

平成元年度 千代田第一工業株式会社 奨学寄付金

研究成果報告書

硬質炭化クロムめっきの耐キャビテーション・

エロージョン性に関する研究

福井大学工学部機械工学科

岡 田 庸 敬

岩 井 善 郎

平成3年5月

硬質炭化クロムめっきの耐キャビテーション・ エロージョン性に関する研究

1. 緒言

近年、硬質クロムめっきを改良した硬質炭化クロムめっきが注目されている。これは混合触媒を用いて、母材表面に炭化クロム合金(化学式 $\text{Cr}+\text{Cr}_{23}\text{C}_6$)をめっきし、摩擦熱によって生成する不働態質(Cr_2O_3)と相接する金属との耐凝着性、耐摩耗性を主目的とした表面改質法(以下、千代田第一工業(株)・ダイクロンと呼ぶ)である。硬質クロムめっきは、大きな内部歪と水素を多量に吸蔵したCr単体が生成するのに対して、硬質炭化クロムめっきは混合触媒を用いることで分子間結合度の高い炭化クロム合金によって、めっき層と母材金属の表面との密着力を強化している。また硬質炭化クロムめっきは、Crの他に Cr_{23}C_6 の炭化物が含まれているために、従来の硬質クロムめっきよりも表面は硬く、摩耗、剝離に対して優れていることが報告されている^(1,2)。このような表面被覆法は、ポンプやタービンあるいは船のプロペラなどが高速で運動するときに発生する表面損傷すなわちキャビテーション・エロージョンに対する軽減策としても有効であると考えられる。

本研究では、構造用炭素鋼SS41に厚さ $40\mu\text{m}$ の硬質炭化クロムめっき(ダイクロン)を施した試験片を用いて、イオン交換水中と3%食塩水中で磁歪振動法によるキャビテーション・エロージョン試験を行った。試験片の浸食量の測定やめっき層の浸食のようすを観察して、従来の硬質クロムめっきの結果と比較し、硬質炭化クロムめっき(ダイクロン)の耐エロージョン性を明かにした。

2. 試験片及び試験方法

2. 1 試験片

試験片は、880℃、1 h保持で焼きならししたSS41構造用鋼を輪切りにして、直径36mm、厚さ7mmの母材を作成し、表面を#1200 エメリ紙で仕上げ、600℃、30min間真空焼きなましした。その後、千代田第一工業（株）で硬質炭化クロムめっき（ダイクロン）を施した。また比較に用いた硬質クロムめっきは、同様に研磨した母材に市中業者によってクロム酸液中で浴温50℃、電流密度40～50A/dm²でめっきしたものである。両めっき処理とも処理行程、処理条件の詳細は不明である。めっき厚さは40μmである。母材のSS41鋼の化学成分とビッカース硬さHV（測定荷重50gf、荷重保持時間30秒）を表1に示す。

表1 母材（SS41）の化学成分と硬さ

化学成分 (wt.%)					ビッカース硬さ HV (0.05)
C	Si	Mn	P	S	
0.18	0.15	0.58	0.035	0.032	216

2. 2 キャビテーション・エロージョン（浸食）試験

浸食試験は、図1に示すような対向二面形式の磁歪振動法を用いて行った。増幅ホーンの先端に直径18mmのSUS304ステンレス鋼のディスクをねじ込んで振動させ、これとすきま1mm隔てて試験片を対向させて試験面にエロージョンを発生させた。ホーンの共振周波数は14.5kHz、ディスク端面の全振幅は50 μ m一定とした。試験液はイオン交換水とイオン交換水に3%（重量%）の食塩を溶解させた3%食塩水である。試験液は液槽と電子恒温装置との間を循環させて、液温を25 $\pm$ 1 $^{\circ}$ Cに保持した。

浸食による質量減少量は、所定時間ごとに試験片を試験片固定台からとりはずし、ベンジンとアセトン中で超音波洗浄して冷風乾燥後、直示天びん（感度0.01mg）で測定した。まためつき表面は走査電子顕微鏡観察およびイオンマイクロアナライザー（IMA）とX線マイクロアナライザーによる元素分析を行った。

3. 実験結果および考察

3. 1 ダイクロンの性質

ダイクロンの表面について、種々の観察と分析および硬さ試験を行い、従来の硬質クロムめつきと比較した。

最初に、めつき層に存在する元素を調べるために、ダイクロンと硬質クロムめつきをイオンマイクロアナライザーを用いて、表面をエッチングしながら約10 μ mの深さまで分析した。図2は両めつき材の表面下1 μ mと8 μ mのめつき層における分析結果である。この場合、元素の含有量の絶対値は直接比較できないが、両めつき材とも炭素、酸素、硫黄、鉄、ガリウム、パラジウム、アンチモンが検出された。炭素の含有量をみると、深さ1 μ mではダイクロンと硬質クロムめつきで差がないが、深さ8 μ mではダイクロンのほうが約2倍多く含まれている。

ダイクロンは分子間結合度の高い炭化クロム複合金 (Cr+

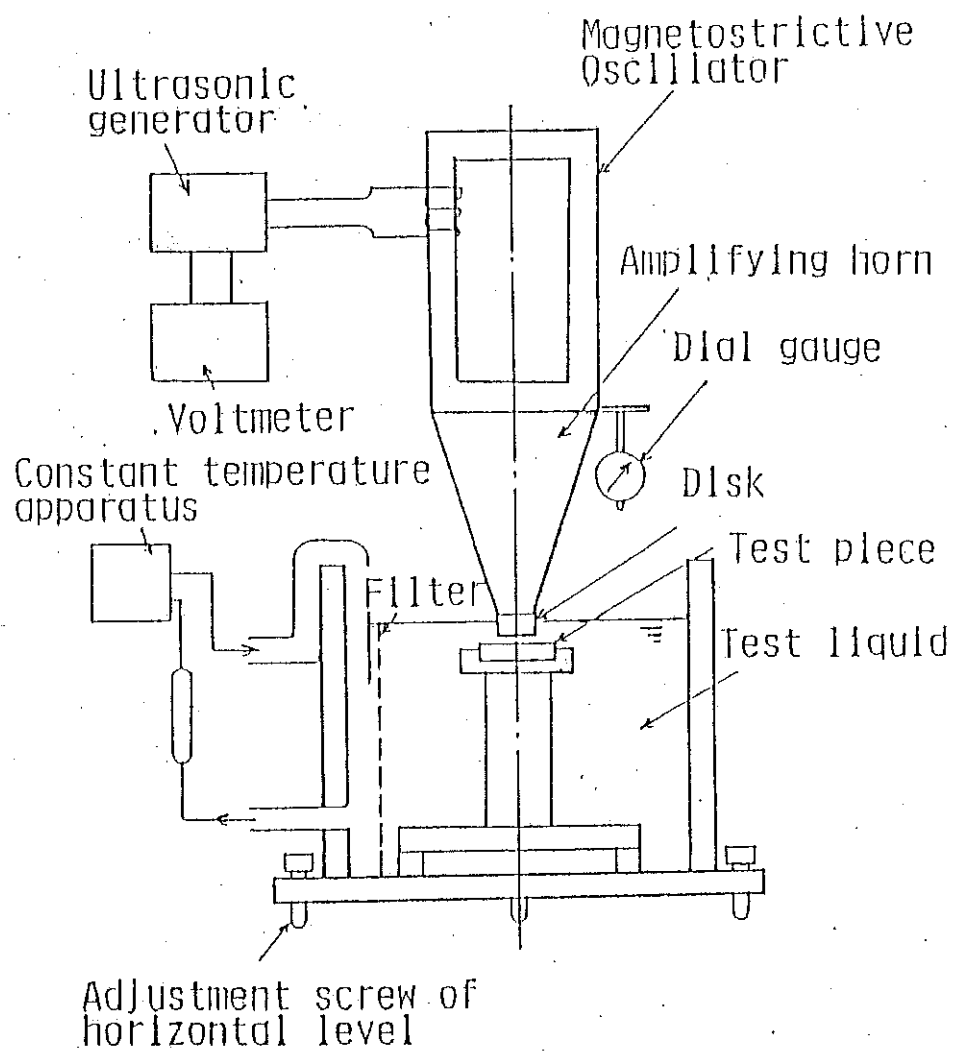
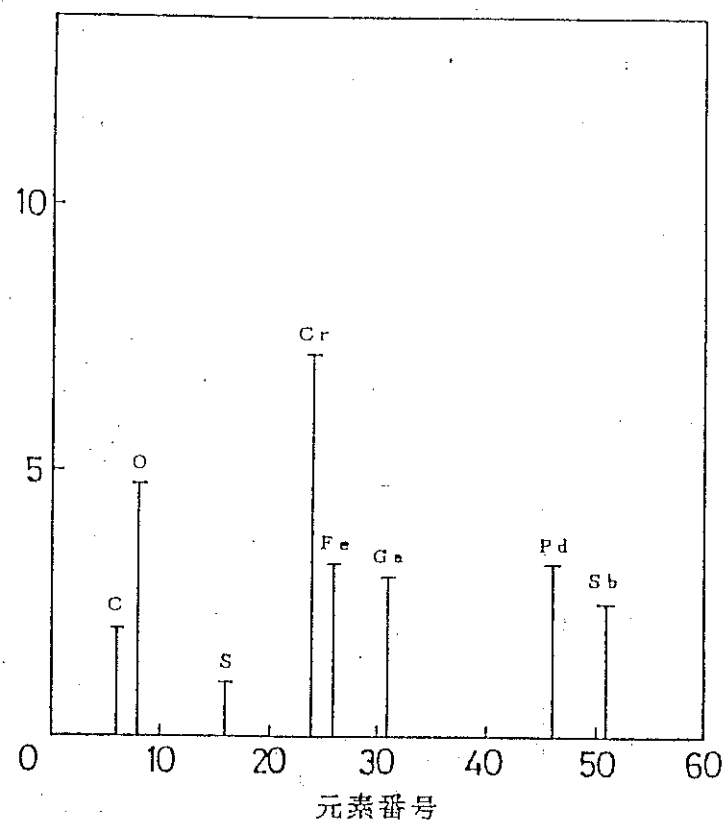
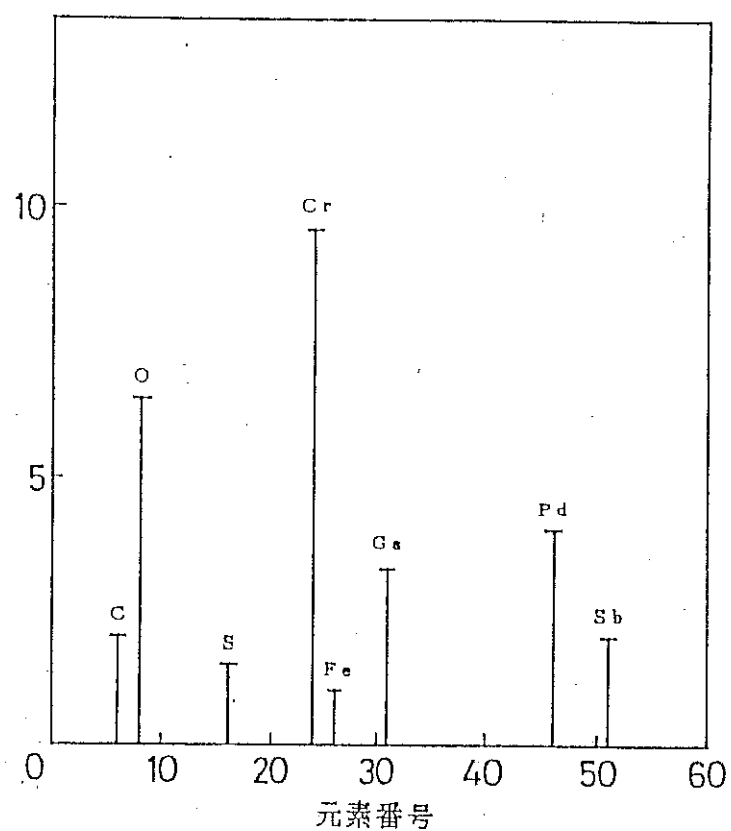


図1 浸食試験装置の概略

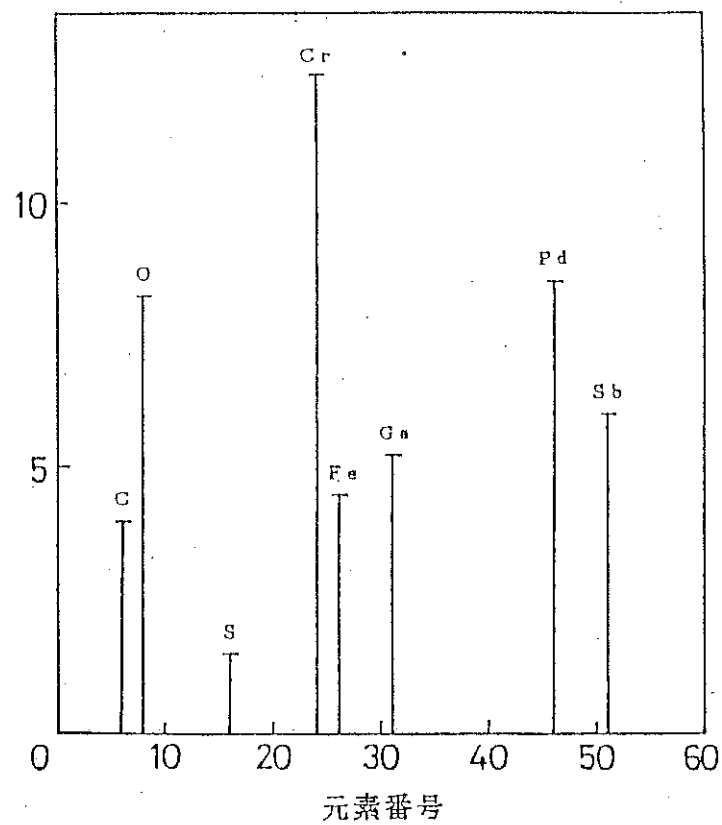


(a) 硬質炭化クロムめっき

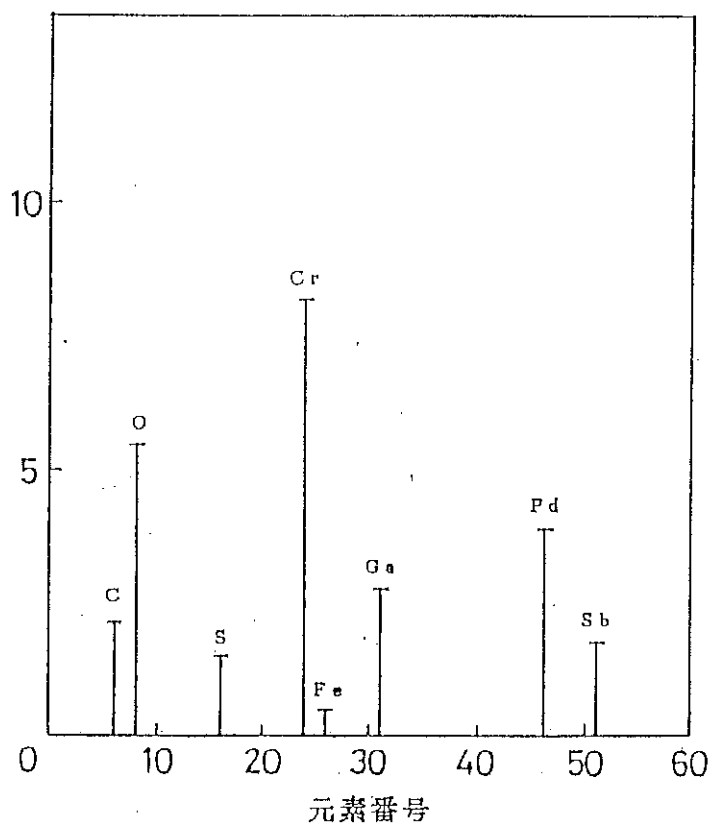


(b) 硬質クロムめっき

図2-1 表面下1 μ mのめっき層における元素分析
(イオンマイクロアナライザー)



(c) 硬質炭化クロムめっき



(d) 硬質クロムめっき

図 2-2 表面下 8 μm のめっき層における元素分析
(イオンマイクロアナライザー)

Cr₂₃C₆) によつて界面に拡散層を生じさせ、密着性の強化を図っている。従来硬質クロムめっきのようにめっき層から母材に達すると急激に硬さが低下するのではなく、穏やかな傾斜を伴つて母材の硬さに落ち着くことが報告されている⁽¹⁾。

図3は、本研究の供試材料の断面で測定した界面付近の硬さの分布である。測定は荷重50gf、荷重保持時間30秒で行つた。ダイクロンのビッカース硬さはHV=1015で、硬質クロムめっきはHV=950である。ダイクロンは従来の硬質クロムめっきよりも硬くなっている。これは前述のイオンマイクロアナライザー分析で見られたように、ダイクロンではめっき層中に多量の炭素を含有するためと考えられる。しかし、ダイクロンの界面近傍の硬さ分布は、鈴木⁽¹⁾が報告している一点鎖線のような分布ではなく、界面で急激に変化していて、硬質クロムめっきと同じ傾向を示している。図4は断面をX線マイクロアナライザーで分析した結果で、断面の二次電子像および線分析と面分析の結果を示す。両めっき材ともに界面の母材側ではクロムは検出されなかった。したがつて、供試材料のダイクロンは界面近傍でクロムの母材への拡散はほとんど生じていないものと考えられ、従来の硬質クロムめっきとの間に大きな違いは認められなかった。しかし、硬質クロムめっきの界面では図5に示すような欠陥(すきま)が発生していた。このようなすきまは長さ1mmあたり約7個程度の発生密度で観察されたが、ダイクロンではこのようなすきまは全く観察されなかった。

また、ダイクロンと硬質クロムめっきの耐食性を比較するために静腐食試験を行つた。液温25℃の3%食塩水中に72時間浸漬させたときのめっき表面の変化を図6に示す。硬質クロムめっきでは、めっき表面に存在するクラックの近傍が腐食され、処女面では観察されなかったクラックも明瞭になってくる。これに対して、ダイクロンは処女面と腐食面でほとんど変化が認められず、

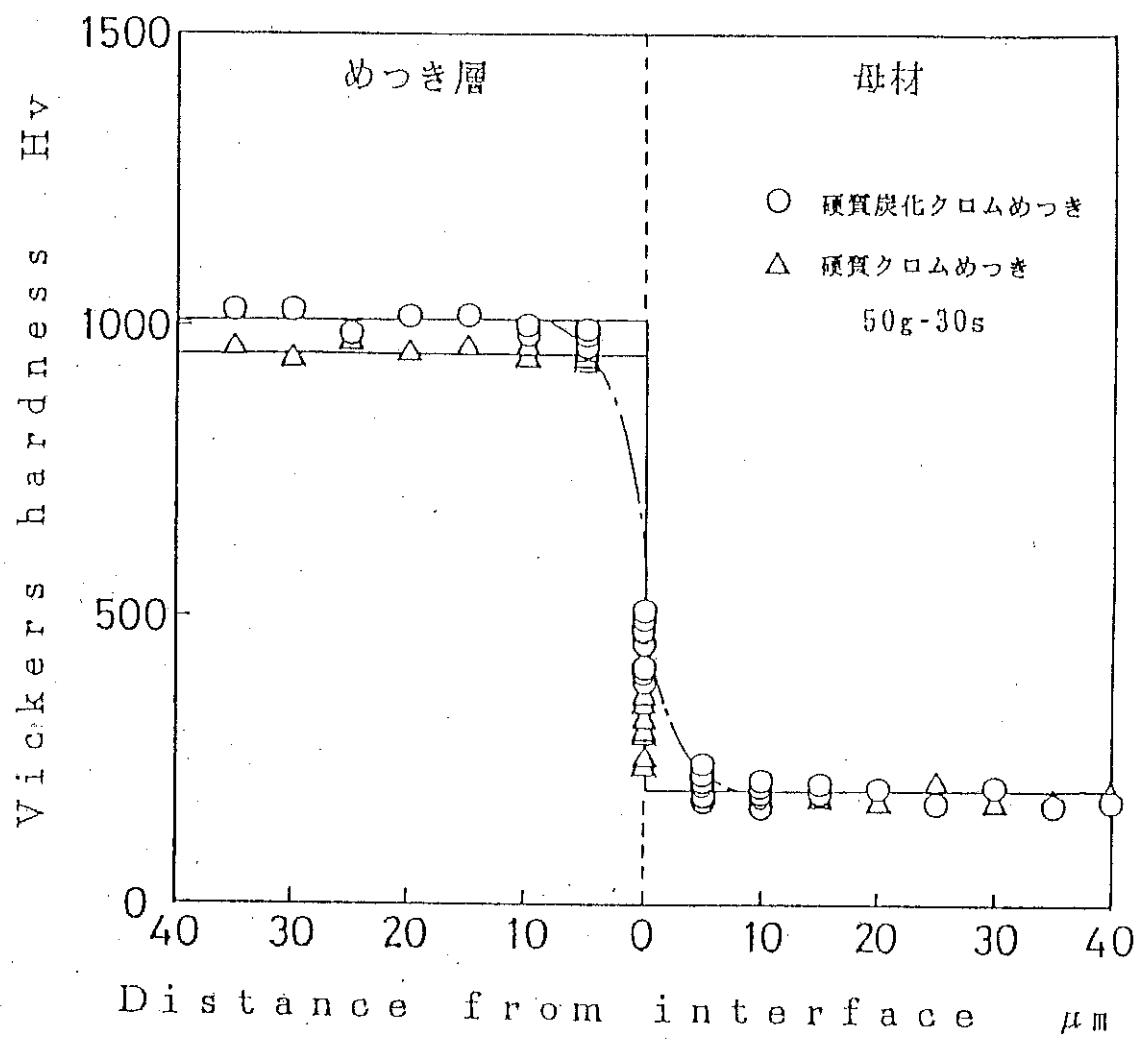
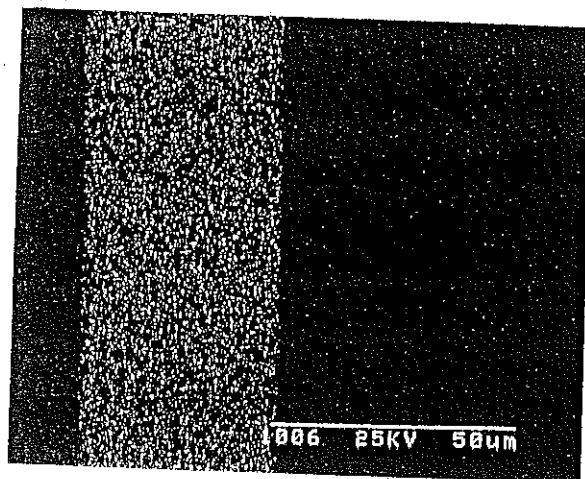
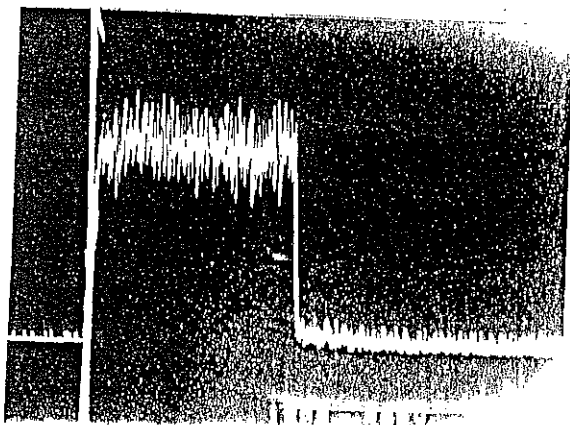


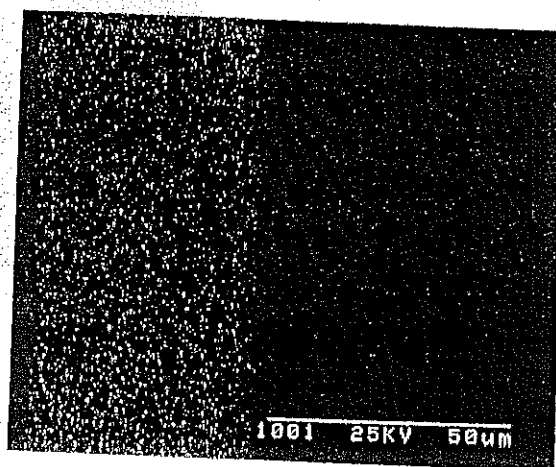
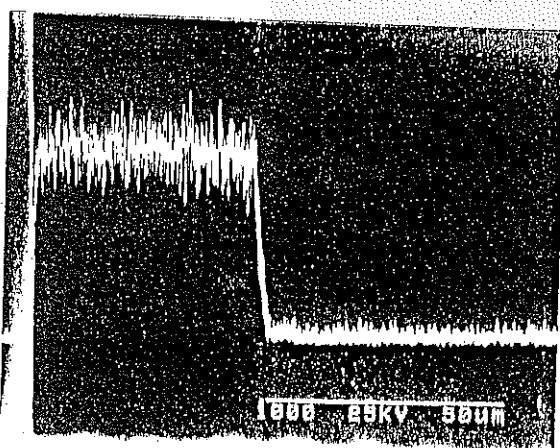
図3 断面で測定した界面付近の硬さの分布



クロムの線分析

クロムのマッピング

(a) 硬質炭化クロムめっき



クロムの線分析

クロムのマッピング

(b) 硬質クロムめっき

図4 断面の元素分析

(X線マイクロアナライザー)

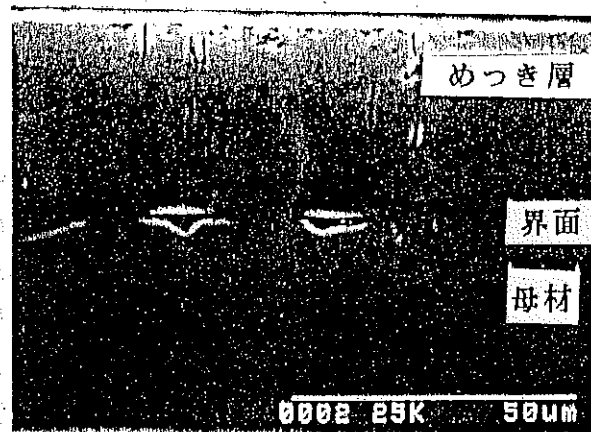
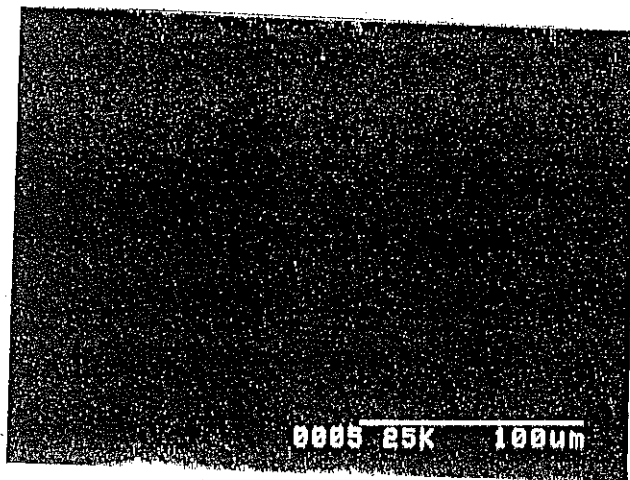
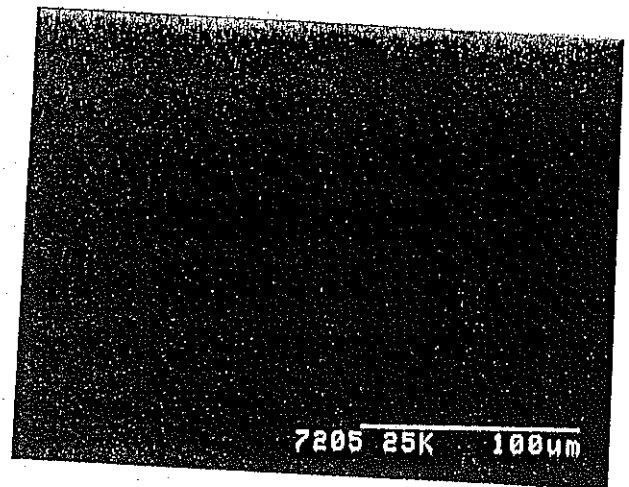


図5 硬質クロムめっきの界面に生じた欠陥（すきま）

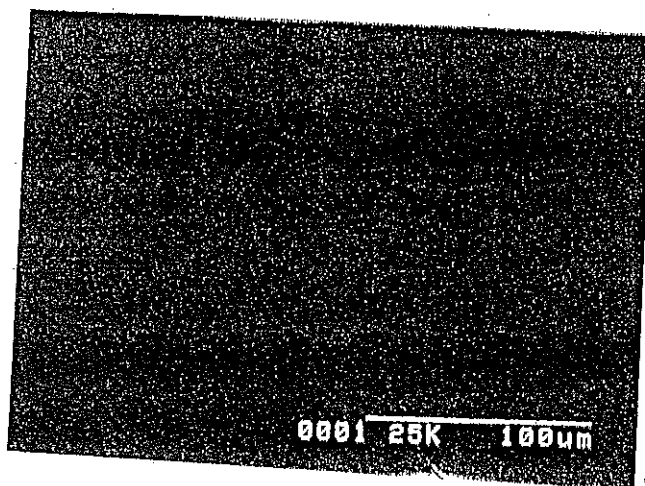


処女面

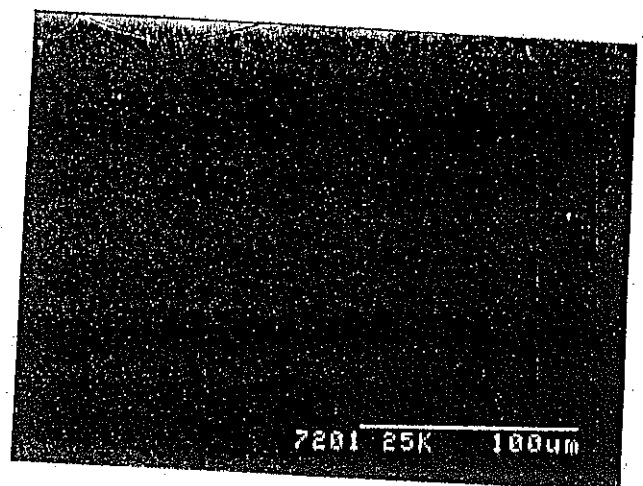


72時間後

(a) 硬質炭化クロムめっき



処女面



72時間後

(b) 硬質クロムめっき

図6 静腐食による浸食面の变化
(3%食塩水中、72時間浸漬後)

腐食の影響を受けにくいことがわかる。これは、分子間結合度の大きい炭化クロム複合金 ($\text{Cr}+\text{Cr}_{23}\text{C}_6$) の効果と考えられる。

以上の結果をまとめると表2のようになる。表には処女面に存在するクラックの数（一般にクロムめつきに発生するクラックの状態は、単位長さを横切るクラックの本数で表している）およびクラックで囲まれた粒子の平均径も合わせて示す。本研究で用いたダイクロンは、従来の硬質クロムめつきに比べて、界面における拡散層の形成は確認できなかったが、被膜の硬さ、界面に発生するすきまの有無、耐食性の点で優れていることが明らかになった。

3. 2 キャビテーション・エロージョン試験

3. 2. 1 質量減少量曲線

イオン交換水中と3%食塩水中で、ダイクロンと硬質クロムめつきの浸食試験を行った。図7に質量減少量曲線を示す。両めつき材とも、3%食塩水中のほうが質量減少量は大きい。いずれの環境中のめつき材でも、質量減少量は試験開始直後から直線的に増加する。その後質量減少率は大きくなり、ある時間後からさらに増加するような3段階の進展挙動を示している。しかしダイクロンは硬質クロムめつきに比べて第2段階と第3段階が始まるまでの浸食時間は長くなる。すなわちイオン交換水中の硬質クロムめつきは20時間後に第2段階に移り、39時間後に第3段階が始まるのに対して、ダイクロンではそれぞれ35時間後、50時間後になっている。また3%食塩水中では、硬質クロムめつきは10時間後から第2段階に、さらに25時間後から第3段階が始まるのに対して、ダイクロンでは18時間後、22時間後となる。

著者ら⁽³⁾は、硬質クロムめつきのキャビテーション・エロージョンにおいて、第1段階はめつき層自身が浸食される過程、第2

表2 硬質炭化クロムめっきと硬質クロムめっきの性質の比較

	硬質炭化クロムめっき	硬質クロムめっき
界面における拡散層	見られない	見られない
表面硬さ HV	1015	950
界面におけるすきま	無	有
静腐食(3%食塩水中)	変化なし	クラック近傍が腐食
クラック数 本/mm	2 3	1 2
粒子径 μm	1 3	1 1

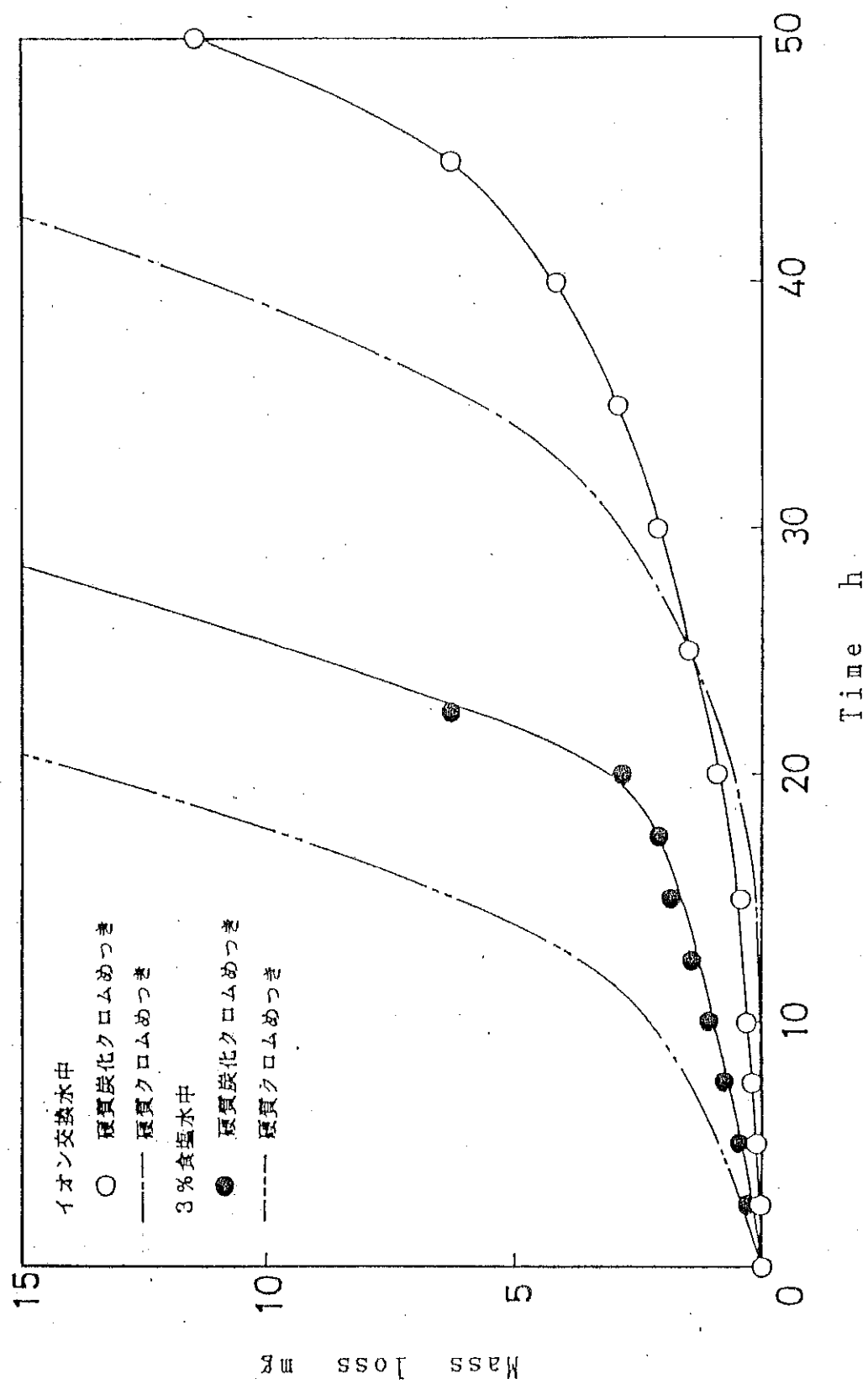


図7 質量減少曲線

段階はめっき層の浸食被害だけでなく浸食ピットが接合面に達するために母材の被害が加わって質量減少率が大きくなる過程、さらに第3段階はめっき層が大きく脱落する過程であることを明らかにした。そこでダイクロンと従来の硬質クロムめっきについて、めっき層自身のエロージョン抵抗を第1段階の質量減少率を求めて比較すると図8のようになる。ダイクロンの質量減少率は硬質クロムめっきよりも、イオン交換水中では約1.9倍大きい、3%食塩水中では逆に小さく約0.8倍である。

3. 2. 2 めっき層の浸食機構

ダイクロンと硬質クロムめっきの浸食量の違いを明らかにするために、浸食面を走査電子顕微鏡で連続観察した。図9にイオン交換水中におけるめっき材の同一場所の浸食状態の変化を示す。硬質クロムめっきでは、浸食ピットの発生と成長によってめっき面全体が浸食される。すなわち、1 h 浸食後、結晶粒子間の相互すべりのために網目状の粒界が現れ、粒界相互や粒界と処女面のクラックの接点に数 μm 程度の小さな浸食ピットが発生する。浸食ピットはピット周辺が欠けて大きくなると同時に、処女面のクラックに沿って次々と発生し、やがて合体するようになる。その後ある程度の大きさのピットに成長すると、ピット底でも結晶粒子より小さな大きさでせいせい破壊することによって深さ方向にも成長する。このように個々の浸食ピットは急激に拡大しないが、次第にクラックやクラックの交点に集中して大きな浸食穴を形成する。ダイクロンの浸食も同じ機構で進行するが、個々の浸食ピットは大部分のクラックにほぼ一様に発生し、その数と大きさは硬質クロムめっきに比べて大きい。その結果、質量減少率は硬質クロムめっきよりも大きくなったものと考えられる。

3%食塩水中における浸食面の変化を図10に示す。硬質クロムめっきの浸食の様子はイオン交換水中とは著しく異なっている。

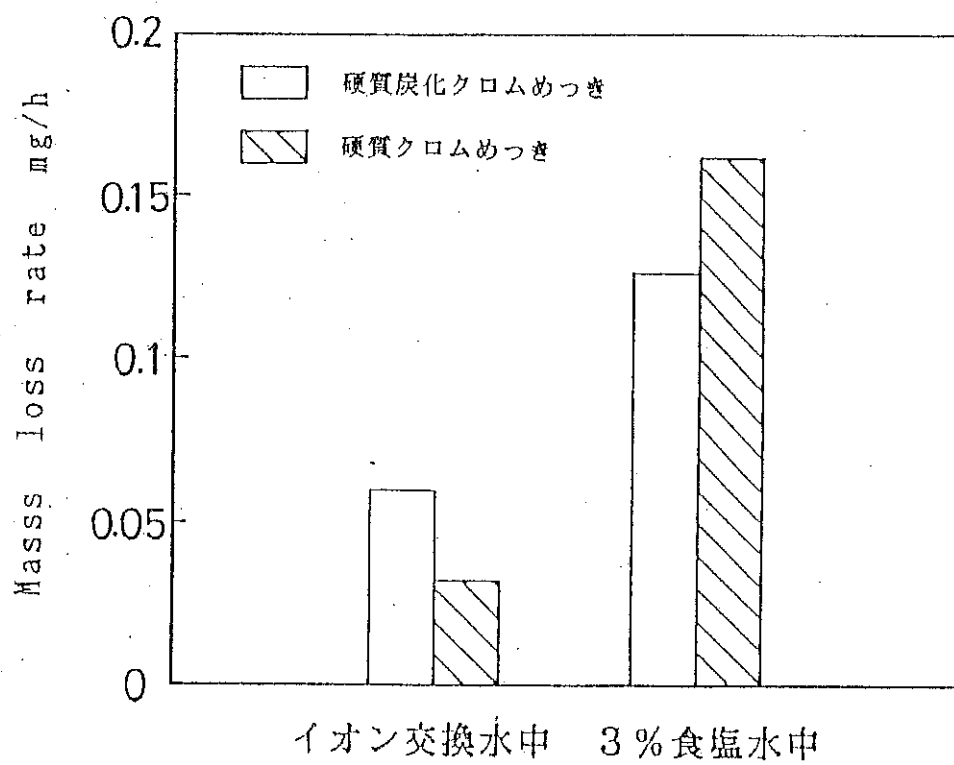
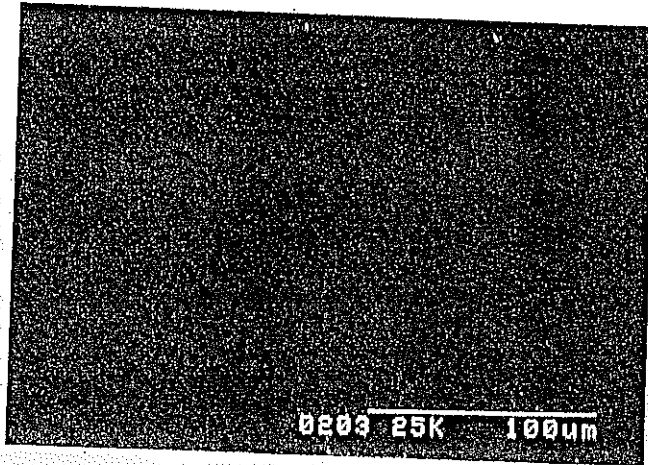
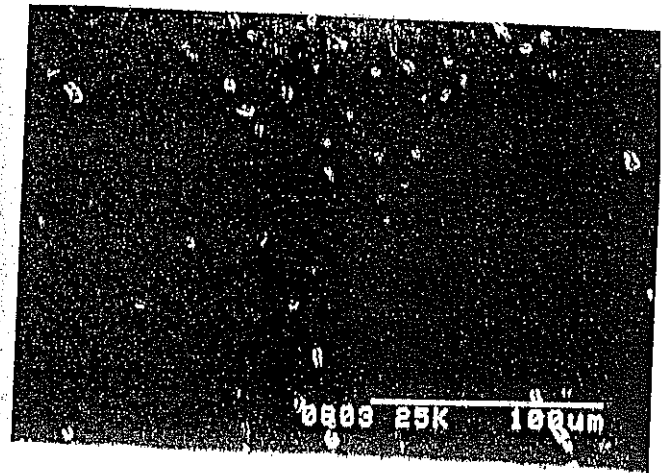


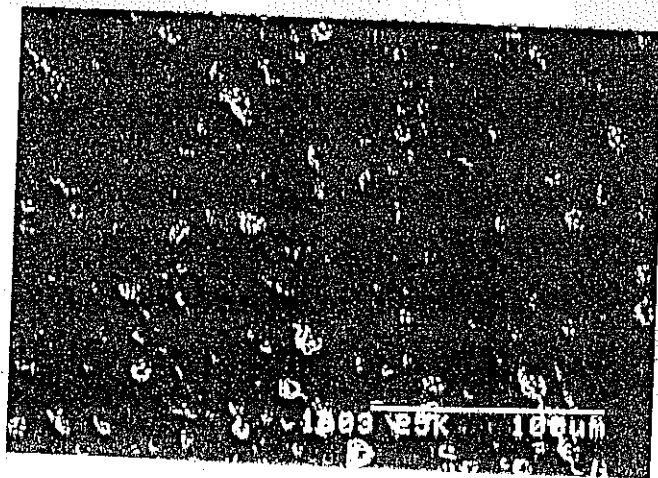
図8 第1段階（めっき層自身が浸食される過程）の質量減少率



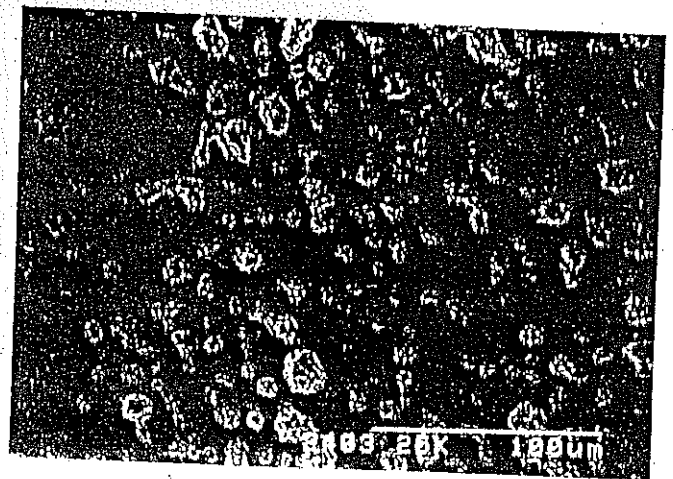
2 時間後



8 時間後

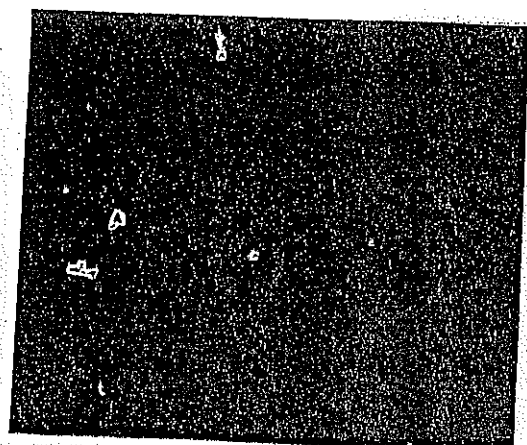


16時間後

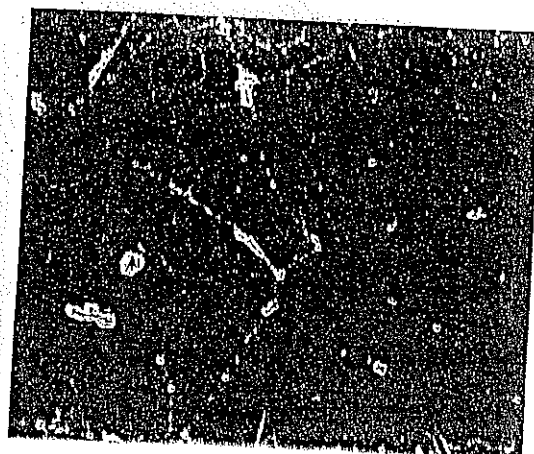


24時間後

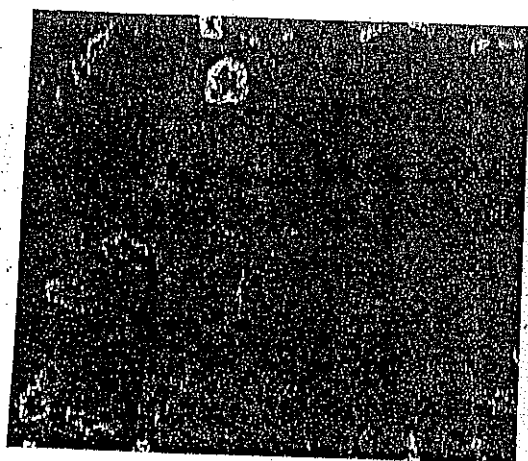
図 9 - 1 イオン交換水中における
硬質炭化クロムめっきの浸食



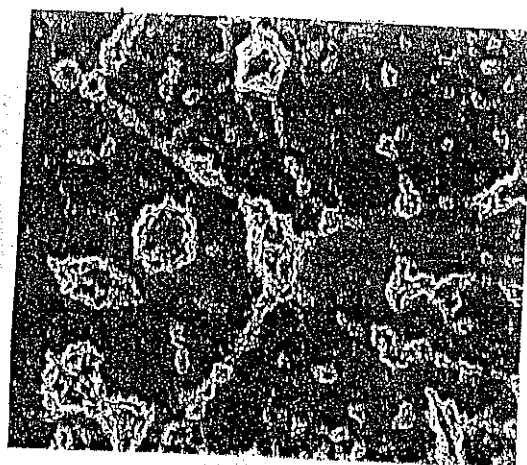
1 時間後



10時間後



20時間後



30時間後

100 μm

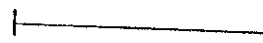
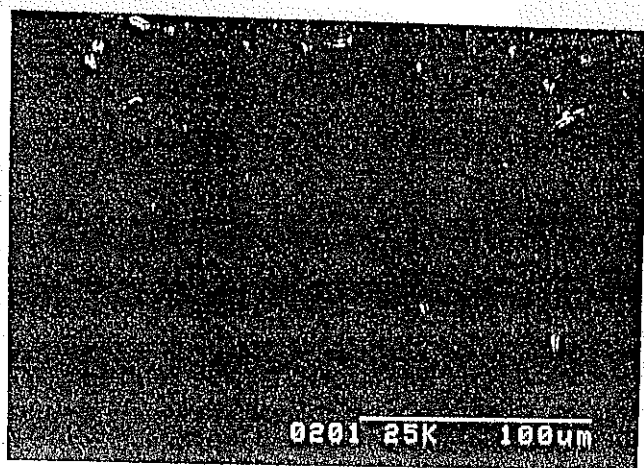
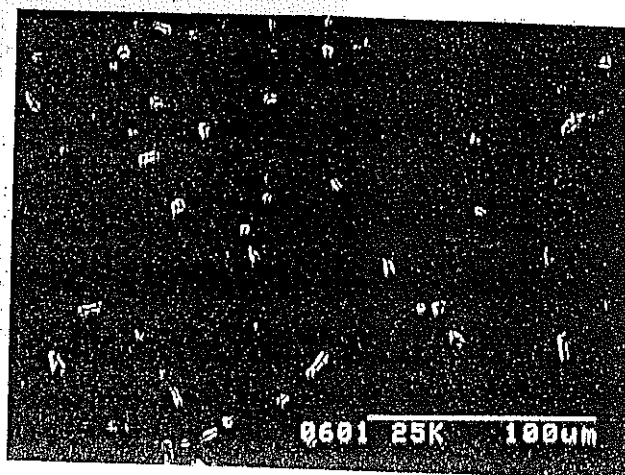


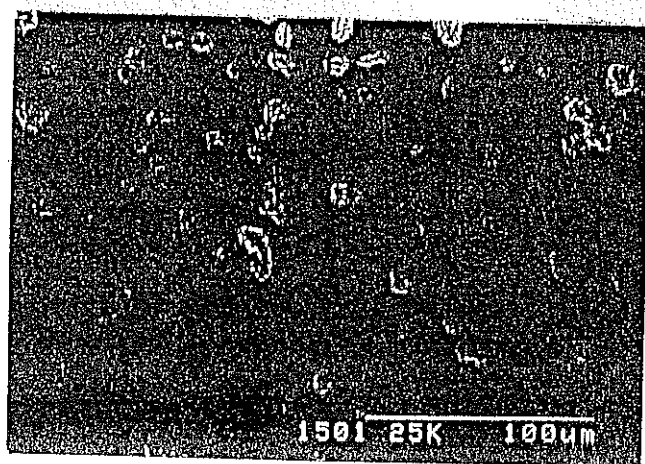
図9-2 イオン交換水中における硬質クロムめっきの浸食



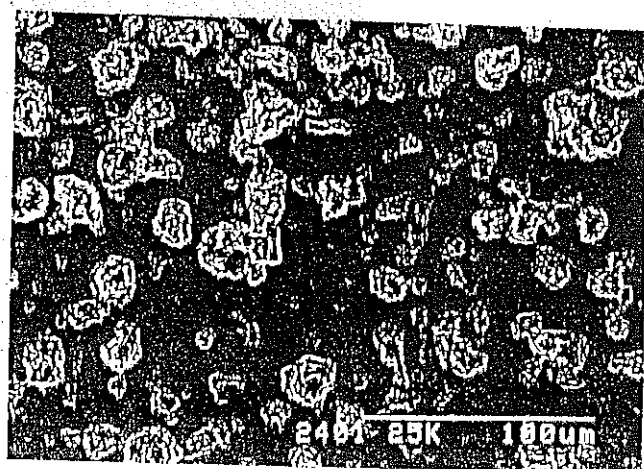
2時間後



6時間後

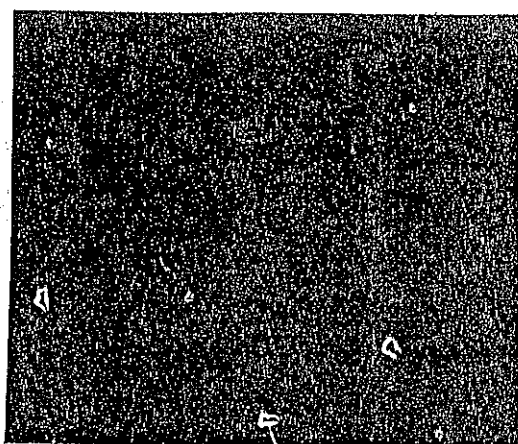


15時間後

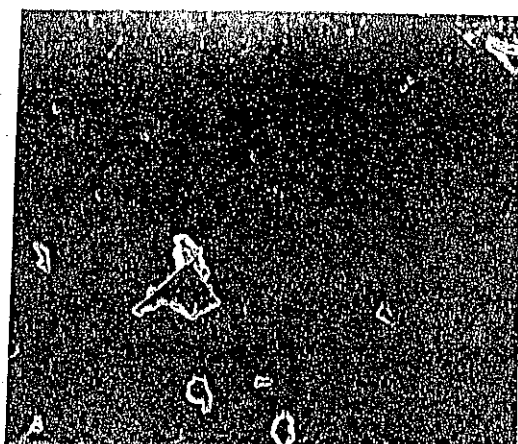


24時間後

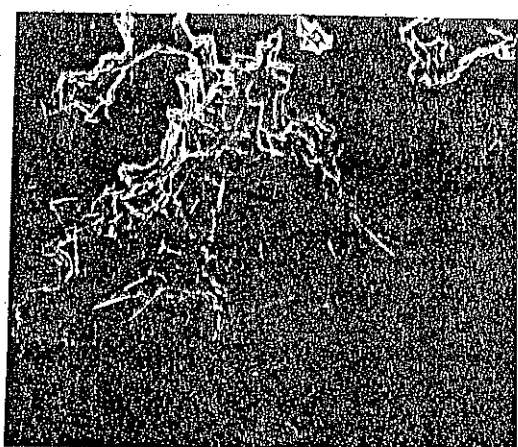
図 10-1 3%食塩水中における
硬質炭化クロムめっきの浸食



1 時間後



3 時間後



10 時間後



15 時間後

100 μ m

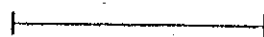


図 10-2 3% 食塩水中における硬質クロムめっきの浸食

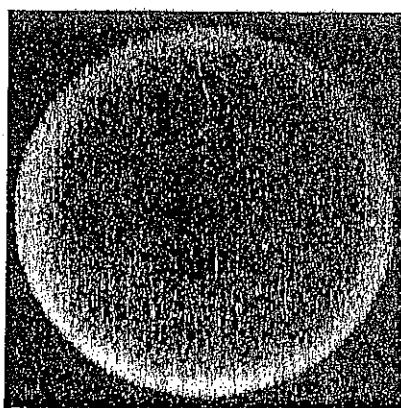
すなわち、試験開始直後粒界が現れ、粒界に沿って粒子が脱落するとその点を核として周辺が次々と結晶粒子単位で脱落し、局所的に深さ方向に進み、非常に大きな浸食穴を形成する。これに対して、耐食性のよいダイクロンでは、浸食の機構はイオン交換水中とほぼ同じであるが、浸食ピットの発生数と大きさは3%食塩水中で著しく大きくなる。その結果、ダイクロンの質量減少率は3%食塩水中で大きくなるが、硬質クロムめっきと比べるとイオン交換水中の傾向とは逆に小さくなったものと考えられる。

3. 3. 3 めっき層の巨視的な脱落

イオン交換水中の浸食試験にともなう試験面のマクロ写真を図11に示す。硬質クロムめっきでは20時間後に浸食穴が母材に達し、その後浸食面全体に浸食穴が発生する。一方、ダイクロンは35時間後に一部の浸食ピットが母材に達して浸食穴を形成する。とくにキャビテーション気泡群が崩壊しやすい浸食面の中心から6~7mm離れた浸食面の周辺部分で浸食穴が密集して発生するが、それ以外の場所では浸食穴は生じていない。以上のことから、イオン交換水中において、ダイクロンは硬質クロムめっきに比べて浸食ピットは発生しやすいが、その後の成長は遅く、めっき層を巨視的に脱落させるような浸食被害は進行しにくいことが明らかになった。

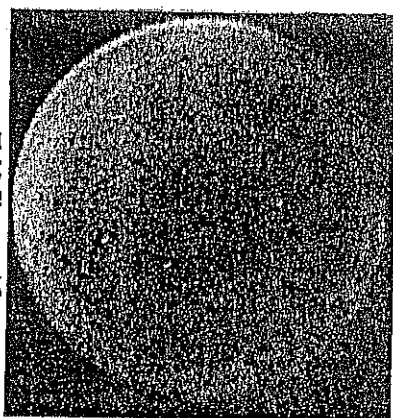
図12は3%食塩水中における浸食面のマクロ写真である。硬質クロムめっきは12時間後に浸食穴の成長によってめっき層の大きな剝離が始まる。これに対して、ダイクロンは12時間後の浸食面でも浸食穴の発生は観察されないが、浸食面の中心から6~7mm離れた周辺付近にめっき面が盛り上がった起伏が見られた。図13は起伏部の走査電子顕微鏡写真である。このような起伏は15時間後には浸食面の至る所でみられるようになり、22時間後には起伏を起点としてめっき層が大きく剝離した。これはめっき層

第1段階



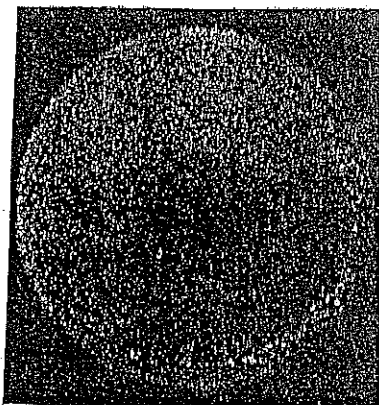
20時間後

第2段階



35時間後

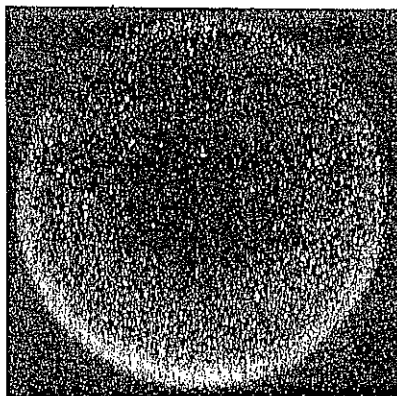
第3段階



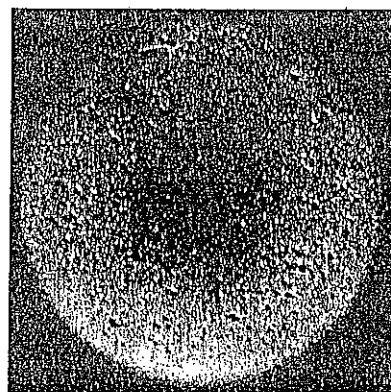
50時間後

(a) 硬質炭化クロムめっき

30時間後



40時間後



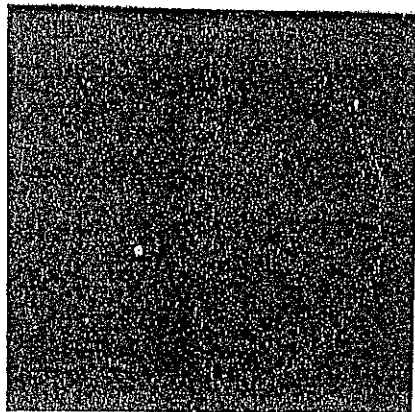
(b) 硬質クロムめっき

5mm



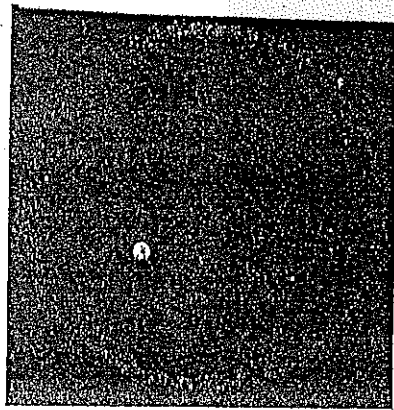
図11 イオン交換水中における浸食面の変化

第1段階



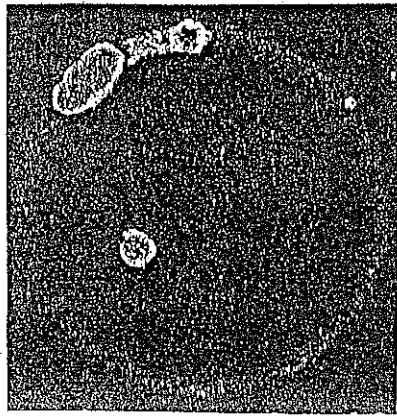
12時間後

第2段階



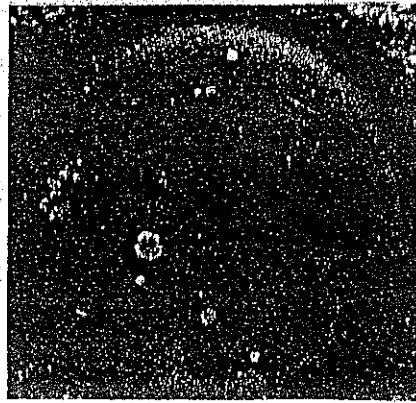
18時間後

第3段階

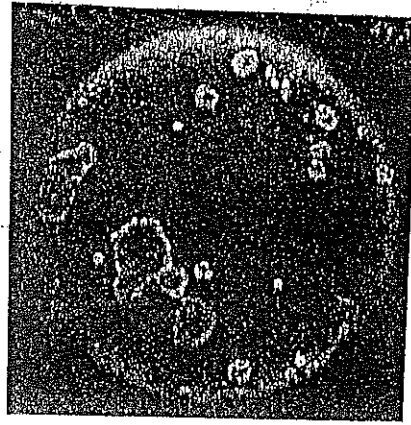


22時間後

(a) 硬質炭化クロムめっき



12時間後



26時間後

(b) 硬質クロムめっき

5mm



図12 3%食塩水中における浸食面の变化

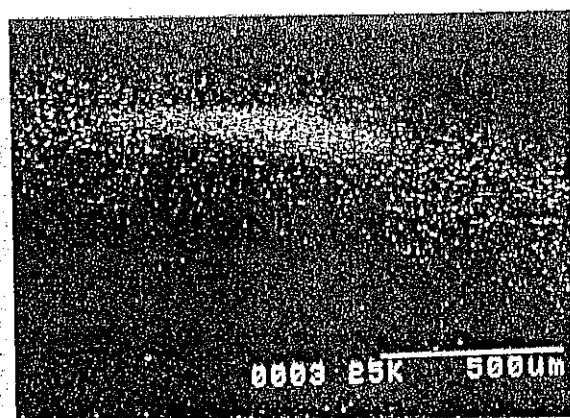


図 1 3 3 % 食 塩 水 中 の 硬 質 炭 化 ク ロ ム め っ き に 生 じ た 起 伏

に発生した細い浸食ピットを通して食塩水が浸透して界面に達し母材を腐食し、その結果生じた腐食生成物によってめっき層が押し上げられたものと考えられる。このような起伏部には引張り応力が生じるのでキャビテーション気泡崩壊圧との相乗作用によってめっき層は破壊されやすくなり、さらに界面での密着力の低下も加わってめっき層は大きく剥離するようになったものと考えられる。したがって、ダイクロンは腐食環境中で良好なエロージョン抵抗をもつが、クラックや粒界に沿って浸食ピットが発生し、母材に達するために長時間後には母材の腐食によってめっき層も大きく脱落するようになることが明らかになった。

3. 2. 4 めっき材のエロージョン寿命

被覆材の寿命（浸食時間）を被膜がマクロ的な脱落を始めるまでの時間と考えると、浸食ピットが母材との界面に達するまでの期間、すなわち質量減少量曲線の第2段階が始まるまでの時間がめっきの寿命を示すことになる。図14はイオン交換水中と3%食塩水中でダイクロンと硬質クロムめっきの第2段階が始まるまでの時間を比較したものである。両液中とも、ダイクロンの寿命は硬質クロムめっきの約2倍になっていて、優れたエロージョン防護効果を示すことがわかる。これはめっき層の硬さ、分子間結合度の高さによる緻密さ、界面にすきまなどの欠陥が生じていないことなどによるものと考えられる。

4. 結言

ダイクロンの性質と耐キャビテーション・エロージョン性を、従来の硬質クロムめっきと比較して次のようなことが明らかになった。

(1) 本研究で用いたダイクロンの表面は硬質クロムめっきに比べて硬いが、界面に拡散層は認められなかった。また硬質クロム

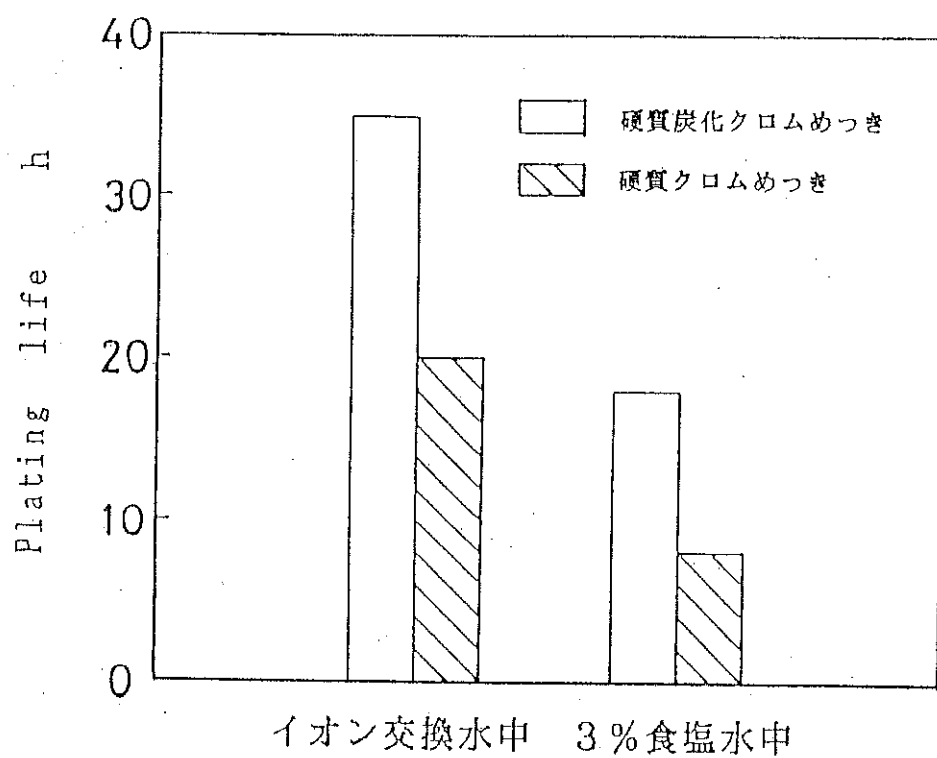


図 1 4 めっきの耐エロージョン被膜としての寿命

めっきで観察されたような界面の欠陥（すきま）は見られなかった。

（２）めっき層のキャビテーション・エロージョンによる質量減少率を比較すると、ダイクロンは硬質クロムめっきよりも、イオン交換水中では約 1.9 倍大きい、3%食塩水中では逆に小さく約 0.8 倍である。

（２）イオン交換水中では、ダイクロンも硬質クロムめっきも浸食開始直後から粒界やクラックに沿って浸食ピットが生じ、ピット周辺が小さな脱落を繰り返して浸食穴を形成する。

（３）3%食塩水中では、硬質クロムめっきは結晶粒子単位で脱落して局所的に大きな浸食穴を形成するが、ダイクロンはイオン交換水中と同じ浸食機構で進行する。しかしダイクロンの長時間浸食試験後の表面には、盛り上がった起伏が発生し、これを起点としてめっき層が剝離するようになる。

（４）めっき層がキャビテーション・エロージョンを防護する期間すなわちめっきの寿命を比べると、ダイクロンは硬質クロムめっきよりも約 2 倍長くなる。これはダイクロンがめっき表面の硬さ、緻密さ、界面でのすきまの有無、耐食性に優れていることによるものと考えられる。

以上の結果から、ダイクロンは従来の硬質クロムめっきよりも耐エロージョン性に優れていることが明らかになった。しかし、界面での拡散層の効果あるいはめっき層に含まれる元素の効果については十分解明できなかった。今後このような点について研究を進めたいと思っている。

本研究を行うにあたり多大のご援助をいただきました千代田第一工業株式会社 鈴木張介会長 に対しまして深甚な謝意を表します。

参考文献

(1) 鈴木張介

無潤滑下における硬質炭化クロムめっき

実務表面技術、35巻、7号、(1988) 360.

(2) 鈴木張介

無潤滑下における硬質炭化クロムめっき (2)

—実用例を中心として—

実務表面技術、35巻、9号、(1988) 446.

(3) 岡田庸敬、岩井善郎、藤枝徹、栗津薫

キャビテーション・エロージョンにおける硬質クロム
めっきの効果

日本機械学会論文集 (A編)、53巻、496号

(昭62-12) 2203.