



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103459681 B

(45) 授权公告日 2015. 03. 04

(21) 申请号 201280017954. 2

G23C 18/52(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 04. 18

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2011-092928 2011. 04. 19 JP

CN 1031118 A, 1989. 02. 15, 全文.

JP H09504341 A, 1997. 04. 28, 全文.

JP H09504832 A, 1997. 05. 13, 全文.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 10. 11

CN 1894430 A, 2007. 01. 10, 全文.

JP S6134107 A, 1986. 02. 18, 全文.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/060449 2012. 04. 18

审查员 朱峰

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/144518 JA 2012. 10. 26

(73) 专利权人 日本帕卡濑精股份有限公司

地址 日本东京都

(72) 发明人 中田和也 中岛隆 小西知义

别府正昭

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 张玉玲

(51) Int. Cl.

G25D 15/02(2006. 01)

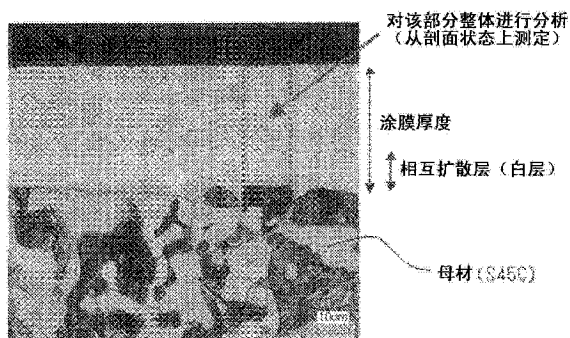
权利要求书1页 说明书18页 附图1页

(54) 发明名称

金属材料用耐腐蚀合金涂膜及其形成方法

(57) 摘要

本发明的课题在于利用低成本且具有批量生产性的简单的形成方法来提供赋予金属材料的表面优异的耐腐蚀性的合金涂膜。本发明的耐腐蚀合金涂膜,其是在金属材料的表面形成的膜,其中,该耐腐蚀合金涂膜含有Ni、Cr、Si作为必须成分,并且具有0.1~1000μm的厚度,其中,Cr的含有比率为1~50重量%,Si的含有比率为0.1~30重量%。



加热处理后的剖面照片

1. 一种铁系材料,其特征在于,其为在表面形成有膜的铁系材料,

所述膜是含有 Ni、Cr、Si 作为必须成分,并且具有 0.1 ~ 1000 μm 的厚度的 Ni-Cr-Si 耐腐蚀合金涂膜,

其中,Ni 的含有比率以所述膜的总重量为基准计为 10 ~ 98 重量%,Cr 的含有比率以所述膜的总重量为基准计为 1 ~ 50 重量%,Si 的含有比率以所述膜的总重量为基准计为 0.1 ~ 30 重量%,

并且所述膜中的 Cr 及 Si 的供给源是选自 Cr_3Si 、 Cr_5Si_3 、 Cr_3Si_2 、CrSi 及 CrSi_2 中的至少一种硅化铬粒子,所述膜的形成中使用的所述硅化铬粒子 50% 以上发生了分解、固溶。

2. 根据权利要求 1 所述的铁系材料,其特征在于,在所述铁系材料与所述膜的界面上形成有厚度为 50nm 以上的含有 Ni、Cr 及 Fe 的相互扩散层作为 Ni-Cr-Si 耐腐蚀合金涂膜的一部分。

3. 一种铁系材料的制造方法,其特征在于,其为在表面形成有所述 Ni-Cr-Si 耐腐蚀合金涂膜的铁系材料的制造方法,所述方法包括以下工序:

通过使基于含有 Cr 及 Si 的 Ni 溶液的复合镀敷处理、和所述复合镀敷处理后的加热处理组合,由此形成 Ni-Cr-Si 耐腐蚀合金涂膜,

所述 Ni-Cr-Si 耐腐蚀合金涂膜含有 Ni、Cr、Si 作为必须成分,并且具有 0.1 ~ 1000 μm 的厚度,其中,Cr 的含有比率以所述膜的总重量为基准计为 1 ~ 50 重量%,Si 的含有比率以所述膜的总重量为基准计为 0.1 ~ 30 重量%,

所述复合镀敷处理是形成在 Ni 基体上共析出有选自 Cr_3Si 、 Cr_5Si_3 、 Cr_3Si_2 、CrSi 及 CrSi_2 中的至少一种硅化铬粒子的复合镀敷膜的处理,

在所述加热处理中,通过在 600 $^{\circ}\text{C}$ 以上的温度下对所述复合镀敷膜进行加热处理,从而使 50% 以上的在 Ni 基体上共析出而得到的硅化铬粒子发生分解、固溶。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于,在所述铁系材料与所述膜的界面上形成有厚度为 50nm 以上的含有 Ni、Cr 及 Fe 的相互扩散层作为 Ni-Cr-Si 耐腐蚀合金涂膜的一部分。

5. 根据权利要求 3 或 4 所述的方法,其特征在于,所述复合镀敷处理是选自利用直流电源的电镀处理、利用脉冲电源的 PR 镀敷处理及利用还原剂的非电解镀处理中的方法。

6. 一种复合镀敷处理液,其特征在于,其是权利要求 3 ~ 5 中任一项所述的方法中使用的所述 Ni 溶液,所述溶液含有 Ni、Cr、Si 作为必须成分,

在所述复合镀敷处理液中,Cr 及 Si 的供给源是选自 Cr_3Si 、 Cr_5Si_3 、 Cr_3Si_2 、CrSi 及 CrSi_2 中的至少一种硅化铬粒子,

所述硅化铬粒子是长径为 100 μm 以下的粒子。

7. 根据权利要求 6 所述的处理液,其特征在于,所述 Ni 溶液中含有 10 ~ 2000g/L 的所述硅化铬粒子。

8. 具有权利要求 1 或 2 所述的铁系材料的燃料电池用间隔件、焚烧炉风门、管道、注射成形机用料筒、挤出成形机用料筒、船舶部件、海洋 / 桥梁建筑物构件、化学机械设备部件、酸洗用罐、汽车用外板、泵轴、外壳、叶轮、转子、叶轮机轴、旋转板、整流板、螺杆、配管、阀、喷嘴、螺钉或螺帽、或者不锈钢制蒸发 / 浓缩装置的配电器、加热元件或蒸发罐体。

金属材料用耐腐蚀合金涂膜及其形成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在金属材料的表面形成的、耐腐蚀性优异的合金涂膜及其形成方法、具有该膜的部件。

背景技术

[0002] 一直以来,作为要求高耐腐蚀性的结构材料或者机械部件,采用陶瓷、奥氏体系不锈钢、哈斯特洛伊镍基耐蚀耐热镍基合金(Hastelloy 商标)、镍铬铁耐热耐腐蚀合金(inconel)等Ni基合金。但是,这些材料均非常昂贵,并且具有难以加工等课题。另一方面,还开发了各种提高耐腐蚀性的表面处理方法,可举出化成处理(铬酸盐、非铬酸盐)、镀敷等湿法工艺;喷镀、PVD法(物理气相生长法)、CVD法(化学气相生长法)等干法工艺。

[0003] 作为具体的表面处理方法之一,一直以来广泛采用对实施了镀锌的钢铁材料进行铬酸盐处理的方法。该表面处理皮膜利用伴随6价铬离子的溶出的自我修复功能而具有抑制钢铁部件的腐蚀进行的作用。但是,该防蚀效果通常比奥氏体系不锈钢、Ni基合金差,并且以近年来的环境控制为诱因,对非铬酸盐药剂的替代迅速发展。

[0004] 作为采用了非铬酸盐药剂的现有技术,可举出例如专利文献1(日本特开2007-262577)中公开的金属表面处理用组合物、金属表面处理方法及金属材料。其通过使用锆和/或钛系的金属表面处理用组合物含有有机硅氧烷,所述有机硅氧烷为有机硅烷的缩聚物且1分子中具有至少两个氨基,并且限定锆元素和/或钛元素的含量、有机硅氧烷的含量、锆元素和/或钛元素相对于有机硅氧烷的质量比、以及缩聚率,从而能够体现出基底隐蔽性、涂膜密合性及耐腐蚀性,但是在强酸性下,该表面处理膜的耐腐蚀性和抗氧化性还称不上充分。

[0005] 作为采用电镀方式的现有技术,可举出例如专利文献2(日本特开平5-179481)中公开的高耐腐蚀性镀锌-钴钢材的制造方法。该方法如下:在对钢铁材料实施酸性Zn-Co电镀时,按照使镀敷皮膜中的钴含量达到2~30wt%的方式将酸性镀敷浴中的钴调整成相对于锌+钴为30~85mol%的浓度,从而制造高耐腐蚀性镀锌-钴钢材,但是,所形成的表面处理膜的耐酸性和抗氧化性并不充分。

[0006] 此外,作为采用非电解镀方式的现有技术,可举出例如专利文献3(日本特开平6-65751)中公开的非电解复合镀敷浴及镀敷方法。该方法如下:在使镍及钨的金属盐以次磷酸盐作为还原剂析出镍-钨-磷的合金的非电解镀敷浴中添加碳化硅微粒,在被镀敷物表面分散并共析出碳化硅微粒,由此可以确保良好的耐摩耗性和耐腐蚀性,但是在较浓的无机酸溶液中耐久性不充分。

[0007] 作为使用PVD法的现有技术,可举出例如专利文献4(日本特开2004-209389)中公开的抗菌防污·耐腐蚀材料。其涉及一种抗菌防污·耐腐蚀性材料及其制造方法,所述抗菌防污·耐腐蚀性材料的特征在于,使光催化性钛氧化物或氧化亚钛以粒状及板状中的至少一种形态生成并分散于在铁中添加有碳、铬、镍中至少一种物质的合金的表面及内部的至少一部分,并公开了能够利用真空蒸镀、溅镀、离子镀、离子束蒸镀等PVD法来制作钛

合金。但是,利用该方法所形成的材料在强酸性下的长期耐腐蚀性不充分。

[0008] 作为采用了 CVD 法的现有技术,可举出例如专利文献 5(日本特开平 5-132777)中公开的利用化学蒸镀在金属基板表面形成硅扩散层或硅包覆型涂层(overlay coating)的方法。该方法如下:利用化学蒸镀在金属基板表面、尤其是铁或铁合金上形成硅扩散层或硅包覆型涂层,从而体现出耐腐蚀性、气体吸附性、耐吸湿性等。但是,利用该方法所形成的表面处理膜可能容易被含有氢氟酸的特殊的混酸溶液蚀刻。

[0009] 因此,现状是对于在腐蚀环境、尤其强酸性下使用的材料和部件而言并无廉价且耐腐蚀性、抗氧化性、加工性优异的材料,期望开发新材料。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献 1:日本特开 2007-262577

[0013] 专利文献 2:日本特开平 5-179481

[0014] 专利文献 3:日本特开平 6-65751

[0015] 专利文献 4:日本特开 2004-209389

[0016] 专利文献 5:日本特开平 5-132777

发明内容

[0017] 发明所要解决的课题

[0018] 为了解决现有技术存在的上述问题,本发明利用低成本且具有批量生产性的简单的形成方法来提供赋予金属材料的表面优异的耐腐蚀性的合金涂膜。

[0019] 用于解决课题的手段

[0020] 本发明人等对于用于解决上述课题的手段进行了深入地研究,结果完成了解决上述现有技术的问题的新型的耐腐蚀性优异的合金涂膜及其形成方法。本发明中,尤其通过基于采用了硅化铬粒子的 Ni 溶液的复合镀敷处理和复合镀敷处理后的加热处理尝试了以提高耐腐蚀性为目的的镀敷膜的固溶合金化,并对其进行了深入地研究。

[0021] 迄今的多个复合镀敷处理的目的在于:在基体上共析出粒子,并利用硬度、润滑性、抗菌性、色调等该粒子自身具有的性质来体现功能。即,基体是含有用于活用粒子的性质的一种粘合剂的要素的物质。另一方面,就耐腐蚀性而言,在以往的复合镀敷膜的情况下,腐蚀多在基体和粒子的边界进行,完全没有能够在强酸性下等严酷的腐蚀环境中发挥充分的耐腐蚀性的涂膜。本发明人等发现:大幅改变迄今的复合镀敷处理的构想,能够形成耐腐蚀性优异的合金涂膜。即,在基体上共析出粒子的过程与现有技术相同,之后,主动地进行加热处理,使粒子分解、固溶,由此成功地飞跃性提高了基体的性质、尤其是其耐腐蚀性。

[0022] 本发明中使用 Cr_3Si 、 Cr_5Si_3 、 Cr_3Si_2 、 CrSi 及 CrSi_2 等硅化铬粒子,这些粒子属于高熔点化合物,其熔点非常高,为 $1480 \sim 1770^\circ\text{C}$ 。但是,本发明人等发现:在这些粒子被共析到 Ni 基体中时,这些粒子容易在 600°C 这样的较低加热温度下分解,并且与 Ni 之间形成固溶合金。此外,还明确了:所形成的 Ni-Cr-Si 固溶合金涂膜在酸腐蚀环境下、氯离子腐蚀环境下涂膜中的 Cr 会促进表面的钝化,因此能够大幅地延迟腐蚀的进行,并且由于结晶粒径非常小、并且粒界的宽度也狭小,因此具有腐蚀液难以从粒界渗入的膜结构。另外,发现:在

合金涂膜中, Cr 及 Si 是有效地生成耐氧化保护皮膜的元素, 形成有本发明合金涂膜的钢铁部件即使在 1000°C 的大气加热环境下, 也能大幅地延迟涂膜以及基材的氧化。

[0023] 此外还发现: 在镀敷膜与基材的界面形成扩散层, 这在体现牢固的密合性的意图中非常重要, 尤其当在铁系基材上形成本发明的合金涂膜的情况下, 若因加热处理而发生硅化铬粒子的分解、固溶, 则与无硅化铬粒子的情况相比, 在同一加热条件下能够形成约 10 倍厚的主要包含镀敷膜成分的 Ni 及 Cr 和基材成分的 Fe 的相互扩散层 (合金涂膜的一部分) (图 1: 本发明的实施例 9 的合金涂膜的剖面照片)。

[0024] 本发明的耐腐蚀合金涂膜能够通过完成对机械加工的物品进行例如 (复合镀敷处理 + 加热处理) 来形成, 为了提高涂膜与基材的密合性, 还可以在 (复合镀敷处理 + 加热处理) 后进行弯曲加工、压制成型。

[0025] 即, 本发明提供以下的 (1) ~ (8)。

[0026] (1) 一种耐腐蚀合金涂膜, 其是在金属材料的表面形成的膜, 其中, 该耐腐蚀合金涂膜含有 Ni、Cr、Si 作为必须成分, 并且具有 0.1 ~ 1000 μm 的厚度, 其中, Ni 的含有比率以膜的总重量为基准计为 10 ~ 98 重量%, Cr 的含有比率以该膜的总重量为基准计为 1 ~ 50 重量%, Si 的含有比率以该膜的总重量为基准计为 0.1 ~ 30 重量%。

[0027] (2) 一种金属材料, 其形成有上述 (1) 所述的耐腐蚀合金涂膜。

[0028] (3) 根据上述 (2) 所述的金属材料, 其特征在于, 金属材料为铁系基材。

[0029] (4) 根据上述 (3) 所述的金属材料, 其特征在于, 在与铁系基材的界面上形成厚度为 50nm 以上的扩散层作为耐热合金涂膜的一部分。

[0030] (5) 一种金属材料的制造方法, 其为在表面形成有耐腐蚀合金涂膜的金属材料的制造方法, 所述方法包括以下工序: 在金属材料上同时加热包含 Ni 成分和选自 Cr_3Si 、 Cr_5Si_3 、 Cr_3Si_2 、 CrSi 及 CrSi_2 中的至少一种硅化铬粒子的混合物, 从而形成耐腐蚀合金涂膜,

[0031] 所述耐腐蚀合金涂膜含有 Ni、Cr、Si 作为必须成分, 并且具有 0.1 ~ 1000 μm 的厚度, 其中, Cr 的含有比率以该膜的总重量为基准计为 1 ~ 50 重量%, Si 的含有比率以该膜的总重量为基准计为 0.1 ~ 30 重量%。

[0032] (6) 一种金属材料的制造方法, 其为在表面形成有耐腐蚀合金涂膜的金属材料的制造方法, 所述方法包括以下工序: 对在 Ni 基体上共析有选自 Cr_3Si 、 Cr_5Si_3 、 Cr_3Si_2 、 CrSi 及 CrSi_2 中的至少一种硅化铬粒子的复合镀敷膜进行加热处理, 使其形成耐腐蚀合金涂膜,

[0033] 所述耐腐蚀合金涂膜含有 Ni、Cr、Si 作为必须成分, 并且具有 0.1 ~ 1000 μm 的厚度, 其中, Cr 的含有比率以该膜的总重量为基准计为 1 ~ 50 重量%, Si 的含有比率以该膜的总重量为基准计为 0.1 ~ 30 重量%。

[0034] (7) 根据上述 (6) 所述的方法, 其特征在于, 通过在 600°C 以上的温度对上述复合镀敷膜进行加热处理, 从而使 50% 以上的在 Ni 基体上共析出而得的硅化铬粒子发生分解、固溶。

[0035] (8) 具有上述 (2) ~ (4) 中任一项所述的金属材料的燃料电池用间隔件、焚烧炉风门、管道、注射成形机用料筒、挤出成形机用料筒、船舶部件、海洋 / 桥梁建筑物构件、化学机械设备部件、酸洗用罐、汽车用外板、泵轴、外壳、叶轮、转子、叶轮机轴、叶轮机叶片、旋转板、整流板、螺杆、配管、阀、喷嘴、螺钉或螺帽、或者不锈钢制蒸发 / 浓缩装置的配电器、加

热元件或蒸发罐体。

[0036] 发明效果

[0037] 通过采用本发明的耐腐蚀性优异的合金涂膜及其形成方法,从而能够进行廉价的材料的表面改质,经济上的优点非常大。此外,伴随腐蚀、高温氧化的材料的损伤、交换极少,因此对于降低产业废弃物的排放也有帮助。

附图说明

[0038] 图 1 是本发明的合金涂膜的剖面照片。

[0039] 图 2 是在实施例的耐腐蚀性试验中使用的试验片。

具体实施方式

[0040] 以下,对本发明的耐腐蚀合金涂膜及其形成方法进行详细地说明。

[0041] << 应用原材料 >>

[0042] 本发明中应用的原材料只要是金属材料,则并无特别限定,能够应用例如冷轧钢板 (SPC 材)、热轧钢板 (SPH 材)、一般结构用轧制钢 (SS 材)、碳素钢 (SC 材)、各种合金钢、不锈钢、Al 及其合金、Mg 及其合金、Cu 及其合金、Zn 及其合金、Ni 基合金、Co 基合金等,其形状并无特别限定,除板材外,也可以为棒、带、管、线、铸锻造品、轴承等。

[0043] < 铁系材料 >

[0044] 尤其在铁系材料的情况下,利用加热处理在基材和涂膜的界面主要由来自镀敷膜的 Ni 及 Cr 和来自基材的 Fe 形成相互扩散层,因此能够体现出强力的密合力。在此,该相互扩散层也是涂膜的一部分。另外,本发明的铁系材料是指在作为构成成分的元素中铁的比率为 50 重量%以上的金属材料。

[0045] << 耐腐蚀合金涂膜的形成方法 >>

[0046] <1. 原材料的表面清洗工序 >

[0047] 根据需要可以对金属材料的表面预先进行脱脂处理并进行清洗化。该方法并无特别限定,可以采用溶剂系、水系或乳液系的脱脂方法。此外,根据需要在脱脂处理后进行各种酸洗处理也是没有问题的。

[0048] <2. 耐腐蚀合金涂膜的形成工序 >

[0049] 本发明的 Ni-Cr-Si 合金涂膜的形成方法并无特别限制。例如可以在金属材料表面上重叠 Ni 箔、并在其间隙夹持硅化铬粒子,进行加热处理,从而得到良好的合金涂膜,但是对于各种形状的物品而言,从利用较简单的方法形成廉价的薄膜的方面出发,优选使用在 Ni 水溶液中分散有硅化铬粒子的液体进行复合镀敷处理,再进行加热处理,从而形成合金涂膜的方法。以下,对利用复合镀敷处理的耐腐蚀合金涂膜的形成方法进行详细叙述。

[0050] {2-1. 复合镀敷工序 }

[0051] (2-1-1. 镀敷膜的形成手法)

[0052] 对于复合镀敷处理,可以考虑利用了直流电源、脉冲电源的电镀处理、PR 镀敷处理、利用还原剂的非电解镀处理,在任一情况下,均能够形成良好的镀敷膜。

[0053] (2-1-2. 镀敷的前处理)

[0054] 此外,作为复合镀敷处理的前处理,在为了提高镀敷膜与基材的密合性而进行 Ni

触击电镀 (strike) 处理、在非电解镀处理的情况下,为了赋予金属核的晶种,也可以进行使钯等吸附的催化处理。

[0055] (2-1-3. Ni 溶液的条件)

[0056] 本发明中作为镀敷液使用的 Ni 溶液只要是存在 Ni 离子或 Ni 络离子的溶液,则并无特别限制,从容易处理的方面出发,优选为水溶液。可以使用以氯化镍、硫酸镍、氨基磺酸镍等为主原料的镀敷液,也可以根据需要添加还原剂、pH 缓冲剂、络合剂、添加剂、分散助剂等。

[0057] (2-1-4. 还原剂)

[0058] 作为还原剂,可以使用次磷酸盐、亚磷酸盐、硼化氢化合物、二甲基胺硼烷、肼、福尔马林、三氯化钛等。

[0059] (2-1-5. pH 缓冲剂)

[0060] 作为 pH 缓冲剂,可以使用甲酸、醋酸、丙酸等单羧酸或者它们的碱盐;草酸、琥珀酸、丙二酸等二羧酸或者它们的碱盐;羟基乙酸、酒石酸、柠檬酸等羟基羧酸或者它们的碱盐;硼酸、碳酸、亚硫酸等无机酸或者它们的碱盐等。

[0061] (2-1-6. 络合剂)

[0062] 作为在镀敷液中用于使金属离子稳定存在的络合剂,可以使用柠檬酸、羟基醋酸、乳酸、草酸、琥珀酸、丙二酸、水杨酸、甘氨酸、邻苯二甲酸、酒石酸、苹果酸、羟基丙二酸、葡萄糖酸、氰酸、硫代氰酸或者它们的碱盐、氨水等。

[0063] (2-1-7. 添加剂)

[0064] 作为以镀敷膜的平滑化、光泽化、防止坑 (pit) 的产生、内部应力的松弛、阳极的溶解性提高等为目的而添加的添加剂,可以使用聚乙二醇、糖精、对甲苯磺酰胺、1,5- 萘二磺酸盐、1,3,6- 萘三磺酸盐、以月桂基硫酸盐等为代表的水溶性含硫化合物、1,4- 丁二醇、丙炔醇 (プロパギルアルコール)、香豆素、以亚乙基氰醇等为代表的含不饱和键的有机化合物、以氯化钠、氯化钾等为代表的氯化物等。

[0065] (2-1-8. 分散助剂)

[0066] 此外,在镀敷液中添加分散助剂,使其吸附于硅化铬粒子或者其他粒子的表面,从而可以防止粒子之间的聚集,能够在液体中稳定地分散粒子。作为分散助剂,可以使用阳离子性表面活性剂、阴离子性表面活性剂、两性表面活性剂、非离子性表面活性剂等。

[0067] (2-1-9. 共存金属离子的种类)

[0068] 此外,上述电镀处理及非电解镀处理的处理液含有镍作为必须成分,也可以含有铬、锰、铁、钴、铜、锌、钊、铍、银、镉、铟、锡、铈、钨、铀、钼、金、汞、铊、铅、钛、钒、钇、锆、铌、钽、钍、钨、钨、铝、镓、锗、铟、铋等金属离子或金属络离子。

[0069] (2-1-10. 镀敷条件)

[0070] 电镀处理及非电解镀处理的条件并无特别限制。以 Ni 离子为首的各成分的浓度、镀敷液温度、镀敷时间、pH、电流密度、分散粒子浓度、搅拌条件、还原剂的种类、浓度等只要能够使 Ni 作为基体析出,则并无问题。

[0071] (2-1-11. Ni 浓度)

[0072] Ni 溶液中的 Ni 离子浓度并无特别限定,优选为 0.3 ~ 600g/L 的范围。更优选为 6 ~ 180g/L 的范围。在低于 0.3g/L 时,难以形成正常的镀敷膜,此外,在超过 600g/L 时,超

过能够作为 Ni 离子稳定溶解的限度而在液体中析出 Ni 化合物,因此在经济上是浪费的。

[0073] (2-1-12. Cr、Si 的供给源)

[0074] 作为 Cr 及 Si 的供给源,优选为选自 Cr_3Si 、 Cr_5Si_3 、 Cr_3Si_2 、 CrSi 及 CrSi_2 中的至少一种硅化铬的粒子。作为供给源,也可以考虑使用金属 Cr、Si 的单独微粒,从在溶液中的分散稳定性、复合镀敷处理后的加热处理中的分解、固溶、合金化的容易性出发,优选上述硅化铬。

[0075] (2-1-13. 硅化铬粒子的粒径)

[0076] 上述硅化铬粒子的粒径并无特别限定,在 Ni 基体中所共析出的粒子的粒径以长径计优选为 $100\ \mu\text{m}$ 以下、更优选为 $20\ \mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $5\ \mu\text{m}$ 以下。在共析粒子的长径超过 $100\ \mu\text{m}$ 的情况下,在 Ni 基体中的分解、固溶需要较长时间,因此生产率降低,在经济上是不优选的。另外,下限值并无特别限定,为例如 $0.1\ \mu\text{m}$ 。

[0077] (2-1-14. 硅化铬粒子的分散量)

[0078] Ni 溶液中的硅化铬的分散浓度并无特别限定,优选为 $10\sim 2000\text{g/L}$ 的范围。更优选为 $50\sim 1500\text{g/L}$ 的范围、进一步优选为 $100\sim 1000\text{g/L}$ 的范围。在低于 10g/L 的分散浓度时,难以含有 1 重量%以上的 Cr,此外,在超过 2000g/L 时,相对于溶液的粒子的量过多,而变得难以稳定地分散。

[0079] (2-1-15. 他分散粒子的混合)

[0080] 此外,在本发明中,也可以在镀敷液中添加硅化铬粒子和其他的分散粒子而与基体同时析出。例如通过共析出 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Cr_3C_2 、 TiO_2 、 TiN 、 ZrO_2 、 ZrC 、 Si_3N_4 、 WC 、 BN 、金刚石等粒子,从而不仅能够体现耐腐蚀性,而且能够复合性地体现耐磨耗性、防水性、粘接性、自润滑性等功能。

[0081] (2-1-16. 镀敷槽、搅拌条件)

[0082] 镀敷槽的条件及镀敷槽内的搅拌条件只要能够使上述硅化铬粒子在液体中充分分散的方法,则并无特别限定。若举例的话,则优选利用泵的液体循环法、螺旋桨搅拌法、上流(up flow)法、板泵法、空气搅拌法、机件(work)旋转法、沉降共析法、刷式镀敷法等。

[0083] {2-2. 加热工序}

[0084] (2-2-1. 加热温度(硅化铬的固溶条件))

[0085] 在 Ni 基体上共析出的硅化铬粒子通过在 600°C 以上的温度进行加热处理来分解、固溶,更优选为 $700\sim 1300^\circ\text{C}$ 的温度范围,进一步优选为 $800\sim 1100^\circ\text{C}$ 的温度范围。在低于 600°C 时,无法使 50%以上的硅化铬粒子分解、固溶,此外,在 $600\sim 700^\circ\text{C}$ 时能够使 50%以上分解、固溶,但需要较长时间,因此不经济。此外,即使超过 1300°C ,也能够分解、固溶,但是加热所需的能耗大,在经济上不优选。

[0086] (2-2-2. 加热时间(硅化铬的固溶条件))

[0087] 用于使硅化铬粒子分解、固溶的加热时间并无特别限定。优选的加热时间取决于加热温度,为 0.5 秒~48 小时的范围、更优选为 1 秒~24 小时的范围。在低于 0.5 秒时,硅化铬粒子的分解、固溶无法充分进行。此外,虽然超过 48 小时也能分解、固溶,但是温度保持所需要的能耗大,在经济上不优选。

[0088] (2-2-3. 加热温度(铁系基材的情况))

[0089] 在使用铁系材料作为基材并在其表面形成耐腐蚀合金涂膜的情况下,优选在

600℃以上的温度下进行加热处理。更优选为 700 ~ 1100℃ 的温度范围、进一步优选为 800 ~ 1000℃ 的温度范围。在低于 600℃ 时,来自镀敷膜的 Ni 和来自基材的 Fe 不能充分地相互扩散,因此无法强化密合性。此外,虽然超过 1100℃ 也能形成 Ni 和 Fe 的相互扩散层,但是加热所需要的能耗大,在经济上是浪费的。

[0090] (2-2-4. 加热时间(铁系基材的情况))

[0091] 用于在上述铁系基材的表面形成主要有 Ni 和 Fe 的相互扩散层的加热时间并无特别限定。优选的加热时间取决于加热温度,为 0.5 秒 ~ 48 小时的范围、更优选为 1 秒 ~ 24 小时的范围。在低于 0.5 秒时,扩散无法充分进行,此外,在超过 48 小时的情况下,虽然形成扩散层,但是温度保持所需要的能耗大,在经济上不优选。

[0092] (2-2-5. 加热气氛)

[0093] 加热处理时的气氛并无特别限定,从促进 Ni-Cr-Si 合金的形成的方面出发,期望为 5×10^{-2} Pa 以下的真空状态、氮气气氛、Ar 气气氛,He 气气氛、氢气气氛、或高温盐浴内的任一种。

[0094] (2-2-6. 加热方法)

[0095] 热处理方法并无特别限定,除可以采用加热气氛炉、熔融盐浴、加压热处理、通电热处理以外,也可以采用与利用了高频感应加热的高频淬火的组合。

[0096] 尤其在对铁系基材采用了高频感应加热法的情况下,利用钢材的淬火(高强度化)、以及硅化铬粒子的分解、固溶(赋予耐腐蚀性)、主要有 Ni 和 Fe 的相互扩散层的形成(赋予密合性)、及合金涂膜表面的无定形化(耐腐蚀性强化),能够同时体现各种功能。此外,在高频加热下,具有能够缩短加热时间的优点,因此对于 Al 及其合金、Mg 及其合金、Cu 及其合金、Zn 及其合金等熔点较低的基材有效。

[0097] 此外,对于在 600℃ 以上的高温环境下使用的部件,即使在复合镀敷处理后不进行如上述那样的加热处理,通过利用使用环境的热,也能形成良好的耐腐蚀合金涂膜。

[0098] <3. 其他>

[0099] 本发明的耐腐蚀合金涂膜的形成方法中,其处理工序并无特别限定,例如可以以脱脂→水洗→酸洗→水洗→(Ni 触击电镀(strike)处理)→Ni/硅化铬复合镀敷→加热的顺序形成耐腐蚀合金涂膜。

[0100] 此外,预先较厚地形成复合镀敷膜或合金涂膜,并且为了调整尺寸而也可以在复合镀敷处理后或加热处理后进行研磨,并控制膜厚。

[0101] <<合金涂膜>>

[0102] <1. 各成分的比率>

[0103] (1-1. Ni 含有比率)

[0104] 本发明的耐腐蚀合金涂膜中的 Ni 的含有比率以膜的总重量为基准计为 10 ~ 98 重量%、优选为 20 ~ 90 重量%、更优选为 30 ~ 80 重量%的范围。在低于 10 重量%时,难以维持固溶状态,可能无法充分发挥耐腐蚀性和抗氧化性。此外,若超过 98 重量%,则 Cr、Si 的含有比率降低,难以发挥充分的耐腐蚀性,故不优选。另外,如下述说明那样,在形成相互扩散层时,该相互扩散层也是合金涂膜的一部分。此时,在相互扩散层中的含有比率和相互扩散层上的层中的含有比率中,不仅 Ni 含有比率不同,而且以下的 Cr 含有比率、Si 含有比率也不同。但是,在本说明书中规定的含有比率为膜整体(即相互扩散层+相互扩散层

上的层)的平均值。

[0105] (1-2. Cr 含有比率)

[0106] 本发明的耐腐蚀合金涂膜中的 Cr 的含有比率以膜的总重量为基准计为 1 ~ 50 重量%、优选为 5 ~ 40 重量%、更优选为 10 ~ 30 重量%的范围。在低于 1 重量%时,基于铬的钝化的防蚀效果小,难以充分耐受腐蚀环境。此外,虽然超过 50 重量%也能发挥耐腐蚀性,但其效果饱和,并且韧性降低,从而难以进行加热处理后的加工,故不优选。

[0107] (1-3. Si 含有比率)

[0108] 本发明的耐腐蚀合金涂膜中的 Si 的含有比率以膜的总重量为基准计为 0.1 ~ 30 重量%、优选为 0.5 ~ 20 重量%、更优选为 1 ~ 15 重量%的范围。在低于 0.1 重量%时,防蚀效果及抗氧化性能降低,难以充分耐受腐蚀环境和高温环境。此外,虽然超过 30 重量%也能发挥耐腐蚀性及抗氧化性,但其效果饱和,并且韧性降低,从而难以进行加热处理后的加工,故不优选。

[0109] <2. 膜厚范围>

[0110] 耐腐蚀合金涂膜的厚度需要为 0.1 ~ 1000 μm 、优选为 5 ~ 500 μm 、更优选为 10 ~ 200 μm 。另外,在如铁系材料那样形成相互扩散层的情况下,该相互扩散层也是涂膜的一部分。即,耐腐蚀合金涂层的膜厚为包含该相互扩散层的膜厚。在低于 0.1 μm 时,对腐蚀物质的遮蔽效果变小,不能发挥充分的耐腐蚀性。此外,在超过 1000 μm 时,耐蚀效果也饱和,因此在经济上是浪费的。在此,涂膜厚是指“加热处理后的厚度”,未必与刚镀敷后的膜厚一致。尤其在如铁系基材那样采用利用加热处理使原子相互扩散的材料时,利用加热处理形成相互扩散层的结果比利用复合镀敷处理形成的膜厚更厚。

[0111] <3. 硅化铬粒子的分解、固溶度>

[0112] 本发明的 Ni-Cr-Si 合金涂膜中,优选使 50%以上的硅化铬粒子分解、固溶。更优选 80%以上、进一步优选 95%以上。在低于 50%时,由于在基体和未分解粒子的边界部存在大量硅化铬粒子,因此容易从该部分进行腐蚀,无法得到充分的防蚀效果。此外,若 95%以上的硅化铬粒子分解、固溶,则耐腐蚀性和抗氧化性的效果饱和。

[0113] <4. 其他>

[0114] 由于在复合镀敷中添加还原剂、pH 缓冲剂、络合剂、流平剂、分散助剂等,因此在涂膜中可能进入作为杂质的氢 H、硼 B、碳 C、氮 N、氧 O、磷 P、硫 S 等元素,在涂膜中,这些元素的总量优选为 25 重量%以下、更优选为 15 重量%以下。

[0115] 关于氧 O,有时因加热处理时的氧化而进入该氧元素,与涂膜中的 Si、Cr 结合,形成化学性质稳定的 SiO_2 、 Cr_2O_3 ,由此不会使耐腐蚀性大幅降低。

[0116] << 相互扩散层 (铁系基材的情况)>>

[0117] 如上所述,在铁系基材的情况下,作为耐腐蚀合金涂膜的一部分,形成 Ni 和 Fe 的相互扩散层。在此,该 Ni 和 Fe 的相互扩散层优选为 50nm 以上的厚度、更优选为 1 μm 以上的厚度。虽然相互扩散层的厚度低于 50nm 也不会对耐腐蚀性产生任何问题,但是例如在应用于各种滑动部件等要求合金涂膜的耐腐蚀性以及与基材的强力的密合性的物品时,难以体现该效果。另外,上限值并无特别限定,例如为涂膜厚的 80%。在此,本发明中的“相互扩散层”是指合金涂膜内镀敷膜成分(例如 Ni、Cr、Si 等)的一部分与金属材料中的元素(例如 Fe、Al、C、N 等)的一部分共存而形成层形成的部分,是指(金属材料元素的存在

量)/(镀敷膜成分元素的含量+金属材料元素的存在量)为20~80重量%的层。

[0118] <<与其他表面处理膜的组合>>

[0119] 此外,只要在本发明的复合镀敷后的加热处理中不带来不良影响,则也可以与其他镀敷膜、表面处理膜组合来体现复合的功能。例如,在本发明的复合镀敷后在分散有 Cr_3C_2 粒子的Co水溶液中进行镀敷处理,再实施规定时间的900℃的加热处理,由此能够得到兼具优异的耐腐蚀性和高温耐摩耗性的合金涂膜。

[0120] <<发明对象部件>>

[0121] 本发明的耐腐蚀合金涂膜对于以燃料电池用间隔件、焚烧炉风门、管道、注射成形机用料筒、挤出成形机用料筒、船舶部件、海洋/桥梁建筑物构件、化学机械设备部件、酸洗用罐、汽车用外板、泵轴、外壳、叶轮、转子、叶轮机轴、叶轮机叶片、旋转板、整流板、螺杆、配管、阀、喷嘴、螺钉或螺帽、或者不锈钢制蒸发/浓缩装置的配电器、加热元件或蒸发罐体等为代表的金属材料有用。

[0122] 由此,通过使用本发明,从而能够利用较简单的方法在各种金属材料的表面形成耐腐蚀性优异的合金涂膜,能够应用于广泛的用途。

[0123] 实施例

[0124] 以下,与比较例一起列举实施例,对本发明的耐腐蚀合金涂膜的效果进行具体地说明。另外,实施例中使用的金属材料、脱脂剂、表面调节剂及复合镀敷处理中使用的药剂为从市售的材料和试剂中任意选定的物质,并不限定本发明的耐腐蚀合金涂膜及其形成方法的实际用途。

[0125] 对于硅化铬粒子而言,按照目标组成比将市售的Cr粒子及Si粒子在碳坩埚内混合,在1500℃的氢气气氛中使其固相扩散来制作。然后,根据需要使用捣碎机、球磨机、乳钵等进行粉碎,得到规定粒径的硅化铬粒子。

[0126] 作为被处理材,除了比较例1、比较例2外,使用了以下2种钢材。

[0127] •“涂膜的厚度”、“相互扩散层的厚度”、“硅化铬粒子的固溶度”、“耐腐蚀性”、“抗氧化性”、“涂膜中的成分含量”评价用

[0128] →机械结构用碳素钢(JIS:S45C、 $\Phi 30 \times$ 厚度4mm)

[0129] •“加工密合性”评价用

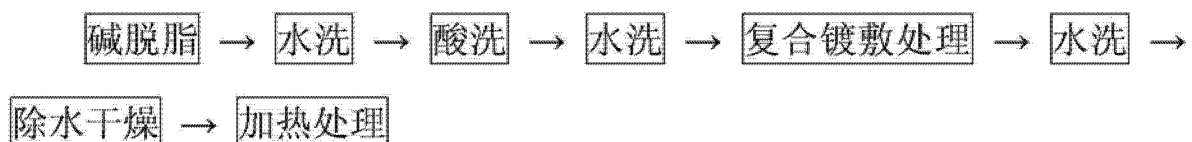
[0130] →冷轧钢板SPCC(JIS:G3141、长150×宽70×厚0.5mm)

[0131] 对板中央部 $\Phi 30\text{mm}$ 以外的部分的表面侧、背面侧均实施了绝缘性的遮蔽。

[0132] 实施例2~11及比较例3~6按照以下处理工序进行涂膜的形成。

[0133] (式1)

[0134]



[0135] 在无特别说明的前提下,各工序的处理条件按照以下的方法来实施。

[0136] 碱脱脂使用FINE CLEANER E6400(日本帕卡濑精株式会社制),将用自来水稀释为2重量%的水溶液加热到60℃后,将被处理材浸渍10分钟。酸洗使用5重量%的硫酸水溶液,加热到25℃后,将被处理材浸渍1分钟。关于复合镀敷处理,使用直流电源装置,以被处

理材为阴极、以 Ni 板为阳极,形成 Ni 基底的复合镀敷膜。此外,复合镀敷处理液的 pH 调节根据需要使盐酸或氢氧化钠。关于除水干燥,使用电烘箱,在 80℃ 下实施 10 分钟。

[0137] 对于实施例及比较例中得到的涂膜形成后的试验片,按照以下方法评价了涂膜的厚度、相互扩散层的厚度、硅化铬粒子的固溶度、涂膜中的成分含量、耐腐蚀性、加工性。另外,在以下的表述中,“表面处理”是指进行镀敷处理及加热处理后的状态。

[0138] “涂膜的厚度”

[0139] 使用扫描型电子显微镜 (SEM) 观察表面处理后的 S45C 试验片的剖面,求出涂膜的厚度。

[0140] “相互扩散层的厚度”

[0141] 对于表面处理后的 S45C 试验片的剖面,使用上述 SEM 进行观察,以在涂膜的下方存在的白层部分作为相互扩散层,求出其厚度。

[0142] “硅化铬粒子的固溶度”

[0143] 使用 PHILIPS 制 X 线衍射分析装置 (X' Per-MPD) 对加热处理前后的 S45C 试验片的表面进行了测定。X 线的射线源使用 Cu-K α 射线,以 45kV、40mA 进行。根据加热处理前后的各硅化铬粒子的衍射强度比,计算出硅化铬粒子的固溶度。即,在加热处理后未出现因粒子所致的衍射时,固溶度设为 100%。

[0144] “涂膜中的成分含量”

[0145] 对于表面处理后的 S45C 试验片的涂膜剖面 (深度方向整体),使用日本电子株式会社制造的扫描型电子显微镜 / 能量分散型 X 射线分析装置 (SEM JSM-6490/EDAX EDS Genesis XM2) 进行了检测元素的定量分析。电子射线使用钨热电子放出电子枪,在加速电压 15kV、电子束直径 60 $\mu\text{m}\phi$ 的条件下进行照射,用 Si 半导体探测器进行了检测。将检测出的特性 X 射线的强度使用简易定量法 (ZAF 法) 求出定量值。更详细而言,首先,使用本机器进行定性分析,对于检测出的元素,计算出这些元素的含有比率。如图 1 所示那样,从剖面状态的上方进行了测定。另外,在从虚线框隔开的右侧、左侧上的膜的状态均相同,因此对某个部分上的元素含有比率进行了测定,将其值作为“相对于总重量的各成分的含量”。

[0146] “耐腐蚀性”

[0147] 对于表面处理后的 S45C 试验片,对总面积的一半实施了绝缘性的遮蔽,在其余的一半面积部分形成厚度 20 μm 的电解 Ag 镀敷。Ag 镀敷的形成结束后,进行水洗、除水干燥、遮蔽材的除去,将该试验片用于耐腐蚀性试验 (参照图 2)。

[0148] 在以 68% 硝酸 : 35% 盐酸 = 1 : 3 (体积%) 的比率混合得到的起始温度 30℃ 的王水中,将上述试验片浸渍 10 分钟。在浸渍 10 分钟后,进行水洗、除水干燥,切断了试验片。对切断后的试验片的剖面使用上述 SEM 进行观察,求出涂膜的厚度。在 Ag 的保护作用下,Ag 镀敷下部的涂膜未被王水侵蚀,将其作为起始的膜厚 (a)。此外,对于未实施 Ag 镀敷的部分也测定了膜厚 (b),求出减少的涂膜的厚度 (a-b),由此评价了耐腐蚀性。因此,该数值越小,意味着耐腐蚀性越好。

[0149] “耐氧化性”

[0150] 使用电马弗炉,将表面处理后的 S45C 试验片在大气气氛中 1000℃、加热 24 小时,测定料氧化增量。在无氧化皮剥离的情况下,氧化增量越少,意味着耐氧化性越好。

[0151] “加工密合性”

[0152] 将表面处理后的SPCC板在大气气氛中300℃下加热1分钟后,立即进行水冷,供于用以评价加工密合性的弯曲试验。对该试验片,用虎钳夹持长度方向70mm、宽度方向70mm的部分,以使形成涂膜的部分略呈凹部及凸部的方式以0.3秒实施90°的弯曲加工。对弯曲加工部分用金属显微镜进行观察,确认有无涂膜的剥离、龟裂。评价按照以下的基准进行判定。

[0153] (评价基准)

[0154] ○:均无龟裂、剥离

[0155] △:产生龟裂(无膜的剥离)

[0156] ×:产生膜的剥离

[0157] (实施例1)

[0158] 对完成了上述酸洗→水洗的试验片进行除水干燥,将体积基准中值粒径为1μm的Cr₃Si粒子以5g/m²的比例均匀地放置在该试验片上,并在其上覆盖厚度8μm的Ni箔。进而,一边在10kg/cm²的条件下加压,一边使用真空炉在1×10⁻⁵Pa、900℃的条件实施2.5小时加热处理,以该状态进行炉冷。

[0159] (实施例2)

[0160] 将完成了上述酸洗→水洗的试验片浸渍于以下的复合镀敷液(1)中,以被处理板为阴极、Ni板为阳极,利用直流电源装置在电流密度10A/dm²下电解60分钟,在被处理板上形成复合镀敷膜。关于复合镀敷处理后的加热处理,使用真空炉在1×10⁻³Pa、900℃的条件下实施3小时,以该状态进行炉冷。

[0161] 复合镀敷液(1)

[0162] <液体成分>

[0163]

• 氨基磺酸镍	500g/L	
• 氯化钠	10g/L	
• 硼酸	35g/L	
• CrSi ₂	500g/L (体积基准中值粒径: 40μm)	
<pH>	<温度>	<搅拌>
4.5	60℃	沉降共析法

[0164] (实施例3)

[0165] 将完成了上述酸洗→水洗的试验片浸渍于以下的复合镀敷液(2)中,以被处理板为阴极、Ni板为阳极,利用下波形的PR脉冲法电解2小时,在被处理板上形成复合镀敷膜。关于复合镀敷处理后的加热处理,在Ar气气氛、900℃的条件下实施2小时,以该状态进行炉冷。

[0166] 复合镀敷液(2)

[0167] <液体成分>

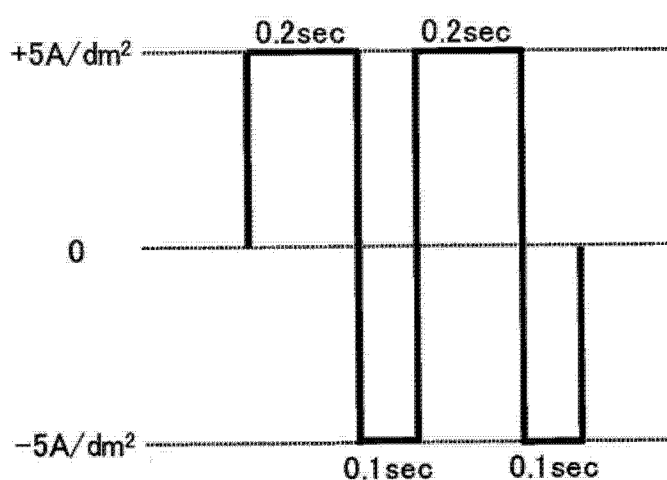
[0168]

• 硫酸镍 6 水合物	200g/L	
• 氯化镍 6 水合物	50g/L	
• 硼酸	25g/L	
• CrSi ₂	20g/L (体积基准中值粒径: 10 μ m)	
• CrSi	20g/L (体积基准中值粒径: 12.5 μ m)	
<pH>	<温度>	<搅拌>
4.0	55 $^{\circ}$ C	螺旋桨搅拌法

[0169] (式 2)

[0170] <PR 电解波形 >

[0171]



[0172] (实施例 4)

[0173] 将完成了上述酸洗→水洗的试验片浸渍于以下的复合镀敷液 (3) 中, 以被处理板为阴极、Ni 板为阳极, 利用直流电源装置在电流密度 10A/dm² 下电解 20 分钟, 在被处理板上形成复合镀敷膜。关于复合镀敷处理后的加热处理, 在氮气气氛、850 $^{\circ}$ C 的条件下实施 12 小时, 以该状态进行炉冷。

[0174] 复合镀敷液 (3)

[0175] <液体成分 >

[0176]

· 氨基磺酸镍	500g/L	
· 氯化镍 6 水合物	50g/L	
· 硼酸	30g/L	
· 糖精钠	5g/L	
· 1,4-丁二醇	100mg/L	
· Cr ₃ Si	1200g/L (体积基准中值粒径: 1μm)	
<pH>	<温度>	<搅拌>
4.5	60℃	上流法

[0177] (实施例 5)

[0178] 将完成了上述酸洗→水洗的试验片浸渍于以下的复合镀敷液 (4) 中, 以被处理板为阴极、Ni 板为阳极, 利用直流电源装置在电流密度 10A/dm² 下电解 120 分钟, 在被处理板上形成复合镀敷膜。关于复合镀敷处理后的加热处理, 使用真空炉在 1×10⁻⁵Pa、680℃ 的条件下实施 36 小时, 以该状态进行炉冷。

[0179] 复合镀敷液 (4)

[0180] <液体成分>

[0181]

· 氨基磺酸镍	500g/L	
· 氯化镍 6 水合物	50g/L	
· 硼酸	30g/L	
· β - 萘磺酸		
福尔马林缩合物钠盐	500mg/L	
· 甲醇	1g/L	
· Cr ₅ Si ₃	350g/L (体积基准中值粒径: 2μm)	
· Cr ₃ Si ₂	350g/L (体积基准中值粒径: 4.5μm)	
<pH>	<温度>	<搅拌>
3.8	50℃	板泵法

[0182] (实施例 6)

[0183] 将完成了上述酸洗→水洗的试验片在以下的复合镀敷液 (5) 中浸渍 120 分钟, 在被处理板上形成复合镀敷膜。关于复合镀敷处理后的加热处理, 在氮气气氛、820℃ 的条件下实施 8 小时, 以该状态进行炉冷。

[0184] 复合镀敷液 (5)

[0185] <液体成分>

[0186]

· 硫酸镍 6 水合物	50g/L	
· 次磷酸钠 1 水合物	15g/L	
· 硫酸铵	65g/L	
· 柠檬酸三钠 2 水合物	60g/L	
· Cr ₃ Si	350g/L (体积基准中值粒径: 1.5 μ m)	
· CrSi ₂	350g/L (体积基准中值粒径: 2.5 μ m)	
<pH>	<温度>	<搅拌>
12.5	80 $^{\circ}$ C	空气搅拌法

[0187] (实施例 7)

[0188] 在上述实施例 4 中记载的条件下进行至复合镀敷处理后,对试验片的表面进行研磨,按照镀敷膜的厚度达到 4 μ m 的方式进行了调整。接着,使用高频淬火装置,在氮气气氛中通过 3 秒的加热到达 1050 $^{\circ}$ C,立即进行水冷。

[0189] (实施例 8)

[0190] 在上述实施例 6 中记载的条件下进行至复合镀敷处理后,在加热到 850 $^{\circ}$ C 的 PARKER NETSUSHORI KOGYO CO., LTD 制造的盐溶剂 (GS660 :C3 = 95 :5 (重量%)) 中浸渍 3 分钟。然后,在加热到 180 $^{\circ}$ C 的该株式会社制造的冷却用盐溶剂 AS140 中浸渍 1 分钟,再进行水冷。

[0191] (实施例 9)

[0192] 将完成了上述酸洗 \rightarrow 水洗的试验片浸渍于以下的复合镀敷液 (6) 中,以被处理板为阴极、Ni 板为阳极,利用直流电源装置在电流密度 5A/dm² 下电解 45 分钟,在被处理板上形成复合镀敷膜。关于复合镀敷处理后的加热处理,使用真空炉在 1 \times 10⁻³Pa、900 $^{\circ}$ C 的条件下实施 5 小时,以该状态进行炉冷。

[0193] 复合镀敷液 (6)

[0194] <液体成分>

[0195]

· 氨基磺酸镍	300g/L	
· 氯化钴 6 水合物	150g/L	
· 氯化钠	10g/L	
· 硼酸	35g/L	
· CrSi ₂	400g/L (体积基准中值粒径: 2.5 μ m)	
<pH>	<温度>	<搅拌>
4.5	60 $^{\circ}$ C	螺旋桨搅拌

[0196] (实施例 10)

[0197] 在上述实施例 5 中记载的条件下进行至复合镀敷处理后,使用真空炉,在 1 \times 10⁻⁵Pa、650 $^{\circ}$ C 的条件下实施 24 小时加热处理,以该状态进行炉冷。

[0198] (实施例 11)

[0199] 在上述实施例 4 中记载的条件下进行至复合镀敷处理后,对试验片的表面进行研磨,按照镀敷膜的厚度达到 $4\mu\text{m}$ 的方式进行了调整。接着,使用高频淬火装置,在氮气气氛中通过 1 秒的加热到达 880°C ,立即进行水冷。

[0200] (比较例 1)

[0201] 将奥氏体系不锈钢 (JIS :SUS316L、 $\Phi 30\times$ 厚 4mm) 在加热到 60°C 的上述碱脱脂剂 FINE CLEANER E6400 的 2 重量%水溶液中浸渍 10 分钟,进行水洗、除水干燥。然后,对总面积的一半实施绝缘性的遮蔽,在其余的一半面积部分形成厚度 $20\mu\text{m}$ 的电解 Ag 镀层。然后,进行水洗、除水干燥、遮蔽材的除去,用于耐腐蚀性试验。耐腐蚀性试验结束后,实施了剖面的 SEM 观察,求出未实施 Ag 镀敷的部分的减少厚度。

[0202] (比较例 2)

[0203] 将作为 Ni 基合金的哈斯特洛伊镍基耐蚀耐热镍基合金 C-22 相当材 (Mitsubishi Materials Corporation 制造、30mm 见方、厚 3mm) 在加热到 60°C 的上述碱脱脂剂 FINE CLEANER E6400 的 2 重量%水溶液中浸渍 10 分钟,进行水洗、除水干燥。接着,在氮气气氛、 900°C 的条件下实施 2.5 小时加热处理,以该状态进行炉冷 (假设焊接部的热过程)。然后,对总面积的一半实施绝缘性的遮蔽,在其余的一半面积部分形成厚度 $20\mu\text{m}$ 的电解 Ag 镀层。然后,进行水洗、除水干燥、遮蔽材的除去,用于耐腐蚀性试验。耐腐蚀性试验结束后,实施剖面的 SEM 观察,求出未实施 Ag 镀敷的部分的减少厚度。

[0204] (比较例 3)

[0205] 将完成了上述酸洗→水洗的试验片浸渍于以下的复合镀敷液 (7) 中,以被处理板为阴极、Ni 板为阳极,利用直流电源装置在电流密度 $10\text{A}/\text{dm}^2$ 下电解 30 分钟,在被处理板上形成复合镀敷膜。关于复合镀敷处理后的加热处理,在 Ar 气气氛、 900°C 的条件下实施 2 小时,以该状态进行炉冷。

[0206] 复合镀敷液 (7)

[0207] <液体成分>

[0208]

· 硫酸镍 6 水合物	200g/L
· 氯化镍 6 水合物	50g/L

[0209]

· 硼酸	25g/L	
<pH>	<温度>	<搅拌>
4.0	55°C	螺旋桨搅拌法

[0210] (比较例 4)

[0211] 在上述实施例 4 中记载的条件下进行至复合镀敷处理后,对试验片的表面进行研磨,按照镀敷膜的厚度达到 $4\mu\text{m}$ 的方式进行了调整。接着,使用电马弗炉,在 1000°C 的大气气氛中加热 48 小时,以该状态进行炉冷。

[0212] (比较例 5)

[0213] 在上述实施例 4 中记载的条件下进行至复合镀敷处理后,对试验片的表面进行研

磨,按照镀敷膜的厚度达到 $4\ \mu\text{m}$ 的方式进行了调整。接着,使用真空炉,在 $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ 、 900°C 的条件下实施 30 秒钟加热处理,以该状态进行炉冷。然后,对试验片的表面进行再研磨,按照镀敷膜的厚度达到 $0.05\ \mu\text{m}$ 的方式进行了调整。

[0214] (比较例 6)

[0215] 将完成了上述酸洗→水洗的试验片浸渍于以下的复合镀敷液 (8) 中,以被处理板为阴极、Ni 板为阳极,利用直流电源装置在电流密度 $10\text{A}/\text{dm}^2$ 下电解 60 分钟,在被处理板上形成复合镀敷膜。关于复合镀敷处理后的加热处理,使用真空炉,在 $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ 、 900°C 的条件下实施 5 小时,以该状态进行炉冷。

[0216] 复合镀敷液 (8)

[0217] <液体成分>

[0218]

• 氨基磺酸镍	500g/L	
• 氯化钠	10g/L	
• 硼酸	35g/L	
• Cr_2O_3	500g/L (体积基准中值粒径: $1\ \mu\text{m}$)	

<pH>

4.5

<温度>

60°C

<搅拌>

螺旋桨搅拌法

[0219] 表 1 和 2 表中示出实施例及比较例中得到的涂膜的成分含有率、合金涂膜厚度、相互扩散层的厚度、硅化铬粒子的固溶度、共析出的硅化铬粒子的粒径 (长径)、及耐腐蚀性、抗氧化性、加工密合性的评价结果 (另外,对比较例 1 及 2 仅评价了耐腐蚀性,因此未进行综合评价)。此处,在形成有相互扩散层的情况下,表 1 中的合金涂膜厚度是还包括相互扩散层的值。此外,共析出的粒径是指:在加热处理前的剖面观察中对“(纵)镀敷膜厚 \times (横) $100\ \mu\text{m}$ ”见方的范围进行观察,在该范围内能够确认到的最小粒径和最大粒径。另外,实施例 7、实施例 11 及比较例 4 中的该粒径为在研磨前的测定值。

[0220] 实施例 1 ~ 9 中得到的合金涂膜均具有良好的耐腐蚀性、抗氧化性、加工密合性。此外,在实施例 10 中得到的合金涂膜中,由于硅化铬粒子的固溶度低,因此,耐腐蚀性略差,但具有优异的抗氧化性、加工密合性。进而,在实施例 11 中得到的合金涂膜中,由于并未形成相互扩散层,因此加工密合性略差,但具有优异的耐腐蚀性、抗氧化性。

[0221] 比较例 1 的 SUS316L、比较例 2 的哈斯特洛伊镍基耐蚀耐热镍基合金 C-22 的耐腐蚀性通常非常好,但是在本试验中不及实施例的耐腐蚀性。在比较例 3 中,膜中不含有 Cr 及 Si,与实施例相比,耐腐蚀性、抗氧化性、加工密合性差。在比较例 4 的涂膜中,虽然含有 Cr 及 Ni,但是在进行充分的固溶合金化之前受到氧化的影响,因此 Cr 及 Ni 的含有比率较少,耐腐蚀性、加工密合性差。此外,在加热时基材中的 Fe 被剧烈地氧化,因此涂膜中生成大量的氧化铁,在基材和涂膜的界面上一部分膜浮起。在比较例 5 的涂膜中,由于膜厚较薄,无法发挥充分的耐腐蚀性、抗氧化性。在比较例 6 的涂膜中共析有 Cr 系的粒子,但不含 Si,并且该粒子在加热处理中不发生固溶,因此与实施例相比性能明显劣化。

[0222] 由以上结果可知:通过应用利用本发明得到的合金涂膜及其形成方法,从而得到比现有技术更为优异的耐腐蚀性、抗氧化性及加工密合性。

[0223] 表 1

[0224]

(第1表)

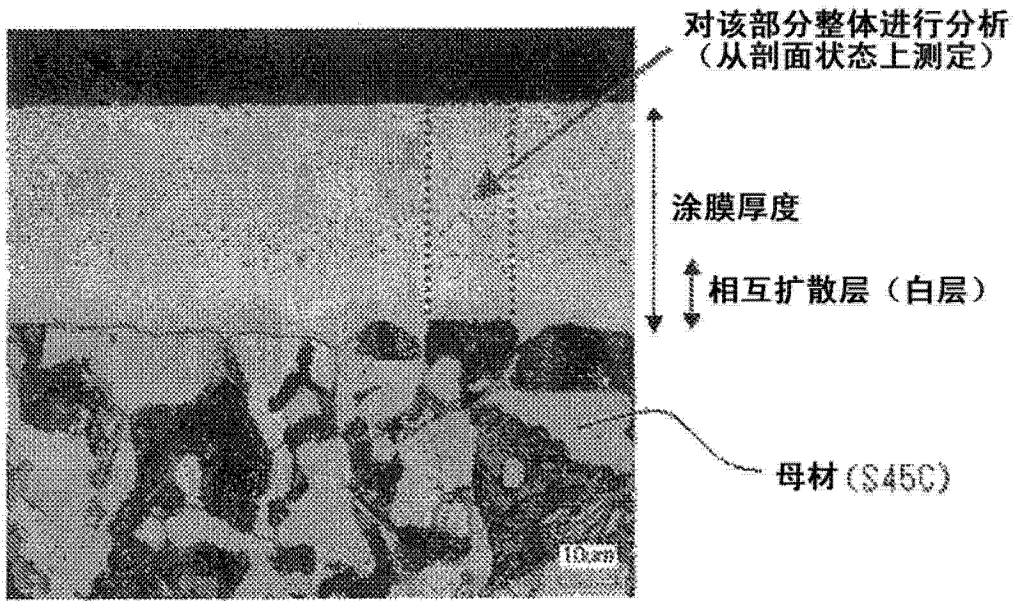
	涂膜的成分和含有率 (wt%)					涂膜的厚度 (μm)	相互扩散层的 厚度 (μm)	硅化铬粒子 固溶度 (%)	共析粒子的粒径 (μm)
	Ni	Cr	Si	其他金属 元素	杂质				
实施例 1	60	5	1	Fe: 28	6	10	4	100	0.1~4.2
实施例 2	47	15	16	Fe: 10	12	140	12	90	0.4~45
实施例 3	74	3	3	Fe: 16	4	65	12	95	0.1~12.8
实施例 4	54	19	4	Fe: 18	5	50	10	100	0.1~5.3
实施例 5	73	15	5	Fe: 3	4	250	3	75	0.1~6.0
实施例 6	40	16	8	Fe: 18	18	18	5	95	0.1~2.7
实施例 7	58	21	4	Fe: 12	5	4.5	0.8	100	0.1~5.3
实施例 8	50	17	8	Fe: 11	14	16	3	100	0.1~2.7
实施例 9	28	9	10	Fe: 18、 Co: 25	10	60	15	100	0.1~2.9
实施例 10	74	15	5	Fe: 2	4	248	1.7	45	0.1~6.0
实施例 11	65	24	5	—	6	4	0	55	0.1~5.3
比较例 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比较例 2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比较例 3	94	0	0	Fe: 1	5	58	0.5	—	—
比较例 4	1.4	0.5	0.1	Fe: 65	33	190	0	100	0.1~5.3
比较例 5	48	7	1	Fe: 40	4	0.08	0.06	65	0.1~5.3
比较例 6	72	10	0	Fe: 2	16	115	1.5	—	0.1~2.5

[0225] 表 2

[0226]

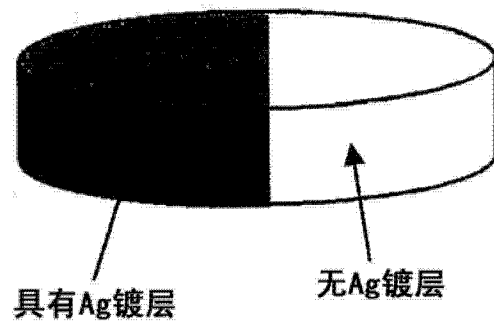
(第2表)

	耐腐蚀性	耐氧化性	加工密合性	综合评价
	减少膜厚 (μm)	氧化增量 (g/m^2)	弯曲试验	
实施例 1	2.4	9	○	◎
实施例 2	0.6	4.6	○	◎
实施例 3	2	11.2	○	◎
实施例 4	0.4	6	○	◎
实施例 5	2.7	14.5	○	◎
实施例 6	1.7	7.8	○	◎
实施例 7	0.9	6.7	○	◎
实施例 8	0.4	3.7	○	◎
实施例 9	1.6	5.9	○	◎
实施例 10	4.7	27.9	○	○
实施例 11	2.9	29.6	△: 龟裂	○
比较例 1	10.3	—	—	
比较例 2	2.7	—	—	
比较例 3	5.4	656.7	△: 龟裂	×
比较例 4	连基材部分也被蚀刻	≥ 1000	×: 剥离	×
比较例 5	连基材部分也被蚀刻	270.9	○	×
比较例 6	10.3	472.1	△: 龟裂	×



加热处理后的剖面照片

图 1



耐腐蚀性调查用试验片

图 2