

硬質膜の密着性評価技術に関する研究

－スクラッチ試験によるニッケルめっきの密着性評価－

鷹合滋樹* 安井治之* 上村彰宏** 井上智実**

金属めっきの密着性を数値的に評価する手法の開発を目的に、セラミックコーティングで行われているスクラッチ試験を適用し、その有効性についてはJIS規格の密着性試験結果と比較検討した。200～600℃の範囲で熱処理を行って膜の硬さや密着性を変化させたニッケル・リン(Ni-P)めっきを、半径0.2, 0.4, 0.8mmに丸めたダイヤモンド圧子を用いて圧子にかかる荷重を漸次増加させながら引っかき、引っかき傷の近傍で生じる荷重に優位さを生じるか否かを試験した。また、硬さや内部応力などめっきの材料特性が密着性に及ぼす影響についても検討した。その結果、Ni-Pめっきのスクラッチ試験では、先端半径0.8mmの圧子で引っかいた際にめっき表面に亀裂が発生する荷重で整理することで、めっきの密着性を定量的に表すことができた。また、めっきの材料特性と密着力の関係では、硬さの増加とともに密着力が低下し、めっき内部の応力は影響していないことを明らかにした。

キーワード：硬質膜，密着性，スクラッチ試験，ニッケルめっき，熱処理

Study on Adhesion Evaluation Technique of the Hard Coating Material
- Adhesion strength evaluation technique of Nickel plating using scratch tester -

Shigeki TAKAGO, Haruyuki YASUI, Akihiro UEMURA and Tomomi INOUE

For the purpose of establishing a quantitative method of the adhesion strength of metal plating, scratch examination which is applying in ceramic coating was conducted and performed the comparison with the adhesion test of the Japanese Industrial Standards about the effectiveness. With diamond indenter having tip a radius of 0.2, 0.4 and 0.8mm, scratched at a plating surface while gradually increasing load on the indenter and a load to generate a crack near the scratch was checked whether producing significant difference. In addition, the influence of material properties of the plating including hardness and the internal stress gave to the adhesion strength was examined. As a result, the adhesive strength decreased with increase in hardness, and it was revealed that the stress in the plating did not influence the adhesive strength.

Keywords : hard coating, adhesion strength, scratch test, Nickel plating, heat treatment

1. 緒 言

無電解ニッケル(以下Ni-P)めっき¹⁾は、音楽CDの金型やハードディスク部品など耐摩耗性と耐食性が要求される様々な用途に使用され、強い密着性が求められている。

JIS規格におけるめっきの密着性評価手法は、曲げ試験や熱衝撃試験により剥離の有無を調べる定性的な評価であり、数値的に評価する方法ではない²⁾。一方、切削工具等で使用される窒化チタン膜などのコーティング膜では、スクラッチ試験による密着性の数値化に

よる定量評価が行われている³⁾⁻⁶⁾。

そこで本研究では、スクラッチ試験をNi-Pめっきの密着性評価に適用した場合の有効性について、JIS規格試験法と比較検討した。

2. 実験方法

2. 1 材料および試験片

冷間圧延鋼板(非熱処理鋼:112HV)にNi-Pめっき(膜厚30μm, めっき中のリン量:約8mass%)を行い、試験片とした。図1に試験片断面の金属組織を示す。試験片の硬さ特性を変化させるため、200～600℃の真空雰囲気中で1時間保持後に炉冷する熱処理を行った。こ

*機械金属部 **化学食品部

これらの試験片の表面ビッカース硬さを図2に示す。硬さは300~500℃において一定値を示すが、600℃では減少した。これはNi-Pの金属間化合物の析出現象によるもので、一般に400℃付近がピーク値といわれており¹⁾、本結果との対応が見られた。

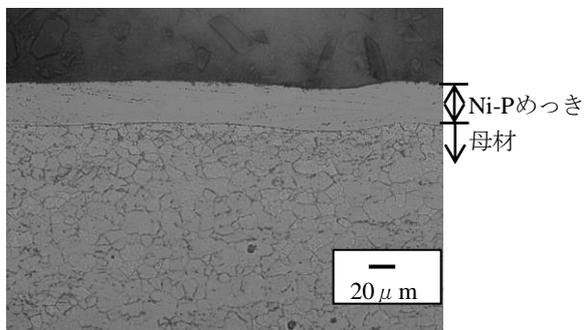


図1 Ni-Pめっきの断面金属組織

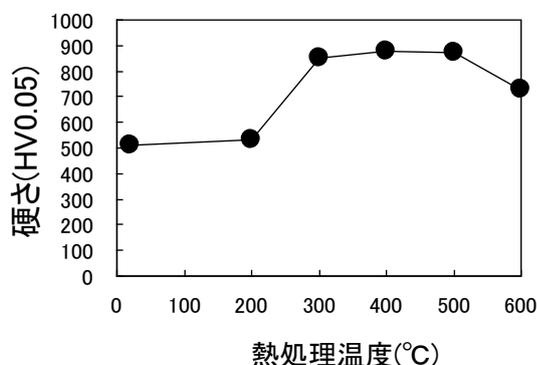


図2 Ni-Pめっき表面のビッカース硬さと熱処理温度の関係

2.2 スクラッチ試験による密着性評価

Ni-Pめっきの密着性評価にはスクラッチ試験機(CSM社製Revetest)を使用した。スクラッチ試験は図3に示すとおりダイヤモンド圧子をNi-Pめっき表面に接触させて、圧子に荷重を加えながら左から右方向へ引っかけて試験を行った。圧子移動速度10mm/min、スクラッチ距離5mmで、試験荷重を1~100Nまで漸次増加させながら行った。なお、圧子先端部の先端半径の影響を確認するために、先端半径を0.2, 0.4および0.8mmの3種類の圧子を用いて評価を行った。

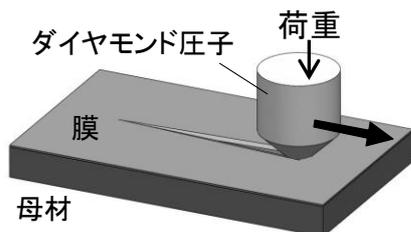


図3 スクラッチ試験の概略

3. 結果および考察

3.1 スクラッチ試験

図4にスクラッチ試験しためっき表面の観察結果を示す。スクラッチの進行方向は左から右である。荷重を増加させながらスクラッチ試験を行うと、ある荷重値で圧子進行方向に垂直のき裂が発生する。このき裂は、以後連続的に発生することから、最初にき裂発生した際の荷重値を読み取り、めっきが剥離する荷重(剥離荷重)とした。

図5に各圧子先端半径(R)における剥離荷重と熱処理温度との関係を示す。剥離荷重は温度の増加とともに一旦大きく減少し、やがて増加に転じる傾向を示した。Ni-Pめっきは300℃以上の熱処理で硬さが増加することから、それに伴ってめっきの靱性が低下したためと考えられる。さらに高温の領域では、硬さ低下による靱性の増加のため、剥離荷重が微増する傾向となった。

圧子先端半径の影響に着目すると、200℃以下の場合に、Rが増加するにつれて剥離荷重が増加する傾向が見られた。圧子半径の増加は先端の応力集中を低下させ、剥離荷重が高く(高感度)になる。そのため、Ni-Pめっきの密着性評価にはR=0.8の圧子を使用したスクラッチ試験が有効と考えられる。

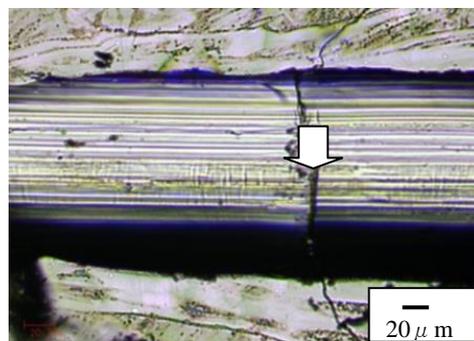


図4 スクラッチ試験後の表面に生じたき裂

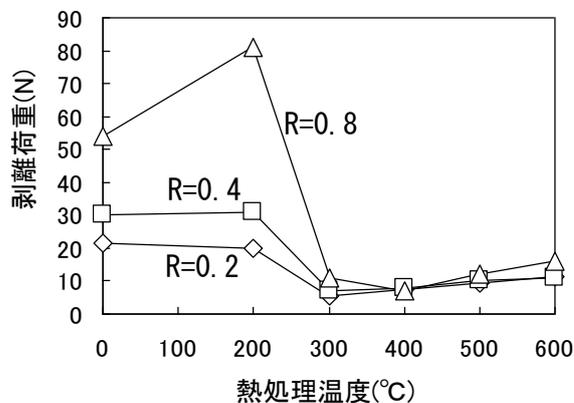


図5 各圧子半径の剥離荷重値と熱処理温度の関係

3. 2 JIS規格の密着性試験との比較

表1にNi-Pめっきに対してJIS H8504に従い、熱衝撃試験および曲げ試験を行った結果を示す。熱衝撃試験では300℃で1時間保持後、水冷処理を行った。曲げ試験では、90°に折り曲げてから反対方向にも90°曲げた後、真っ直ぐに戻して剥離の有無を評価した。

その結果、熱衝撃試験において、全ての試験片は剥離せずに合格となった。一方、曲げ試験では200℃の熱処理を行った試験片のみが合格となった。曲げ試験では母材が大きく塑性変形することから、衝撃試験に比べ、試験条件が過酷となり、図6に見られるようなき裂や剥離を生じ易くなったと考えられる。

以上のJISに基づいた密着性試験では、数値的な評価もできず、試験片間の差異を評価するにも不十分である。これに対し、前述したスクラッチ試験では、母材に大きな塑性変形を生じさせず、めっきのみに負荷を加えており、めっきおよび界面近傍からの情報を得やすい。また、荷重による数値評価となるため、密着性の評価に有利である。

表1 JIS規格による密着性試験の結果

熱処理温度 (°C)	JIS 熱衝撃	JIS 曲げ試験
未処理	○合格	×剥離
200	○合格	○合格
300	○合格	×剥離
400	○合格	×剥離
500	○合格	×剥離
600	○合格	×剥離

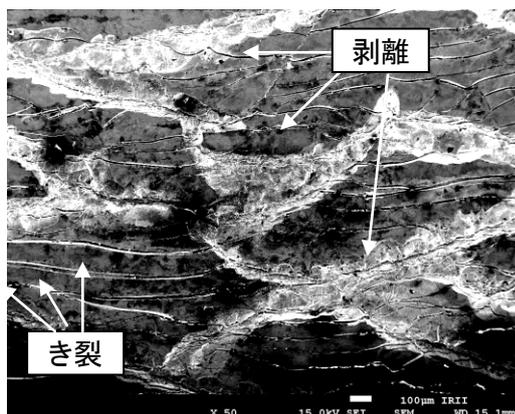


図6 曲げ試験後の表面に生じたき裂および剥離状態

3. 3 密着性に影響を与える材料特性の影響

3. 3. 1 硬さの影響

図7に、得られためっきの表面硬さとスクラッチ試験の対応関係を示す。これらの関係スクラッチ試験での剥離荷重は硬さの増加とともに減少している。めっき硬さの増加は、き裂進展がおりやすく、密着性を減少させるといわれており⁷⁾、その意味ではスクラッチ試験結果の有効性を示していると考えられる。また、硬さの増加はめっきの靱性低下に影響している。そのため、めっき表面の靱性を評価する指標としても活用できる。しかし、最も密着力が高かった200℃と2番目に高い未処理のサンプルは硬さが約500HVとほぼ一致しているにもかかわらず密着力に差異が生じた。これは高温側である200℃の場合には、めっき中の水素を除去するベーキング効果によって、めっき自体の脆化が改善されたためと考えられる。したがって、この熱処理温度領域では、硬さは影響せず、硬さから密着力を推定することは困難である。

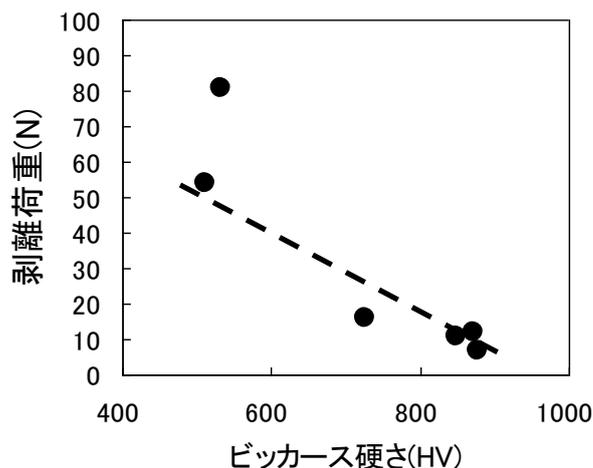


図7 剥離荷重と硬さの関係(R=0.8)

3. 3. 2 内部応力(残留応力)の検討

剥離荷重におよぼす内部応力の影響を調べるため、X線回折法による残留応力測定⁸⁾を行った。内部応力は密着性に影響する因子といわれている⁹⁾。X線回折法の場合、その原理上、非結晶物質の測定が困難なため、Ni-Pめっきが結晶化する¹⁰⁾300℃以上の熱処理試験片を応力測定の対象とした。図8は300℃から600℃試験片におけるX線回折図形を示す。中央付近のピークはNi₃P₂の波形を示しており、これらのピーク角度2θを計測することでひずみを測定し、応力計算を行った。

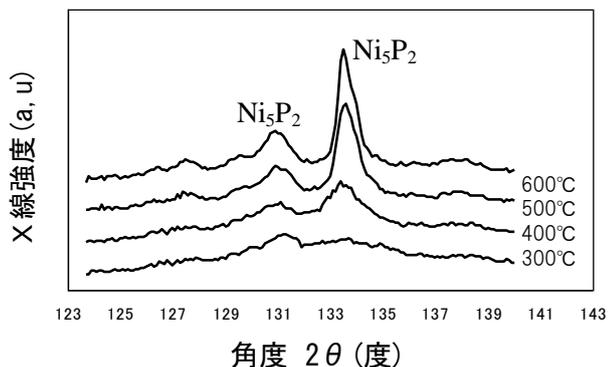


図8 X線回折プロファイル

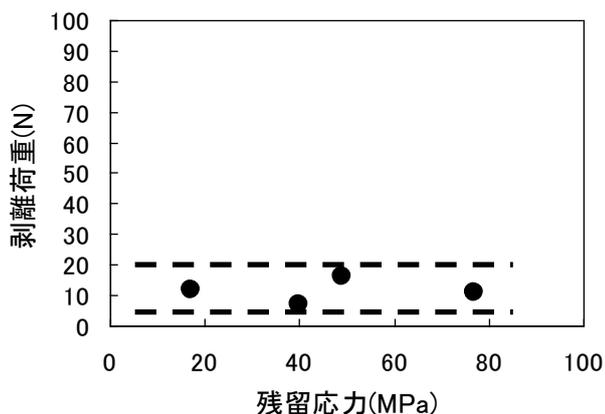


図9 剥離荷重と残留応力の関係

図9に、スクラッチ試験で得られた剥離荷重値とX線回折法で測定した残留応力の関係を示す。いずれの試験片においても引張の残留応力は20MPa以下であり、変化も小さい。したがって、これらの領域では、熱処理温度が増加することで密着力は向上しているが、残留応力の影響は小さい。そのため熱処理温度300℃以上の密着力改善の影響因子は結晶性の変化が主としていと考えられる。

4. 結 言

本研究によって得られた結果をまとめると以下のようになる。

- (1) Ni-Pめっきに対して、スクラッチ試験を行うと、めっき表面進行方向に対して直角にき裂が発生する。このときの荷重を剥離荷重とすることで、めっきの密着性を定量的に表せる。
- (2) Ni-Pめっきでは、熱処理温度が大きくなるとスクラッチ試験により求めた剥離荷重が一旦大きく減少し、300℃以上では増加する傾向を示した。このことはめっきの割れや剥離に対する抵抗力が熱処

理によって変化することを意味しており、スクラッチ試験により密着力を定量的に評価できる。

- (3) JIS規格における密着性評価方法では、今回の試験片は全て熱衝撃試験で合格したが、曲げ試験に合格したのは200℃の熱処理を行った場合のみであり、2つの方法で異なる結果となった。一方、先端半径0.8mmの圧子によるスクラッチ試験を行うことで、その優劣は剥離荷重を用いて定量的に評価できる。
- (4) Ni-Pめっきの密着力に対する機械的性質の影響を検討した。その結果、密着力は硬さの増加とともに減少する。また、残留応力は600℃以下の熱処理の範囲では変化は見られず、この範囲では密着力に応力は影響しない。

参考文献

- 1) 神戸徳蔵. 無電解めっき技術. 総合技術センター, 1986, p.125.
- 2) 日本工業規格. JIS H 8504 めっきの密着性試験方法. 日本規格協会. 1999. p.15.
- 3) 日本工業規格. JIS H 8690 ドライブプロセス窒化チタンコーティング. 日本規格協会, 1993.p.8.
- 4) 國次真輔, 野村博郎. ステンレス鋼基板上に成膜したDLC/CrN多層膜の密着性評価. 表面技術. 2009,60,p.527-532.
- 5) Haruyuki Yasui, Makoto Taki, Yushi Hasegawa, Shigeki Takago. Mechanical properties of high-density diamond like carbon (HD-DLC) films prepared using filtered arc deposition. Surface & Coating Technology. 2011.p.1003-1006.
- 6) Shigeki Takago, Haruyuki Yasui, Makoto Taki. Influence of Film density on Adhesions of HD-DLC Films Prepared by FAD System. Transactions of Material Research Society Japan. 2012. 37. p.233-236.
- 7) 岩村栄治. 薄膜の応力・密着性・剥離トラブルハンドブック. 情報機構, 2007, p.46.
- 8) 増田秀夫, 鷹合滋樹, 比良光善, 広瀬幸雄. Ni-Co-P/ α -Si₃N₄複合めっき材のX線応力測定. 日本材料学会学会誌 2000, 49, p.760-765.
- 9) 森河務, 中出卓雄, 横井昌幸. めっき皮膜の密着性とその改善方法, 表面技術. 2007, 58, p.267-274.
- 10) 電機鍍金研究会. 現代めっき教本. 日刊工業新聞. 2011, p.309.

