

無潤滑下における硬質炭化クロムめっき

鈴木 張 介*

Hard Chrome Carbide Plating Under Oil-Free Conditions

Chosuke SUZUKI*

無潤滑の環境下における耐摩耗性の研究が進められているなかで混合触媒を用いためっき法を開発した。本法は分子間結合度の高い硬質炭化クロムを耐摩耗性の基地金属とする工法である。摩擦熱の上昇に伴って基地金属の摩擦面は強力な酸化金属となり、不動態の皮膜に変化して摩擦係数の降下を示し、相手材の摩耗量をも減少させる。高温、高速、高荷重の条件下において摩耗の主因である金属間融合を阻止するメカニズムについて解説する。

1. まえがき

各種の機械部品がある大きさの荷重を受けて相対的な運動を行うと接触面に摩耗や焼付き現象を生ずる。

従来よりこの現象を改善する目的から種々な潤滑剤の研究も含め高周波焼入れ、浸炭、窒化、浸硫あるいは硬質クロムめっき処理など、また最近では TiC、TiN などを被覆するイオンプレATINGやイオン注入などいろいろな表面改質が行われ、それなりに実績を挙げている。

本報告は硬質クロムめっきの一種であるが、当社が開発した混合触媒(SC-7)を用いて、母材の表面に炭化金属クロム合金(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動態質

(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工法(以下ダイクロンと呼ぶ)である。特に無潤滑下における耐摩耗性及び耐焼付き性に優れている。

本処理法は工業的に評価され実績が得られているので、他の表面改質と比較検討しながら解説する。

2. 表面生成物

湿式電解法によって金属表面にめっきされる金属皮膜の性質は、電解溶液の浴組成と触媒の電気化学的な反応によって大きく変化する。また、電流、浴温、電極間の距離、電極の材質、形状、溶液のかくはん速度、めっきされる材質の化学的成分、めっきされる物体と液面との距離などによっても異なる。すなわち、これらはめっきの厚さにも影響を及ぼすが、触媒の成分によって析出する生成物の化学的組成も変わるといわれている。

従来の硬質クロムめっき皮膜(従来法と呼ぶ)は大きな内部歪みと水素を多量に吸蔵したCr単体が生成するのに対し、ダイクロンは当社開発の混合触媒を用いることにより、母材の表面との密着性に優れしかも耐摩耗性の高い($\text{Cr} + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$)を生成させる。特に摩擦面の温度が 500°C 以下の場合には、優れた耐摩耗性効果を示し、また摩擦面温度が 500°C 以上に上昇すると($\text{Cr} + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$)が基地となり、大気中の活性酸素を吸着して金属酸化物(Cr_2O_3)を生成して不動態質となり、凝着摩耗を阻止する表面生成物となる。

* 千代田第一工業(株)代表取締役 (〒105 東京都港区新橋1-13-12(堤ビル) ☎03-591-1601)
Chiyoda Dai-ichi kogyo Co., Ltd. (13-12,
Shinbashi 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105)

3. 皮膜の硬さ

従来法で処理した場合の表面硬さは前述したごとくCrが主体であり、このCr層中に存在する内部歪、水素の吸蔵あるいは層内の結晶粒の微細化などによりHv(0.1)950程度のかたさを示す。しかし、ダイクロンの場合はCrの他に Cr_{23}C_6 の炭化物が生成されているためHv1000とわずかに高い値を示す結果が得られている。

しかしながら、滑り接触摩耗においては多くの要因が影響を及ぼしているため、硬さのみで議論することはできない。すなわち、接触摩擦熱で生成されたダイクロンの表面生成物 Cr_2O_3 は、オンゲストローム厚さのため硬度測定はできないが、後述するごとく耐摩耗性、耐焼付き性にすぐれている。

図1は従来法とダイクロンの断面硬さ変化を測定した結果を示したものである。図より明らかなごとく、従来法はめっき層から母材金属に達すると急激に硬さが低下するのに対し、ダイクロンの場合は緩やかに傾斜する傾向が認められる。

この硬さ分布曲線における傾斜現象が後述する密着性あるいはしゅう動時のはく離阻止に大きく影響しているものと考えられる。なお、めっき層の厚みに差が認められるのは、めっき処理条件の相違によるものである。

また、硬さの相違はめっき後の加熱あるいは高温硬さにおいても顕著に認められる。すなわち、従来法はCr単体のため、加熱温度の上昇にとも

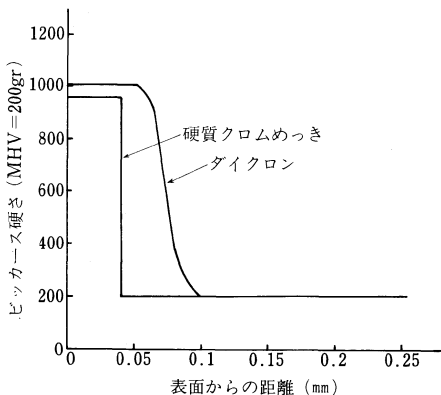


図1 硬さ推移曲線

ない内部歪が除去され、吸蔵水素量も減少するため硬さの低下を生じ、特に500℃以上になるとこの傾向が著しい。これに対し、ダイクロンの場合は $(\text{Cr} + \text{Cr}_{23}\text{C}_6)$ の炭化クロム複合金のため、硬さの低下割合が小さく比較的高温においても高い値を示す。例えば600℃の高温硬さにおいては従来法が約Hv450、ダイクロンがHv680程度である。

4. 母材との密着性

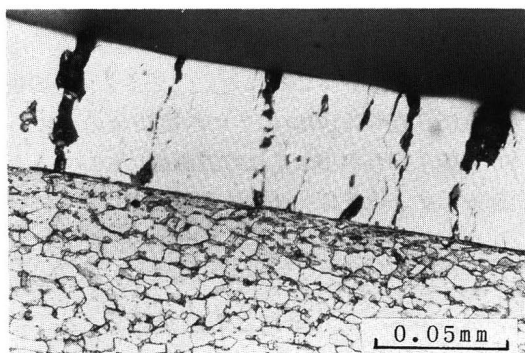
浸炭、窒化あるいは、浸硫などのごとく拡散をともなう表面改質法は別として、イオンプレーティングや溶射、プラズマによるコーティングなどの表面改質においては耐久性、耐寿命性などを左右する大きな因子の一つに生成された層と母材との密着性の問題がある。ダイクロンはめっき層と母材金属との密着力を強化するため混合触媒を用いることで分子間結合度の高い炭化クロム複合金 $(\text{Cr} + \text{Cr}_{23}\text{C}_6)$ によって強力に密着させたものである。

従来法とダイクロンの密着性の比較をJISによる折曲げ試験法によって両者を比較検討した結果によると、いずれの処理も曲げ角度45°でめっき層の表面に微細なクラックの発生が認められ、曲げ角度90°になると従来法ではクラックが成長して母材にまで達しはく離現象を生じる。これに対しダイクロンではさらに逆に90°曲げても、クラックの成長は認められるもののはく離現象は生じない。

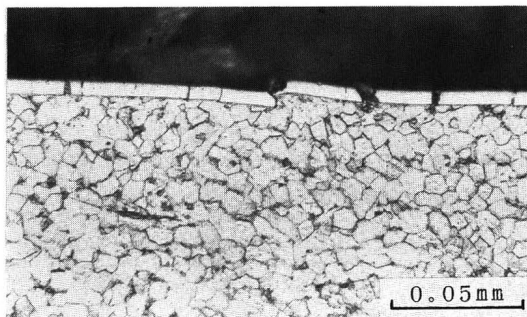
すなわち、従来法とダイクロンの密着性の差は混合触媒の効果によるものであり、従来法ではめっき層の硬さと母材の硬さが急激に変化して硬さの断層を形成しているが、ダイクロンの場合は層の硬さが緩やかに傾斜して降下するので、母材との断層が緩和されるために分子間の結合度が高くなることが要因と考えられる。写真1は両者を比較したものである。

5. 耐摩耗性

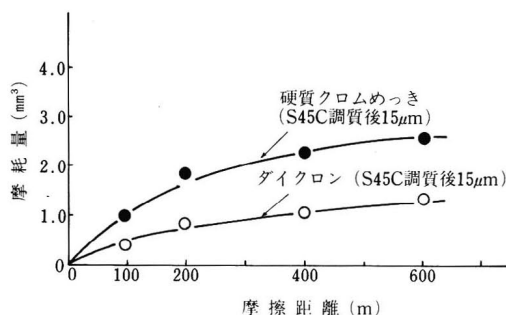
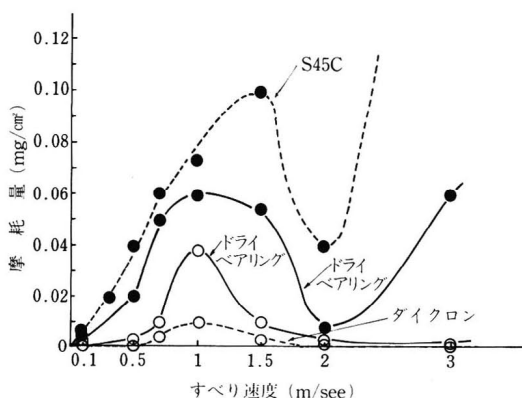
硬質クロムめっきは高い硬さが得られるばかりでなく、摩擦係数も小さく、また摩擦の相手材の



ダイクロン



硬質クロムめっき

写真1 折曲げ試験後の断面状況
(素材S45C焼なまし材)図2 各試験片における摩擦距離と摩耗量との関係
すべり速度: 0.208m/sec
最終荷重: 12kgf
回転試験片: S45C調質材 (非潤滑下)図3 各試験片におけるすべり速度と摩耗量との関係
接触圧力: 1 kgf/cm²
すべり距離: 1000m
固定試験片: ドライベアリング
回転試験片: S45C調質材, ダイクロン処理材 (非潤滑下)

摩耗も減少させることから各種の工具類、金型類、ゲージ、シリンダー類などの耐摩耗用部品に広く応用されている。

したがって工業的な面においてもめっき層の厚みをいろいろ変えた場合、相手材を変えた場合、あるいは潤滑剤が異なる場合、さらに試験方法が異なる場合などそれぞれの結果について数多く報告されている。図2はめっき層の厚みを一定にし、大越式摩耗試験機によって比較検討した結果を示したものである。図より明らかなごとく摩擦距離が短い場合は両者とも顕著な差は認められないが、長い距離になると大きな差が認められる。

すなわち、このような現象は前述したごとく従来法においては接触面の温度上昇によって(Cr)から(Cr₂O₃)に変化するが、内部歪及び吸蔵水素の減少などにより硬さが低下し摩耗量が増加する。またダイクロンでは接触表面の温度上昇により(Cr+Cr₂₃C₆)と分子間結合したCr₂O₃に順次変化する。(Cr+Cr₂₃C₆)と結合したCr₂O₃はSC-7の効果により強力な不動態となるため、耐摩耗性を維持するものと考えられる。

図3は黒鉛入りの金属系ドライベアリング材を固定試験片とし、これに組合わせる回転試験片にS45C調質材を用い100%滑り摩耗実験結果を示し

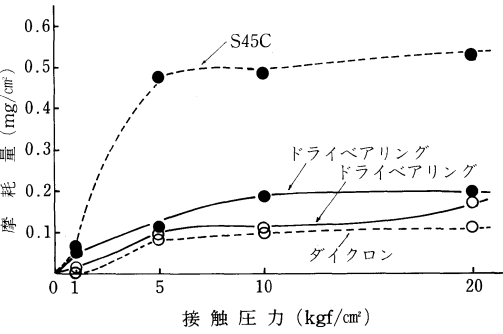
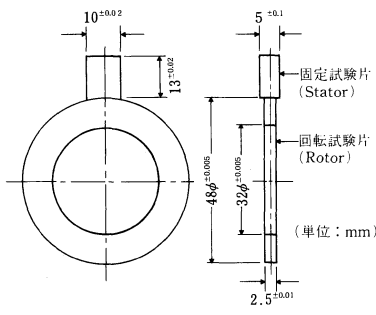


図4 各試験片における接触圧力と摩耗量との関係
すべり速度：0.7m/sec
すべり距離：1000m
固定試験片：ドライブアリング材
回転試験片：S45C、ダイクロン材



(参考) 実施した摩耗方式

たものである。図より明らかなごとく、いずれの組合せの場合も滑り速度 1 m/sec 前後に摩耗量の最大値が認められ、ドライブアリング材と S45C の組合せの場合は、より高速になると溶解及び凝着摩耗へと移行する。これに対して、ドライブアリング材とダイクロンを組合せた場合は 2-3m/sec と高速になっても摩耗量が少なく優れた耐摩耗性を示す。

また、図4は同一組合せによる接触圧力と摩耗量の関係を求めた結果である。いずれも接触圧力 5 kgf/mm² 程度までは急激な摩耗損量が認められ、より高压になると定常となる。しかしながらその摩耗量は組合せた材料によって異なる傾向を示し、ドライブアリング材とダイクロンを組合せた場合は高面圧においても摩耗損量が著しく低い値を示す。

これらの結果より、滑り速度が上昇するほど、また接触圧力が高くなるほどしゅう動面は摩擦熱によって温度が上昇するにも拘わらずダイクロンは相手材の摩耗量も減少させ、かつ溶解あるいは凝着現象が認められず、優れた耐摩擦及び耐摩耗の特性を示している。なお、鉛入フッ素系ドライブアリングとの組合せにおいても同様な結果が得られた。

以上のように、ダイクロンはしゅう動摩擦熱によって接触面が熱的的化学変化を生じ不動態となる工法であるため、母材が溶けない限り凝着、焼付

き現象が生じないものと推察される。

6. 耐凝着試験

摩耗現象の大きな因子の一つに凝着現象がある。耐焼付き性とは別に優れた潤滑剤を用いても接触面に過大な荷重が負荷されたり、あるいは摩擦面温度が上昇したりすると激しい凝着現象、つまり焼付き現象を生じる。この焼付き現象を防止することあるいは少なくすることは、工業的な面において重要なことである。特に無潤滑下あるいは温度上昇が生じるような部分においては耐寿命性を大きく左右するものであり、潤滑剤の開発を含めて摩擦係数の小さな材料あるいは表面改質処理方

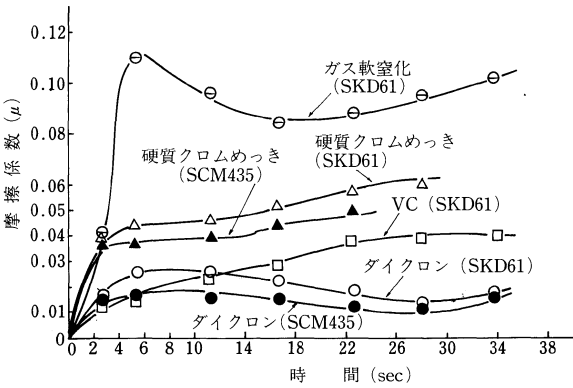
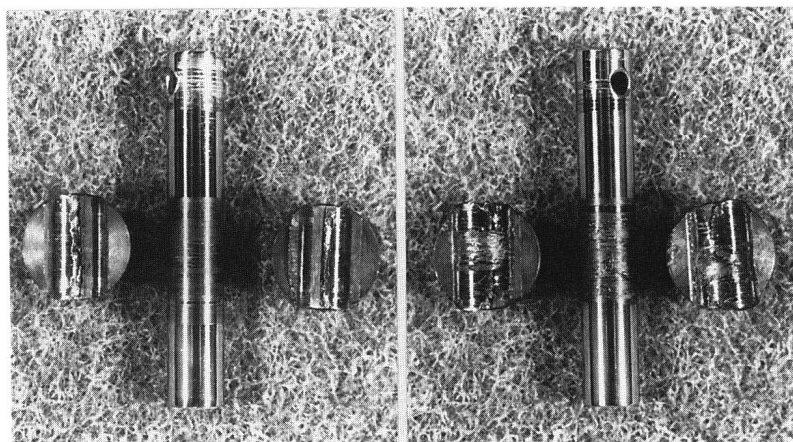


図5 各種表面処理鋼の耐焼付き性試験結果
V型試験片：S45C調質材
ピンの硬化層はいずれも15μm



ダイクロン
(摩擦係数 μ : 0.017)

硬質クロムめっき
(摩擦係数 μ : 0.06)

写真2 耐焼付き試験後の表面状況
(SKD61 : いずれも27秒後)

法の開発が急がれているのが現況である。

図5は、いろいろな方法によって表面改質を行った場合の摩擦係数をファレックス試験機により求めた結果を示したものである。図からも明らかなようにSKD61, SCM435いずれの鋼種においても、ダイクロンは他の表面改質したものと比較して低い摩擦係数を示す傾向が認められ、特に接触試験時間が14-15秒経過するとさらに減少する結果が得られた。写真2は従来法とダイクロン法における試験後の外観の一例を示したものであり、従来法は激しくかじりあって損傷が著しいのに対し、ダイクロンは全く凝着の跡が認められず接触部はにぶい光沢を呈している。このような現象はダイクロンの表面に生成した($\text{Cr} + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$)が摩擦熱によって(Cr_2O_3)に変化し強力な不動態性を発揮して金属間融合を阻止したものと考えられる。(特許出願公開-昭 61-149493)

7. あとがき

無潤滑下で耐摩耗性を目的に耐焼付き性の開発をてがけて20年、硬質クロムめっき浴に混合触媒を加えることにより、母材との密着性がよく硬い層が得られ、無潤滑下において優れた摩耗特性を示す表面改質法ができた。種々な潤滑材を用いて解決している環境下の部品はそれなりに効果が得られているが、現実的に潤滑剤を使用できない清浄空気を必要とする環境下(例えば、駆動装置や発熱源を内蔵する函内電気装置や工作機械)の機器の部品にダイクロンが採用されれば幸いである。

なお、本報告のデーターは都立工業技術センター及び徳島県工業試験場に依頼し得られたデーターを抜粋して執筆したものである。

参考文献

- (1) MJUDY : CHROMI, 1 (1950) P113
- (2) 佐藤教夫 : 金属表面技術, 37, No. 8
- (3) 佐藤健児 : 金属の摩耗とその対策 (養賢堂)
- (4) 白井俊明 : 現代化学読本 (日本評論社)
104, 129(1960)