought to be formed by the reactions between atomic V, Nb or Ta in the bath and either C in Co binder phase or, to some extent, carbon in WC carbide. The parabolic law can be applied to the relation between the thickness of the NbC layer and the treating time. The corrosion resistance of cemented carbides against 10% HNO_3 and 10% H_2SO_4 aqueous solutions was remarkably improved by NbC and TaC coating.

1. 緒 言

超硬合金は耐摩耗用, 切削工具用, 時計その他の装飾用材料あるいは化学用の弁, ノズルなどに広く使用されているが, 近年性能を更に向上させるための表面処理に関心がもたれるようになり, 化学的蒸着法 (CVD 法) による TiC 被覆^{1)~3)} が既に実用されている。また CVD 法による NbC 被覆⁴⁾, 粉末法によるクロム拡散処理⁵⁾ なども検討されている。

一方, 我々はホウ砂を主剤, 炭化物形成元素を含む化合物を添加剤とする溶融塩浴中に C を含む鋼を浸せきすると, 鋼表面に CVD 法の場合と同じような炭化物層が形成されることを見いだし^{6), 7)}, これを超硬合金にも応用しようとの考えから, Cr 粉末を添加したホウ砂浴を用いて検討を行なった。そして超硬合金にも, 鋼の場合と同じように高密度で滑らかな Cr_7C_3 層が形成され, 耐食性, 耐酸化性が著しく改善されることを見いだした⁸⁾。

本報告はこれにひきつづいて, 超硬合金への VC, NbC あるいは TaC の被覆の可能性及び被覆超硬合金の耐食性を調査したものである。

2. 実験方法

2-1 試料

本実験に供した試料の化学組成を表 1 に示す。試料番号 2~9 は市販の超硬チップで, その公称組成は表 1 の通りである。これらは主として Co 量を種々に変えて, 市販品の中から選び出したものである。No. 1 と No. 10

はともに鑄造材で, それぞれは Co もしくは WC を全く含有しない試料であり, No. 1 は WC と W_2C の共晶組成, No. 10 は 3% C-Co 合金である。試料の寸法は No. 7 が $70 \times 5.5 \times 1.0 \text{ mm}$, 他は $13 \times 13 \times 5 \text{ mm}$ である。試料の表面は研摩仕上げか, 焼結のままである。

2-2 拡散処理

無水ホウ砂を黒鉛容器に入れて, アルゴンふんい気中で加熱溶融した。そしてこの浴に次の 2 種類の方法で, V, Nb あるいは Ta を添加して $850 \sim 1000^\circ\text{C}$ の浴を作った。

(1) 陽極溶解法

1000°C に保たれた浴の中央に 1.5 mm 厚の Nb 板または 1.0 mm 厚の Ta 板を挿入してこれを陽極, 容器を陰極としてアルゴンふんい気中で 0.5 A/cm^2 の陽極電流密度で 2~4 h 電解した。これによって 9.8 wt% の Nb, 9.4 wt% または 11.2 wt% の Ta を溶入させた。

(2) 粉末添加浴

1000°C の浴に化学分析用試薬の -100 mesh 粒度の VCl_3 粉末を 18 wt% (V 量として 10 wt%), または -100 mesh 粒度の NbCl_5 粉末を 18 wt% (Nb 量として 10 wt%) かんはんしながら添加した。

このようにして調整された浴の中に, 脱脂した試料を浸せきし 1~15 h 保持した後, 取り出して油冷または空冷した。

2-3 生成層の組織観察と諸特性調査

処理された試料を切断して研摩後, 断面の顕微鏡組織観察, 対陰極として Co を用いた X 線回折, X 線マイクロプローブによる線分析及び表面濃度分析などに供した。なお X 線マイクロプローブによる分析では, 標準試料として, 99% 以上の純度の W, Co, B, Nb, V, Ta を

* 鈴豊田中央研究所 (〒468 名古屋市中天白区久方二丁目)
Toyota Central Research and Development Lab.,
Inc. 2-chome, Hisakata, Tenpaku-ku, Nagoya

使用し、これとの強度比で大略の含有量を定めた。

次にこれら被覆材の耐食性を調べるために、蓋付きビーカーに入れた室温の10%硫酸水溶液あるいは10%硝酸水溶液中に 50h 保持後、重量測定、外観観察を行なった。

3. 実験結果

3-1 表面生成物

陽極溶解で Nb を溶入させた浴を用いて表 1 の試料に 1000°C, 15h の処理を施し、断面を観察したところ、超硬合金試料には表 1 に付記した厚さ (2~5 μ) の層が形成された。この層は図 1 のように滑らかな、穴のない、ち密なものである。図 1 (a) は一例として GTi50 について示したのであるが、どの超硬合金試料にも村上試薬によって被覆層直下に濃く腐食された部分が観察された。これは CVD 法による TiC コーティング^{1)~3)} や前報の Cr 炭化物被覆⁹⁾ に見られているのと同じように、超硬合金中の C が被覆層の形成に費やされて、 η 相が形成されたものと考えられる。WC+W₂C 試料には図 1 (b) に示すようにごく薄い (約 1 μ)、Co-C 合金には図 1 (c) に示すように厚い (約 16 μ)、超硬合金に形成されたのと同じような被覆層が形成された。

また塩化物添加浴を用いて一部の超硬合金試料に同様の処理を行なったが、どの場合にも同様の被覆層が形成された。図 1 (d) は VCl₃ 粉添加浴で得られたものであってやはり濃く腐食される部分が明瞭に見られる。

Table 1 Nominal composition of specimens and thickness of formed carbide layers (9.8wt% Nb anodic dissolution; 100°C, 15h except No.7)

Specimen	Nominal composition wt%			Carbide layer thickness μ
	WC	Co	TiC+TaC	
1 WC+W ₂ C casting	—	0	0	1
2 GTi10	94	6	0	2
3 GTi30	84	16	0	3
4 GTi40	80	20	0	3
5 GTi50	76	24	0	4
6 GTi 60s	73	27	0	5
7 HTi10	92	6	2	3*
8 HTi20	92	6	2	3
9 TH 10	92	6	2	4
10 Co-3%C casting	0	97	0	16

* 18 wt% VCl₃, 1000°C, 4h

次にこの被覆層の構造を明らかにするために、一部の試料について、X線マイクロプローブによる線分析を行なった。図 2 は Nb 陽極溶解浴によって処理された GTi50 についての結果で、被覆層には Nb と C が含まれている。層が薄いために表面から電子線をあてて定量分析してみると、表 2 のように Nb 量は約 75 wt% であった。また HTi20 についての表面からの分析値は 77 wt% Nb であった。WC+W₂C の試料についても表面よりの定量分析を行なったが、約 78 wt% の Nb が検出された。図 3 は Co-C 合金に形成された層の線分析結果であって、層全体にわたって約 78 wt% の Nb が含まれている。表面から定量分析しても Nb 約 80 wt% とほぼ一致した Nb 量となった。また NbCl₃ 添加浴で処理された HTi 10 では 76 wt% であった。表 2 の表面からの分析ではすべて数%以下の W または Co が認められているが、これはおそらく母材中の W, Co が検出されるのであって、これを補正して考えると Nb の分析値 75~80 wt% は NbCl₃ 中の化学量論的な Nb 量 88 wt% とほぼ一致すると言えるであろう。また VCl₃ 添加浴によって処理された HTi 10 についても表面からの分析結果では 72 wt% の V が検出された。やはり数 wt% の Co, W が検出されており、72 wt% の V 量は VC の化学量論値 81 wt% に近い値である。Ta 陽極溶解浴で処理された HTi 20 については表面からの分析のみを行なったが、その結果は Ta: 64 wt%, W: 24 wt%, Co: 5.6 wt% ほかに C であって層が薄いために多量の母材成分が検出されていると考えると、やはり TaC の化学量論値 94 wt% に相当する Ta が含まれているとみてよいであろう。なお、すべての試料について表面からの分析で B は検出されなかった。また、形成された V, Nb, Ta の炭化物

Fig. 1 Microstructures of the surface layers formed in fused borax baths containing 9.8 wt% Nb (added by anodic dissolution) at 1000°C for 15h (a), (b), (c), and 18 wt% VCl₃ at 1000°C for 4h (d).

Specimens; (a) GTi50, (b) WC+W₂C, (c) Co-3%C, (d) HTi10

層中に母材の W や Co が含まれている可能性は考えられるが、図3や前報⁸⁾の Cr 炭化物被覆の結果から考えて、含まれているとしても少量であって、少なくとも Ta 陽極溶解浴で処理された層に見られるような多量の W, Co が入っている可能性は少なく、大部分は母材から検出されたのであろう。

次にこれらの試料について X 線回折を行なった結果の一部を示したのが表3である。Nb 陽極溶解浴で処理された HTi10, WC+W₂C 合金, Co-C 合金, NbCl₅ 添加浴で処理された HTi10 では, WC, W₂C, Co, C など母材を構成する物質の弱い回折線以外はすべて NbC に相当する回折線のみが認められ, X 線マイクロプローブによる分析の結果とあわせて, まちがいなく層は NbC で構成されていると判断される。

VCl₃ 添加浴で処理された試料では WC に相当する弱い線のほかに強い VC に相当する線が認められ, X 線マイクロプローブによる分析結果からも層を形成しているのは VC である。

Ta の陽極溶解浴で処理された試料では TaC に相当する強い回折線が現われており, X 線マイクロプローブによる分析の結果からも TaC が形成されていると判断されるが, WC にも相当しない弱い回折線もいくつか存在する。この回折線は η, Ta₂B, Co₃B などにも相当するとは断定できず, 不明である。

以上の X 線回折及び X 線マイクロプローブによる分析の結果から V, Nb, Ta の添加されたホウ砂浴に浸せきすることによって超硬合金表面に VC, NbC あるいは TaC 層が形成されること及び WC, Co-C 合金にも NbC 層が形成されることが明らかである。なお Nb 陽極溶解浴で処理された Co-C 合金の表面はガラスに傷をつけ得るほど硬くなっており, NbC 層の形成が裏付けられる。

3-2 試料組成, 処理条件と NbC 層厚さの関係

Table 2 Results of EPMA analysis on the surfaces of carbide layers formed in various kinds of baths.

Bath additive	Specimen	Weight percent *				
		Nb	V	Ta	W	Co
Nb anodic dissolution	WC+W ₂ C	78	—	—	5	—
	GTi50	75	—	—	2	2
	HTi20	77	—	—	2	1
	Co-3%C	80	—	—	—	1
NbCl ₅	HTi10	76	—	—	4	2
VCl ₃	HTi10	—	72	—	8	2
Ta anodic dissolution	HTi20	—	—	64	24	6

* Carbon was detected in the surface layers of all specimens, but quantitatively undetermined.

NbC 層の厚さと試料組成の関係を表1によってみると, WC 粒度が同じで Co 量の異なると考えられる GTi10~50 の間では Co 量が多いほど厚さが大になる傾向がみられる。これは CVD 法による TiC コーティング^{1)~3)} 及び前報⁸⁾の Cr₇C₃ 被覆の場合と一致する。

またこの NbC 層の生成速度をみるために, TH10 について処理時間と NbC 層の厚さとの関係を求めたところ, 図4に示す結果が得られた。この結果によると, NbC 層の厚さは浸せき時間の 1/2 乗に比例し, 放物線則

Fig. 2 In-depth variation of X-ray intensity of Nb, C, Co and W in the surface layer of GTi50 specimen treated in fused borax bath containing 9.8 wt% Nb (added by anodic dissolution).

Fig. 3 In-depth variation of X-ray intensity of Nb, C and Co in the surface layer of Co-3%C specimen treated in fused borax bath containing 9.8 wt% Nb (added by anodic dissolution).

4. 考 察

にしたがって成長することが明らかである。これは前報⁹⁾の Cr_7C_3 被覆や鋼への VC, NbC 被覆の場合と同じである。

3-3 耐食性

表4はHTi10についての腐食試験結果であって、NbC 及び TaC が被覆された試料は未処理試料に比べて10%硫酸水溶液では $1/3 \sim 1/15$, 10%硝酸水溶液では $1/3 \sim 1/2$ の減量しか示さない。また外観においても、未処理試料では角部が丸くなり、かつ暗灰色を呈するが、NbC あるいは TaC 被覆材では腐食試験前と変わらない。

したがって、NbC, TaC 被覆によって超硬合金の硫酸水溶液及び硝酸水溶液に対する耐食性はかなり改善されることが明らかである。また前報⁹⁾の Cr_7C_3 被覆のものに比べると NbC, TaC 被覆したものは硫酸水溶液腐食減量ではほぼ等しく、硝酸水溶液では更に減量が小さい。

以上の実験結果によれば、ホウ砂に V, Nb あるいは Ta が添加された熔融浴中に超硬合金, $\text{WC} + \text{W}_2\text{C}$ 合金, Co-C 合金を浸せき保持するだけでその表面に VC, NbC あるいは TaC からなる層が被覆されることが明らかになった。このように超硬合金の表面にこれらの炭化物層が形成されるのは前報⁹⁾の超硬合金への Cr_7C_3 層の形成、著者の一部が報告している C を含む鋼への VC, NbC⁷⁾ あるいは Cr_7C_3 ⁹⁾ からなる層の形成の場合と同じように、ホウ砂中に添加された V, Nb あるいは Ta 原子が超硬合金中の C と反応してこれらの炭化物層を形成したものと考えられる。

ただし前報の Cr の場合には Cr 粉末の添加された浴が用いられ、この場合には鋼についての実験結果⁹⁾に基づいて、浴中に分布している Cr 粉末からホウ砂中に溶

Table 2 Spacings and intensities of X-ray diffraction lines obtained from coated specimens.

Observed d value (Å) and intensities						d value (Å) and intensities in ASTM cards						
Nb anodic dissolution			NbCl ₃	VCl ₃	Ta anodic dissolution	NbC	VC	TaC	WC	(Co,W) ₆ C	Co	C
HTi10	WC+W ₂ C	Co-3%C	HTi10	HTi10	HTi10							
					4.34 W 3.89 W					5.55 (8)		
		3.37 W	3.13 W									3.37 (100)
				2.89 VW	2.90 W 2.86 W				2.83 (70)			
	2.85 W		2.83 S							2.77 (37)		
2.57 VS	2.58 S	2.59 VS	2.57 VS		2.57 VS	2.58 (100)		2.57 (100)		2.55 (37)		
	2.52 M			2.52 S	2.51 W 2.46 W				2.51 (80)			
			2.46 W				2.40 (100)					
				2.40 S	2.38 VW					2.26 (61)		
2.23 VS	2.24 VS	2.24 VS	2.23 S		2.23 VS 2.17 W 2.15 M	2.23 (80)		2.23 (90)		2.13 (100)		2.13 (2)
				2.14 M 2.10 W								
		2.06 W	2.07 M	2.08 S 2.03 M	2.07 M 2.04 M		2.07 (100)				2.05 (100)	
										1.96 (37)		2.04 (3)
	1.89 M		1.88 VS	1.88 S	1.88 W				1.87 (100)	1.85 (2)		
					1.83 W						1.77 (40)	1.80 (1)
			1.79 VW	1.79 W 1.74 VW						1.75 (1)		
					1.74 W 1.66 VW 1.61 W					1.67 (4)		1.68 (8)
1.58 S	1.58 S	1.58 S	1.58 S		1.57 VS	1.58 (50)		1.58 (55)				1.54 (2)
				1.47 M	1.48 VW		1.47 (50)					
	1.45 W		1.45 S	1.45 M	1.45 W 1.43 W				1.45 (60)			
	1.42 VW		1.42 M	1.42 W	1.42 VW 1.41 W				1.42 (50)

Fig. 4 Thickness of NbC layer on TH10 specimen (treated at 1000°C) as a function of treating time (9.8 wt% Nb anodic dissolution).

入した Cr 原子が炭化物形成に主としてあづかるものと判断したが、本報告の塩化物粉を用いた場合にはおそらく塩化物粉の少なくとも大部分は添加されると直ちにホウ砂に溶解込み、この溶解込んだ V, Nb, Ta がそのまま反応にあづかるのであろう。また陽極溶解によって炭化物形成元素が添加された浴で炭化物層の形成されることは既に鋼の場合に見られている⁷⁾。

また Co-C 合金にも炭化物層が形成されること及び超硬合金中の Co の含有量の多いほど層が厚いことから、浴中の V, Nb あるいは Ta と反応する C は主として処理温度において、Co 相中に固溶している C 原子であると考えられる。しかし Co を含まない WC+W₂C 合金にもごく薄いながらも NbC 層が形成されていることから WC あるいは W₂C が Nb と反応して NbC となる反応も起こっているのであろう。ちなみに WC あるいは W₂C から VC, NbC あるいは TaC が形成される反応の自由エネルギー変化 ΔG を計算してみると、

となり、すべて負であって反応の可能性が大きい。なお一部の超硬合金に含まれている TiC や TaC が VC, NbC, TaC に変化する反応の ΔG はすべて正の値であってこの反応は起こりにくいであろう。

なおこれらの事情は Cr₇C₃ 層を形成させる場合も同様であった⁸⁾。

5. 結 論

V, Nb あるいは Ta の添加された熔融ホウ砂浴中に超硬合金を浸せき保持し、表面に形成された層、耐食性に対する影響などについて検討した結果、次の結論が得られた。

(1) V, Nb あるいは Ta が添加された熔融ホウ砂中

Table 4 Weight loss of NbC and VC coated HTi10 specimens in 10% HNO₃ and 10% H₂SO₄.

	Weight loss * mg/cm ²		
	not coated	NbC coated	TaC coated
10% HNO ₃	23.1	4.7	1.6
10% H ₂ SO ₄	1.1	0.4	0.6

* Room., 50h.

に、浸せき保持することによって、超硬合金の表面に、VC, NbC あるいは TaC からなる炭化物層を被覆することが可能である。

(2) Nb の添加の方法としては、これらの金属を陽極とした電解、塩化物粉の添加のどちらでも可能である。

(3) VC, NbC あるいは TaC 層は、主として浴中の V, Nb あるいは Ta 原子とバインダーである Co に固溶した C によって形成されるが、WC との反応も多少は起こっている可能性がある。

(4) NbC の厚さと処理時間との間には、放物線則がみられる。

(5) NbC あるいは TaC の被覆によって 10% 硝酸、10% 硫酸水溶液における耐食性は著しく向上した。

(昭和50年11月、本協会第52回講演大会にて一部発表)

(1976-6-16 受理)

文 献

- 1) P.O. Snell; Properties and Microstructure of TiC-Coated Cemented Carbides, *Jernkont. Ann*, **154**, 9, 413 (1970)
- 2) Abraham Ber; Some Characteristics of Tungsten Carbide Tools Coated with Titanium Carbide, *Tech. Paper SME*, MR 71-933
- 3) G. Schuhmacher; TiC Coated Hard Metal, *Tech. Paper SME*, MR-930
- 4) A. N. Minkevich, V. S. Serebrennikova, G. D. Kuznetsov; Niobium Carbide Coatings on Steel and Cermet Hard Alloys, *Metal Science and Heat Treatment*, **13**, 11~12, 1032 (1971)
- 5) 伊藤普, 三橋清郎; クロム拡散による耐食性超硬合金, 本誌, **24**, 392 (1973)
- 6) 新井透, 水谷正義, 小松登; 硼砂浴によるクロマイジングおよび炭化物被覆, 日本金属学会 講演概要, p. 235 (1972)
- 7) 新井透, 水谷正義, 小松登; 種々の添加物を含む熔融硼砂浴に浸漬された鋼に形成される拡散層, 日本金属学会誌, **39**, 3, 247 (1975)
- 8) 新井透, 杉本義彦, 小松登; 熔融塩浸せき法による超硬合金への Cr 炭化物被覆, 本誌, **27**, 180 (1976)