めっきの柔軟性の測定と問題点 (III)

Measurement of Ductility of Electrodeposits and its Problems (III)

小 西 三 郎*, 市 村 達 郎**

Saburo KONISHI*, Tatsuro ICHIMURA**

いろいろの方法で測定したニッケルめっきの柔軟性は、めっき液の組成やめっき条件が同じであっても大きく異なる場合がある。この原因について追求した。

6. 各種の試験法で得られた

ニッケルめっきの伸び

6-1 問題点

以上の実験結果から代表的なニッケルめっきについて、マイクロメータによる曲げ試験と引張試験で得られた伸び%をまとめてみると、図15に示したようになる。すなわち、電着応力減少剤とレベ

ラーを併用した浴からの光沢ニッケルめっきの曲げ試験と引張試験による伸び%はよく一致している。

しかし、引張試験で10数%~30数%の伸びを示したニッケルめっきは、マイクロメータによる曲げ試験では100%の伸びを示し、またマンドレルによる曲げ試験での伸びは、引張試験とマイクロメータによる曲げ試験の中間値を示した。

めっき厚さと伸びの関係については次のように

なった。マイクロメータによる曲げ試験では、めっき箔の厚さが厚くなると柔軟性%は低下した。しかしマンドレルによる曲げ試験でのめっきの伸びはめっき厚さには、関係しなかった。めっきをした引張試験片で測定した伸びは、ワット浴からのニッケルめっきではめっき厚さに関係はなかったが、光沢ニッケルめっきの伸びは、めっき厚さの増加とともに低下し、あるめっき厚さで一定となった。

析出物のみから作成した

図15 各種ニッケルめっきのマイクロメータによる曲げ試験での柔軟性%と引張試験での伸び%との関係

*大阪府立工業技術研究所 主任研究員

〒577 東大阪市高井田中1-38

☎06-783-3051

**奥野製薬工業㈱ 研究員

〒538 大阪市鶴見区放出東1-10

☎06-961-7781

*Osaka Prefectural Industrial Research Institute

1-38, Takaidanaka, Higashi-osaka-shi, Osaka 577

**Okuno Chemical Industry Co., Ltd.

10, Hanaten Higashi 1-chome, Tsurumi-ku, Osaka

538

引張試験片での引張試験による伸びは、筆者らの実験では再現性が悪く実験を中止したが、Brenner²⁾の実験結果では図16に示したようにワット浴からのニッケルめっきの伸びはめっき厚さの増加とともに大きくなっている。このような傾向は水本¹⁹⁾、や平松²⁰⁾の実験結果にも見られる。

以上のようにめっきの伸び率は、測定法によって大きく異なる。たとえばワット浴から標準的なめっき条件で得られたニッケルめっきの伸びは、数%から100%以上までである。また各種のめっきの伸びは Safranek¹⁵⁾ によってまとめられているが、浴組成およびめっき条件に大差がないのに伸び率が大きく異なっている。

図16 ワット浴からのニッケルめっきのめっき厚さと引張強さおよび伸びの関係 (Brenner²⁾による)

図17 引張試験片の各位置での伸び% (水本¹⁹⁾による)

めっきの引張試験と曲げ試験による伸びは、試験片への荷重のかかり方によって異なった結果になるといわれている²¹⁾。まためっきの柔軟性は、引張試験ではなく曲げ試験で評価すべきであるともいわれている⁴⁾。そこでこれらについて詳しく検討した。

6-2 引張試験での伸び%

(1) 引張試験片の厚さと標点間距離

通常の引張試験での伸び率は、引張試験片の破断前後の標点間距離の変化から(4)式を用い計算している。しかし、この場合の標点間距離の伸びは一樣ではなく破断個所でのくびれ伸びが大きい。図17は水本¹⁹⁾が0.25 mm 間隔に刻線を入れたSUS 304上に硫酸銅めっき浴からめっきを行い、これをはく離して作った引張試験片で標点間距離 $l_0 = 10$ mm にて引張試験を行い、求めた引張試験片各部の伸び率である。

切断部では100%以上の伸びを示し、切断部より遠くなるに従い伸びは次第に小さくなっている。このことから、引張試験で得られる伸び率は標点間距離の影響を受け、標点間距離を短くすると大きく、標点間距離を長くすれば小さくなること がわかる。

引張試験での全伸びEを引張試験片の標点間距離 l_0 と厚断面積 A_0 をあらわす次の二つの式がある²²⁾。その一つは Unwin-Barba の次式である。

$$E = a + b\sqrt{A_0/l_0} \dots\dots\dots (11)$$

a, b は定数で、a は均一伸び、b を含む項は、くびれ伸びをあらわすといわれている。もう一つは Oliver の式

$$E = \mu \left(\sqrt{A_0/l_0} \right)^\alpha \dots\dots\dots (12)$$

で、 μ , α は定数である。

この場合の A_0 は引張試験片の平行部の幅と厚さの積であるので、引張試験片の幅が一定の場合には、全伸びは標点間距離の関数となる。

これらの式を図16の Brenner²⁾の実験結果 (実線は Brenner²⁾ らが、又破線は筆者らが引いた線である) に適用すると、Brenner²⁾ が使用した引張試験片の幅は12.5 mm、標点間距離は50 mm、であるので結果は図18に示したようになった。

Unwin-Barba の式では実線、破線ともに直線にはならないが、Oliver の式では実線は直線、破

図18 引張試験における伸び E と引張試験片の厚断面積 A_0 および標点間距離 l_0 の関係

線はめっき厚さが0.05mm以上で直線となった。また、Unwin-Barba と Oliver の式を組合せた式では破線で直線関係が得られた。

この Brenner ら²⁾の実験の伸びは、全伸びではなく破断した引張試験片をつなぎ合せて測定した永久伸びであるが、Oliver の式を満足している。ISOのIS 2566/1では、ある引張試験片で得られた伸びを、同じ材料であるが形状が異なった引張試験片で得られた伸びに換算するのに Oliver の式が用いられている。これはJISZ 2201-1980の解説にもとりあげられているが、すべての材料や試験片の形状について検討されていないことからJIS Z 2201-1980では、その採用が見送られている。

Brenner ら²⁾は図16のめっき厚さと伸びおよび引張強さの関係を光学顕微鏡で観察し、析出物のグレんサイズの変化で説明している。グレんサイズが大きくなれば、降伏強さは低下するという Hall-Petch の式があるが、めっき厚さと伸びの関係は、グレんサイズの変化だけではなく、試験片の厚断面積と標点距離に関係する材料力学的因子が非常に大きいと考えられる。

(2) めっき箔の作製方法

Brenner ら²⁾はステンレス鋼またはインコネル板上(どちらかは不明)にめっきを行い、ニッケルめっき箔の引張試験片を作製し実験している。筆者らは、ニッケルフラッシュめっき後、重クロム酸ナトリウム溶液に浸せきして、不動態化処理した上にめっきを行い作製したニッケルめっき箔の引張試験片で伸びを測定したが、その再現性はよく

なかった。最近の文献でもめっき箔の引張試験で伸びを測定する場合、再現性のよい結果を得るためにはめっき浴と素地の種類の関係は重要であるといわれている。たとえば、光沢ピロリン酸銅浴ではSUS 304にめっきして作製した引張試験片では再現性がよい結果が得られたが²³⁾、光沢硫酸銅浴からSUS 304にめっきして作製した引張試験片では再現性の良好な結果が得られなかったと報告されている²⁴⁾。

しかし、素地材料をインコネル 600 (ニッケル 72%, 鉄 6~10%, クロム 14~17%) に変えると光沢硫酸銅浴でも再現性がよい結果が得られたといわれている²⁴⁾。

したがって、引張試験でめっきの伸び測定するためのめっき箔の作製においては、素地金属の材質も重要であるといえる。

(3) めっきした引張試験での伸び

めっきした引張試験片でのめっきの伸びの測定では、めっき厚さに比べ素地の引張試験片が厚いので、めっき厚さが多少変化しても引張試験片全体の厚さには大きな変りはない。したがって前述のめっき箔の場合のような標点間距離とめっき厚さの影響は受けにくい。

事実、筆者らが測定したワット浴からめっきした引張試験片でのニッケルめっきの伸びは、めっき厚さに関係なく30%以上であり、めっき厚さがうすい場合でもめっきにクラックは認められなかった。このことは、前述のめっき箔の引張試験におけるめっき厚さと伸びの関係のグレんサイズ説を否定している。

図19 曲げ試験のモデル

しかし、光沢ニッケルめっきでは伸びが一定となるめっき厚さがあり、また引張試験片の素材の伸びは、めっきの伸びよりも大きくなければならないことは前述のとおりである。

6-3 曲げ試験での伸び

曲げ試験でのめっきの伸び率は(1)または(3)式から求めたが、これは次のような伸び率である。いま図19に示した長さ l_0 、厚さ T の試験片を直径 D のマンドレルまたはマイクロメータで $2R (=D+2T)$ に曲げた場合、破線で示した中心線は伸び縮みせず l_0 で外側が伸び、内側は収縮する。この場合 l_0 と試験片の最外層部の長さ l は、それぞれ

$$l_0 = \pi (2R - T) = \pi (D + T) \cdots \cdots (13)$$

$$l = 2\pi R = \pi (D + 2T) \cdots \cdots (14)$$

となる。これから $(l - l_0)/l_0$ を求めると(1)または(3)式が得られる。

すなわち、曲げ試験では $\pi (2R - T)$ または $\pi (D + T)$ が原標点間距離 l_0 となる。この l_0 は引張試験のように最初から規定することはできないので、曲げ試験ではめっきにクラックが発生した時点での $\pi (D + T)$ 、またはめっきが破断し

たときの $\pi (2R - T)$ が原標点間距離となる。

たとえばワット浴、これに電着応力減少剤のみを加えた浴およびワイスベルグ浴から得た厚さ0.035 mmのニッケルめっき箔のマイクロメータによる曲げ試験では、 $2R = 2T$ に折り曲げて破断せず100%以上の伸びを示した。この場合の原標点間距離は0.11mmとなる。このことは、いま0.035 mmのニッケルめっき箔を原標点間距離0.11mmで引張試験を行ったとすれば伸びは100%以上になることを示唆している。

これに対して厚さ1mmの黄銅板上にワット浴、これに電着応力減少剤のみを加えた浴およびワイスベルグ浴から0.0125~0.025mmのニッケルめっきを行った試験片ではマンドレルなしで試験片の内側が密着するように折り曲げた場合、表1に示すような結果が得られた。

この場合の曲げ試験片の最外層の伸びは、いずれも100%であり、マイクロメータによる曲げ試験の伸び率と同じであるにもかかわらず、めっきに発生したクラックに差が見られるのは原標点距離が3.2 mmであったからである。

電着応力減少剤とレベラーを併用した浴からの柔軟性にとぼしい光沢ニッケルめっきでは引張試験と曲げ試験の伸び率がよく一致するのは、曲げ試験でクラックが発生した $\pi (2R - T)$ 、 $\pi (D + T)$ と引張試験における標点間距離と大差がなかったためである。

興味あるのはサッカリン2g/l+ブチンジオール0.05 g/l浴からの光沢ニッケルめっきとワイスベルグ浴からの光沢ニッケル-コバルト合金め

表1 マンドレルによる曲げ試験での結果

マンドレル の直径 D (mm)	伸 び (%)		ワット浴	ワイスベ ルグ 浴	サ ッ カ リ ン 2 g/l ブ チ ン ジ オ ー ル (g/l)				
	め っ き 厚 さ				0				
	12.5μm	25μm			0.1	0.2	0.3	0.5	
0	100	100	○	×	△	×	×	×	×
2	33.6	33.9	○	△	○	×	×	×	×
4	20.1	20.4	○	○	○	×	×	×	×
6	14.4	14.6	○	○	○	×	×	×	×
8	11.2	11.4	○	○	○	△	×	×	×
10	9.2	9.3	○	○	○	○	△	×	×
25	3.9	3.9	○	○	○	○	○	△	×

○ クラックなし、 × クラック発生、 △ 中間

図20 Ductility Tester の模式図

っきである。これらのニッケルめっきの引張試験での伸びは11%と13%と大差がなかった。

しかし、前者はマイクロメータによる曲げ試験と引張試験での伸びがほとんど同じであったにもかかわらず、後者はマイクロメータによる曲げ試験では100%の伸びを示した。この場合の曲げ試験での標点間距離は大きく異なる。このような結果はワイスベルグ浴からの光沢ニッケル-コバルト合金めっきのくびれ伸びが大きいためであろう。

一般に電着応力減少剤にレベラーを併用した浴からの光沢ニッケルめっきの柔軟性がよくないのは、くびれ伸びが小さいためであると考えられる。また光沢ニッケル-鉄合金めっき箔がマイクロメータによる曲げ試験で100%の柔軟性を示すのもくびれ伸びが大きいためであろう。

6-4 Ductility Tester によるめっきの伸び

沖中ら²⁵⁾によって考案された Ductility Tester によるめっきの柔軟性は、中村ら⁵⁾によって測定されており、この Ductility Tester によるめっきの柔軟性試験法はASTMでの採用が検討されてい

るといわれている²⁶⁾。

この Ductility Tester の概略は、図20に示したようにめっき箔を直径 $l_0 = 7 \text{ mm}$ のリングで固定し、その中央を半径 $r = 1.59 \text{ mm}$ の鋼球で押し上げ、めっき箔が破壊するまでの鋼球の移動距離 α からめっきの伸びE%を次式

$$E\% = \frac{l - l_0}{l_0} \times 100 \tag{15}$$

から求める。この式は引張試験での伸び%を求める(4)式と同様であるが、この場合は

$$l = 2m + l' \tag{16}$$

$$m = \sqrt{(l_0/2)^2 + (r-d)^2 - r^2} \tag{17}$$

$$l' = 2r \tan^{-1} \frac{r l_0 - 2m(r-d)}{m l_0 - 2r(r-d)} \tag{18}$$

となる。

このような試験では図20に見られるようにl部では曲げ、m部では引張りとなるので曲げ試験と引張試験を組合せた試験方法であると思われる。通常の引張試験においても、引張試験片の中央部のくびれ伸びは大きいことは前に述べたが、この Ductility 試験のように中央部に荷重がかかる場合にはl部の伸びはm部の伸びよりも大きいと考えられる。これはリングと鋼球の径にも関係する。

この Ductility Tester で測定した厚さ0.035mmの圧延したままの銅箔の伸びは0.88%、これを焼なました場合の伸びは9.5%であり、同一試料の引張試験での伸びは、それぞれ1.2%と8.6%で両者の測定値はよく一致している。

またワット浴から作製した0.01~0.04mmのニッケルめっき箔の伸びは Brenner らが発表してい

表2 引張試験片の材質およびめっき条件

引張試験片の材質	JIS H 3100, G 3141				測定値	
	材質	JIS の記号	引張強さ (kg/mm ²)	伸び (%)	引張強さ (kg/mm ²)	伸び (%)
	銅	C1100P-O	20	35	25	32
	銅	C1100P-H	28	15	31	11
	黄銅	C2680P-O	28	40	32	40
	鉄	SPCC-S	28	34	31	35
標準めっき条件		pH: 4.0, 浴温: 50℃, 電流密度: 3 A/dm ² , 空気かきまぜ, めっき厚さ: 両面で0.04 mm				

る図16の伸び1～4%とよく一致し、めっきの伸びはめっき厚さが厚くなるとともに大きくなる。またニッケル-鉄合金めっきでも同様の結果を得ている⁵⁾。

一般に焼なましをしていない銅板および焼なましした銅板の伸びは、本実験の結果でも表2に見られるように10数%および30%以上の伸びがあるのが普通であり、またワット浴からのニッケルめっきの伸びは30%以上というのが通常の引張試験での結果である。

しかし、これらの伸び率は比較的厚い引張試験片での測定値であって、厚さが非常にうすく標点間距離が比較的大きい引張試験片で測定した伸び率は前に述べたような材料力学的因子から小さい。

Ductility Tester は曲げと引張を組合せた試験法であるが、1部のくびれ伸びは大きいと考えられる。そして試験片の厚さがうすく標点間距離が大きいので、伸び率は通常の厚さの引張試験片の引張試験での伸び%に比べ小さな値となったと考えられる。したがって、Ductility Tester によるめっきの伸び率は、うすいめっきでの引張試験における伸び%と同じ値となる。

7. 結 論

一般に材料力学的伸びは、均一伸びとくびれ伸びに分類されているが、くびれ伸びは試験片の原断面積と標点間距離によって大きく異なる。め

っきの伸びも、めっき厚さや試験方法などの材料力学的条件によって大きく異なる。したがって、めっきの伸びの測定においては、試験条件を明確にし、また、その評価に当っては試験法の材料力学的条件を熟知しておかなければならない。

参 考 文 献

- 19) 水本省三, 縄母秀美, 川崎元雄; 銅めっき層の機械的性質, めっき皮膜の機械的性質に関する金属表面技術協会研究分科会および電気鍍金研究会研究委員会での口頭発表 (1981-8)
- 20) 平松実, 横山文雄, 西田典秀; Ni-Al₂O₃ 複合めっき皮膜の機械的性質, めっき皮膜の機械的性質に関する金属表面技術協会研究分科会および電気鍍金研究会研究委員会での口頭発表 (1980-12)
- 21) J.K. Dennis, T.E. Such; Nickel and Chromium Plating, p.147 (1972) Newnes Butterworths
- 22) たとえば日本材料学会編; 金属材料強度試験法便覧 p. 103 (1977) 養賢堂
- 23) C. Ogden, D. Tench, J. White; Rotating Cylinder Method for Precise Tensile Testing of Electrodeposits, Plating and Surface Finishing, **67** [12] 50 (1980)
- 24) R. Heak, C. Ogden, D. Tench; Comparison of the Tensile Properties of Electrodeposits from Various Acid Copper Sulfate Baths, Plating and Surface Finishing, **68**, [10] 59 (1981)
- 25) S. Nakahara, Y. Okinaka, D.R. Turner; J. Testing and Evaluation, **5**, [3] 178 (1979)
- 26) 林忠夫; AES第2回パルスめっきシンポジウムに参加して, 電気鍍金研究会講演資料 (1981-11)

電解式メッキ膜厚計

—モデルG—7—

一定面積を一定電流で溶解した時、溶解した厚さは時間に比例する事を利用した装置で、コークール電解液と標準板及び特許エア—攪拌方式により、電解効率が低下せず常に高精度を保つので、JIS規格判定に使用され、各官庁、工業試験所、研究所、各産業界で定評ある名測定器。多層メッキの測定に最適で、各種金属被膜の他、金メッキを0.006ミクロン迄高感度で測定する機能を備えています。

※お問合せは直接当社をお願いします。

モデルG-7

膜厚計の総合メーカー販売輸出/英国エルコメーター社総輸入元

電測工業株式会社

ELEC FINE INSTRUMENTS CO., LTD

東京都中野区中央2-47-1 電話(03)365-0861(代表)

テレックス 232-3131