 資 料

チタン素地上へのアルミニウムメッキ法の

NAS 4006 規格による諸性能試験

宮 田 聰*

Industrial Tests of Aluminum Electroplates on Titanium based on NAS 4006 Specification

Akira MIYATA

Various tests of aluminum coatings electrodeposited on titanium (Ti-6Al-4V) were performed based on the NAS 4006 specification. The tests were successively carried out in the following sequence. 1) film thickness, 2) appearance, 3) adhesion, 4) fluid resistance, 5) paint stripper resistance, 6) embrittlement, 7) corrosion protective properties, 8) heat resistance. The results met the requirement of the NAS specification well and the aluminum coatings thus formed were satisfactorily used.

1. 緒 言

表面処理の上でも米国航空宇宙局の厳格な規格 (National Aerospace Standard 通称 NAS) があって、それに合格するかどうかは、その表面処理技術の程度の高さを保証する基準として尊重されている。NAS 4006 はアルミ被覆に関する規格であって、それに合格すれば宇宙関係の仕事にも参与し得るのである。たまたま日本鋼管㈱では、数年前色々な金属上にアルミを電気メッキする技術を開発し、昨年来これがどの程度のものかを知るために、米国のさる会社より NAS 4006 の合否について問い合わせがあった。我々としては既に米国の有力航空機会社より我々のプロセスがその会社の規格に合格する旨認定を受け、しかもその規格がほとんど NAS 4006 に類似のものであるから自信はあったが、しかし直接実験を試みないでそれを主張するのは好ましくないもので、それについて再試する決心をした。以下はその試験の抜粋結果で、十分に NAS 4006 に適合することを示すものである。

2. 実験の対象

NAS 4006 はチタン製もしくは耐食鋼鉄製のファスナー注) に対応するものであるが、チタンは周知の如くアル

ミと同様酸化しやすい金属で、その上に電気メッキをするのは至難である。ところが我々の開発したアルミメッキ法 NKK プロセスはアルミニウムやアルミ合金の上にもアルミメッキをすることが出来るので、もちろんチタンの上にも完全にメッキすることが出来る。電解液としては 160°C 以下の低温で溶融する溶融塩を使用し、その組成は AlCl_3 60 モル、 NaCl 25 モル、 KCl 15 モルで、空気中の酸素や水分が液を劣化させるのを防ぐ工夫がしてある (日、米、英、独、仏、ソ連、イタリア、オランダ、スイス、カナダの特許はとっている。) 電流密度は 2~3 A/dm^2 で、液の導電度が良いので、電圧は 1 V よりはるかに低い。なお最近では耐食力を強化するために、わずかにクロムを含有するアルミ合金メッキを採用している。試験材料としては 4006 に指定してある航空機や宇宙用のチタンファスナーを使うとして、それらは米国のボーイング社やハイ・シーヤ社より供給してもらった。これらは素地のままでは酸化して使えないので、今まではアルミニウムがメッキ不可能だったので一応カドミウムがメッキしてあり、アルミニウムメッキはそのカドミウムの代替でそれと優劣を競うことになる。

3. 試験方法と結果

試験方法は 4006 に指定された通りに、1) 厚サの均一性、2) 外観、3) 密着度、4) 液耐抗度、5) ペイン

* 日本鋼管㈱技術研究所 (川崎市川崎区南渡田 1-1)
Nippon Kokan K. K. 1-1, Minamiwatarida,
Kawasaki-ku, Kawasaki

注) 米国ではとくに精密なボルト、ナットのことを称する。

ト剥脱剤に対する耐久度, 6) 脆弱性, 7) 耐食性, 8) 耐熱性について行なわれた。次にその条項につき順次説明する。

3-1 厚サの均一性

メッキの場合の常套手段であるが, この規格では直径 0.75" (19 mm) の球が触れる限りの場所は 0.0002" ~ 0.0005" (5.1 ~ 12.7 μ) の間にあることを要する。しかも処理中 400°F (204°C) を越えない温度と規定されているが, 我々の電解液温は 320°F (160°C) であるからこの点でも合格である。ボーイング社から供給されたチタンファスナー H2612 に 15min メッキした一連の製品から 1 個を抜き断面を顕微鏡で検査した結果が図 1 で, アルミニウムメッキ層の厚サが各部分に記入してあるが, 完全に合格圏内に入る。

3-2 外 観

同様ボーイング社から供給された H2612 について試験するに, 皮膜は滑らかで, 均一, アルミニウム色の鈍光を示し, ピンホール, 多孔性, 結節, 点食などのメッキの不完全性が感じられるようなところはない。

3-3 密 着 性

チタンファスナー上のアルミニウムメッキ層は堅牢に不規則なく連続的によく密着しているが, 規定により同一素材 (Ti-6 Al-4 V) のボーイング社より供給された板 (長さ 250mm, 幅 26mm, 厚サ 1mm) に同一条件でメッキして, 一端を万力に挟み上部を前後に屈撓を続けて破断させて, 破断箇所を点検した。破断した近辺をよく 4 倍の拡大鏡で観察するに, 少しもメッキ膜のアルミニウムが片脱する所なく, 密着性についてはまったく問題はない。

3-4 液 耐 抗 度

航空機や宇宙船では, 水圧原理を使つてたとえば舵とか翼端を上下して操縦する。この際に水の代わりに特殊の有機媒体を使う。その有機媒体にメッキ層が侵されてはどうにもならないので, 慣用されている有機液に対して必ずその耐航度が試験される。

そこでリン酸エステルの水圧用液 (aenosafe 2300) を 150 $\pm$ 5°F (65.5 $\pm$ 2.8°C) に保ち, アルミニウムメッキ

したチタンファスナー (H2612) を規定の通り 2 本と同じくアルミニウムメッキしたチタン合金板 2 枚をその液に浸セキして 30 日間放置する。試料を完全に乾燥した上ファスナーは鋭角ナイフで地金が露出するまで削りとり, 4 倍の拡大鏡で密着性完否を調べる。密着は完全でまったくハク離の気配はなかった。一方板の方は, 前項のように万力に挟んで破断するまで前後に繰り返し折り曲げる。破断箇所を調べても少しもハク離の現象は認められなかった。

3-5 ペイント剥脱剤に対する耐久度

一層の安全を期する意味, またはその他の目的で, メッキの上に塗装することがある。その期日の経過後ペイントを修復しなければならない時に, まずペイント剥脱剤できれいに在来のペイントを除去しなければならない。その際に折角のアルミ層がはがれては何にもならないのでこの試験を必要とする。ペイント剥脱剤には色々のものが指定されているが, 我々は米人の厚意によりその 1 種 Turco 5469 を入手した。これを 75 $\pm$ 5°F (2.4 $\pm$ 2.8°C) に保ち, 規定によりアルミニウムメッキファスナー (H2612) 2 個を 24hr その中に浸セキした。取り出した後すぐ水洗し, 乾燥して規定の通り 4 倍の拡大鏡でいいいに観察した。ふくらみ, はがれなどは少しも起こらず, 浸セキ前と少しも変わらなかった。なお板の方も前回同様 2 枚について屈曲試験をしたが, 何ら異常なく, ペイント剥脱剤に対して十分に安全なことが確認された。

3-6 モ ロ サ

規定の 4 本の皿頭ファスナー (ハイ・シーヤ製 H L 11 V-10-14 HiLok) にアルミニウムメッキを規格で規定されたアルミニウム材 7075-T6 (75S) (神戸製鋼所製) に, 空隙 0.001" ~ 0.003" (25.4 μ ~ 76.2 μ) を残して固定した。締めつけはファスナーを穴の中心に保ち慎重にカラー (ハイ・シーヤ製 H L 11 V-10-14 HiLok Collor) の首がおちるまで締めつけた。この時軸力が材料の抗張力のおよそ 80% に一定になるように調節してある。これを炉中に入れて 300 $\pm$ 10°F (149 $\pm$ 6°C) に 72hr 保ち, 取り出してブロックからはずし, アルミニウム膜の断面をみるために適当に裁断して, 樹脂を埋め, 研磨して 200 倍

の顕微鏡で詳細に冶金学的検査をして, 首の部分, 螺旋の部分の皮膜にひびが入ったかどうかを調べた。金属組織を調べるためのエッチングの前後に丹念に検査したが, 割目とか, ひび割れは頭, 首, 胴, 螺旋の部分に少しも見る事が出来なかった。図 2, 図 3, 図 4 に例示する如くである。

3-7 耐 食 性

規定の 6 本のアルミニウムメッキした皿頭ファスナー (ハイ・シーヤ製 H L 11 V-10-14 Hi-Lok) と 6 本のカドミウムメッキした

Fig. 1 General view of the thickness of coated aluminum

上皿頭埋ファスナー（ハイ・シーヤ製 HL 511-10-14-Hi-Lok, ハイシーヤに従来通りカドミウムメッキしてあるもの）を、先程の7075-T 6 板 $7/16$ " 2枚と $1/8$ " 1枚を重ね合わせて2"角のブロックにしたものの中央にさし込んだ。ただしブロックはあらかじめ MIL-A-8626 Type II の規定通りに陽極酸化した。その方法は容積で15%の硫酸水溶液に 20~22°Cで、 $12\text{A}/\text{ft}^2$ ($1.3\text{A}/\text{dm}^2$) で15min 陽極酸化し、 $72\text{mg}/\text{dm}^2$ に相当する皮膜をつけた。その後5%の重クロム酸 (pH5.0~6.0) に 208~212°F (98~100°C) で15min 浸セキした。この後中央に穴をあけ、生地を金属を露出させて $0.001\sim0.005$ " ($25.4\mu\sim127\mu$) の空隙を保ってファスナーを締め上げた。したがってファスナーはブロックの周辺から $3/4$ " (19mm) 以上の距離がある。これら6本宛の2群をまずアセトンで油脂や指斑を完全に落とし、塩水噴霧試験器の中に配置し、各々が鉛直線と45°の角度をなし、どれか1つの滴り液が他のものに流れ落ちないようにして、14日間次の要領でASTM B 287の酢酸塩水噴霧試験を指定した。すなわち毎日6hrの4サイクルの試験をするとし、

- (1) 45min 噴霧をかける。
- (2) 2hr乾燥空気乾燥する。
- (3) 3hr15min 95°F (35°C)で、相対湿度を最初の瞬時は45%, ついで連続的に90%で露にさらす。これを自動的に行なうため、図5の装置を使った。塩水噴霧試験器は東洋理化学工業製、タイムスイ

ッチは東芝製、タイマーとリレーはオムロン製、ソレノイドバルブは黒田精工製である。その結果は図6に示す通りである。実験終了後取り出してみると次のように判断された。

1) アルミニウムメッキしたファスナーは頭部の色調挿入前とはほとんど変わらず、ブロック表面の穴の周囲も皿もみ部分も腐食した痕跡は少しも認められない。

2) カドミウムメッキしたファスナーの場合はファスナーの頭の周辺、ブロックのファスナーの周りおよび皿もみ部分に著しい腐食がみられた。

この結果からアルミニウムを主材とする航空機の場合は、チタン合金ボルトは必ずアルミニウムメッキすることが推奨される。

3-8 熱抵抗

規定通りアルミニウムメッキしたファスナー H2612 4本を空気中で4hr 275±25°F (135±14°C) で連続的

Fig. 2-1 Bottom of thread
before etching

Fig. 2-2 Bottom of thread
after etching

lower part

middle part

Fig. 3-1 Shank before etching

upper part

lower part

middle part

Fig. 3-2 Shank after etching

upper part

Fig. 4-1 Fillet before etching **Fig. 4-2** Fillet after etching

	(I) Time switch	(II) Relay	(III) Timer		(IV) Solenoid valve	
			5-8	6-8	1	2
1st stage 45min spray period	on	on	on	off	open	close
2nd stage 2hr direct air purge	on	on	off	on	close	open
3rd stage 3hr, 15min seak period	off	—	—	—	close	close

Fig. 5 Connection diagram in acetic acid-salt spray test

Fig. 6-1 Fasteners removed from the hole. General appearances after the corrosion protective test for aluminum coated fasteners

Cd No. 6

Cd No. 8

Cd No. 10

Cd No. 12

Cd No. 14

Cd No. 16

Fig. 6-2 Fasteners removed from the hole. General appearances after the corrosion protective test for cadmium plated fasteners

に加熱した。冷却後肉眼でメッキ層に異常があるかどうかを6倍の拡大鏡で検査したが、ふくれもヒビも見い出すことができなかった。まったく完全無欠でハク離の気配はみじんもない。なおナイフで地金があらわれるまでアルミ膜を削りとってみたが、密着完全でそのほりからわずかも剥脱しない。

4. 結 論

以上の如くNAS 4006の指定する方法で我々のメッキ法の成果になるチタン上のアルミ膜を厳重に試験した結果そのいずれの項目もその要求に十分答えうることが証明された。なおこの実験は日本鋼管株式会社技術研究特殊研究室の伊藤栄信君が主として担当したもので、ここに同君その他の労に謝する次第である。

Peter W. Wild 著

Modern Analysis for Electroplating

Finishing Publications 発行 (17 Cranmer Road, Hampton Hill, Middx., England. TW 12 IDW), 1974, 364ページ

良質のメッキを得るためにはメッキ浴の管理が大切であり、そのためにはメッキ液の分析が必要になる。本書には21種類のメッキ浴について、それに含まれる成分の分析法が簡潔に記述されている。分析法としては(A)容量分析(B)比色分析(C)ポーラログラフ分析(D)電気分析の4種類であるが、(D)についての記述はわずかである。さらに本書には付録として酸塩基指示薬、EDTA、緩衝溶液などの種類や性質、比色分析の簡単な理論についての記述もある。本書は実験室のみならず現場においても手軽に分析できるよう、極めて簡潔に書かれていて大変使いやすいが、分析法はあくまで通常のメッキ液を対象にし

ているので、もし溶液がそれら以外の成分を含むときには、本書の分析操作に従ってただ機械的に分析すると結果に誤差を生じる恐れがある。

以下本書の目次の一部を紹介すると容量分析にはアンチモン、しんちゅう、ブロンズ、カドミウム、クロム、コバルト、硫酸銅、シアン化銅、ホーフ化銅、ピロリン酸銅など21種類、比色分析にはアンチモン、しんちゅう、カドミウム、クロムなど18種類のメッキ浴中の各成分についての分析法がある。わが国にはこの種の本が未だ出版されていないので、本書はぜひ手元に備えておきたい本である。(尾形幹夫)