無電解ニッケルーリンめっきの キャビテーション・エロージョン性 および生物付着性

菅澤 忍*、秋山 繁*、植松 進*、柴田 俊明**、 岩田 知明*、宮内 直樹***、藤田 文洋***

Cavitation Erosion and Biofouling Properties of Electroless Nickel-Phosphorus Plating

by

Shinobu SUGASAWA, Shigeru AKIYAMA, Susumu UEMATSU, Toshiaki SHIBATA, Toshiaki IWATA, Naoki MIYAUCHI and Fumihiro FUJITA

Abstract

Cavitation erosion and biofouling have been serious problems for using ship propellers. In this paper, we firstly propose a technique to prevent cavitation erosion using electroless nickel-phosphorus plating (ENP). ENP was plated on JIS CAC703 (Ni-Al Bronze). We examined the anti-cavitation property of ENP by a vibratory cavitation apparatus based on ASTM G32. It was found that the mass loss of plated substrate can be decreased ten times less than that of substrate by selecting suitable heat treatment temperature for the concentration of phosphorus in ENP. The erosion mechanism of ENP is also discussed. Secondly, we report biofouling properties of ENP plated on CAC703. Specimens plated ENP and that made of CAC703 were immersed in Orido bay in Shizuoka prefecture for half a year and were observed the situations of biofouling, mainly caused by barnacles. The quantity of barnacles clinging to ENP was smaller than that of CAC703. It was found that the barnacles clinging to ENP have almost dropped after several months and those not dropped could be detached easily. The quantity of biofouling in the specimen coated low phosphorus ENP as plated was smallest of all the specimens.

^{*} 構造系、** 海洋環境評価系、*** メルテックス株式会社 原稿受付 平成 23 年 4 月 28 日 席 本 ロ 平式 23 年 6 日 12 日

目 次

1. まえがき ······2
2. 無電解ニッケル-リンめっきのキャビテーシ
ョン・エロージョン性・・・・・・3
2.1 試料・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・3 3
2.1.1 母材・・・・・3
2.1.2 無電解 Ni-P めっき・・・・・4
2.1.3 熱処理・・・・・4
2.1.4 母材と皮膜の断面組織・・・・・5
2.2 試験法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2.2.1 試験装置・・・・・6
2.2.2 解析および分析法・・・・・・7
2.3 試験結果・・・・・.7
2.3.1 母材 ······7
2.3.2 無電解 Ni-P めっき・・・・・7
2.3.3 無電解 Ni-Co-P めっき・・・・・9
2.3.4 硬質クロムめっき・・・・・9
2.4 長時間キャビテーション試験・・・・・10
2.5 デジタルカメラによる損傷面の観察・・・・11
2.6 無電解 Ni-P めっきの壊食機構・・・・・13
2.6.1 母材
2.6.2 高リン型無電解 Ni-P めっき・・・・・13
2.6.3 低リン型無電解 Ni-P めっき・・・・15
2.7 ニッケルストライク層の有無による耐キャ
ビテーション性の違い・・・・・17
2.8 流れの中での表面粗さの影響・・・・・18
3. 無電解 Ni-P めっきの生物付着性・・・・18
3.1 試料・・・・・19
3.2 試験方法・・・・・・・・・・・・・・・・19
3.3 試験結果・・・・・・・・・・・・・・・・・20
3.3.1 全体的な付着量の変化・・・・・20
3.3.2 個々のフジツホの付着と脱洛・・・・・23
3.4 試験結果の考察······25
4. よとの・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・25
謝 辞・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・26
麥 考 义 献 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

1. まえがき

船舶の推進器であるプロペラの推進効率の向 上を妨げる原因の一つがキャビテーション^{1),2)} である。プロペラを稼動させる環境によっては、 さらに、キャビテーションにエロージョンを伴う ことも多い。このエロージョンによって、プロペ ラ表面の粗度を増加させ、推進効率および燃費を 悪くするだけでなく、プロペラを形成する母材に 修理を要する損傷を与えることがある。修理にあ たっては、損傷部分の切断や溶接肉盛りなどの手 段がとられるが³⁾、コストがかかる。

今日までに、理論・実験法や設計技術の進歩に よりキャビテーション対策は大きな進歩を遂げ た。しかし、実際にプロペラがおかれる環境では、 気象・海象・船体の運動などにより実験とは違う 伴流分布が生じている。このような現実に生じる 伴流分布を考慮に入れた設計は不可能に近いと 言われている⁴⁾。このため、未だにエロージョン によるプロペラの損傷が報告されているのが現 状である⁵⁾。また、損傷には至らなくとも、プロ ペラの翼背面の前縁で生じた表面粗さは、部分的 であっても、プロペラの特性悪化に大きな影響を 及すことが知られている⁶⁾。

一方、プロペラの推進効率を今以上に上げるために、材料面^{7),8)} および設計面^{9),10)} からさまざまな研究が行われてきている。というのも、推進効率の上昇によって、燃料消費量および船舶からの二酸化炭素の排出を減少させることができるからである。推進効率を上げるための手段として、プロペラ表面の粘性抵抗を軽減するために、翼面積を減らすことは基本的な戦略の一つである。しかし、翼面積を減らすことによりキャビテーションが生じやすくなるため設計が難しくなるとともに、現在プロペラ材料の主流であるニッケルアルミニウム青銅¹¹⁾⁻¹³⁾(船舶ではこのうち CAC703 が用いられる。)では、エロージョンによる損傷が生じやすくなってくる。

プロペラにキャビテーション・エロージョンに 強い材料を用いることが可能になれば、設計の自 由度が増すと同時に、エロージョンに伴う推進効 率の低下や補修によるコストの発生といったリ スクの問題を低減できることが期待できる。しか しながら、新しい材料を開発することは、耐キャ ビテーション・エロージョン性以外にも、材料の 加工性、機械的性質、海水中での腐食および腐食 疲れ性、製造およびメンテナンスにかかるコスト といった点を考慮する必要がある。このため現在 用いられている材料の代わりに新しい材料を開 発することは容易ではない。さらに見逃せないの は、フジツボなどの生物付着による表面粗さの増 大の問題である。表面が粗くなるため、推進効率 の低下が生じる14)・16)。現状では、費用をかけて 水中研磨15)などの手段を用いて定期的に除去す ることが行われている17)。

新材料開発には以上のような問題があり、もし、 表面改質技術を用いて、プロペラ表面にキャビテ ーション・エロージョンおよび海水に対する腐食 性に強い皮膜を生成でき、生物付着の問題が解決 できれば、従来のプロペラ材料の機械的性質や加 工性等を損なわずにそのまま用いることができ る利点がある。

この点に着目して、今までに様々な表面改質技 術が試されている¹⁸⁾⁻²¹⁾。以下に述べる研究はす べてプロペラ用材料である CAC703 に表面改質 を行ったものである。中城ら¹⁸⁾は CAC703 に高 分子、めっき、肉盛からなる6種類の皮膜を成膜 してキャビテーション・エロージョン試験を行い、 クロムめっきで最も優れた耐エロージョン性が 得られたと述べている。川添ら¹⁹⁾は、CAC703 に3種類の表面焼き入れを行い、耐キャビテーシ ョン・エロージョン性の比較を行った。その結果、 水噴射炎焼き入れでは、壊食量が母材と比較して 35%になったと報告している。また、文献20)に おいて、ナカシマプロペラ(株)では、CAC703 にアモルファスおよびナイロンコーティングを 施し、超音波式キャビテーション・エロージョン 試験を行った結果、ナイロン・コーティングが最 も優れ、壊食量は母材と比較して 20%であったこ とが紹介されている21)。また、彼らは船外機プロ ペラにナイロン・コーティングを行い、実船実験 を行っている。一方、植松ら²⁰⁾は CAC703 に溶 射技術を用いて各種セラミックスおよび合金を 成膜し、キャビテーション・エロージョン試験を 行った。彼らは同時に皮膜の生物付着性について も試験を行っている。試験の結果、実機プロペラ に適用可能なものの中で、HVOF(高速ガス炎溶 射法)で Co 基合金のステライトを溶射したもの が最も優れた耐エロージョン性を持ち、壊食速度 が体積換算で母材に対して 50%程度となること を報告している。さらに、実際に高速艇用プロペ ラにこの材料を溶射し実船実験を行い、プロペラ のエロージョン対策として表面改質技術が有効 であることを示した。

一方、表面改質技術として、上に述べた以外に さまざまな種類があり、プロペラなどの流体機械 の耐キャビテーション・エロージョン性を向上で きる可能性がある。例えば、本報告で扱う無電解 ニッケルーリンめっき(無電解 Ni-P)^{22),23)}は、 めっきした時点でヴィッカース硬さが Hv400~ 500 程度あり、さらに熱処理することによって、 硬質クロムめっき並の Hv1000 程度まで上げる ことが可能である²⁴⁾。耐キャビテーション・エ ロージョン性は硬さと良い相関関係があるため、 無電解 Ni-P めっきは優れた耐キャビテーショ ン・エロージョン性を持つことが期待できる。ま た、無電解めっきは、複雑な形状でも全体を一様 な厚さで皮膜を生成することが可能であり、この 点においてもプロペラにふさわしいと言える。

また、プロペラは海水という腐食性の強い環境

で使われる。よって、プロペラに適用される表面 改質材は高い耐腐食性が要求される。ニッケルの 腐食電位は、流れのある海水中で銀とほぼ同じあ り、耐食性の優れたステンレス鋼の SUS304 にわ ずかに劣る程度である²⁵⁾。このことより、無電解 Ni-P めっきも海水に対する高い耐腐食性を持つ ことが期待できる。

無電解 Ni-P めっきの耐キャビテーション・エ ロージョン性について過去にいくつか研究が行 われている^{26)·28)}。しかし、皮膜の組成や使用薬 品について断片的な情報しか得られないことが 多く、無電解 Ni-P めっきの耐エロージョン性が 十分に解明されたとは言い難い。さらに、これら の研究はめっきする母材として鉄系合金を用い ており、銅系合金であるプロペラ材料とは違う。 鉄系合金では、ステンレスのような例外を除いて、 めっき浴に浸漬するだけでめっき反応を開始す るが、銅系合金の場合は、事前にめっきをする面 を触媒活性にする必要がある。すなわち、母材と めっき皮膜の間の密着性の問題が新たに生じる。

以上のような事前の検討を行った上で、我々は、 無電解 Ni-P めっきを舶用プロペラに適用するこ とを想定して研究を進めてきた。

本論文では無電解 Ni-P めっきの耐キャビテー ション・エロージョン性および生物付着性につい て研究を行った結果について報告する。第2章は キャビテーション・エロージョン試験について、 第3章では耐腐食性も兼ねて行った生物付着試 験について述べる。

2. 無電解ニッケルーリンめっきの キャビテーション・エロージョン性

2.1 試料

試験に用いた母材と無電解 Ni-P めっきについ て述べる。

2.1.1 母材

無電解 Ni-P めっきを行う母材として、舶用プ ロペラに適用することを想定して、プロペラ用材 料である CAC703 を選択した。実際にプロペラか ら切り出した部材 (Cu 76.55 wt%, Al 11.1 wt%, Fe 5.1 wt%, Ni 5.2 wt%, Mn 1.0 wt%, O 0.55 wt%, Si 0.23 wt%, P 0.03 wt%, Cr 0.016 wt%, Co 0.071 wt%, Zn 0.285 wt%) および市販の連続 鋳造製丸棒 (Cu 80.5 wt%, Al 9.3 wt%, Fe 4.3 wt%, Ni 4.7 wt%, Mn 0.90 wt%) から試験片を作 製した。ただし、後のキャビテーション・エロー ジョン試験で述べるように、連続鋳造製 CAC703 は、実機鋳造材と較べて耐エロージョン性に差が あるため、結晶組織、ヴィッカース硬さおよび耐 エロージョン性が実機鋳造材と同程度になるよう に熱処理により調製した。

2.1.2 無電解 Ni-P めっき

無電解 Ni-P めっきは、リンの含有率によって、 低リン型 (P 1~4 mass%)、中リン型 (P 4~10 mass%)、高リン型 (P 10~15 mass%) に分ける ことができる。リンの含有量によって、物性が異 なり、高リン型はアモルファス構造・非磁性で、 低リン型は結晶質で磁性を持つ。中リン型はこの 中間である。用いた試薬は、いずれもメルテック ス(株)製で、低リン型はエンプレート NI-426、 中リン型はメルプレート NI-871、高リン型はメル プレート NI-875M である。

本研究で行っためっき処理工程を図-1に示す。



図-1 めっき処理工程

銅系合金である CAC703 は、鉄系合金と違い 無電解めっき反応を起こすためには、試験片表面 を事前に触媒活性にする必要がある。この手段と して、パラジウムによる触媒化やガルバニックイ ニシエーションといった方法が用いられるが、本 研究では母材とめっき層の密着性が良いニッケル ストライク処理を行った。

この処理で母材上に厚さ 2~3 µm の純ニッケ ルの層を生成させる。この時に用いられるめっき 浴はウッド浴と呼ばれるもので、皮膜表面が非常 に活性である。その後、ニッケルの層の上に Pの 濃度が異なる三種類の無電解 Ni-P めっきを行っ た。なお、皮膜は、膜厚が 30 μm になるように析 出させた。

さらに、比較のため、無電解 Ni-Co-P めっきお よび硬質クロムめっきも行った。CAC703 に低リ ン型の無電解 Ni-Co-P めっきを、SUS304 に硬質 クロムめっきを成膜した。SUS304 は CAC703 製 の舶用プロペラと同程度の耐キャビテーション・ エロージョン性を持つ。

硬質クロムめっきはメルテックス社のアンカー 1126を使用し、以下の建裕条件でめっきを行った。

- ・ 無水クロム酸 270 g/L
- ・ コンバージョンサルトアンカー1126 30 g/L
- メイキャップソリューションアンカー1126
 50g/L
- 工業用硫酸 3.6 g/L
- ・ 3価クロム 4 g/L
- ・ 陰極電流密度 50 A/dm²
- · 浴温 60℃

無電解 Ni-Co-P めっきは、以下の建浴条件でめ っきを行った。

- ・ ニッケル 4.8 g/L
- ・ コバルト 2.9 g/L
- ・ 還元剤 35 g/L
- ・ 浴温 90℃
- pH 9.0

2.1.3 熱処理

めっき皮膜の硬度を高めるために、熱処理を行 った。

熱処理プログラムを図-2 に示す。熱処理条件 は、熱処理なし、熱処理温度 300℃、400℃、500℃、 600℃の 5 種類を用いた。熱処理は、所定の温度



まで 10℃/min で昇温し、到達温度で1時間温度 保持後、常温まで炉冷した。熱処理は大気環境下 で行った。めっき析出時は銀色の金属色をしてい るが、熱処理を行うことによって、めっき皮膜は 変色する。ただし、次節で述べるように、変色領 域は表面近傍のみであり、皮膜内部には変色は生 じない。なお、2.3 で述べるように 400℃で熱処 理した低リン型が最も優れた耐エロージョン性を 示したため、低リン型は 350℃および 450℃でも 熱処理を行った。

2.1.4 母材と皮膜の断面組織

めっきの母材となる CAC703 断面の反射電子 像を図-3に示す。母材中に存在する暗色領域は、 いわゆる κ 相で、Fe₃Al, FeAl, NiAl といった金 属間化合物が析出したものである。黒い円状の領 域の硬さをマイクロヴィッカース硬度計で測ると、 母相より高い値が得られた。

めっき皮膜断面を反射電子像で観察した一例を 図-4~6に示す。めっきの種類は、図-4が低リ ン型で、図-5、6が高リン型である。図-4(a)か ら母材の上にニッケルストライク層、めっき層と 順に積層していることがわかる。

図-4(b)は図-4(a)の拡大図であり、これより めっき層は数 10 nm の薄い層が積層しているこ とがわかった。EDS の分析の結果、コントラスト の違いの一つの原因は、後に述べるように、P の 濃度の違いである。明るい層では 3~4wt%、暗い 層では 5wt%であった。中リン型でも同様な組織 が観察できた。一方高リン型では、熱処理してい ない試料に関しては、このような層は観察できな かったが、熱処理した試料では図-5 のような微 粒子状のものが層状に析出している組織が見られ た。EDS で P 濃度を分析した結果、微粒子では 6wt%、マトリックスでは 11wt%であった。

2.1.3 で熱処理によってめっき皮膜が着色する と述べたが、着色の原因を調べるために、皮膜の 断面を観察した。図-6は高リン型無電解 Ni-P め っきで 600℃で熱処理した皮膜の断面である。図 から、高リン型組織の上に薄い層が存在すること がわかる。この厚さは、約 0.76 µm であった。こ の薄層から光が反射するために、皮膜が着色して いるように見えると考えられる。図中の○印の部 分の EDS 分析を行った結果、Ni: 94.81 mass%、 O: 4.38 mass%、 P: 0.81 mass%となった。この ことから、熱処理によって一部酸化されるととも に、軽元素である P は皮膜から抜けてしまうと言 える。なお、図-5 はキャビテーション試験後の 皮膜なので、図-6 のような熱処理によって生じ る皮膜表面上の薄膜は剥離している。



図-3 母材 (CAC703) 断面の反射電子像



(a) 皮膜と母材の界面の組織



(b) めっき皮膜の微細構造

図-4 低リン型無電解 Ni-P めっきを行った母材 (熱処理 350℃)の断面組織



図-5 高リン型無電解 Ni-P めっきを行った母材 (熱処理 600℃)の断面組織



図-6 高リン型無電解Ni-Pめっき(熱処理600℃ ×60 min)表面の断面組織

2.2 試験法

2.2.1 試験装置

実験室で行われるキャビテーション・エロージ ョン試験として、様々な試験方法がある。中城ら 29)は、実船プロペラにおけるキャビテーション・ エロージョンを振動式試験法と回転翼車式試験法 と較べた結果、振動式の方が、実船のエロージョ ンに近い結果が得られると述べている。我々も試 験方法として振動式試験法を採用した。

試験装置は、超音波振動式である ASTM G32 の規格³⁰⁾ に則って製作した。試験装置の概観を写 真-1に示す。ホーンの動作条件は、振動数 19.5 kHz、振幅 50 μm p-p である。試験は、オープン・ ビーカー法で行った。試験水として腐食の影響を 排除するためにイオン交換水を用い、これを 3 L



写真-1 超音波式キャビテーション・エロー ジョン試験装置



図-7 キャビテーション試験片

のビーカーに入れた。水温は、冷却コイルをビー カーに入れ、25±0.7℃になるように制御を行った。 試料の表面は、水面下 10 mm の位置になるよう に設定した。

試料の直径は15.9 mm で、ボルト型の形状をし ている(図−7)。試料頭部の高さHは試料の密度 によって異なり、頭部の重量が13gになるように 試料を作製した。また、試料面がエロージョンに よって損傷する過程を観察するために、試料面を 鏡面になるまで研磨してから試験を行った。

試料はホーンにねじ込むとき、トルクレンチを 使用し、試料とホーンの接触面の圧力が常に一定 になるようにした。これは、ホーンが高振動・高 振幅で振動しているため、試料の締め付けが弱い と試料がゆるむためである。ゆるんだ状態で高振 動を与え続けると試料のネジ部に亀裂が生じるこ とになる。また、ゆるまないように締め付けが強 過ぎた場合も、高振動によりネジ部に過負荷がか かりネジ部が破壊してしまう。このため適切なト ルクになるように試料をねじ込む必要がある。

2.2.2 解析および分析法

試料のキャビテーション・エロージョンによる 損傷量は、以下のようにして求めた。まず、試験 前の初期重量を量る。そして、一定の時間試験し た後、試料をホーンから外し電子天秤(精度 0.01 mg)で質量を測定する。これを何度も繰り返す。 なお、計量前は、試料をアセトン溶液の中に入れ、 5 min 間超音波洗浄を行った。試験水は、試験中 に壊食粉で汚れてくるので、定期的に交換した。

また、損傷の進展具合を観察するために、試験 前後の試料面をデジタルカメラ、または走査型電 子顕微鏡(SEM)で撮影を行った。さらに、試験 終了後は、試料の断面を切断し、損傷面直下を SEM による観察やエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS)による元素分析を行った。そして、微細 構造の観点から、キャビテーション・エロージョ ンの壊食機構を明らかにした。

2.3 試験結果31)

以下にキャビテーション・エロージョン試験の 結果について述べる。

2.3.1 母材

まず予備試験として、各種実用金属のキャビテ ーション・エロージョン性を調べた(図-8)。耐 エロージョン性は、タフピッチ銅、SS400、 SUS304、S45Cの順に優れていた。

次に、母材の CAC703 に対して、キャビテーシ ョン・エロージョン試験を行った結果を図-9 に 示す。同じ CAC703 であっても耐エロージョン性 が違うことがわかる。そのため、各種文献の試験 結果と比較するとき注意が必要である。連続鋳造 製は実機鋳造材と比較して(両者、熱処理無の場 合)、製造時の冷却時間が短い。その結果、結晶粒 は実機鋳造材より細かく、硬さも大きい。このた め、実機鋳造材より耐エロージョン性が優れてい たと考えられる。また、図からわかるように、連 続鋳造製試料を 2.1.1 で述べた熱処理したものは、 実機鋳造材と同程度の耐エロージョン性を示して いる。また、結晶組織を比較しても、結晶粒径及 び金属間化合物の析出状態等は同様な性状を示し ていた。

図-8のSUS304と図-10の実機鋳造材を比較



7

図-8 各種金属のキャビテーション・エロージ ョン試験結果



ョン試験結果

すると、同程度の耐エロージョン性を示している。 480 min における実機鋳造材の壊食量は、連続鋳 造製 CAC703 を熱処理したものおよび SUS304 の壊食量に対して、それぞれ 97%および 102%の 大きさであった。文献^{11)·13)}においても、SUS304 と CAC703 の壊食量はほぼ同じと述べられてい る。本論文では、この実機鋳造材を基準にして、 無電解 Ni-P めっきの耐エロージョン性を論じる ことにする。

2.3.2 無電解 Ni-P めっき

CAC703 に低リン型、中リン型、高リン型無電 解ニッケルーリンめっきを行った試験片のキャビ





ーション・エロージョン試験結果

テーション・エロージョン試験結果をそれぞれ図 -10~12に示す。皮膜の膜厚は、30µm程度で、 熱処理をしない場合と 300℃から 600℃まで熱処 理温度を 100℃ごとに変えた場合の熱処理条件に おいてキャビテーション試験を行った。いずれの 試験片にも、皮膜の耐キャビテーション性を試験 するときにしばしば生じる皮膜の剥離が生じてお らず、2.2 で述べたニッケルストライク処理によ って、皮膜と母材との間に良好な密着性が生じて いることがわかる。ストライク層が無い場合の結 果については後に論ずる。

全ての試験を通して、図-11の低リン型の 400℃での熱処理が、中・高リン型を含む全ての 場合において、耐キャビテーション性が最も優れ ていた。実機鋳造材と比較すると、試験時間 480 min で 1/10 以下の壊食量であった。また、熱処理 温度が 600℃の場合は、熱処理しない場合より耐 キャビテーション性が大きく悪化した。図-11の 中リン型では、600℃の熱処理で最も優れた耐キ ャビテーション性が得られ、実機鋳造材に対して 1/7の壊食量であった。しかし、300℃および400℃ の熱処理の場合は、熱処理しない場合よりも悪化 した。図-12 の高リン型でも図-11 の中リン型 と同様な傾向があり、熱処理 600℃での耐キャビ テーション性が最も良く、実機鋳造材に対して 1/7の壊食量だった。しかし、300℃および 400℃ の熱処理の場合は、熱処理しない場合よりも悪化 した結果が得られた。このように、最も優れた耐 キャビテーション性を持つ熱処理温度は、皮膜の リンの含有率によって異なり、低リン型と中・高



図-11 中リン型無電解 Ni-P めっきのキャビテ ーション・エロージョン試験結果



図-12 高リン型無電解 Ni-P めっきのキャビテ ーション・エロージョン試験結果

リン型に大別できる。

以上の結果より、リンの含有率によって適切な 熱処理温度を選ぶことによって、母材に対して高 い耐キャビテーション性を持つ皮膜が得られるこ とがわかる。また、試験時間480 minにおいては、 耐キャビテーション性が優れていると考えられて いる SUS304 と比較しても、1/10~1/7 程度の壊 食量となっている。

次に上に述べた結果を皮膜の硬さの観点から考 察してみる。低リン型で 400℃で最も耐エロージ ョン性が優れているのは、この温度付近で硬さが 最も大きくなる²³⁾ためだと考えられる。一方、 中・高リン型の場合も同様に、硬さが 400℃近辺 で最も大きくなる²³⁾。しかし、耐エロージョン性 は 400℃ではなく、500℃または 600℃で熱処理し た場合の方が優れていた。一般に、同じ系統の材 料なら硬ければ硬いほど耐エロージョン性が向上 すると考えられているが、中・高リン型の場合は 違う傾向を持つことがわかった。この原因につい て、微細構造の観点から後に考察を行う。なお、 Tomlinsonr らも、リン含有率 10wt%の皮膜につ いて熱処理温度が 600℃のものは、熱処理無しお よび 400℃の場合よりも耐エロージョン性が優れ ていると報告している²⁷⁾。同様の傾向は、摩耗の 場合にも生じることが知られている³²⁾。

400℃で最も耐壊食性が優れていた低リン型を その前後の 350℃、450℃で熱処理した場合の試 験結果を図-13 に示す。ほぼ全ての試験時間で、 350℃での熱処理によって、さらに良い耐エロー ジョン性が得られることがわかった。









図-14 熱処理時間を変えた場合の低リン型無 電解 Ni-P めっきのキャビテーション・エロージ ョン試験結果

ついて示す。

これまで述べてきた試験では、熱処理時間とし て 60 min を用いてきた。一般に、この時間は無 電解 Ni-P めっきで行われる標準的な熱処理時間 である。熱処理時間を変えた場合の、試験結果を 図-14 に示す。熱処理温度は 350℃で、温度の一 定の保持時間を 60 min, 120 min, 180 min と変 えた。その結果、試験終了時の質量減少量を較べ ると、60 min の場合が最も優れた結果が得られた。

2.3.3 無電解 Ni-Co-P めっき

Coを含む合金は、ステライトのように非常に優 れた耐エロージョン性を示すものがある。そのた め、比較として Ni-P めっきが Co 含む場合のキャ ビテーション・エロージョン試験を行った。試料 は、低リン型無電解 Ni-Co-P めっき (Co: 30wt%) で、膜厚は 30 μ m、熱処理温度は、350 °C、400 °C、 500 °C である。熱処理は図 -2 のプログラムに従っ て行った。試験時間は 360 min であるが、400 °C で熱処理をした試料は、試験中に試料ネジ部に亀 裂が入ったため 300 min で試験を終了した。試験 結果を図 -15 に示す。最も耐エロージョン性が優 れていたものは 400 °C であったが、壊食量は低リ ン型の無電解 Ni-P めっきの場合の 2.3 倍になっ た。この試験の条件では、Co の含有による耐エロ ージョン性の向上は見られなかった。



図-15 低リン型無電解 Ni-Co-P めっきのキャビ テーション・エロージョン試験結果

2.3.4 硬質クロムめっき

硬質クロムめっきは電気めっきであり、析出時 でヴィッカース硬さが 1000 以上ある。また、耐 食性、耐摩耗性および耐エロージョン性も優れて いる。しかし、製造工程で RoHS 規制物質である 六価クロムを使用し、また基準値以下であっても 皮膜中に微量の六価クロムが残留するので、現在 は代替材料の開発が行われている。 皮膜の断面組織を図-16に示す。断面は試料外 周部のものであり、クロムめっきの試料面側が平 坦なのは、研磨によって盛り上がった部分を除去 したからである。皮膜断面には特有の微少なクラ



(a) 試料端部



(b) (a)の四角の拡大図

図-16 硬質クロムめっきの断面組織(試料端部)



図-17 硬質クロムめっきのキャビテーション・ エロージョン試験結果

ックが縦方向に無数に存在している。このクラッ ク中にめっき液中の六価クロムが残留する心配が ある。

硬質クロムめっきのキャビテーション・エロー ジョン試験は過去に行われているが^{18),26),33)}、 我々の試験条件とは違うため、プロペラ母材の CAC703よりもどの程度優れているか直接比較で きない。そこで、膜厚が17,30,100 µmとなる三 種類の硬質クロムめっき皮膜を作製し、キャビテ ーション・エロージョン試験を行った。また、め っきは、実機鋳造材と同等な耐エロージョン性を 持つSUS304母材の上に行った。なお、電気めっ きのため、めっき時に試料周縁部は中心より厚く なり、特に外周部は著しかった。周縁から1 mm 程度の領域に隆起が生じたため、試料面が平面に なるよう研磨を行ってから実験を行った。図-16 は研磨後の断面である。

試験結果を図-17 に示す。試験時間 480 min では膜厚 17 μ m のものがもっとも耐エロージョ ン性に優れ、この時間で実機鋳造材と低リン型 Ni-P めっきの壊食量を較べると、それぞれ 3% お よび 34 % であった。

2.4 長時間のキャビテーション試験

プロペラなどの流体機械は、長期間キャビテー ションの影響下で稼動することを余儀なくされる。 また、耐キャビテーション対策として、皮膜を用 いた場合でも、遅かれ早かれエロージョンは母材 に到達する。このとき、母材が露出した部分が起 点となって、皮膜が簡単に剥がれた場合、実用化 が難しくなる。そのため、超音波振動式試験法は 加速試験ではあるが、480 minの試験時間では不 十分であると判断した。そこで、1200 min (20 h) の長時間のキャビテーション試験を試みた。図-18 に低リン型無電解 Ni-P めっきを各温度で熱処 理した場合の結果を、図-19 に硬質クロムめっき の場合の結果を示す。

無電解 Ni-P めっきの場合、最も優れていたの が、熱処理温度 350℃の試料であった。これは試 験時間 240 min で母材に到達するピットが発生し た。しかし、そこを起点として皮膜が剥離すると いうことはなかった。時間が経過するに従って、 母材に到達するピットの数は増えていったが、質 量減少速度は徐々に増えていく傾向を示した。壊 食速度が増えるのは、母材が皮膜に較べてキャビ テーションに弱いため、露出した母材から皮膜以 上の損傷が生じるためである。

ー方、硬質クロムめっきは、480 min までは、 膜厚 17 μm の試料がもっとも耐エロージョン性 が優れていたが、ピットが皮膜に到達したと思わ れる 12 h 以後は、質量減少量は加速度的に増えて いった。同じ傾向は、膜厚 30 μm でも見られた。 膜厚 100 μm の試料は、20 h では、エロージョン



図-20 長時間キャビテーション・エロージョン 試験結果の比較

は母材に到達しなかった。この試料に関しては、 40 h まで試験を行い、そのときの質量減少量は、 65.16 mg となった。

エロージョンによって生じるピットが母材に到 達したときの振る舞いは、無電解 Ni-P めっきと 硬質クロムめっきとで違うことがわかる。すなわ ち、後者は、皮膜と母材の間で剥離が急速に進行 する。無電解 Ni-P めっきでは、母材と皮膜の間 にニッケルストライク層があるために密着性が向 上していたと考えられる。

次に、実機鋳造材を 20 h 試験した結果を図-20 に示す。参考のため、無電解 Ni-P めっきで、 最も耐エロージョン性が優れていた低リン型の熱 処理温度 350℃、および硬質クロムめっきの試験 結果も併せて載せた。硬質クロムめっきは比較の ため、無電解 Ni-P と同じ膜厚 30 µm のものを使 用した。

実機鋳造材は、10hを経過した辺りから曲線の 傾きが小さくなっている。これは、この時間付近 では損傷面は全面あばた状になっているので、ク ッション効果³⁴⁾によりキャビテーションの衝撃 力が緩和されたためと考えられる。

無電解 Ni-P めっきは、試験開始から硬質クロ ムめっきより壊食量が大きかったものの、19 h で 硬質クロムめっきの方が大きくなった。試験終了 時の 20 h では、実機鋳造材に対して、1/6 の損傷 量であった。一方、硬質クロムめっきの損傷量は、 12 h までは無電解めっきの約 1/2 であったが、エ ロージョンが母材に到達した辺りから急速に増加 し、試験終了後の 20 h では無電解ニッケルーリン めっきの損傷量を上回った。

2.5 デジタルカメラによる損傷面の観察

これまでは、質量減少量に着目して耐キャビテ ーション・エロージョン性を評価してきた。ここ では、試験片表面がキャビテーションによって、 どのように変化していくかを論じる。

一般に試験時間が長くなるに従って、試験面の 表面粗さが増加すると考えられている。しかし、 無電解 Ni-P めっきの場合は、表面粗さがほとん ど変わらないことを以下に示す。

試験中定期的に試料の質量を計測するが、この 時同時に試験面をデジタルカメラで撮影を行った。 写真-2は、実機鋳造材、無電解 Ni-P めっきで最 も耐エロージョン性が優れていた低リン型熱処理 温度 350℃、および硬質クロムめっきを比較した ものである。なお、無電解 Ni-P めっきの表面は 紫色になっているが、これは熱処理によって生じ たものである。着色している部分は、2.1.4 で述 べたように、サブマイクロメーターの厚さの薄膜

0 min	60 min	120 min	240 min	360 min
480 min	600 min	720 min	960 min	1200 min

(a)実機鋳造材

				欠
0 min	60 min	120 min	240 min	360 min
	630			
480 min	600 min	720 min	960 min	1200 min

(b) 無電解ニッケルめっき

0 min	60 min	120 min	240 min	360 min
480 min	600 min	720 min	960 min	1200 min

⁽c)硬質クロムめっき

写真-2 キャビテーション・エロージョン面の比較

を形成している。それを除去すれば、皮膜は熱処 理前と同じ銀色をしている。

また、試験開始後しばらくは、試料表面に黒い 丸が映っているが、これは、撮影に用いたデジタ ルカメラのレンズである。

実機鋳造材は、試験後 30 min 程度で試験面は 鏡面から梨子地状に変化した。その後、肉眼で見 える程度のピットが生じ、数も増加していった。 10 h 後にはほぼ全面あばた状になり、外見はその 状態を維持する。しかし、図-20 からわかるよう に、この状態でも質量の減少は継続している。無 電解 Ni-P めっきの場合は、30 min 程で熱処理に よって生じた表面の薄膜は剥離し、無電解 Ni-P めっき皮膜本来の銀色に変わった。240 min に中 央部付近で母材に到達するピットが生じた。以後、 ピットは徐々に大きくなるとともに、新しいピッ トが発生してくる。20 h 後では、ピットの数が増 えていくものの、皮膜の 90%以上は残存している。 全面あばた状となった実機鋳造材と対照をなして いる。

硬質クロムめっきでは、480 min までは、デジ タルカメラの影が映っているが、600 min で完全 に光沢がなくなる。960 min で円周部付近の一部 でエロージョンによるピットが母材に到達してい る。20h で円周部の大部分で皮膜は剥離し、母材 にエロージョンが到達するとともに、中央部で無 数のピットも生じている。無電解 Ni-P めっき皮 膜の壊食面の大きな特徴は、表面の平滑さである。 プロペラ母材を含む多くの材料では、試験前は鏡 面でもキャビテーション・エロージョンを受ける と、光沢が無くなり曇ったようになる。一方、無 電解 Ni-P めっきでは、写真-2(b)のように光沢が 残っていて、光を反射する。表面粗さ計で 20 h 後の皮膜残存部の表面粗さを測定すると、Ra で1 um 以下であり、試験前と同じ程度であった。こ のように、表面が平滑なままである原因について は、2.6の壊食機構で論ずる。

三つの試料とも試料外周部から内部に 0.5 mm 程度入った領域では、ほとんどエロージョンが生 じていない。また、その内側 1 mm ぐらいの領域 でエロージョンが強く集中してピットが生じてい ることがわかる。この理由は、我々が行ったキャ ビテーション試験の試験条件では、この円環領域 のキャビテーションが一番強いからである。キャ ビテーションの発生条件が違うと、キャビテーシ ョンの衝撃力が最も強くなる位置も異なってくる。 例えば、ホーンの振動数 6.5 kHz、振幅 90 μm p-p という条件では、中央部のキャビテーションが最 も強くなる¹³⁾。

海水中で CAC703 に無電解めっきした材料を

用いるとき問題になるのは、写真-2のように母 材に到達するピットが発生したときに懸念される 局部腐食である。Ni と CAC703の腐食電位がほ ぼ等しいこと²⁵⁾と、船尾に設置されている船体の 防食用亜鉛版の犠牲電極作用を考慮すれば、問題 になることはあまりないと思われる。例えば、船 尾亜鉛板の効果によって、汚染海域で発生する高 マンガン青銅の脱アルミニウム腐食がプロペラで は生じないと言われている¹³⁾。

2.6 無電解 Ni-P めっきの壊食機構

2.6.1 母材 (CAC703)

参考のため母材の壊食面断面を図-21 に示す。 写真-1 (a)から想定できるように断面にはキャ ビテーションによって生じた凹凸が存在する。ま た、金属間化合物からなる κ 相 (図では暗い領域) は、母相に較べて硬い。図では直径 1 μ mの大き さの丸い領域を避けるようにエロージョンが進展 しているのが見える。これは母相との硬さの違い により説明が可能である。さらに、キャビテーシ ョンによって生じる亀裂は、このような領域で止 められる。CAC703 が SUS304 と同等の耐エロー ジョン性を持つ原因の一つであると考えられる。

2.6.2 高リン型無電解 Ni-P めっき

まず、400℃で熱処理した場合の壊食機構について述べる。熱処理しない場合は、高リン型の無 電解 Ni-P めっき皮膜はアモルファス構造を示す。 400℃の熱処理をすると、皮膜は硬さが上昇する とともに、アモルファス構造から結晶組織へと変 わる。皮膜は金属間化合物の Ni₃P の結晶粒の中 に Ni の微粒子が析出した組織をしていると報告 されている^{35),36)}。

図-22 は、試験時間 240 min 後の試験片断面 の二次電子像である。このときの試験では、母材 は鉄系の合金である SS400 であったので、ストラ イク処理はしていないため、ストライク層は存在 していない。

図の上部が壊食面であるが、壊食面から発生し た亀裂は、停止することなく母材に到達している ことがわかる。これは皮膜の大部分が、熱処理に よって析出した Ni₃P という金属間化合物から構 成されているため、硬くて脆い性質³⁷⁾を持ってい たことが原因であると考えられる。すなわち、亀 裂先端は金属の場合と違って塑性変形することが 難しいので、鋭さを保ったまま皮膜深くに伸展す るわけである。

このように一つの亀裂が母材に達する程長く なるため、複数の亀裂が合体することによって、



図-21 母材 (CAC703) 断面の反射電子像 (試験時間 480min)



図-22 高リン型無電解 Ni-P めっき皮膜断面 の二次電子像 (熱処理 400℃、試験時間 240 min)



図-23 高リン型無電解 Ni-P めっき皮膜断面 の反射電子像 (熱処理 600℃、試験時間 480 min)

大きな塊で脱落していく。そのため、熱処理によ って硬さが向上したにも関わらず、熱処理する前 に較べて耐エロージョン性がほとんど変わらなか ったと考えられる。

次に、600℃で熱処理した場合について論じる。 このとき、240 min での壊食量を較べると、熱処 理した場合には、熱処理しない場合の25%となり、 耐エロージョン性は大幅に向上している。一方、 硬さは400℃のときよりも低下する。

図-23 は、480 min 試験した後の皮膜断面の反 射電子像である。図-23 を見ると、図-22 では 見られない微粒子が析出している。矢印の位置に 着目すると、壊食面で発生した亀裂は、最初に出 会う微粒子上で方向を曲げられ、次に出会う微粒 子の上で停止している。このように亀裂が停止す るのは、亀裂の先端が異なった組織と出会うこと によって、応力緩和が生じ、先端が鈍くなるため と考えられる。

亀裂の成長は限定的なので、キャビテーション の衝撃によって亀裂同士がつながって粒子が脱落 するときでも、その大きさは図-22の場合よりも 小さい。その結果、小さな塊で少しずつ皮膜表面 が削られていくため、熱処理 400℃の時より、硬 さが減少するものの、耐エロージョン性は向上す ると考えられる。同様な傾向を示すものとして摩 耗がある。

中リン型は、図-11、12と較べると、高リン型 とほぼ同じ傾向を示すので、壊食過程も同様なも のであると考えられる。

なお、図-23 ではわかりにくいが、皮膜中で微 粒子は図-24 のように層状に析出している。場所 は試料端であるが、端であるにも関わらず、無電



図-24 高リン型無電解 Ni-P めっき皮膜断面 の反射電子像 (熱処理 600℃、試験時間 480 min)

解 Ni-P めっきの特性である膜厚の均一性が保た れていることがわかる。

2.6.3 低リン型無電解 Ni-P めっき

図-25 は、写真-2(b)に写っている試料端付近 に生じたピット(図中丸印)の一つの断面像であ る。熱処理温度は350℃で、試験時間は20hであ る。ピット付近の皮膜を観察すると、厚さが30µm 程度あり、成膜時の膜厚からほとんど減っていな い。母材のCAC703が集中的に壊食されているの は、図-20からわかるように、皮膜に対して耐エ ロージョン性が大きく劣るからである。



図-25 低リン型無電解 Ni-P めっき皮膜のピット 断面 (熱処理 350℃、試験時間 20h)



図-26 低リン型無電解 Ni-P めっき皮膜断の反 射電子像 (熱処理 350℃、試験時間 20h)

皮膜の断面の左側を拡大したのが図-26 であ る。試験時間 20 h にも関わらず、壊食面が極めて 平坦であることがわかる。このような特徴は無電 解 Ni-P めっきに特徴的なことである。他の金属、 合金、セラミックス等一般的な材料では、写真-2(a)、(c)のように、試験時間が長くなると表面の 粗さは増大する。この壊食面の平坦さが、写真-2(b)で試験面の光沢が最後まで残っていた原因で ある。

さらに、このような特徴的な壊食面が生じる原 因として、皮膜の組織が関係していると考えられ る。皮膜の組織は、2.1.4 で述べたように層状に なっている。それゆえ、キャビテーションの衝撃 力によって亀裂が発生しても、図-22のような進 展の仕方はせず、層の境界に出会ったとき停止す る。亀裂が停止したとき、次は層の境界に沿って 亀裂が進展していく。これは、一つ一つの層は、 Hv1000 程度と硬いため、亀裂は層に沿って進展 しやすいからである。すなわち、図-26 に見られ るような段差は、図-27 のような壊食機構によっ て生じると考えられる。



(a) キャビテーション衝撃による亀裂の発生



(b) 亀裂の進展の停止および層間剥離への移行



(c) 層間での亀裂の進展および粒子の脱落

図-27 低リン無電解 Ni-P めっき皮膜の壊食機構



図-28 低リン型無電解 Ni-P めっき皮膜の断面 (熱処理 400℃、試験時間 480 min)



図-29 亀裂先端(図 28 A 部)の微細構造および 微細組織 (Oおよび●は EDS で元素分析を行った点)



図-30 No.1~4(図-29)のEDS分析結果(蛍光X線スペクトル)

このモデルを実証していると考えられる壊食面の 断面の反射電子像を図-28に示す。皮膜は低リン 型 Ni-P めっきで、熱処理温度は 400℃、試験時 間は 480 min である。図-28のAから、亀裂が 層に沿って走っていることがわかる。また、Bは、 丁度、図-27(c)の状況に対応していると言える。 また段差があるのは、最初 Bの亀裂がある辺りと 同じ高さに発生した亀裂が、Aの矢印の付近で一 端停止して、次に層の境界に沿って亀裂が進展し たためであると考えられる。

次に図-28 の A 点の亀裂の周りを拡大し、微 細構造を観察してみる。その結果が図-29 である が、層状に見えたものが、実際は直径が 100 nm オーダーの微粒子状のものが、試料面に平行に集 合したものであることがわかる。亀裂先端は非常 に鋭角である。また、亀裂は層を構成している微 粒子に沿って伸びていることがわかる。

明るい層と暗い層の組織の違いを明らかにす る目的で EDS 分析を行った。図-29 で●が暗い 層を分析した位置で、○が明るい層を分析した位 置である。図-29 の1、2、3、4 の位置で得られ た蛍光 X 線スペクトルを図-30 に示す。半定量 分析を行い、●の位置での P の濃度の平均が、5.3 mass%、○の位置での平均は、3.7 mass%となっ た。すなわち、明るい層の方が P の含有率が低い (Ni の含有率が高い)。反射電子像では、重金属 の含有率が高いほど明るい像が得られることが知 られている。それゆえ、図-26、28 で見られた層 状のコントラストは、Ni (または P) の含有率の 違いに起因すると考えられる。

無電解 Ni-P めっき皮膜は、P の含有率によっ て、伸びや硬さなどの物性が違う。P の含有率が 高いほど伸びが大きくなり、硬さは小さくなる傾 向にある。このような層の違いによる物性値の違 いが亀裂先端で応力緩和が生じる原因であると考 えられる。

2.7 ニッケルストライク層の有無による耐キャビ テーション性の違い

これまでは、皮膜がニッケルストライク層を有 することを前提に耐エロージョン性を論じてきた。 ニッケルストライク層は母材と皮膜の密着性を向 上させるが、ニッケルストライク処理にはコスト がかかる。もし、この処理を省略できれば望まし い。そこで、ニッケルストライク層が SEM の高 倍率モードで観察できない位薄い場合の皮膜に対 して耐エロージョン性について試験を行った。

試料は、中リン型無電解 Ni-P めっきで、膜厚 は 30 µm 程度、熱処理に関して、熱処理なし、 300℃から 600℃まで 100℃ずつ変えた場合につ いて、キャビテーション試験を行った。結果を図 31に示す。



図-31 中リン型無電解 Ni-P めっきのキャビテ ーション試験結果 (ストライク層が非常に薄い場合)



図-32 中リン型無電解 Ni-P めっき断面の反 射電子像(ニッケルストライク層がない場合 試験時間 180min)

この図を図-11 のストライク層がある場合の 結果と較べると、耐エロージョン性が大きく悪化 していることがわかる。600℃で熱処理したもの が最も良かったものの、実機鋳造材より劣ってい た。目視で試験面を観察したところ、120 min 程 度の試験で皮膜がほぼ全損していることがわかっ た。

図-32は、400℃で熱処理した試料の試験時間 180 min 後の断面である。母材と皮膜の境界部を SEM の性能限界内で拡大しても、また EDS によ る元素分析でもニッケルの層は確認できなかった。 さらに、境界部を SEM で観察すると、密着不良 の場所も存在していた。

また、図-32 で亀裂が試料面に平行に伸びてい ることは、低リン型と同様な傾向を示している。 そして、皮膜中に存在している大きな亀裂は、図 -27 の壊食機構を示唆するが、ストライク層を持 つ低リン型の亀裂の場合(図-28)よりも大きな スケールと成っている。

このように耐エロージョン性が劣る原因とし て以下のことが考えられる。ニッケルストライク 層が非常に薄い、または無いので、母材と皮膜の 密着性が低い。そのため、皮膜がキャビテーショ ンの衝撃を受けたとき、衝撃力の一部を母材で吸 収することができない。その結果、薄い皮膜だけ に衝撃力を受けることになり破壊してしまう。

次にニッケルストライク層の必要な厚さにつ いて述べる。

厚い場合では、10 μmの膜厚のストライク層で も耐エロージョン性に影響はなかった。薄い場合 では、0.2 μmの膜厚のもの(図-33)も作製した が同様に影響はなかった。なお、膜厚は、図-24 のように皮膜断面を SEM で観察することにより 決定した。また、めっき皮膜の層状構造は、母材 の表面に凹凸がある影響を受けて母材に近いとこ ろでは褶曲している。母材から離れるに従って水 平になる傾向を示していた。



図-33 ニッケルストライク層の限界 (低リン型無電解 Ni-P めっき)

2.8 流れの中での表面粗さの影響

これまで述べてきたように、無電解 Ni-P めっ きは、優れた耐キャビテーション・エロージョン 性を持つ。さらに、エロージョンを受けても母材 と比較して表面は、滑らかな状態を保つという特 徴を持つ (写真-2 および図-25)。このような皮 膜を実際にプロペラに適用した場合、どのような 効果が得られるかについて検討する。 まず、母材に較べて表面が滑らかなことから、 表面粗さに伴う流体からの粘性抵抗は少ない。そ の結果、粘性に伴うエネルギーの損失は少ないと 言える。

ー方、キャビテーションに関して言えば、キャ ビテーションの発生量は表面粗さが増大すると大 きくなることが知られている。このときの発生量 も粗さの表面形状によって異なる。無電解 Ni-P めっきの場合は、写真-2(b)および図-25 で観察 されるように、凹型のピットが生じている。これ らのことを考慮すると、無電解 Ni-P めっき表面 も粗くなるが、局所キャビテーション数は、表面 から凸型に粗さが出ている場合よりもはるかに小 さく³⁸⁾、表面粗さの増加に伴うキャビテーション の増加は、母材に較べてはるかに少なくなると予 想される。

以上のことより、プロペラに無電解 Ni-P めっ きを被覆することによって、キャビテーション・ エロージョンが生じる環境でも推進効率の低下は、 限定的であると期待できる。

3. 無電解 Ni-P めっきの生物付着性

前章では、無電解 Ni-P めっきの耐キャビテー ション・エロージョン性について論じてきた。本 章では海中での生物付着性について述べる。「1. はじめに」でも述べたように、プロペラに生物が 付着することによって、プロペラの抵抗が増加し、 燃費の悪化を招く。例えば、船底、プロペラおよ び舵が生物汚損した状態で、プロペラを清掃する ことによって、燃料消費量が 41.3%減少した事例 もある⁴⁰⁰。また、漁船のように比較的休漁期間が 長いと、出港時にプロペラ全体がフジツボ等で覆 われていることも珍しくない⁴¹⁾。

プロペラに付着する海洋生物は、海草類の他に は、フジツボ類、ゴカイの一種である管棲多毛類、 ヒドロ虫類、コケムシ類が主である^{42),43)}。特にフ ジツボ^{44),45)}は付着力が強く、一度付着すると離脱 しにくく、母材との間ですき間腐食も引き起こす ^{20),46)}。さらに、フジツボは、翼にわずかな量が付 着しても損失馬力を大きく増加させる⁴⁷⁾。

それゆえ、実機に応用する前に、無電解 Ni-P めっきの生物付着性を把握することが必要である。 特に本論文では、プロペラが高速回転して使用さ れることを前提に、付着したら剥離が困難である フジツボに着目して、実海域での浸漬試験を行っ た。

付着生物の一例を写真-3 に示す。管棲多毛類 もフジツボほどではないがある程度の付着力をも つ。写真-2(c)で中空になっているフジツボは、 既に死んでいるものである。フジツボは成長する と高さが 10 mm 程度の凸部を形成するので、プ ロペラ周りの流体に与える抵抗は、より大きいと 言える。プロペラの表面粗さは ISO で基準が定ま

(a) フジツボ (丸い隆起) および管棲多毛類(白い蛇状のもの)

(b) 管棲多毛類

(c) ヒラハコケムシ(鎖帷子状のもの)

写真-3 プロペラに付着する海洋生物

っていて、算術平均高さ Ra で評価した場合、S 級では3 μ m 以下、I級では6 μ m 以下、II級で は12 μ m 以下に仕上げることが要求される^{48),49)}。 多くのプロペラは、出荷時の表面粗さは、Ra で 6 μ m 以下になるように研磨されているが、フジツ ボが付着すると、表面粗さが大幅に悪化すること がわかる。

Niの生物付着性に関しては、以下のことが知ら れている。バルクの純Cuと純Niの防汚性を比較 した場合、純Cuの方が優れている⁵⁰⁾。一方、溶 射法で作製した皮膜ではあるが、Cu、Ni、Ti、 Al、Co基合金皮膜の防汚性を較べた時、Cuの次 にNiが優れているという結果が得られている⁵¹⁾。 一方、Ni溶射皮膜をCAC703と比較した場合は、 Niの方が若干フジツボの付着量が少ない⁵¹⁾。しか し、植物性のコケやぬめりのようなものは、Ni の方が付着しやすいようである。

3.1 試料

試料として、無電解 Ni-P めっきは、低リン型 の熱処理なし・あり、中リン型の熱処理なし・あ りの 4 種類を用いた。めっきは、連続鋳造製 CAC703 に施工した。また、熱処理温度は 400℃ で、図-2のプログラムに従って行った。第 2 章 で述べたように、熱処理によって皮膜表面が変色 するが、表面の着色層を除去せずに浸漬試験を行 った。また、比較試験片として、連続鋳造製 CAC703 材を用いた。連続鋳造製 CAC703 と実機 鋳造材の元素組成比は、不純物を除き同じである。 両者の大きな違いは結晶粒の大きさであり、実機 鋳造材の方が粗大であり、硬さも小さい。表面粗 さは、めっきした試験片も母材の CAC703 も同じ 程度である。

試験片の大きさは、どれも 100 mm×100 mm ×5.5 mm である。四隅に試験片を吊すための穴 を設けた。

3.2 試験方法

生物付着試験は、折戸湾(静岡市清水区折戸) に面した東京海洋大学清水臨海実験実習所におい て、平成21年8月28日から翌年2月にかけて行 われた。

試験海域に選んだ折戸湾は、1996年から2000 年にかけて行われた観測⁵²⁾によれば、以下の特徴 を持つ。気温、水温とも8月に最も高くなり、海 水のpHは通年8.2~8.5である。フジツボは水温 の高い夏期に付着・成長するが、冬季にはほとん ど付着しない。一方、海藻類は冬季に付着が多い。 フジツボ類の大部分は外来種のアメリカおよびヨ ーロッパフジツボであり、在来種のタテジマフジ 20

ツボは少ない。

試験片は、図-34のように塩ビ製のパイプ枠に、 プラスチック製のバンドで固定した。これらの試 験体は、桟橋に係留された筏上から海中に、枠の 上部が海面から300 mm 程度の深さになるように 浸漬された。

図-34 生物付着試験片配置図 (1:低リン・熱処理無し、2:低リン・熱処理有り、3: 中リン・熱処理無し、4:中リン・熱処理有り、5:CAC703)

試験片は、ほぼ 30 日ごとに海中から引き上げ、 海洋生物の付着状況を観察した。また、ブラシで 軽くこすった場合の付着生物の剥離具合も調べた。 ブラシで取れる程度の生物は、付着しても、プロ ペラの回転で容易に取れると考えられる。生物の 付着状態は、デジタルカメラで撮影することによ り記録した。

なお、試験は静置試験なので、船舶が半年間停 泊していた状態に相当する。しかし、このような 船舶は希だと考えられるので、実際の生物付着量 は、本研究で得られた場合より少ないものと考え られる。

3.3 試験結果

まず、試験片全体の生物付着の状態を時系列順 に記述し、次に試験片上の個々のフジツボに着目 した観察結果について述べる。

3.3.1 全体的な付着量の変化

浸漬試験結果を写真-4 に示す。写真-4 は、

それぞれ2、4、6ヶ月後の結果を示す。キャプションで、「表」とあるのは、試験片面が太陽にあたる側である。「裏」とあるのは、筏側を向いていて影になっている面を示す。

以下に観察経過を述べる。

写真-4に1ヶ月目の様子は載せていないが、 2.低リン熱処理有(表)と3.中リン熱処理無(裏) に管棲多毛類が大量に付着していた。枠、無電解 Ni-P めっきおよび CAC703 に直径5 mm 前後の 小さなフジツボが付着していた。CAC703 は浸漬 前は、黄銅のような黄色をしていたが、黒く変色 していた。これは試料表面が海中で酸化されたた めと考えられる。無電解 Ni-P めっき試料は、ス ライム、またはぬめりのようなもので全体が覆わ れていたが、CAC703 では目立つほどではなかっ た。

2ヶ月目(写真-4(b1)、(b2))になると、大量 に付着していた管棲多毛類はほとんど脱落してい た。塩ビ製の枠は全面フジツボに覆われるように なった。写真-1(a)のパイプの太さと較べると、 たくさんのフジツボが重なりあって付着している ことがわかる。無電解 Ni-P めっきと CAC703 で フジツボの付着を較べると、試験片によって裏表 で付着量に大きな違いがあるが、平均すれば大体 同程度であると言える。ただし、1.低リン熱処理 無は裏表ともフジツボの付着量が一番少なかった。

4ヶ月目(写真-4(c1)、(c2))になると、枠に 付着していたフジツボの上にさらにフジツボが重 なり合うように成長していた。一方、枠と較べる と、無電解 Ni-P めっき、および CAC703 ともフ ジツボははるかに少なかった。1.低リン熱処理有 (表)を除けば、CAC703 が最もフジツボの付着 が多いと言える。CAC703 では、フジツボが重な り合うように付着していた。1.低リン熱処理無で は、フジツボが脱落した跡および中身が空になっ たフジツボも見られた。この時期は、試験期間を 通じて最も汚損が激しかった。

6ヶ月目(写真-4(d1)、d2))では、枠および CAC703に付着しているフジツボの量、大きさ共 に変化が見られなかった。それゆえ、この2ヶ月 の間は、フジツボはほとんど成長しなかったと考 えられる。一方、無電解 Ni-P めっきでは、明ら かにフジツボは少なくなっている。これは、前述 したように、フジツボに変化がないと仮定すると、 フジツボが自然に脱落していったものと考えられ る。また、同じ低リン型無電解 Ni-P めっきでも、 熱処理無の方が有よりもフジツボの付着量は少な かった。熱処理無ではフジツボがほとんど脱落し ていたが、有の方では4ヶ月以上試料面に付着し たままのものもあった。これは、熱処理時に試料

(b1) 2 ヶ月後(表)

(b2) 2ヶ月後(裏)

写真-4 無電解 Ni-P めっきおよびプロペラ材料(CAC703)の実海域における浸漬試験結果 (浸漬前・8 月 28 日、2 ヶ月後・11 月 4 日)

写真-4(続き) 無電解 Ni-P めっきおよびプロペラ材料(CAC703)の実海域における浸漬試験結果 (4ヶ月後・1月10日、6ヶ月後・2月26日) 面上に生成される皮膜層が関係していると考えら れる。

1ヶ月乾燥した後、試料上に残っている生物の 付着力を調べた。無電解 Ni-P めっき上の生物は フジツボを含めて簡単な力で落とすことができた。 一方、CAC703 では、より強い力を必要とした。 以上の観察から、実験した期間に関しては、次

のことが言える。

- ・ 塩ビのパイプと較べると、無電解 Ni-P めっき と CAC703 ともフジツボは付きにくい。
- 無電解 Ni-P めっきでは、低リン型熱処理無が 最もフジツボがつきにくい。
- 低リン型無電解 Ni-P めっき熱処理無が CAC703 と較べても、フジツボが付着しにくい。
- フジツボが無電解 Ni-P めっきに付着しても、 自然に脱落していく傾向がある。フジツボは 大きく育たない。
- 無電解 Ni-P めっきは、CAC703 と較べて、ス ライム、ないし植物性のぬめりは付きやすい。

3.3.2 個々のフジツボの付着と脱落

個々のフジツボが試験片上に現れてから、脱落 するまでを時間を追って観察した。ここでは、最 もフジツボが付着しにくかった1.低リン型熱処理 無について述べる。

写真-5は1ヶ月経過後の付着状況である。写 真-5(a)は、塩ビ製パイプに付着していたフジツ ボであり、同じような密度でパイプ全面を覆って いた。フジツボで筋があるのはタテジマフジツボ であり、白いのはアメリカまたはヨーロッパフジ ツボと思われる。白い管状のものは、管棲多毛類 の棲管である。フジツボは大きいもので直径 7 mm 程度あった。

写真-5(b)は CAC703 に付着していたフジツボ であり、大きいものは直径 5 mm 程度あった。写 真に示したのは、特にフジツボが付着していた部 分であり、この場所以外ではまばらに点在してい るだけであった。

写真-5(c)は、低リン型無電解 Ni-P めっきの熱 処理無である。写真はフジツボが比較的密に存在 していた場所である。フジツボは大きいもので直 径 3 mm 程度であった。写真に写っているフジツ ボは、試験開始 3 ヶ月後には脱落していた。同様 に管棲多毛類も 3 ヶ月後には脱落しているのが観 察された。

以上述べた観察から以下のことが言える。まず、 同じ季節では、フジツボは試験面に付着してから 時間とともに成長すると仮定すると、初期のフジ ツボのノープリウス幼生の材料への付着しやすさ は、塩ビ、CAC703、無電解 Ni-P めっき熱処理無の順であると言える。

(a) 塩ビ製パイプ

(b) CAC703

(c) 無電解 Ni-P めっき熱処理無

写真-5 試験開始-ヶ月後の付着状況

(a) 2ヶ月後

(b) 3ヶ月後

(c) 4 ヶ月後

(d) 5ヶ月後

写真-6 フジツボの付着と脱落(低リン熱処理無・裏)

(実線円:フジツボのいる場所、点線円:フジツボの消えた場所、二重線円:フジツボが新たに現れた場所)

次に、フジツボの付着と脱落をより詳細に観察 を行った。試料は、1.低リン熱処理無(裏)であ る。写真-6 にその結果を示す。写真では右側が 海水面、左側が海底の方向となっている。写真 2 ヶ月目に観察されたフジツボは、1ヶ月目には存 在していなかった。よって、この間に付着したも のと言える。

2 ヶ月後(写真-6(a))になると比較的成長し たフジツボが見られるにようになる。また、試料 面を見ると、直径数 mm の丸い跡がいくつも存在 するのが見える。これは、フジツボが一度付着し てから脱落した跡を示すと見られる。この跡を見 ると、1ヶ月間でかなりの付着と脱落が繰り返さ れたことがわかる。

3 ヶ月(写真-6(b))が経過した写真を前月の 同じ場所と較べると、破線で示した円は前月にフ ジツボのあった場所を示すが、確かにフジツボが 脱落することがわかる。なお、二重線の円は、新 たにフジツボが付着した場所である。

4 ヶ月(写真-6(c))後には、写真の上部に付着していた管棲多毛類の脱落が生じていた。一方、 写真の右側に新たなフジツボの付着も見られた。

5 ヶ月目(写真-6(d))では、写真の範囲に関 しては、コケムシは残存しているものの、フジツ ボは全て脱落していた。また、写真右端の管棲多 毛類も脱落していた。

3.4 試験結果の考察

浸漬試験の終盤では、無電解 Ni-P めっき試験 片に付着していたフジツボは、大きく減少してい る。恐らくこの時期は、新しくフジツボが成長す る時期ではなかったためと考えられる。フジツボ の付着速度が、脱落速度を上回れば、全面フジツ ボで覆われることも考えられる。しかし、上述の 観察結果から、フジツボとめっき皮膜の接着力が 小さいため、このような場合もプロペラの回転に よって、フジツボが脱落することが期待できるで あろう。

次に無電解 Ni-P めっきが CAC703 と較べてフ ジツボが付きにくい理由を考察する。理由として は、めっき皮膜と CAC703 との腐食電位の違い、 表面粗さ、Niの溶出などが考えられる。

秀島ら⁵³⁾は海水中での腐食電位が-34 mV の Agから-994 mV の Zn までの 8 つの純金属につ いて、実海域で生物付着量を比較した研究を行い、 腐食電位と生物付着量の比例関係は無いと報告し ている。例えば、腐食電位が最も低い Ag は、そ れよりも高い Cu(-161 mV)よりも劣っていた。 よって、腐食電位は生物付着性の大小に関係する ものの、その他の要素があると考えられる。と言 うのも、彼らの研究では、Alには生物付着防止効 果が見られたが、Znにはそれが見られなかったと 述べているが、逆の結果を与える報告もあるから である⁵⁴⁾。おそらく金属の組成によって、特定生 物に対する防汚効果に違いのあることが原因と考 えられる。一方、文献53)の実験条件でも、Ni は 防汚効果があったと述べられている。

表面粗さに関して、フジツボは凹面に好んで付着することが知られているが55)、試験片の表面粗 さは同程度であったため、今回の試験結果に対す る影響は無いであろう。

Ni およびその化合物の毒性について、詳しく調べられている⁵⁶⁾ものの、フジツボ等の海洋生物に どういう影響を与えるかについては、良くわかっ ていない。一方、無電解 Ni-P めっきの抗菌性を 大腸菌を用いて調べた研究では、Ni²⁺の溶出量の 大きくなる条件では、抗菌性が向上すると述べら れている⁵⁷⁾。しかしながら、めっき皮膜状にフジ ツボのキプリス幼生が固着し、成長するところを みると、Ni²⁺がフジツボに毒性を持つとは必ずし も言えないと思われる。

しかし、次のようにも考えられる。無電解 Ni-P めっきは腐食に強いが、P の濃度が高い程、海水 に対する耐食性が優れている⁵⁸⁾。すなわち、言い 換えれば、低リン型の方が、皮膜の主たる構成元 素である Ni が溶出しやすいと言える。写真-4 を見ると、フジツボの付着した場所には、生物と のすき間腐食のような跡も見られる。よって、Ni がフジツボの脱落にあたって何らかの関与を持つ のは確かであろう。

無電解 Ni-P めっき皮膜上のフジツボの付着、 脱落機構を解明する事は、今後の研究課題である。

4. まとめ

舶用プロペラの耐キャビテーション性を向上 させることを目的として、無電解 Ni-P めっきに 着目し、超音波式キャビテーション・エロージョ ン試験を行った。その結果、めっき皮膜のリンの 含有率によって、耐キャビテーション性に違いが あり、含有率によって最も高い耐エロージョン性 を示す熱処理温度があることを明らかにした。低 リン型は 350℃で、中・高リン型は 600℃であっ た。低リン型の無電解 Ni-P めっきで 350℃の熱 処理したものが試験した皮膜の中で最も耐エロー ジョン性が優れ、実機鋳造材と比較した場合、試 験時間 480 min で壊食量が 1/10 以下であること を示した。

本文中では述べなかったが、母材と皮膜が直接

接触する鉄系合金でも無電解 Ni-P めっきは同様 な耐キャビテーション性を有すると考えられる。

壊食面の観察を行い、エロージョンで表面が壊 食されても、平滑性を保つことを示した。

キャビテーション・エロージョンの壊食機構に ついて、皮膜の微細構造に着目して解明を試みた。 皮膜のリンの濃度による機構の違いを明らかにし た。

母材にニッケルストライク処理を行えば、めっ き皮膜と母材の間にキャビテーションの衝撃に耐 えられる密着性が得られることを示した。

無電解 Ni-P めっきをキャビテーションが発生 する流れの中で使用した場合、一般的な金属材料 と較べて有利な点について考察を行った。

実海域での浸漬試験を行い、無電解 Ni-P めっ きの生物付着性を調べた。特に付着力が強いフジ ツボに着目して観察を行った。その結果、実験を 行った時期においては、無電解 Ni-P めっきは CAC703 よりもフジツボが付きにくいことがわか った。さらに、一度付着しても、時間が経てば、 脱落する傾向にあることを明らかにした。

無電解 Ni-P めっきは、耐キャビテーション・ エロージョン性および防汚性を有しており、舶用 プロペラに適用することは、推進効率の向上、ひ いては温室効果ガスの削減をもたらすことが期待 できるであろう。

謝 辞

防汚特性を調べるための長期海洋浸漬試験で は、東京海洋大学教授元田慎一氏にご指導・ご協 力いただいたことに感謝いたします。また、試料 の電子顕微鏡観察でご協力いただいた当所元非常 勤職員田形昭次郎氏に感謝いたします。

参考文献

- 加藤洋治編:新版キャビテーション-基礎と最近の進歩-、槇書店(2000)
- 2) 右近良孝:海洋におけるキャビテーション、ながれ、第20巻第4号(2001)、pp. 270-277
- 3)南方潤三、岡本豊、高石信雄、川尻敏成:舶用 プロペラの損傷およびその補修技術、日本舶用 機関学会誌、第33巻第9号(1998)、pp. 653-664
- 4) 久米宏:プロペラのキャビテーション・エロージョンは避けられない、日本マリンエンジニアリング学会誌、第43巻第2号(2008)、p.125
 5) 日本海事協会情報技術部:2007年度の機関損傷
- のまとめ、日本海事協会誌、No.285 (2008)、

pp. 15-70

- 6) 西川栄一、内田誠:実船プロペラの表面粗さ、 神戸商船大学紀要第二類、第 32 号 (1984)、pp. 57-66
- 7)谷口中、織田貞四郎、植田昭二、中島正樹:巨 大船用高強度新特殊鋼プロペラの開発、日本造 船学会論文集、No.123 (1968)、pp. 59-73
- 8) 錦戸真吾、星野徹二、川添強、松尾信太郎、斉藤正洋:ステンレス系舶用プロペラ材料
 "MCRS"の開発、西部造船会会報、No.81(1991)、
 pp. 209-220
- 9)山崎正三郎:高効率プロペラ、日本舶用機関学 会誌、第33巻第9号(1998)、pp. 711-714
- 10) 青野健、岩本三郎、高井道雄: 舶用高効率プロペラ(NBS プロペラ)の性能、住友重機械技報、No.168 (2008)、pp. 35-38
- 11)日本学術振興会アルミニウム青銅委員会編: アルミニウム青銅、日刊工業新聞社(1967)
- 12)中野市次:高出力用プロペラ材料について、 日本舶用機関学会誌、第10巻第6号(1975)、 pp.457-466
- 13) 中野市次、日高利雄: 舶用プロペラの腐食と 潰食、R&D 神戸製鋼技報、第21巻第3号(1971)、 pp. 49-56
- 14)海津源治:プロペラ翼面粗度と効果(1) 省エネ対策と水中研磨技術-、船の科学、第35
 巻第11号(1982)、pp.61-66
- 15)海津源治:プロペラ翼面粗度と効果(2) –
 省エネ対策と水中研磨技術-、船の科学、第35
 巻第12号(1982)、pp.52-57
- 16) 西川栄一、内田誠、劉千山、安藤聡一郎:運 航時推進性能に及ぼすプロペラ汚損および船体 汚損の影響「CPP 船と FPP 船の比較」、神戸商 船大学紀要 第二類、第34号(1986)、pp.41-46
- 17)海洋政策研究財団:平成20年度外来生物の船 体付着総合管理に関する調査報告書、海洋政策 研究財団(2009)
- 18)中城忠彦、久保宏、浜田忠嗣、木下秀次朗: 各種皮膜材の耐キャビテーション・エロージョン性について、材料、第14巻第136号(1965)、 pp. 54-60
- 19)川添強、古川有紀、神田和久、錦戸真吾:舶 用プロペラ用アルミニウム青銅の表面硬化特性、 鋳造工学、第69巻第5号(1997)、pp. 397-402
- 20)植松進、吉岡勝、谷和美:微細組織制御による推進システム用耐壊食・防汚皮膜に関する研究、平成20年度運輸分野における基礎的研究 推進制度研究成果報告、2006-05(2010)、 http://www.jrtt.go.jp/02Business/Research/pd f/Brief/2006-05s1.pdf

- 21) 文献20)、Ⅱ. 個別編(C)、pp. 142-145
- 22) 電気鍍金研究会編:無電解めっき一基礎と応 用一、日刊工業新聞社(1994)
- 23)斎藤囲、本間英夫、山下嗣人、小岩一郎:入 門新めっき技術、工業調査会(2007)
- 24) 文献23)、 p. 195
- 25)電気化学協会海洋生物汚損対策懇談会編:海
 洋生物汚損対策マニュアル、技報堂出版(1991)、
 p. 174
- 26) C. J. Heathcock, A. Ball, B.E. Protheroe: Cavitation erosion of cobalt-based Stellite alloys, cemented carbides and surface-treated low alloy steels, Wear, Vol.74 (1981), pp. 11-26
- 27) W. J. Tomlinson and M. Girardi: Cavitation wear of electroless nickel in distilled water and 3% NaCl water, Surface and Coatings Technology, Vol. 31 (1987), pp. 213-222
- 28) C.J. Lin and J.L. He: Cavitation erosion behavior of electroless nickel-plating on AISI 1045 steel, Wear, Vol. 259 (2005), pp. 154-159
- 29)中城忠彦、久保宏:高速艇用プロペラの耐キャビテーション・エロージョン性について、材料、第13巻第134号(1964)、pp. 875-879
- 30) ASTM Designation G32-03: Standard test method for cavitation erosion using vibratory apparatus, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03-02, ASTM International (2006), pp. 98-111
- 31) 菅澤忍、秋山繁、植松進、岩田知明、柴田俊明、宮内直樹、藤田文洋:無電解ニッケル-リン めっきのキャビテーション・エロージョン特性、 キャビテーションに関するシンポジウム(第 15 回) (2010)、CD-ROM
- 32)文献22)、p.37
- 33)岡田庸敬、岩井善郎、藤枝徹、粟津薫: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)、 第53巻第496号(1987)、pp.2203-2210
- 34) 岡田庸敬、服部修次:キャビテーション壊食(5)
 Ⅲ 壊食面のミクロ的な形成機構(2)、機械の研究、第50巻第1号(1998)、pp.54-58
- 35)R. J. Keyse and C. Hammond: Structure and morphology of electroless Ni-P deposits, Materials Science and Technology, Vol. 3 (1987), pp. 963-972
- 36)M. Erming, L. Shoufu and L. Pengxing: A transmission electron microscopy study on the crystallization of amorphous Ni-P

electroless deposited coatings, Thin Solid Films, Vol. 166 (1988), pp. 273-280

- 37)山口正治、乾晴行、伊藤和博:金属間化合物、内田老鶴圃(2004)、第5章
- 38)A. J. Acosta and B. R. Parkin: Cavitation inception – A selective review, Journal of Ship Research, Vol. 19, No. 4 (1975), pp. 193-205
- 39)水産無脊椎動物研究所編:海洋生物の付着機構、恒星社厚生閣(1991)
- 40)濱口正人、下川伸也、内田和良、前田和幸: 小型漁船の船底清掃による燃料消費量と NOx 排出量の低減効果、水産工学、第 32 巻第 3 号 (1996)、pp. 181-187
- 41)佐藤要、井上清、武田誠一、秋沢速夫、峰雄 二、小池義夫、宮崎芳夫:漁船の省エネルギー に関する船底及びプロペラ汚損防止の実験的研 究、東京水産大学研究報告、第 74 巻第 2 号 (1987)、pp. 115-144
- 42)松下博、横田源弘、田中辰彦、小松和也、渡 辺敏晃、平野尊之:付着生物によるプロペラ汚 損の防止に関する研究、水産工学、第35巻第1 号(1998)、pp.29-35
- 43)日本生物付着学会編:付着生物研究法、恒星 社厚生閣(1986)
- 44)日本生物付着学会編:フジツボ類の最新学、 恒星社厚生閣(2006)
- 45) 文献 39)、第8章
- 46) 辻川茂男、柴田俊明、篠原正:SUS316 鋼/フジツボーすきまの再不動態化電位、防食技術第33 巻第8号(1984)、pp. 454-461
- 47)鈴木三郎、中井昇:海洋生物付着による船底 汚損の影響について、日本航海学会論文集、第
 68巻(1983)、pp. 55-64
- 48)ISO 484/1: Shipbuilding Ship Screw Propellers - Manufacturing Tolerances - Part 1 Propellers of Diameter Greater than 2.50m (1981)
- 49)ISO 484/2: Shipbuilding Ship Screw Propellers - Manufacturing Tolerances - Part
 2 Propellers of Diameter Between 0.80 and
 2.50m Inclusive (1981)
- 50) F. L. Laque and W. F. Clapp: Relationships between corrosion and fouling of copper-nickel alloys in sea water, Transactions of the Electrochemical Society, Vol. 87 (1945), pp. 103-125
- 51) 植松進、谷和美、吉岡勝:溶射処理したプロ ペラ材の生物付着性について、第 80 回(平成 22 年)マリンエンジニアリング学術講演会、

(2010), pp. 65-66

- 52)宮嶋時三、鈴木揚之助、元田慎一、田畑博: 折戸湾における生物付着状況(第11報)、東京 商船大学研究報告「自然科学」、第52巻(2001)、 pp.35-40
- 53) 秀島康文、松江栄司、江口俊和、中野強:海 洋設備等の表面コーティング材の開発に関する 研究、平成 13 年度佐賀県工業技術センター研 究報告書(2001)、pp. 43-44
- 54)村上健児: 亜鉛系溶射皮膜の海中での防汚特 性と構造変化、第 30 回防錆防食技術発表大会 講演予稿集 (2010)、pp. 155-158

55) 文献43)、 p. 93

56)ニッケル協会:ニッケルは安全か? 毒性学 の初歩 (NIDI Technical Series No.10082)、 http://www.nickel-japan.com/isnickelsafe.pdf (以下の翻訳、B.R.Conard: "Is "nickel" safe?

A toxicology primer", NIDI Technical Series No.10082, Nickel Development Institute)

- 57) 福崎智司、平松実:抗菌性めっき皮膜とその 応用、表面技術、第58巻第12号(2007)、pp. 739-748
- 58) R. Weil, J. H. Lee, I. Kim and K. Parker: Comparison of some mechanical and corrosion properties of electroless and electroplated nickel-phosphorus alloys, Plating and Surface Finishing, Vol. 76 (1989), pp. 62-66