研 究

鋼にイオンプレーティングしたクロム被覆層の性質について

綱 沢 栄 二*・稲垣賢一郎*・山 中 久 彦*

Properties of Ion-plated Chromium Coatings on Steel

Eiji TSUNASAWA, Kenichiro INAGAKI and Kyuhiko YAMANAKA

Chromium coatings of 2.5 to 20 μm film thicknesses were prepared by an ion-plating method. Properties of the films were examined and compared with those of conventional electroplated chromium films on the same kind of steel. Film thickness measurement was made by optical microscopy. The structure and surface morphology of the films were observed by scanning electron microscopy. Wear resistance of ion-plated chromium was studied by the use of Ogoshi rapid wear testing machine in dry air. Heat and corrosion resistances were also determined with these specimens. In the sliding distance range from 66.1 to 400 m under constant sliding speed and load, the wear loss of ion-plated films of 10 μm or more thickness was less than that of electro-plated films. Specific wear was measured as a function of sliding speed from 0.61 to 3.5 m/sec under constant sliding distance and load; the specific wear of the ion-plated films of more than 10 μm thickness was less than that of electro-plated films, especially in the high range of sliding speed. The heat resistance of ion-plated films was determined by evaluating the weight gain of the oxidized specimen at 800 and 900°C in air as a function of heating time. In this test, any notable differences were not found between the ion-plated films and electro-plated ones. Salt spray tests and anodic polarization measurements in a nitric acid aqueous solution revealed that the ion-plated films were more resistant to corrosion than electro-plated films.

1. 緒 言

イオンプレーティングは湿式めっきに代わる表面処理技術として、最近我が国においても非常に脚光を浴びている。これはアメリカで開発されたドライコーティング技術の1つで、真空蒸着、スパッタリングなどと同じ真空めっき法である。イオンプレーティングの方式には直流印加法¹⁾、高周波励起法²⁾及びクラスターイオンビーム法³⁾など種々あり、これらの方式や装置に関する研究は多いが、実用に関するものは少なく、特にイオンプレーティング法によるクロム皮膜の性状についてはあまり報告されていない。そこで本研究は、厚膜の作製に適した直流2極型のイオンプレーティング装置を用い、軟鋼の基板上に種々の厚さにクロムを被覆し、その皮膜が耐摩耗性に対して湿式クロムめっきと比較して差異が認められるかどうか、さらにその厚みが耐摩耗性にいかに関与を与えるのかについて実験を行なった。また、耐熱性試験及び耐食性試験についてもあわせて検討を加えた。

2. 実験方法

2-1 試料作製方法

実験に用いた試験片は市販の厚み1 mmの軟鋼板で、これを50×50mmの大きさに切断し、#800のエメリー紙で研摩し、バフ仕上げした後アセトンで脱脂して、イオンプレーティング及び湿式めっきを行なった。

イオンプレーティング処理は図1に示すような日本真空技術KK製DRP-50型装置を用い、蒸発物質であるクロムは真空溶解により精製した純度99.99%のもので、ハースに200gのクロムを置き240mA、10kVの条件で電子ビームにより溶解蒸発を行なった。イオンプレーティングの前処理として、スパッタリングにより基板(試験片)の表面をクリーニングするために真空容器内を 5×10^{-5} Torr以下の真空度に排気した後、高純度アルゴンガスを導入し 1×10^{-8} Torr程度の圧力とし、蒸発源と基板の間に直流電圧3kVを印加して約10~20分間イオンボンバードした。その後電子ビームによりクロムを蒸発させてイオンプレーティングを行なった。この際の処理条件は予備実験で安定な条件を求めた結果、基板温度200°C、蒸発源と基板間の距離200mm、印加電圧3kVと一定にして、蒸着時間を1~20分と変化させクロ

* 大阪府立工業技術研究所 (〒550 大阪市西区江ノ子島上之町)
Osaka Prefectural Industrial Research Institute
Enokojima, Kamino-cho, Nishi-ku, Osaka

ム皮膜の厚さを2.5~20 μ の範囲に付着させた。蒸着終了後、試験片はそのまま真空容器内で常温まで冷却して取出した。一方、湿式めっきの処理は、めっき浴組成 CrO_3 250g/l- H_2SO_4 2.5g/l, 浴温50~60 $^\circ\text{C}$, 電流密度30 A/dm 2 の条件で所要のクロム皮膜厚さを得た。

2-2 顕微鏡観察及び硬さ測定

イオンプレーティングと湿式めっきのクロム皮膜について、その表面と断面を光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡により観察し、X線マイクロアナライザー (EPMA) で断面を解析した。硬さは微小ビッカース硬さ計により皮膜表面を荷重25gで測定し、比較検討した。

2-3 摩耗試験

摩耗試験は、大越式迅速摩耗試験機(型式 OAT-U)を用い非潤滑すべり摩擦の状態で行なった。クロム被覆した試験片はそれぞれ50 $\times$ 25mmの大きさに切断して用い、また回転円板はSUJ2を熱処理してHrC58の硬さのものをを用いた。摩擦条件としては、摩耗量を求める場合、摩擦速度を0.61m/secと一定にして摩擦距離を66.6, 100, 200, 400mの4種類を選定し、比摩耗量の測定では摩擦距離を200mと一定にして摩擦速度を0.61, 1.14, 1.64, 2.37, 3.5m/secと変化させた。いずれの条件でも最終荷重は2.1kgを用いた。イオンプレーティング及び湿式めっきの摩耗試験の他に、イオンプレーティングした試料に900 $^\circ\text{C}$ で1hrの固体浸炭を行なった試験片についても摩耗試験を行ない、耐摩耗性を調べた。

2-4 腐食試験

腐食試験は、塩水噴霧試験法と電気化学的試験法を用い耐食性を比較検討した。塩水噴霧試験は3%食塩溶液を連続的に噴霧し、その他の試験条件はJIS Z2371に準じて行ない、点錆の発生時間で判定した。

電気化学的試験法は定電位法陽極分極電位の測定によりその特性を調べた。用いた溶液は1N- HNO_3 で、測定前に窒素ガスを通して溶存酸素を除き、測定中も容器内に窒素ガスを満した。照合電極は飽和甘コウ電極、液温20 $^\circ\text{C}$, 走査速度30min/Vで2Vまで測定し、試験機として北斗電工KK製のHA-104型ポテンショスタットを使用した。

Fig. 1 Photograph of the ion plating equipment.

2-5 耐熱試験

耐熱試験は加熱温度を800 $^\circ\text{C}$ 及び900 $^\circ\text{C}$ とし、大気中で試料を加熱し所定時間保持後とり出して空冷後秤量する操作を繰返し、試料の酸化重量増加を求める断続酸化法で行ない耐熱性を比較した。

3. 実験結果及び考察

3-1 顕微鏡観察及び硬さ

イオンプレーティングした試料と湿式めっきした試料の表面を走査型電子顕微鏡で観察した結果を図2に示す。イオンプレーティングは比較的平滑な表面であるのに対し、湿式めっきは起伏のある粗い表面で両者は非常に異なっている。これはイオンプレーティングがクロム蒸発原子の堆積によって微細な結晶となるが、湿式めっきは金属クロムの電解析出により粒状の結晶が大きく成長するためと考えられる。

次にイオンプレーティングしたクロム皮膜の断面観察であるが、クロム皮膜と基板との境界に不純物はまったく認められず、クラックやピンホールも存在しない清浄な層を呈している。このようなクロム皮膜の表面硬さを表1に示す。皮膜の厚さが薄いものは素地の影響を受け

(a) ion plating (b) electroplating

Fig. 2 Scanning electron micrographs of the surface of chromium plated specimens.

Table 1 Surface hardness of chromium plated specimens.

Film thickness (μm)	Vickers hardness (Hv)	
	Ion plating	Electroplating
2.5	430	—
5	—	750
10	890	860
15	910	—
20	945	970
Substrate	188	

て硬さは低くなっているが、皮膜厚さが 10μ 以上では湿式めっきと同程度の硬さが得られた。

3-2 摩耗試験

はじめにイオンプレATINGしたクロム皮膜の厚さによる耐摩耗性への影響を調べた。その結果を図3、図4に示す。図3は摩擦速度を一定にした時の摩擦距離と摩耗量の関係で、クロム皮膜の厚さが 2.5μ の薄い試料では摩擦距離200mまでは母材と同程度の摩耗量であり、それ以上の距離では若干摩耗量は減少する。これは、厚さ 2.5μ の試料では、摩擦距離66.6m以下の初期摩耗の段階ですでに、めっき層が摩耗により除去されたためと考えられる。摩耗痕の長さから、次式を用いて痕の深さ、 h を計算した。 $h = r - \sqrt{r^2 - b^2/4}$ 、ここに、 r は相手材の半径、 b は摩耗痕の長さとする。この計算結果によると、 2.5μ 厚さの試料については、摩擦距離66.6mですでに摩耗痕の深さは 21.35μ に達しており、皮膜厚

さの8倍以上を示している。しかし、 10μ 以上の皮膜厚さになると摩耗量は距離に関係なく変化は少なく、著しく減少する傾向が認められた。図4は摩擦距離を一定にした時の摩擦速度と比摩耗量の関係で、母材と皮膜厚さ 2.5μ の試料は摩擦速度が増加するとともに比摩耗量は増加していくが、皮膜厚さが 10μ 以上のものでは、比摩耗量は摩擦速度に関係なくほとんど一定で、著しく比摩耗量は減少している。以上の結果によるとクロム皮膜厚さ 10μ 以上のイオンプレATINGは、その厚さに関係なくかなり耐摩耗性は向上することがわかった。

次にイオンプレATINGと湿式めっきの耐摩耗性を比較した結果を図5、図6に示す。図5の摩擦速度一定の時の摩擦距離と摩耗量の関係では、皮膜厚さ 10μ 以上ではイオンプレATINGの耐摩耗性は湿式めっきよりもすぐれている。湿式めっきは、摩擦距離200mまで皮膜厚さに関係なく同じ程度の摩耗量を示すとともに距離の増加に対してほとんど変化しないが、200m以上になると急激に摩耗量は増加している。また摩擦距離を一定にした時の摩擦速度と比摩耗量の関係は、図6に示すように皮膜厚さ 10μ 以上になるとイオンプレATINGは湿式めっきよりも耐摩耗性がすぐれている。湿式めっきの比摩耗量は低速域では皮膜厚さ 10μ 以上のイオンプレATINGとはほとんど差異はないが、高速域になると比摩耗量は増加する。湿式クロムめっきは、現在耐摩耗性の要求される機械部品などに広く利用されており、乾式状態での耐摩耗性はめっき層の硬さとはほぼ一致し、硬さの高いめっき層ほど耐摩耗性は極めて良好である⁴⁾。しかしながら、本実験でクロム皮膜厚さ 10μ 以上のイオンプレATINGの硬さと湿式クロムめっきのものとが同

Fig. 3 Wear loss-sliding distance relationships for ion-plated chromium on low carbon steel. (Sliding speed 0.61m/sec, Load 2.1kg.)

Fig. 4 Specific wear-sliding speed relationships for ion-plated chromium on low carbon steel. (Sliding distance 200m, Load 2.1 kg.)

Fig. 5 Wear loss-sliding distance relationships for ion-plated and electroplated chromium on low carbon steel. (Sliding speed 0.61m/sec, Load 2.1kg.)

程度であったにもかかわらず、耐摩耗性に大きな差異がみられたことは、両者のクロム皮膜の密着性に原因があると思われる。イオンプレーティング、湿式クロムめっきの各10 μ 厚さの試料を用いて180°C 曲げによる密着性を調べた結果、湿式めっきした試料では、曲げた部分の一部にはく離が認められ、さらに顕微鏡観察によって多数の網目状のクラックの存在を確かめた。一方、イオンプレーティングした試料では、全くクラックが認められなかった。また、イオンプレーティングは、イオンボンバードによりスパッタエッチされ常に清浄に保持されている基板表面にイオン化した高エネルギーを持つクロム蒸発原子が堆積していくため⁹⁾、湿式めっきのように化学的または電気化学的に清浄な表面にクロム金属を電解析出により堆積していく場合よりも密着性のすぐれた皮膜が得られると考えられる。さらに湿式めっき皮膜は、クラックやピンホールなどが存在しているために摩擦により皮膜はく離しやすいものと考察される。

さらに、クロムをイオンプレーティングした後、浸炭処理した試料の耐摩耗性を、摩擦速度一定にして摩擦距離と摩耗量の関係について検討した。その結果を図7に示す。クロム皮膜への浸炭の効果は、図中の皮膜厚さ10 μ の浸炭前後の摩耗量の比較からわかるように浸炭したものは耐摩耗性が向上している。浸炭した試料についてX線回折した結果を図8に示すが、Crの回折線のほかにCr₂O₃、Cr₃C₂、Cr₇C₃及びCr₂₃C₆の回折線が検出された。したがって浸炭したクロム皮膜にはクロムの複炭化物及び酸化物が含有しており、これにより耐摩耗性が向上したと思われる。

3-3 腐食試験

イオンプレーティングと湿式めっきのクロム皮膜の塩

Fig. 6 Specific wear-sliding speed relationships for ion-plated and electroplated chromium on low carbon steel. (Sliding distance 200m, Load 2.1kg.)

水噴霧試験を行ない、その評価を点錆発生時間で示した。食塩の3%溶液を連続噴霧すると、湿式めっきはクロム皮膜厚さ5~25 μ が20時間で皮膜面に発錆したが、イオンプレーティングは皮膜厚さ2.5~15 μ が20時間、皮膜厚さ20 μ が32時間でそれぞれ発錆し、やや良好な耐食性を示した。また、これら両者のクロム皮膜について、陽極的挙動をポテンシオスタットを用いて調べた。1N-HNO₃溶液におけるクロム皮膜厚さ10 μ の試料の陽極分極曲線を図9に示す。素材の軟鋼板は活性態から不動態に移る時に不安定な過渡状態を示して0.3V付近から急に不動態になっているが、イオンプレーティングと湿式めっきは素材より一層不動態が起りやすく、両者はほぼ同形の分極曲線を描いている。しかし、不動態化限界電流は湿式めっきの方がやや小さく不動態化しやすいが、不動態保持電流はイオンプレーティングの方が反対に小さいので不動態状態での耐食性はすぐれていると考えられ、2次不動態においてもイオンプレーティング

Fig. 7 Wear loss-sliding distance relationships for the specimens carburized after chromium-ion plating. (Sliding speed 0.61m/sec, Load 2.1kg.)

Fig. 8 X-ray diffraction pattern of the specimen carburized after chromium-ion plating. (Target Cr, Voltage 35kV, Current 10mA)

Fig. 9 Anodic polarization curves for chromium plated specimens in 1N HNO₃ at 20°C.

の保持電流は、湿式めっきより小さく不動態が安定していることを示している。

以上の結果からイオンプレーティングは湿式めっきよりも良好な耐食性を示し、安定な不動態状態になることがわかった。これはイオンプレーティングのクロム皮膜の性状に起因し、クラックやピンホールなど欠陥のない皮膜を有しているためと考えられる。

3-4 耐熱試験

断続酸化法による800°C及び900°C加熱の酸化重量増加と加熱時間の関係を図10に示す。これによるとイオンプレーティングも湿式めっきも加熱温度に関係なく加熱時間とともに酸化重量は増加しているが、両者に大きな差異はなく耐熱性は同程度である。さらにクロム皮膜厚さと酸化重量増加の関係も調べたが、イオンプレーティング及び湿式めっきはいずれも皮膜厚さに関係なく加熱温度、加熱時間とともに酸化重量は増加し、その差異は認められなかった。

4. 結 論

以上の実験結果を要約すると次のようになる。

1) イオンプレーティングによるクロム皮膜はクラック、ピンホールなどの欠陥がない清浄なめっき層で、皮膜厚さ10μ以上になると湿式クロムめっきと同程度のHv900硬さが得られた。

Fig. 10 Relation between weight gain and heating time for the oxidation of chromium plated specimens in air.

2) 耐摩耗性については、クロム皮膜厚さ10μ以上のイオンプレーティングはその厚さに関係なく湿式クロムめっきよりすぐれており、特に高速域の摩擦に対して良好な耐摩耗性を示した。

3) 塩水噴霧試験及び陽極分極特性によれば、イオンプレーティングのクロム皮膜は湿式クロムめっきのそれよりも良好な耐食性を示した。

4) 800°Cと900°Cの断続酸化法による耐熱試験では、イオンプレーティングのクロム皮膜は湿式クロムめっきの皮膜の耐熱性と差異なく、素材に比べてかなり耐熱性が改善された。

(昭和50年11月、本協会第52回学術講演大会にて発表)

(1976-2-20 受理)

文 献

- 1) D.M. Mattox ; Film Deposition using Accelerated Ions, *Electrochem. Technol.*, **2**, 295 (1964)
- 2) 村山洋一, 松本政之, 柏木邦宏; 高周波イオン・プレーティング装置, *応用物理*, **43**, 687 (1974)
- 3) 高木俊宣; 技術ノート (イオン加工技術) イオン化プレーティング, *応用物理*, **43**, 599 (1974)
- 4) めっき技術便覧編集委員会編; めっき技術便覧, p. 231 (1971, 日刊工業新聞社)
- 5) D.M. Mattox ; Discussion Section, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 1255 (1968)