振動バレル装置を用いる電気めっき

水本 省三*, 縄舟 秀美*, 川崎 元雄*

Electroplating with Vibratory Barrel

Shozo MIZUMOTO*, Hidemi NAWAFUNE*, Motoo KAWASAKI*

Bulk plating of nickel from Watts bath has been studied using a box type vibratory barrel. Effects of cell current and vibrating condition on the electric contact between collector electrode and specimens, the spread of the deposit thickness and on the fluid state of specimens were investigated. The mixing rate of fluidized specimens increased with increasing frequency and amplitude of the cell. On and off-time for the electric contact between collector electrode and fluidized specimens were observed periodically the same to the vibration frequency of the cell. When the cell current and the amplitude are big, collector electrode tends to be passivated increasing individual difference in the deposit thickness. The spread of the deposit thickness could be contracted to about 3% in relative standard deviation under suitable conditions.

1. 緒 言

バレルめっきは、E. Schröder の水平型バレル (1883 年)¹⁾にはじまるとされている。現在、行われているバレルめっきの装置は振り子運動型の揺動型バレル²⁾などの特殊な例を除き、原理的にはすべて水平回転および傾斜回転バレルであって、バレル研磨においてボックス型振動バレル、サークル型振動バレル、レンプロ研磨、ジャイロ研磨などの新しい原理に基づく方法³⁾が次々と実用化されているのと比較して著しい対比をなしている。

ラックを用いずに大量の小物部品をめっきする方法では、品物層 (マス) 内部の電流分布が不均一な場合、マスに適当な運動を与えてかきまぜることにより、めっき厚さの個体差を小さくすることが必要であり、また集電極とマス、および接触するマス同志の相対的変位が必要になる。集電極の形状とマスとの電氣的接触のとり方、マスの移動方法などにより各種のマスプレーティングの方法が考えられる。

従来のバレルめっき方法では、槽構造およびマスの移動方法に基づく多くの問題 (生産性、めっき厚さの分布、めっき液のくみ出しなど) がある。筆者らは、これらの欠点を補うべくマスの移動方法の異なる振動バレル装置を使用するマスプレーティングについて電着厚さとその分布、マスの流動状態および電氣的接触について検討を行なった。

2. 実験方法

2-1 バレルめっき装置

ボックス型振動バレル研磨装置を電解槽として使用した (図 1(a))。内容積は 3.7 l で、これを振動台に固定しアンバランスウェイトを取付けた回転軸をモーターで回転することにより振動を与えた。振幅はアンバランスウェイトを調節することによって変化する (表 1 の 1/1, 2/2 および 3/3 はアンバランスウェイトの調節位置である)。アノードは幅 86 mm, 高さ 50 mm, 厚さ 11 mm の電解ニッケルで、PVC 製の仕切り板とアノードバッグでカソード室と区画した。集電極は幅 10 mm, 厚さ 0.3 mm の SUS27 ステンレス鋼板の下部 20 mm を残して絶縁被覆したもの 2 枚を 30 mm の間隔でマスの流れと平板面が平行になるように電解槽ふたに固定した。電解時このふたはねじで電解槽に固定した。

2-2 電 解

ワット浴 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.9 mol/l, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.2 mol/l, H_3BO_3 0.5 mol/l, pH3.6~4.5) に光沢剤 (1, 3, 6 トリナフタレンスルホン酸ナトリウム 2.5 g/l, 1, 4 ブチンジオール 0.025 g/l) を加えた浴から、平均 5 μm の厚さ (100% 効率として) にニッケルめっきを行なった。品物として図 1(b) に示した形状の電池の負極端子兼用キャップ (鋼板プレス打抜き) を用いた。1 個あたりの表面積は 2.62 cm^2 で、1 回の電解について 633 g (約 2000 個) を使用し 8.27 $\times 10^4$ C 電解した。このうち 30 個の試料について電解前後にその重量を測定し、めっきの平均厚さ

* 甲南大学理学部 (〒658 神戸市東灘区岡本 8-9-1)
Faculty of Science, Konan Univ. (9-1, Okamoto-8chome, Higashinada-ku, Kobe-shi 658)

t_i とカソード効率を求めた。30個の試料について平均厚さ $\bar{t} = \sum t_i / 30$ と、厚さの標準偏差値 σ を計算し、相対標準偏差 $C.V. = \sigma / \bar{t}$ を求めた。なお電源としては高砂製作所製定電流電源 GP-3510 を使用した。電解液量は 2l で実験の都度更新した。浴温は電解前に約 40°C に調節し電解中の浴温調節は行わなかった。試料はトリクロールエチレンの浸せきならびにグルコン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム混合溶液で洗浄後、水洗し 5% 塩酸に浸せき、水洗のち電解した。

2-3 電解槽内における品物の流動と電氣的接触状態

電解槽内における品物の流動状態を調べる目的で、直径 0.05mm のエナメル被覆銅線の先端に品物をハンダ付けし、ほかの品物と一緒に流動させた。図 2 に示した回路により、試料に流れる電流の時間的変化を測定し、試料の流動状態と集電極/試料間の電氣的接触の状態を調べた。この場合、流動状態を同時に肉眼で観察するためアノードと仕切り板を引き上げ集電極も 1 本のみとした。電解液は測定時に品物にサビが発生するのを防止するため少量のシュウ酸を加えた水であり、記録計により電氣的接触の変化を、ブラウン管オシロスコープにより瞬間的な変化を調べた。品物の流動状態は、振動により液面が乱れ観察できないため、ビーカーの底などを液面におしあて波をなくして観察した。

2-4 流動層内の電流分布

品物の流動層内部での電流分布について調べる目的で図 1 a の電解槽中に、流動層の流れと垂直方向に水平に糸を張り、この糸に 23mm 間隔で品物を結びつけておき、633g (約 2000 個) の品物を入れて一緒に電解を行なった。電解後、品物のうち 30 個について電着重量を測定し、ま

Fig. 1 Diagram of the cell assembly (a) and the specimen (b).

1: Motor, 2: Connecting rod, 3: Unbalance weight, 4: Vibrating cell, 5: Specimens, 6: Collector electrode, 7: Nickel anode, 8: Titanium conductor, 9: Anode bag, 10: Parting board

Fig. 2 Block diagram for measurement on fluid state of specimens and electric contact of collector electrode/specimens.

PS: Constant voltage power supply, R: Resistor, XT: Recorder, OSC: Oscilloscope, S: Specimens, C: Collector electrode, Q: Insulated copper wire (0.05 mm ϕ) connected with a specimen.

Fig. 3 Histograms for thickness of nickel deposits from Watts bath.

Unbalance weight: 1/1, Brightner: 1, 3, 6 TNS 2.5g/l, 1.4 BD 0.025g/l.

Table 1 Relation between positions of unbalance weight adjuster and amplitude of vibrating cell (frequency: 21-27 Hz)

Amplitude (mm)	Unbalance weight		
	1/1	2/2	3/3
vertical	1.5-1.7	2.3-2.7	3.1-3.2
Horizontal	1.5-1.6	2.3-2.5	3.1-3.2

3. 結 果

3-1 振動バレル装置による電気めっき

光沢ワット浴を使用し、槽電流、振動数、電解時間を変えて電解を行い、ニッケルめっき厚さの個体差とその分布を調べた結果の一部を図3に示した。カソード効率

であった。電流を大きくするとカソード効率が若干増大したが、 σ およびC.V.もまた増大した。槽電流12AのときはC.V.値が0.036~0.124と実験の都度大幅に変動した。まためっき層は槽電流4Aでは光沢めっき面が、6Aでは半光沢面が、8Aでは無光沢に近いめっきが得られ、12Aでは一部の試料に焼けや無めっき部を生じた。振動数を大きくするとカソード効率が低下した。振動数21Hzでは品物の流動速度が遅くC.V.が著しく大きかった。また振動数が高すぎてもC.V.の値は大きくなる。これらの結果を表2にまとめて示した。アンバランスウェイトを調節して振幅を大きくするとカソード効率が低下し、振幅を大きくすることの利点は何らなかったので、ほとんどの電解はアンバランスウェイト1/1で行なった。

カソード効率、 σ 、C.V.および外観は光沢剤の種類によって大きく影響された。2種類の市販光沢剤は、いずれも光沢の点ですぐれ、すべて光沢めっきを与えたが効率が低かった。ことに光沢剤Bはすぐれた光沢を与えたが、めっき厚さの個体差が極めて大きかった。いずれの市販光沢剤を添加した浴においても槽電流12Aでは、電解中、集電極が不働態化(皮膜が生成)し電流が流れなくなり以後電解の継続が不可能となった。8Aでも、この現象が時々観察された。

3-2 電解槽内における品物の流動と電氣的接触

電解槽の振動により品物は流動し混合し合うが、混合状態を観察すると、流動層の表面にある品物は、はじかれて半ば跳びはねるような状態で移動することがわかった。図2に示した回路により記録計で接触抵抗Rを測定した場合、周期的にRが大きくなるのは品物が表層部にあるためである。測定結果の一部を図4に示した。表層部にある品物が層内部に入り再び表層部に戻ってくるまでの時間(混合時間) θ_m は、振幅および振動数が大きいほど短くなった。ブラウン管オシロスコープで観察すると品物が流動層の表層部にあるとき、集電極との電氣的接触は振動の周期と一致する周期で短時間のみおこり、しかも極く短い時間的パルスの集まったよう

Fig. 4 Contact resistance between collector electrode and specimens.

Table 2 Spread of deposit thickness and cathode efficiency at various plating conditions

I (A)	θ (min)	f (Hz)	Bright-ner	$\bar{t}$ (μ m)	σ (μ m)	C.V.	Eff (%)
4	345	27	A	4.2	0.11	0.027	84
4	345	27	A	4.1	0.11	0.026	82
4	345	27	A	3.7	0.12	0.032	75
6	230	21	A	4.5	0.55	0.124	89
6	230	27	A	4.2	0.16	0.039	84
6	230	27	A	4.2	0.19	0.045	85
6	230	27	A	4.1	0.14	0.035	81
6	230	33	A	3.8	0.37	0.097	75
6	230	33	A	4.0	0.12	0.030	80
6	230	33	A	3.9	0.35	0.090	78
6	230	33	A	4.0	0.29	0.073	81
6	230	33	A	4.2	0.19	0.044	84
8	172	21	A	4.3	0.25	0.057	86
8	172	27	A	4.4	0.18	0.041	87
12	115	27	A	4.3	0.53	0.124	86
12	115	27	A	4.1	0.20	0.050	82
12	115	27	A	4.5	0.31	0.069	90
12	115	27	A	4.6	0.16	0.036	92
12	115	27	A	4.8	0.31	0.064	95
12	115	27	A	4.6	0.43	0.093	92
6	230	27	B	3.5	0.10	0.030	70
6	230	27	B	3.3	0.14	0.042	66
8	172	27	B	4.4	0.37	0.086	87
6	230	27	C	3.2	0.65	0.200	65
6	230	27	C	3.8	0.73	0.193	75
8	172	27	C	3.1	0.68	0.224	61

*A:1,3,6TNS 2.5g/l, 1,4BD 0.025g/l, B,C:commercial brightner

な電氣的接触状態にあることがわかる。これに対し流動層内部では周期的に接触不良がおこり、振幅の大きいほど、また振動数の大きいほど、 $R=0$ の状態にある期間と R が非常に大きい期間の比が大きくなることが示された(図5)。この比が品物の流動により周期的に変化する様子を図4は示している。

3-3 電流分布

流動層の厚さは約30mmであり、底部は電流密度が小さいので電着速度が小さく、逆に表層部は電流密度は大きいがおッロスコープによる観察結果から明らかなように通電時間が短い。流動層の各部分における実質電着速度を調べる目的で流動層内に糸を張り、これに品物を結びつけて電解した結果を図6に示した。流動層の外側においた試料上では電着がおこらず、また底部でも電着速度が極めて小さかった。流動層の表面よりわずかに内側で電着速度は最大であったが、糸に結びつけた試料上の電着速度は流動している品物についての平均電着速度に比較して非常に大きい。このことは測定箇所において電流密度が特に大きいというより、糸を張ったことにより品物の流動状態、電氣的接触状態が影響を受けたためと考えられる。

4. 考 察

4-1 ボックス型振動バレル装置における品物(マス)の流動

振動バレル装置内で品物は図1の矢印に示した流動を生じ旋回運動をしている。表面にある1個の品物が流動層内部に入り次に表面に現れるまでには、このような旋回を数回繰返しており、表面に現れる時間的間隔(混合時間) θ_m が一定であることは、このような流動層内の品物の流れが一定しており、一様に混合されていることを示すものである。もし振動数と振幅が変化しても流れの速度が変わるだけで品物の流れの経路が変わらないものとし、かつ品物の流れる速さが振動数と振幅の積に比例するものとすれば、混合時間 θ_m は振動数 f と振幅 A の積に逆比例することになる。アンバランスウェイト 2/2, 3/3のときにはこの関係が良く成立した(図7)。アンバランスウェイト 1/1で振動数21Hzのとき θ_m は極めて大きく460sであった。このことは品物(マス)に流動を与えるには、ある程度以上大きい振動数、振幅が必要であることを示している。

ボックス型振動バレルにおける最大の特徴は、オッロスコープによる電氣的接触の観察から明かなように、個々の品物と集電極との間に電氣的接触が全くない時間(OFF 時間)が存在することであり、かつ流動層の表面の品物では、このOFF時間が極めて大きいことである。もちろん本実験で使用した品物は極めて小さく軽いものであり、表面積あたりの重量の大きな品物では電氣的接

Fig. 5 Contact resistance between collector electrode and specimens observed by oscilloscope.

Fig. 6 Deposition rate on specimen linked to tight-stretched thread as a function of distance from the cell bottom.

Unbalance weight	Frequency (Hz)		
	21	27	33
1/1	○	●	●
2/2	△	▲	▲
3/3	□	■	■

Fig. 7 Relation between frequency multiplied by amplitude and mixing time.

触がより良好であるものと考えられる。図5から予想される個々の品物上の電流波形はON時間とOFF時間の区別のはっきりしたパルス状であり、さらにON時間の波形は、1ms以下の幅をもつONパルスが無数に集合したものと思われ得る。振動数、振幅の大きいほど θ_m は小さく電流波形のON/OFF時間比もまた小さい。ON/OFF時間比の小さいことは、また品物全体のうち集電極と電気的接触を保っているものの割合が小さいことを意味する。

4-2 振動パレルめっきにおけるめっき厚さの個体差

パレルめっきにおける最も重要な課題の1つは、めっき厚さの個体差を小さくすることである。通常の水平回転パレルでは、めっき厚さの相対標準偏差C.V.は電解時間を θ 、パレル回転数を ω とすると $1/\sqrt{\theta\omega}$ に比例することが理論的に与えられている⁴⁾。振動パレルにおいても、水平回転パレルにおける ω を $1/\theta_m$ と読みかえることにより同様の関係が成立すると考えられる^{注1)}。品物の混合速度の小さい21および27Hz、アンバランスウェイト1/1の場合、 $C.V.\sqrt{\theta/\theta_m} = 0.5 \pm 0.15$ の関係が成立するようである(図8)。槽電流12Aのときは、C.V.値が実験の都度変動し、場合により大きいC.V.値を与えた。市販光沢剤を加えた浴はC.V.値が極めて高く、また基本浴でも振動数27HzのときはC.V.値が大きくなり、かつばらついた。これは電流波形におけるON/OFF時間比が小さくON時間時における電流密度がかなり高くなるためと考えられる。事実、浴電圧も若干高くなった。焼けまたはカソード面の不働態化を起こしやすい場合にC.V.値は大きい値を示した。本実験では定電流電源を使用したので、カソード面ごとに集電極の不働態化が

起きやすい条件にあった。ニッケルの電着は、本来電流波形により悪い影響を受けにくいとされており、定電圧電源を使用すれば異常に高いC.V.値の出現は少なくなったであろうと考えられる。また集電極と品物間の電気的な接触が良好であるような品物の場合には、カソード面の不働態化が起こり難いためC.V. $\sqrt{\theta/\theta_m}$ が大きくなる可能性は小さいと考えられる。

4-3 振動パレル装置による電気めっき

槽内における流動層をでこぼこのない流体層と同様に考えると、電解液本体と流動層の接触面積(有効面積)は約1.65dm²であり、従って本実験で良好なめっきの得られた電流範囲(4~6A)は、有効面積あたり電流密度に換算し2.5~3.5A/dm²に相当する。通常のニッケルめっきでは、より高電流密度でも良好なめっきが得られるが、本実験では品物が極めて軽く電気的接触が悪いため、電流波形のON時間における実際の電流密度は極めて高くなっている可能性が大きい。サークル型振動パレル装置を使用し良好な電気的接触条件の下で電解を行なった場合には、有効面積あたりの電流密度をより高くすることができた⁵⁾。サークル型振動パレル装置を用いるマスプレーティングについては実験中であり、成果は追って報告したい。

本実験に用いた装置はパレル研磨用の装置をそのまま使用したので、そのままめっき用として使用するには不便であり、また不都合な点もある。実用的には電解液の循環により、ろ過や温度調節を可能にし、また実質の電流密度を小さくする必要がある。振動方法と電解槽の形状、構造についても、めっきに適したものにリファインすることが望ましい。

5. ま と め

ボックス型振動パレル装置を使用して電池の負極端子兼用キャップにニッケルめっきを行い、電流効率、電着厚さとその分布を調べた。また品物の流動状態と電気的接触ならびに流動層内の電流分布について検討を行なった。

流動層内の品物の混合速度は振動数、振幅の増大と共に大きくなった。電気的接触は、集電極と品物との間の抵抗がゼロになるON時間と、接触抵抗が非常に大きくなるOFF時間が振動数と同じ周期で表われ、ON/OFF時間比は振動数、振幅の大きいほど小さくなった。ことに本実験のように軽い品物の場合、流動層の表面にある品物のON/OFF時間比は極めて小さかった。

定電流電源を使用して電解した結果、槽電流が大きい場合、また振動が強すぎると集電極の不働態化が起こりやすく、めっき厚さの個体差が大きくなるが、適当な電解条件の下では $C.V.\sqrt{\theta/\theta_m} = 0.5 \pm 0.15$ の関係が得られ、C.V.(=σ/ε)を3%程度にすることも可能であっ

Fig. 8 Relation between coefficients of variation on deposit thickness and plating time/mixing time ratio.

注1) θ_m が変わっても品物の流動の速さが変わるだけで、その経路は変わらないものと仮定すれば $1/\theta_m$ を ω に置き換える。

た。

本実験は、振動バレル装置を電解槽とするマスプレーティングの研究の一環として、岐阜県チップトンより装置の貸与を受けて行なった。本実験を行うについて渡辺晴久氏の御助力があった。また大量のめっき試料のご提供を頂いた柿帝国工業に感謝する。

(昭和53年5月、本協会第57回学術講演大会にて発表)

(1981—9—28 受理)

文 献

- 1) H.W. Dettner, J. Elze; Handbuch der Galvanotechnik, Band 1, p. 348 (1963, Carl Hanser Verlag)

- 2) 杉本章郎; 揺動型バレルめっき装置の生産性について, 実務誌, **26**, 344 (1979)
 3) 金属表面技術協会編; 金属表面技術講座 3, 表面研磨法, p. 139 (1968, 朝倉書店)
 4) S. E. Craig Jr., R. E. Harr, P. Mathiesen; The Theory of Metal Distribution during Barrel Plating II, *Plating*, **61**, 1101 (1974)
 5) 川崎元雄, 水本省三, 組舟秀美; サークル型振動バレル装置を用いるマスプレーティング, 本協会第59回学術講演大会要旨集, p. 58 (1979)

次 号 予 告

—21世紀へ向かうアルミニウム・アノード酸化皮膜特集号—

<巻 頭 言>

21世紀へ向かうアルミニウム・アノード酸化皮膜

三 田 郁 夫 (都 工 技 セ)

<総 説>

アルミニウム陽極酸化機構の最近の研究について

馬 場 宣 良 (都 立 大)

アルミニウムのアノード皮膜の機能的利用

川 合 慧 (メタレックス)

<総 合 論 文>

過酸化水素を添加したアルカリ性浴中でのアルミニウムの陽極酸化の方法と皮膜特性

廣 地 通 明 (勝 光 社)
ほか 1 名

<研 究>

スルホサリチル硫酸-酸系溶液で生成するアルミニウム・アノード酸化皮膜のフォトルミネッセンス

山 本 裕 三 (都 立 大)
ほか 2 名

電流反転電解による高力及び快削アルミニウム合金の陽極酸化

大久保 敬 吾 (長野精密工試)

アルミニウムのバリアー型アノード酸化皮膜の生成挙動に対する電解質アニオンの影響

高 橋 英 明 (北 大)
ほか 2 名

アルミニウムのアノード酸化皮膜の微視孔中へのニッケル及び亜鉛の電析

福 田 芳 雄 (金 材 技 術)
ほか 1 名

多色電解着色処理前後におけるアノード酸化皮膜の微細構造

和 田 健 二 (無機材質技研)
ほか 3 名

多孔質アルミニウム・アノード酸化皮膜と熱水との反応 I 水と度および酸溶解特性に対する膜厚と反応時間の影響

甲 田 満 (北 大)
ほか 2 名

電流回復現象に伴うアルミニウムアノード酸化皮膜の構造変化の違いについて

小 野 幸 子 (芝 浦 工 大)
ほか 1 名

<研究ノート>

走査型電子顕微鏡によるアルミニウムの多孔質アノード酸化皮膜の構造観察

小 野 幸 子 (芝 浦 工 大)
ほか 1 名

ブレークダウン法による蛍光性 $Al_2O_3 : Mn$ 複合皮膜の生成

水 木 一 成 (小 岩 五 中)
ほか 1 名

<海外からの便り>

中国のアルミニウム表面処理技術

劉 仁 志 (中 国)

Manchester から

清 水 健 一 (在イギリス)

—Your action comes first—