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(下)[†]

小 西 三 郎*

今回は、ハルセル試験によるめっきの外観、均一電着性および被覆力の測定法を紹介し、その問題点について述べたが、今回はハルセル試験によるめっきのレベリング、柔軟性、電着応力および耐食性などの試験方法について解説する。

6. レベリング

めっきのレベリングは、平滑な素地表面に作った正確な角度と深さの微小V字型溝が、めっきによって埋められる度合から計算するのが一般的な方法である。しかし、この場合の正確な深さと角度のV字溝の作成は難しく、また、めっき後、その断面顕微鏡写真からレベリングを求めなければならず、この操作は大変手間がかかる。

ハルセル試験を利用しためっきのレベリング判定法としては、鏡面研磨したハルセルパネルの中央部にエメリー紙で横方向にスクラッチをつけ、この消失程度を目視によって判断する方法がある²³⁾。しかし、この方法では定性的にしか評価できない。

しかし、次のような方法^{24) 25) 26)}で、表面粗さを一定にしたハルセルパネルにめっきを行ない、めっき前後の表面粗さを粗さ計によって測定することによって、めっきのレベリングを正確に求めることができる。

一般に、装飾めっきはエメリー研磨した素地上に行なわれるのが普通であるので、ハルセル試験によるレベリングの測定においても、エメリー研磨で表面粗さを一定にしたハルセルパネルを使用することが望ましい。しかし、エメリー研磨で、ハルセルパネル全面にうねりがなく、しかも表面粗さが均一な素地を作成することは容易なことではない。この点、エメリーブラストでは、うねりがなく、表面粗さが均一なハルセルパネルを容易に作るができる。

図7は、不二精機ニューブラスターSGK—Ⅲを用いて、#90、#160および#280エメリーを4 kg/cm²でブラストしたハルセルパネルに総電流2 Aで5 minの光沢硫酸銅めっき(硫酸銅200g/l、硫酸50g/l、コータック2ml/l)を行なった場合のめっき前後の中心線平均粗さを東京精密サーフコムB—30を用いて測定した結果である。中心線平均粗さの測定条件は、カットオフ値0.8mm、駆動速度0.3mm/sec、駆動距離8 mmであるが²⁾、これは積分演算を行なう距離であり、実際の駆動距離は

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

*ここに・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

9 mm 弱である。

従って、中心線平均粗さは、ハルセルパネルの高電流密度側の端より 2 mm のところから低電流密度側にかけて連続して 11 回測定した。このようにして測定した #90, #160 および #280 エメリーをプラストした場合のハルセルパネルの中心線平均粗さは、それぞれ 2.7μ , 1.0μ および 0.5μ と、ほぼ一定である。めっき後の中心線平均粗さは、電流密度が高く、めっきが厚いほうから低電流密度側のめっきのうすい方向にかけて次第に粗くなっている。

これらの各位置のめっき前後の中心線平均粗さから、次式でレベリング(%)を計算する。

$$\text{レベリング}(\%) = \frac{Ra - Ra'}{Ra} \times 100 \quad (3)$$

ここで、 Ra はめっき前の中心線平均粗さ、 Ra' はめっき後の中心線平均粗さである。

図 8 は、このようにして測定した光沢硫酸銅めっきと無光沢硫酸銅めっきのレベリングである。無光沢硫酸銅めっきでは、ハルセルパネルの位置にはあまり関係せず、5~10%のレベリングしか示さないが、光沢硫酸銅めっきでは、高電流密度のめっきが厚い部分ほど高いレベリング値を示し、レベリングのよい銅めっきが得られることがわかる。

図 9 は、#160 エメリーをプラストしたハルセルパネルに高濃度浴（硫酸銅 200g/l, 硫酸 50g/l）と低濃度浴（硫酸銅 100g/l, 硫酸 50g/l）からの無光沢、又は光沢硫酸銅めっきを 2.5~30min 行なった場合のレベリングである。無光沢銅めっきでは、めっき時間が長くなると高電流密度のレベリングは悪くなるがこれは低濃度浴で著しく、負のレベリングを示す。しかし、光沢硫酸銅めっきのレベリン

グは、めっき時間とともに良好になる。高電流密度でのレベリングでは、低濃度浴では高濃度浴に比べやや劣るけれども、逆に低電流密度部分のレベリングは、高濃度浴より低濃度浴のほうがかなり良好であることがわかる。

このような方法で、光沢硫酸銅めっきのレ

図 7 #90, #160 および #280 エメリーをプラストしたハルセルパネルに光沢硫酸銅めっき（2 A × 5 min）を行なっためっき前後の中心線の平均粗さ

図 8 無光沢および光沢硫酸銅めっきのレベリング

図9 ハルセル試験による高濃度硫酸銅めっき液と低濃度硫酸銅めっき液のレベリングの比較

ベリングを詳しく調べた結果については、すでに発表^{24) 25) 26)}してあるので参考にされた。なお、現在は、同様の方法によってニッケルめっきのレベリングについて詳しく研究している。これについては近く発表する予定である。

7. 柔軟性

光沢、半光沢ニッケルや亜鉛めっきの柔軟性は重要である。これらのめっきの柔軟性は、ハルセルパネルの高電流密度のめっきが厚い部分をペンチなどで折り曲げて判定する方法がよく行なわれている。これを改良した方法は、BS 1224²⁷⁾又はASTM B 498²⁸⁾によるめっきの柔軟性試験法をハルセルパネルに応用して行なうことができる。

BS 1224では、厚さ1.0mmの黄銅板に25 μ のニッケルめっきを行なった幅10mmの試験片を直径11.5mmのマンドレルを用いて折り曲げ、めっきにクラックが発生しなかったならば、このめっきには8%以上の伸びがあると規定している。ASTM B 498では、厚さ

1.0～2.5mmの軟銅板にある厚さのめっきを行なった試験片をいろいろの直径のマンドレルを用いて折り曲げ、めっきにクラックの発生が見られた最高のマンドレルの直径から、めっきの伸びパーセントを次式で計算する。

$$\text{伸び}(\%) = \frac{T}{D+T} \times 100 \quad (4)$$

ここで、 T は素地とめっきの厚さの合計であり、 D はマンドレルの直径である。BS 1224のめっきの伸びも、この(4)式を用いて計算した値と同じである。

ハルセルパネルによるニッケルめっきの柔軟性試験は、次のようにして行なった²⁹⁾。

ハルセルパネルには厚さ1.0mmの研摩した黄銅板を使用し、総電流3Aで10minのニ

図10 耐屈曲試験器 (JIS K 5400)

表5 ハルセル試験によるニッケルめっきの柔軟性測定結果

		無 光 沢 ニッケル	半 光 沢 ニッケル	光 沢 ニ ッ ケ ル					
マンドレル の 直 径 (mm)	伸 び (%)	ワット浴	クマリン (0.05g/l) ホルマリン (0.3ml/l)	サッカリン (2g/l) ブチンジオール (0.3g/l)	市 販 浴				ワ イ ス ベルグ浴
					A	B	C	D	
10	9.1	○ ○ ○	○ ○ ○	× △ ○	△ ○ ○	○ ○ ○	× × △	× × ○	○ ○ ○
8	11.1	○○○○	○○○○	××△○	×△○○	×△○○	×××○	×××○	○○○○
6	14.3	○○○○	○○○○	××△○	××△○	×△○○	×××△	×××△	○○○○
4	20.0	○○○○	○○○○	××△○	××△○	××△○	××××	××××	○○○○

○ クラックの発生を認めず。 △ ややクラックあり × 明らかなクラック

ッケルめっきを行なったのち、幅 1cm、長さ 10cm の 4 枚の試験片にシャーで切断した。曲げ試験は、図10に示したような JIS K 5400 の塗装の耐屈曲試験器で直径 4, 6, 8 および 10mm のマンドレルを用いて折り曲げる³⁰⁾。

1 枚の試験片で 3～4 個所を折り曲げることができる。この結果をハルセルパネルの高電流密度側より順次記号で表わすと表 5 に示したようになる。この場合のめっきの伸びは、(4)式から計算するのが正しいが、実際のめっきの厚さを電解式めっき厚さ計で測定した値を用いて(4)式から計算した伸びと、素地の厚さのみから計算した伸びには大差がないので、表 5 では後者の値を使用している。

ワット浴からの無光沢ニッケル、クマリン/ホルマリン浴からの半光沢ニッケル、ワイスベルグ浴からの光沢ニッケルは、この試験にすべて合格した。しかし、サッカリン/ブチンジオールおよび市販の光沢剤を用いた光沢ニッケルめっきでは、電流密度が高いめっきの厚い部分は結果が悪く、低電流密度のめっきがうすい部分ではこの試験に合格している。しかしながら、使用したマンドレルの直径によるめっきの伸びパーセントとクラックの発生の有無の間には明確な関係は見出しにくいという面がある。けれども、総合的には、

光沢剤の種類によるニッケルめっきの柔軟性の良否は十分比較することができる。

現在は、このハルセルパネルによるめっきの柔軟性の試験結果と、BS 1224²⁷⁾、ASTM B 489²⁸⁾および B 490³¹⁾に基づいためっきの柔軟性試験法で得られた結果の比較検討を行っているが、その結果については近く発表する予定である²⁹⁾。

亜鉛めっき（ジンケート浴からの）柔軟性も同様な方法で測定することができるが、この場合には、めっきに引張り応力がかかる方向ではなく、圧縮がかかる方向に曲げたほうが明瞭な結果が得られる。

図11 電着応力測定用ハルセルパネル

8. 電着応力

厚さがうすいハルセルパネルにめっきを行なうと、めっきの厚い部分が電着応力によって変形することがある。いまもし、図11に示したような細い隙間があるうすいひずみのない裏面を絶縁被覆したハルセルパネルにめっきを行なえば、ハルセルパネルの下端は、引張応力があるめっきではAのように、圧縮応力があるめっきではBのように変形するであろう。この変形の度合から、めっきの電着応力の大小を比較することができる。

さらに、この変形の度合を、一般的な電着応力計、例えば、ブレンナーセンドロップの電着応力計などで測定した電着応力と比較検討しておけば、より明確な評価ができるであろう。筆者は、以前に、このような実験を行なう目的で、図11に示したような電着応力測定用のハルセルパネルの作成を試みたが、ひずみがない試験片を手加工で作ることは困難であったので中止した。これは、プリント配線板を作るようなエッチング方法で作成するのがよいと思われる。

9. 耐食性

一般に、めっきの耐食性は、試験片の各部のめっき厚さが均一な試料で行なわれるのが普通である。しかし、実際の製品では、製品の各部のめっき厚さを均一にすることは難しい。このようなことから1枚の試料で、めっき厚さが連続的に変化するように設計した特殊なセルを用いて作成した試験片でめっきの耐食性を調べる方法もある³²⁾。これと同様な

ことは、ハルセルパネルで行なうことができる。

ここで紹介するのは、自転車産業振興協会技術研究所で現在行なわれている“装飾めっきの耐食性の改善に関する研究”の一部で行なわれている方法である³³⁾。

ハルセルを用いて、銅とニッケルめっきは総電流1A、PNSめっき*は総電流2.67A、クロムめっきは総電流6.67Aでめっきを行なうと、ハルセルパネル上のaとbの位置の電流密度は図12に示したようになる。このa b間の⑥の電流密度は、それぞれのめっきの最適電流密度範囲となり、④又は⑤の部分は、それよりも高いか、又は低い電流密度でめっきを行なったことになる。めっき厚さは、当然④、⑤、⑥の順となるが、これはめっき時間を変えることによって任意に変化できる。

図13は、軟鋼のハルセルパネルに図11に示したようなめっき厚さの銅-ニッケル-クロムの装飾めっきで、PNSめっきを行なった場合と、行なわなかった場合の④、⑤および⑥（ただし、⑥はクロムめっきが析出している部分のみを検査対象とした）の部分の耐食性をいろいろの迅速腐食試験で調べた結果の一例である。このようなハルセルパネルによるめっきの耐食性の実験を数多く行ない、興味ある結果が得られている³³⁾。

a		b	
④	⑤	⑥	
5.4 μ	2.6 μ	銅めっき	
5.9 μ	2.8 μ	光沢ニッケルめっき	
0.3 μ	0.1 μ	クロムめっき	
1.8cm		4.3cm	

鋼又は

ニッケルめっき: 3A/dm² 1.5A/dm² (総電流 1A)
 PNSめっき: 8A/dm² 4A/dm² (総電流 2.67A)
 クロムめっき: 20A/dm² 10A/dm² (総電流 6.67A)

図12 耐食試験用ハルセルパネルのめっき条件とめっき厚さ

*ハーションウ村田(株)のマイクロクラッククロムめっきのためのニッケルストライクめっき

また、このような方法で、着色クロメート処理した亜鉛めっきの耐食性を塩水噴霧試験で調べてみると、白色生成物が発生するまでの期間は、亜鉛めっきの厚さには、ほとんど関係しないが、赤さびの発生は亜鉛めっきの厚さに関係があることがよくわかる。

10. おわりに

ハルセル試験は、現場でのめっき液の管理をはじめとして、研究室でめっき液やめっきの性質を調べたり、また、新しいめっき液や添加剤の開発によく使用されてきた。ここでは、ハルセル試験によるめっきのいろいろの測定法と問題点について述べた。

一般に、現場で使われる測定法は簡単である必要がある。めっき技術が今日のように大きく進歩発展した理由は、いろいろあげられるが、現場におけるめっき液とめっきの管理面では、EDTA法などによるめっき液の分析、ハルセル試験によるめっき液の管理と電解式めっき厚さ計によるめっき厚さの測定の3つの簡単な測定法があげられよう。

しかし、ハルセル試験では、主にめっきの外観を目視によって観察し判断していただのである。このような方法では、医者がレントゲン写真を見る場合と同様、経験の多い名医は、1枚のレントゲン写真からいろいろのことを読み取り、適切な処置が可能であるが、経験の浅いやぶ医者は適当な判断ができない。また、相当の熟練者でも肉眼観察のみでは見落としや見誤りもあるであろう。その

図13 ハルセルパネルによる耐食性試験結果

上、現在のめっきには外観以外に、いろいろの性質が要求されている。

さらに、現場で行なう試験法は、ある決った方法で行なう必要がある。ハルセル試験については、DIN 50957に規格化されている⁸⁾が、これは1958年に決められたものであり、上記のようなめっきのいろいろの性質の測定については述べられていない。

以上のようなことから、ハルセル試験によるめっきのいろいろの性質が現場で簡単に測定できるような試験方法の標準化ないしは規格化が望まれる。

文 献

- 1) R. O. Hull ; Proc. Am. Electroplater's Soc., 27, 52 (1939)
- 2) H. J. Sedusk, J. B. Mohler ; ハルセル試験法について (村田産業研究部訳)
- 3) DIN 50957 ; Galvanisierungsprüfung mit der Hull-Zelle (1958)
- 4) W. Nohse ; "The Hull Cell" (Robert Draper 1966)
- 5) S. A. Watson ; Trans. Inst. Metal Finishing, 37, 28 (1960)

- 6) J. Branciaroli; Plating, **46**, 257 (1959)
- 7) 小西三郎, 只腰光章; 金属表面技術, **23**, 596 (1972)
- 8) 兼松 弘, 愛知 本之; 実務 表面 技術, 71—6, p. 280 (1971)
- 9) I. E. Zagreb; Metalloberfläch, **20**, 352 (1966)
- 10) 寺門竜一, 長坂秀雄; 金属表面技術, **29**, 127 (1978)
- 11) E. G. Chapdelain; Plating, **43**, 471 (1966)
- 12) 大谷 大, 松浦 章, 楠いほえ, 土井 正; “昭和46年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト”, p. 25 (中小企業庁, 昭和47年)
- 13) 互応化学工業(株); シアン亜鉛めっき用光沢剤の性能について (電気鍍金研究会講演資料, 昭和52年)
- 14) 小西三郎; “ノーション亜鉛めっきに関する研究, 第1報”, p. 1 (電気鍍金研究会, 昭和42年)
- 15) 林 忠夫, 藤原章祐; 金属表面技術, **21**, 286 (1970)
- 16) R. H. Rousselot; Metal Finishing, **57**, [10] 56 (1959)
- 17) 寺門竜一, 長坂秀雄; 金属表面技術, **27**, 676 (1976)
- 18) 小幡恵吾, 土肥信康; 金属 表面 技術, **28**, 90 (1977)
- 19) P. Neufeld, D. V. Patel; Trans Inst. Metal Finishing, **52**, 71 (1974)
- 20) 小西三郎, 加藤 進, 五味善一, 四辻兆盛; 実務表面技術, 77—7, p. 27 (1977)
- 21) R. H. Rousselot; Metal Finishing, **53**, [5], 50 (1955)
- 22) 小西 三郎, 只腰 光章; 金属表面技術, **23**, 396 (1972)
- 23) 清水芳次; 実務表面技術, 65—6, p. 23 (1965)
- 24) 小西三郎, 横井昌幸, 加藤 進; 金属表面技術, **29**, 237 (1978)
- 25) 小西三郎, 横井昌幸, 板橋 橋, 後藤修一; 金属表面技術, **29**, 289 (1978)
- 26) 小西三郎, 横井昌幸, 板橋 悟, 後藤修一; 金属表面技術, **29**, 339 (1978)
- 27) BS 1224—1970, Appendix C. Ductility Test
- 28) ASTM B 489—68, Bending Test for Ductility of Plated Metals (1973)
- 29) 小西三郎, 市村達郎; 未発表
- 30) JIS K 5400, 塗料一般試験法, 耐屈曲性試験
- 31) ASTM B 490—68, Micrometer Bend Test for Ductility of Electrodeposits.
- 32) A. A. Johnson; Plating, **49**, 270 (1962)
- 33) 尾崎治一, 吉村昭三, 藤本司, 榎野俊文; 自振協技術研究所報告, No.9, 158 (1978)

OKUNO

オクノはこれからの時代が必要とするものをつくっています。

表面処理剤の総合メーカー

- メッキ用光沢剤
- 脱脂・脱錆・前処理剤及び後処理剤
- プラスチックメッキ用処理薬品
- アルミニウム用処理薬品
- 各種研磨剤
- 廃水処理剤
- 公害防止用機器

*このほかガラスカラー・写真用薬品・食品添加物などもつくっています。

真野製薬工業株式会社

本社 大阪市東区道修町3-23 TEL (203) 0721 (代表) 支店 東京都足立区新田3-8-17 TEL (912) 9241 (代表)
営業所 大阪 TEL (961) 7781・名古屋 TEL (871) 1601 出張所 高崎・城南・横浜・浜松・広島・福岡・工場・技術部・大阪

OKUNO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.