

# めっき皮膜の密着性入門

(Adhesion of Plating films)

大阪府立産業技術総合研究所

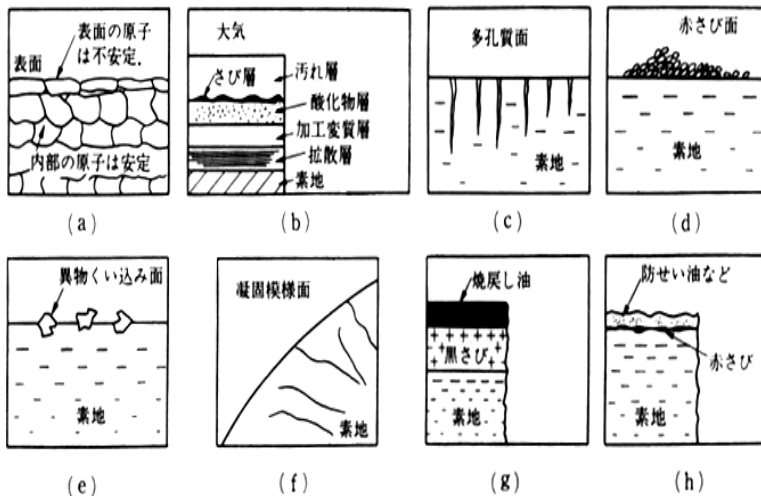
表面化学グループ

森河 務

<http://www.tri.pref.osaka.jp/group/surface/>

1. めっき皮膜の密着性  
素材とめっきの関係
2. 密着性向上のポイント  
めっき工程における密着性向上  
(前処理、めっき工程、後処理)
3. 当所での研究紹介  
プラスチック、アルミ合金、クロムめっき・・・

## めっき時に持ち込まれる様々な表面



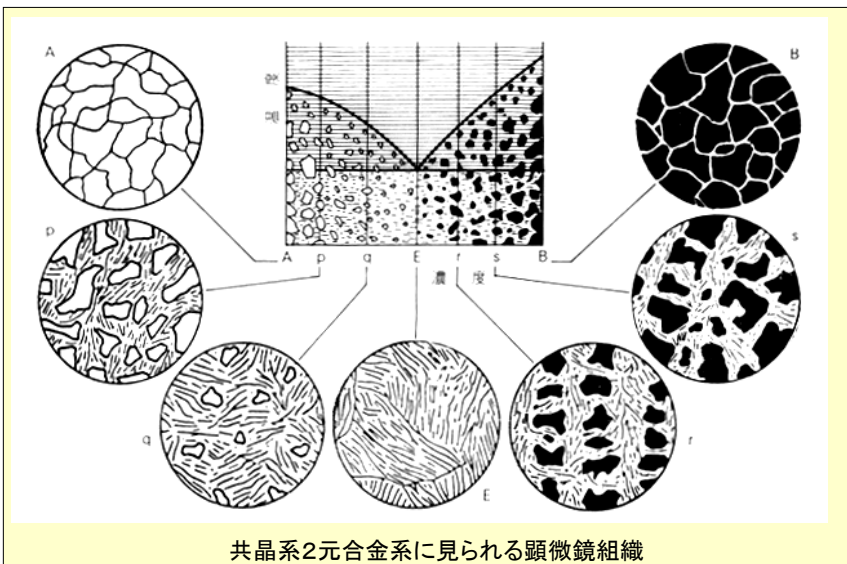
## 金属材料の表面

一次加工: 鋳物、粉末、鍛造、圧延などの

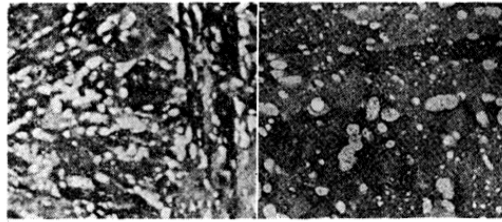
二次加工: 切削加工、研磨加工、塑性変形、放電加工、電解研磨、熱処理(焼入、焼きもどし)など

- ①酸化皮膜: 雰囲気ガスとの反応
- ②不動態皮膜: 緻密な酸化膜で耐食性あり
- ③さび発生面: 鉄鋼の赤さび、銅製品の緑青など
- ④スケール生成面: 高温で生じる厚い酸化膜
- ⑤非金属介在物: 材料中の金属間化合物、加工過程でまかれる非金属化合物など
- ⑥不均一組成(共析合金): 組成が異なる組織
- ⑦不純物析出: 活性化元素の表面濃縮
- ⑧加工変質層: 加工によって変質を受けた領域
- ⑨多孔質面: 鋳造品、焼結品など
- ⑩その他の汚染物質: 油、指紋、汗、ほこり、土砂、腐食性ガスなど

## 材料組成による組織変化 (共晶系の例)

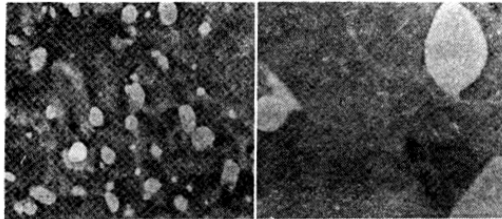


熱処理による組織の変化（鉄鋼）



(a) 500°C, 30 min 焼もどし

(b) 500°C, 100 h 焼もどし



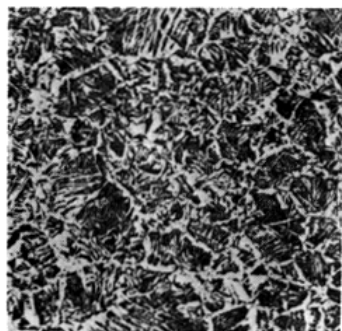
(c) 700°C, 30 min 焼もどし

(d) 700°C, 100 h 焼もどし

×10 000

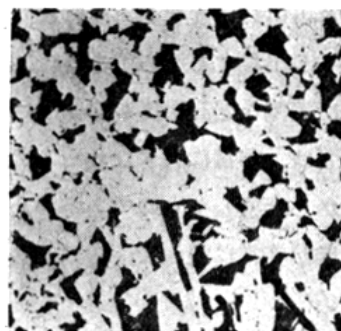
(0.3% Cの焼き戻しによる炭化物の大きさの変化)

熱処理による組織の変化（鉄鋼）



×40

(a) 冷却速度 105 deg/min



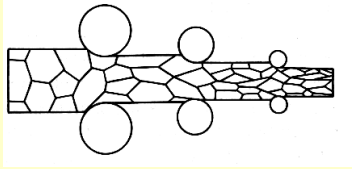
×40

(b) 冷却速度 1 deg/min

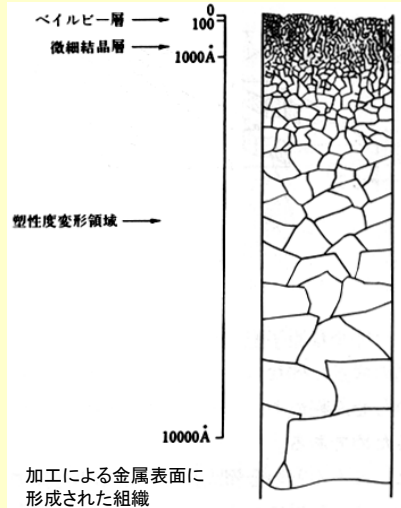
0.23% C鋼の冷却速度による組織の変化

## 加工による変化（変質層）

金属材料は加工時において受ける力、発生する熱、加工の雰囲気などによって影響を受ける



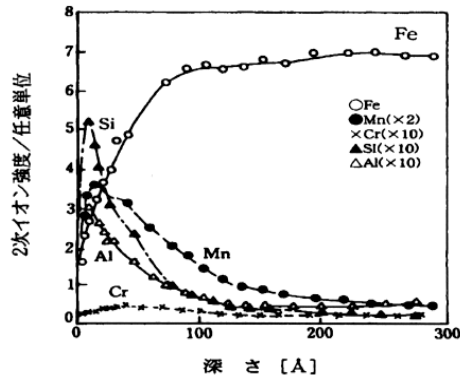
圧延による結晶微細化



奈良他：プレス技術, Vol.23, No.3p.26(1985)より

## 冷間圧延鋼板の表面分析

アルミキルド鋼 (C:0.045, Si:0.03, Mn:0.19, P:0.014, S:0.016, Al:0.054, Cr:0.040%)

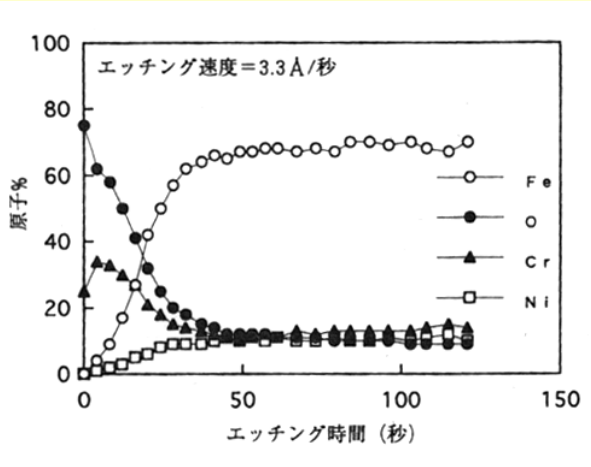


冷延鋼板（焼鈍後）表面の  
IMAによる深さ方向分析

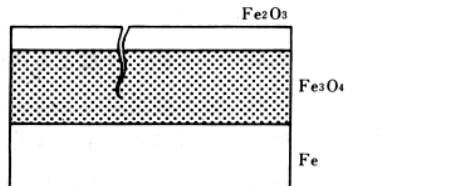
前田重義, 金属表面技術, 31, 352(1980)より

## 表面組成 (SUS304の不動態膜)

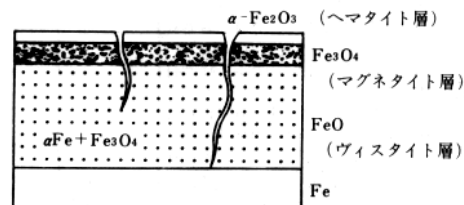
金属表面の組成はバルク組成と異なる



## 熱処理によるスケール形成 (鉄鋼の場合)

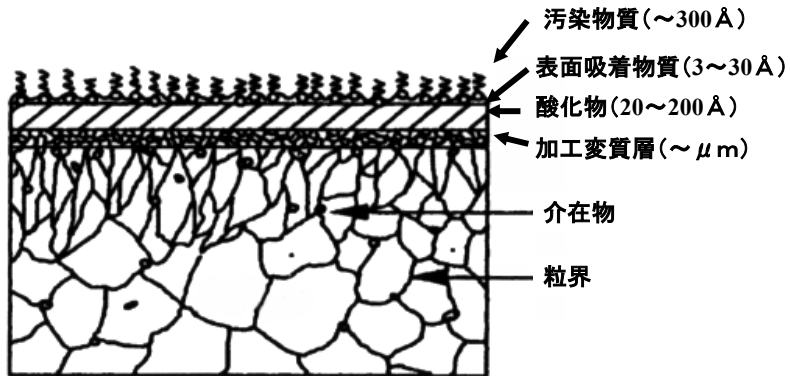


(a) 低温スケール



(b) 高温スケール

## 材料の实在表面は？



## 清浄な表面への調整役は前処理！

### 1. 前処理工程

#### ①脱脂

#### (②さび取り)

酸洗い(ピッキング): スケール、さび除去

エッチング: 加工変質層の除去

スマット除去: 酸洗、エッチングによって生じたスマット除去

#### ③活性化: 金属表面の形成された薄い酸化膜の除去

アルカリ脱脂後の中和も兼ねている

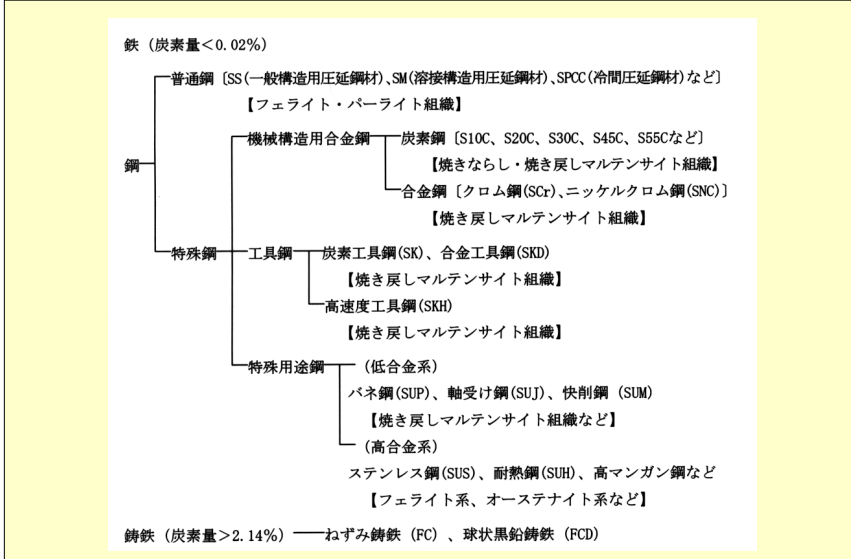
#### (④中間層形成)

#### (⑤ストライクめっき)

### 2. めっき

### 3. 後処理

## 鉄鋼材料の種類 (JISによる分類)



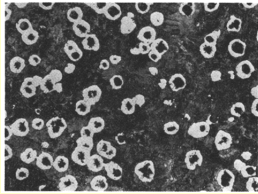
## 鉄鋼材料

### めっきに注意が必要な鋼材種

- ・Al-Cr-Mo鋼 ⇒ 表面酸化物
- ・Cr-Mo鋼 ⇒ 表面酸化物
- ・高炭素鋼 ⇒ 炭化物
- ・耐食性鋼 ⇒ 不動態膜
- ・黒鉛鋳鉄 ⇒ 黒鉛粒子
- ・硫黄快削鋼 ⇒ 硫化マンガン
- ・焼結合金 ⇒ 微細孔

十分な酸活性化が必要: クロム、ニッケル  
 酸化物の偏折を除去: ケイ素、アルミニウム  
 封孔処理あるいは十分な水洗: 焼結合金

## 素材へのめっき例（黒鉛鑄鉄）



球状黒鉛鑄鉄の組織写真<sup>1)</sup>  
 (黒球状は黒鉛で、これを囲む白部分はフェライト、地はパーライト)



黒鉛鑄鉄上のクロムめっき皮膜の断面写真<sup>2)</sup>

1) 入門金属材料と組織(大河出版)、2) 平松ら 表面技術,46,13(1995)より

## 銅系合金の種類とめっき難易度

### めっきしづらい銅系合金

#### ・ベリリウム銅

成分: ベリリウム約2%、コバルトあるいはニッケル0.25~0.5%

用途: スプリング、ベローズ、ギヤ、電気接点材

注意点: 表面に強固な酸化膜が形成

(酸活性化後、クロム酸などで溶解除去)

#### ・快削黄銅

成分: 鉛

用途: 機械加工性に優れる

ポイント: 表面に存在する鉛成分の除去

(ホウフッ酸などで鉛成分を除去)



## その他のめっき用素材とめっき難易度

素材の種類	特 長	用 途	めっき難易度
亜鉛ダイカスト	精密製造が可能。プラスチックにくらべ機械的強度が強い	自動車部品（把手）、冷蔵庫のハンドル、建築金物、照明器具	◎
アルミニウム、アルミニウム合金	軽量、引き抜き材。ダイカスト材があり、幅広く用いられている。空气中で酸化皮膜を形成しやすい	建材、電子部品、ハードディスク	○注1
マグネシウム合金	アルミニウムより軽量、活性が強く腐食されやすい	電子部品、自動車	△注2
モリブデン	高融点金属。耐熱性が高い	電子部品、電子管材料	×注3
タングステン	耐熱性が高い、融点が高い	X線対極、ガラス封入線	×注3
チ タ ン	軽い、耐食性が優れている	眼鏡フレーム、機械部品	×注3
セラミック	耐熱性が高く、腐食しない	電子部品（IC、抵抗、コンデンサーなど）	×注4
エンジニアリングプラスチック	軽い、耐熱性がある。耐衝撃性が優れている	自動車部品（ドア把手、ホイールカバーなど）	○注5

注1 アルミニウムの素材によっても、酸処理方法が異なる。

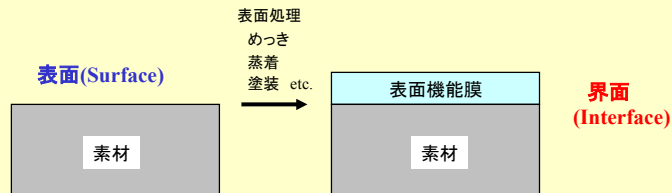
注2 アルミニウムよりもめっきが難しい。

注3 表面に強固な酸化皮膜が生成しているため、熱処理により密着性を向上させる。

注4 セラミックの種類により、直接密着し難い素材もある。

注5 エンジニアリングプラスチックでも、めっきし易い素材とそうでない素材がある。

## 材料表面、そして界面へ

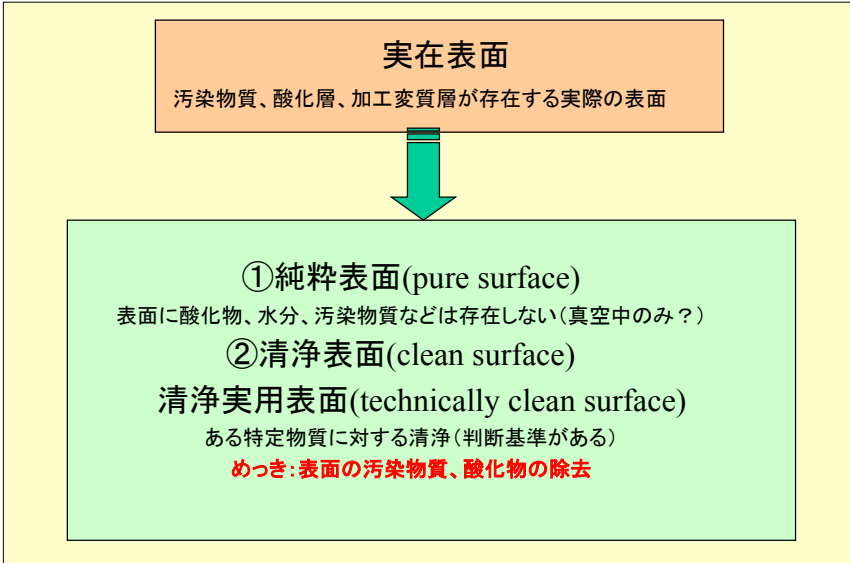


### 界面とは？

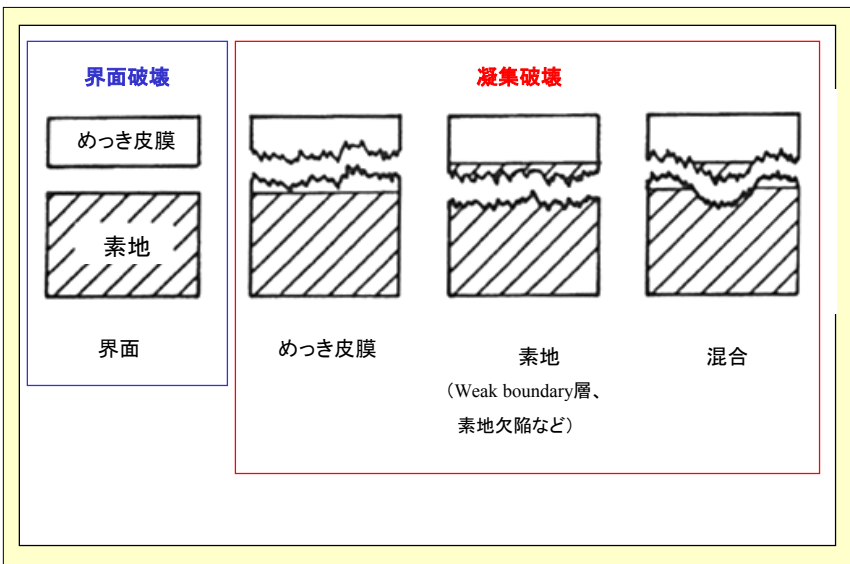
二つの物質が接触している場合、その境界面。狭義には気体と液体、または気体と固体との境界面を表面というのに対し、それ以外の二相間の境界面をいう。

表面処理  
 金属-金属  
 金属-有機物  
 金属-無機物

## 表面の清浄度による区分



## めっき皮膜の剥離状況



## 界面に働く力

**ファンデルワールスカ** (2kcal/mol)      投錨効果(アンカー)  
分子間に働く弱い分子間力に基づく結合      物理吸着

**双極子間に働く力** (3~7kcal/mol)      塗装・接着剤  
極性物質間に働く力、水素結合力など      化学吸着、金属せっけん

**イオン結合** (20~200kcal/mol)      食塩  
陰イオンと陽イオン間の電氣的引力による結合

**共有結合** (50~150kcal/mol)      酸化物  
2つの原子間における電子の共有      分子

**金属結合** (10~30kcal/mol)      金属-金属  
構成原始の価電子を全体で共有(自由電子)

## 水溶液からの金属の電析

非金属	H		無析出																	無析出	非金属				
He	Li	Be																	B	C	N	O	F		
Ne	Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl		
A	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br								
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I								
Xe	Cs	Ba	※	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At								
Rn	Fr	Ra	※※	中間金属			遷移金属				典型金属			中間金属		非金属									
非金属		活性金属																							

○: 水溶液から電析できる金属

## 金属の標準電極電位

		熱力学的 貴/卑	
		イオン化反応	$E^*$ (V vs. SHE)
貴 ↑	金	Au/Au <sup>3+</sup>	1.5
	パラジウム	Pd/Pd <sup>2+</sup>	0.99
	銀	Ag/Ag <sup>+</sup>	0.80
	銅	Cu/Cu <sup>2+</sup>	0.34
	鉛	Pb/Pb <sup>2+</sup>	-0.13
	ニッケル	Ni/Ni <sup>2+</sup>	-0.25
	コバルト	Co/Co <sup>2+</sup>	-0.28
	鉄	Fe/Fe <sup>2+</sup>	-0.44
	亜鉛	Zn/Zn <sup>2+</sup>	-0.76
	クロム	Cr/Cr <sup>3+</sup>	-0.74
	マンガン	Mn/Mn <sup>2+</sup>	-1.19
↓ 活性金属 電析困難 卑	ジルコニウム	Zr/Zr <sup>2+</sup>	-1.54
	アルミニウム	Al/Al <sup>3+</sup>	-1.66
	チタン	Ti/Ti <sup>2+</sup>	-1.63
	マグネシウム	Mg/Mg <sup>2+</sup>	-2.37

$2H^+ + 2e \Rightarrow H_2$

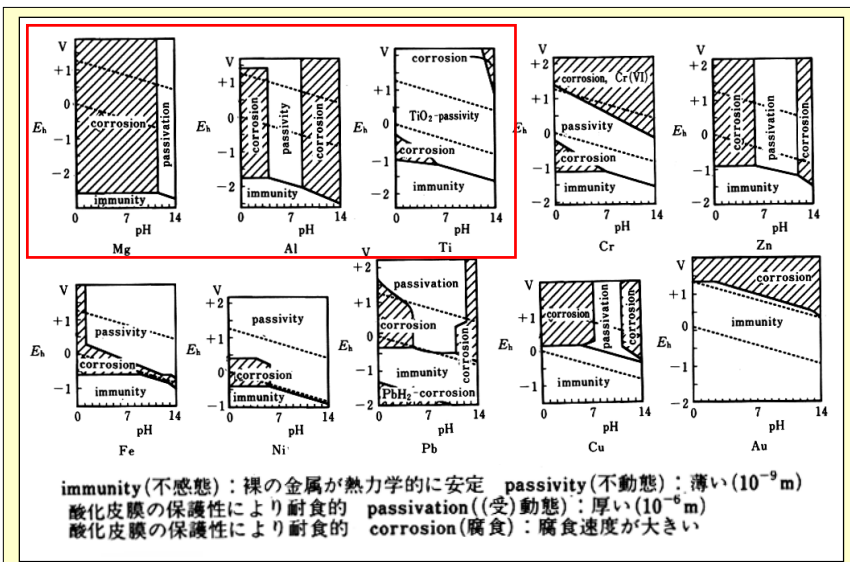
$M^{n+} + ne \Rightarrow M^0$

金属に水素発生以上の電位をかけるとできれば金属が安定になる。

$M + H_2O \Rightarrow MO + H_2$

## 水溶液中での金属の状態

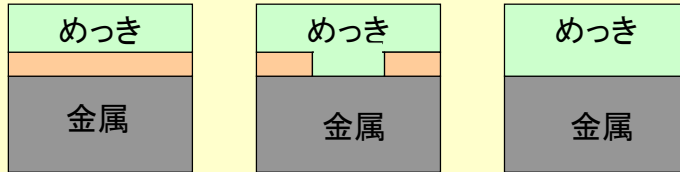
図中の点線は水の安定領域(水素と酸素の標準電位を示す)



## めっきの状態

- 金属—金属結合
- (どこまで汚染物質、酸化物を減らせるか)

密着力 < 密着力(一部金属結合) << 密着力(金属結合)



## めっき工程

前処理工程	目的	備考
(1)脱脂(浸漬、+/-電解、高速電流反転PR、超音波併用)	有機化合物の除去	
(2)酸洗(浸漬、+/-電解)、ブラスト、エッチング	酸化物除去、スマット除去 表面の粗化	水素脆性 (P),(C)
(3)活性化; ジンケート (Zn) 処理 触媒付与 (Sn, Pd) 処理 逆電解処理、高速電流反転	Zn結晶核の生成 Pd結晶核の生成	Al, Mg (P),(C)
(4)ストライクめっき; Ni, Cu等	酸化物除去、素材の溶解 表面清浄、酸化物還元作用、拡散防止、酸素の捕捉、接着剤の役目	Crめっき 難めっき 素材
Fe系素材: (1)→(2)→(4)、Cu系素材: (1)→(2)→(4)、SUS系素材: (1)→(2)→(3)or(4) Al, Mg系素材: (1)→(2)→(3)→(4)、 ヒミックス (C) 系素材: (1)→(2)→(3)、プラスチック (P) 系素材: (1)→(2)→(3)		

## 除去しなければならぬ汚れの種類

### 有機物の汚れ

- ①動物性油脂：ラード、鯨油、羊油など
- ②植物性油脂：菜種油、大豆油、オリーブ油など
- ③鉱物性油脂：機械油、スピンドル油、グリースなど
- ④混合油：上記を混合したもの
- ⑤指紋：動物性油で塩を含んでおり腐食性大

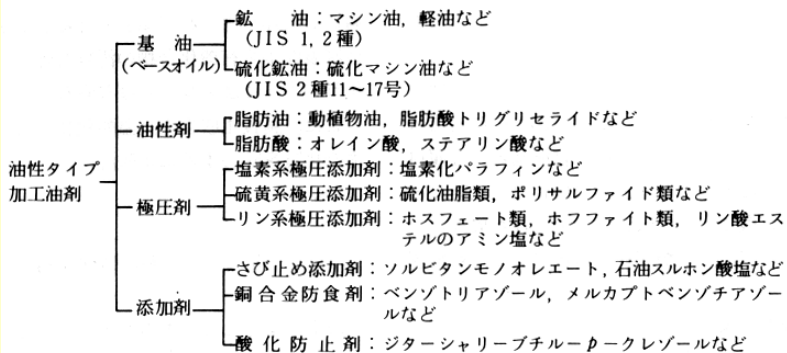
### 無機物の汚れ

- ①さび
- ②酸化膜
- ③不動態膜
- ④スケール：空气中で熱処理されて形成される比較的厚い膜
- ⑤スマット：アルカリエッチング、酸洗いにより付着しす状粒子
- ⑥ほこり：鋳物などの砂、土砂など

### その他

- ⑦バフかす：研磨剤の残渣（研磨粒子と油脂の混合）

## 油性タイプ加工油の種類



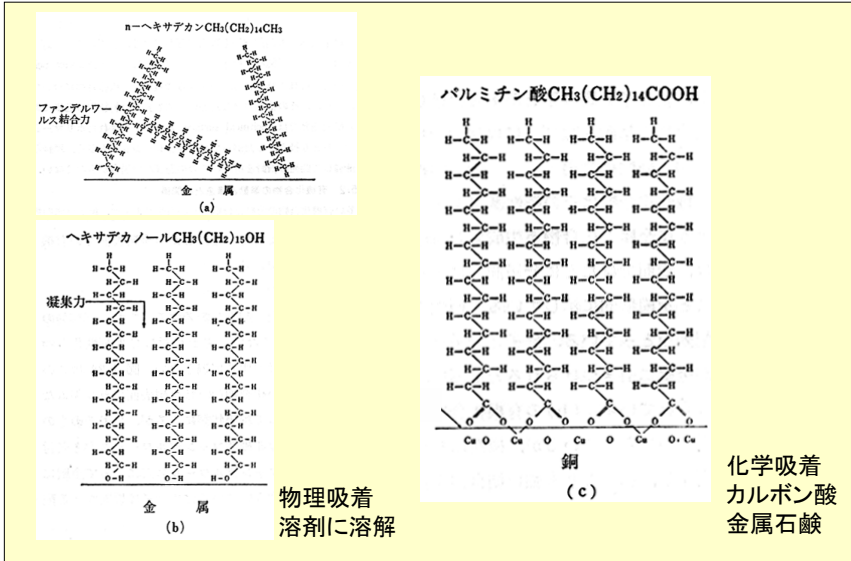
(水溶性タイプの加工油剤はこの他に乳化剤、消泡剤が含まれる)

### 油の種類に応じた脱脂法

アルカリ脱脂：動植物性油系

溶剤脱脂、エマルジョン脱脂：鉱物油系

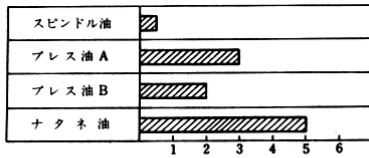
## 油成分の吸着状況



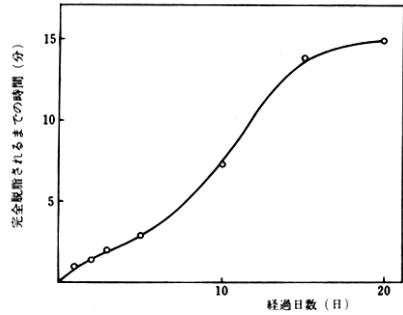
## 主な脱脂方法

- \* 浸漬脱脂液 (予備脱脂)
  - アルカリ脱脂
  - 溶剤脱脂
  - エマルジョン脱脂
- \* 電解脱脂 (仕上げ脱脂)
  - ① 陰極脱脂
    - 水素ガス発生
    - 酸化物の還元
    - (浴中の金属が析出する、水素脆性の恐れ)
  - ② 陽極脱脂 (主に鉄鋼)
    - 酸素ガス発生
    - 有機物汚れを酸化分解
    - (金属表面に不動態膜形成)
  - ③ PR脱脂
    - 陰極、陽極を周期的に反転

## 油の種類、状態による脱脂時間の変化



- 完全脱脂されるまでの時間 (分)
- (1) 脱脂剤濃度: 30g/L 油塗布後 7日  
温度: 60°C
- (2) 脱脂剤組成
- |           |        |
|-----------|--------|
| オルソケイ酸ソーダ | 30 (%) |
| メタケイ酸ソーダ  | 20     |
| 三リン酸ソーダ   | 10     |
| ソーダ灰      | 35     |
| 界面活性剤     | 5      |



脱脂剤濃度: 30g/L 塗布油: プレス油  
温度: 60°C

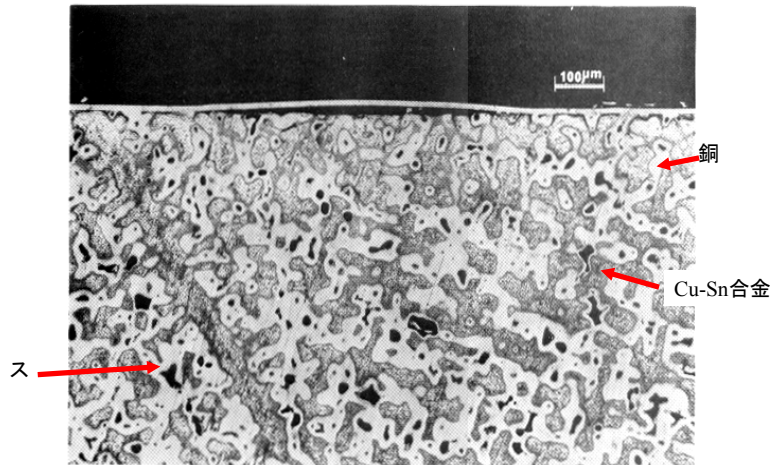
油の種類

油の経時変化

(経過時間にも内、油は重合、酸化され脱脂しにくくなる)

高崎晴之 実務表面技術.33.294(1986)より

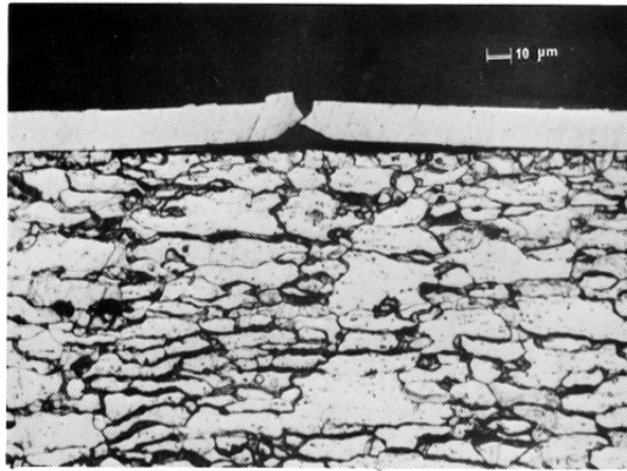
## 青銅鑄物 (BC6) 材上のNi-Crめっきの剥離



兼松、鈴木ら(めっき欠陥の顕微鏡写真集)より



トリNi-Crクロムめっきの剥離



兼松、鈴木ら(めっき欠陥の顕微鏡写真集)より

酸洗 (スケール、酸化物、加工層の除去)

鉄鋼

- ・ 5~10%塩酸 (40°C以下)、5~10%硫酸 (約70°C)

銅および銅合金

- ・ キリンス (硝酸+微量の硫酸、塩酸)

亜鉛

- ・ 希塩酸、希硫酸など

アルミニウムおよびその合金

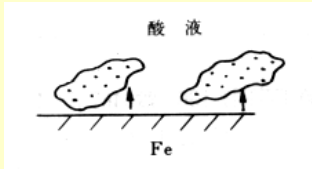
- ・ アルカリ浴⇒スマット除去 (硝酸、硝フッ酸など)
- ・ 硫酸、硝フッ酸

電解酸洗 (陰極、陽極法)

機械的除去 (ブラスト、バレル研磨、バフ研磨など)

## スマット除去（エッチング残渣）

### (1) 浸漬法

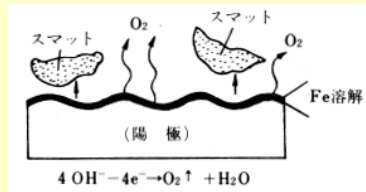
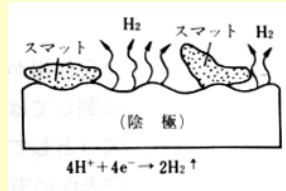


アルカリ+酸化剤  
アルカリ+キレート剤  
酸+酸化剤など

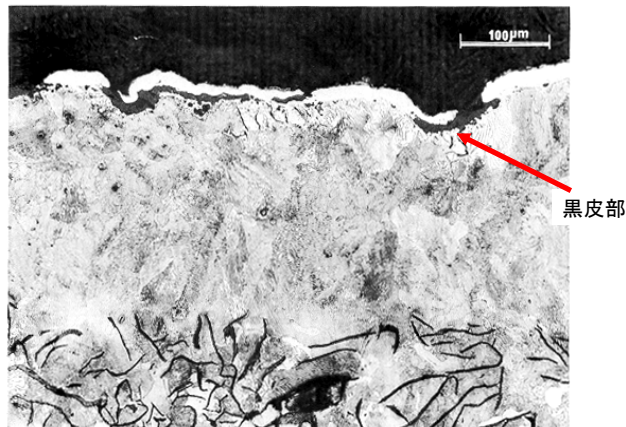
### (3) 超音波法

超音波により物理的に除去

### (2) 電解法



## 鑄鉄黒皮部によるめっき



片状黒鉛鑄鉄黒皮部への銅めっき

## 酸活性化

目的: 清浄化された金属面の薄い酸化物を除去し、活性な金属を露出させる。(アルカリ脱脂後の中和処理も兼ねる)

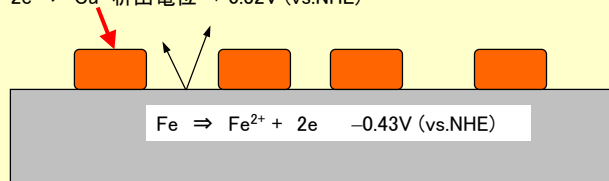
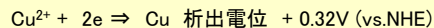
数%の硫酸、塩酸に 5~20秒程度浸漬

ポイント: 清浄な酸(希硫酸あるいは塩酸)を用いる  
 活性化後の水洗水は清浄なものを用いる  
 (活性面への汚れ防止)

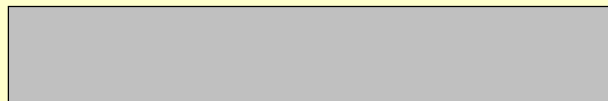
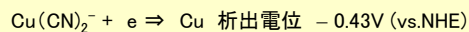
## めっき工程での密着性改善 (めっき液の選定)

例: 鉄鋼への銅ストライクめっき

### ●硫酸銅めっき浴を選ぶと



### ○シアン化銅めっき浴を選ぶと



## ストライクめっき

JIS用語 「ストライクとは、特別な作業条件または浴組成を用いて、短時間めっきを施すこと。密着性を浴したり、被覆力を向上させる目的で行う」

めっき液：金属イオン濃度が薄いものが多い

めっき条件：比較的高い電流密度（電流効率低い）状況で短時間めっきする。

めっき品：ステンレス、アルミニウム、マグネシウムなどの難めっき素材

### ストライクめっきの例

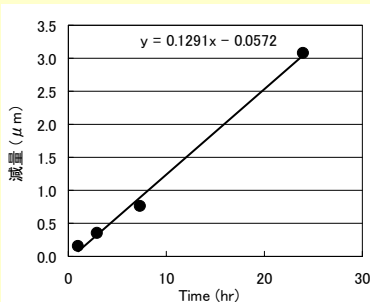
・ニッケルストライクめっき

⇒ ステンレスへのウッド浴の適用

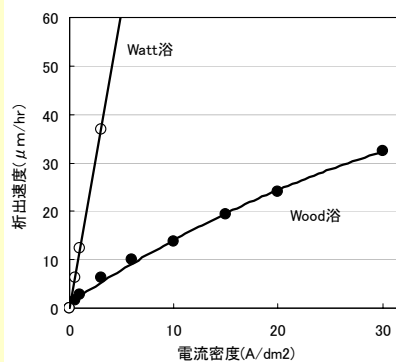
・銅ストライクめっき

⇒ 鉄・亜鉛ダイキャスト、アルミニウムなどの亜鉛置換膜へのシアン化銅めっきなど

## ウッド浴の特徴

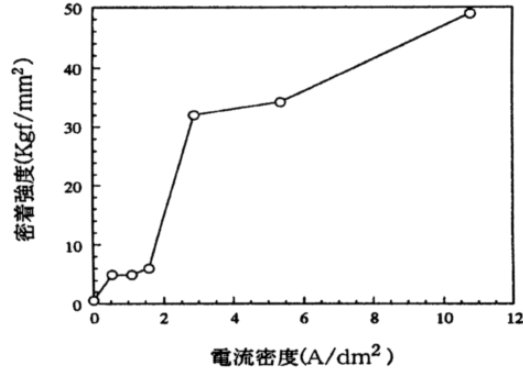


ウツド液中浸漬におけるSUS304材の腐食速度(0.4 Å/s相当)



ウツド浴からのNiめっき速度の電流密度依存性(効率10~20%)

## ウッド浴の特徴



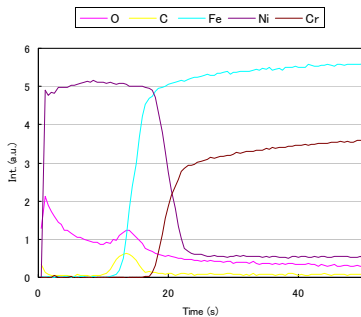
ステンレス上へのニッケルストライクめっき  
の密着強度に及ぼす電流密度の影響

全国鍍金工業組合連合会：昭和59年度活路開拓調査指導事業報告書 新素材へのめっき技術の開発と合金めっきの新しい用途開発(1985)より

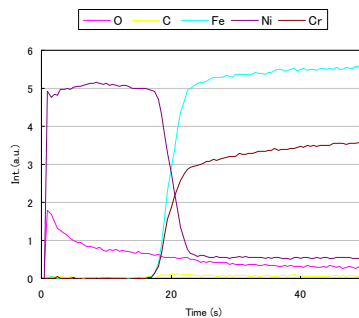
## ウッド浴の特徴 (SUS304材)

GDS(グロー放電発光分析)によるめっき界面の分析

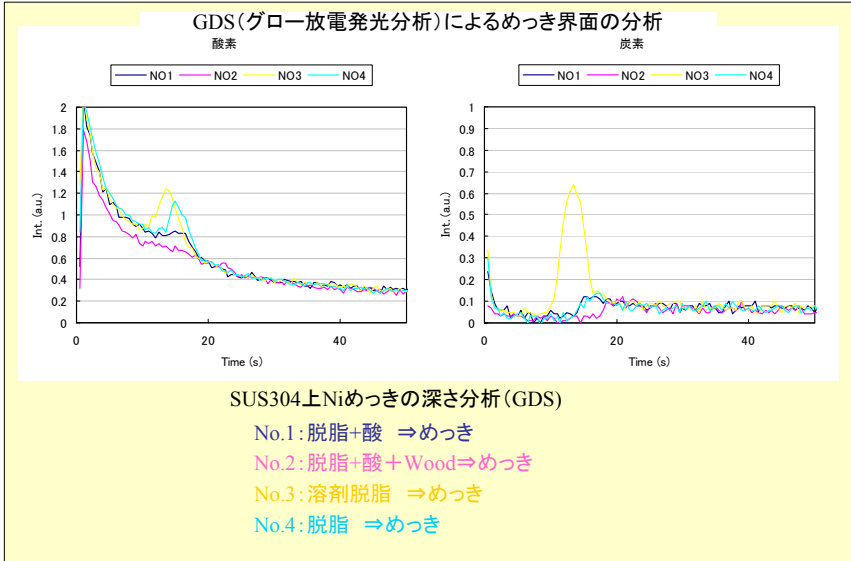
前処理なし ⇒ 直接Niめっき



電解+酸活性⇒ウッド浴 ⇒ Niめっき



## ウッド浴の特徴 (SUS304材)



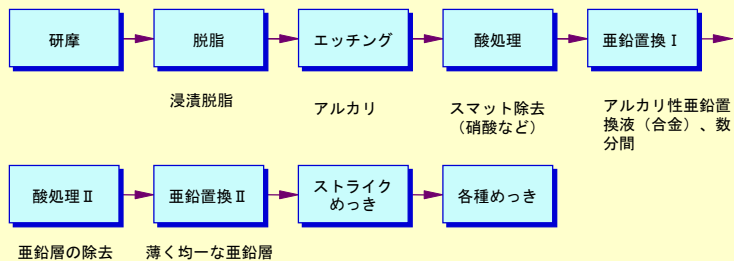
森河, 未発表データ

## 亜鉛置換法によるアルミニウム合金へのめっき

亜鉛置換処理: 亜鉛より卑な金属(アルミニウム、マグネシウムならびにその合金)上へ密着性の良いめっき皮膜を得るための前処理

表面の酸化膜を除去すると同時に活性なアルミニウム新表面へ亜鉛を置換析出させて、アルミニウムが酸化膜を形成することを防ぐ。

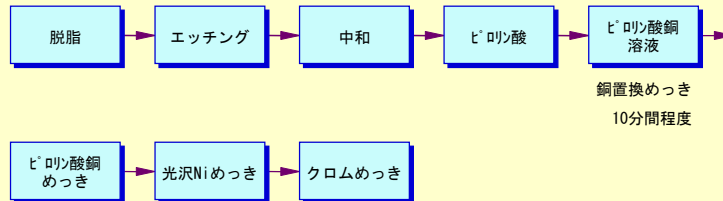
### アルミニウム合金へのめっき工程例



## アルミニウム合金への直接銅めっき法

亜鉛置換法で得られためっき皮膜では、中間層に設けた亜鉛層が腐食されやすい。銅を直接めっきできるなら、腐食環境での問題が解決し、耐食性は向上することが期待できる。

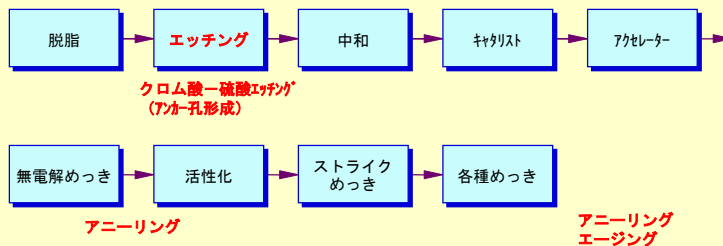
### アルミニウム合金への直接銅めっき工程例



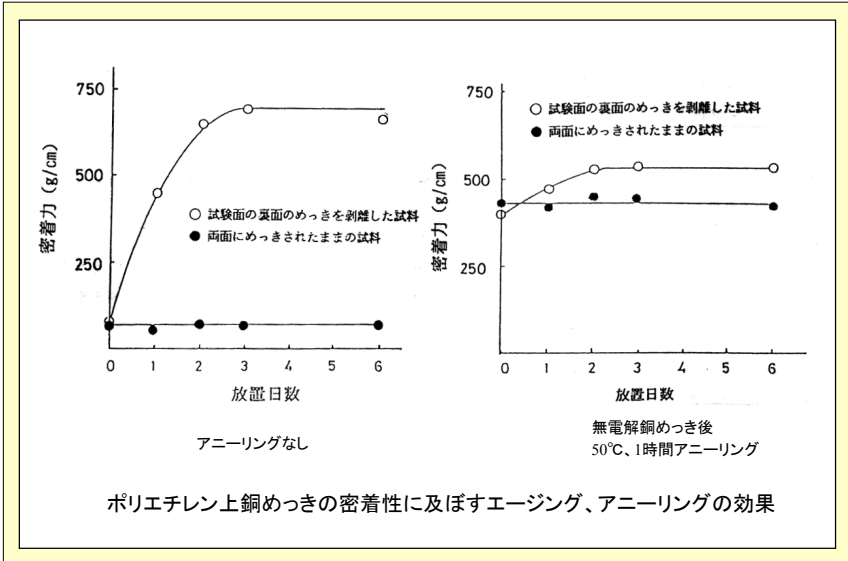
## 後処理による密着性の改善法

各種プラスチックへのめっきの密着性の改善としては、無電解めっき後のアニーリング(加熱処理)、めっき後のアニーリング、エージングなどによって密着力は向上する。

### プラスチックへのめっき工程例

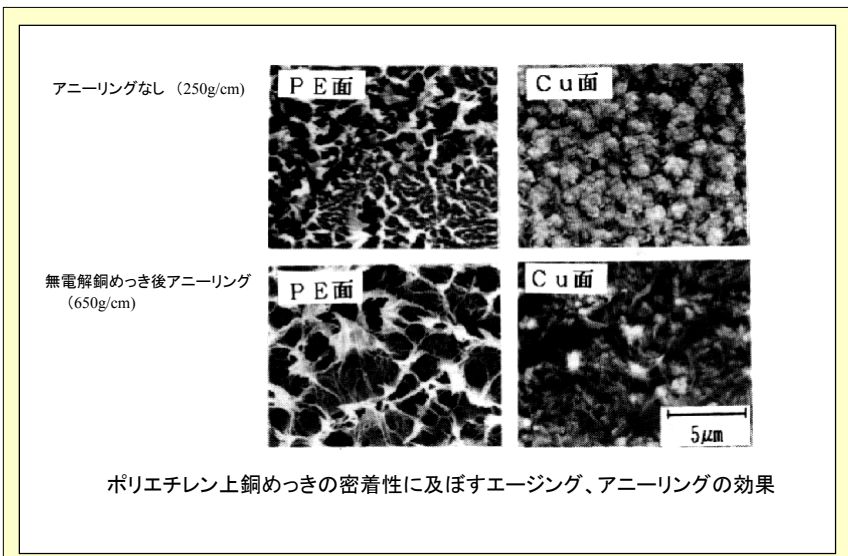


## 後処理による密着性の改善法



森河ら, 大阪府立産業技術総合研究所報告, 2. 29 (1989) より

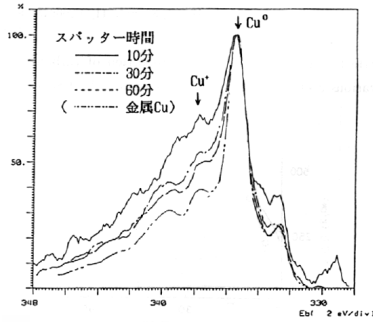
## 後処理による密着性の改善法



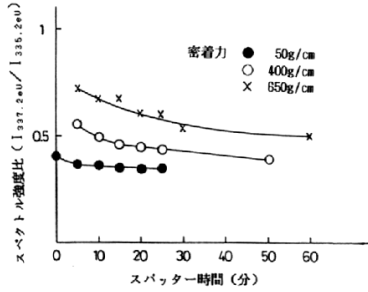
森河ら, 大阪府立産業技術総合研究所報告, 2. 29 (1989) より



## 後処理による密着性の改善法



密着力の良い試料を剝離した場合におけるCu面のAr  
 スパッタによるCu LMM オージェスペクトル  
 スパッタ条件: Ar, 2kV, 20mA 触媒化: Ag



Ar スパッタによるスペクトル強度比の変化  
 Cu<sup>+</sup>ピーク: 337.2eV, Cu<sup>0</sup>ピーク: 355.2eV

ポリエチレン上銅めっきの密着性に及ぼすエージング、アニーリングの効果  
 (密着力の向上とともに界面銅側は黒色に変色)

⇒ 界面でのCu<sup>+</sup>形成 ⇒ 弱い分散力から親水基-Cu<sup>+</sup>間の双極子力へ変化)

森河ら, 大阪府立産業技術総合研究所報告. 2. 29 (1989) より

## 密着力の改善法 (熱処理による合金化)

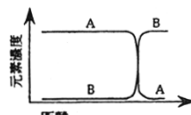
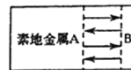
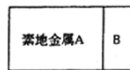
JIS8645 無電解Niめっきの密着性向上のための熱処理条件

素地金属	時間 h	温度 ℃
鉄及び鉄合金	1~1.5	210±10
銅及び銅合金	1~1.5	190±10
アルミニウム及びアルミニウム合金	1~1.5	160±10*
	1~1.5	130±10**

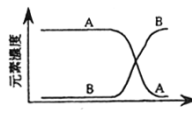
\*非熱処理合金

\*\*熱処理合金

めっき皮膜

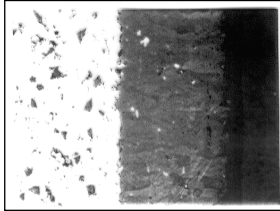


急峻な界面  
(Interface)

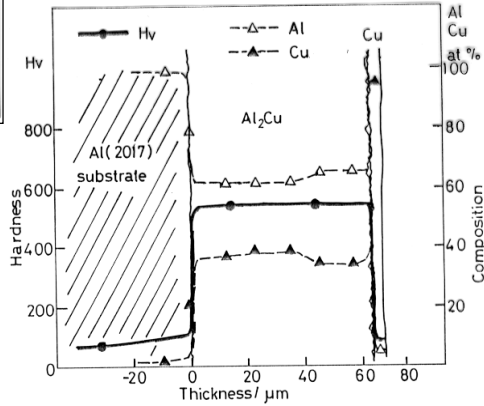


A-B 相互拡散層  
(Interphase)

## 密着力の改善法 (熱処理による合金化)



加熱温度580°C、1時間  
ピロリン酸銅めっき 30 μm



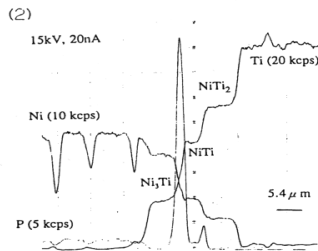
横井ら、未発表データ

## 密着力の改善法 (熱処理による合金化)

Ti上のCuストライク+Ni-BNめっきの熱処理による密着性改善効果



Ni-P-BN plating interface Ti-alloy



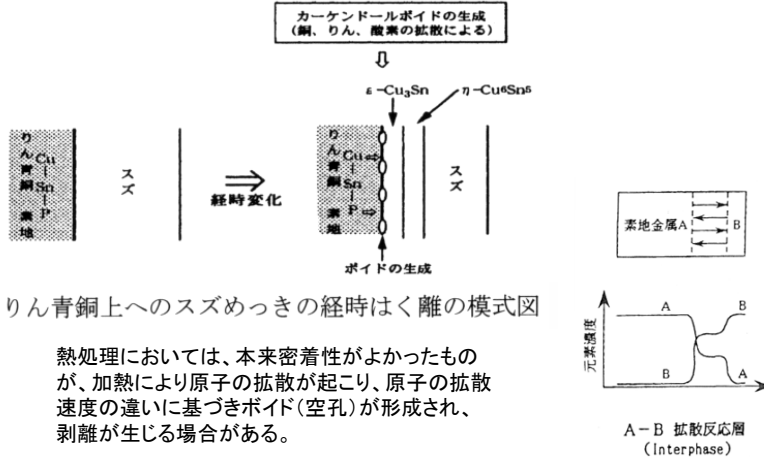
Cross-sectional analysis of the Ti/Cu/Ni interface, heat-treated at 1123K×3.0h under 10<sup>-4</sup>Pa.  
(1) SEM image, (2) EPMA scanning chart

Results of bending test for modified Ti alloy bar (Ti-6Al-4V).

Test NO	activation	Cu strike	Ni plating	diffusion temp.	diffusion time	adhesion property
1	A	A	A	923K	1.0h	good
2	A	A	B			good
3	A	B	B			good
4	B	B	B			good
5	B	A	A			good
6	A	A	A	823K	3.0h	good
7	A	B	B			good
8	B	A	A			good
9	B	A	B	723K	5.0h	good
10	B	A	A			poor
11	B	A	A			bad
12	B	A	B			bad
13	A	A	B	623K	3.0h	bad
14	B	A	B			bad
15	A	A	B			bad
16	B	A	B			bad

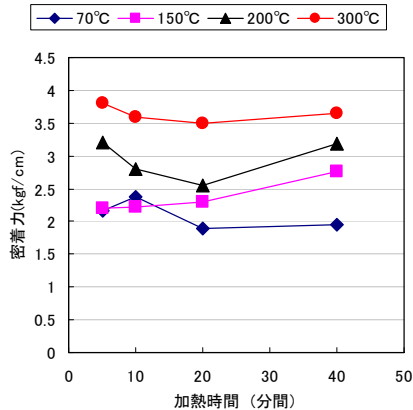
activation : A : 313K×0.6ks, B : 313K×1.2ks  
Cu strike : A : CuSO<sub>4</sub>, B : CuCN  
Ni plating : A : 10A/dm<sup>2</sup>

## 密着力の変化（熱処理による弊害）

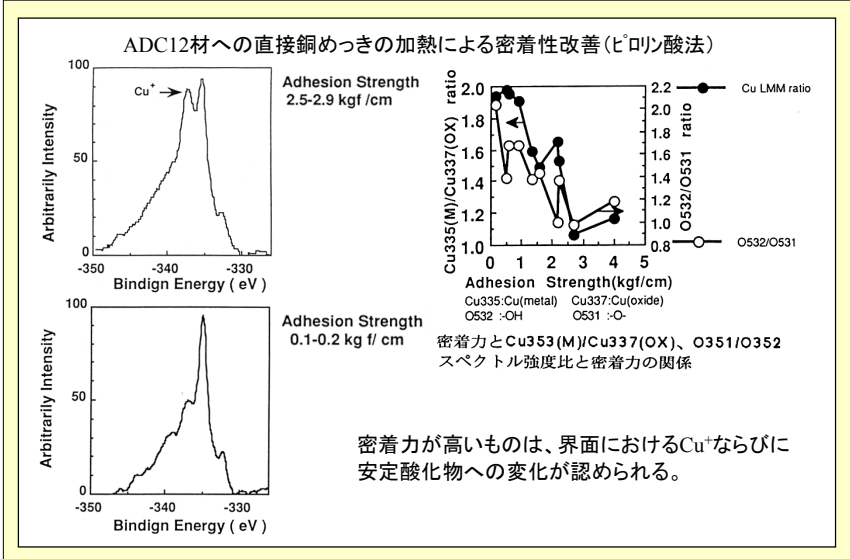


## 密着力の改善法（熱処理による界面状態変化）

ADC12材への直接銅めっきの加熱による密着性改善(ピロリン酸法)



## 密着力の改善法（熱処理による合金化）



横井, 森河ら, 未発表データ

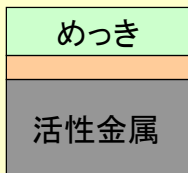
## 活性金属へのめっきの密着性

- 活性金属上では極めて薄い酸化層の形成

素材に存在する厚く安定な金属酸化物層は界面間の結合力に乏しいため除去しなければならない。

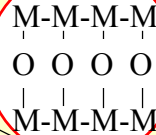
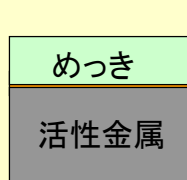
いわゆる金属状態に近い表面状態で置換めっきすることが望ましい。この状態では、加熱処理により界面のめっき金属の一部が酸化され酸素を介した結合状態が形成される。

密着力Poor



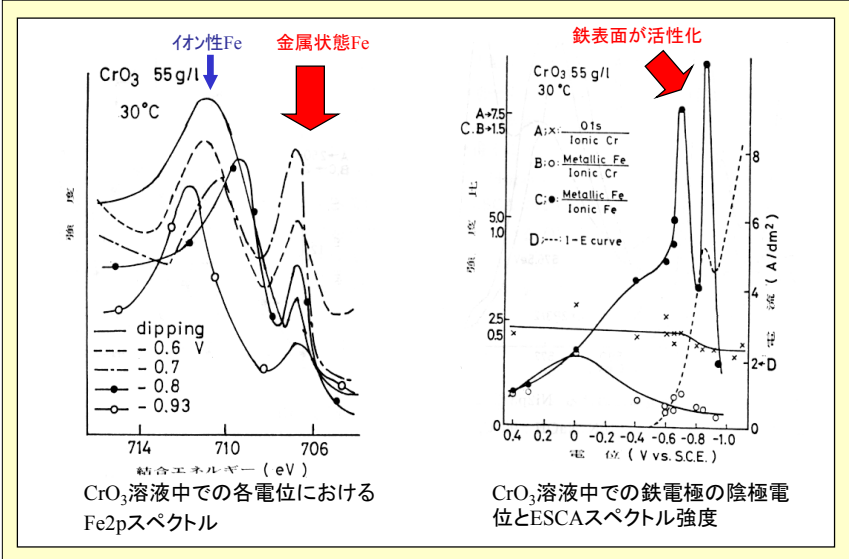
厚く安定な酸化物  
すでに結合力なく  
(分子間力のみ)

密着力強化



水酸化物の水素結合力あるいは脱水による酸素ブリッジ化  
(双極子間力あるいは共有性結合)

### クロムめっき液中での鉄の表面状態（陰極活性化）



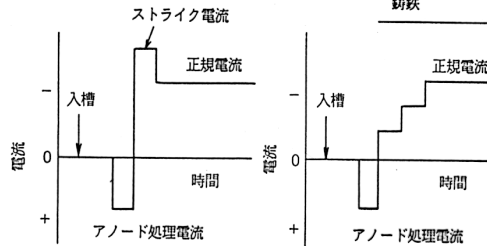
森河, 未発表データ

### めっき電流操作による密着性改善（クロムめっき）

クロムめっきの密着性改善としては陽極処理、電流操作などが行われる。

（陽極処理は、完全な脱脂と化学的活性化されるといわれている。）

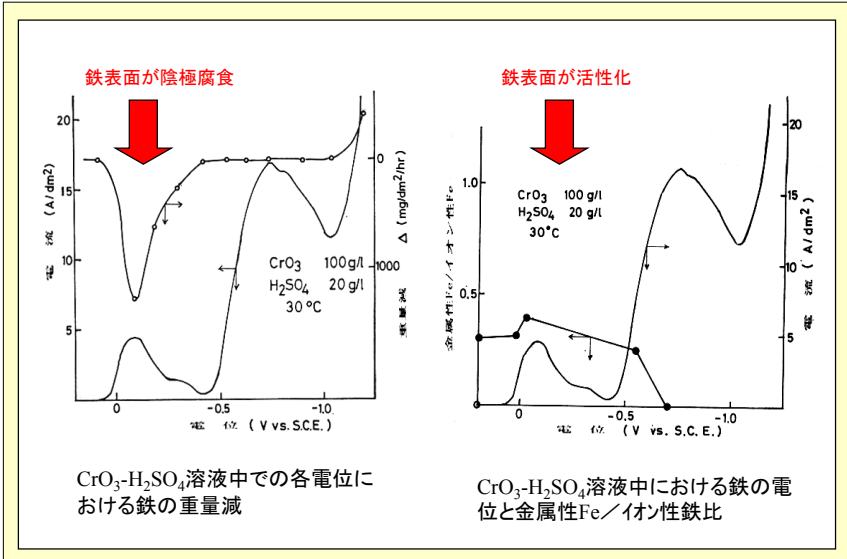
素材	厚さ μm		
	5	25	125~250
低炭素鋼	30秒~1分	2~4分	5~10分
高炭素鋼	15"~30秒	1.5~1"	3~5"
Ni - Cr - Mo鋼	1分	5~6"	10~15"
Ni - Cr鋼	30秒~1分	2~3"	5"
高速度鋼	10"~15秒	15~30秒	1~2"
鋳鉄	3"~5"	10~15"	20~30秒



(a) 形状の複雑な部品、鋳鉄

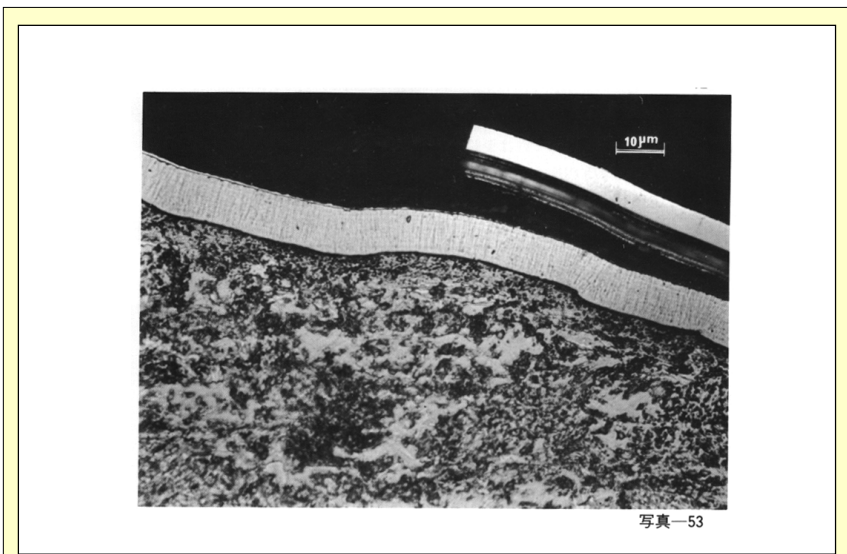
(b) 大型部品

クロムめっき液中での鉄の表面状態（陰極活性化）



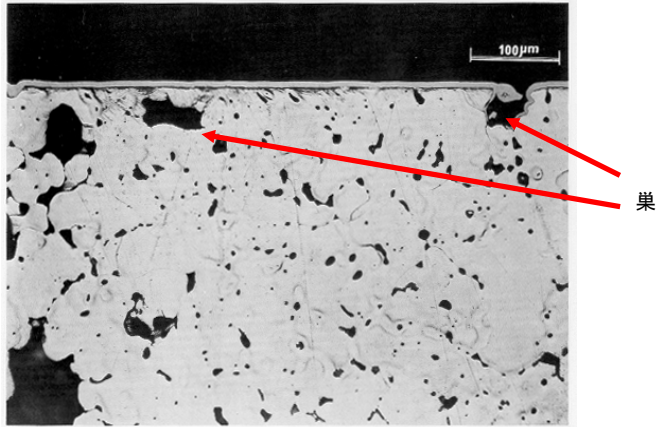
森河、未発表データ

半光沢Niと光沢Niめっきの層間での剥離例



兼松、鈴木ら(めっき欠陥の顕微鏡写真集)より

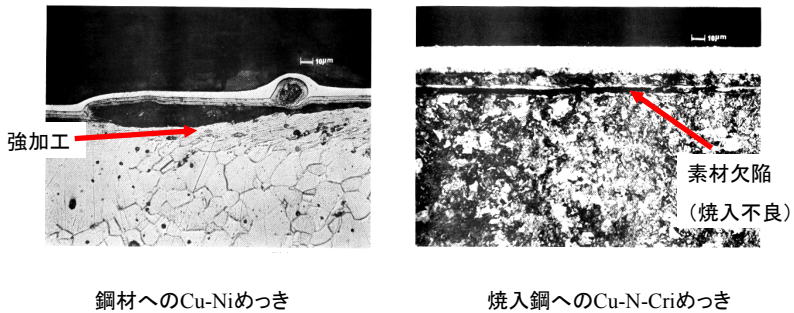
青銅鑄物への無電解Niめっき



青銅鑄物(BC6)切削面への無電解Niめっき

兼松、鈴木ら(めっき欠陥の顕微鏡写真集)より

素材欠陥による剥離

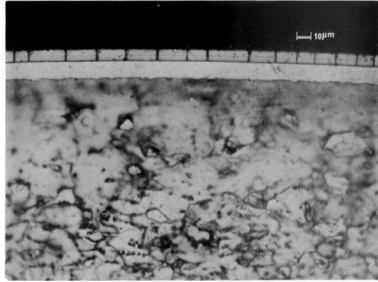


鋼材へのCu-Niめっき

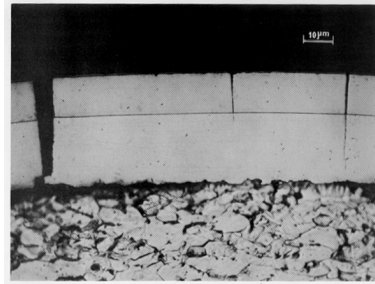
焼入鋼へのCu-N-Crめっき

兼松、鈴木ら(めっき欠陥の顕微鏡写真集)より

## 加工によるめっき皮膜の割れ



鋼材上ダブルNi-Crめっき  
(曲げ部分)



鋼材上ダブルNi-Crめっき  
(曲げ部分)

兼松、鈴木ら(めっき欠陥の顕微鏡写真集)より

## 文献値に見られるめっき皮膜の密着力

素 材	めっき皮膜	密着強度	評価方法	
金	Fe	Crめっき	40.8 Kgf/mm <sup>2</sup>	引抜き試験
	SUS	Niストライク	15.4 Kgf/mm <sup>2</sup>	リングシェア
	//	Cuストライク	14.5 Kgf/mm <sup>2</sup>	//
風	Al	Niめっき	25 Kgf/cm	はく離試験
	Al陽極酸化	//	14 Kgf/cm	//
	Siウエー	無電解Ni	8 Kgf/4mm <sup>2</sup>	垂直引張試験
	//	//	4 Kgf/4mm <sup>2</sup>	L字型引張試験
高 分 子	ABS	無電解Ni	50 Kgf/cm <sup>2</sup>	垂直引張試験
	EP	//	3 Kgf/cm <sup>2</sup>	//
	強化ナイロン	//	3 Kgf/cm	はく離試験
	PBT	//	2 Kgf/cm	//
セ ラ ミ ク	96%7ミナ	無電解Cu	1.3 Kgf/mm <sup>2</sup>	垂直引張試験
	//	無電解Ni	1.9 Kgf/mm <sup>2</sup>	//
	7ミナ	//	12 Kgf/4mm <sup>2</sup>	//
	//	//	4 Kgf/4mm <sup>2</sup>	L字型引張試験
	//	//	2 Kgf/mm <sup>2</sup>	垂直引張試験
	ITO膜	//		

めっき皮膜のみの剥離だけでなく素材側の破壊も含まれる

平松ら 表面技術,46,13(1995)より

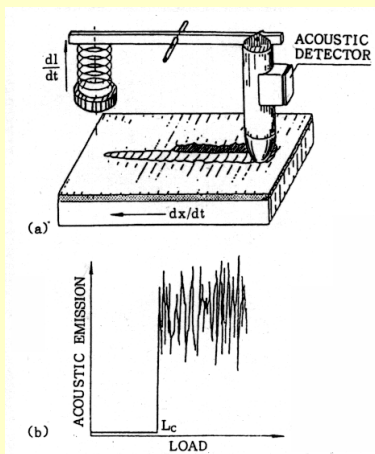


## 密着性試験 (JIS H8504より引用)

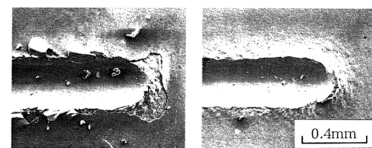
試験方法	めっき金属										備考	
	ニッケル	クロム	ニッケル -クロム	銅	金	銀	亜鉛	カドミ ウム	すず	ニッケル -すず		
やすり試験	○		○	○							○	
と石試験	○	●									○	50 μm以上のめっきが必要
へらしごき試験												
押出し試験	○	●	○	○							○	50 μm以上のめっきが必要
エリクセン試験	○	●	○	○							○	
ショットピーニング試験							●					主に厚付け銀めっきに適
パレル研磨試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	比較的薄いめっきに適
テープ試験	○			○	○	○	○	○	○	○	○	50 μm以下の薄いめっきに適
はんだ付け試験	○			○		○					○	薄いめっきには適
たがね打込試験	○	○	○			○					○	
けい線試験	○		○	○	○	○	○	○	○			
曲げ試験	○	●	○	○	●	●	●	●	●		○	
巻付け試験	○	○	○	○							○	
引張試験	○	●	○								○	
加熱試験	○	○	○		●	●				○	○	
熱衝撃試験	○	○	○	○	●	●				○	○	
陰極電解試験	○	○	○									

密着性試験の判定は、破壊された近傍を目視で行う定性的な試験である。

## スクラッチテストによる密着性試験



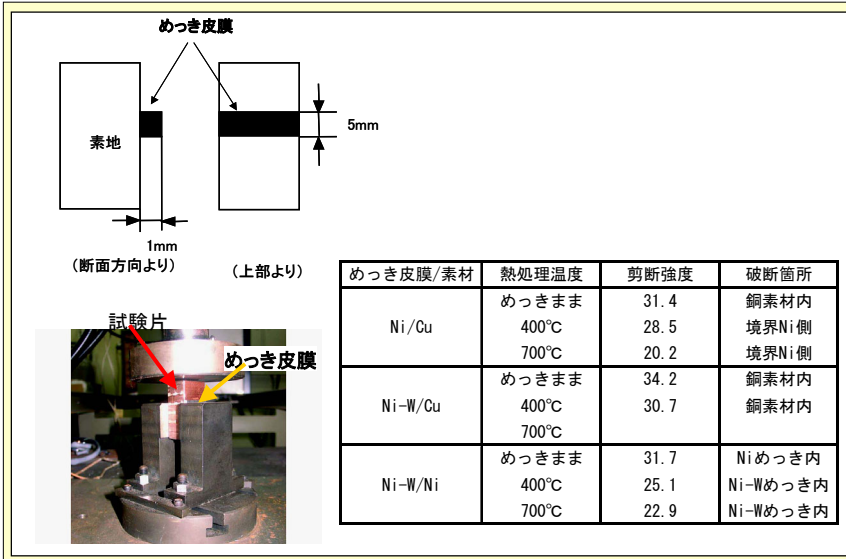
AEスクラッチ試験<sup>1)</sup>



SUS上の無電解Niめっきのスクラッチ試験状態<sup>2)</sup>  
(ストライクめっき電流密度の差)

1) 熊谷ら 金属表面技術,37,p575(1986)、2) 平松ら 表面技術,48,p687(1997)より

## 剪断試験による密着性評価



NEDO 地域コンソーシアム 中小企業創造基盤型「環境にやさしいクロム代替めっき技術開発とその実用化研究」成果報告書(平成13年3月)より

## まとめ

めっき技術においては、密着性を発揮することが当然のように要求されていますが、実際には材料の種類、履歴、特性に応じて前処理やめっき方法を選定しなければなりません。

ここでは、「めっき皮膜の密着性入門」をテーマとして、材料表面、めっき用素材の種類と特徴、汚れと清浄化、めっき前処理、めっき皮膜の密着性改善方法、欠陥、密着性試験などを紹介しました。紹介した内容は、不十分な点、不確実なところも多いとは存じますが御了承ください。多少とも参考にしていただければ幸いです。

## 謝辞と参考資料など

なお、本資料は、大阪青年鍍金研究会の講演「ステンレス及びアルミニウムの前処理法について（平成13年度9月例会 大阪鍍金会館）」に際して講演した内容を再整理したものです。本OHP作成にあたりましては、下記の文献、書籍をはじめ、他の多くの調査資料、知見を活用させていただきました。ここに、関係各位に深く感謝いたします。

- 1) 入門金属材料と組織（大河出版）
- 2) J I S 鉄鋼材料入門、大和久重雄（大河出版）
- 3) 三島良績，金属材料概論（日刊工業）
- 4) 茶-ルマース，山本美喜雄訳，金属物理学（丸善）
- 5) 石原祥江ら，めっきの基礎（横書店，1994）
- 6) 星野芳明，バレルめっき（横書店，1995）
- 7) 兼松 弘、鈴木健生，めっき欠陥の顕微鏡写真集（21世紀社，1978）
- 8) 前田重義，金属表面技術，31，352(1980)
- 9) 奈良ら：プレス技術，Vol. 23，No. 3p. 26（1985）
- 10) 平松ら 表面技術，46，13(1995)，表面技術48,p687(1997)
- 11) 高崎晴之 実務表面技術，33，294(1986)
- 12) 熊谷ら 金属表面技術,37,p575(1986) など多数

**ご利用上のご注意：掲載してある内容は、大阪府立産業技術総合研究所表面化学グループホームページ用に作成したものです。当グループの許可なく、本掲載内容、資料の転載、複製、複写使用はできませんので、ご注意ください。なお、内容を参考とされた場合には、ホームページ名 (<http://www.tri.pref.osaka.jp/group/surface>)を明記ください。**