チタンへの無電解めっき

小林 道雄^{*1)}，飯 森 忠^{*2)}

Electroless Plating on Titanium

Michio KOBAYASHI^{*1)}，Tadashi IIMORI^{*2)}

軽金属と称される金属の中で，特に特殊素材とされているチタンとチタン合金へのめっきについて，最近のめっき技術を紹介すると共に，工業的応用について解説する。

1. はじめに

チタンおよびチタン合金は，宇宙航空用材料ならびにプラント材料として15年ほど前から発達し，今日では私達の日常生活用品にも多く顔を出すようになって来ている。チタンは多くの興味ある性質を持ち，特にアルミニウム（比重2.7），マグネシウム（比重1.74）の比重に比べ，4.5と大きい鉄，銅に比べた場合その値は小さく，軽金属に含まれる。

^{*}(株) ヒキフネ 技術部（〒124 東京都葛飾区東四ッ木2-4-12，☎03-696-1981）
Co.,Ltd. Hikifune (4-12, Higashiyotsugi 2-chome, Katsushikaku, Tokyo 124)

表1 チタンと他の金属との物理的性質

	チ タ ン	チ タ ン 合 金 Ti-6Al-4V	ジルコニウム	アルミニウム 合 金 75S-T6	マグネシウム 合 金 AZ-31X	ステンレス鋼 AISI 321
融 点 (°C)	1,668	1,540~1,650	1,852	476~638	565~632	1,400~1,427
結 晶 構 造	885°C以下 H. C. P. 885°C以上 B. C. C.	990°C以下 H.C.P.+B.C.C. 990°C以上 B. C. C.	863°C以下 H. C. P. 863°C以上 B. C. C.	F. C. C.	H. C. P.	F. C. C.
密 度 (g/cm ³)	4.54	4.42	6.57	2.80	1.78	8.03
原 子 番 号	22	22 (Ti)	40	13 (Al)	12 (Mg)	26 (Fe)
原 子 量	47.90	47.90	91.22	26.97	24.32	55.84
縦弾性係数 (kgf/mm ²)	10.85×10 ³	11.55×10 ³	9.1×10 ³	7.28×10 ³	4.55×10 ³	20.3×10 ³
ポ ア ソ ン 比	0.34	0.30~0.33	0.33	0.33	0.35	0.3
電気抵抗 (μΩ-cm), (20°C)	47~55	171	40~54	5.75	9.3	72
電気伝導度 (Cuに比べ%)	3.1	1.0	3.1	30.0	18.5	2.35
熱伝導度 (cal/cm ² /s/°C/cm)	0.041	0.018	0.040	0.29	0.23	0.031
熱膨張係数 (cm/cm°C), (20~100°C)	9.0×10 ⁻⁶	8.8×10 ⁻⁶	5.8×10 ⁻⁶	23.6×10 ⁻⁶	26.0×10 ⁻⁶	16.5×10 ⁻⁶
比熱 (cal/g/°C), (R.T.)	0.13	0.13	0.07	0.23	0.25	0.12

また、多くの金属に比べて熱膨張係数が非常に小さくかつ、他の金属が部分的（表面）あるいは、全体が焼きなまされてしまうような温度でも安定な性質を持っている。そして、熱伝導率が低く、相変態を起こすような温度になっても電気抵抗は、大きな値を示すなど多くの長所を持っている^{1~3)}。
(表1・2)

しかし、チタンにも他の金属と同様に短所がある。それは摩擦係数が高く、しゅう動部品として用いた場合には品物の焼付きを引きおこし、特に相手が鉄系材料の場合には著しい。従って摩擦係数を減らし焼付きの危険を防止する目的でめっき

を施すことが上げられる。ここでは、最近発表された報文を紹介すると共に、工業的応用の実施例として、当社で現場的に行っている工程について説明する。

2. チタンとチタン合金

2. 1 チタンの化学的性質^{4~5)}

純チタンの化学的特性はその優れた耐食性にある。純チタンの耐食性は、アルミニウム、マグネシウムなどと同様に金属表面に生成する酸化チタンの強固な不動態皮膜によるものである。特にこ

表2 チタンの機械的性質

種 別	日 本 ステンレス 記 号	標 準 成 分	該 当 JIS	焼鈍材の代表的な機械的性質		
				引張 強 さ (kgf/ mm ²)	0.2 % 耐 力 (kgf/ mm ²)	伸び (%)
純 チ タ ン	ST-40	純チタン (Soft)	1種	33	20	44
	ST-50	純チタン (Soft)	2種	40	27	36
	ST-60	純チタン (Medium)	2種	50	39	30
	ST-70	純チタン (Hard)	3種	55	45	28
	ST-80	純チタン (Hard)	—	67	58	21
高 力 チ タ ン 合 金	ST-A 90	Ti-2Al- 2Mn	—	70	60	25
	ST-A 100	Ti-2Al- 2Mn-1Mo	—	80	70	18
	ST-A 130	Ti-5Al- 3Mn	—	100	91	15
	ST-A 140	Ti-6Al- 4V	—	100	90	13
	—	Ti-5Al- 2.5Sn	—	90	85	15
ス レ テ ン 鋼	NAR-304	Fe-18Cr- 8Ni	SUS 304	66	27	60
	NAR-430	Fe-18Cr	SUS 430	53	35	32
普通鋼	軟 鋼			31	17	45

の不動態皮膜は、ステンレスなどの他の金属と比べて、

- (1)不動態領域が広い。
 - (2)この不動態皮膜は強固であって、破壊されても大気中のような酸化性環境では、容易に再生される。このことは、酸素、窒素との親和力が強いことが上げられる。
 - (3)この不動態皮膜は、塩素イオンの破壊作用に対し強い性質をもつため塩化物水溶液中でも優れた耐食性を有する。
- などの点が上げられる。

従って、酸化性、中性および局部腐食に対し十分な耐食性を持つ反面、還元性酸や錯塩には腐食され易い。

2. 2 チタンへのめっき原理

チタンへのめっき方法については多くの研究が成され発表されているが、未だにこれと言った処理方法が確立されていない。

この理由は、

- (1)めっきの密着強度が不十分である。
- (2)加工方法に再現性がないこと。

などが上げられる。

このことは前述したように、チタンの金属表面に生成する不動態皮膜によることが考えられる。つまり、めっきを困難とする原因は、除去しにくく、しかも清浄化した表面を空気または、水にさらすと敏速に薄い酸化膜（不動態皮膜）を自然に生成するためである。

従って、密着強度が充分にあるよいめっきを得るには、

- (1)酸化膜が除去された後、めっき皮膜によって全体が一様に覆われるまで再生成されないことが必要である。
- (2)酸化膜が密着を妨害しない他のものに置き換えられる。（アルミニウムへのめっきに使われる亜鉛置換法のような処理方法）
- (3)酸化皮膜を適当な方法でめっき析出皮膜中に組み込む。

図1 ASTM法（プロセスNo.1, No.2）

(4)チタン素地表面とめっき析出皮膜の間の機械的密着（樹脂とめっき皮膜との間の投錨効果による密着機構のような処理）を得るために、強力な化学的あるいは物理的方法によるエッチングを行う。
などが上げられる。

3. チタンへのめっき前処理法

次にチタンとチタン合金上へのめっき前処理方法について幾つか紹介する。

3. 1 ASTM No. 1, 2 および 3⁶⁾

ASTMに記載されている方法は、プロセスNo.1, No.2 および No.3 が紹介されていて、図1にNo.1と2について処理工程を示した。

プロセスNo.1では、二段階のエッチングを施すことにより酸化膜を除去し、安定な活性面を生成している。熱処理は高度な密着強度を要求する場合、中間層としてニッケルめっきを施して行う。これは、ニッケルとチタンの拡散層による金属結合を生成するためである。なお、白金めっきを施す場合には、 $\text{Na}_2\text{CrO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$ 溶液でのエッチングのかわりに熱濃塩酸（温度94℃）にて5分間浸せきし、水洗後ただちに白金めっきを行う。

プロセスNo.2では、 $\text{Na}_2\text{CrO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$ 溶液でのエッチングのかわりに $\text{HF} \cdot \text{エチレングリコール}$ 溶液にて陽極処理を行う。このとき金属の部分的な化学侵食がストップするまで（明らかにガスの発生が停止するまで）、電流を上げてから電流を落とし、 5.4 A/dm^2 にて15～30分処理を行う。また過剰な電流密度は電解研磨を行い、不適当な電流密度は部分的な化学腐食を発生させ密着不良の原因になる。

プロセスNo.3は最も単純な方法であって、脱脂洗浄後、湿式ブラスト処理を施した上で電気めっきを行うものである。湿式ブラスト処理は、全面が均一な外観になるまでアブレイシブスラリー（泥状砥粒）でブラストする。グリッドは荒い100メッシュか、細かい1250メッシュを用いる。電気もしくは無電解法によるニッケルめっきなど、ニッケルを下地として利用する場合は最低1 μm の厚みが必要である。また、めっき後プロセスNo.1

図2 Marshall 法のめっき工程

と同様に熱処理を施す。

3. 2 Marshall法⁷⁾

エッチングされたチタンは水洗中に酸化膜を生成し、次のめっきの密着性を悪くする。従って、エッチング活性後、酒石酸またはクエン酸イオンによってチタンと溶解性錯塩を形成することにより、酸化膜の生成をさけ密着のよいめっきが得られる。図2に工程を示した。

活性化工程の塩酸浴は青色の濃淡から良否の可能性が予測できる。浸せき時間は多少合金によって異なる。一般的には約2時間を必要とする。

添加剤としての塩化白金酸はエッチング促進剤として有効である。また塩化白金酸の代わりに塩酸中に白金電極を浸せきし、この電極とチタン材を接触させることも効果がある。

図3 チタンへの無電解ニッケルめっき

3.3 Thoma法⁸⁾

チタンおよびチタン合金をクロム酸-フッ化水素酸溶液中で活性化することにより、金属中の卑な相を優先的に溶解し、ニッケルおよびクロムめっきを施し良好な密着強度 (70~110N/mm²) が得られる。この方法では、前処理後直ちにめっきを施さなくてもよい活性化工程が含まれているために、品物をマスキングすることで部分めっきが可能である。また熱処理を480°C 2時間処理することにより密着強度は更に向上する。

3.4 その他の方法⁹⁾

ジェットエンジンのベアリングライナー、コンプレッサーハブスリーブへの無電解ニッケルめ

図4 標準めっき工程

きの工程を図3に示す。この工程での最重要点は、エッチング処理であって、エッチング後の外観が不均一な場合、密着強度が低下する。

4. 新しいめっき前処理法

ここでは現在、当社が工業的規模で行っているチタンへのめっき前処理工程について示す。

このめっき前処理工程の特徴としては、他のチタンへのめっき方法のほとんどが、めっき処理後に密着強度を向上させる目的で熱処理を施しているが、本法では、熱処理を施さず十分な密着強度が得られるという点が上げられる。

標準めっき工程は図4に示す通りである。この工程では最初に自然に生成している酸化皮膜をより均一な厚みを持つ皮膜として、弱エッチング処理でのエッチングムラを防ぐ目的で陽極酸化処理を施している。これにより素材表面の不具合（機械加工による素材表面バラツキ）も発見できることになる。

次に還元性の弱酸により酸化皮膜を取り除く。

ここでの酸化皮膜除去の工程は、次の活性化処

図5 各処理工程後の表面粗さ(触針式粗さ計)

(a)安定化处理, (b)活性化処理

(c)弱エッチング処理, (d)電解陽極酸化

写真1 活性化処理後のチタン表面

理の効果を促進する目的で行う。

活性化処理では、浸せき時間に伴い表面が粗れ、凸凹が大きくなる(図5、写真1)。従って投錨効果の意味からすれば、浸せき時間を長くすることにより密着強度が向上することが考えられる。しかし、しゅう動部品等への焼付き防止を目的としためっき加工では、寸法精度も考える必要があり、浸せき時間は1～2分が最適である。

この活性化処理および安定化处理を施すことで、表面は活性化状態を保つ。たとえば、活性化された状態で約半日程度空气中に放置したとしても直接めっきに入ることが可能であり、クロスカット・

写真2 しゅう動部に使用されるチタンシャフト

(無電解ニッケルめっき 20～30 μm)

セロテープ密着テストにおいても皮膜は、はく離しない。

また、しゅう動部品へのめっきにおいて、その多くは耐摩耗性を必要とされることがある。この場合には、無光沢のニッケルめっきを3～5 μm 施した上に、酸性無電解ニッケルーリンめっきを20～30 μm 施し、400～450℃ 1時間加熱することによって、硬度を上げ、耐摩耗性を向上させることが可能である。また炭化ケイ素などを複合させた分散めっき(電解もしくは無電解めっき)を行う場合もある。

5. おわりに

以上、チタンとチタン合金へのめっきについて紹介した。チタン合金は組成も複雑で、全ての合金に対し単一工程で処理することは難しいように思える。しかし形状記憶合金として用いられているTi 50-Ni 50のような合金の場合、ステンレスの前処理として通常用いられている工程(塩酸電解→ニッケルストライク)で、使用目的に十分な密着強度が得られる。

従って、金属組成、使用目的に応じて適切なプロセスを用いることで、チタンの持つ優れた特徴を生かせる分野に活用されていくことを期待したい。

最後に当社にてしゅう動部品に無電解ニッケル20～30 μm 施した部品を写真2に示す。

参考文献

- 1) 金属時評・編集部編；新金属データブック
- 2) 表面技術総覧
- 3) 村瀬・小森；工業レアメタル，85（1984）
- 4) 西村；金表誌，31，625（1980）
- 5) J. W. Dini and H. R. Johnson；Plating and Surface Finishing，68 [10]，64（1981）
- 6) ASTM Designation B481-68
- 7) W.A.Marshall；Trans. of Insititute of Metal Finishing，44，（1966）
- 8) Martin Thoma；Plating and Surface Finishing，70 [S]，96-98（1983）
- 9) G. H. Graham，P&SF Report；Plating and Surface Finishing，July（1984）
- 10) M. A. WARNE，Materials Performance，August，32-38（1979）
- 11) M. Wrzecian，Garvano-Organic，44 [9]，156（1975）

貴社の信用と繁栄を守る高精度の膜厚計

コークール(電解式)メッキ膜厚計
EF-1000, G-07, GP-08

蛍光X線非破壊膜厚計
EX-8000

ベーター線式非破壊膜厚計
ベーターテクノスター BTC-55

上記の他にもあらゆる測定器がございます。 器種を選定する前に一度御相談下さい。

膜厚計の総合メーカー・販売輸出・英国エルコメーター社・米国コークール社 総輸入元

電 測 工 業 株 式 会 社
ELEC FINE INSTRUMENTS CO., LTD.

東京都中野区中央2-31 5電話(03)365-4411代 ファックス(03)371 1287 テレックス232-3181

デモが必要な場合は御遠慮なくお申しつけ下さい。