ハルセルによるめっきの いろいろな性質の測定法とその問題点(上)[†]

小 西 三 郎*

従来までのハルセル試験は、めっきしたハルセルパネルの外観を目視によって判断する方法で行なわれていた。このハルセル試験で、めっきの外観以外に種々の性質が測定できれば便利である。ここではハルセル試験によるめっきの種々の性質の測定法を紹介し、その問題点について探る。

1. ま え が き

R.O. Hull¹⁾によってハルセルが考案されて以来、ハルセル試験は簡便であるので、めっきの試験に広く使用されている。このハルセルの理論と使用法については、詳しく説明されており¹⁾²⁾³⁾、単行本⁴⁾も発行されている。

しかし、その使用法については、めっきしたハルセルパネルの外観を目視によって観察し、めっき液の基本浴組成や光沢剤のアンバランス、不純物の影響などを判定する方法しか述べられていない。

この点、ハルセルによるめっきの均一電着性の測定法⁵⁾では、ハルセルパネル上のめっき厚さを測定し、均一電着性を計算するので合理的な方法である。

めっきにおける外観や均一電着性は重要な性質であるが、現在のめっきには、その他のいろいろな性質、たとえばレベリング、柔軟性や耐食性などが要求されている。これらの

個々の性質も重要であるが、均一電着性とレベリング、レベリングと柔軟性のように、一方の性質を良くすれば、他方の性質が悪くなるような場合もある。これらの矛盾が統一できれば理想的であるが、現段階における実際のめっきでは、適当なところで妥協しなければならない。

ハルセル試験で、このような個々の性質が簡単に測定でき、しかも総合的に評価することができれば大変便利である。したがって、ここではハルセル試験を利用しためっきのいろいろな性質の客観的な測定方法を紹介しながら、その問題点について探ることにする。

2. ハルセルおよび改良ハルセル

通常、ハルセルと呼ばれているものには、図1に示したような250ml、267ml、320ml、534mlおよび1,000mlのハルセル³⁾⁴⁾がある。米国では主として267mlのハルセルが使用され、ドイツではDIN 50957に250mlと1,000ml

[†] Some Problems on Hull Cell Test (Part I)

* こにし・さぶろう 大阪府立工業技術研究所

・東大阪分所、主任研究員、工博

〒577 東大阪市高井田中1-38 ☎06(783)3051

* Saburo Konishi Osaka Prefectural Industrial Research Institute

1-38, Takaidanaka, Higashi Osaka-shi, Osaka 577

のハルセルが規格化されている。わが国では、267ml と 250ml の両方のハルセルが使用されている。

250ml と 320ml のハルセルは、標準の 267ml のハルセルと同じ形状であり、ただ液面の高さが違っているだけで、267ml の標準ハルセルで液量を変えて使用することができ、267ml のハルセルが米国でよく使用されている理由は、267ml のハルセルに 2g の薬品を添加すると、これが 1 オンス／米ガロンの濃度となるためである。また、320ml のハルセルでは 2g の薬品を加えると 1 オンス／英ガロンとなる。ドイツで 250ml のハルセルが規格化されているのは、多分 CGS 単位によるものと考えられる。わが国の標準単位も CGS 単位であり、また現在では全世界的に ISO 単位に統一されつつあるので、ハルセルも 250ml ハルセルが標準となるのではないかと思われる。

534ml ハルセルは三角形のセルであり、標準の 267ml ハルセルの 2 倍の容量であるが、使用パネルの大きさおよび電流密度分布は、267ml ハルセルと同じになるように設計されている。1,000ml ハルセルには、長方形の

もの⁴⁾と DIN 50957 で規格化されている標準ハルセルと同形⁵⁾のものがある。使用ハルセルパネルの横の長さは、ともに同じであるが、液面の高さが異なっている。これらのハルセルの特徴は、ハルセルパネルの大きさに比べめっき液の容量が多いのでめっきによる浴組成や浴温の変化が少ない。

現在では、ハルセル試験中のめっき液の温度を高温に保つには便利な装置が市販されているが、常温または高電流でめっきを行なう場合、浴温を一定に保つには問題がある。これには、上記のような 534ml や 1,000ml ハルセルもあるが、標準ハルセルの側面に穴をあけ、これを大きなめっき槽中に入れてめっきを行えば、浴温の上昇を防止することができる⁴⁾⁵⁾。しかし、この側面にあける穴の位置や大きさによって、ハルセルパネルへのめっきの状態が変化するのでよく注意することが必要である。また、通常のハルセル内のめっき液の温度の上昇を防止するためには、冷たいめっき液を浴温が一定になるように流下しながら制御する方法⁶⁾もある。

ハルセルで長時間、または同じめっき液で何回もめっきを行なうと、めっき液の組成が

図1 いろいろなハルセルの形状と大きさ (単位 mm)

変化してしまうような場合がある。これには pH, 添加濃度が低く拡散支配によって消耗される光沢剤や微量の金属不純物に見られる。pH については, pH 試験紙などでよくチェックしながら調節し, 消費速度がわかっている光沢剤であれば逐次添加しながらめっきを行なう。しかし, この現象は逆にめっき液中の金属不純物の電解による除去⁴⁾や光沢剤の消費速度をハルセル試験によって測定するのに利用することができる。

ハルセル試験におけるめっき液のかきまぜ条件は重要である。一般に, かきまぜを行なうと限界電流密度は上昇し, レベリングは良好となるが, 均一電着性, 被覆力と柔軟性は低下する。また, めっき液中の微量の不純物による影響は大きくなる。これらの現象は, とくに光沢ニッケルめっき液で著しい。ハルセル試験におけるかきまぜは空気かきまぜが一般的であるが, 空気かきまぜによってめっき液の組成が変化したり, また, 著しく発泡するようなめっき液では, マグネチックスターラーを使用するか, 又はハルセルパネルの表面を往復運動するかきまぜ装置を使用する。これには, 往復運動の速さが調節できる装置も市販されている。

図2 横型ハルセル

静止ハルセルでめっきを行なうとハルセルパネル上のめっきのパターンが歪曲する。このような現象と, 高電流密度で多量に発生する水素ガスによる部分的な影響を除く目的で図2に示したようなハルセルが考案されている⁹⁾。

これは, 通常のハルセルを横にした形であり, ハルセルパネルは垂直ではなく, 水平方向にめっき液に挿入するので, 上述のような欠点が除かれるといわれている。

ハルセルといえるかどうかかわからないが, “同心円筒セル”が考案されている¹⁰⁾。これは陽極に対して, 陰極パネルが任意の位置にセットできるので, 陰極パネル上の電流密度は広範囲に設定できる。しかも, この陰極パネル上の各位置の電流密度分布は, 簡単な方法で計算できるといわれている。

図3に示した“ロータリーセル”といわれるめっき試験装置は, パレルめっきの試験に使用される¹¹⁾。この場合に使用する陰極パネルの大きさは5.1×7.6cmであり, V字型に曲げて使用する。この曲げ角度によっても, いろいろな情報が得られるが, 標準は, V字型の上部の距離が1.27cmである。このような条件での総電流と陰極パネル内面での電流密度分布の関係は, 図4に示したようになるといわれている。

図3 ロータリーセルと陰極

3. ハルセルパネルの外観と色調およびその表示方法

めっきしたハルセルパネルを整理して保存しておき、必要に応じて比較観察ができるようにしておけばよいが、大変なことである。したがって、観察したハルセルパネルの表面状態を記号で表示しておくことがよく行なわれている。これは実験結果を発表する場合にも必要である。

DIN 50957 では、図 5(A)に示したような記号を規定しているが、一般によく使用されているのは図 5(B)に示した記号⁴⁾であるとされている。しかし、多くの研究者が使用している記号を調べてみると、まちまちであり、筆者自身も報文によって使用している記号が異なっている場合が多く、反省している。

ハルセルには、ハルセルパネルの左側が高電流密度となるものと、右側が高電流密度となるものがある。しかし、この外観を記号で表示する場合には、後で述べるハルセルパネ

ル上の一次電流密度分布の計算式から左側が高電流密度となるように統一すべきである。

ある統一した記号を使用するにしても、どのような状態までが“光沢”で、どこからが“半光沢”であり、どの部分からが“無光沢”であるかが問題となる。ハルセルパネルで

図 5 DIN 50957 の記号(A)と一般によく使用されている記号(B)⁴⁾

記 号	電流密度 (A/dm^2)	
	総電流1A	総電流2A
1	< 0.05	< 0.11
2	< 0.08	< 0.16
3	< 0.15	< 0.30
4	< 0.17	< 0.35
5	< 0.30	< 0.60
6	< 0.54	< 1.08
7	< 1.08	< 2.16

図 4 ロータリーセルの陰極内面の電流密度分布

図 6 ハルセルパネルの目視による外観と光度計による測定結果

表1 光度計による測定値と目視による判定の関係

光度計による測定値	目視による判定
0 ~ 1	無光沢、粉末状析出物
1 ~ 3	やや光沢
3 ~ 7	準光沢
7 ~ 15	半光沢
15 以上	光沢

は、これらが連続して変化しているのが普通であるので、その範囲を記号で明示するのは大変むずかしい。これを光度計で測定した値であらわす方法¹²⁾が試みられている。

図6は、ジンケート浴からの亜鉛めっきしたハルセルパネルを城南製作所 LSP II型 自記直送変角光度計を使用して測定した結果と目視による外観の、2, 3の例を示した¹²⁾。この光度計で測定した値と、目視による判断との間には、おおむね表1に示したような関係があるとされている。この光度計を用いて測定したハルセルパネルの測定値の再現性は良好であるが、色調のニュアンスが測定値にあらわれにくく、また、光度計の測定値の意味の解釈に明確性を欠くことがあるといわれており、事実、図6と表1との間には矛盾が見られる。

また、亜鉛めっきでは、一般に黄色味を帯びていない“白い”外観が望まれる。これを分光光度計を用いて平均波長430~490m μ で酸化チタンを100とした反射率を“白度”として、いろいろの亜鉛めっきの色調を調べた結果¹³⁾を表2に示した。この結果からは、硝酸浸せき前の亜鉛めっきの“白度”は低く、めっき浴の種類にはほとんど関係しないが、硝酸浸せき後では、ジンケート浴からの亜鉛めっきの“白度”は、シアンを含んだ浴からの亜鉛めっきに比べ、やや劣ることがわかる。

一般に装飾めっきの色調は重要であり、“光沢”の記号で表示されるめっきにおいても、

表2 分光光度計による亜鉛めっきの“白度”

	めっき後	硝酸浸せき後
中シアン浴	42.1%	86.8%
低シアン浴	42.3 "	84.9 "
ジンケート浴	42.4 "	79.6 "

六価クロム浴からのクロムめっき、三価クロム浴からのクロムめっき、光沢ニッケルめっき、光沢スズーコバルト合金めっき、光沢スズーニッケルめっき、光沢銀めっきなどではその色調は、まったく異なっており、これが重要な意味を持っている。したがって、めっきしたハルセルパネルの色調を含めためっきの外観が正しく測定できるような装置の開発が望まれる。

4. 均一電着性

めっきの均一電着性は、グラム・ハーリングセルを用いて測定するのが一般的な方法であるが、Watson⁴⁾によって開発されたハルセルによるめっきの均一電着性の測定法は簡単であるので、よく使用されている¹²⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。

めっきの均一電着性は、一次電流分布比に対する実際のめっきの析出比から計算される。この計算には、いろいろな式が発表されているが、次の Feild の式がよく用いられる。

$$\text{均一電着性}(\%) = \frac{P-M}{P+M-2} \times 100 \quad (1)$$

P : 一次電流分布比
 M : めっきの析出量比

この場合の P は、次のハルセルパネル上の一次電流密度分布の計算式から定める。

$$i = I(a - b \log x) \quad (2)$$

ここで、 i はハルセルパネルの高電流密度側より x cmのところの電流密度 (A/dm²)、 I

表3 ハルセルパネル上の一次電流密度分布
計算式

発表者	計算式	x の範囲
Sedusk ²⁾	$I (5.12 - 5.26 \log x)$	$0.6 < x < 8.3$
DIN 50957 ³⁾	$I (5.10 - 5.24 \log x)$	$0.6 < x < 8.3$
Watson ⁵⁾	$I (4.08 - 3.96 \log x)$	
Russelot ¹⁶⁾	$I (3.96 - 3.88 \log x)$	
寺門, 長坂 ¹⁷⁾	$I (4.44 - 4.25 \log x)$	$0.5 < x < 8.0$

はハルセル試験での総電流である。 a と b は係数であるが、これは表3に示したように研究者によって、いろいろ異なっている。いま $I = 1$ A とすれば $x = 1$ cm のところでの電流密度は a A/dm² となり、 $a < b$ の場合には、 x が大きい低電流密度部分で負の電流密度となるので、 x の範囲が決められている式もある。

P を設定するための x の位置についても、研究者によって異なっている。この2, 3の例は表4に示した。めっきの析出比 M は、 P を設定した x の位置のめっき厚さを電解式めっき厚さ計などで測定し、その比を求める。

以上のようにして求めた P と M を用いて、(1)式より均一電着性%を計算する。いまもし $P = M$ 、すなわち、一次電流密度分布比とめっき厚さの比が同じであったとすると、このめっきの均一電着性は0%ということになる。 P のいかんにかかわらず、 $M = 1$ すなわち、ハルセルパネル全面のめっき厚さが同じであれば均一電着性は100%となる。

このような方法で実際のめっきの均一電着性を測定してみると、めっき液の組成とめっき条件、使用した一次電流密度分布の計算式および P を設定した x の位置が同じであれば再現性のよい結果が得られる。従って、この方法は、めっき液やめっき条件の均一電着性に及ぼす影響を調べる方法によく用いられている。

しかし、このハルセルによる均一電着

性の測定では、 P の値が同じでも、 P を設定した位置によっては、均一電着性%が大きく異なる場合がある。土肥ら¹⁸⁾は、この原因について検討し、新しい均一電着性の計算式を提案している。

一般に、ある試験結果を他の試験結果と比較検討する場合、その試験方法が同一である必要がある。これは、このハルセル試験による均一電着性測定法でもいいうる。上に述べたように、このハルセル試験によるめっきの均一電着性測定法で最も大きな問題点は、 P を設定する x の位置である。その他、ハルセルパネル上の一次電流密度の計算式および均一電着性%の計算式にも問題がある。ハルセル試験による、より正しいめっきの均一電着性を求めるための検討と測定法の統一が望まれる。

均一電着性の測定法ではないが、ルギンキャピラリーを付けた参照電極をハルセルパネル上を走査して、電位の変化を連続的に測定し、あらかじめ求めておいた電位—電流曲線よりハルセルパネル上の二次電流密度を求めることもできる¹⁹⁾。

表4 ハルセルパネル上の一次電流密度分布比 P とその設定位置

発表者	x (cm)	電流密度分布	P	発表者	x (cm)	電流密度分布	P			
Watson ⁵⁾	0.64	25		大谷ら ¹²⁾ , 小西 ¹⁴⁾ (Watson ⁵⁾ の電流密度分布を使用)	1	4.08				
	1.32	18			2	2.89				
	2.60	13			3	2.19				
	7.75	2.6			4	1.70				
	8.75	1.5			5	1.30				
	9.20	1.0			6	1.00				
林 ¹⁵⁾ (DIN 50957の電流密度分布を使用)	1.0	5.10			7	0.73				
	3.5	2.25			8	0.50				
	6.0	1.02			9	0.30				
	8.5	0.23			10	0.12				

5. 被 覆 力

比較的被覆力が良好なめっき液では、ハルセルパネルの裏面に析出しためっきの状態から求めることができる²¹⁾²⁰⁾。しかし、このような方法でめっきの均一電着性を測定する場合には、ハルセルパネルがハルセルの槽壁によく密着していないと再現性のよい結果が得られにくい。

クロムめっきでは、通常のハルセルパネル又は78度に折り曲げたハルセルパネル²¹⁾をハルセル中に挿入し、その表面にクロムめっき

が析出した%で表わす。しかし、このような方法で測定したクロムめっきの被覆力と、平行陰極法、又は屈曲陰極法で測定したクロムめっきの被覆力では異なる結果が得られる場合があり、この原因が追求されている²²⁾。

また、39度に折り曲げたハルセルパネルを図1に示したハルセルの39度の位置にセットした条件では、比較的、被覆力のよいニッケルめっきや亜鉛めっきの低電流密度部分の“光沢被覆力”の測定に利用されている。

(以下次号)

なお文献は、78—8月号(下)にまとめて掲載します。

■ 次 号 予 告

<紀 行>

ヨーロッパの熱処理工場を訪問して…………… 神藤 典一(東京重機工業)

<解 説>

アルミほうろうの現状と問題点…………… 梅原 正之(フジマル工業)

アルミニウムの化学研摩磨リン酸の回収について…………… 三上八州家(日 鉄 鋳 業)

銅および銅合金の発色技術の実際…………… 花村 憲弘(花村金属表面)

ハルセルによるめっきの色々な性質の測定法とその問題点(下)

…………… 小西 三郎(大阪府工技研)

<研究所めぐり>

鳥取県工業試験場米子分場

コクール式メッキ膜厚計

モデルG-7・K-80

コクール電解液と標準板及び特許エアー攪拌方式により、長年月使用しても電解効率が低下せず、常に高い精度を保つので、JIS規格判定に使用され、各官庁、工業試験所、研究所、各産業業界で定評ある名測定器。特にG-7は各種金属被膜の他、金メッキを0.006ミクロンまで高感度で測定する機能を備えています。

※お問合せは直接当社にお願いします。

モデルG-7

膜厚計の総合メーカー販売輸出/英国エルコメーカー社総輸入元

電 測 工 業 株 式 有 限 公 司

ELEC FING INSTRUMENTS CO., LTD

東京都中野区中央2-47-1 電話(03)365-0861(代表)

テレックス 232-3181