鉄面に対する銅メッキ密着力の測定

浜 住 松二郎* 青 木 伸 蔵**

Matsujiro Hamasumi and Shinzo Aoki : The Bonding Strength of Copper Plating on Iron. The present work was undertaken to find out the true bonding strength of copper plating on iron, using a strike solution and a plating solution. To obtain a thick plating of 1 mm thickness, a low current density of 0.7 A/dm² and a long plating time of 70~80 hr were adopted. After the deposition of copper, we obtained a copper disc of 1 mm thickness with a stem of iron rod. The groin part was turned on a lathe to get a smooth joint. Then it was set into a special chuck and drawn for the tensile test.

The bonding strength of copper plating on iron rod varied naturally according to the surface finish of iron viz. 13.5 kg/mm² for 120 mesh emery paper finish, 19.0 kg/mm² for 280 mesh emery paper finish and 26 kg/mm² for buff finish. For the purpose of reference the strength of commercial electrolytic copper having 11 mm thickness was measured in longitudinal, transverse and thickness directions. It is shown that the tensile strength is 25 kg/mm² irrespective of the applied directions.

This fact means that the bonding strength of copper plating on iron is nothing but the plated copper itself and the true bonding strength between copper and iron was immeasurable in the present work.

The bonding strength of copper plating on ferritic ductile iron was also investigated. Six rods of 4 mm diameter of ductile iron were similarly plated with copper. The mean bonding strength was 23 kg/mm², and the fracture showed copper red on the ferritic groundmass and grey on the nodular graphite. Using the Halbert Counter, linear analyses were made on 10 segments of straight lines and the bonding strength was calculated to be 23 kg/mm², assuming the bonding strength of copper plating on ferrite to be 26 kg/mm² and that of graphite to be 2 kg/mm².

(Received July 15, 1971)

I. 緒 言

現在のメッキ技術をもってすればメッキが剥げるという事は有り得ないが、メッキの密着力については定量的に測定されていない。実用試験としては製品を捻げたり、捻って見て剥げなければ良いとされ、密着力が数値的に表わされていないのは、厚さ数ミクロンという薄膜の剥離試験が困難だからであろう。この研究では軟鋼面に銅メッキを施した場合の密着強さを定量的に測定しようと試みたが、剥離面は常に銅赤色で、メッキした銅膜の強さを表わし、Cu-Fe 間の真の密着強さは剥離しないから測定できない事を発見した。

またフェライト型ダクタイル鋳鉄面に銅メッキを施し、同一方法で密着力を測定したが、この場合もフェライト面に電着したメッキ銅自体の強さを示す物である事がわかった。

II. 実 験 方 法

1. 予備メッキ

銅メッキの密着性を良くするために常法に従って Table 1 に示すような条件で予備メッキを施した。このメッキは 30~60 sec の短時間で薄くメッキして、本メッキの密着性を良くするために用いる。

Table 2 は本メッキ液の配合と電着条件を示し、厚さ 1 mm にもなる厚メッキをするのであるから、電流密度を 0.7 (A/dm²) に下げ、70~80 hr 連続メッキをして、電着銅の結晶粗大化を防ぎ、また周辺に粒状突起のできるのを防いだ。

Table 1 Constitution of the strike solution, and its plating condition

Solution		Current density (A/dm ²)	Applied voltage (V)	Plating time (sec)
CuCN (g/L)	NaCN (g/L)			
20	30	10~30	6	30~60

陽極と陰極の面積比は 2 : 1 に保ち、また電着性の良否を試験するために時々鋼棒および鋳鉄丸棒の表面にメッキして振り試験と引張り試験を行なって剥離を起こさないことを確かめた。更に鋳鉄面にメッキすれば黒鉛が含まれているので黒鉛部の電着性を観察するために黒鉛電極棒に銅メッキを施したところ、電着は良好であったが後に記載する鶴戸口氏の報告に記載されている通り接着力は非常に弱いことを知り得た。

2. 電着銅メッキの強さ試験

直径 25 mm の黒鉛電極棒を長さ 50 mm に切断し、これ

* 芝浦工業大学 (Shibaura Institute of Technology, Tokyo)

** 旭可鍛鉄株式会社 (Asahi Malleable Iron Casting Works, Shizuoka)

Table 2 Main plating solution and the plating conditions

CuCN (g/L)	NaCN (g/L)	Rochelle salt (g/L)	KOH (g/L)	KCN (g/L)	PH	Temp.	Cur. density (A/dm ²)	Voltage (V)
125	100	60	10	15	<13	65°	0.7	6

を縦割りに2等分して合わせた後、中心に径4mmの孔を明け、この中に径4mmの極軟鋼棒を挿し込み、密着させて締めつけ、Fig.1のようにして下面をメッキ浴中に3~5mm深さに浸してTable 1, 2に示す条件下で、厚さ約1mmにメッキした。でき上がるとメッキ層の側面をグラインダーで削り落とした後、黒鉛電極棒をはずし、Fig.2のようにメッキ層を傘とする試験棒を製作した。銅メッキ傘と軟鋼棒との付け根はFig.3aに示すように限欠陥ができる事があるので、Fig.3bに示すように直径3mmに削り落とし、これをFig.4に示すようなチャックに取り付けて引張り試験を行なった。軟鋼棒はC0.09%で、850°Cに1hr焼鈍後、炉冷した物で、電着面の仕上げ程度は当然接着力に影響するので、エメリー研磨紙120メッシュと280メッシュ仕上げおよび金属研摩用バフ盤仕上げの3種について電着強さを測定した。その結果はTable 3に示す通りである。

破断面を見ると120メッシュでは黒味を帯び、280メ

Fig.1 The construction of cathode for the deposition of copper plating

Fig.2 The finished test piece for the determination of adhesive strength of copper plating on iron

シュでは点々と黒味を帯び、バフ盤仕上げ面に電着した物は一様に銅赤色で、全面銅メッキ層で破断されている事が分った。Table 3に示すように鉄面に対する銅メッキの電着強さは鉄面の仕上げ度に関係し、使用目的によって例えば滲炭防止のために銅メッキをかけるような簡単な場合は

Fig.3 The mechanical finishing of copper plating and iron stem for the determination of the adhesive strength of them

Fig.4 Specially designed chuck

Table 3 Bonding strength of copper plating on variable surface finish of iron

120 mesh emery paper finish (kg/mm ²)	280 mesh emery paper finish (kg/mm ²)	Fine woolen cloth finish (kg/mm ²)
18.7, 13.3, 13.7	20.4, 17.9, 18.7	24.4, 26.6, 28.6, 27.7
mean 16.3	mean 19.0	mean 26.8

120 メッシュのエメリーペーパー仕上げでも充分である。しかし完全な電着強さを得るためにはバフ仕上げを必要とする。その場合の接着力は Table 3 の最右列に示すように 24~28 kg/mm² で、平均して 26 kg/mm² となる。その破断面を顕微鏡で見ると全面銅赤色で、Fe-Cu 合金相とは思われず結局電着した銅層の強さと思われたので次のような確認実験を行なった。銅および銅合金原料として用いられる陰極銅板は銅精錬所から市販される物で、厚さ約 10~12 mm で、中心に種板(たねいた)があるので、これを避けるために Fig. 5 に示すような抗張力試験片を製作した。また電気銅の厚さ方向の試験片は Fig. 6 に示すように厚さ 11 mm の電気銅板から製作し Fig. 7 に示す chuck に取りつけた。各 3 回の試験結果は Table 4 に示す通りである。

Fig. 5 The test piece for the determination of the tensile strength of industrially electro deposited copper cathode

Fig. 6 The test piece for the tensile strength measurement of electrolytic copper in the direction of its thickness

Table 4 Tensile strength of electrolytic copper

Longitudinal direction (kg/mm ²)	Transverse direction (kg/mm ²)	Thickness direction (kg/mm ²)	Annealed sheet (kg/mm ²)
25.2	24.6	25.1	20.2
25.2	24.2	25.7	20.2
25.6	25.4	26.1	20.0
25.3	24.7	25.6	20.1

焼鈍強さは原料電気銅を焼鈍した後の抗張力を示している。これから見ると原料電気銅の強さは 3 軸方向とも約 25 kg/mm² で、方向による差異はほとんど無い。この値はバフ仕上げした軟鋼面にメッキした電着銅の強さ 26.8 kg/mm² とはほぼ等しく、したがってメッキ銅の電着強さとして測定した物は結局電気銅自体の強さであって、Fe-Cu 間の接着力を表わす物でない事がわかった。

文献によると Cu に対する Fe の固体溶解度は 200°C で $1.3 \times 10^{-5} \%$ ⁽¹⁾ で、Fe に対する Cu のそれは 700°C で 0.3%⁽²⁾ であるから、電着銅も高温焼鈍すれば固溶体を作

り、接着力を強める事はわかるが、65° のメッキ浴中での電着では単に Cu-Fe 間の原子引力がメッキ層の接着力の原因で、それが銅自体の抗張力以上であることはわかるが本実験の方法ではそれを測定する事はできなかった。

a : drawing spindle, b : chuck consisting of two pieces for the fitting of the test piece, c : connecting screw, d : test piece of electrolytic copper shown in Fig. 6

Fig. 7 Specially devised chuck for the testing of electrolytic copper plate

3. ダクタイル鉄表面にかけた銅メッキの接着力

ダクタイル鉄を径 10 mm の丸棒に鑄込み、直径 4 mm まで旋削し、950°C で 90 min 焼鈍した後、1 hr 20° の割合で徐冷してフェライト型球状黒鉛組織にした。棒の端面をバフ研磨し、軟鋼棒と同一条件で 70~80 hr かけて 1 mm 厚さに銅メッキを施した。6 試料について引張り試験を行なった結果は Table 5 に示すように平均して 23 kg/mm² であった。

Table 5 Bonding strength of copper plating on ferritic ductile iron

No. of specimen	1	2	3	4	5	6	mean
Bonding strength (kg/mm ²)	24.8	21.4	22.0	20.5	23.1	26.1	22.9

顕微鏡で破断面を観察するとフェライト部は銅赤色で、銅メッキ層で切れ、球状黒鉛部は黒鉛面で切れており、切れた黒鉛は銅メッキ側にも附着している。鶴戸口⁽³⁾によると黒鉛の抗張力は 2 kg/mm² で、Halbert counter を用いて線分 a が各球状黒鉛を截る幅を $b_1 + b_2 + \dots = \Sigma b$ とすると $\Sigma b/a \times 100$ で切断黒鉛の合計幅が % で表わされる。本実験では 10 本の線分で截ったので a を集計すると $\Sigma a = 15331$, 球状黒鉛切断幅 $\Sigma b = 2127$, したがってフェライト面に対する球状黒鉛の面積率は

- (1) G. Tammann und W. Oelsen : Z. anorg. Chem., **186** (1930), 267.
- (2) J. T. Norton : Trans. AIME, **116** (1935), 386.
- (3) 鶴戸口 : 機械学会誌, **60** (1957), 1125.

$$\Sigma b/\Sigma a \times 100 = 2127/15331 \times 100 = 13.8\%$$

となり、軟鋼面をバフ仕上げした後銅メッキをかけた時の密着力を $24 \sim 28 \text{ kg/mm}^2$ 、ダクタイル面での密着力を $21 \sim 24 \text{ kg/mm}^2$ 、黒鉛の抗張力を 2 kg/mm^2 、球状黒鉛の面積比率を 13.8% とすると、ダクタイル鋳鉄面に銅メッキをかけた時の接着力は次式となる。

$$(24 \sim 28) \times (100 - 13.8) / 100 + 2 \times 13.8 / 100 \\ \approx 21.0 \sim 24.4 (\text{kg/mm}^2)$$

この値は上記球状黒鉛鋳鉄面での接着力 22.9 kg/mm^2 とよく一致する。したがって純フェライト型ダクタイル面に銅メッキをかけた時の接着力は極軟鋼に銅メッキした場合の接着力から黒鉛面の接着力を減じた物に等しい。

III. 総 括

炭素 0.1% を含む極軟鋼の表面に銅メッキをかけた場合の密着強さは、鉄面の仕上げ粗さによって変わり、高度のバフ仕上げ面では 26 kg/mm^2 、フェライト型ダクタイル

鋳鉄面では 23 kg/mm^2 となる。後者で球状黒鉛に対するメッキ銅の密着力を 2 kg/mm^2 として計算すると前者の 26 kg/mm^2 と良く一致する。

しかしこの実験で測り得た銅メッキ膜の密着力は結局メッキ銅自体の強さを示し、Fe と Cu との密着力は剥離しないために測定する事ができなかった。この研究の目的はメッキ層が剥離する事を予想して銅と鉄層間の密着力の測定に着手したがそれは誤りであった事を立証した。

メッキ銅層自体の抗張力 26 kg/mm^2 は高過ぎると思われたが、銅精錬所から出る厚さ約 10 mm の電気銅板について幅、長さ、厚さ方向への抗張力を測定した所では各方向とも 25 kg/mm^2 、焼鈍材の強さは 20 kg/mm^2 で、 5 kg/mm^2 の強さ増加は電気銅板に吸収されている水素に因る物と推定される。したがって銅メッキ層の抗張力 26 kg/mm^2 も水素に因る強化と考えられる。

終りに本研究に対し多大の援助を与えられた東芝機械株式会社に謝意を表して攷筆する。