電解浸硼処理による Ni-Cr 合金溶射皮膜の改質

森本 純司*, 山口 昭雄*, 亀川 美幸**

Improvement of Flame Sprayed Ni-Cr Alloy Coatings by Electrolytic Boriding

Junji MORIMOTO*, Akio YAMAGUCHI* and Miyuki KAMEKAWA**

Key Words : Flame Spraying, Ni-Cr Alloy Coating, Borided Layer, Microhardness

1. 緒 言

溶射技術は金属からセラミックまで簡便に厚膜を作製できるため適用範囲も増加している。しかし、溶射プロセスからも明らかなように溶射皮膜は多数の偏平粒子による積層構造膜であるため、空孔、介在物などの欠陥部を完全に無くすることが困難である。これら欠陥部の存在により溶射皮膜の有する防食機能、高温酸化防止機能などを十分に生かすことができない実例もしばしば認められる。このような皮膜特性の改善方法に関しては多くの報告がなされており、その一つとして前報では、電子ビーム熱源による金属溶射皮膜の改質に関して報告した¹⁾。そこで、本報では Ni-Cr 合金皮膜に対して電解浸硼処理法を適用し、皮膜構造の改善を行うとともに新しく生成した硼化層の諸特性について述べる。

2. 実験方法

(1) 溶射材料および溶射方法：溶射材料としては市販の 80%Ni-20%Cr 合金粉末を用い、被溶射材料には 80 mm×40 mm×3 mm 形状の炭素工具鋼 (SK 4) を使用した。溶射前に表面をアルミナブラスト (#24) により粗面化処理した。また、溶射は、酸素-アセチレン炎の粉末式溶射法 (溶射条件、酸素圧 ; 2.5 kg/cm², アセチレン圧 ; 1.5 kg/cm², 溶射距離 ; 20 cm) により行い、200~250 μm 皮膜厚さの Ni-Cr 合金皮膜を作製した。

(2) 電解浸硼処理法：本実験では溶融硼砂浴 (Na₂B₄O₇, 300g, 1073~1223K) を用いて、Ni-Cr 合金溶射皮膜形成の試験片をカソードとし、ステンレス容器をアノードとして、電解電流並びに処理時間を変化させて硼化層の作製を行った。

(3) 皮膜の特性評価法及び構造解析法：電解浸硼処理した溶射皮膜の特性は、ビッカース硬度試験、50%

H₂SO₄ 水溶液の浸せき腐食試験 (323K) により求めた。また、皮膜の構造、組織は EPMA 分析、X 線回析、光学顕微鏡観察した。

3. 実験結果および考察

フレイム溶射法により作製した Ni-Cr 合金皮膜に対して生成される硼化層の厚さは溶射距離と関係しており、フレイム溶射において金属粒子の加速、加熱熔融状態が効率良く行われる条件の 200 mm~250 mm で作製した溶射皮膜に関して最も大きな約 140 μm の硼化層が得られた²⁾。しかし、適正距離以外の 150 mm 及び 300 mm 条件で作製した皮膜では、それ以上の硼化層厚さを得ることができなかった、本実験では浸硼処理温度を 1123~1223K、処理時間及び電流密度を 1.2~7.2 K, 50~150 A/dm² に変化させて生成される硼化層厚さを測定した結果、1173K, 100 A/dm², 5.4 ks の適正処理条件までは、それら処理条件を増加させると硼化層厚さが大きくなる傾向が得られたが、更に、処理温度、電流密度、処理時間を増加させても生成される硼化層厚さは約 140 μm のほぼ一定値を示した。この Ni-Cr 合金皮膜において得られる硼化層厚さは Ni-Cr 合金材料で生成される硼化層の約 3 倍を示した。このように溶射皮膜における硼化層が大きくなった理由は、硼素の拡散が皮膜表面部からのみでなく、開孔部からも行われるためと考えられる。これは図 1 の B 元素の EPMA 分析結果からも認められており、B 元素の分布は溶射皮膜の表面部のみではなく、皮膜内部の粒子間部にも認められることから推察される。Ni 元素は積層粒子部に多く存在しており、また、素地との界面部では、Fe 元素と合金層を形成して密着力の向上に寄与している。Cr 元素は積層粒子間に多く存在しており B 元素の存在する領域と一致している。これらの分析結果及び X 線回折結果に基づいて硼化層を構成する化合物を推察すると、硼化層は Ni₂B, Ni₃B 及び Cr₃NiB₆ と考えられる。

処理時間を変化させて電解浸硼処理した Ni-Cr 合金溶射皮膜のビッカース硬度測定結果を図 2 に示す。溶射皮膜における硼化層部のビッカース硬度は平均 Hv :

* 近畿大学 理工学部 (〒577 大阪府東大阪市小若江 3-4-1)
Fac. of Sci. and Eng., Kinki Univ. (4-1, Kowake 3-chome,
Higashiosaka-shi, Osaka 577)

** 近畿大学 大学院 (〒577 大阪府東大阪市小若江 3-4-1)
Graduate School, Kinki Univ. (4-1, Kowake 3-chome,
Higashiosaka-shi, Osaka 577)

Fig. 1 EPMA analysis of boronized Ni-Cr alloy coating.
(1173K, 100A/dm², 5.4ks)

Fig. 2 Hardness distributions of boronized Ni-Cr alloy coating.
(1173K, 100A/dm²)

1095であり、硼化層の形成されていないNi-Cr合金皮膜硬度の約4倍を示しており、浸硼処理によって高硬度皮膜を作製することが可能である。しかし、炭素鋼などで生成される鉄硼化物に比較すると約400低い測定値となっている³⁾。また、硼化層の硬度はNi₂Bの有するピッカース硬度のHv: 1150に近似した値になっており、硬度測定結果から推察すると皮膜中の硼化層はNi₂Bが主要な構成化合物と考えられる。鋼に生成される硼化層の酸性水溶液中の耐食性は、炭素鋼とステンレス鋼の間にあると報告されている⁴⁾。本実験においても電解浸硼

Fig. 3 Corrosion rate of boronized Ni-Cr alloy coating in 50% H₂SO₄ solution at 323K.
(1173K, 100A/dm², 5.4ks)

処理したNi-Cr合金溶射皮膜の耐食性並びに封孔効果を検討するため浸せき腐食試験を行った。図3からも認められるように硼化層を生成したNi-Cr合金皮膜の腐食速度は処理前の溶射皮膜に比較して約1/6に減少しており、溶射皮膜中の開孔部が浸硼処理によって封孔され耐食性が向上したと思われる。

4. 結 言

電解浸硼処理したNi-Cr合金溶射皮膜の硼化層の生成条件および諸特性を求めた結果、溶射皮膜に対して硼化層を生成する場合の適正電解浸硼処理条件は1173K, 100A/dm², 5.4ksであった。この処理条件において最大硼化層厚さの約140 μmが形成できた。また、そのピッカース硬度は平均Hv: 1095でありセラミック溶射皮膜に匹敵する高硬度皮膜が得られた。更に、浸硼処理によって溶射皮膜中の空孔部を封孔することが可能となり耐食性が向上した。

(Received April 7, 1994; Accepted May 9, 1994)

文 献

- 1) 森本純司, 山口昭雄, 富江通雄, 阿部信行, 荒田吉明; 表面技術, 44, 695 (1993)
- 2) 森本純司, 山口昭雄, 大森 明, 荒田吉明; 高温学会誌, 13, 153 (1987)
- 3) ヴェ. ベ. グルホフ著; 鉄と鋼のボロナイジング, p.13 (日・ソ通信社, 1970)
- 4) 河上 護; 熱処理, 11, 32 (1971)