

めっき皮膜の密着強度評価 —各種試験による密着強度の相関性—

Evaluation of Adhesion for Plating Films —Correlation between Test Methods and Adhesion—

長瀧 敬行* 中出 卓男* 森河 務*
Takayuki Nagataki Takuo Nakade Tsutomu Morikawa

(2014年7月4日 受理)

キーワード：めっき密着性，めっき前処理，密着性試験，定性的，定量的，密着強度，相関性

1. はじめに

めっきは，金属，プラスチックなどの素材上に金属皮膜を形成させる処理方法である。目的としては，光沢ニッケル／クロムめっき，金めっきに代表される製品外観の装飾，亜鉛めっきによる鉄素材の防食をはじめ，工業用クロムめっきによる耐摩耗性向上など，素材表面へ様々な機能性を付与することが挙げられる。これらの機能を発揮させるためには，施しためっき皮膜が剥離しないことが前提となる。めっき皮膜の密着は，素材が鉄や銅の場合は，脱脂，酸洗いといった一般的な前処理で確保できる。これは素材とめっき皮膜の界面に金属結合が形成されるためである。しかしながら，素材がプラスチック，セラミックスなどの非金属素材，また表面に不動態皮膜を形成するステンレス鋼，アルミニウム，チタンなどの活性金属の場合には，密着性を確保することは難しく，以下に示すような素材に応じた前処理を適用する必要がある¹⁻³⁾。

1) 素地表面の粗面化

機械的方法や化学的方法により，表面に適度な凹凸を形成する。これにより素地とめっき皮膜間の付着エネルギーを増加させ，またアンカー（投錨）効果を発現させることで密着力を大きくする。その例として，ABS樹脂へのめっき前処理として行われるクロム酸エッチングがある。

2) 不動態皮膜の除去

素地が強固な不動態皮膜を形成する金属の場合，めっき時にそれが存在すると素地との密着性が確保できない。そのため不動態皮膜を取り除き，素地表面を活性化した状態でめっきを行う。その例として，ステンレス鋼上にめっきする際に行われるウッドニッケルストライクめっきなどがある⁴⁾。

3) めっき後の熱処理

素地金属とめっき金属間での原子拡散を促進し，合金化させることで密着性を向上させる。その例として，鉄，銅，アルミニウム素地上への無電解ニッケルりんめっきの熱処理がある。JIS H 8645 附属書 4 には，それらの密着性向上のための熱処理条件が規定されている⁵⁾。

前処理が適切になされたか否かを判定するためには，密着性の確認が必要となる。特に金属結合を形成しない難めっき素材，すなわち素地が非金属素材あるいは活性金属の場合には，めっきの密着性の評価が信頼性面から不可欠である。めっきの密着性評価方法については，JIS に制定されている^{6,7)}。しかし，そのほとんどが定性的な方法であり，密着性の改善について明確な判断をつけることは難しい。

本報告では，一般的によく用いられるめっき皮膜の密着性試験方法について解説する。また，密着力が異なる難めっき素材上へのめっき試料について，種々の密着性試験を行い，異なる試験方法における密着強度の相関関係を検討した結果についても紹介する。

* 金属表面処理科

表1 各種密着性試験法へのめっきの適用例⁶⁾

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	○	◎								○	50μm以上のめっきが必要
へらしごき試験					○	○	○	○			
押し試験	○	◎	○	○						○	50μm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	○			○	○	○	○	○	○	○	50μm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	○	○	○								

2. めっきの密着性試験方法

一般的なめっきの密着性評価方法は、JIS H 8504「めっきの密着性試験方法」に規定されている。各試験方法へのめっき金属の適用例を表1に示す⁶⁾。定性的評価試験および定量的評価試験の概略図をそれぞれ図1および図2に示す。以下に、実際に行われることが多い試験方法について解説する。

2.1 定性的評価試験

2.1.1 テープ試験 (図1(a))

めっき皮膜に粘着力のあるテープを貼り付け、急速に引きはがす。このとき皮膜の密着性が悪いとテープ粘着面にめっき皮膜が付着する。条件を厳しくする場合は適宜基盤目状の条こんを入れて行う。この方法は簡便で、実製品についての判定が容易に行える特徴がある。欠点としては、厚いめっき(50 μm以上)には適さないこと、およびテープ自体の粘着力(通常用いられるセロハンテープ: JIS Z 1522 準拠で粘着力約0.4 kgf/cm)を超える密着性は判断できないことである。このため、密着性が良い金属上へのめっきには適用できない。

2.1.2 曲げ試験 (図1(b))

この方法は素地金属とめっき皮膜との間に生じるせん断応力を利用してめっき皮膜を剥離させる方法である。試料を万力(バイス)に挟み、ある方向に90度

曲げて戻し、続けて反対側に90度曲げる。この操作を一定回数繰り返す。曲げ回数は、試料やめっきの種類により適宜決める。終了後に目視で観察し、めっき皮膜の剥離あるいはふくれが明らかな場合はめっきの密着不良と判断する。厚さ2 mm以下の板状試料に適用できる。

2.1.3 熱衝撃試験 (図1(c))

試料を一定温度(200~300 °C)まで十分加熱した後、室温の水中に浸漬して急冷する。外観にふくれや剥離が認められれば密着不良と判断する。この方法は原理上試料形状の制限を受けない利点があるが、素地とめっき皮膜の熱膨張特性の差から生じる応力を利用するため、非常に弱い密着強度の試料にしか適用できない。

2.2 定量的評価試験

2.2.1 はんだ付け試験 (図2(a))

試料のめっき面にL型の金具をはんだ付けした後、金具の他方を垂直に引っ張り、引き剥がされときの荷重を測定する。密着強度を定量的に評価できる数少ない方法であるが、原理上はんだ接合強度より大きな密着強度は測定できない。また、はんだの濡れ性が低いクロムめっき、はんだと反応する銅めっきおよびすずめっきには適用できない。この方法は、はんだ付けの良否が試験結果に大きく影響するため注意が必要である。

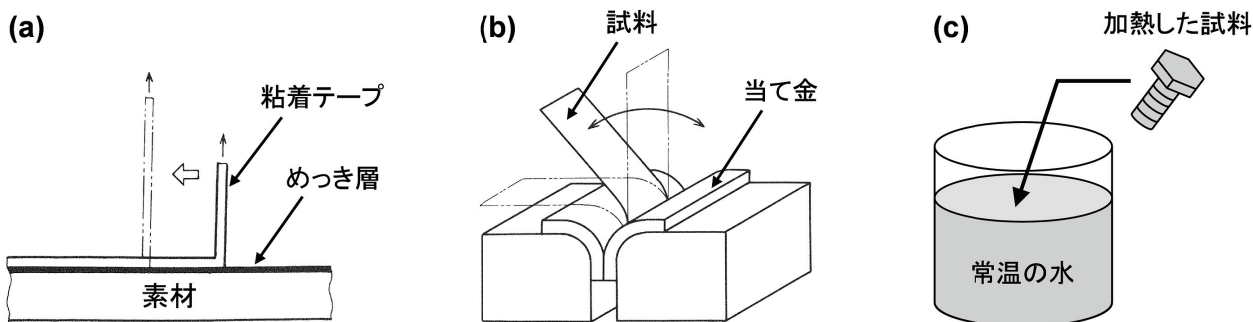


図1 定性的評価試験の模式図
(a) テープ試験, (b) 曲げ試験, (c) 熱衝撃試験

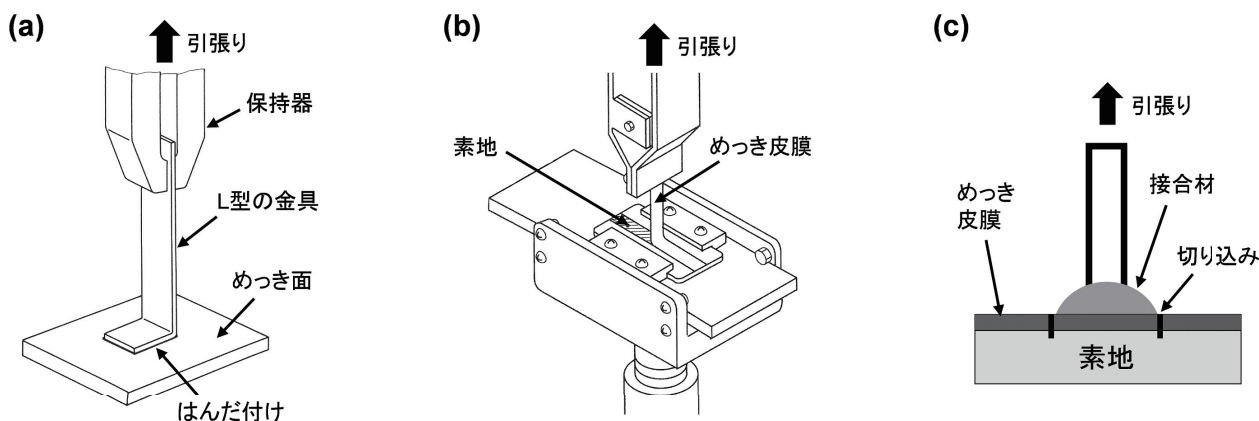


図2 定量的評価試験の模式図
(a) はんだ付け試験, (b)ピール試験, (c) 垂直引張試験

2.2.2 90°ピール(引き剥がし)試験(図2(b))

樹脂上へのめっき試料に行われる方法で、試料に一定幅(10~25 mm)の切り込みを入れ、めっき皮膜の端を剥ぎ取りつかみしろを作る。その部分をつかんで一定速度で垂直に引っ張る。このとき素地とめっき皮膜の角度が90度に保たれる治具を用いて行い、引き剥がしに要する力を測定する。この方法は、JIS H 8630「プラスチック上への裝飾用電気めっき」に規定されている⁷⁾。

2.2.3 垂直引張試験(図2(c))

先に紹介したはんだ付け試験と似ているが、この方法は、試料と棒を接合した後、垂直に引張り、剥離する際の強度を測定する。接合材には、はんだボールや接着剤を用いるが、接合強度より大きな密着強度は測定できない。この方法はJISには規定されていないが、簡便に測定できること、得られるデータの取り扱いが容易なため、いくつかの装置が市販されている。

各試験方法では、適用可能なめっきの種類および形状が異なる。このため同じ製品中の同じ表面処理であっても部品の素材や形状によって適用可能な試験方法は限られる。

3. めっき密着性評価方法の相関性

3.1 密着強度の異なるめっき試料の作製

めっき密着性の評価試験間の違いを相関的に評価するには、種々の密着強度を有する試料が必要となる。この条件を満たす試料として、硫酸エッチング処理したチタン板を素材として用いた。チタン材の表面には強固な不動態皮膜が存在し化学的に安定であるが、高温・高濃度の硫酸(60℃, 60 wt%)に浸漬すると表面はエッチングされる。その様子を図3に示す。浸漬時間により表面の凹凸状態が大きく変化する。図4にエッチング処理における単位面積あたりの重量減少量(以下、「エッチング量」と表記)と表面粗さ $Rz^{*1)}$ との関係を示す。表面粗さが直線的に増加することから、チタン表面では均一な溶解が起こらず、エッチング時間とともに凹凸が大きくなる。したがって、エッチング処理時間を変えることで密着強度の異なる試料を作製することができる。

密着性評価試料は、純チタン板(70 mm × 100 mm ×

*1) JIS B 0601(2013)における「最大高さ粗さ」

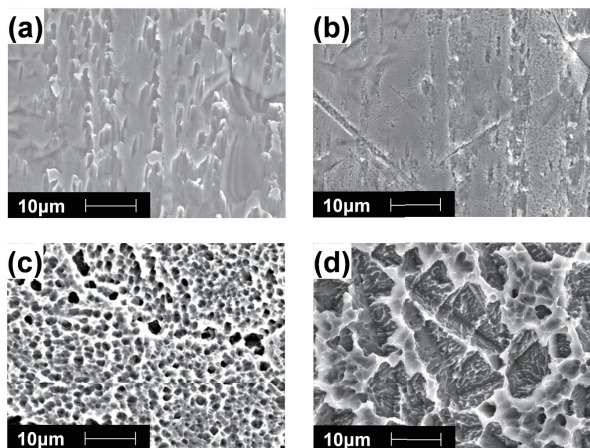


図3 60%硫酸エッチング後のSEM外観写真
(a)10分間, (b)30分間, (c)60分間, (d)120分間

t0.6 mm)を下地とし, その上にニッケルめっきを施し作製した. 試料作製の工程を図5に示す. ニッケルめっきは, ワット浴を用いて電流密度 4 A/dm^2 , 浴温度 45°C で60分間行った. めっき膜厚は約 $40 \mu\text{m}$ で一定とした.

3.2 密着性評価

検討する試験方法は, 表2に示すピール試験, 垂直引張試験, 曲げ試験の3種類とした.

3.2.1 ピール試験

めっき試料の両端を切り落として幅 50 mm とした後, 長辺と平行な方向にめっき面に素地まで達する幅 20 mm の切り込みを入れた. 次に, エッチングされていない部分のめっき皮膜を引き剥がし, 引き剥がしためっき皮膜の角度を 90° に保持する治具に取り付けた. その後, 引張試験機を用いて 25 mm/分 の速度で垂直に引っ張り皮膜を引き剥がした. この場合, 図6

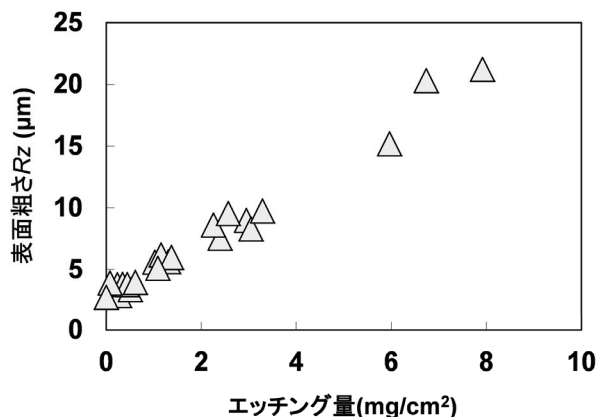


図4 エッチング量と表面粗さの関係

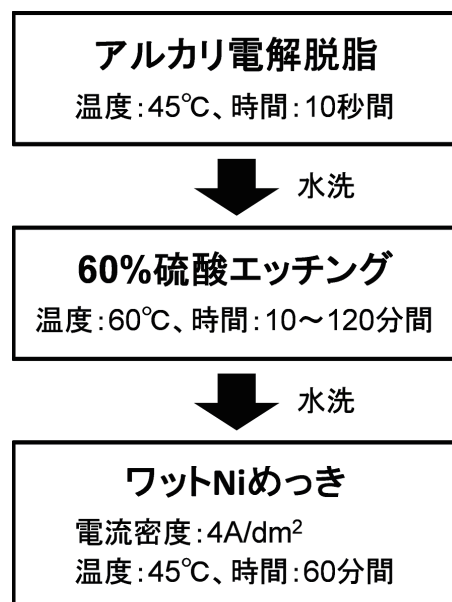


図5 めっき試料作製工程

表2 検討した密着性試験方法

	ピール試験	垂直引張試験	曲げ試験
方法	試料に切込みを入れ, 引き剥がし時の角度が 90° に保たれる治具を使用して引張り (引張速度: 25 mm/分)	試料に 2 mm 間隔の基盤目状切込みを入れ, 銅線 ($\phi 0.9 \text{ mm}$) をはんだ付けして引張り (引張速度: 1 mm/分)	試料を, めっき皮膜の剥離あるいはふくれが起こるまで 90° 折り曲げを繰り返す (当て金半径: 10 mm)
試験の様子			
密着強度	引き剥がし領域の単位幅あたりの平均荷重 (N/cm) (変位 $20 \text{ mm} \sim 50 \text{ mm}$ の範囲)	単位面積あたりのめっき皮膜剥離時の最大荷重 (N/mm^2)	めっき皮膜の剥離あるいはふくれが起こった時点での曲げ回数
得られる情報	定量的	定量的	定性的

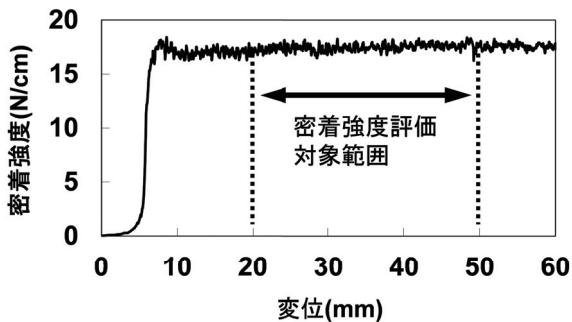


図6 ピール試験で得られる荷重—変位曲線

に示すような荷重—変位曲線が得られる。皮膜の密着強度は、変位 20 mm~50 mm における引き剥がし領域の単位幅あたりの平均荷重の値 (N/cm) とした。

3.2.2 垂直引張試験

めっき試料に 2 mm 間隔の碁盤目状切り込みを入れ、そのマスに銅線(φ0.9 mm)をはんだ付けする。試料を治具に取り付け、銅線を 1 mm/分の速度で垂直に引っ張り皮膜を引き剥がした。この場合は図7に示すような荷重—変位曲線が得られる。皮膜の密着強度は、単位面積あたりのめっき皮膜剥離時の最大荷重 (N/mm²) で示した。

3.2.3 曲げ試験

めっき試料を、一定形状のバイスにはさみ込み、皮膜の剥離あるいは膨れが目視で確認できるまで 90 度折り曲げを繰り返した。この場合の密着強度は、めっき皮膜の剥離あるいは膨れが認められた時点での曲げ回数とした。

3.3 各評価試験の結果

純チタン板のエッチング量と各試験における密着強度との関係を図8に示す。いずれの場合もエッチング量の増加とともに密着強度が増加することがわかった。ピール試験ではエッチング量 1 mg/cm² 以上で密着強度が急激に増加し約 8 N/cm となった後、エッチング量の増加に伴い密着強度が緩やかに増加し約 9 N/cm で一定となった。垂直引張試験ではエッチング量 1 mg/cm² で密着強度が約 25 N/mm² に達し、その後はほぼ一定の値となることがわかった。なお、エッチング量 4 mg/cm² 以上では、皮膜剥離の前にはんだ部分での破断が起きたため密着強度の値は得られなかった。曲げ試験の場合は、定性的な試験のためばらつきが大きいが、エッチング量 3 mg/cm² で曲げ試験回数 10 回程度となり、その後はエッチング量の増加に伴い回数が緩やかに増加し約 15 回で一定となった。

3.4 各試験間における密着強度の相関性

前節で得られた各試験の結果の中から、一定の条件

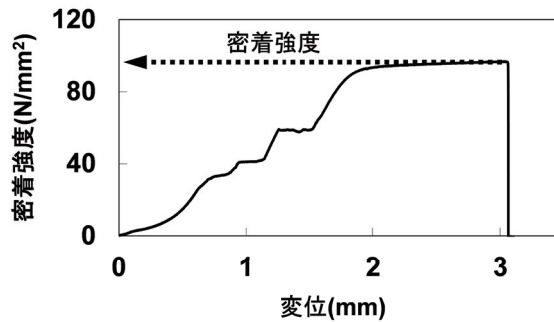


図7 垂直引張試験で得られる荷重—変位曲線

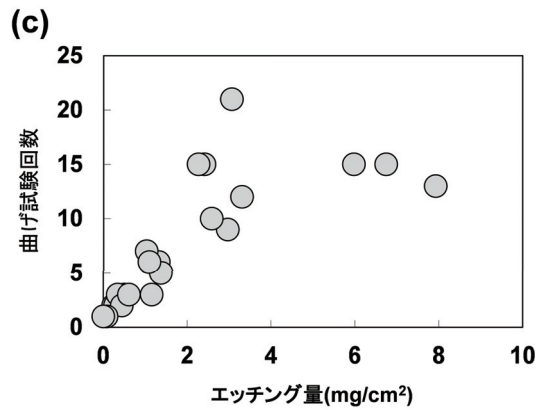
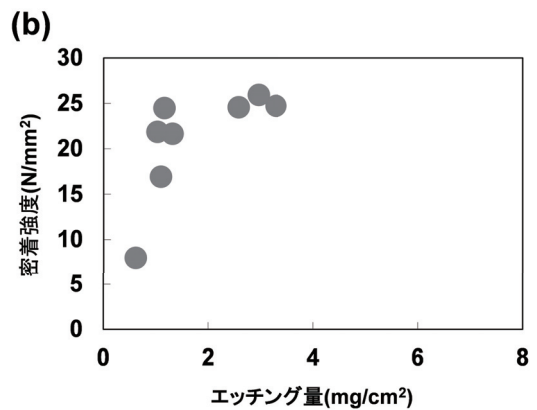
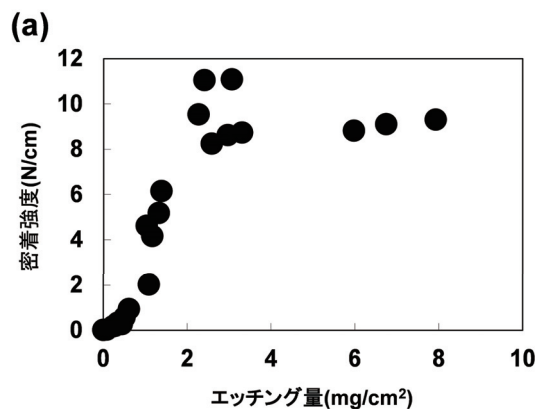


図8 エッチング量と密着強度の関係 (a) ピール試験, (b) 垂直引張試験, (c) 曲げ試験

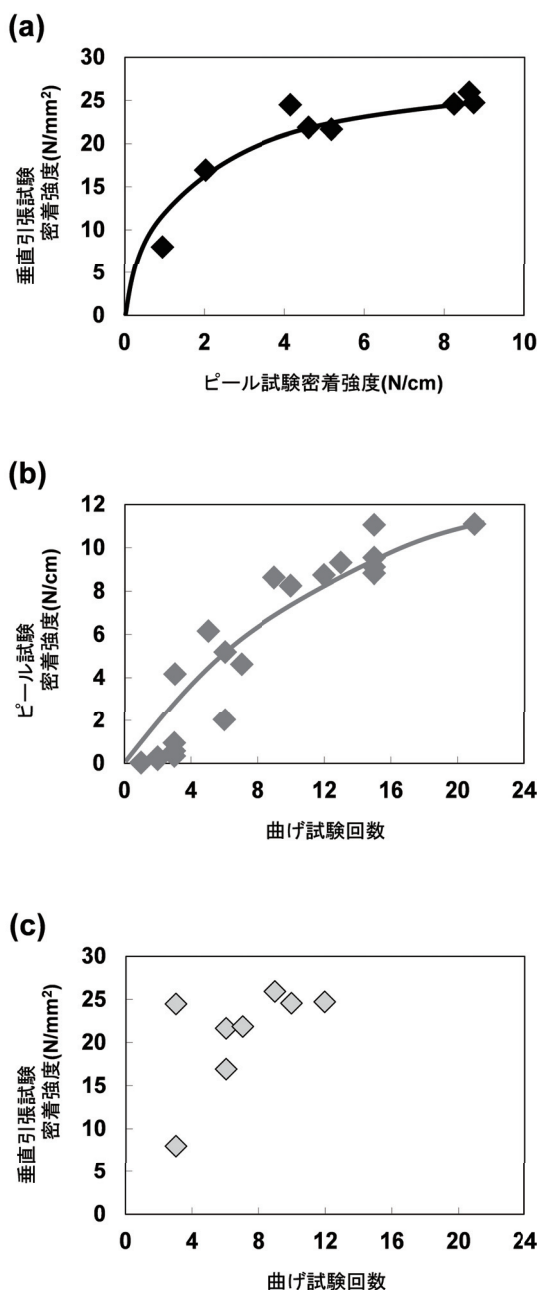


図9 各試験から得られた密着強度間の相関関係
 (a)ピール試験と垂直引張試験
 (b)曲げ試験とピール試験
 (c)曲げ試験と垂直引張試験

下で作製した試料における密着強度の値を、異なる試験方法を縦軸と横軸としてプロットした結果を図9に示す。

1) 垂直引張試験とピール試験

図9(a)の通り、相関関係は右上がりの曲線となり、ピール試験の密着強度2 N/cmの試料は垂直引張試験で約15 N/mm²の密着強度を示し、8 N/cmの試料は約25 N/mm²の密着強度を示した。

本技術報告は、地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所の許可なく転載・複写することはできません。

2) 曲げ試験とピール試験

図9(b)の通り、測定点のばらつきが大きいものの、相関関係は概ね右上がりの曲線となった。曲げ試験回数約12回でピール試験8 N/cmの密着強度を示した。

3) 曲げ試験と垂直引張試験

図9(c)の通り、素地曲げ試験回数の大きな領域では、垂直引張試験においてはんだ接合部分での破断が起り、密着強度の値が得られなかった。

以上のように、検討した3種類の試験については、異なる密着性評価試験から得られた密着強度には一定の相関があることがわかった。しかし測定値のばらつきは大きいため、さらなる検討が必要である。

4. おわりに

めっきの密着性は、測定および評価が困難なものの一つであり、また、「皮膜の密着性」の定義にも曖昧な部分が残されている。そのため、新たなめっき・表面処理方法の研究開発において、密着性の詳細な評価の検討が後回しにされる傾向がある。また実際の製品における品質管理としての密着性評価も、試料形状の制約を受けるため、簡便に行えるテープ剥離試験などの定性的評価にとどまっている。本報告では、めっきの密着性評価方法について検討した結果、試験方法は異なっても密着強度には一定の相関関係を見出すことができた。このことは、ある一つの密着性評価試験で得られた結果から、他の試験における密着性を判断できることを意味している。しかし各試験方法により観測している力は異なっている。より詳細な関係を知るためには、各試験の物理的な理論解析が必要と思われる。将来的には実製品に対してX線や超音波、電磁気的現象などを駆使し、簡便で非破壊的な評価方法の開発が望まれる⁸⁾。本報告がその一助となれば幸いである。

参考文献

- 1) 表面技術協会編：表面技術便覧，日刊工業新聞社(1998)170.
- 2) 電気鍍金研究会編：現代めっき教本，日刊工業新聞社(2011)132.
- 3) 森河 務，中出卓男，横井昌幸：表面技術，**58**(2007)267.
- 4) 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(1985)103.
- 5) JIS H 8645(1999)：無電解ニッケル—りんめっき
- 6) JIS H 8504(1999)：めっきの密着性試験方法
- 7) JIS H 8630(2006)：プラスチック上への装飾用電気めっき
- 8) 金原 粲：表面技術，**63**(2012)710.