



Title	化鋳加工の研究 : 流動法による加工速度の向上
Author(s)	草薙, 典子; 佐藤, 敏一
Citation	北海道大學工學部研究報告, 71, 69-78
Issue Date	1974-06-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41219
Type	departmental bulletin paper
File Information	71_69-78.pdf



化 鑄 加 工 の 研 究

—流動法による加工速度の向上—

草 薙 典 子 佐 藤 敏 一

(昭和 48 年 10 月 30 日受理)

Study of Chemoforming

—A Process for Improving a Deposition Rate—

Noriko KUSANAGI and Toshikazu SATO

(Received October 30, 1973)

Abstract

A chemoforming method which has recently been attracting attention, shows advantages because the thickness of the deposited layer is uniform and has little internal stresses during the plating process. On the other hand, one of its defects is that the deposition rate is relatively low.

The object of this study was to investigate a chemoforming process which makes it possible to increase the deposition rate. A process in which a flowing plating solution was used to increase the deposition rate gave a deposition rate several times as large as that of the conventional immersion process.

In this paper, the results of studies of the deposition rate mentioned is described, and the mechanical features of these deposited layer were studied and interpreted in terms of the deposition rate dependence. The effect of heat treatment on the mechanical feature is also described.

1. ま え が き

Electroforming を電鑄と訳すのに対して Chemoforming を訳した言葉が化鑄である。すなわち電鑄は電気メッキして得られた層をはく離して用いる方法であり、化鑄は化学メッキによるメッキ層をはく離して用いる成形法である。電鑄では電流密度によってメッキ速度が左右されるために被メッキ体の形によっては均一な厚さを得られにくいという欠点があり、又、電気的接続を必要とするため設計上困難な場合もある。化鑄はこれらの欠点を持たないため近年注目され始めている。しかし、薄膜としての化学メッキに関して数多くの研究がなされているのに対し、化鑄に用いられるような厚膜についての研究はわずかしか行われていない。化鑄のためのメッキは所定の厚さの層を必要とするため析出金属が自己触媒作用を持つ反応であることが条件となるが、気相から得る方法と液相から得る方法がある。液相からは主として銅、銅合金、ニッケル合金が試られている。ニッケルの場合の還元剤として、次亜リン酸ナトリウム、ホウ水素化合物、ヒドラジン等を用いるが、メッキ層にはそれぞれリン、ホウ素、窒素が含まれる。本報告は次亜リン酸ナトリウムを用いたニッケル・リン合金の場合について述べる。

化鑄は電鑄に比べてメッキ速度の小さいことが欠点となっているが、これを向上させるにはメ

ッキ液の成分の化学的研究の他に考えられる方法としてはメッキ液を高温に保つことがある。しかし液が高温すぎると自然分解が起って液が分解してしまうために、従来のメッキ法である浸せき法では事実上上限がある。この場合、メッキ反応の起るのがメッキ面の近傍であることに注目すると、熱せられた基板上に新鮮な液を連続的に流しかける方法を考えることができ、この方法によってメッキ反応面の液温を浸せき法以上に高めることができる。われわれはこの方法を流動法と名づけたが、本報告では、メッキ速度、メッキ層の性状、熱処理の効果などについて流動法と浸せき法を比較検討した結果について述べる。

2. 実験装置および方法

従来の方法である浸せき法は加熱されたメッキ液の中に基板を浸せきする方法であり、新しい方法である流動法は基板を直接加熱しながらメッキ面に液を流しかける方法である。

2.1 浸 せ き 法

浸せき法で行なう場合、図1に示す装置で行なった。メッキ液の入ったビーカーは、サーモレギュレータ、ヒーター、ポンプに接続された恒温槽の中に入れられ誤差 1°C 以内の温度に保たれている。試料基板は亜鉛びき鉄板の亜鉛を除去したものを用い、厚さ 0.3 mm 、たて横ともに 30 mm であり、ビーカーの壁にたてかけて両面メッキした。

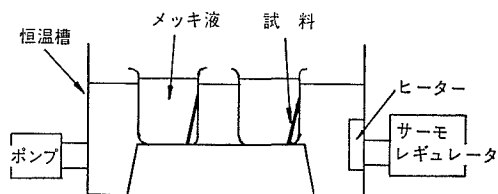


図1 浸せき法の装置

2.2 流 動 法

この方法は試料基板を直接バーナーで加熱しながらメッキ液を流しかける方法であり、図2に示すように液は基板上を短時間流れた後基板の廃液口から流れ去る。メッキ液はガラス製のノズルから流しかけられ、流量はノズルの太さおよびメッキ液タンクの高さによって調節される。又液温はタンクとノズルの途中に設けられたラジエータにより一定温度まで高められる。ラジエータの内壁にメッキされない温度であることと、ラジエータからノズルまでの間に温度降下のあることを考慮し、ノズルから流出する液温を 70°C とした。バーナーは火口の形と大きさが試料とほぼ一致している均一加熱バーナーを用いた。蒸留水の気化熱を利用して吸収熱量を測定した結

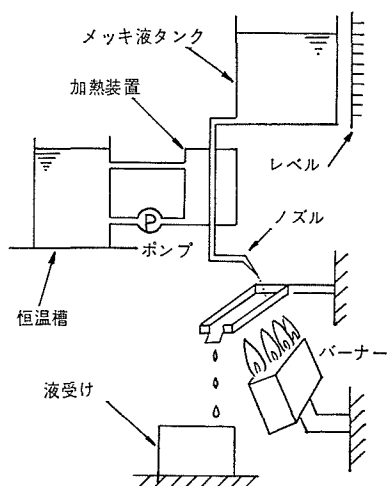


図2 流動法の装置

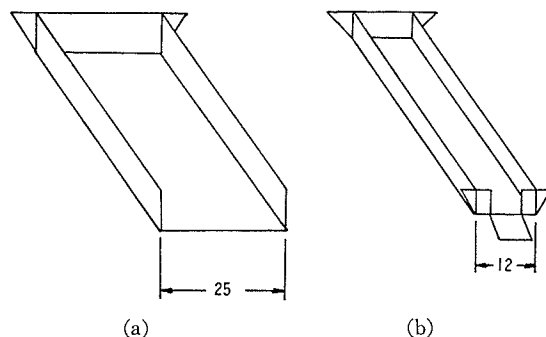


図3 試料基板

表1 メッキ液組成とメッキ速度

メッキ温度 87°C

ニッケル塩 g/l	還元剤 g/l	錯化剤 g/l	メッキ速度 mg/cm ² ・min	略称
硫酸ニッケル (30)	次亜リン酸ナトリウム (30)	クエン酸ナトリウム (30)	0.09	
〃 (30)	〃 (20)	クエン酸ナトリウム (20) コハク酸ナトリウム (20)	0.20	
〃 (26)	〃 (21)	クエン酸ナトリウム (20) 酢酸ナトリウム (30)	0.25	B 液
〃 (26)	〃 (21)	エチレンジアミン (8 cc/l)	0.45	A 液
〃 (52)	〃 (42)	エチレンジアミン (16 cc/l)	0.52	A' 液

果、基板面上の平均で約 250 cal/min. cm² であった。流動法に用いる試料基板は 30×70 mm² を図3のように折り曲げたものであり、材質は浸せき法の場合と同一である。検討したメッキ液の組成は表1のようであるが、主として用いたメッキ液は B 液であり pH は 6.5, 用いた薬品は試薬一級である。

2.3 機械的性質および組成の測定

化鋳はメッキ層をはく離して用いる加工法であるため、層の機械的性質を知る必要がある。この目的のためにメッキ層の硬度測定およびひっぱり試験を行なった。又、ニッケル・リン合金はその組成が性状に大きな影響をおよぼすので¹⁾組成の分析も行なった。

(1) マイクロヴィツカース硬度の測定は厚さ 50 μ 以上のメッキ層の断面に対して寺沢式微小硬度計を用いて行なった。

(2) ひっぱり試験用の試料作製には、銅製の試料基板を用いメッキ層の厚さを 300 μ 程度にした後、およそ 5 mm×35 mm に切り出した。その後銅基板を硫酸・クロム酸溶液で溶解させて、メッキ層のみの試験片とした。ひっぱり試験機は新興 TOM-500 を用い、荷重 100 kg, ひっぱり速度 0.5 mm/min で行なった。

(3) ニッケルとリンの分析には、日本電子 JXA3 型, EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) を用いた。

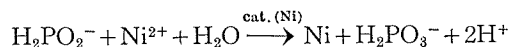
2.4 熱 処 理

リンを含むニッケルは一般にもろい性質を持ち、流動法の場合も同様である。これは熱処理を行なって再結晶させることによりある程度の改善がなされる。熱処理温度 600°C, 700°C, 800°C, 時間 2 時間, 水素雰囲気中での処理とした。

3. 実験結果および考察

3.1 浸 せ き 法

(1) メッキ液 化学メッキにおけるメッキ液の成分は、金属イオンを供給するための金属塩、金属を析出させるための還元剤および遊離金属イオン濃度を下げる目的の錯化剤、その他から成っている。還元剤の中で、次亜リン酸ナトリウムは還元力が最も強く、実際のメッキにも広く用いられているので本研究でもこれを使用した。次亜リン酸ナトリウムを用いる時のニッケルの析出反応は次の式で表わされる^{2,3,4)}。



ニッケル塩として硫酸ニッケルを用い、錯化剤の種類と量を変化させて実験した結果、表1に示す液がメッキ速度の大きなものであることが確かめられた。

(2) メッキ速度 メッキ温度はメッキ速度に大きな影響をおよぼすが、それは Eyring の速

度式から次のように与えられる⁵⁾。

$$\begin{aligned}\text{メッキ速度} &= \frac{dN_i}{dt} = k[\text{Ni}^{2+}][\text{H}_2\text{PO}_2^-] \\ &= Ae^{-E/RT}[\text{Ni}^{2+}][\text{H}_2\text{PO}_2^-] \\ A; &\text{定数} \\ T; &\text{絶対温度} \\ E; &\text{反応の活性化エネルギー}\end{aligned}$$

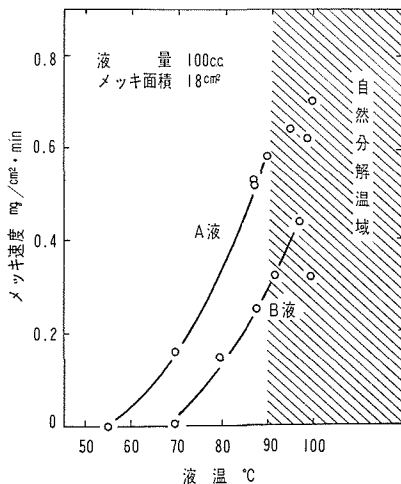
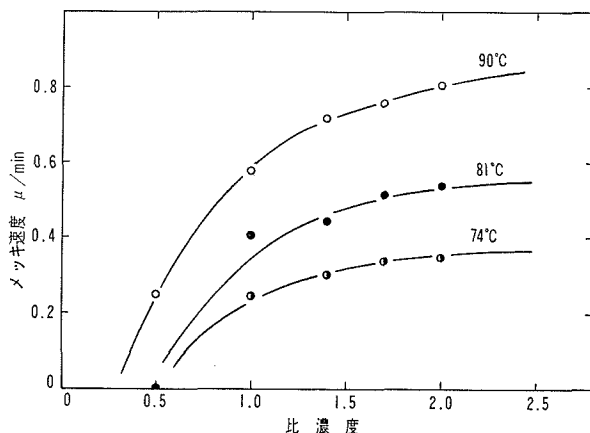


図4 メッキ液温度とメッキ速度の関係



比濃度：B液を稀釈・濃縮して得られる液の濃度のB液の濃度に対する比

図5 メッキ液濃度とメッキ速度の関係

図4は前記 A 液, B 液を用いた時の結果で, ほぼ指数関数的に上昇しており上式と一致する。従って, メッキ速度を上げるためにはメッキ液が高温である程望ましい訳である。しかし, ある温度以上になると自然分解が起って液中に亜リン酸ニッケルを析出し, これが触媒となってメッキ液中にニッケルが急激に沈澱するためメッキ液はその能力を失なう。自然分解が起る温度は液の疲労度とも関係するので一定ではないが^{6,7)}, 実際にメッキを行なうには最高温度が決まり, B 液の場合では 90°C 以下となる。

メッキ液の成分比を一定として, 全体の濃度を変化させた場合のメッキ速度を示したのが図5である。B 液の濃度を基準とし, これに対する濃度を比濃度と定義した。図のように濃度が大きくなるに従いメッキ速度が上っている。

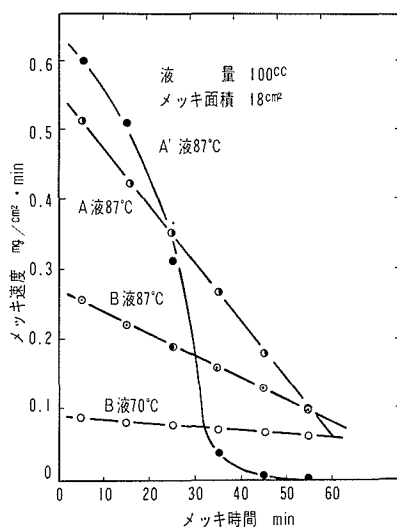


図6 メッキ液の疲労とメッキ速度の関係

図6は液の疲労についての結果である。メッキ液 100 cc の中にメッキ面積 18 cm² を浸せしめた場合の速度を時間の経過に対して記してあり, 当然のこととしてメッキ速度は急激に降下し, 初期のメッキ速度の大きなもの程低下率が大きい。A' 液以外がすべて直線的に変化するのに対し, A' 液が 20 分経過後急に零近傍まで減少しているのはメッキ液中で自然分解が起ったためである。

3.2 流 動 法

メッキ液の組成が一定の場合、メッキ速度を上げるために必要な条件は図4、図6から次のことが言える。

- (a) メッキ面に接するメッキ液の温度を上げる
- (b) メッキ液を新鮮に保つ

この条件を満たす方法が流動法である。メッキ液を流しかけながら試料基板を熱するのであるから、液の流量とバーナーの火力の調整によっては液が沸点にまで達する。当然、自然分解が起るが、反応後の廃液口から除去されノズルからは新鮮な液が連続的に流されているので、メッキの反応は定常状態を保つことができる。

(1) 流動法のメッキ速度 (その1)

廃液口を開放した場合：基板の三方の縁を2~3mm 折り曲げ廃液口を開放した形状の試料（図3, a）を用いて実験すると、上流と下流とでのメッキのされ方に顕著な差異が表われる。図7（a）は流量の小さな場合であるが、メッキ速度は上流部で小さく下流部で大きい。これは下流へ近づく程液温が上がり濃度も増すためである。しかし自然分解が起ると下流では液量が小さいので沈澱を流し去ることができず、これがメッキ面に附着して面に凹凸を作る。（c）はノズルからの液量の大きな場合であって、下流においても面が平滑であるが速度は全体的に小さい。（b）は液量がこれらの中間の場合であって、メッキ速度、面の平滑度、共に中程度の結果を与えている。図8は上記形状の基板を用いた時のメッキ総重量と流量との関係である。メッキ速度は、流量の小さな程、吸収熱量の大きな程大きい。又、一定の吸収熱量におけるメッキ速度の最大値は、吸収熱量の大きな程大きい。

メッキ面上を液が流れる場合、その通過時間に対するメッキ速度を図4、図5から考察したものが図9である。液温は加熱時間と直線の関係にあるので図4の横軸は時間にとることができる（図9 a）。又、表2の計算によって濃度を時間に変換すると（b）のようになる。沸点の場合にも

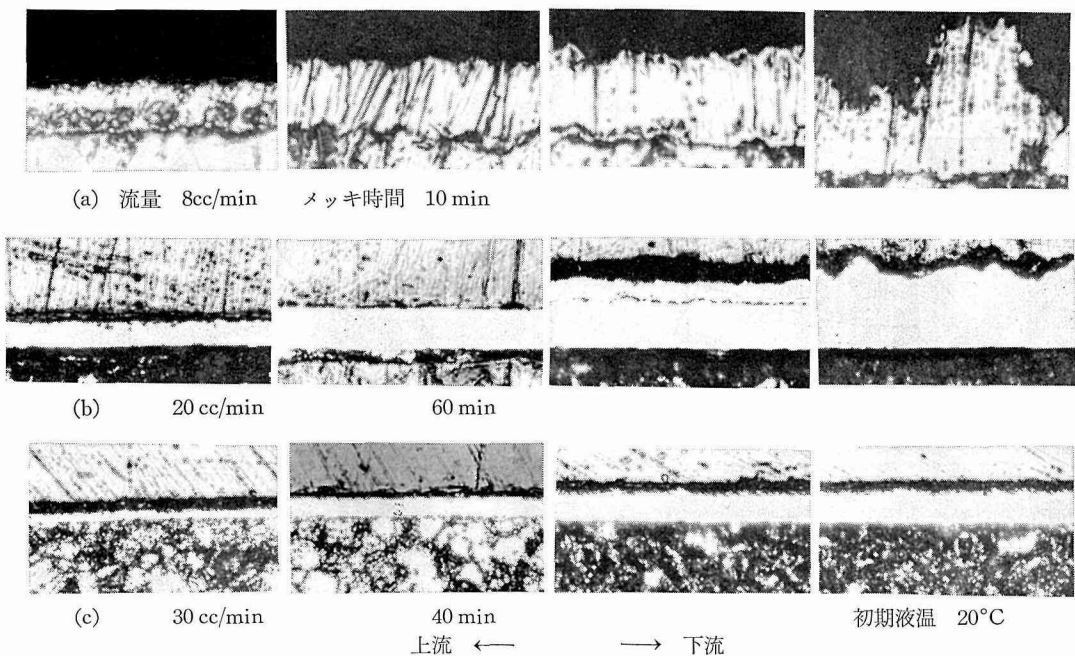


図7 メッキ層の断面

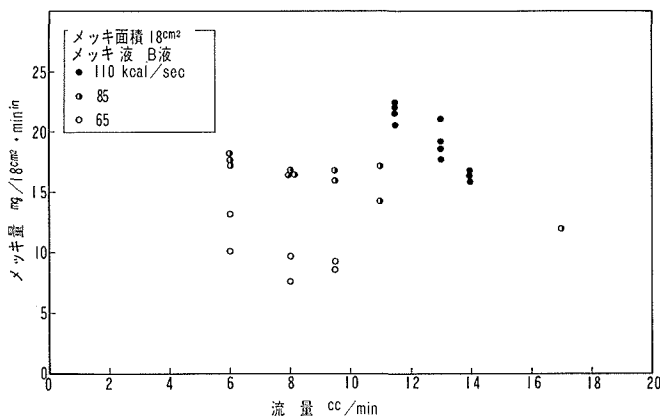


図 8 メッキ液流量とメッキ速度の関係

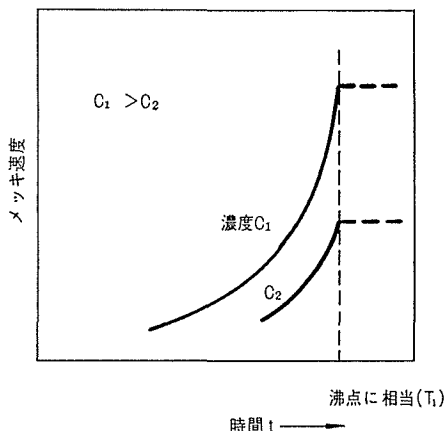


図 9 (a) 温度変化による時間とメッキ速度の関係

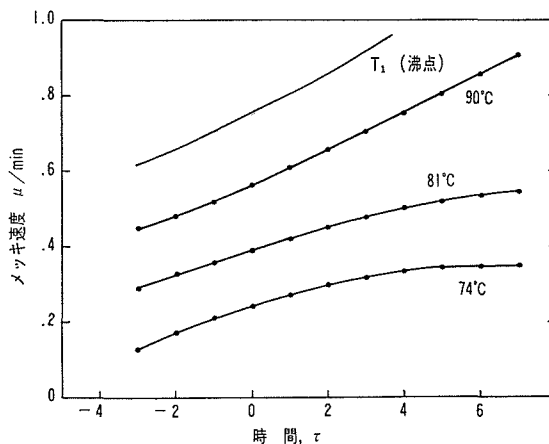


図 9 (b) 濃度変化による時間とメッキ速度の関係

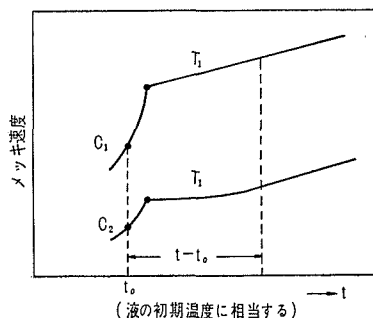


図 9 (c) 経過時間とメッキ速度

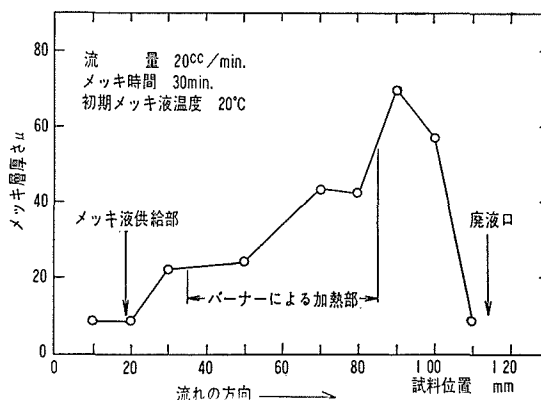


図 10 位置による厚さの分布 (試料基板 a による)

90°C の場合と同様に、比濃度 1 以上について、メッキ速度と時間の関係がほぼ直線となるグラフが画けると仮定すると (a) と合わせて (c) を画くことができる。(b) は沸点以下の温度の場合なので時間のスケールが実際とは異っているが沸点におけるグラフを仮定するために示した)。基板上でメッキ速度が均一になるのはこのグラフが水平になる時なので、ノズルから供給されるメッキ液は高温である程よい。又、メッキ速度から考えると濃度の高い方が望ましい。しかし液

表 2 濃度変化による時間とメッキ速度の関係

$$B \text{ 液の濃度} = \frac{m}{M} \times \frac{1}{10}$$

$$\text{時間 } t \text{ 後の濃度} = \frac{m}{M - at}$$

m ; 溶質の重さ

M ; 溶液の初期の重さ (B 液の重さ)

a ; 単位時間の蒸発量

$a\tau = m$ となるような時間を選ぶと下の表が書ける

時 間	濃 度	比 濃 度 (B 液の濃度に 対する濃度)	メッキ速度 (90°C の時) (グラフからの読み)	メッキ速度 (81°C の時) (グラフからの読み)
-3τ	1/13	0.77	0.45	0.29
-2τ	1/12	0.83	0.49	0.33
$-\tau$	1/11	0.91	0.52	0.36
0	1/10	1	0.57	0.405
τ	1/9	1.1	0.605	0.42
2τ	1/8	1.25	0.66	0.45
3τ	1/7	1.4	0.70	0.47
4τ	1/6	1.7	0.755	0.50
5τ	1/5	2.0	0.805	0.52
6τ	1/4	2.5	0.86	0.54
7τ	1/3	3.3	0.91	0.545

の初期温度は自然分解温度以下でなければならず、ノズル等の内壁へのメッキを阻止する必要もあるので限度がある。

図 10 は長さ 120 mm の試料 (図 3 a の変形) を用いた場合のメッキ速度の位置による変化である。下流に近づく程メッキ速度が大きく図 9 とほぼ同じ傾向になる。

(2) 流動法のメッキ速度 (その 2)

廃液口の一部分を閉鎖した場合: 実際にメッキをする場合、試料面に速度の勾配があるのは好ましくない。図 3 (b) の基板を用いるとノズルから流出した直後の液とそれ以前に流出した液とがメッキ面上で混ざり合い、液温や濃度の均一化がはかれる。図 11 はこの場合の厚さ分布である。

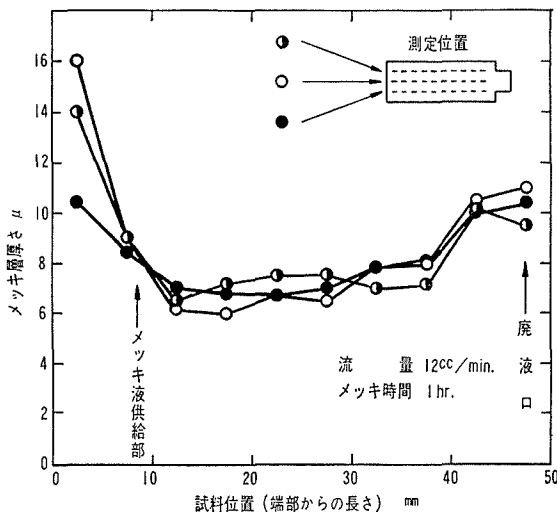


図 11 位置による厚さの分布 (試料基板 b による)

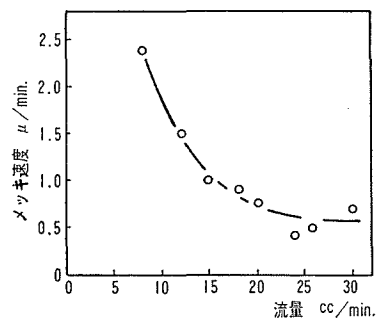


図 12 流量とメッキ速度の関係

上流と下流の一部を除くとほぼ一定の値を示しており目的に適った試料と言える。(今後の厚さの測定は中央部において行っている)

図12は流量とメッキ速度の関係である。液量の増加に伴って速度の減少するのがわかる。液量の小さい時その変化が大きく、8 cc/min より少ない時、メッキ面が乾燥するのでメッキは行われぬ。液がメッキ面上を通過するのに要する時間は流量に反比例するので、図9(c)に従うと $t-t_0$ 間のメッキ速度の平均値となり(メッキ開始時刻を t_0 とする)流量が非常に大きな時は液温が沸点にまで上昇しないのでメッキ速度が小さい。実験結果はこれと傾向が一致するが値は全体的にこれより小さい。試料面での温度・濃度の均一化を考えたため液のメッキ効率の損失がおこったものと考えられる。

浸せき法で行ない得る最大の速度 0.4 μ /min と比較すると、最大の時約6倍の高速が得られ、流量 15 cc/min の時でも 2.5 倍となっている。

(3) 硬度とひっぱり強さ: メッキ層の機械的性質の一つとしてマイクロビッカース硬度とひっぱり強さを測定した。図13は硬度を示しているが流量に関係なく一定の値 800 前後を示している。ひっぱり試験の荷重・のび線図を図14に示す。弾性変形は極めてわずかであり塑性変形は殆んどせずに破断する。ひっぱり強さと流量の関係を図15に示す。流量が 8 cc/min の時小さく、それ以上ではほぼ 30 kg/mm² の値を示している。

(4) 熱処理の効果: 硬度とひっぱり強さの結果からもわかるようにこのメッキ層はもろさの点で欠点を持つ。熱処理はこれを改善する一手段である¹⁾。処理温度 600°C, 700°C, 800°C の場

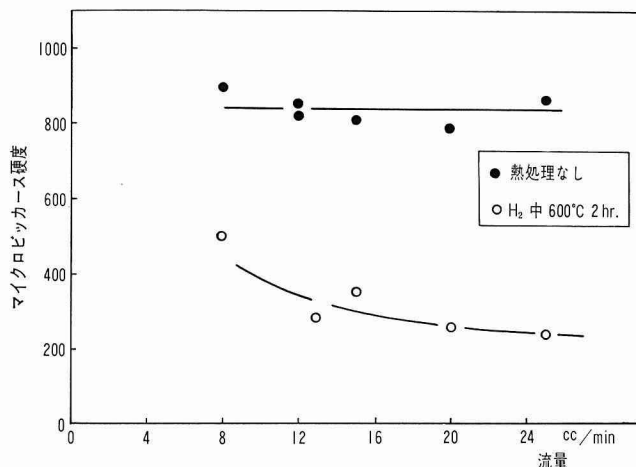


図13 流量とマイクロビッカース硬度の関係

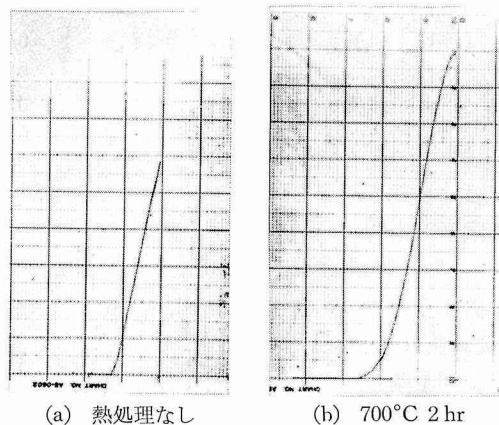


図14 ひっぱり線図 流量 12 cc/min

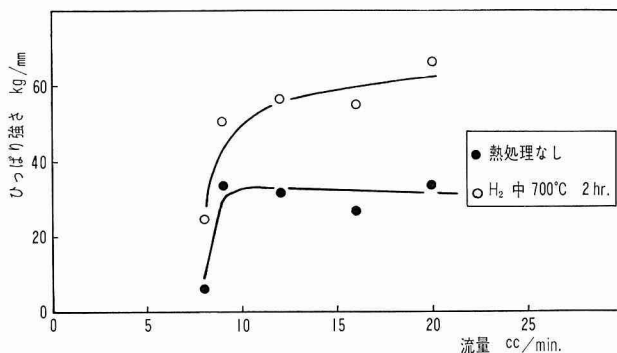
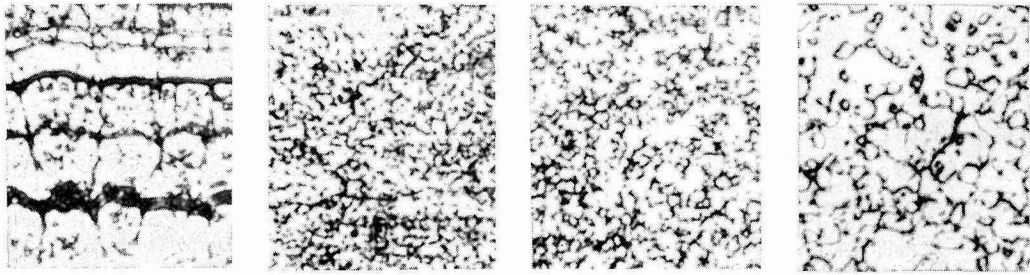


図15 流量とひっぱり強さの関係



(a) 熱処理なし

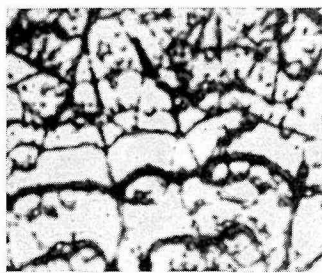
(b) 600°C 2 hr

(c) 700°C 2 hr

(d) 800°C 2 hr

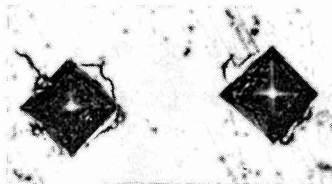
図 16 メッキ層の組織

流量 12 cc/min 「10 μ」



(a) 粒状の組織

図 17



(b) 圧痕周辺のわれ

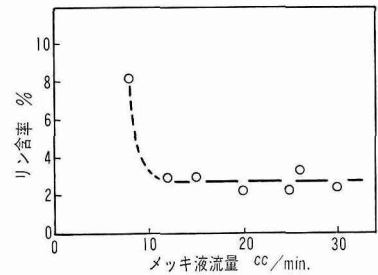


図 18 流量とリン含率の関係

合の組織写真を図 16 に示す。処理前は層状の組織が明確であるが、600°C ではそれが多少残る程度となり、700°C、800°C では全く消えている。又、温度と共に結晶粒

の大きくなるのがわかる。硬度は表 3 に示したように 600°C と 700°C とでは顕著な違いは見られない。800°C では熱処理の際メッキ層に気泡の生ずることが多い。図 13 に示すようにヴィッカース硬度は処理前の 800 より著しく下っており、流量 8 cc/min を起えと 200~300 の間に一定している。又、図 15 のひっぱり試験に関しては処理前の値の 2 倍になっている。熱処理前の組織は層状の組織の中に更に細い粒状の組織を含み、その結合が弱いためにひっぱり試験で小さい値を示すと考えられる。図 17 (a) はその粒状の組織を示し、(b) は硬度計の荷重を大きくした時にできるわれであり粒状の組織の境界であろうと考えられる。熱処理後はこの粒状の組織の境界が消失し、新たにニッケルとリン化ニッケルの結晶を形成するためにひっぱり強さを増すものである（処理後の組織写真で境界は消失し、硬度計の押し込みにもわれは生じなくなる）。又、流量 8 cc/min の場合ひっぱり強さは処理前に比べて大きくなってはいるが、それより大きな流量の時の値（ほぼ一定値を示す）より極めて小さい。硬度の場合にもこの流量の時特別の値を持ったが、これは図 18 によって説明される。この図は流量とリン含率の関係を示すが、図のように 8 cc/min と 12 cc/min の間でリン含率に著しい違いを生ずる。このグラフがメッキ層の機械的性質の変化と同じ形であり、ニッケル・リン合金の場合にリン含率 7% を境として機械的性質が大きく変ることと一致している。すなわち、7% 以下の時ニッケルがマトリクスとなりその中にリン化ニッケルが分布するのに対し、7% 以上の時はリン化ニッケルがマトリクスとなりニッケルがその中に分布するようになる。従って 7% 以上の時、硬度は大きいが生じは小さく、材質的にもろい性質を示しており実験結果はこれと一致している。すなわち本実験における流量

表 3 熱処理温度に対する硬度

熱処理温度 (2 hr)	熱処理なし	600°C	700°C	800°C
ビッカース硬度	820	280	300	220

8cc/min の時、メッキ速度は大きくなるが材質的に劣ったメッキ層となる。

4. 結 言

化鍍を目的とした化学メッキではメッキ速度の向上が望まれるが、メッキ液の温度を高めるのも一方法である。浸せき法で行なう場合、自然分解が起るためにある値以上の高温にすることは不可能である。しかし、基板を直接加熱しながらメッキ液を流しかける方法(流動法と名づけた)によって反応面の液温を沸点にまで上げることができ、その結果次のことがわかった。

- (1) 流動法によりメッキ速度を上げることができる。
- (2) 流量の小さい程メッキ速度は大きくなるが、流量が小さくなり過ぎると得られるメッキ層の機械的性質が劣化する。
- (3) メッキされたままでは機械的性質が劣るが、熱処理によって改善される。
- (4) メッキ速度が大きくてリン含率が7%を越える時、熱処理による改善の効果は小さい。

参 考 文 献

- 1) A. H. Graham, R. W. Lindsay and H. J. Read: J. Electrochemical Soc., 112 (1965), 4, p. 401.
- 2) A. Brenner, C. H. deMinjer: Plating, 43 (1957), p. 1297.
- 3) 石橋 知: 姫路工大研究報告, 1960, 12, p. 60.
- 4) R. M. Lukes: Plating, 51 (1964), p. 969.
- 5) Glasstone, Laibler, Eyring: Theory of Rate Process.
- 6) 石橋 知: 金属表面技術, 12 (1961), 11, p. 447.
- 7) 石橋 知: 金属表面技術, 12 (1961), p. 94.