バレルめっきの基本的な考え方

山 崎 龍 一*

Basic Considerations of Barrel Plating

Ryuichi YAMAZAKI*

バレルは一種の混合器であると考えられる。この前提にたって、非めっき物がどのようにめっきされてゆき、どのようにしてバラツキが生じるかを考えてみた。

バラツキのないめっきを得るには、バレル内での非めっき物の三次元的な位置履歴をいかに同じにするかにかかっている。

また、バレルの側壁の孔の大きさは電流効率にあまり関係ないことを示した。

1. はじめに

バレルめっきに関する学術的な報告は余り多くない。それは、たぶんバレルめっきの持つ不確定さに原因しているのかもしれない。

その不確定さを明らかにすることによってバレルめっきの本質が浮かび上がってくるのではないかと考えられる。

バレルめっきにも無電解のバレルめっきが含まれる場合があるが、ここでは電気めっきにしばって考えてみたい。

バレルめっきの前に、電気めっきの欠くべからざる要素を考えると、①品物がめっき槽に入ること、②品物に電流が流れること、③電流が計画通りに流れること、が最低必要であり、これらは静

止めっきでも全く同じである。

当たり前のことであるが、これなくして電気めっきは成立しないのであるから、常にこの原点に戻るべきである。

この欠くべからざる基本条件の他に、バレルめっきでは品物と陽極との位置と距離、及び電気の流れる方という要素が加わる。

バレルめっきに関する学術論文が少ないのは、この不確定部分を数値化して論理的に扱いにくいことにあるのではないと思われる。

特に日本では少なく、金表関係では1962年以降、62年5月、66年3月、68年4月、79年7月、82年5月、83年12月、87年7月位である。

Plating, Metal Finishing関係は同じ期間に23件の報告があるが、めっき関係全体の1%にも満たない。

しかし、実際には極めて日常的に、使われているめっき方法であり、なおかつめっき製品が小型化している現在では、バレルめっきによる生産と品質保証は重要な課題となっている。

バレルめっきが静止めっきと根本的に異なるのは、常に品物と陽極との位置が変化し、それによって個々の品物の電流密度が変化することであろう。

このため、バレルめっきにおけるめっき品質、特に電流密度に関係するめっき厚みのバラツキは重要な問題である。

バレル内の品物の動きは常にその位置を変えていると考えられる。それは、バレルの左右方向と内外方向との二つの動きである。

バレルめっきにおける最もバラツキに対して大きな影響を与える要因は、バレル内での内外位置

* 神奈川県工業試験所

(〒236 神奈川県横浜市金沢区昭和町3173,

☎045-771-1301)

Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture (3173, Showa-machi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236)

の関係であろうと考えられる。これは、めっき液の性質、品物の形状、大きさ、品物の投入量、回転速度などによって影響される要因である。

これらのことを考慮した上で、バレルめっきにおいて作業上問題になると思われる点を挙げてみると、次のようなものがあげられる。

(1) バレルの構造に起因するもの

- ① バレルの形状
- ② バレルの孔の大きさ
- ③ リードの形とリードのとり方

(2) 被めっき物の形状および処理量と電解条件に起因するもの。

- ① 被めっき物の大きさ・形状と投入量。
- ② 被めっき物のバレル内での詰まり具合。
- ③ 見かけ上の電流密度と被めっき物それぞれの電流密度。
- ④ バレルの回転速度と回転回数。

(3) めっき液の性質に起因するもの。

- ① めっき液の均一電着性
- ② めっき液中の金属濃度

これらの要素が、いろいろと関係しあって、バレルめっきの品質を形成していると考えることが出来る。

これら要因がどの様にめっき品質などに影響を与えるかを検討する前に、バレルめっきのモデルを考えてみたい。

2. バレルめっきモデルの考え方

筆者がバレルめっきのコンピューターによるバツキの研究(1)・(2)に引用しているのはS. Craigの論文(3)・(4)である。

バレルめっきにおいて、めっきされる品物の大きさが小さくなればなるほど、品物は密に詰まることになる。もし、品物の大きさが極微小になったとすると、品物同士の間隔はほとんどなくなり、内部にはめっき液もほとんど入り込まないし、電流も表面に集中するので、めっきはその表面に露出しているものにしかされなくなるはずである。

品物間に隙間が多くなるにしたがい、めっき液も内部に入り込み、電流も内側に回り込むようになるので、表面から内部にむかってめっきされ

図1 バレル内の電流分布モデル

(文献4)より引用)

るようになるが、内部になるほど品物の影になるので単位時間内にめっきされる厚さは薄くなると考えられる。(図1)

これは、静止めっきなどで現場的に経験していることであろう。

そして、バレル内の品物の最外部からどのくらい内部までめっきされるか—これを、仮にバレルめっきにおける「バレル均一電着性」と呼ぶことにする—は、バレルの大きさや品物の投入量にはあまり関係なく、品物の形状と隙間、めっき液の性質、電解条件が決まれば、ほぼ決定されてしまうものと思われる。

めっきされる品物は、バレルの回転によって様々な位置をとる。すなわち、バレルは一種の混合器である。

ある位置にいるときに電流が流れてめっきが付いたとしたとき、その電流と品物の表面積から、これを「瞬間バレル電流密度」と呼ぶことにする。

バレルめっきでは、品物はバレルの回転によって様々な位置をとり、その位置ごとに異なる「瞬間バレル電流密度」でめっきされ、厚みが増してゆく過程をくりかえすものと考えられる。

いい方を変えると、バレルめっきでは投入された品物の最外層から内部に向かって連続的に「瞬間バレル電流密度」が変化している状態でめっきがなされており、バレルの回転によって、品物の位置が変化することにより様々な「瞬間バレル電流密度」をとることの繰り返しによってめっきがなされていくめっき法であると考えることが出来

る。

したがって、理論的には全ての品物が同じような三次元的位置履歴を持つならば、品物間の厚みのバラツキはほとんどないめっきが得られるはずである。

実際にはそれぞれの品物がバレル内でとる位置は、混合がほぼ完全であったとしても確率的な要素を含むことになるので、ある厚み分布をもつことになる。

厚み分布に関しては瞬間ごとに積算されるので、さきに述べたように同じ三次元的位置履歴を経ることによってバラツキを少なくすることが理論的には可能であると考えられるが、電流密度に起因する皮膜特性は、位置的履歴を受ける順序が同じでなければ特性のバラツキをそろえることはできない。

例えば、バレル内の電流密度分布が強弱の二つに分布していたとして、試料Aが高電流密度側からめっきが始まって低電流密度で終わり、試料Bがその反対の低電流密度側からめっきが始まり、それぞれの試料が同じ時間的位置的履歴を受けたとすれば、厚みは同じになるはずである。しかし、電流密度に起因する特性については、試料Aの表面は低電流密度特性になっており、試料Bは高電流密度特性になっているはずで、皮膜特性は同じにならないのである。

くり返すことになるが、バレルめっきは品物がバレルの回転にともなって様々な位置をとり、その位置ごとの電流密度でめっきされ厚みを増してゆくめっき法であること。

そして、めっき液や、めっきに必要な条件はバレルめっきであるからといって特別変わっていないことを確認しておきたいのである。

その上にたって、バレルめっきと静止めっきとの違いと言われている問題を考えてみたいと思うのである。

これらの中には、筆者自身が疑問に思っていることもあるし、考え違いをしていることもあると思うが、バレルめっきに対する問題提起と考えてもらえれば幸いである。

3. バレルめっきで考慮すべき問題

3. 1 回転数と回転速度

バレルめっきにおいて各品物がそれぞれ同じ位置的履歴を持ったとしたならば、厚みのバラツキは相当に少なくなるはずだという考え方は前に述べた。

多数の品物が同じ様な位置履歴をもつために必要な条件は、バレル内の品物が完全混合し、それをバレル内の品物の個数回以上にくり返すことである。全く偶然に、各々の品物が一度も同じ位置をとることがなかったとしても、品物の数だけの位置の移動をしなければ、理想的な均一性は望むことが出来ないのである。したがって厚みのバラツキを少なくするための欠くことの出来ない条件は均一で完全混合に近い混合を行うことであり、なるべく多くの混合をくり返すことであろうと考えることが出来る。

コンピュータによる試算では、細かい点は別にして完全混合の条件下では、回転回数の増加はバラツキの減少に寄与しているという結果がえられているし、現場的にもその傾向があるといわれている。

そこで回転回数は多くすることによりバラツキ減少に効果があるとして、回転速度はどうであろうか。

通常の市販バレルめっき装置の回転速度は、ほとんどの場合1分間に5～6回転である。

なぜこのようになっているのかは不知であるが、感覚的には回転速度の早い方が混合には有利であろうと考える。しかし、回転が早くなりすぎると品物が滑り移動をしなくなり液中に舞って接触をしなくなるとバイボー現象によって密着不良を起こす危険があるし、傷を生ずる危険も増加することが考えられる。ごくゆっくりとした回転速度では、滑り層が少なく混合効果は減少するのではないかと考えられる。

回転速度については、品物の形状、大きさなどによって異なるが、最も取り得べき速度の早いところを狙うべきではないかと考えるのである。

3. 2 電流密度の考え方

先に「瞬間バレル電流密度」という定義をした

が、バレルめっきにおける電流密度の考え方と、その定義の仕方については統一が必要ではないかと考える。

バレルの場合、流した電流を全品物表面積で割った電流密度と、品物を取る位置によって異なる個々の品物に流れる電流をその品物の表面積で割ったその時々「瞬間バレル電流密度」とがある。

そして、めっきを行う場合には適正電流密度または限界電流密度の範囲内でめっきを行わなければならない。

この適正電流密度または限界電流密度はめっき浴組成が同じであるならば、静止めっきであろうとバレルめっきであろうと原則的には同じはずである。

しかし、バレルの場合平均電流密度は品物の形状、大きさなどによって大きく変化するはずである。

従って、バレルめっきでは「適正平均電流密度」などというものは表示できないと考えるべきであろう。

一般にカタログなどに表示されているバレルの電流密度は静止めっきの場合の1／2となっていることが多い。

バレルめっきも静止も適正電流密度または限界電流密度は同じであると仮定するならば、バレルの場合は最外層に位置する品物の「瞬間バレル電流密度」も限界電流密度をこえてはならないはずであり、内部に位置する品物ほど低い「瞬間バレル電流密度」でめっきされているはずである。

ただし、静止めっきよりも品物の動きによる品物界面でのイオンの補給が高まるため、限界電流密度が向上する可能性はある。

しかし、後述するようにバレル内へのイオン供給の問題とは別問題である。

最外層にある品物の「瞬間バレル電流密度」が限界電流密度以内であると仮定したとき、低電流密度部の電流効果の善し悪しが、静止めっきとの電流効率の差に大きく影響するものと考えられる。

この各々の位置にある品物に流れる電流の総和がバレル総電流であり、これを全表面積で割ったものが平均電流密度である。

表 1 円弧率の表

投 入 (%)	円 弧 長 さ	投 入 量 30 %	
		面 積 率	円 弧 率
10 %	17.3769	0.33	0.702
15 %	19.8220	0.50	0.801
20 %	21.7466	0.67	0.930
25 %	23.3542	0.83	0.944
30 %	24.7444	1.00	1.000
35 %	25.9742	1.17	1.050
40 %	27.0798	1.33	1.094
45 %	28.0853	1.50	1.135
50 %	29.0083	1.67	1.175

3. 3 バレル投入量と電流の関係

一般にバレルめっきでは、品物をバレル体積の1／3程度にしている。いま、バレルを輪切りにした断面を想定し、この断面の面積を100 とすると、品物を30%投入したとき品物が占める円弧の長さは24.74 となる。

投入量30%の時の円弧の長さを100 としたとき投入量の増減によって円弧の長さがどの様に変化するかを円弧率として表 1 に示す。

この表から投入量を45%、すなわち1.5 倍にしても円弧の長さは13.5%しか増加していないことがわかる。

したがって、もし品物が微少でよくつまっている場合には、めっきされる範囲は最外層に近い部分に限定されてくるので、投入量に比例して電流を増加させると最外層の「瞬間バレル電流密度」は過大になり、限界電流密度を越えてしまうこともあり得る。

品物投入量を変更するときは、整流器が定電圧電源の性質を持っているので、電圧管理でめっきする方がよいと考えられる。

ある品物をめっきする場合、どのくらいの電流が流せるかは、めっきする品物の形状・大きさなど品物によってきまる。

3. 4 バレル側壁と電流効率

バレル側壁にあけられた孔—これをバレル孔とよぶ—は大きい方がよいといわれている。

めっき液のくみ出しなどから確かに大きい方がよいが、電流効率の面からはあまり影響がない。

図2 バレル孔面積率と浴電圧
(文献5)より引用)

そしてバレル孔面積率はめっきの槽電圧に関係している。その例を図2、3に示すが孔径が、大きくとも孔面積率の低いものは槽電圧が高くなっている。(5)

これは、電価をおびたイオンをはじめとする物質が濃度勾配による拡散または電気泳動によってバレル外からバレル内へと移動する場合、通過する孔の大きさよりも、その総面積の方が影響度が大きいということを示している。

これらの過程をもとにすると、一般にバレルめっきの電流効率は、静止めっきの電流効率を下回る、といわれている原因のいくつかを考察することが出来る。

その一つは、バレル側壁によってめっきの浴電圧が、水分解による水素の発生電位よりずっと高くなってしまった場合で、ガス発生による電流効率の低下である。

これに関連して、金属イオンの移動がバレル側壁によって妨害されていると、バレル内のイオン濃度の低下が起こることである。バレル側壁の内外に濃度差が生じた場合、イオンの移動は濃度勾配による拡散の効果が大きくなるはずであるが、ここでイオン通過面積とバレルの回転の影響を受ける。バレルの水洗いの実験(6)でも明らかなように、バレルが回転するとそれとともなってバレルの外側の薄いめっき液層部分もバレルと共に移動し流動層を作ってしまうことがあり、これも濃度拡散を妨害していると考えられる。

図3 バレル孔径の影響
(文献5)より引用)

これらの要因によりバレル内のイオン濃度はめっきの進行にともなって低下していく傾向にある。めっき液中のイオン濃度が低下すれば、一般に電流効率は低下するはずで、この影響は金やロジウムなどの低濃度めっき液に影響がやすい。

あるめっき現場では、銀めっきで所定のめっき時間の中間で一度バレルの半分を液から出して液の交換をしたところめっき厚が2割厚くついた経験をもっている。

次は、さきに述べた瞬間バレル電流密度の影響で、品物が密につまっており最外層が限界電流密度を越えている場合と、めっき液の性質として低電流部分の電流効率が適正電流密度部に対して低い場合のふたつに分けられる。

静止めっきの場合、特に実験的に電流効率を求める場合は試料の電流密度はほぼ一定である。それに対してバレルでは、いろいろな電流密度の状態を履歴するため、他の影響がない場合でも全ての電流密度での電流効率が同じでなければ静止めっきと同様な電流効率は得られないと考えることが出来る。

実験をしていないが、めっき液の均一電着性のよい液と悪い液とでは、静止とバレルめっきでの電流効率の差の出方が異なることが予想される。均一電着性がよい液というのは、いいかえると高電流密度部の電流効率が低下する性質を持った液であると考えることが出来る。これは高電流密度部を基本に考えれば低電流密度部の効率がよいと

いうことで、このような液では静止めっきと電流効率の差は少ないものと考えられる。

次には、バレル内での共摺りの効果がある。水晶発振子やトランジスタなどのキャップのめっきで、キャップの内側と外側の厚みの差を整えるために水ガラスをかけることがときどき行われるが、共摺りによるめっきの減少は意外に大きい。この共摺り減少があるため、シアン化銅めっきなどで色合いや光沢がないようなめっき条件でめっきをしても、表面はあたかも光沢があるようなめっきがされていることがあり、共摺りがされないような低電流部分での不良を発生していることもある。

現場的なめっき効率、または電力効率をうんぬんする場合はともかく、理論的な電流効率を考える場合には注意が必要であろう。

3. 5 バレルの給電について

電気めっきであるから、品物への給電の良否は重要な問題である。

バレルめっきで問題になるのは、特に品物が小さい場合と打痕であろう。

めっきしようとする品物が小さくかつ丸みを帯びている場合、ほとんどめっき出来ないか、または黒く変色して厚みが増えないことが経験される。このような場合のほとんどは、めっきしようとする品物に対して、リードの先端が丸くて大きいことである。大きな砂利と小石とを混ぜて揺すってみると分かるが小石は沈み大きなものは上へ出てくる。

透明なバレルを用いるか、またはめっきの途中でとめて中を調べてみると、このような場合にはリードが品物の表面に出てきてしまっており、品物とリード全体とが完全接触していないことが多い。

このような場合は、リードの形を長く、重くするとか、バレル側壁のリードの投入口にテーパをつけるなどの工夫をして、リードが完全に品物の中に入り込むようにしなければならない。

4. おわりに

バレルめっきはごく身近に行われているにも関わらず、深く検討された報告がほとんどない。雑

誌に掲載されているものも、ハウツウ的なものがほとんどである。

確率的な要素も多く、数量的、学問的に取り扱いにくい面も多々あることと思われるが、もっと研究されてよい分野であると考えている。

本稿は数値的な裏付けのあるものは少ないが、いままで述べてきた基本的考え方を前提としてコンピューターシミュレーションした結果では現場的に得られている厚みのヒストグラムや結果と比較的合致することから、それほど間違っていないと考えている。

今後現場でバレルめっき作業をされる場合、できればバレルの一つは透明バレルとし、めっきの着いていく様子などを観察できるようにし、仮説としてのイメージ作りに役立ててほしいと思う。

ひとりよがりの点も多々あることと思うので、ぜひ御意見御批判を受けたいと思うし、この特集によって、バレルめっきについての論議が活発化することを願うものである。

引用文献

- (1)山崎；神奈川県工業試験所報告，No55（1984）
 - (2) ” No58（1987）
 - (3)S. Craig, R. Harr; A Theory of metal Distribution During Barrel Plating, Plating, 60, 617, 1973
 - (4)S. Craig, R. Harr; The Theory metal Distribution During Barrer Plating II, Plating, 61, 1101, 1974
 - (5)平松，横山，草野，西田；岡山県工業試験場報告，No 9，1983参考 【バレルめっき関係文献】
- <「金属表面技術」関係>
- (1)バレルめっきにおけるスクイ出しについて 1962. 5
 - (2)バレルNiめっきの均一電着性について 1966. 3
- <「実務表面技術」関係>
- (3)各種バレルめっきのコツ 1968. 4
 - (4)揺動型バレルめっき装置の生産性について 1979. 7
 - (5)めっき用バレル形状選択基準 1982. 5
 - (6)被処理物によるバレルの適正 1987. 7
- <metal Finishing 関係>
- (7)Barrel Plating Equipment—Construction Features Which Determine Choice, 1956. 10

- (8) Barrel Plating—Equipment and Techniques, 1960. 9
- (9) Barrel Plating Solution, 1960. 10
- (10) Bright Zn Barrel Plating—Practical Problems and Solutions, 1964. 2, 1964. 3
- (11) Practical Problems in Bright Cd Barrel Plating, 1964. 8. 9
- (12) Deposition of Radioactive Ag and Cd—Ag Barrel Plating Method, 1965. 6
- ＜Plating 関係＞
- (13) Barrel Zn Plating of Carbonitrided Steel Parts 1970. 3
- (14) A Theoretical Approach to Current Distribution in Barrel Plating, 1971. 8
- (15) Do-It-yourself Automation for New Barrel Plating Plant, 1971. 11
- (16) The Use of Statistical Methods of Reduce Costs in the Barrel Au Plating, 1971. 12
- (17) A Theory of Metal Distribution During Barrel Plating, 1973. 6
- (18) Barrel Plating Sn-Pb phosphorus Bronze, 1974. 7
- (19) The Theory of Metal Distribution During Barrel Plating II., 1974. 12
- (20) Hydrogen embrittle from Barrel Zn Plating 1975. 9
- (21) The Optimization of Barrel Zn Plating Solution 1979. 8

貴社の信用と繁栄を守る高精度の膜厚計

コクール(電解式)メッキ膜厚計
EF-1000, G-07, GP-08

蛍光X線非破壊膜厚計
EX-8000

ベーター線式非破壊膜厚計
ベーターテクノスター BTC-55

上記の他にもあらゆる測定器がございます。 器種を選定する前に一度御相談下さい。

膜厚計の総合メーカー・販売輸出・英国エルコメーター社・米国コクール社 総輸入元

電 測 工 業 株 式 会 社
ELEC FINE INSTRUMENTS CO., LTD.

東京都中野区中央2-31 5電話(03)365-4411他 ファックス(03)371 1287 テレックス232-3181

デモが必要な場合は御遠慮なくお申しつけ下さい。