

# 銅めっき法の成長粒子発生密度と繰返し応力の関係

今村好男\*, 佐藤千之助\*, 平尾直人\*\*

(昭和60年9月6日受理)

## Relation between Density of Grown Grains in Copper Plating and Cyclic Stress

Yoshio IMAMURA\*, Sennosuke SATO\* and Naoto HIRAO\*\*

**Abstract** — When a copper plated specimen is subjected to cyclic stress, grown grains appear in the plating zone. In this study, the relation between the density of appeared grown grains and the stress amplitude has been examined. The result showed that relation between the grown grains density  $x$  and stress amplitude  $\sigma$  was expressible by the equation,  $x = A + B \cdot \ln(1/x - 1)$ , where  $A$  and  $B$  are constants determined by the number of stress cycles and plating solution. Thus, when the coefficients  $A$  and  $B$  are obtained in advance for the plating solution to be used, the stress at the measuring portion can be found from the above equation by measuring the density of appeared grown grains at the portion.

### 1. 緒 言

銅めっきした試験片に繰返し荷重をかけると、めっき層の結晶粒子の中に成長するものが現れるが、成長粒子の発生状態は応力振幅および繰返し数によって決まる。この現象を応力測定に利用したのが銅めっき応力測定法である。<sup>1)</sup>

この方法を用いて応力測定を行う場合、従来応力繰返し数を一定にして応力振幅を変え、それぞれの応力振幅に対する成長粒子の発生状態を表す標準写真をあらかじめ求めておき、これらの標準写真と応力を測定したい箇所における成長粒子の発生状態を示す写真と比較して測定箇所の応力を推定する。この方法は写真を用いて客観的に応力を判定できるので、精度が高いのと同時に、測定に熟練していない実験者にも容易に応用できるので便利である。しかしながら、地金の材質の微視的不均一の

場合には同一応力でも成長粒子の発生状態が場所によっては異なることになる。また、これまでの方法では、成長粒子の発生密度を写真で判定する方法を用いているが、写真の違いを目で判定するだけでは測定が定性的になるおそれがある。そこで、本研究ではめっき層に発生する成長粒子の面積率を測定することによって発生密度を定量的に表わすことにした。そして、発生密度と繰返し応力との関係を室温以上の数段階の温度で調べ、これらの間に一定の関係があることを確めた。

### 2. 成長粒子の発生密度の測定

本研究に使用した試験片素材は工具鋼SK-3である。素材を800℃、1時間保持後、炉冷の熱処理をした後、所定の形状・寸法に機械加工した。Fig. 1に試験片の形状・寸法を示す。試験片のテーパ部をエメリーペーパーで1000番まで仕上げた後銅めっきを施した。めっき条

\* 茨城大学工学部機械工学第二学科 (日立市中成沢町)

Department of Mechanical Engineering II, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

\*\* 茨城大学大学院工学研究科機械工学第二専攻 (日立市中成沢町)

Graduate Student, Department of Mechanical Engineering II, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

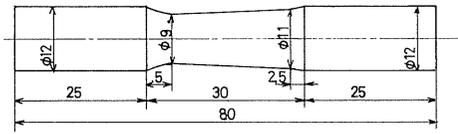


Fig. 1 Dimensions of standard specimen for rotary bending.

件は従来から用いられているものと同じで<sup>1)</sup>、アルカリめっきと酸めっきの二層からなっている。めっき条件を Table 1 に示す。本研究では小野式高温回転曲げ疲労試験機を用いて繰返し曲げ荷重を加えた。試験温度は20°C, 40°C, 50°C, 60°Cおよび70°Cである。

		preliminal		additional	
composition	(g)	CuCN	23	CuSO <sub>4</sub> , 5H <sub>2</sub> O	250
In		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80
H <sub>2</sub> O	1000cc	NaCN	30		
current	(A/m <sup>2</sup> )		6		300
voltage	(V)		0.35		0.5
temperature	(°C)		30		23
time	(Min)		20		15

Table 1 Composition of plating solution and plating conditions.

めっき層の成長粒子の発生密度を示す面積率は次の方法で求めた。すなわち、めっき層を電解研磨、エッチングした後組織の写真を撮り、この写真をFig. 2 に示すような直線で分割する。そして、各直線上で直線が成長粒

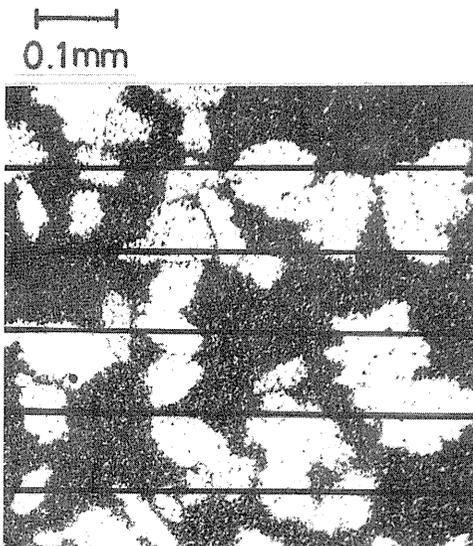


Fig. 2 Division of micrograph.

子を切る部分の長さを測定して、直線の全長に対する割合を求める。そして、すべての直線上でこれらの割合を求めて平均をとるのである。実際には分割を無限に細かくしなければ、真の面積率は得られないわけであるが、分割が充分細かければ、真の面積率に近い値が得られると考えられる。本研究においてはFig. 2 に示したように組織を100倍の写真に撮り、分割の間隔を10mm（実寸法では0.1 mmに相当する）から2 mm間隔で分割の間隔を狭くしていき、面積率の変化を調べた。Table 2 は一例と

	interval(mm)	density $\alpha$ (%)	
		N=1.5x10 <sup>6</sup>	N=4.0x10 <sup>6</sup>
$\sigma=20(\text{kg/mm}^2)$ (20°C)	10	1.0	84.4
	8	1.4	86.1
	6	1.1	84.6
	4	1.3	84.1
	2	1.0	84.0
1	1.0	83.9	
$\sigma=20(\text{kg/mm}^2)$ (50°C)	10	2.6	20.3
	8	2.1	18.4
	6	1.8	18.0
	4	1.9	17.9
	2	1.9	17.9
1	1.9	17.9	

N: Number of stress cycles  
.: Cyclic stress

Table 2 Effect of division interval on measured value of the grown grains density.

して温度20°Cおよび50°Cの試験片について分割の間隔を変えて面積率を測定した結果である。表から明らかなように、間隔を4 mm（実物寸法 0.04 mm）以下にすれば面積率はあまり変化しなくなる。したがって、間隔4 mmに対する測定結果を真の面積率と考えても大きな誤差を生じないといえる。以上の結果から、本研究では4 mm間隔で成長粒子の面積率を測定し、これを発生密度とした。

### 3. 成長粒子の発生密度と繰返し応力の関係

まず、応力繰返し数を指定して成長粒子の発生密度と繰返し応力との関係を調べた。Fig. 1 に示したテーパ試験片にめっきを施し、繰返し曲げ荷重を加え、 $N=0.75 \times 10^6$ ,  $1 \times 10^6$ ,  $1.5 \times 10^6$ ,  $2 \times 10^6$ ,  $3 \times 10^6$  の各繰返し数で試験機を止めて、それぞれの繰返し数においてテーパ試験片のいくつかの応力位置における成長粒子の発生状態を写真に撮った。実験温度は前述のように20°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°Cであり、小野式高温回転曲げ疲労試験機付属の電気炉により自動調整した。一例として、Fig. 3, 4 に  $N=3 \times 10^6$  における20°C, 60°C

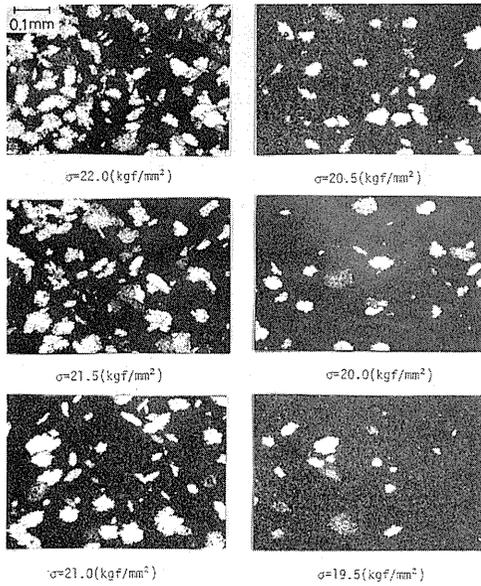


Fig. 3 Occurrence of grown grains ( $N=3 \times 10^6$ ,  $T=20^{\circ}\text{C}$ ).

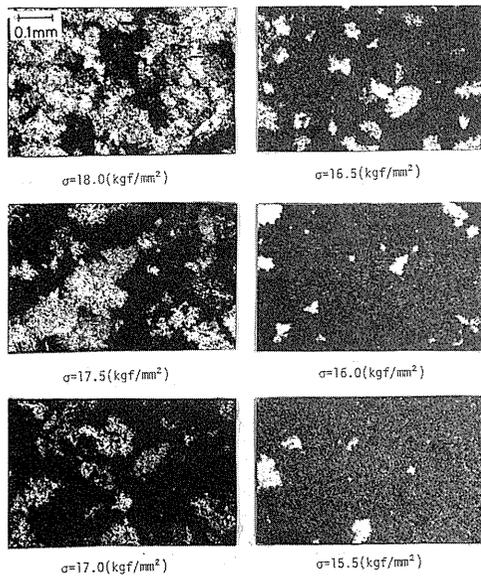


Fig. 4 Occurrence of grown grains ( $N=3 \times 10^6$ ,  $T=60^{\circ}\text{C}$ ).

の場合の成長粒子の発生状態を示した。これらの各写真の成長粒子の発生密度を求めたわけであるが、ここでは各応力に対して一円周上の四箇所における成長粒子の発生密度を求め、それらの平均をとった。図から明らかなように、わずかな応力の差異により成長粒子の発生密度は著しく変化し応力の大きなるほど発生密度は大である。

また、温度が高くなると、同一の応力値に対して、成長粒子は細かくなり、発生密度は大となる。これらの実験結果から成長粒子の発生密度  $x$  と繰返し曲げ応力  $\sigma$  の間には各実験温度に対して Fig. 5 ~ 8 に示すような関係があることがわかった。

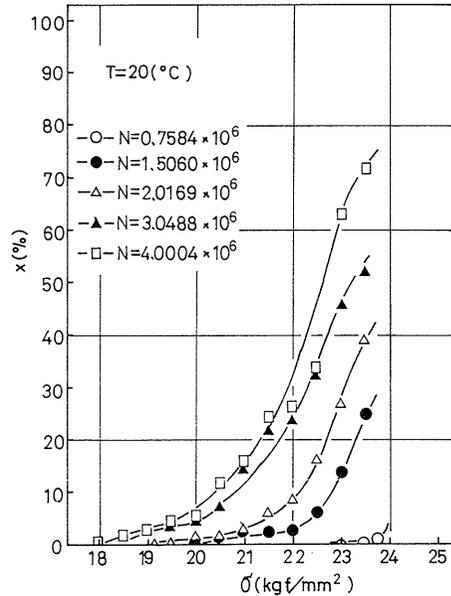


Fig. 5 Relation between density of grown grains and stress amplitude ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ).

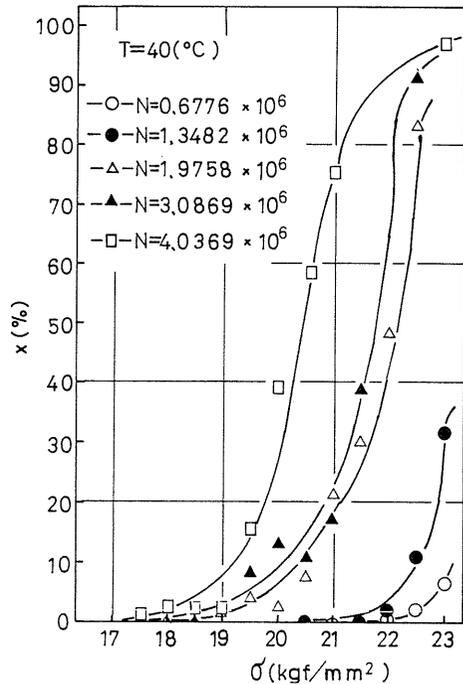


Fig. 6 Relation between density of grown grains and stress amplitude ( $T=40^{\circ}\text{C}$ ).

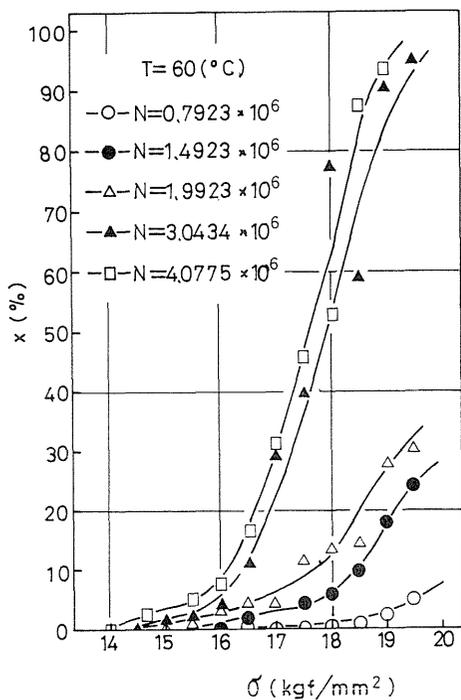


Fig. 7 Relation between density of grown grains and stress amplitude (T=60°C).

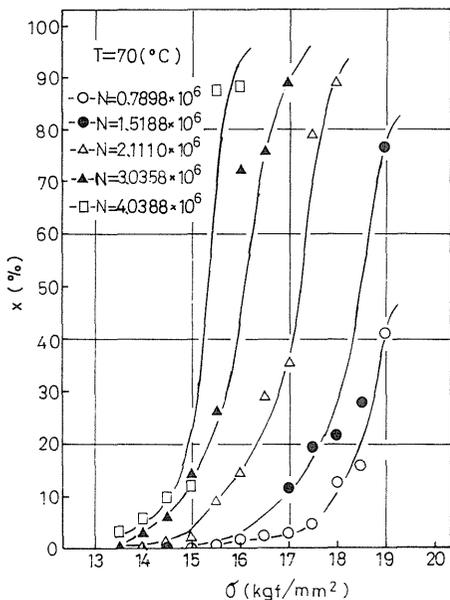


Fig. 8 Relation between density of grown grains and stress amplitude (T=70°C).

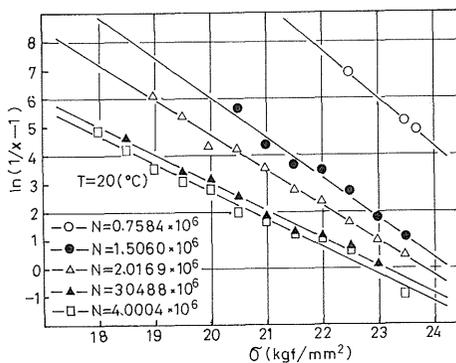


Fig. 9 Relation between  $\ln(1/x-1)$  and stress amplitude (T=20°C).

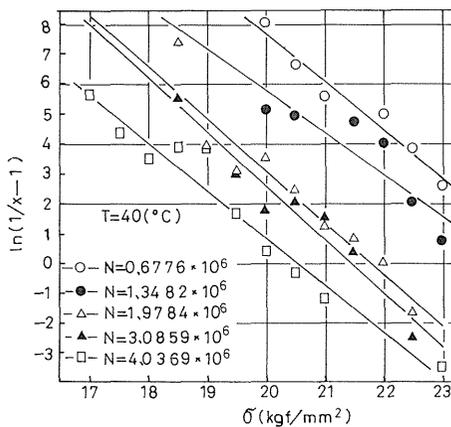


Fig. 10 Relation between  $\ln(1/x-1)$  and stress amplitude (T=40°C).

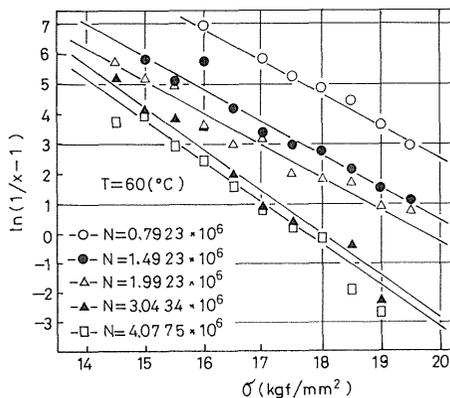


Fig. 11 Relation between  $\ln(1/x-1)$  and stress amplitude (T=60°C).

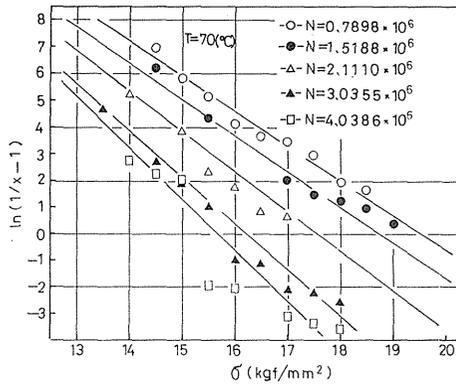


Fig.12 Relation between  $\ln(1/x - 1)$  and stress amplitude ( $T=70^\circ\text{C}$ ).

次に縦軸を  $\ln(1/x - 1)$ , 横軸を  $\sigma$  にとって Fig. 5 ~ 8 の関係を表したのが Fig. 9 ~ 12 である。これらの図から、いずれの温度においても  $\ln(1/x - 1)$  と  $\sigma$  とは直線関係にあることがわかる。すなわち、これらの関係式は次式

$$\ln\left(\frac{1}{x} - 1\right) = a + b\sigma \quad (1)$$

によって表わされる。Fig. 9 ~ 12 の直線は最小自乗法を用いて実験結果から  $a, b$  の値を求めて引いたものである。また、(1)式を書き直せば

$$\sigma = \frac{-a + \ln\left(\frac{1}{x} - 1\right)}{b} = A + B \ln\left(\frac{1}{x} - 1\right) \quad (2)$$

となる。Table 3 は(1)式と同様に最小自乗法によって実験結果から求めた係数  $A, B$  の値を示したものである。 $B$  は各温度においてはほぼ一定の値となるが  $A$  は温度と応力繰返し数の関数となっていることがわかる。繰返し応力と成長粒子の発生密度との間には(2)式で表わされる関係があり、同一めっき液に対して係数  $A, B$  は、ある温度、応力繰返し数に対して一定の値となるから、 $A, B$  の値をあらかじめ決めておけば成長粒子の発生密度の面績率を定量的に求めることにより、その箇所の応力を定めることができる。

Table 3 Coefficients A and B.

T	N	$1.5 \times 10^6$		$4.0 \times 10^6$	
		A	-B	A	-B
20°C		24.14	0.715	10.95	0.546
50°C		22.08	0.685	19.05	0.565
70°C		18.83	0.730	15.45	0.571

#### 4. 成長粒子の発生密度の温度依存性

成長粒子の発生密度は Fig. 9 ~ 12 に示したように繰返し応力、繰返し数および温度の影響を受ける。銅めっき応力測定法はめっき層金属の繰返し応力による再結晶成長粒を観察するものであるから、塑性加工された金属の再結晶過程と類似な現象であると考えられる。

そこで、銅めっき応力測定法における成長粒子発生密度の面績率  $x$  を金属の再結晶過程における再結晶率  $x(t)$  と同様の考え方で表わしてみる。金属の再結晶率  $x(t)$  は  $x(t) = 1 - \exp(-Bt^k)$  (3) と表わされる。<sup>2) 3)</sup>

上式において、 $t$  は時間 (sec),  $B$  および  $k$  は定数であり、 $B$  は加工度、温度、材料によって定まり、 $k$  は再結晶の成長の方向による定数である。再結晶粒の大きさに比較し、金属の板厚が十分に薄い場合の二次元成長とみなせる場合は  $k = 2$  とされる。銅めっき応力測定法における繰返し応力による再結晶の場合は、時間  $t$  は繰返し数  $N$  に相当するものと考え、面績率  $x$  は

$$x = 1 - \exp(-BN^k) \quad (4)$$

で表わされるものとする。

(4)式を変形して

$$\log\left[\ln\left(\frac{1}{1-x}\right)\right] = \log B + k \log N \quad (5)$$

(5)式において、 $B$  は温度  $T$ , 繰返し応力  $\sigma$  の関数となる。 $k$  は金属の再結晶過程においては、二次元成長の場合  $k = 2$  とされるが<sup>3)</sup> 実験によると  $k \cong 2 =$ 一定となるのは限られた温度、加工度、 $x(t)$  の範囲内では見かけ上の  $k$  の値は変化する。Fig. 13, 14 は温度  $T = 40^\circ\text{C}, 60^\circ\text{C}$  の場合の繰返し応力をパラメータとし、 $\log$

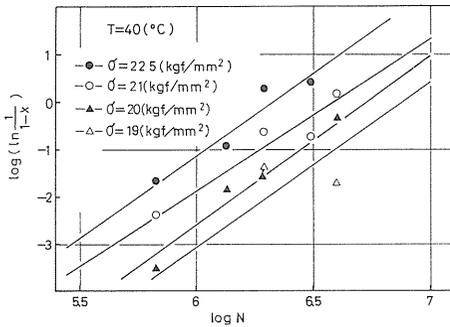


Fig.13 Relation between  $\log[\ln \{1/(1-x)\}]$  and  $\log N$  ( $T=40^{\circ}\text{C}$ ).

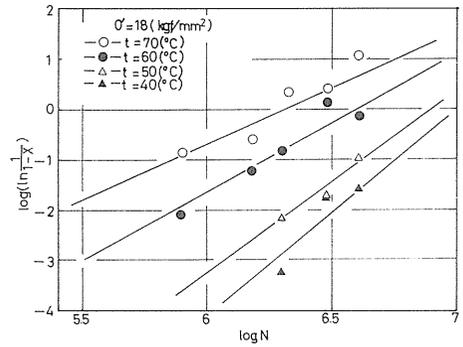


Fig.15 Relation between  $\log[\ln \{1/(1-x)\}]$  and  $\log N$  ( $=18\text{kgf/mm}^2$ ).

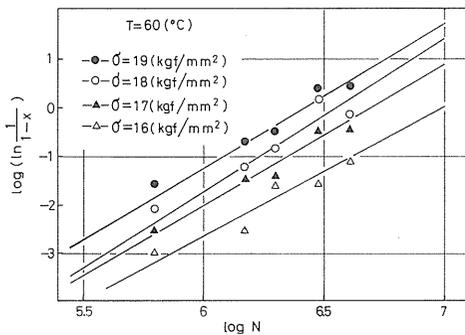


Fig.14 Relation between  $\log[\ln \{1/(1-x)\}]$  and  $\log N$  ( $T=60^{\circ}\text{C}$ ).

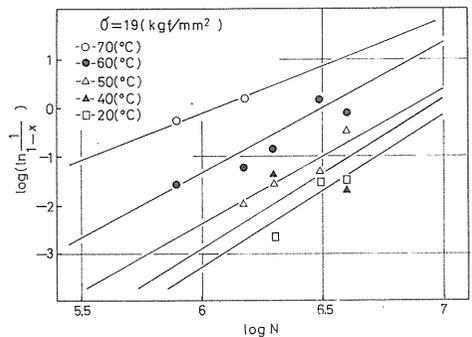


Fig.16 Relative between  $\log[\ln \{1/(1-x)\}]$  and  $\log N$  ( $=19\text{kgf/mm}^2$ ).

$\left[ \ln \left( \frac{1}{1-x} \right) \right]$  と  $\log N$  との関係を示したものである。図から明らかなように  $\log \left[ \ln \left( \frac{1}{1-x} \right) \right]$  と  $\log N$  との間には直線関係があり(5)式が成立するものと考えられる。直線の傾きは実験を行なった繰返し数  $N$  の範囲においては、繰返し応力の大きさに関係なくほぼ一定であり、 $k$  の値は金属の再結晶過程の場合と異なり  $k \cong 3.1$  である。B は繰返し応力の大きさにより異なっている。Fig.15 ~17 は温度をパラメータとして  $\log \left[ \ln \left( \frac{1}{1-x} \right) \right]$  と  $\log N$  の関係を整理し直したものである。繰返し応力をパラメータとした場合と同様に  $\log \left[ \ln \left( \frac{1}{1-x} \right) \right]$  と  $\log N$  との間には直線関係があり、直線の傾きすなわち  $k$  の値は温度が高くなるとやや小さくなる傾向があるが、 $k \cong 3.0$  と考えてよい。したがって、面績率  $x$  は本研究

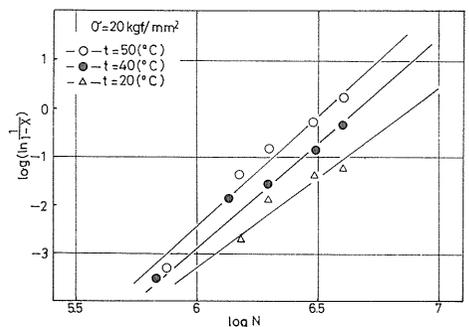


Fig.17 Relation between  $\log[\ln \{1/(1-x)\}]$  and  $\log N$  ( $=20\text{kgf/mm}^2$ ).

の繰返し数  $N$  の範囲内において

$$\log \left[ \ln \left( \frac{1}{1-x} \right) \right] = \log B(T, \sigma) + 3.0 \log N$$

すなわち,  $x = 1 - \exp[-B(T, \sigma) N^{3.0}]$  なる形で表わされる。定数項  $B$  は温度  $T$  と繰返し応力  $\sigma$  の相対的影響を受け一義的に定めることはできない。金属の再結晶過程において二次元成長の場合の再結晶率  $x(t)$  は

$$x(t) = 1 - \exp \left[ -\frac{2\pi G^2 a}{b^2} \left( e^{bt} - \frac{b^2 t^2}{2} - bt - 1 \right) \right]$$

と表わされ<sup>3)</sup>,  $\log \left[ \ln \left( \frac{1}{1-x} \right) \right]$  と  $\frac{1}{T}$  は直線関係にある。銅めっき応力測定法における面績率  $x$  の  $\log \left[ \ln \left( \frac{1}{1-x} \right) \right]$  と温度  $1000/T$  の関係を Fig.18 に示す。

$\log \left[ \ln \left( \frac{1}{1-x} \right) \right]$  と  $1000/T$  との間には直線関係があり, 銅めっき応力測定法における成長粒子の発生は金属の再結晶過程と類似な現象にもとづくものであると考えられ, 再結晶過程における核生成論に深く関与するものと考えられる。

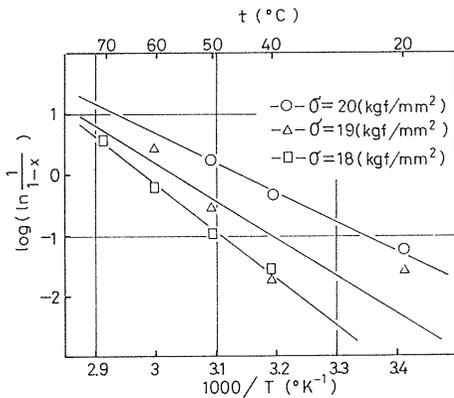


Fig.18 Relation between  $\log[\ln \{1/(1-x)\}]$  and reciprocal of absolute temperature.

### 5. 結 言

本研究では繰返し応力によってめっき層に発生する成長粒子の発生密度を面績率によって定量的に表わし, 発生密度と繰返し応力との関係について詳細に調べた。その結果, 成長粒子の発生密度と繰返し応力との間には(2)式に示すような関係が成り立つことが明らかになった。したがって, あらかじめ(2)式の係数  $A, B$  を求めておけば, 測定したい箇所の成長粒子の発生密度を求めることによってその部分の応力は(2)式によって容易に求めることができる。この方法を用いれば, 成長粒子の発生密度の違いを目で判定する従来の方法と比較して, より客観的な測定ができるものといえよう。また, 本研究では成長粒子の発生密度の温度依存性を検討した。その結果, 発生密度は金属の再結晶過程における再結晶率と同様の形で表わされることがわかった。これは銅めっき法における成長粒子の発生が再結晶過程における核生成論と深く関与しているものと考えられる。

### 参 考 文 献

- 1) 大久保肇, 銅めっき応力測定法, 朝倉書店(1965)
- 2) 阿部秀夫, 再結晶, 共立出版(1969)
- 3) J. GERALD BYRNE (小原嗣朗訳), 回復および再結晶, 丸善(1968)