航空機部品の環境対策 — Cd めっき代替技術 —

斎 藤 英 文^a

^a(株)島津製作所(〒604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1)

Environmental Activity for Aircraft Parts — Alternative for Cd Plating —

Hidefumi SAITO^a

^aShimadzu Corporation(1, Nishinokyo-Kuwabara-cho, Nakagyo-ku, Kyoto 604-8511)

Keywords : Zinc-Nickel Plating, Cadmium Free, Hexavalent Chromium Free, High Strength Steel, Hydrogen Embrittlement

1. はじめに

RoHS 指令¹⁾に代表される有害物質含有規制の強化と、これに呼応した製品の有害物質フリー化の動きは、地球環境維持への関心と相まって、あらゆる工業製品に波及が進みつつある。今回の RoHS 指令改正(2011 年 7 月に官報公示²⁾)では航空機への適用は見送られたが、規制が適用されるか否かに関わらず、航空機でも有害物質の使用削減は、避けて通れない課題となってきた。

航空機を構成する材料では、従来から軽量・高機能・運行安全性を高い次元で実現することが追及されてきた。そのため各部位に最適な材料が選択されているが、さらに機能をより高めて行く努力が続けられている。航空機での鉄鋼材料の使用は少ないが、高い強度と剛性が必要とされ、また耐衝撃性も求められる部位、例えば脚の構造部材やフラップトラックレールには、鉄鋼材料が使用される。また、ボルトやナットなどの締結部品も、鉄鋼材料の使用が一般的である。このような部位は、使用時に機外に露出する場合も多く、機械強度のみならず耐食性の要求も厳しい。このため、Cd を主成分とするめっきに 6 価 Cr を含有するクロメート処理を組み合わせた表面処理は不可欠であった。

このような背景の中、我々は、これを有害物質フリー化する技術を構築することを目指して活動を進めた³⁾。

2. 航空機用高強度鋼とその表面処理

2. 1 航空機に使用される高強度鋼

軽量化が求められる航空機に使用される鉄鋼材料は、高い強度で使用されるものが多い。自動車分野でも軽量化のためにハイテンション鋼が使用されるが、その引張強さは 800 ~ 1,000 MPa の水準にある。これに対し、航空機の鉄鋼材料では、2,000 MPa レベルで使用されることも多い。その代表的なものが 4340M や 300M⁴⁾と呼ばれる低合金鋼である。これらは JIS に規定されるニッケルクロムモリブデン鋼 SNCM439 とほぼ同じ成分が含有されるが、その成分公差、溶解法、熱処理などを詳細に規定することで、高強度が保証されており、

航空機に使用する際には、260 ~ 280 ksi (1,790 ~ 1,930 MPa) または 280 ~ 300 ksi (1,930 ~ 2,070 MPa) の引張強さに調質される。

鉄鋼材料をこのような高強度で使用する場合、最も注意を要する点は、水素脆化の発生防止である。鉄鋼材料内に水素原子が残存していると、応力が集中した部分に水素が集まり、変形をとまわず突然破断する。このため、部材を 191℃ に保持し、材料内の水素を放出させるベーキング処理が行われる。

2. 2 航空機で使用されてきた Cd を含有するめっき

航空機用鉄鋼材料に高い耐食性を与えるため、航空機ではこれまで Cd めっきが多用されてきた。このめっきの高い耐食性は、めっき層の Cd のみならず、めっき層表面に形成される 6 価 Cr を含んだクロメート層との相乗効果により、引き出される性能である。

220 ksi (1,520 MPa) を超える強度の鋼、特に 260 ksi (1,790 MPa) 以上に調質された高強度鋼に対しては、Cd めっきとは性状が異なる Cd-Ti めっきが適用される。このめっきのめっき層は塊状になっており、高強度鋼の内部に存在する水素が放出されやすい表面構造になっている。

3. Cd 含有めっきの代替技術

3. 1 代替めっきとして Zn-Ni めっきの選定

有害物質フリー化のため Cd めっき、Cd-Ti めっきを代替する方法としては、海外でもさまざまなものが検討されて来た。この中には、高強度ステンレス鋼への置き換えや、アルミニウムの真空蒸着なども含まれた。しかし、従来と同様な製造設備・製造方法が利用でき、コストインパクトも少なく、得られる機能も同等水準の Zn-Ni めっきが最有力候補となりつつある。初期の Zn-Ni めっきは、酸性浴を用いたタイプであり、Boeing 社はかなり以前からこの開発を進めてきた。このタイプのめっきは、すでに実機にも使用されている。ただこのタイプの Zn-Ni めっきは、耐食性が最も良好となる Ni 含有率 15% 付近を実現することが難しく、10% 未満の Ni 含有率のため使用に際しては、6 価 Cr を含有するクロメー

ト処理の併用が不可欠であった。

そこで、筆者らはアルカリ浴を用い Ni 含有率 15% を実現でき、耐食性に優れる高 Ni タイプ Zn-Ni めっきを採用し、表面保護も 3 価 Cr 層とすることにより、航空機部品の Cd 含有めっきを代替し、Cd のみならず 6 価 Cr も非含有とすることを目指した。幸い、ベースとなる高 Ni タイプの Zn-Ni めっきは、自動車分野ではすでに実用化が進み始めており、これを航空機部品にも適用して行くことを目標に研究を進め、特に航空機用の高強度鋼に、支障なく適用できるようにする点に重点を置いた。

まず、要求される性能で最も危険性の高い水素脆化に対し予備評価を試みた。この結果、自動車業界向けに開発された Zn-Ni めっきは、そのまま使用すると高強度鋼では水素脆化による破壊を引き起こすことが判明した。そこで、めっき液を構成する薬剤を再検討し、光沢剤とこれに付随する薬剤を 100 mg/L 未満に制限して建浴し、Zn-Ni めっきを試作したところ、水素脆化の問題が安定的に解消できる目処を得た。この改良薬液によるめっきを LHE (Low Hydrogen Embrittlement) タイプの Zn-Ni めっきと呼ぶことにした。

図 1 に自動車用の高 Ni タイプ Zn-Ni めっき層と、本研究で開発した LHE タイプの Zn-Ni めっき層とを比較した写真を示す。LHE タイプのものは塊状になっており、その形態は従来から使用されて来た Cd-Ti めっきのもの⁵⁾と酷似している。

3. 2 代替めっきに求められる基本性能

Cd めっきを代替するために、航空機用の Cd 含有めっきに対して求められる性能を表 1 にまとめた。表中区分欄の◎印はめっきを規定している規格で要求される基本性能を、○印は Cd 含有めっきが有していた実力値を、△印は米軍の運

用経験等に基づき要求性能に加えることが検討されているものを、それぞれ示している。

これらの要求性能に対し、Zn-Ni めっきの持つ能力の検証を進めた。検証に用いた試験片の主要なものを図 2 に示す。また検証の結果を、表 1 に併せて示す。この結果欄からわかるとおり、Zn-Ni めっきは、基本仕様様のすべてを満足でき、実力値も Cd 含有めっきと比べ遜色のない結果が得られている。

3. 3 耐水素脆化の評価とその結果

電気めっきでは、母材を負の電位とするため金属イオンと

一般用の高 Ni タイプ

LHE タイプ

図 1 Zn-Ni めっき層の比較

表 1 代替めっきに必要な性能一覧

分類 ()内：準拠規格	要求項目	区分	評価内容	LHE タイプ Zn-Ni めっき 評価結果	Cd めっき又は Cd-Ti めっきの 実績能力	備考
めっき層組成	Ni 含有率	◎	Ni=12～18%以内	合格	—	XRF による
	元素分布	○	板厚方向の分布	異常なし	—	GDS による
耐水素脆化 (ASTM F519)	規定	◎	75%NFS*で 200 h 維持	合格	合格	
	ステップアップ	○	5% ずつ増加, 各 1 h 維持	破断なし	破断なし	90%NFS* までを評価
塩水噴霧 耐食性 (ASTM B117)	耐白錆	◎	96 h で白錆なし	合格	合格	
	耐赤錆	◎	500 h で赤錆なし	合格	合格	
	々	○	3000 h での錆発生状態	赤錆なし	赤錆なし	
塗装耐食試験	塗膜耐食性	◎	塗膜剥離なし, 錆なし	合格	合格	
傷あり耐食試験	錆観察	○	錆の程度を確認	赤錆なし	赤錆なし	
めっき層密着試験 (ASTM B571)	めっき剥離なし	◎	繰返し折り曲げ破断で めっき層剥離なし	合格	合格	
塗装皮膜密着試験 (ASTM D3359)	剥離 5% 未満	◎	基盤目状カッター傷有 テープ引き剥がし試験	合格	合格	
脚シリンダでの めっき試作	製作可能 機能正常	○	片閉口シリンダめっき 実現性, 耐食機能確認	内面めっき良好 耐食性良好	同左	
フラップトラック 形態のめっき試作	製作可能 機能正常	○	ボックス形状のめっき 実現性, 耐食機能確認	めっき厚良好 めっき性状良好	同左	
締付トルク-軸力 関係を測定	Cd めっきと 同等な特性	○	締付/ゆるめトルクと ボルト軸力の実測	締付トルク：増 緩めトルク：増	—	
腐食電位	アルミ合金と 同等な電位	○	アルミ合金の電位： -600～-750 mV	Ni 含有率に対し 12%：-875 mV 15%：-592 mV	Cd めっき -744 mV	
	規定(案)	△	45%NFS*で 24 h 維持	不合格, ※※	不合格	
再水素脆化	ステップアップ	△	5% ずつ増加, 各 1 h 維持	※※	—	75%NFS* までを評価

※ NFS：Notched Fracture Strength (ノッチ付き試験片での引張破壊強度)

※※：表内の記載は LHE タイプ Zn-Ni めっきの結果。「再水素脆化低減めっき」では、45%NFS の規定試験に合格し、実力値として 60%～75% で破断する能力を確認した。

同時に水素イオンも母材に取り込まれて金属内水素となり、めっき後は母材内部に残存することで水素原子の濃度が高まる。このため、応力が集中する部位があれば、容易に水素脆化が引き起こされる。母材の鋼の引張強さが高い程、水素脆化には鋭敏となるため、安全性が重視される航空機では、その対策が重要となる。そこで、高強度鋼に電気めっきを施した場合は、強度区分に応じ4時間～23時間のベーキング処理を行うことが規定されている⁶⁾。

耐水素脆化の要求とは、ベーキングによって内部の水素が放出され、安全な状態が確保されたことを検証するもので、**図3**に示すように、試験片に引張強さの75%の応力となる荷重をかけた状態で200時間保持し、破断しないことが規定されている。量産時の工程でも、めっき対象部品と同じロットでめっきとベーキングを行った試験片を用い、この試験に合格することによって、当該ロット品が安全に使用できるとする根拠にしている場合が多い。

Zn-Ni めっきの耐水素脆化についても、規定能力のみならず、これを超えた実力値の評価を行った。すなわち、規定の引張強さの75% 応力・200時間負荷に耐えた試験片に対し、

図2 各評価試験に用いる供試体

図3 耐水素脆性評価の試験機

負荷応力を75%→80%というように5%ずつ、破断しなければ最大90%まで上昇させ、各状態で1時間ずつ保持を行うというものである。この実力値評価でも、Zn-Ni めっきはCd 含有めっきと同等の性能が得られている。

3. 4 耐食性の評価とその結果

航空機部品でCd 含有めっきが必要とされてきた理由は、その高い耐食性であった。エアラインなどのユーザが求める耐食性は、単に基本 requirement である塩水噴霧96時間白錆なし、500時間赤錆なしというレベルよりも高く、3,000時間以上の塩水噴霧でもトラブルを生じるような錆を発生しないことにある。

そこで、塩水噴霧試験については、規定の500時間の試験終了後、3,000時間まで試験を続けた。さらにめっき面に母材に達するXの形の Cutter 傷をつけた供試体や、塗装を施した供試体などについても塩水噴霧試験を行い、実力値評価を進めた。これらの評価結果のうち、めっき層のみの耐食性を評価した結果を**表2**に示す。この表には比較用のCd めっき供試体についても示す。これらの評価結果から、LHE タイプ Zn-Ni めっきは、従来からのCd めっきと同等、あるいはそれ以上の耐食性が得られていることが確認された。

表2 塩水噴霧試験結果の例

経過	Zn-Ni めっき供試体 (LHE タイプ)	Cd めっき
96 h	白錆・赤錆なし	白錆・赤錆なし
500 h	微かな点状の白錆を確認、 赤錆なし	明確な白錆あり、 赤錆なし
1000 h	点状白錆は鮮明になり 流れ出しあり	広範囲に白錆拡大 (1200 h 時)
3000 h	白錆が拡大、赤錆なし	白錆の流れ出しは顕著、 赤錆なし(2700 h 時)

3. 5 その他の評価とその結果

代替めっきである Zn-Ni めっきには、母材に対するめっき層の密着性や、めっき層の上に塗装を施した場合の塗膜の密着性も求められる。めっき層の密着強度の評価とは、母材表面の酸化層除去や脱脂等の前処理の方法が適切であることと、めっき層自身が母材や塗膜に対し十分な密着性を有する材料であることの両方を確認することである。そこで、前処理を含む工程を厳密に管理して製作したサンプルによって、めっき層の母材への密着性、および塗膜のめっき層への密着性について、それぞれ試験評価を行った。この結果、いずれについても良好な結果が得られている。

Cd に替えて Zn-Ni めっきを締結部品に適用する場合、最も重要な点として、所定の締結軸力が得られる締付トルク値を設定する必要がある。特に航空機の締結部品では、厳格な締付トルク管理を前提として、上限に近い締結軸力で使用される場合が多い。今回の評価を通じて、Zn-Ni めっきの締結部品の方が Cd めっきの締結部品よりも摩擦係数が高く、締付時のトルクを大きく設定する必要があることが明確になった。つまり、Zn-Ni めっき締結部品と Cd めっき締結部品とでは、別個にトルク管理基準を設ける必要があることを提案した。しかしその場合、現場の締付工具類を共通に使用することが難しくなるなど、新たな課題が現れる。これに対し米国では、最近 Zn-Ni めっきに塗布することで、Cd めっきと同等の摩擦係数になる潤滑剤使用が、検討され始めている⁷⁾。

Cd めっきが締結部品に適用されてきたもう一つの重要な理由は、高強度鋼の締結部品がめっき皮膜で覆われることで、航空機で多用されるアルミ合金に近い腐食電位となり、電食が防止されることにあった。そこで、Zn-Ni めっきの腐食電位を評価した。その結果は表 1 に記載されているとおり、Ni 含有率が 12～15% 程度で、アルミ合金での値と同じレベルとなり、好ましい電位になっていることが明確になった。

4. Zn-Ni めっき改善と公共規格の整備

4. 1 再水素脆化の問題とめっきの改善

従来から、ベーキングによって金属内水素が放出され、安全な状態が確保されていることが検証された航空機用部品は、実機でも安全に使用し続けることが可能であると判断されてきた。ところが近年、米軍の試験要綱案⁸⁾では「再水素脆化」の評価項目の追加が検討されている。この「再水素脆化」とは、対象部品が高い応力になっている間に、雨水や不凍液等で湿潤な状態となった場合、再度水素脆化が起りやすくなる現象の発生を評価するものである。安全性をより高めて行くためにも、再水素脆化の発生低減はこれからの課題になる。

米軍の試験要綱案に基づき、我々も再水素脆化の評価を試みた。この試験は、耐水素脆化評価と同じ試験片にカップ状の容器を取り付け、ここに純水や不凍液を入れて、引張強さの 45% の応力で 24 時間負荷し破断の有無を調べるものである(図 4)。従来から使用されてきた Cd-Ti めっきと、開発を進めてきた LHE タイプの Zn-Ni めっきの両方について、再水素脆化の評価を行った結果、ともに破断が確認された。この結果を受け、今後代替を進めて行く Zn-Ni めっきについては、再水素脆化を低減する改善についての研究を進めた。

図 4 再水素脆性の評価

再水素脆化を低減するには、母材内に溜まる水素を抑える必要がある。その方法について、実験を通じて検討を行った。湿潤な状態となった際のめっき層への水素侵入は防止することが困難であったため、めっき層に侵入した水素が母材に拡散して行くことを防ぐ方法に着目し、めっき層内で水素を押さえ込むことを目論んだ。この効果を引き出すため、めっき層内に平均で 0.1～0.4% 程度の Ti を分散させた。しかし、Ti は多くの水素を固溶できる金属であるが、Ti に固溶した水素は安定となるため、ベーキングなどでの放出が難しい。そこで、固溶した水素を放出しやすくする金属と組み合わせを考えた。この「放出を促す金属」の候補には Ni などがあるが、Zn-Ni めっき層にはすでに Ni が含有されているため、めっき層内の Ni にこの役割を持たせることにした。

LHE タイプの Zn-Ni めっき溶液内に Ti を分散させためっきを試作し、その評価を進めた。その結果再水素脆化試験では、基本性能である 45% 応力で 24 時間負荷に合格することが実証された。さらにその後応力レベルを上げる評価も進め、高い実力値が確認された。これにより、再水素脆性を低減する目処を得た。

Ti を分散した Zn-Ni めっきは「再水素脆化低減めっき」と呼ぶ。この再水素脆化低減めっきについて、めっき性能を調べる各評価試験を進めた。その結果、すべての評価項目において、LHE タイプ Zn-Ni めっきと比べ、性能に差異がないことが実証された。

4. 2 公共規格である AMS2417 の改定

民間航空機は、米国 FAA が規定する FAR に代表される安全基準に合格しなければ、実際の運用に供することができない。防衛省の機体の場合であっても、わが国の耐空性審査要領への適合が求められる。このような背景から、航空機での要求事項には対応していない JIS 規格に適合する材料を、いきなり航空機に使用することは難しい。そこで、開発を進めて来た Zn-Ni めっき(3 価 Cr 化成処理との組み合わせ)についても、これを航空機分野で普及させるには、航空機の要求に対応した公共規格である、米国 SAE の Aerospace 部門が作成・制定する AMS (Aerospace Material Specification) に規定されることが必要と判断した。これを受けて、本めっきが規

定される AMS の追加を目指し活動を進めた。

AMS 規定の中には、すでに Zn-Ni めっきを規定する AMS 2417 が発行されていたが、この規定には 6 価 Cr を含有するクロメート処理との組み合わせのみが指定されていた。そこで筆者らは、SAE 委員会の中で表面処理を担当し、年 2 回開催される AMS-B 委員会に出席し、筆者らが取得して来た評価結果の提示と、委員からの指摘に基づく追加評価の結果提供を行った。約 2 年間の委員会での議論を経て、2010 年 10 月に 3 価の Cr 化成処理と組み合わせた Zn-Ni めっきの規定が盛り込まれた AMS 2417 H がリリースされるに至った。

5. ま と め

航空機部品の Cd めっき・Cd-Ti めっきと、これらと組み合わせる 6 価 Cr 含有のクロメート処理を、有害物質を含まない Zn-Ni めっき + 3 価 Cr 化成処理に代替して行くための技術構築を進めて来た。この結果、Zn-Ni めっき (+ 3 価 Cr 化成処理) によって代替できる状態を構築することができた。今後は、このめっきの普及を進めることで、航空機部品が含有する有害物質を削減して行くことに貢献すべく、さらに活動を続けて行く。

謝 辞

本研究は、(株)日本航空宇宙工業会からの委託研究として、(財)JKA からの研究費により遂行致しました。また本研究の遂行では、住友精密工業(株)、富士重工業(株)、旭金属工業(株)、

ディップソール(株)、メイラ(株)の各社から多大なご支援を賜りました。さらに、故 高田幸路先生、津留 豊先生からも、数々のご指導を賜りました。これらの各位に対し、ここに深く謝意を表します。

(Received October 17, 2011)

文 献

- 1) DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLLAMENT AND OF THE COUNCIL, Jan. 27, 2003
- 2) DIRECTIVE 2011/65/EU OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL, Jun. 8, 2011
- 3) (株)日本航空宇宙工業会 革新航空機技術開発センター ; H18 ~ H21年度 環境調和型航空機技術に関する調査研究 成果報告書
- 4) AMS 6417 "Steel, Bars, Forgings, and Tubing 1.6Si - 0.82Cr - 1.8Ni - 0.40Mo - 0.08V (0.40 - 0.45C) Consumable Electrode Vacuum Remelted", SAE International
- 5) Louis Raymond ; "Hydrogen Embrittlement : Prevention and Control", ASTM STP962, 6, 1988
- 6) AMS 2759/9, "Hydrogen Embrittlement Relief (Baking) of Steel Parts", SAE International
- 7) Louie Tran et al., Evaluation of Zinc-Nickel Alloy Plating on Fasteners for Boeing Commercial Airplanes, SUR/FIN 2011, Rosemont, IL, 2011
- 8) Air Force Research Laboratory ; "High-Strength Steel Joint Test Protocol for Validation of Alternatives to Low Hydrogen Embrittlement Cadmium for High-Strength Steel Landing gear and Component Applications", July 31, 2003