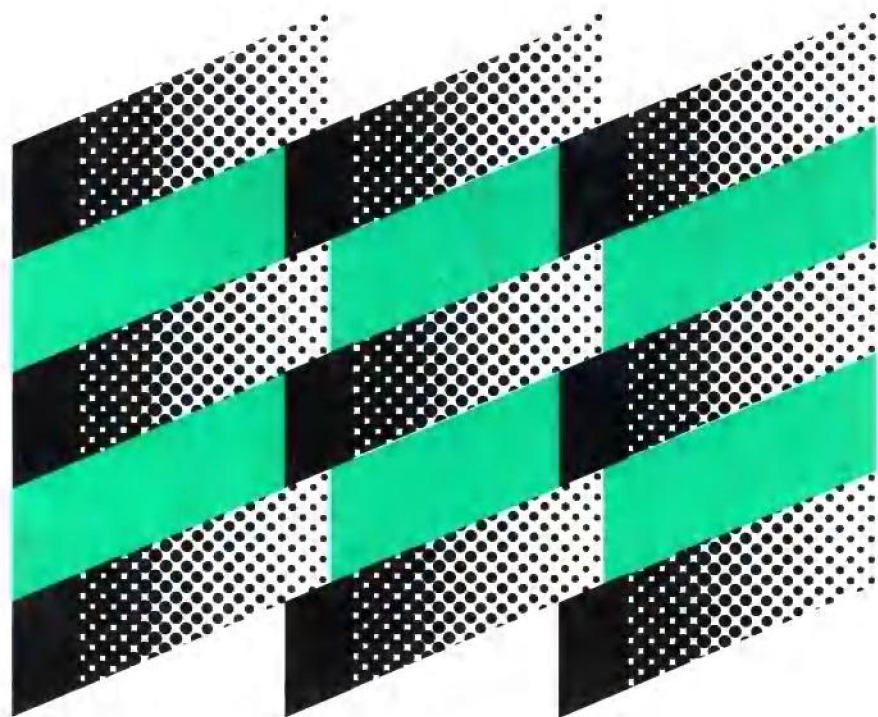


機能めっき皮膜の物性

電気鍍金研究会 編



日刊工業新聞社

機能めっき皮膜の物性

電気鍍金研究会 編

日刊工業新聞社

編 者 略 歴

林 忠 夫 (はやし ただお) (工学博士)

昭和23年 東京文理科大学化学科卒業
昭和25年 同大学研究科 特別研究生前期修了
昭和25年 大阪府立浪速大学助手
昭和27年 オハイオ州立大学化学教室助手
昭和30年 大阪府立大学工学部助手 (応用化学科)
講師, 助教授を経て
昭和44年 同大学工学部応用化学科教授

山 本 久 (やまもと ひさし) (工学博士)

昭和20年 京城帝国大学理工学部冶金学科卒業
昭和22年 官立大阪工業専門学校金属工学科講師
昭和26年 大阪府立大学工学部助手 (金属工学科)
講師, 助教授を経て
昭和43年 同大学工学部金属工学科教授
昭和60年 大阪府立大学名誉教授

機能めっき皮膜の物性

NDC 566.78

昭和 61 年 4 月 15 日 初版 1 刷発行

© 編 者 電 気 鍍 金 研 究 会

発 行 者 藤 吉 敏 生

発 行 所 日 刊 工 業 新 聞 社

東京都千代田区九段北一丁目 8 番 10 号

(郵便番号 102)

電 話 東 京 (263) 2 3 1 1 (大代表)

振 替 口 座 東 京 9 - 1 8 6 0 7 6

印 刷 所 松 濤 印 刷 株 式 会 社

製 本 所 松 栄 堂 製 本 所

落丁・乱丁本はお取替えいたします

(定価は、カバーに
表示してあります)

ISBN4-526-02019-2 C3057

執筆者一覧 (目次順)

* 山本 久 (大阪府立大学 名誉教授 工学博士)

* 林 忠夫 (大阪府立大学 教授 工学博士)

小見 崇 (大阪府立大学 講師 工学博士)

松村宗順 (上村工業株式会社 中央研究所
研究主任)

水本省三 (甲南大学 講師)

縄舟秀美 (甲南大学 講師 工学博士)

篠原長政 (京都市工業試験場 主任研究員)

松岡政夫 (大阪府立大学 助手 工学博士)

江口晴一郎 (大阪府立工業技術研究所

物理化学研究室長 工学博士)

森河 務 (大阪府立工業技術研究所 研究員)

榎本英彦 (大阪市立工業研究所 研究副主幹 工学博士)

伊崎昌伸 (大阪市立工業研究所 研究員)

古川直治 (大阪府立大学 講師 工学博士)

鷹野 修 (姫路工業大学 教授 工学博士)

土肥信康 (兵庫県立繊維工業指導所 所長 工学博士)

小幡恵吾 (兵庫県立工業試験場 主任研究員)

(*印は編集委員)

序

電気めっき技術は近年著しい進歩，発展を遂げ，従来の装飾，防食めっきから幅広い用途をもった機能めっきが重要になってきた。

機能めっきには単に光沢性，耐食性だけでなく，その用途によって各種の機能的特性が要求され，皮膜の組成，構造などとともに皮膜の特性の評価が必要になっている。

このような意味でめっき皮膜の特性について機械的，電氣的あるいは磁氣的特性の測定法を確立するとともに，実用化されている機能めっきの性質を明らかにすることは大変重要である。また，めっき皮膜の特性の評価は新しい機能めっきの開発，実用化にとっても大切なことである。

電気鍍金研究会においては過去6年間にわたり，研究委員会を中心にして“めっき皮膜の物性”について共同研究を行ってきたが，それらの成果を基礎にして本書を上梓することになった。

本書は機能めっきの特性について測定法ならびにその評価法，また，実用化されている各種のめっき皮膜の機械的，電氣的，磁氣的ならびに光学的特性を中心にしてまとめたものである。

めっき皮膜の性質については Safranek 著，“Properties of Electrodeposited Metals and Alloys”の成書が近く再版される ことになっており，本書のデータは上記成書に比肩できるものではないが，各執筆者がそれぞれの問題について身をもって体験した実験データを集約したもので，電気めっきならびにその関連する技術に携わる学者，研究者，技術者に対し貴重なデータを提供するものとする。しかし，一面では電気鍍金研究会会員という限られた執筆者による出版のために，いろいろ不備な点もあると思われる。その点については読者諸氏の御助言，御叱声をいただき，さらに版を重ねることにより本書の内容の充実をはかりたいと考えている。

本書の出版に多大の御理解と御尽力を賜りました日刊工業新聞社出版局の

42374

方々，とくに，大阪支社出版部水野清治氏に謝意を表する次第である。

なお，本書の出版は電気鍍金研究会創立30周年記念事業の一環として企画されたもので，同事業に対し格別の御支援を賜りました電気鍍金研究会会員各位に対し厚く御礼申し上げます。

昭和61年2月

執筆者代表

林 忠 夫

目 次

第1章 機械的性質

1.1 金属の機械的性質	山本 久	1
1.1.1 引張り		2
1.1.2 曲 げ		3
1.1.3 疲 勞		4
1.1.4 クリープ		5
1.1.5 靱(じん)性		6
1.2 めっき皮膜の強度に関係する因子	山本 久	6
1.2.1 ニッケルめっきの組織と諸性質との関係		6
1.2.2 めっき皮膜の強度に関係する因子		7
1.3 めっき皮膜の柔軟性	林 忠夫	10
1.3.1 柔軟性(ダクティリティ)		10
1.3.2 柔軟性の測定法		12
1.3.3 各種試験法の選択		17
1.4 硬さおよび耐摩耗性	小見 崇	18
1.4.1 硬 さ		19
1.4.2 耐摩耗性		19
1.5 内部応力	山本 久	23
1.5.1 巨視的応力と微視的応力		24
1.5.2 内部応力の測定法		27

1.5.3 内部応力の発生原因	29
1.6 摩擦	松村宗順…31
1.6.1 摩擦特性	31
1.6.2 摩擦則	32
1.6.3 試験法および試験機	33

第2章 各種めっき皮膜の機械的性質

2.1 銅めっき	水本省三…41
2.1.1 銅めっきの機械的性質	41
2.1.2 最近の酸性硫酸銅浴	42
2.1.3 プリント配線板のスルーホールめっき	46
2.1.4 プリント配線板用電解銅箔	52
2.1.5 高速銅めっき	54
2.2 無電解銅めっき	縄舟秀美…55
2.2.1 プリント配線板の製造方法	56
2.2.2 無電解銅めっき皮膜の機械的性質の評価方法	57
2.2.3 無電解銅めっき浴	58
2.2.4 無電解銅めっき皮膜の機械的性質	61
2.3 ニッケルめっき	篠原長政…71
2.3.1 めっき浴組成	71
2.3.2 電着応力	72
2.3.3 伸びおよび引張強さ	76
2.3.4 硬 さ	79
2.4 無電解ニッケルめっき	松岡政夫…81
2.4.1 無電解 Ni-P めっき	82

2.4.2 無電解 Ni-B めっき	88
2.4.3 無電解複合めっき	91
2.5 クロムめっき	江口晴一郎・森河 務 92
2.5.1 クロム酸-有機物浴	93
2.5.2 6価クロムを含まない3価クロム浴	102
2.5.3 6価クロム浴	103
2.6 各種の合金めっき	榎本英彦・伊崎昌伸 106
2.6.1 硬 さ	107
2.6.2 柔軟性	112
2.6.3 電着応力	115
2.7 各種複合めっき	古川直治 118
2.7.1 分散強化および硬さ	118
2.7.2 引張特性	124
2.7.3 内部応力	128

第3章 物理的性質

3.1 電気伝導, 接触抵抗	榎本英彦 137
3.1.1 電気伝導	137
3.1.2 接触抵抗	139
3.2 磁氣的性質	鷹野 修 143
3.2.1 電気めっき法による磁性膜の作製	144
3.2.2 無電解めっき法による磁性膜の作製	148
3.3 加熱による皮膜性質の変化	小見 崇 155

3.3.1	単一金属めっき皮膜の特性改善	156
3.3.2	合金めっき皮膜の特性改善	159
3.3.3	分散めっき皮膜の特性改善	161
3.3.4	耐熱安定性評価	162
3.4	光の反射と吸収	林 忠夫 163
3.4.1	光の反射	163
3.4.2	光の吸収	164
3.4.3	太陽熱選択吸収皮膜	165

第4章 はんだ付け性

土肥信康・小幡恵吾

4.1	はんだ付け性	173
4.2	はんだ付け性皮膜	174
4.3	はんだ付け性試験方法	176
4.3.1	試験方法の分類	176
4.3.2	はんだ付け性試験の条件	176
4.3.3	垂直式浸漬試験法	180
4.3.4	メニスコグラフ法	181
4.4	はんだ付け性とそれに影響を及ぼす因子	187
4.4.1	金属の種類	187
4.4.2	接合面の清浄度	189
4.4.3	素地金属の拡散	189
4.4.4	金属間化合物の生成	189
4.4.5	皮膜中への添加剤の吸蔵	190
4.4.6	耐熱性	191
4.4.7	ニッケルめっきのはんだ付け性	192

索引	巻末
----	----

第 1 章 機械的性質

1.1 金属の機械的性質

金属の性質は、物理的性質、化学的性質、機械的性質に大別される。この中で、機械的性質は外力による変形および破壊に対する抵抗性を意味することが多い。また、機械的性質は結晶構造の不完全性の影響を強く受ける構造敏感な性質 (Structure sensitive properties) である。実在の結晶は、内部に構造的欠陥 (原子空孔、転位、積層欠陥、境界など)、組成的欠陥 (不純物原子、介在物) を含んでおり、完全な結晶でない。これらの不完全性を考慮しなければ説明できない性質が構造敏感な性質である。他方、不完全性によってほとんど影響されない性質を構造不敏感な性質 (Structure insensitive properties) といい、この例は比熱、電気抵抗、磁氣的性質などである。(強さに及ぼす欠陥の影響については本書の 1.2 節「めっき皮膜の強度に関係する因子」を参照されたい)

機械的性質の主なものを挙げると、強さ (Strength)、靱 (じん) 性 (Toughness)、硬さ (Hardness)、耐摩耗性 (Wear resistance)、柔軟性 (Ductility) などがある。強さは、加えられる外力の種類によって、引張強さ、圧縮強さ、曲げ強さ、ねじり強さに分けられる。このほかに、同じ種類の力でもそれがゆっくり加えられる場合と衝撃的に加えられる場合とでは作用が違うので、後者の場合衝撃強さといってじん性の判定に用いる。また、外力が同じ方向または相反する方向にくり返し加えられる場合の疲れ強さ (Fatigue strength)、一定の外力が長時間加えられた場合のクリープ強さ (Creep strength) がある。さらに、環境強さといって、化学的、電気化学的反応を伴う応力腐食割れ発生や腐食疲労に対する強さがある。

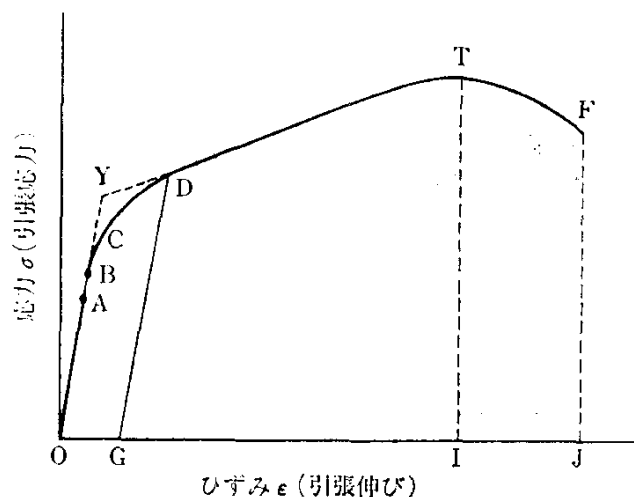


図 1.1 応力-ひずみ図

また、変形量に関する性質として、引張力を受けて伸びる性質を延性、圧縮力を受けて平たく広がる性質を展性といい、一方、柔軟性は、引張り、曲げ、または張り出しなどの種々の変形を受けた場合の、ひび割れを生ずるまでの最大ひずみ量によって測られる性質である。

以上の諸性質の測定にはいろいろの試験法が用いられる。その中のいくつかについて簡単に述べよう。なお、柔軟性については1.3節、硬さと耐摩耗性については1.4節でくわしく述べられるので省略する。

1.1.1 引張り

材料に外力を加えると変形するが、外力を除くともとの形に戻る性質を弾性といい、外力を除いた後に変形ひずみが残る性質を塑性という。引張試験機で棒状金属試験片を長さ方向に応力 σ (荷重/最初の断面積、単位は kg/mm^2) で引張った場合、試験片は細く伸びる。試験片上の基準長さ L_0 が L に伸びたときの変形量 (ひずみ ϵ) は $(L - L_0)/L_0$ (%) で表わされる。引張応力と伸びの関係を示したのが図1.1である。図中のOAが直線であるとき、A点を比例限といい、OA間ではフックの法則 $\sigma/\epsilon = E$ が成立する。Eをヤング率という。弾性限B点は、この点までは弾性が保たれる限界の応力を示す。しかし、A点やB点の位置は伸びを測るひずみ計の精度によって変わるし、また、弾性

領域といわれる範囲でも、わずかな応力の下で微量の塑性変形が起こることが知られているので、弾性限を表わすのに、たとえば0.001%の残留ひずみを生ずる応力をもって弾性限(0.001%)としている。

B点よりさらに応力を増すとC点付近から伸びの急激な増加が起こり、線が曲がってくる。この現象を降伏と呼び塑性変形の開始を示す。D点に達した後応力をゼロに戻すと、伸びはOAに平行して減少しG点に達しOGだけの伸びが残る。これを永久ひずみまたは残留ひずみという。一方、材料の種類によっては、点線上のY点のように降伏のはっきりした屈曲を示す場合がある。Y点を降伏点(Yield point)といい、Y点に相当する応力を降伏応力 σ_Y という。降伏点が現われない場合は、普通0.2%の永久ひずみを生ずる応力を0.2%耐力 $\sigma_{0.2}$ と表わし、降伏応力に相当する値として実用する。最高点Tに相当する応力が引張強さまたは抗張力 σ_T (Tensile strength)である。T点を越えると試験片の一部がくびれて細くなり、その場所がF点で破断する。このときの伸びを破断伸びという。このときのように大きな塑性変形の後にかかる破壊を延性破壊という。一方、延性を欠く材料はもろく破壊しやすい。この性質を脆(ぜい)性といい、ぜい性材料は弾性変形の後と塑性変形をほとんど示さないか、または塑性変形を起こしてもくびれを生じないままで破断する(ぜい性破壊)。

1.1.2 曲 げ

長方形の断面を持つ試験片が曲げモーメントMを受けて曲げられたとし、図1.2は試験片の小部分を示すものとする。応力とひずみがゼロである中立軸NNを境にして、上部分の圧縮ひずみと下部分の引張ひずみは対称的に分布し、それらは上下表面に向かって大きくなっている。上

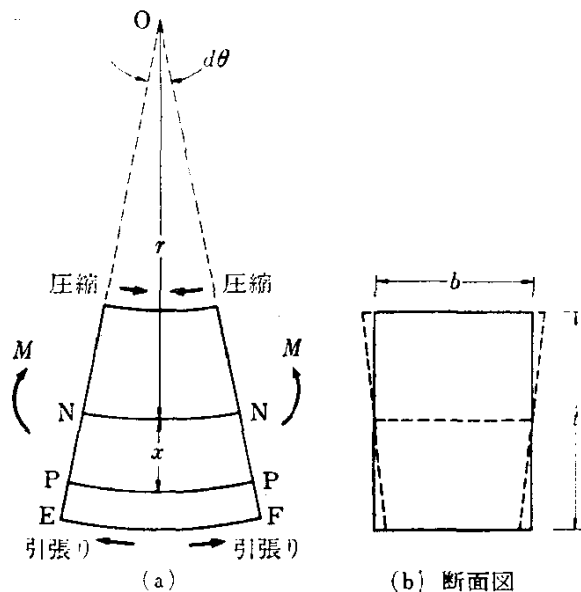


図 1.2 曲げ部分図

部分の圧縮応力と下部分の引張応力についても同じである。しかし実際には、上部分では圧縮ひずみのため断面では図 1.2(b) の点線で示すように伸び、下部分では逆に縮まる。したがって、応力分布やひずみ分布の対称性が崩れて、中立軸が上方へずれる。しかし、計算の簡単化のために、仮定として 1) 断面の形は変化しない、2) ひずみ分布が NN の上下で対称である、3) 引張り、圧縮以外の応力成分はないとし、応力-ひずみ関係が一軸引張りおよび圧縮の応力-ひずみ関係と同じとすると、次のようにして曲げひずみ、曲げ応力、曲げモーメントが求まる。

図 1.2 において、NN 間の距離を dl とし、両端の断面のはさむ角を $d\theta$ 、曲率半径を r 、断面の幅を b 、高さを t とすると、 $dl = r d\theta$ である。中立軸 NN から x の距離にある PP の長さは $dl' = (r+x) d\theta$ であるから、PP 面の曲げひずみ ε は次式となる。

$$\varepsilon = (dl' - dl) / dl = x/r \quad (1.1)$$

$$\text{したがって、下表面 EF の曲げひずみ } \varepsilon_{\max} = t/2r \quad (1.2)$$

曲げ応力 σ (引張応力または圧縮応力) は一軸引張り、一軸圧縮の応力-ひずみ図を使えば、 ε より σ が求まる。

$$\text{曲げモーメント } M = b \int_{-\frac{t}{2}}^{\frac{t}{2}} \sigma x dx \quad (1.3)$$

1.1.3 疲 労

金属がくり返し応力を受けるとき、その最大応力が引張試験の降伏応力より低くても、長期間中に割れの発生と割れの伝ばが起こって破断する現象を疲労という。1.1.1 項で述べたように、降伏応力以下の力が加わっても微量の塑性変形が起こっており、それが蓄積されて加工硬化が進み疲労が起こるのである。

疲労試験としては、1) 引張りと圧縮を交替に加える、2) 一方向に曲げ次に逆方向に曲げる、3) 一方向にねじり次に逆方向にねじる、の 3 方法がある。また、一方向だけの変形をくり返す場合もある。別の分類として、加える最大

応力を一定にする定応力試験法と、加える最大ひずみを一定にする定ひずみ試験法がある。定応力試験における振幅応力値 S と破壊までのくり返し数 N の関係 (S - N 曲線) を図 1.3 に示す。図中の A の応力下では B のくり返し数で破壊するが、C 以下の応力ではくり返し数をいくら増しても破壊は起らないで、 S - N 曲線は DE の

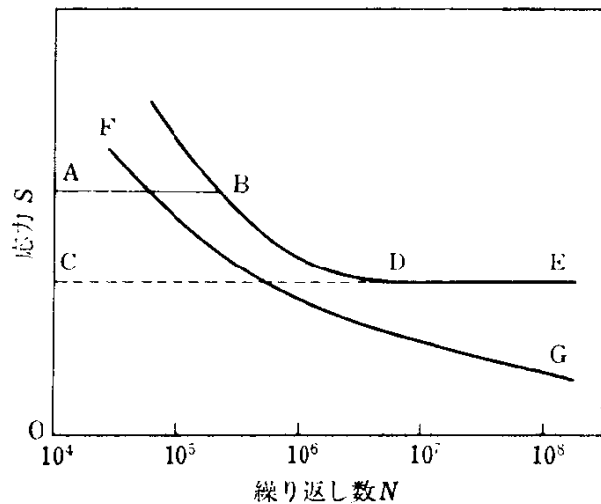


図 1.3 疲労 S - N 曲線

ように横軸に平行になる。この C の応力値を疲労限という。また、金属の種類によっては FG のように平行部分が現われないこともある。このときは 10^7 または 10^8 のくり返し数で破壊する応力値を疲労限とする。

素地面につけためっき内部に引張応力が残留するときは、めっき表面に割れを生じやすく疲労限を下げる。耐疲労性を増すためには圧縮残留応力を持つめっきが望ましい。

1.1.4 クリープ

金属にある一定の応力を加えそのままの状態を保ったときでも、金属は時間の経過とともにゆっくりと塑性変形を増して行く。この現象をクリープといい、最後にクリープ破壊を起こす。時間的要素を重視した性質である。試験法としては時間に対するひずみ量の変化を求める。

クリープ現象は温度によって 3 種に分けられ、回復現象が起らず加工硬化だけが進む低温クリープ、回復と加工硬化が共に起こる高温クリープ、さらに高温になって、原子空孔の拡散による変形が盛んになる拡散クリープがある。この中で、 $T/T_m = 0.3 \sim 0.7$ (T_m は絶対温度で表わした金属の融点) 範囲で起こる高温クリープが工業的に重要である。

1.1.5 靱（じん）性

金属が衝撃力を受けたとき破壊しにくい性質をじん性という。試験法としてはシャルピー試験やアイゾット試験があり、いずれも切欠き付試験片にハンマーで衝撃的な力を加え、試験片を破断するのに要したエネルギーの量（衝撃値）を求める。

1.2 めっき皮膜の強度に関係する因子

めっきの強度は、使用時に外力が加わるときやめっきされた板や線の変形加工のときとかかわりがある。近年めっきの柔軟性が重要課題になっているが、柔軟性と同時に強度も重要であると思う。なぜなら、強度が低ければ小さい外力で変形が始まり破断に至るからである。また、電鍍の場合は変形が許されないので高弾性率、高降伏強度が要求される。

電着銅またはニッケル、電鍍銅またはニッケル、分散めっき、パルス電流めっきなどの強度に関する研究報告では、強度を高める最大原因を粒の細かさ（後述の粒界強化）だけに結び付ける記述が多く、その他の因子の影響をくわしく調べた報告は少ない。そこで、熔融凝固法で作った金属材料の強度に関連する因子を参考にして、めっきの強度に関係すると思われる因子を取上げてみた。

1.2.1 ニッケルめっきの組織と諸性質との関係

ニッケルめっきの外観、組織、粒の大きさ、配向性、引張強さ、伸び、硬さの相互関係について、Safraneck の報告がある¹⁾²⁾。これによると、

- 1) 細粒（半光沢）や層状組織（光沢）の抗張力が、柱状またはせん維組織（いずれも無光沢）のものより大きい。
- 2) 引張強さ、硬さの大きいめっきは粒が細かい。
- 3) 引張強さと配向性の程度との間には比例関係がない。
- 4) 引張強さの増大とともに硬さが増すが、伸びは減少する。

銅めっきについても、ニッケルめっきと同じ傾向があると報告されている²⁾。

1.2.2 めっき皮膜の強度に関する因子

めっき皮膜の強度に関係すると思われる因子を次に列記する。

(1) 固溶強化

母相金属中に溶質原子が固溶する場合、鉄中の炭素、窒素、水素原子のように溶質原子直径が母相原子直径と比べて著しく小さいときは、溶質原子が母相原子間の隙間に入って侵入型固溶体を作り、母相格子を強くひずませる。一方、両者の原子直径の差が小さい場合は、溶質原子が母相原子の一部と場所を交替して置換型固溶体を作る。この場合の格子ひずみは小さい。侵入型固溶体めっきの例としては、鉄、クロム中に炭素、窒素、水素が原子状態で含まれる場合であり、置換型固溶体めっきの例としては、銅-ニッケル、ニッケル-コバルト合金などがある。

また、固溶する溶質原子の量が室温の熱平衡状態図の示す量を超す場合も多い。これを過飽和固溶体という。このようなめっきの例としては、置換型ではニッケル-リン、コバルト-タングステンなどがあり、侵入型では水素を含むめっきがある。

ところで、母相金属中に溶質原子が固溶したときの降伏応力の増加分 $\Delta\sigma_Y$ は次式で表わされる。

$$\Delta\sigma_Y = K[C]^n \quad (1.4)$$

K : 定数, C : 固溶量 (原子%), n : 置換型のときは 0.5~1.0, 侵入型のときは 0.33~2.0

実測例として、スルファミン酸塩浴からの Ni-Co 電鍍の Co 含有量と抗張力の対比を表 1.1 に示す³⁾。

表 1.1 Ni-Co 合金の電鍍の抗張力と Co 含有量の関係

Co 含有量 (重量%)	0	17	25	38	50
抗張力 ^{a)} kg/mm ²	140	157	164	176	188

a) 抗張力は測定値の平均を示す。