ハルセル試験における電位および電流分布の測定

井川 進*・内甕 安男*・井上 徹*

Measurements of Potential and Current Distributions in Hull Cell Test

Susumu IGAWA*, Yasuo UCHIKOSHIKI* and Toru INOUE*

A new type of Hull cell, which can minimize the temperature rise in high current electrolysis, has been constructed and compared with two kinds of Hull cells commonly used at present. A printed circuit board divided into twenty portions was employed as the Hull cell panel to measure the potential and current distributions on the cathode. It was found that, by using this cell, the temperature variations in the cell were able to be controlled within a small range, and yet the current distribution was not disturbed even in the baths which require high current such as for chromium plating. The current distribution was measured easily, with a high input impedance electrometer, by dividing the panel accurately into twenty portions and connecting each portion with a very small ($1.2\text{ m}\Omega$) resistance. The current density distributions measured for copper sulfate bath and Watt's bath were similar to those as calculated from Nagasaka's formula.

1. 緒 言

めっき浴の管理や研究において、一般にハルセル試験を用いて多くの有益な知識を得ている。しかし大電流を必要とするめっき液では、ハルセル内のめっき液温度が著しく上昇し、被覆力や均一電着性の測定に悪影響を与える。この対策としてすでに改良されたハルセルが考案されている^{1),2)}。本研究では温度変化の小さいハルセル（以下試験ハルセルという）を試作し、一例としてクロムめっき浴を用いて他のハルセルと比較した。

次に、この試験ハルセルを使用して、ハルセル試験における陰極板上の電位と電流分布を実測した。ハルセル板の電流分布は普通1次電流分布式^{3),4)}が用いられ、電流密度の推測がなされている。しかし実際には両極の分極やめっき液の相違による2次電流分布を求める必要がある。電流分布の測定はハルセル板近傍の電位を測定し、別に求めた電位-電流密度曲線から電流分布を得る方法がよいとされている⁵⁾が、この方法ではルギン管そう入のためセル内の電流分布が乱れたり、ルギン管先端の微小な操作が難しいために電位-電流密度の変換時に誤差が大きくなる。また、これまでのストリップカード法⁶⁾では試料の作成や測定方法に問題があった。本試験ではハルセル板にプリント回路用基板を利用し、簡単に行なえる電流分布の測定を試みた。

2. 実験方法

2-1 ハルセル

図1に示す常用ハルセル、改良ハルセルおよび試験ハルセルの3種について比較した。常用ハルセルはもっとも広く用いられており、実際のめっきに合わせて空気かくはんを行うこともある。改良ハルセルはセルの側面に多数の孔を開けたもので、めっき液に沈めて使用する。本実験では2 l の外槽内に冷却用蛇管とプロペラかくはん機を用いて温度を制御した。試験ハルセルはハルセル内の陰極壁に添って一列に開けた多数の小さい穴から外槽のめっき液をポンプで吹き出し、陽極近くの側壁に開けた孔（直径 10mm 両側に縦4列横2列）から再び外槽に戻るように作ってある。1 l 外槽には冷却用蛇管を置いて、温度を制御した。ハルセル内の液の深さが 4.8 cm になるようにハルセルの高さを調整した。この液深 4.8 cm は 267 ml ハルセルの深さに相当する。分割ハルセル板を使用する場合は板の厚みだけ陰極壁に切りこみを入れ、両極間の距離を補正した。電位と電流分布の測定にはすべて試験ハルセルを使用した。

2-2 電位および電流分布の測定

電位の測定はルギン管の先端を陰極板と平行に移動させ、ハルセルの底から 3 cm の所を高電流密度端より走

Fig. 1 Hull cells used in this experiment.

* 上村工業株式会社 (〒573 大阪府枚方市出口1-5-1)
Central Research Lab., C. Uyemura & Co. Ltd.
1-5-1, Deguchi, Hirakata-shi, Osaka 573

査した。他端は塩橋を通して飽和カロメル電極に接続し真空管式電位差計（東亜電波PM-18C）で陰極電位を測定した。

電流分布の測定回路を図2に示す。ハルセル板はガラスエポキシ板に厚さ0.05mmの銅はくを張ったプリント回路用基板を利用した。シルクスクリーン法でエッチングし、正確に20区画に分割した。溝の幅は0.3mmあり、通常ハルセル板に比べて有効面積は5.7%減少する。電解しながらスイッチを切り換えて、任意の区画に流れている電流を1.2mΩの標準抵抗を含む回路に迂回させ、抵抗の両端の電位差を真空管式電位差計で測定した。オームの法則から電流値を求め、その区画の電着面積で割って平均電流密度を得たクロム浴についてはハルセル板に光沢ニッケルめっきを施し、その他の浴は銅素地のまま使用した。

3. 実験結果および考察

3-1 3種類のハルセルの比較

浴組成は CrO_3 200g/l, H_2SO_4 2g/l とした。クロム

Fig. 2 Measurement of current density.

Fig. 3 Relation between plating time and temperature rise.

酸浴のハルセル試験は普通かくはんをしないので、液の循環速度はきわめてゆるい0.07l/分で行なった。10Aでめっきした場合の電解時間と各種セル内の温度上昇を図3に示す。20°C~60°Cの浴温において、常用ハルセルではセル内で激しい温度上昇が起り、低温の場合ほど上昇傾向が著しい。改良ハルセルと試験ハルセルは、セル内の液の移動と外部からの強制的な冷却により、2°C以内の小さい温度変化に保つことができる。クロムめっき液の通常ハルセル試験はおよそ10A 3分以内で行なっているから、この2つのハルセルは満足のいく温度管理といえる。

図4に10A 5分間めっきしたハルセル板上のクロム膜厚を示す。ハルセル板の距離は高電流密度端からの距離をいう。常用ハルセルでのクロム膜厚が試験ハルセルのものに比べて薄いのはセル内の温度が上昇して電流効率が低下したためと考えられる。改良ハルセルは他の2つに比べてつきまわりがよく、低電流密度側でのめっきが異常に厚い。小西⁷⁾らは改良ハルセルの被覆力と穴の関係について調べ、陽極近くの孔からハルセル外に出た電流が再び陰極側先端の孔からまわり込むという結果を得ている。このことは側壁の孔によって1次電流分布が乱されることを意味し、改良ハルセルはハルセル本来の目的を失うことになる。以上のことから、常用ハルセルは液温上昇の点において、また改良ハルセルは1次電流分布を乱す点において、クロムめっき液の試験に使用することは望ましくないと考えられる。試験ハルセルの電流分布については電流分布の測定のところで検討する。

3-2 ハルセルの電位および電流分布の測定

硫酸銅浴、ワット浴、青化亜鉛浴、3価クロム浴およびクロム酸浴（6価クロム浴）について測定した。めっき液はもっとも一般的な組成を使用し、電解条件は普通行なわれているハルセル試験に準じた。

硫酸銅浴とワット浴 どちらも強い空気かくはんを行なうので液の循環速度を1.7l/分にした。図5に示す

Fig. 4 Comparison of chromium metal thicknesses on Hull cell panels(CrO_3 200g/l, H_2SO_4 2g/l).

ように電流密度は高電流密度端より指数関数的に減少する。電位は2～8 cm 間ではほぼ直線的に卑になっている。図中の光沢めっきは市販の光沢剤を標準量添加したことを意味する。光沢剤を添加することによって、両浴とも電位は卑となるけれども、電流分布に変化はみられなかった。

3価クロム浴 アルブライト・エンド・ウィルソン社の日本公開特許50-92237⁸⁾,⁹⁾の浴1を使用した。液循環速度を1.7 l/分にした。図6の電解条件ではハルセル板の距離9 cmまでクロム金属が析出していた。

青化亜鉛浴 0.07 l/分の液循環を行なった。図6に示すように4～8 cm間に電流分布の乱れが観察された。光沢剤(PVA 0.02 g/l, ヘリオトロピン 0.2 g/l)を添加した浴でも電位と電流分布に影響が現われなかった。

クロム酸浴 図7に示すように、10 Aで電解した場合は電流密度が高電流密度側よりしだいに減少する電流分布曲線が得られ、電位は-1.0 V (vs. SCE) よりも卑側にある。このハルセルパネルの表面は高電流密度側3 cmのところまで乳白色になっていたが、全面に金属クロムが析出していた。5 Aで電解した場合は0～4.5 cmに金属クロムが析出し、4.5～10 cmにクロム水和酸化物の皮膜が付着していた。電流分布の乱れはこの境界と一致している。

3-3 電流分布の測定誤差について

この方法でハルセル陰極板の電流分布を測定する場合は次の点に注意しなければならない。

- 1) ハルセル板を分割したために陰極面積が減少する
- 2) 測定回路に1.2 m Ω の標準抵抗を入れるため、陰分極に影響する。
- 3) 深さ方向への電流分布が存在する場合は平均された値となる。

Fig. 5 Potential and current density distributions.

Acid Copper Bath	Watts Nickel Bath
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 220 g/l	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 240 g/l
H_2SO_4 60 g/l	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 45 g/l
	H_3BO_3 30 g/l

4) 液循環によって電流分布が変動し、誤差を与える
5) 素地金属が銅のため、通常のハルセル板と異なる
1), 2) は測定方法の上で避けられない問題であり、後述する。3), 4), 5) はめっき膜厚を測定することによって検討した。高電流密度端0.75 cmから横に1 cm毎に10点, 各距離について液面から1.0, 2.5, 4.0 cmの計30点を電解式膜厚計で測定した。

硫酸銅浴で2.5 A 10分間電解しためっき膜厚を図8に示す。高電流密度端からの距離が同じであれば、深さ方向の膜厚差はほとんどない。また分割板と通常のハルセル試片(黄銅板)を比較した場合、同位置であればどの場所をとっても膜厚に差がない。このことは深さ方向への電流密度は同一であり、分割したことの影響および素地の影響を受けないことを意味する。ワット浴についても硫酸銅浴と同じ結果を得た。3価クロム浴ではハルセル板3～8 cmの間で深さ方向に少し膜厚のばらつきがあった。青化亜鉛浴は2～10 cm間で膜厚が著しく乱れ、

Fig. 6 Potential and current density distributions.

Trivalent Chromium Bath	Zinc Cyanide Bath
	$\text{Zn}(\text{CN})_2$ 60 g/l
	NaCN 42 g/l
	NaOH 80 g/l

References 8, 9

Fig. 7 Potential and current density distributions.

Hexavalent Chromium Bath
CrO_3 250 g/l
H_2SO_4 3 g/l

電流分布の乱れと対応していた。液の循環をしない場合は深さ方向3点の膜厚が一致するので、青化亜鉛浴では非常に弱いかくはんにもかかわらず大きな影響を与えたものと考えられる。クロム酸浴では深さおよびハルセル板の違いによるめっき膜厚の差は見られなかった。これらのことから、硫酸銅浴、ワット浴およびクロム酸浴は3)、4)、5)の影響はほとんどなく、3価クロム浴と青化亜鉛浴は4)の液の循環による影響が考えられる。

1)の陰性面の縮小は通常ハルセル試片に比べて5.7%の減少となり、その分だけ通常試片よりも大きな電流密度となっている。

2)については各区画に流れた電流値の合計とセルに

Fig. 8. Comparison of thicknesses on usual panel with these on test panel.

Table. 1 Errors in measuring the actual current distribution in the Hull cell.

Plating bath	Current (A)	Amount of the distributed current	Error (%)
Acid Copper	2.5	2.55	0.8
Acid Copper (Bright)	2.5	2.53	1.2
Watt's Nickel	3.0	3.03	1.0
Watt's Nickel (Bright)	3.0	3.06	2.0
Zinc Cyanide	2.0	2.03	1.5
Zinc Cyanide (Bright)	2.0	2.01	0.5
Hexavalent Chromium	10.0	10.38	3.8
Hexavalent Chromium	5.0	5.20	4.0
Trivalent Chromium	10.0	10.29	2.9

加えた全電流値を比較することによって調べた。その結果を表1に示す。すべての測定において全電流値よりも合計値の方が大きな値となった。硫酸銅浴、ワット浴および青化亜鉛浴は誤差が少なく、2%以内で測定できたのに反し、3価クロム浴とクロム酸浴は約4%であった。硫酸銅浴のように分極の小さな電極反応の浴で測定誤差が小さいのは、1.2mΩの抵抗をそう入することによる分極の乱れが小さいことを意味する。

3-4 ハルセルの電流分布の検討

ハルセルの電流分布に関する式はすでに数種類発表されており、その代表的なものを示す。

R. O. Hull の式

$$i = I (5.10 - 5.24 \log_{10} x) \dots \dots \dots (1)$$

R. H. Rousselot の式³⁾

$$i = I (3.96 - 3.88 \log_{10} x) \dots \dots \dots (2)$$

寺門龍一・長坂秀雄の式⁴⁾

$$i = 4.38 - 4.06 \log_{10} x \quad 0.9 \leq x \leq 4.0$$

$$i = 4.88 - 4.86 \log_{10} x \quad 4.0 \leq x \leq 9.0 \quad \dots \dots \dots (3)$$

ただし I: 全電流(A) i: 電流密度 (A/dm²)

x: 高電流密度端からの距離 (cm)

寺門らの式は全電流を1Aとし、深さ4.8cmを考慮したハルセルの電場を計算して得られたものであるが、1A以外のものは便宜上全電流を係数としてかけて、(1)(2)式の形式にあわせた。これら1次電流分布式の値と実測値を比較して片対数グラフに図示する。

硫酸銅浴は分極が小さいので1次電流分布に近い分布をしていると考えられるが、3つの式のうち寺門らの式(3)にもっとも近かった。図9にみられるように、硫酸銅浴およびワット浴の実測値を結ぶ線は、4~5cm付近で屈折した2本の直線で近似できる。3価クロム浴では膜厚に乱れがあったにもかかわらず、電流分布の乱れは少なく、やはり(3)式に近かった。青化亜鉛浴はい

Fig. 9 Comparison of theoretical current densities with experimental values.

ずれの式よりも2.5cmまでは低く、5cmより低電流密度側では高い電流密度を示した。クロム酸浴では、10Aの場合はほぼ直線関係が得られたが、5Aの場合は4.5cmで分けられる2本の直線から成り立っていた。

このように硫酸銅浴とワット浴で1次電流分布にきわめて近い値が得られたことは、試験ハルセルが1次電流分布を乱さないことを意味する。それゆえ、青化亜鉛浴および5Aで電解した場合のクロム酸浴の測定結果は、ハルセル板の2次電流分布が1次電流分布と大きく異なることを示している。ハルセル試験は簡単に多くの情報が得られるだけに、2次電流分布の測定はいっそう重要な意義を持つと思われる。

4. 結 論

本実験では温度変化の小さいハルセルについて検討した。また、このハルセルを使用して、各種めっき液のハルセル試験における陰極の電流分布を測定し、次の結果を得た。

1) 試験ハルセルを使用すれば、クロム酸浴のような大電流を必要とする浴でも、電流分布を乱すことなく、ハルセル内部の液温変化をきわめて小さく管理することができる。

2) 精度よく20区画に分割したハルセル板と非常に小さい抵抗(1.2 m Ω)と内部インピーダンスの高い真空管式電位差計の組合せで、陰分極にはほとんど影響を与えることなく、簡単にハルセルの電流分布を測定することができる。

3) 硫酸銅浴、ワット浴では長坂らの1次電流分布式に近い電流分布をしていた。

4) 青化亜鉛浴とクロム酸浴では電流分布に乱れが観察された。

(1978-2-14 受理)

(昭和52年5月、本協会第55回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 兼松弘, 愛知本之; マイクロクラック・クロムメッキ考, 実務表面技術, [6], 280 (1971)
- 2) 小西三郎, 只腰光章; クロムメッキの外観におよぼす浴組成とメッキ条件の影響, 本誌, **23**, 585 (1972)
- 3) R.H. Rousselot; Current Distribution Problems, Metal Finishing, **57**, 56 (1959)
- 4) 寺門龍一, 長坂秀雄; ハルセル (Hull Cell) の電流分布に対する一考察, 本誌, **27**, 680 (1976)
- 5) P. Neufeld, D.V. Patl; Dynamic Measurement of Current Distribution in the Hull Cell, Transactions of the Institute of Metal Finishing, **52**, [2], 71 (1974)
- 6) E. Mantzell; Eine exakte Methode zur direkten Messung der Kathodischen Stromverteilung, z. Elektrochem., **41**, 10 (1935)
- 7) 小西三郎, 只腰光章; クロムメッキの被覆力, 本誌 **23**, 596 (1972)
- 8) アルブライト・エンド・ウォルソン・リミテッド, 特開昭50-92237 (1965)
- 9) 加藤進, 後藤修一, 小西三郎; 三価クロム浴からのクロムめっき, 本誌, **28**, 121 (1977)