

解説

めっき液の分析管理および皮膜試験

†小岩仁子*

**Analytical Method and Electrodeposition Test
for Plating Solution**

by

Kimiko KOIWA***(Received Feb. 20, 2019; Accepted Feb. 26, 2019)**

要 約

めっき液の分析管理としては定量管理と定性管理があるが、本稿ではその中でも定性管理に用いられるハルセル試験について述べた。また近年、外観だけでなく皮膜物性管理も重要な項目となっているため、主に注目される応力試験法についても紹介した。

キーワード：めっき液、ハルセル試験、応力測定、スパイラルコントラクトメーター

1. はじめに

近年素材の性質を高めるために様々な表面処理が行われているが、その中でもめっき処理は従来の用途に加え、ナノテクノロジー分野に深く関与するなど現代の先進技術に欠かすことのできない重要な技術の一つとなっている。めっきを行うにあたり、皮膜性能を維持するには電流密度や温度攪拌などの作業条件はもちろんのこと、めっき浴の組成管理が大変重要である。しかしながら、工程間で持ち込まれる水洗水や汚れ、被めっき物と共に槽から汲み出されるめっき液、光沢剤の電解消耗、不純物の混入など、めっき浴は作業と共に刻一刻と変化している。そのため浴の状態を常に評価し、有効成分や不純物濃度を許容範囲内に管理することが重要である。一般には化学分析や物理化学試験（pH や比重等）などを行う定量的な管理と、ハルセル

試験、ハーリング試験など簡易なめっき実験により実際にめっきを行ってめっきの状態を評価する定性的管理を組み合わせで行われている。また、外観だけでなく皮膜物性評価も重要な管理手法の一つとして使用されている。本稿ではめっき液の管理評価法および皮膜物性試験のひとつである応力試験について解説する。

2. めっき液の管理

2.1 定量的管理

めっき液の主な構成成分である金属塩や伝導塩等の分析法は、容量分析である滴定が古くから使われている。滴定は既知濃度の試薬溶液を用いて分析対象物を滴定し、滴定に要する試薬溶液の体積を測定することによって分析対象物の量を求めることができる。めっき液の金属濃度が高く、また濃度管理幅がある。そのため、分析操作が簡単で、迅速であり、しかも高い精度の定量ができる滴定法は以前から長く使われ、現在でも原理的には変わらない手法で分析されている¹⁾。滴定の種類は中和滴定、沈殿滴定、酸化還元滴定、キレート滴定などがあり、目的とする分析対象物によって使い分ける。また、近年のめっき技術への要求が高くなるに伴い、めっき液組成の複雑化、管理の高度化が

平成 31 年 2 月 20 日受付

* 株式会社山本鍍金試験器 技術開発部：
東京都渋谷区千駄ヶ谷 5-28-1
TEL: 03-3352-2475/FAX: 03-3350-0775
Department of Development and Technical,
YAMAMOTO-MS Co., Ltd.:
5-28-1 Sendagaya, Shibuya-ku, Tokyo 151-0051, Japan

†:連絡先/Corresponding author

要求されるようになり、そのため容量分析に加え様々な機器分析も用いられるようになってきた。容量分析は簡便であるものの、ある程度反応が限定されることと ppm オーダーの濃度には適用が難しいためである。めっき液の主な分析法について表 1 に示す。

表 1 分析法と分析対象物²⁾

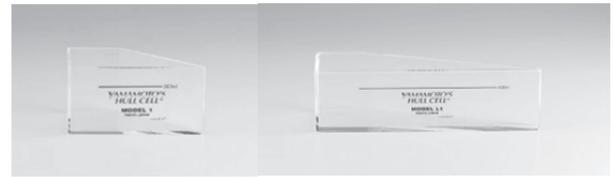
分析法		分析対象物
滴定法	キレート滴定	各種金属イオン
	沈殿滴定	ニッケルめっき液の塩化物
	酸化還元滴定	クロム・スズめっきなどの金属イオン
	中和滴定	硫酸・ホウ酸 など
電気泳動		還元剤・錯化剤・有機酸など
吸光光度		金属イオン・界面活性剤等
原子吸光分光光度		金属不純物・微量金属添加剤
ICP 発光分光分析		
イオンクロマトグラフィー		還元剤・錯化剤・有機酸など
サイクリックボルタンメトリー		界面活性剤・無機添加剤など

2.2 定性的管理

容量分析等の化学分析は既知成分の詳細な分析には適している。しかしながら、めっき液は前述の通り様々な因子により変化する。その可能性は多岐にわたり、こちらの予想外の要因によるものも少なくない。そのため、問題点をいち早く感知するため、実際にめっきを行い皮膜評価する定性的管理も重要となる。その評価試験として最も適しているハルセル試験について説明する。

ハルセル試験は少量の液量を用いて短時間で簡単に浴状態を観察することができる大変有効な試験方法で、R.O.Hull が発明し、1930年代から長くめっき現場で使用されている³⁾。ハルセル試験は図 1 のようなハルセルと呼ばれる水槽を用いて試験を行う。ハルセルは陽極に対し陰極部分を斜めに配置した台形型の構造をしていることが特徴である。ハルセル試験は「めっき液の評価」および「めっき液の管理」の他「新しいめっき浴の開発」に利用されるが、特に管理目的で使用されていることが多い。それは添加剤（光沢剤）の分析のような時間がかかり難しいものも、ハルセル試験では簡単に過不足を判断できるためである。また試験結果は、浴の能力を皮膜として「記録・保存」する品質管理の物的証拠にもなりえる。特にめっき浴に不調をきたした場合、事前に作製した正常なめっき浴から得られた試験結果

と比較することで、不調の原因を推測することが可能である。

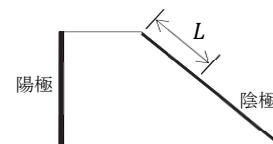


(a) 標準

(b) ロングタイプ

図 1 ハルセル

ハルセルの電流分布を考える。電流分布には大きく分けて一次電流分布と二次電流分布があるが、一次電流分布とはめっき液の種類やめっき条件に関係なく、めっき槽内の幾何学的条件（被めっき物や槽の形状、電極配置など）によって決定される。ハルセルではわざと陰極を斜めに設置することで、陽極との極間距離を変化させて電流分布状態に勾配をもたせ、一度に幅広い電流密度領域の観察をできる構造となっている。皮膜厚さ分布の大体はこの一次電流分布で決定され、分布状態は数学的な計算などで求めることができる。この電流密度分布式および装置との関係は以下のように表される。



$$C \cdot D = I \cdot (C_1 - C_2 \cdot \log[L]) \quad \dots (1)$$

$C \cdot D$: 電流密度(A/ft²), I : 全電流(A)

L : 高電流密度側から測った陰極上の距離(inch)

C_1, C_2 : 電解質の性質に係る定数

ここで、 C_1, C_2 の定数の取り方には種々の方法が提案されているものの、定数 C_1, C_2 の値は多くのめっき液にあてはまる値として、267mL セルに対し $C_1=27.7$, $C_2=48.7$ が推奨されている³⁾。この値を代入し単位を ft を dm, inch を cm に置き換えると、次のようなハルセル電流密度の関係式が求まる⁴⁾。

$$C \cdot D = I \cdot (5.10 - 5.24 \cdot \log[L]) \quad \dots (2)$$

この時単位は $C \cdot D$ (A/cm²), L (cm) となる。しかしながら、実際にめっきを行うと陰極表面に分極現象が生じ、一次電流分布が乱れ新しい電流分布ができる。これを二次電流分布という。二次電流分布を決定する電気化学的特性は、陰極における分極と浴の伝導度によって決定するため、めっき浴の種類、添加剤の種類・量などによって変化する。陰極電流効率が 100%、または電流密度に関係なく一定なら

ば、ファラデーの法則に従い二次電流分布とめっき皮膜分布は等しくなるが、一般的に電流効率は電流密度によって変化するため、この電流分布を電流効率で補正したものが最終的なめっき皮膜分布となる。二次電流分布を決定する因子に関しては電気化学的手法を用いて測定することも可能であるが、電流密度によって電流効率が変化することなど実用的な見地からも、実際にめっきを行いそのめっき皮膜分布を測定するハルセル試験が簡便であり利用されている。

またより細かい電流密度での評価の要求に対し、陰極が通常の2倍長いハルセルロングタイプもある。この場合特に標準のハルセルでは評価しにくい低電流密度部分が見やすくなるなどの利点がある。電流密度分布などは係数が異なるもの、(1)式に付随する。また、評価方法は通常のハルセル試験と同様である。標準的なハルセルはすでにDIN規格に採用されているが、このロングタイプもDIN規格に採用される予定でドラフトが公開されている⁵⁾。

ハルセル試験ではめっきの種類により、基本的な試験条件(温度、攪拌、印加電流値)が決まっている。これは過去の検討から浴管理をする上で不良が現れやすく、比較検討しやすい結果を得られる条件になっている⁴⁾。しかしながら、それらの条件は絶対ではなく評価観察目的に合わせて適宜条件を設定することも可能である。

実際に得られた結果の評価方法を以下に示す。

(1) 外観の観察および記録

試験片上には、密着不良、ふくれ、焦げ(やけ)、光沢不良など色々なめっき状態が再現されそれぞれの特長が観察できる。一般的にめっき液に混入した不純物の影響は、低電流密度部および界面や裏面には無機不純物(金属等)が出やすく、有機不純物や浴バランスの影響は高電流密度部に出やすくなる。些細な変化の観察により、限界電流密度の把握・光沢範囲の把握・添加剤の能力や傾向・不純物の有無・ろ過の効果(ざらつきの有無)・めっき浴のバランスなどを読み取ることが可能である。例としてニッケルめっきにおける金属不純物の有無での結果を図2に示す。図2(b)は不純物により一部黒色皮膜が析出した。

(2) 平滑化能力の観察

ワイヤブラシなどで試験片表面に傷を付けて試験をし、傷の状態を確認することで、平滑化能力の観察もできる。

(3) 伸び性(光沢ニッケルの場合)の観察

電着後試験片の左下側の隅を裏側に向け、折り曲げてクラックの状態をみることで伸び性を観察する。

(4) 素材からの影響物

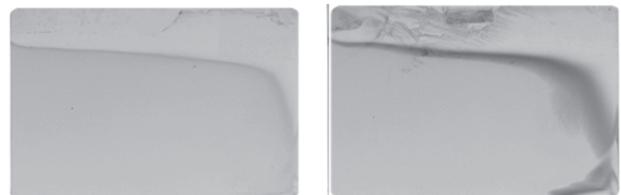
めっき液中に素材からめっきに影響を与える物が抽出され

ると考えられる時は、その素材および基材をめっき液中に浸漬し時間を追ってハルセル試験を行うとその影響を確認することができる。

(5) めっき膜厚計と併用

均一電着性の評価：ハルセル試験により電着した試験片上のめっき厚さを測定し、一次電流分布比と二次電流分布比(析出厚さ比)からフィールドの式⁶⁾より均一電着性を求められる。合金析出比率：蛍光X線めっき膜厚計を使用して、厚さと合金比率を測定すると、電流密度と合金析出比率が容易に求めることができる。(Sn-Agめっきの比率など)

以上大きく分けて上記5点となるが、異常が出た場合は試験中の電圧状態や気泡発生などが原因究明の手がかりになることもある。そのため、通電中の浴の観察をすることも忘れないようにする必要がある。



(a) 標準浴(正常液) (b) 不良浴(金属不純物混入)

図2 ハルセル試験結果例

3. 皮膜物性評価

皮膜性能の評価として皮膜物性の一つである応力も重要な管理項目の一つとして挙げられる。従来、めっき皮膜には内部応力が残留するといわれている。この内部応力は残留応力また電気めっきの場合は電着応力ともいわれ、皮膜の強度や機能性、また基板との密着性などに大きな影響を持つことが考えられるため、めっき性能管理の項目として挙げられることも多い。一般に内部応力には「圧縮応力」と「引張応力」があり、図3のように皮膜面が凸となり基板を拡張する方向の力を「圧縮応力」(-, Compressive stress)、皮膜面が凹となり基板を縮小する方向の力を「引張応力」(+, Tensile stress)で表す。

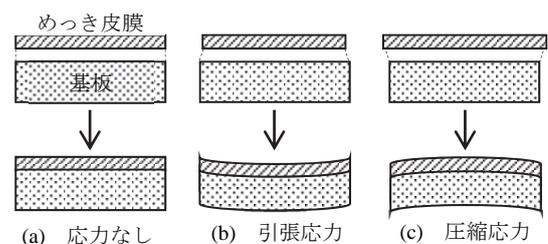


図3 皮膜応力モデル

基板金属の表面に電着しためっき皮膜は極めて薄膜であ

るが、皮膜内の応力は電着金属の性質に本質的なものとそうでないもの、つまり素地と無関係に発達する固有の応力と、素地と析出物との相互作用に影響される応力に分けられる。また、この2種類はさらに第Ⅰ種、第Ⅱ種、第Ⅲ種応力に分類され考えられている⁷⁾。第Ⅰ種応力は析出皮膜内の巨視的領域にわたって符号が変わることなく広がって存在する応力で、巨視的（マクロ）応力とも言われる。この応力は従来実験を行っている人々の大部分が「応力」として理解しているもので、特別な記述がない限り応力として扱っているものはこの巨視的あるいは第Ⅰ種応力のことを示す。第Ⅱ種、第Ⅲ種応力については微視的領域に関係する応力である。第Ⅱ種応力は結晶粒間のひずみに関係し、第Ⅲ種応力は結晶格子の変形に由来する。第Ⅰ種応力は後述する応力測定法にて測定することが可能であるが、微視的応力である第Ⅱ種、第Ⅲ種応力はX線回折線の広がりだけから測定できる。

めっき皮膜の内部応力を測定する場合、基本的に応力を直接測定することはできない。いずれの測定方法においても測定されるのはひずみ（たわみ）であり、応力は間接的に計算または補正によって求まるものである。多くの場合、ひずみの小さい範囲内で応力とひずみの関係は弾性域内において比例関係を示す。そして、この比例定数には材料固有の値（ヤング率（弾性係数））があり、これらをフックの法則（3式）として表すことができる。このとき、 σ は垂直応力、 E は比例定数つまりヤング率（弾性係数）、 ε は垂直ひずみとする^{8),9)}。そのため、めっきした基板に生じる変形を測定する方法が重要となる。

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad \dots (3)$$

現状、応力測定で基本的に使用されている方法は薄片のたわみを利用し測定するものである。これは長い薄片の片面に電着を行い自由端に生ずるたわみ状態から応力を求める方法で、最初にたわみを応力に換算する方程式を作ったのはStoneyである¹⁰⁾。具体的に国内で使用されている測定法にストリップ法とスパイラルコントラクトメーター法がある。ストリップ法は片端が2片に分かれたズボンのような試験片にめっきを行い、その2片端の距離からたわみ値を求め算出する。スパイラルコントラクトメーター法はBrennerとSenderoff^{11),12)}によって考案された測定法で、帯状の試験片を螺旋状に巻き一端を固定して片面に電着させることで、内部応力によって螺旋がねじれ、これを自由端の歯車による拡大装置によってダイヤルを運動させ、回転変位から応力を算出できるようにしたものである。このスパ

イラルコントラクトメーターはストリップ法よりも感度が良い。これは、応力によって曲げられた試験片の自由端の実際のたわみは試験片の長さとともに増すため、ストリップコントラクトメーターの試験片よりも4~8倍長いスパイラルコントラクトメーターの試験片ではより高い精度で測定できるためである。この手法はJIS規格やASTM規格に準拠していることから多く利用されている。図3にスパイラルコントラクトメーターと試験片の概略図を示す。

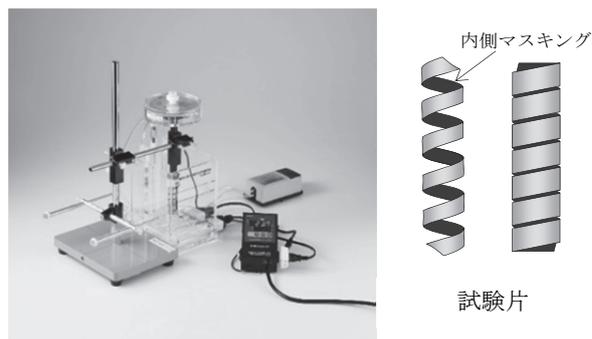


図3 スパイラルコントラクトメーター

4. おわりに

めっき液の分析管理としては様々な方法があり、めっき皮膜に求められる性能によって適した試験法を選択することが重要である。今回は主にハルセル試験と応力測定法について述べたが、より多くの試験法を知り活用することでより良い品質を保つことが期待できる。

参考文献

- 1) 川島敏：表面技術，63，476(2012)
- 2) 土井正：ぶんせき，5，206(2006)
- 3) R.O.Hull：Proc. Amer. Electroplaters Society, 27,52(1939)
- 4) 小岩仁子，山本渡：表面技術63，8(2012)
- 5) <https://www.beuth.de/de/norm-entwurf/din-50957-2/279192> 218 (2019年2月26日時点)
- 6) S. Field; Metal Ind. (London), 44, 614(1934)
- 7) R.Weil; Plating, 1,50(1971)
- 8) 高橋幸伯，町田進：基礎材料力学，培風館(1993)
- 9) 井上達雄：弾性力学の基礎，日刊工業新聞社(2005)
- 10) G.G.Stoney：Proc. Roy. Soc., A82, 172(1909)
- 11) A.Brenner, S.Senderoff：Plating, 36, 810(1949)
- 12) A.Brenner, S.Senderoff：Proc. Am. Electroplaters' Soc., 35, 53(1948)