ハルセルに代る新しいセルの提案

寺門 龍一*・長坂 秀雄*

New Cell as a Substitute for Hull Cell

Ryuiti TERAKADO* and Hideo NAGASAKA*

Hull Cell is an experimental plating cell in which a cathode is obliquely arranged to an anode, and the plating with wide range of electrical current densities can be tested by only once electro-deposition. The cell is therefore widely used for decision of plating condition, make-up of bath compositions and control of plating bath. But it is difficult to calculate theoretically and correctly the current densities on arbitrary points on a cathode. So, generally some approximate experimental formulas have been used. In this report, the authors suggest a concentric cell instead of the Hull Cell, and it was named Tena Cell. Current densities on optional points of cathode can be precisely and simply calculated in this cell. Moreover, the cell can be used like a Harling Cell being arranged two cathodes to both side of an anode. Electroplating has been studied on two cathodes that are divided into five equal parts each. In this study, we used copper (II) sulfate and copper (II) borofluoride solutions for plating baths. Experimental results are nearly coincide with theoretical values. As a result, we propose the Tena Cell as a more simple and precise cell than the Hull Cell.

1. ま え が き

ハルセルは陰極面上各部の電流密度が異なるように電極が配置されているため、一回のめっきで広い範囲の電流密度でのめっき状態がわかる。このため古くから今に至るまでめっき浴の管理や、浴組成、めっき条件の決定などに広く用いられている。

ハルセル試験によるめっき結果を利用するためには、陰極面上各部の電流密度がわかっていなければならぬ。これについては従来から多くの実測結果が発表され、次式のような DIN の規格となっているものもある。

$$D=5.10-5.24 \log x \quad (0.6 \leq x \leq 8.3)$$

D : 電流密度 (A/dm^2)

x : 陰極面上で陽極に近い端からの距離 (cm)

しかしいずれも実験式であって正確性に欠ける。筆者らは等角写像法を用いて理論式を導いた¹⁾が、極めて複雑で、一つの式で電流密度と陰極面上の位置との対応を求めることはできない。このため、希望する位置での電流密度の正確な値を得るには、この理論式を用いて電算機により求めることとなり多くの時間を要する。

本報告はハルセルに代る新しい構造のセルとして、図 1 に示すような同心円筒型のセルを提案するものである。

以下、本セルをテナセル (Tena Cell) と呼ぶ。

2. テナセルの構造と理論式

2-1 構造

テナセルは図 1 に示すように、任意の半径の同心円筒の一部を対向する槽壁とし、この同心円筒の半径に沿って、円筒間の任意の位置に 2 枚の平板を挿入して陽極及び陰極とする構造のものである。後述するように、2 つの陰極を陽極の両側に配置することも可能で、そのような使い方のできることもテナセルの特徴の一つである。

2-2 ハルセルと同じ目的に使用したときの理論式

2-2-1 ハルセルに類似の使い方の場合

テナセルの陰極面上各点の電流密度は、これを図 2 (a) のように w 平面上に置くものとすれば、

$$z = \log w \quad \dots\dots\dots (1)$$

により z 平面に等角写像する方法によって求めることができる。 z 平面の電極 CD 上の電流密度はいたるところで一定で、全電流を 1、深さを t とすれば、

$$i_0 = 1 / \{t \log (b/a)\} \quad \dots\dots\dots (2)$$

である。したがって、求める w 平面の電極 CD 上の中心からの距離 r の点 P における電流密度は次式で得られる。

Fig. 1 Tena cell. (a) Sketch. (b) Cross-section.

* 茨城大学工学部 (〒316 日立市中成沢町 4-12-1)
Fac. of Eng., Ibaraki Univ.
4-12-1, Nakanarusawa-machi, Hitachi

$$i = \left[i_0 \frac{dz}{dw} \right]_{w=r} = \frac{1}{t \log(b/a)} \cdot \frac{1}{r} \dots\dots\dots(3)$$

2-2-2 一層拡大した用い方の場合

図2の電極 AB, CD 間の抵抗値は、めっき液の抵抗率を ρ とすれば、抵抗値は等角写像の不変量であるから、 z 平面における抵抗値を求めて、

$$R = \rho \alpha / \{ t \log(b/a) \} \dots\dots\dots(4)$$

となる。したがって、図3のように陰極を陽極の両側に配置する場合には、陽極と陰極A及び陰極Bとの間の抵抗値はそれぞれ、

$$R_A = \frac{\rho \alpha}{t \log(b/a)}, \quad R_B = \frac{\rho \beta}{t \log(b/a)} \dots\dots(5)$$

となるから、全電流を1とすれば各陰極に流れる電流は

$$I_A = \frac{\beta}{\alpha + \beta}, \quad I_B = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \dots\dots\dots(6)$$

となり、各陰極上における電流密度は次式で得られる。

$$\left. \begin{aligned} i_A &= \frac{\beta}{(\alpha + \beta)t \log(b/a)} \cdot \frac{1}{r} \\ i_B &= \frac{\alpha}{(\alpha + \beta)t \log(b/a)} \cdot \frac{1}{r} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(7)$$

ここで、

$$\alpha/\beta = a/b \dots\dots\dots(8)$$

を満たすように α, β を選ぶならば、陰極Aの最小電流密度は陰極Bの最大電流密度と一致し、そのときの陰極Aの最大電流密度 $i_{\max}$ と陰極Bの最小電流密度 $i_{\min}$ との比は

$$\frac{i_{\max}}{i_{\min}} = \left(\frac{b}{a} \right)^2 \dots\dots\dots(9)$$

となる。このような用い方をすれば、全体として非常に広い範囲の電流密度に対するめっき状態を一回の試験で知ることが可能になる。

2-3 ハーリングセルと同じ目的に使用したときの理論式

図3の両陰極を図4のようにそれぞれ n 個に分割して、すき間が極めてわずかとなるように配置する場合を考える。

Fig. 2 Mapping of concentric circle on rectangle.

陰極面上各点の電流密度は(7)式で得られるから、陰極A及び陰極Bの内側から第 j 番目の陰極片に至る電流は、

$$\left. \begin{aligned} I_{Aj} &= \frac{\beta t}{(\alpha + \beta)t \log(b/a)} \int_{r_{j-1}}^{r_j} \frac{1}{r} dr \\ &= \frac{\beta \log(r_j/r_{j-1})}{(\alpha + \beta) \log(b/a)} \\ I_{Bj} &= \frac{\alpha \log(r_j/r_{j-1})}{(\alpha + \beta) \log(b/a)} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(10)$$

$$\text{ただし } r_0 = a, r_n = b$$

となる。また各陰極片の平均の電流密度は、

$$\left. \begin{aligned} i_{Aj} &= \frac{I_{Aj}}{t(r_j - r_{j-1})} = \frac{\beta \log(r_j/r_{j-1})}{(r_j - r_{j-1})(\alpha + \beta)t \log(b/a)} \\ i_{Bj} &= \frac{\alpha \log(r_j/r_{j-1})}{(r_j - r_{j-1})(\alpha + \beta)t \log(b/a)} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(11)$$

である。そして、ハーリングセルを用いる場合のFieldの式、

$$T = \frac{P - M}{P + M - 2} \times 100 (\%) \dots\dots\dots(12)$$

P : 1次電流分布比

M : 陽極に近い陰極への金属析出量
陽極に遠い陰極への金属析出量

における P に相当する値として、陰極Aと陰極Bの対応する陰極片に至る電流比、

$$P = I_{Aj}/I_{Bj} = \beta/\alpha \dots\dots\dots(13)$$

が考えられるから、各陰極片への金属析出量を測定することによって、(11)式で計算される n 種の電流密度の場合に対する均一電着性を示す T 値を、一回の実験で求める

Fig. 3 Standard type of Tena cell.

Fig. 4 Tena cell utilized as Haring cell.

ことができる。

3. テナセルを用いての実験結果及び考察

図5に示すような定温保持装置を有するアクリル製半円筒型テナセルを製作し実験を行なった。寸法は図4において $a=2\text{cm}$, $b=12\text{cm}$, 深さ 10cm である。

このセルで最も広範囲にわたる電流密度の得られるのは(8)式より $\beta/\alpha=6$ とするときで、そのときは(9)式より $i_{\max}/i_{\min}=36$ となるが、陰極Aと陰極Bの電流密度値に多少の重なりを生ずるように $\alpha=25^\circ$, $\beta=125^\circ$ 及び $\alpha=45^\circ$, $\beta=90^\circ$ の二通りの配置について実験を行なった。これらの場合の理論上の電流密度比 $i_{\max}/i_{\min}$ の値はそれぞれ30及び12である。ハルセルではこの値がたかだか10程度である。

実験を行なうにあたっては、ハーリングセルと同じ目的に使用する実験も同時に行なえるように両陰極とも5等分割したので、一枚の陰極面積は図6に示すように 14cm^2 であるが、両端を絶縁テープで被覆した関係上各試験片間に3.8%の寸法精度上の誤差を生じた。めっき浴は硫酸銅浴(表1)及びRousselotのホウフッ化銅浴²⁾を用いた。

Fig. 5 Tena cell manufactured for trial.

Fig. 6 Piece of cathode (cm).

両陰極に至る全電流をそれぞれ1としたときの5枚の陰極片の平均電流値を(10)式を用いて求めると次のような理論値になる。

$$I_1 = \log 2 / \log 6 = 0.387, \quad I_2 = \log (3/2) / \log 6 = 0.226$$

$$I_3 = \log (4/3) / \log 6 = 0.161, \quad I_4 = \log (5/4) / \log 6 =$$

$$0.124, \quad I_5 = \log (6/5) / \log 6 = 0.102$$

一方、実測による電流値は一定時間めっき後の銅付着量から計算した。

硫酸銅浴(浴温 40°C , 全電流 2.0A , めっき時間 3.0h)で $\alpha=25^\circ$, $\beta=125^\circ$ の場合に得られた結果を表2に、また、ホウフッ化銅浴(浴温 $17\sim 26^\circ\text{C}$, 全電流 7.0A , めっき時間 40min)で $\alpha=25^\circ$, $\beta=125^\circ$ の場合に得られた結果を表3に示す。

表2, 表3をまとめ、さらに $\alpha=45^\circ$, $\beta=90^\circ$ の場合の結果をも並記したものが図7である。

この図によると誤差が $\pm 10\%$ の範囲になっている。これは電流密度の大きい部分と、小さい部分における陰極電流効率の差もその一因であると考えられるが、 Cu^{2+} の理論析出量 1.185g/Ah とそれぞれの浴についての実測値から得られた値を比較してみると次のようになり、全析出量についての誤差は小さい。

硫酸銅浴

$$(\text{析出量 } 7.367\text{g}) / (2\text{A} \times 3\text{h}) = 1.228\text{g/Ah}$$

理論値の104%

ホウフッ化銅浴

$$(\text{析出量 } 5.636\text{g}) / (7\text{A} \times 2/3\text{h}) = 1.208\text{g/Ah}$$

理論値の102%

表3よりホウフッ化銅浴について均一電着性を

Table 1 Composition of cupric sulfate electrolyte.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200 (g/l)
H_2SO_4	60
Thiourea	0.005

Table 2 Current on each part of cathode in Tena cell.
(Cupric sulfate solution)

Part number	Theoretical ratio of current Po	Cathode A (25°)			Cathode B (125°)		
		Mass deposited (g)	Ratio of current P	P/Po (%)	Mass deposited (g)	Ratio of current P	P/Po (%)
1	0.387	2.014	0.358	93	0.634	0.365	94
2	0.226	1.262	0.224	99	0.378	0.218	96
3	0.161	0.948	0.168	104	0.290	0.167	104
4	0.124	0.765	0.136	110	0.232	0.134	108
5	0.102	0.643	0.114	112	0.201	0.116	114
Total	1.000	5.632	1.000		1.735	1.000	

Table 3 Current on each part of cathode in Tena cell.
(Cupric borofluoride solution)

Part number	Theoretical ratio of current Po	Cathode A (25°)			Cathode B (125°)		
		Mass deposited (g)	Ratio of current P	P/Po (%)	Mass deposited (g)	Ratio of current P	P/Po (%)
1	0.387	1.682	0.374	97	0.419	0.369	95
2	0.226	0.985	0.219	97	0.263	0.232	103
3	0.161	0.717	0.159	99	0.186	0.164	102
4	0.124	0.623	0.138	111	0.146	0.129	104
5	0.102	0.495	0.110	108	0.120	0.106	104
Total	1.000	4.502	1.000		1.134	1.000	

てみる。この場合の全平均電流は、

$$7.0A/(0.7dm \times 1.0dm \times 2) = 5.0A/dm^2$$

であるから、ハーリングセルの場合も同じ電流密度となるよう、

$$(0.558dm^2 \times 2) \times 5.0A/dm^2 = 5.58A$$

にて 16~26°C で40分間めくした結果、

A 極 : 3.4799g,

B 極 : 0.8250g

の析出量となり、これより

$M=4.22$ よって、

$$T=(5-4.22)/(3+4.22)=10.8\%$$

を得た。したがって、この場合10%程度以上の均一電着性が考えられることは明らかで、図7の理論値からのずれが、電流密度の小さい方で正で、大きい方で負であることは均一電着性がその主因であると考えることができる。

4. む す び

ハルセルに代る新しいセルとして、次のような特徴を持つテナセルを提案した。

- 1) 理論電流密度が極めて容易に計算できるので、理論値との比較に便利である。
- 2) 一回の測定でハルセルの数倍にも及ぶ広範囲の電流密度に対するめっき状態がわかる。
- 3) 複数個のハーリングセルとして用いることもできる。
- 4) 簡単な構造なので製作も容易である。

そして、実際にテナセルを製作し実験した結果、これらの特徴をほぼ確認することができた。この実験では、5等分割した陰極片を用いたが、電流が整数比となるように陰極を分割することも可能であり、また、陰極片間の絶縁法を改良するなど、実用上便利な構造を工夫することによってより使いやすいテナセルに改善することができよう。

終わりに、協力頂いた金子富士男君に深く感謝いたします。

(1977-9-28 受理)

(昭和51年11月、本協会第54回学術講演大会にて一部発表)

文 献

- 1) 寺門龍一、長坂秀雄；ハルセルの電流分布に対する一考察、本誌、27, 676 (1976)
- 2) R.H. Rousselot ; Current Distribution Problems, Metal Finishing, 57, 56 (1959)

(a)

(b)

Fig. 7 Comparison of experimental values of current with theoretical ones.

(a) Cupric sulfate solution.

(b) Cupric borofluoride solution.

$$T=(5-M)/(3+M) (\%)$$

により求めてみると、各陰極片ごとの値として

$I_1: 14.1\%, I_2: 18.6,$

$I_3: 16.7, I_4: 10.1,$

$I_5: 12.3$

を得る。また全析出量について計算すると14.8%となる。

これらの値とハーリングセルによる値との比較を行なっ