銅めっき法の高温領域での適応性*

加 藤 章**

Adaptability of Copper Electro-Plating Method
at High Temperatures

by

Akira KATO

(Chubu Institute of Technology, Kasugai)

The author has found that the recrystallization temperature of copper plating rises considerably when a very small quantity of gelatine is added to the plating solution. In this investigation, the copper electro-plating method has been tried at high temperatures by using the plating solution with 4 mg/l gelatine. The result shows that this method can be applied for stress analysis up to about 250°C.

(Received July 24, 1978)

キー・ワード：応力測定、銅めっき法、高温

1 緒 言

銅めっきを用いた従来の測定法がそのまま適用できるのは80℃が限界とされている。これは、電着銅の再結晶温度は100～130℃（1時間）であるため、高温では成長粒子が発生するより前にめっき層に再結晶が起るので、成長粒子の発生状態を観測することが不可能になるからである。

最近、銅めっきの代りに、再結晶温度が比較的高いニッケルめっきを用いて200℃位までの温度領域で応力測定に応用した例が報告されている^{2)~4)}。しかし、ニッケルめっきは銅めっきに比較して取扱いがやっかいであるばかりでなく、電解研磨が難しいことなどがその難点である。

銅めっきは取扱いが非常に容易であり、すでにめっき箔なども開発されていて、作動中の機械部品などに発生する応力の測定にも利用されている。したがって、

この方法がそのまま高温にまで適用できるようになれば、さらに実用性の高いものになるといえる。著者は最近、銅めっき液に微量のゼラチンを添加するとめっき層の再結晶温度が著しく上昇することを発見したので、本研究では、ゼラチンを添加しためっき液を用いて実験を行い、銅めっき法が高温領域においても適用できるか否かを検討してみた。

2 ゼラチン添加量と再結晶温度の関係

本研究で採用しためっき液の組成およびめっき条件は Table I に示したとおりであるが、これは従来の銅めっき法で採用されているものと全く同一である。

成長粒子あるいは再結晶を観測する際には、まずリン酸液を用いてめっき面を電解研磨したのち、グラード液($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 10 g, HCl 50 cc, 蒸留水 120 cc)でエッチングするようにした。

基礎のアルカリめっき層は成長粒子の発生に影響を

Table I. Conditions for deposition.

	Alkaline deposition	Acid deposition
Solution (g) (Distilled water 1000 cc)	CuCN 23 NaCN 30 Na_2CO_3 10	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 250 H_2SO_4 80
Current density (mA/mm ²)	0.006	0.3
Temperature (°C)	30	30
Duration of deposition (min)	20	20

* 原稿受理 昭和53年7月24日

** 正 会 員 中部工業大学 春日井市松本町

Fig. 1. Relation between recrystallization temperature and gelatine content in the plating solution.

及ぼさないことがすでに明らかにされているので、本研究では酸めっき液のみにゼラチンを添加して実験を行った。

まず、ゼラチンの添加量と再結晶温度の関係を調べてみた。ここでは、加熱時間を1時間にとり、めっき層に再結晶粒子が発生し始める限界の温度を求めた。Fig. 1 に示すように、ゼラチンの添加量が増せば再結晶温度は急激に上昇し、ゼラチンを 3 mg/l 程度添加すれば再結晶温度は 300°C 位になることがわかる。

しかし、加熱時間が長くなれば再結晶温度は低くなるし、また繰返し荷重をかければ再結晶を起しやすくなる。したがって、応力測定に実際に利用できる試験温度は、ここで求めた再結晶温度よりも少し低くなるはずである。もし、300°C 程度の温度でこの方法を応力測定に利用しようと思えば、ゼラチンの添加量を 4 mg/l 以上にしなければならない。しかし、実験の結果によれば、それ以上のゼラチンを添加しても再結晶温度はあまり高くない。

Fig. 2. Occurrence of grown grains. Arrow indicates line of shaft axis. (150°C, $N=1 \times 10^7$)

Fig. 3. Occurrence of grown grains. (200°C , $N=1 \times 10^7$)

以上の実験結果から、本研究では 4 mg/l ゼラチン添加のめっき液を用いることにした。このめっき液を用いてめっきした試験片に高温において繰返し荷重を加えたところ、めっき層には成長粒子が発生することが確認された。しかし、成長粒子の大きさは従来の室温の場合よりもかなり小さいので、明確な成長粒子を得るためには応力繰返し数を多くしなければならない。しかしながら、成長粒子があまり大きくなれば、微小部分における成長粒子の発生状態を観測することなどは困難になるから、成長粒子が小さいことは局所的な応力を測定するのに適しているといえる。また同一応力状態にある 4 点における成長粒子の発生状態を 1 枚のフィルムに重ね写しにして成長粒子の発生密度を平均化する四重写しの方法⁵⁾を用いる場合などにも、成長粒子が小さければ、各点における成長粒子が互いに重なり合うことも少くなり、有利であるといえよう。

応力と成長粒子の発生密度の関係を示す写真の一例

を Fig.2 および 3 に示した。Fig.2, 3 はそれぞれ試験温度 150°C および 200°C の場合で、いずれも応力繰返し数 $N=1 \times 10^7$ の回転曲げ試験を行って得たものである。各写真に対応する応力はそれぞれ 5～8%程度異っているに過ぎないが、成長粒子の発生状態にははっきりした差が認められる。したがって、これらの写真を標準写真として用い、実際に測定しようとする試験片に対して同一温度、繰返し数の下における成長粒子の発生状態を示す写真を求め、これを上記標準写真と比較することによって測定箇所の応力を判定することができる。

3 適用温度範囲

めっき層に成長粒子が発生し始める応力振幅の限界値 σ_p と応力繰返し数 N の関係を表す曲線、 σ_p-N 曲線は Fig.4 に示すとおりである。

図から明らかなように、試験温度が室温から 100°C の間では同じ N に対する σ_p の値はほとんど変化しな

Fig. 4. σ_p - N curves for different temperatures.

い。したがって、これらの温度範囲では温度補償の必要はないといつてよい。しかし、100℃を越えると、 σ_p の値は低くなり、特に150℃以上になると、 σ_p の低下は著しくなる。

300℃程度まではめっき層には再結晶は起らない。しかし、試験温度が高くなるにしたがって発生する成長粒子は小さくなる。試験温度250℃位までは成長粒子を観察することが可能であるが、300℃では成長粒子が著しく微細になり、観測が不明確になる。したがって、本方法の適用温度の上限は250℃位といえよう。

銅めっき法の適用できる温度の下限は-50℃であることがすでに明らかにされているので、本方法と合せて用いれば銅めっき法の適用温度範囲は-50℃から250℃までであるといえる。

Fig. 5 にゼラチン添加量と σ_p の関係を示した。これは室温において応力繰返し数 $N=3 \times 10^6$, 4×10^6 , 5×10^6 の各場合について実験したものであるが、ゼラチンを微量添加することによって σ_p の値は著しく大

Fig. 5. Relation between proper stress and gelatine content.

きくなることがわかる。

ゼラチン無添加の場合には、高い応力を測定しようと思えば、応力繰返し数 N を極めて小さくしなければならない。しかし、応力繰返し数が小さいところでは σ_p - N 曲線の傾斜が大きいため、 N のわずかな誤差によって σ_p の値は大きく変り、大きな測定誤差を生じやすい。したがって、応力繰返し数を少なくするのにも限度がある。しかしながら、上述のように、めっき液にゼラチンを添加すれば比較的大きな σ_p に対しても繰返し数は $N=3 \sim 5 \times 10^6$ という大きな値になるので、大きな応力を精密に測定する場合などに利用すれば効果的である。

4 結 言

従来より、80℃以上の高温で銅めっき法を適用することは困難であるとされてきた。しかし、本研究の結果から、酸めっき液に微量のゼラチンを添加すれば、250℃程度の高温においても、銅めっきを用いて応力測定を行うことが可能であることが明らかになった。

この方法をニッケルめっきを用いた場合と比較すると、銅めっきの方がニッケルめっきよりも取り扱いがはるかに容易である。また、ニッケルめっきの適用温度範囲は、使用しためっき液によってかなりばらつきがあるようであるが、ほぼ100~200℃程度であり、ゼラチン添加の銅めっきの方がかなり適用温度範囲が広いようである。しかし、ニッケルめっきでは高温においてめっき表面に発生するはん点を観測できるのに対して、銅めっきでは表面が酸化してしまい、はん点を観察するのが不可能になることがその欠点である。以上の結果から、両者はそれぞれ長所、短所をもっているから、測定の目的に応じてこれらの方法を使い分けが必要であるといえよう。

終りに、有益なご助言を賜った中部工業大学の久久保肇教授に対し深く感謝の意を表したい。

参 考 文 献

- 1) 大久保肇, 細野喜久雄, 柴田昌広, 日本機械学会論文集, **33-248**, 548 (1967).
- 2) 清家政一郎, 細野喜久雄, 大原久宜, 加藤 章, 日本機械学会論文集, **41-352**, 3410 (1975).
- 3) 清家政一郎, 細野喜久雄, 加藤 章, 日本機械学会論文集, **41-352**, 3416 (1975).
- 4) 清家政一郎, 細野喜久雄, 太田仁史, 日本機械学会講演論文集, No. 760-12, 254 (1976).
- 5) Okubo, H., and Kato, A., J. Strain Analysis, Inst. Mech. Engrs., **12-1**, 41 (1977).
- 6) 清家政一郎, 細野喜久雄, 宇野莊司, 日本機械学会論文集, **39-325**, 2677 (1973).