人工海水中における防食めっき材の すべり摩擦特性*

—第2報 すべり速度および摺動相手材料の影響

川 添 強** 中 島 明**
諸 星 彰 三*** 奥 村 哲 也****

Sliding Wear Characteristics of Anticorrosive Platings in Artificial Seawater
-2nd Report: Effects of Sliding Speed and Facing Materials

Tsuyoshi Kawazoe, Akira Nakashima, Shozo Morohoshi and Tetsuya Okumura

In the first paper, the results of wear tests on anticorrosive platings in seawater were reported at a fixed very low sliding speed under different potentials. The primary result showed that Ni-base plating generally had better corrosive wear resistance than Cr-base plating.

In the present study, a wear test was carried out to clarify the effects of sliding speed and facing materials (Al_2O_3 , SUJ2, and identical plating) on corrosive wear characteristics of Ni, Ni-P, and Cr platings. The results indicated that each type of plating is differently affected by each sliding speed and facing material. Cr plating shows a lower wear rate than the other platings over a wide sliding speed range and for all facing materials, and therefore is proposed as a repair material for worn surfaces of machine parts. Ni plating suffers severe surface damage from adhesive wear when sliding against the identical plating. The wear rate of Ni-P plating increases rapidly with an increase of sliding speed. Mechanical wear through adhesion seems to be a more dominant damage mechanism than chemical corrosion by seawater under this test condition.

1. はじめに

海上浮体用シンカーチェーン、船用プロペラとシールライナー、舵用ピントルとピン、海水ポンプ用主軸とシール部等、海水環境中で部材が摺動する機器においては腐食と摩耗の同時進行が発生し、大きな表面損傷に到る。しかしながら、海水中の摺動材料の腐食摩耗を評価し、その機構を解明して実機に寄与するような研究は少ない。著者等は、前報¹⁾で示すように比較的高荷重・低すべり速度の一定負荷条件下で、防食、自然および腐

食電位とポテンシオスタットで電位を変化させ、人工海水中における防食めっき材のすべり摩耗試験を行った。その結果、すべり相手材によって防食めっき材自体の腐食摩耗が大きく影響を受け、また相手材の腐食摩耗にも影響を及ぼすこと、また実用に供する自然電位（最も実際に近い海水浸漬状態でのすべり接触）および防食電位（防食電流により腐食を抑制したすべり接触）では、相手材が Al_2O_3 の場合はNi系めっきがCr系より優れた耐腐食摩耗性を示すこと、さらに表面損傷の主要因子としては、防食めっき材の耐食性および相手材との凝着性が考えられること等を報告した。

本研究では、海水中ですべり接触する部材の表面損傷部を防食めっき材で補修することを目標に、めっき同士の組み合わせにおける耐腐食摩耗性の

*原稿受付 平成16年2月16日
**正会員 長崎大学（長崎市文教町1-14）
*** 三菱重工株式会社（長崎市深堀町5-717-1）
**** 九州大学（福岡市東区箱崎6-10-1）

評価および腐食摩耗特性に及ぼすすべり速度の影響を解明するため、人工海水中ですべり摩耗試験を行った。その結果、広範囲のすべり速度で補修に適すると思われる防食めっき材を見出し、その根拠について考察を加えた。

2. 実験方法および実験条件

本実験では表1に示す試験片を用いて、3%NaClの人工海水中でBall on disk型試験機による回転すべり摩耗試験を実施した。上部試験片のボールは直径9.5mmの Al_2O_3 、SUJ2Q（軸受鋼焼入れ材）およびSUJ2Qを基材とした3種類のめっき材（Ni、無電解Ni-P、Cr）、下部試験片のディスクは直径40×厚さ5.5mmで、SUJ2A（軸受鋼焼鈍材）の基材に3種類のめっき処理（Ni、無電解Ni-P、Cr）を行った。めっき厚さは上部試験片が90～410 μm 、下部試験片が100～138 μm の範囲にある。試験片の防食性については、表1の自然電位（Electrode Potential）より、SUJ2A、Cr、Ni-P、Niの順に防食性が高くなっている。なお、上部試験片としてSUJ2Qを使用した理由は、例えばシンカーチェーンのように、ある程度の腐食を覚悟して炭素鋼材を使用する場合、腐食摩耗の激しい接触片面をめっき補修して、相手面はそのままの状態で使用することが想定されるためである。また、 Al_2O_3 を使用した理由は、 Al_2O_3 が化学的に不活性で高い耐食性と耐摩耗性を有しており、めっき材自体の腐食摩耗特性が得られる易いと考えたためである。

図1に回転すべり摩耗試験機を示す。ロータリー軸の上部には駆動モータが直結されており、軸が

表1 試験片の種類と材料特性

	Material	Hardness (Hv)	Electrode Potential (mV _{VS} SCE)	Thickness of Plating (μm)
Upper Ball	Al_2O_3	1823		
	SUJ2Q	800	-500	
	Ni	350	-240	410
	Ni-P	550	-250	90
	Cr	1000	-300	260
Lower Disk	SUJ2A	200	-500	
	Ni	350	-240	138
	Ni-P	520	-250	100
	Cr	1110	-300	130

表2 めっき皮膜の特性

めっきの種類	Ni めっき	無電解 Ni-P めっき	Cr めっき
熱伝導率 (kcal/mh℃)	79.2	3.6	57.6
融点 (℃)	1450	890	1875

回転すると下部に取り付けられた試験片ディスクが回転する。ディスクとすべり接触する上部試験片のボールには、「てこ」と重りを利用して垂直荷重が付加される。摩擦力は「てこ」に貼付されたストレインゲージで計測した。試験片は3%NaClの人工海水中ですべり接触するが、人工海水は循環ポンプで常時循環し、2600ccの水槽内の溶存酸素が一定に保持されるように工夫した。

実験条件としては自然電位の条件下（最も実際に近い海水浸漬状態）でのすべり接触とし、表2に示すように垂直荷重7.3N（最大Hertz応力約0.9GPa）、すべり速度は低速の0.1m/s、中速0.5m/s、高速1.0m/sの3種類とした。総すべり距離1000mとし、試験温度は室温とした。摩耗量は表面粗さ計で測定した摩耗痕の断面形状から求め、SEM（走査型電子顕微鏡）、XPS（X線高電子分光装置）及びEDX（エネルギー分散型X線分析装置）を用いて表面の観察と化学分析を行った。各試験片は実験前にバフ研磨を行い（表面粗さ0.1～0.5 μmRa ）、その後エタノールで洗浄した。

①	Weight	⑤	Lower test piece
②	Strain gauge	⑥	Tank
③	Upper test piece	⑦	Circulation pump
④	Rotary shaft

図1 回転すべり摩耗試験機

図2 Al_2O_3 とめっき材の比摩耗量と摩擦係数

3. 実験結果及び考察

3.1 Al_2O_3 と組み合わせた場合 図2には自然電位下で Al_2O_3 と組み合わせた場合のめっき材の比摩耗量（摩耗体積を垂直荷重とすべり距離で除したものと）と摩擦係数（平均値と振幅）を示す。全すべり速度を通して、Niめっきの比摩耗量が最も少なく優れた耐腐食摩耗性を示し、Crめっきは基材のSUJ2Aと同程度の比摩耗量を示す。無電解Ni-Pめっきは低すべり速度では優れた耐腐食摩耗性をもつが、すべり速度の増加とともに比摩耗量が急増し、すべり速度の影響を大きく受けること

図3 Al_2O_3 とめっき材の摩耗痕の断面形状

がわかる。比摩耗量と摩擦係数の関係に注目すると、両者はよく対応しており、比摩耗量の最も少ないNiめっきの場合は摩擦係数の平均値が0.2以下と低く、Crめっきおよび無電解Ni-Pめっきでは0.2以上と高いことから、本実験では腐食よりも凝着摩耗が摩擦面の損傷を支配していると言える。

図3には代表的な試験後の断面形状を示すが、めっき中で最も軟らかいNiめっきでは硬い上部球

の Al_2O_3 の平滑化(図3(a))が見られた。この原因は未だ解明されていないが、摩擦により水酸化物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ が生成しやすく、その分 Al_2O_3 自体に平滑部が発生することが考えられる。²⁾ また、Mischler等の研究によると、 Na_2SO_4 の腐食溶液中で Al_2O_3 ピンとNiディスクの摩擦試験ではNiの表面はほとんど摩耗せず Al_2O_3 ピンにミクロな脆性破壊が観察され、本実験結果に類似した現象が現れている。³⁾ 次に最も硬いCrめっきは上部球に沿って円弧状の溝が発生し(図3(b))、上部球に一部移着跡が観察された。このことから、Crめっきの損傷機構は一部に凝着摩耗が存在するが、主機構は硬い Al_2O_3 によるアブレシブ摩耗と考えられる。一方、Ni-Pめっきは最もすべり速度の影響を受けやすく、図3(c)、(d)、(e)に示すように速度0.5(m/s)以上の高速では、上下部片ともに峻険なミクロ凹凸が現れ、また上部球にNi-Pめっきの移着が認められたことから、上部球との間に大きな凝着力が発生していることを裏付ける。この原因の一つとしては、表2に示すように、Ni-Pの熱伝導率が他のめっき材の約1/20と低く、融点も約1/2と低いことから、すべり速度の増加による摩擦熱の蓄積とこれにつながるミクロ接触部の軟化および凝着の促進が考えられる。⁴⁾

他の試験片においても、すべり速度と比摩耗量および摩擦係数の関係を調べると、最大すべり速度1.0(m/s)が必ずしも最大比摩耗量および最大摩擦係数を示していない。逆にSUJ2はすべり速度の増加とともに比摩耗量も平均摩擦係数も減少している。このことは、すべり速度の増加による海水の薄膜潤滑作用の影響が現れていると推定される。⁵⁾

3.2 SUJ2Qと組み合わせた場合 図4には軸受鋼SUJ2Qと組み合わせためっき材の比摩耗量と摩擦係数を示す。この組み合わせにおいては、Ni-Pを除いて下部試験片はほとんど摩耗せず、上部球が摩耗する傾向にある。これは、SUJ2Q球が Al_2O_3 球に比べて硬さが低いこと、および摩擦によりSUJ2Q球の表面保護膜の Cr_2O_3 が剥ぎ取られて、腐食および摩耗が促進するためと考えられる。また、同じSUJ2の組み合わせのSUJ2Q/SUJ2Aにおいて、軟らかいSUJ2Aが摩耗せず硬いSUJ2Qが摩耗している。この理由は、SUJ2Qは上部球の一点が常時下部試験片と接触し摩耗が促進されること、

図4 SUJ2Qとめっき材の比摩耗量と摩擦係数

および摩擦熱で局所的な軟化を起こすのに対し、下部試験片SUJ2Aは円形軌道の間欠的接触となり海水による冷却時間があるためと推定される。

Ni及びCrめっきはほとんど摩耗を発生していないが、Ni-Pめっきは Al_2O_3 との組み合わせと同様に、すべり速度の増加とともに大きな表面損傷を発生している。摩耗痕断面形状(図5(a))及び顕微鏡写真(図5(b))より、Ni-Pが上部球と激しい凝着を起こしていることが分かる。また、XPSによりNi-Pめっきの摩耗痕の化学分析を行った結果、Feの成分が多量に検出され、SUJ2Qの移着が確認された。このように無電解Ni-Pめっきは海水中的の高速すべりの摺動部材に適さないことがわかる。

図4の摩擦係数に注目すると、激しい凝着を起こしているNi-Pめっきの摩擦係数はすべり速度0.5(m/s)でNiめっきより低くCrめっきより高い。また図4より、SUJ2Qと組み合わせた場合でもすべり速度の増加による海水の薄膜潤滑作用の影響が現れている。従って、SUJ2Q/Ni-Pめっきのように接触部が凝着を起こしやすい場合の摩擦係数は、接触面を構成する材料の内のせん断応力の低い材料に支配され、すべり速度1.0(m/s)のSUJ2Q/SUJ2AやSUJ2Q/Crめっきのように高すべり速度で凝着を起こしにくい場合は、海水による薄膜潤滑の境界摩擦が摩擦係数を優先的に支配していると考えられる。

3.3 めっき同士を組み合わせた場合 図6には、同一めっき材を組み合わせたときの比摩耗量と摩擦係数を示す。Niめっきは相手材が Al_2O_3 およびSUJ2の場合に優れた耐腐食摩耗性を示したが、Niめっき同士の組み合わせでは、すべり速度に関

係なく他のめっき材同士の組み合わせよりも比摩耗量が多いことがわかる。その損傷程度に注目すると、これまでの Al_2O_3 およびSUJ2との組み合わせでは、全めっき試験片とも腐食摩耗損傷はめっき膜厚内にとどまり基材までには至っていなかったが、Niめっき材同士の組み合わせではた上部球のNiめっきが剥ぎ取られて基材が露出する程大きくなっている。摩耗痕断面形状(図7(a))を見ると、上部球が大きく摩耗してNiめっき同士が凝着を起こしていることが理解でき、顕微鏡写真(図7(b))では下部のNiが多量に上部球に移着していることが認められる。また、図6の摩擦係数にお

図5 SUJ2Qとめっき材の摩耗痕の断面形状及び顕微鏡写真 ($V_s=0.5m/s$)

図6 同一めっき材の比摩耗量の摩擦係数

図7 Niめっき同士の摩耗痕の断面形状及び顕微鏡写真 (Vs=0.5m/s)

いて、Niめっき同士は全すべり速度で最も大きな振幅を示し、最大摩擦係数は0.8に達しようとしている。このようにNiめっきの腐食摩耗は接触相手材の種類によって大きく影響を受ける。一方、Ni-Pめっき同士の腐食摩耗は接触相手材によってあまり影響を受けないが、Niめっき同士に匹敵する大きな比摩耗量を示し、海水中の摺動部材に適さないことを再検証する結果となった。しかし、Crめっき同士は、他のめっき同士の組み合わせよりも優れた耐腐食摩耗性を有していることが確認された。この場合、図8に示すように下部片はほとんど摩耗しておらず、上部球が切削されたように摩耗しているが、損傷はめっき内に留まり基材にまで達していない。しかもCrめっきは、Niめっきのようにすべり相手材によって耐腐食摩耗性が大きく変化することがない。以上のことから、Crめっきは他のめっき材に比べて、海水中の摺動部材としての適合性を有すると言える。

3.4 総合評価 表3は比摩耗量を基準に、これまでの実験結果をまとめて防食めっき材の腐食摩耗を評価したものである。全体的に見て、Crめっきはどの材料と組み合わせても腐食摩耗損傷が低く抑えられることがわかる。一般に実機のすべり接触部材では、一面だけが摩耗することは稀で相手面も少なからず摩耗している。これをめっき材で補修する場合、両面補修となるため、この点

図8 Niめっき同士の摩耗痕の断面形状及び顕微鏡写真 (Vs=0.5m/s)

からもCrめっきは補修材として有用と言える。腐食摩耗の要因としては、耐食性、硬さ、凝着性、表面粗さ、腐食生成物、海水による境界潤滑膜、めっき時の残留応力、ミクロ組織などが考えられるが、このようにCrめっきの海水中における耐腐食摩耗性が良好な理由は、比較的に高い耐食性に加えて析出クロム炭化物による高硬度に起因すると思われる。一方、Ni-Pめっきはどの材料と組み合わせても凝着力が大きく、大きな凝着摩耗損傷を受ける。またNiめっきは、Ni-Niめっきの同一材組み合わせでは凝着力が著しく大きく、他のめっき材よりも硬さが低いため、大きな摩耗損傷に至ったと考えられる。

試験全般を通して、今回は海水中の摩擦試験であったが接触面圧が高く、摩擦領域としては境界摩擦から乾燥摩擦の領域であると言える。また、本実験の供試めっき材はいずれも耐食性に富み、今回の摩耗損傷は機械的摩耗が主で、化学的腐食または腐食と機械的摩耗の相互作用⁶⁾による機構はほとんど現れていないと推定される。

表3 防食めっき材の腐食摩耗評価

比摩耗量 (mm ² /N)			
○10 ⁻⁸ 以下, △10 ⁻⁸ ~10 ⁻⁷ , ×10 ⁻⁷ 以上			
上部 下部	Al ₂ O ₃	SUJ2	同種 めっき
SUJ2	△	○	△
Ni	○	○	×
Ni-P	×	×	×
Cr	△	○	○

4. 結論

人工海水中で Al_2O_3 , SUJ2Q (軸受鋼焼入れ材) およびめっき同士を組み合わせ、比較的高い接触荷重下で広範囲のすべり速度における防食めっき材のすべり摩擦試験を行い、次のような結果を得た。

- (1) 本試験条件下での腐食摩耗は凝着摩耗が主であるが、3種類の防食めっき材は、摩耗量がすべり相手材によって大きく影響をうけるもの、またはすべり速度によって大きく影響をうけるもの等、各々特徴的な腐食摩耗特性を有する。
- (2) Crめっき材は、全ての組み合わせおよびすべり速度において、他のめっき材と比較して良好な耐腐食摩耗性をもつ。特にCrめっき材同士のすべり接触において低摩耗量を示すことから、海水環境中の実用的な摺動部材および補修用材として有用である。
- (3) Ni-Pめっきは、全ての組み合わせにおいて高すべり速度で大きな摩耗損傷を発生し、その原因としては、低熱伝導率による摩擦熱の蓄積と凝

着力の増加が考えられる。

- (4) Niめっき材は、異種材料との組み合わせでは良好な耐腐食摩耗性を示すが、Niめっき同士では凝着性が高く硬度が低いため、すべり速度に無関係に大きな摩耗損傷を発生させる。

なお、本研究を実施するにあたり試験片をご提供いただいたミカローム工業(株) 槻木康夫常務と実験に協力された大学院生の岩永勇樹君に謝意を表します。

文献

- 1) 川添ほか2名, 日本マリンエンジニアリング学会誌, 38巻11号, (2003)
- 2) 佐々木, トライボロジスト34-2, (1988-7)29
- 3) S.Mischler et al.eds, Proc. of Wear of Engineering Materials' 97 Indiana(1997), 157
- 4) 星野, 硬い表面—作り方と評価法, (1998)124, 横書店
- 5) T.Kawazoe et al.eds, Proc. of International Tribology Conference, Nagasaki (2000), 467
- 6) J.H.Tylczak, Proc. from Materials Solutions' 97, Indianapolis(1997), 177