

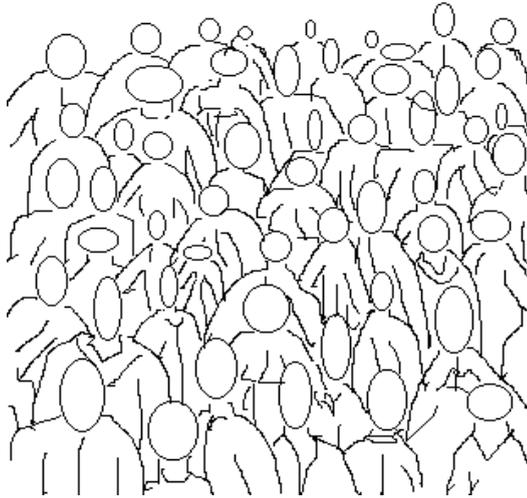
第1編

めっきの基礎知識

柳原護

第1章 めっきはどのようにして着くのか(めっきの化学)

地上には一番平均体重の軽い水素をはじめとして、確認されている中で一番重いウンニルエンニウムまで109の部族がいる



解説

現在109の原子(人工的なものも含めて)が確認されているが、軽いものから順に番号をつけ、これを原子番号という。原子番号で84番のアスタチンから89番目のラジウムまでは放射線を出して崩壊する。93番目からは人工元素で天然にはない。

彼らは平均体重の軽い順番に背番号がつけられていた。

ただし、背番号84から89の部族と93番目以上の部族は、探検隊にしか見られたことがない。

各部族の構成員はそれぞれデンシーと呼ぶボールを持ち、部族により一人当たりの割り当てが決まっている。



解説

原子は、+電気を帯びた原子核の外側を-電気を帯びた電子が包み込むような形でできている。原子ごとにその数が決まっている。通常、原子1個が持つ電子の数はその原子番号に等しい。

割り当てのデンシーを持つと彼らは部族名の後にゲンシーの名をもらった。

部族によってデンシーの持ち方の上手な部族、拾い集めるのが好きな部族、上手に持つ部族がある。



解説

金属などは電子を放出して+電気を帯びた粒子(カチオン)となりやすく、塩素などの非金属はその電子を受け取って-の電気を帯びた粒子(アニオン)となりやすい。この時の電子の過不足をイオンの価数と呼ぶ。ネオン、やアルゴンなどは大きなエネルギーを与えないと電子の放出や受け取りをしない。

もっているデンシーの内いくつかを落とした者はカチオン、拾った者はアニオンと呼ばれた。

カチオンとアニオンはお互いに呼び合っているが、カチオン同士は反目しがちである。



解説

カチオンは+電気、アニオンは-電気をもっているなのでお互いに引き合う力が働く。この力の大きさは互いの距離の平方に反比例する。

カチオン同士、アニオン同士は同じ電気を帯びているので反発する。

カチオンはデンシーをほしがり、アニオンは見せびらかして遊んでいた。

解説

カチオンとアニオンはその電子の量がお互いの原子番号の和と同じになるように電氣的に結合する。このような結合をイオン結合と言い、結合した物を塩という。電解質と呼ぶこともある。



人はこれをイオンカップルと呼んだ。

中には、お互いの腕をつないで幾つかのデンシーを共同で持つ者もいる。

解説

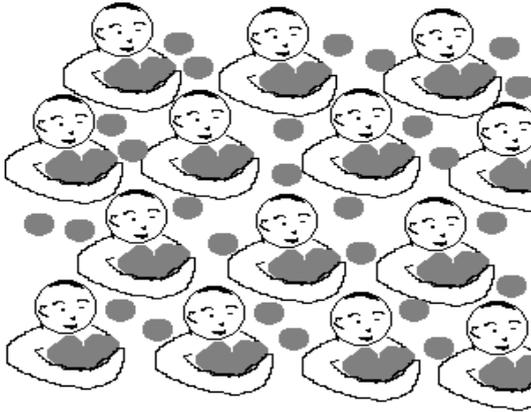
炭素、水素、酸素などの比較的軽い原子に多い。お互いに一つずつの電子をだし合っ
てしっかり手をつなぐ。このつなぐ数は3組以
内であり、1組のことが多い。両側につな
がれば長くつながることもできる。これを共有
結合と呼ぶ



人はこれをキョーユカップルと呼んだ

デンシーを落としやすい部族は、みんなで話し合いの結果、みんなで集まって共同で管理することとした。こうすることで中の方のデンシーは外までこぼれないと考えたのだ。

解説



原子核は、飛び出しにくい電子をしっかりと捕まえて一定間隔で規則的に並ぶ。飛び出しやすい電子はその間を行ったり来たりしている。中の方はいつでも原子の形になっている。この動くことのできる電子を自由電子と呼ぶ。金属がこの状態になるのでこれを金属結合と呼ぶ。

人はこの集団をメータルと呼んだ。

この他にもいろんなカップルがいるよ。化学の本を読んでね。

イオンカップルのカチオンとアニオンの間にはしばしばミーズというキョウユカップルが団体に割り込んでくる。



解説

塩は、水にあうとカチオンとアニオンの結合が切り離され、それぞれが水に取り囲まれてバラバラになる。この現象を溶解と呼び、できた物は電解質水溶液と呼ぶ。水の代わりにアルコールなどの中の電子が偏ることのできる液体（極性溶媒と呼ぶ）でも同じことが起きる。

人はこれをソールションと呼ぶ

ソールションの中にメータルの集まりを入れると、ソールションに近いところでデンシーがこぼれて、そのデンシー担当のゲンシーはカチオンになる。こぼれたデンシーはソールションの中のカチオンが拾ってゲンシーになる。

解説



カチオンを含む水溶液に金属を浸すと、金属の表面からカチオンが飛び出し、同じ数のカチオンが金属の表面に原子として戻る。この状態を平衡という。このときアニオンの数は変わらないが、挙動ははっきりしない。

このときみんなはヘーコーと呼ぶ。

ヘーコーになっているメータルの中に外からデンシーを押し込んでやると、全体のデンシーが押されて端の方ではデンシーをほかのものに渡そうとする。



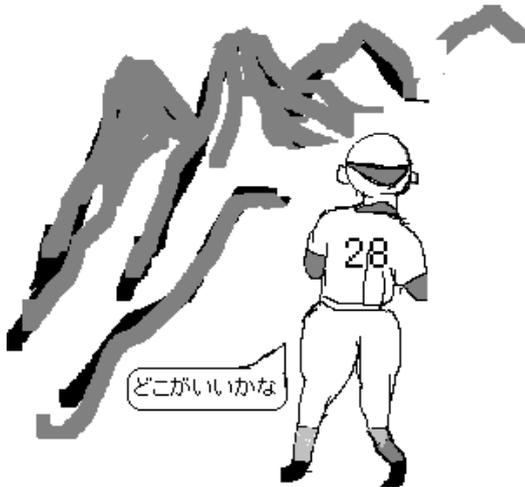
解説

金属中の電子のうち自由電子と呼ばれるものは、場所を移動することができるので電子を押し込むと反対側から電子を放出しようとする。ここにカチオンがあればカチオンが電子を受け取って原子に戻る。電子を受け取ったことを還元と呼ぶ。(めっきの第1段階)

ゲンシーに戻ったカチーオンはメータルの面で居心地の良さそうな場所に行こうとさまよう。

解説

還元されてできた原子は、まだ表面に落ち着かないで最も安定な場所を探して面上を移動すると言われている。これを面拡散という。



ゲンシーに戻ったもとカチーオンは相変わらず持ち方が下手なのですぐにゲンシーをこぼしてしまう

解説

まだ落ち着き場所の決まっていない原子は、アドアトムと呼ばれ、一部は再溶解する可能性が強い



神様がこれを見てアドバイスする。



解説

ある数の原子が集まって金属結合を
と、核と呼ばれ、ここからめっきが始まる。

表面に邪魔者がいないとメータルは、新しくできたメータルもいっしょに受け入れてしま
う。



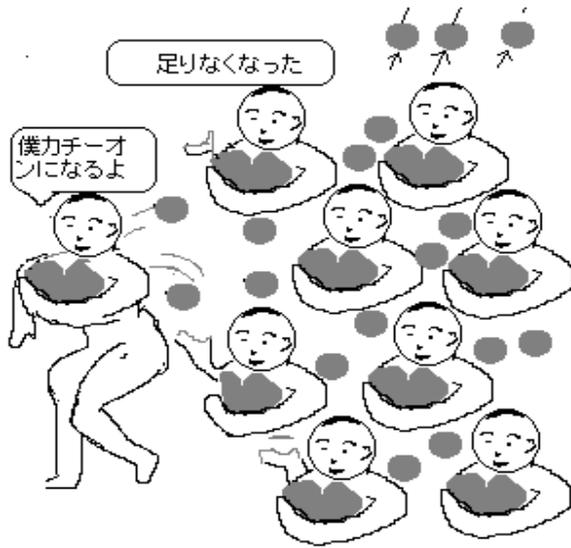
解説

表面がきれいだと後からめっきで着いた
金属も素材の金属結合に組み込まれてしま
い、密着する。

前処理で素材の表面をきれいにするのはこ
のためである。表面の汚れは、油だけでな
く、酸素なども含まれる。

人はこれをカー騒動反応と呼ぶ。

一方反対の変化が起きているところもある



解説

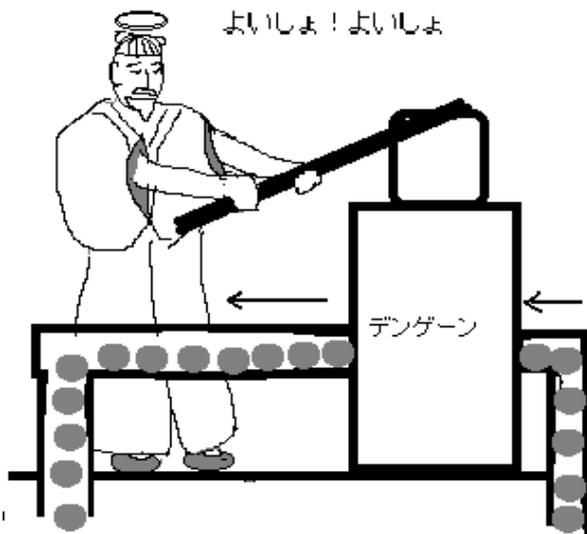
めっきの陽極では、電子が引き抜かれるので、表面に電子不足が起きる。水に溶けるカチオンができると、溶液中にとけ出す。水に溶けない場合には無理に水から電子を引き抜いたり、溶液中のアニオンから電子を奪ったりする。

人はこれをアーノード妖怪と呼ぶ。

一方天上では神様がデンゲーと称するポンプでデンシーを一方へ送り続けている。

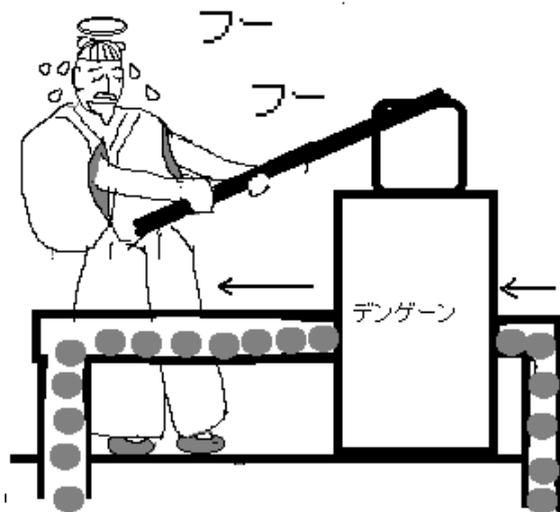
解説

めっきにおいては、溶液の外側の電源で無理に電子を引き抜いて一方へ送ることによって、カソードになった側に金属をつける。電流は電子の流れる量に相当し、電圧は色々の抵抗に逆らって電子を送るための力に相当する。



送るデンシーの数をデンリユ、ポンプを押す力をデンアーツと呼ぶんだって

お疲れ様



解説

必要な電流を得るために必要な電圧を分極と呼び、アノードとカソードの反応を別々の場所で起こさせることから分極するという。各々の電極片方だけについて考えることが多い。このときには平衡にあるときとの差を分極という。

神様の疲れ具合をブンキョークと呼ぶそう

オシマイ

エ！、簡単だって！ ではクエスチョン

Q 1、カチオンがデンシーを受け取る時仲良しのアニオンはどこでどうしてる？

Q 2、ミーズは沢山居るけどどんなことをしているの？

Q 3、いろんなカチオンが居るときデンシーの奪い合いはしないの？

答えは、分かりません

有名な先生やおじさま、おばさまたちが考えて答えを出しているし、本当だと信じられている考え方もあるけれど違う考え方もできておかしくないから、「分かりません」

としておきましょう。例えば、メタルの表面にはミーズがきちんと整列してくっつき、この中のどこかでカチオンがデンシーを受け取るという考え方が正しいとされているけれど、整列したミーズをどうやって押しつけてメタルになるのか分からない。アニオンは整列したミーズの外側でカチオンと同じ数だけ居るといわれているけれど、ただデ

ンシーのやりとりを眺めているだけなのか、自分が持っているデンシーをカチーオンにやっ
て別のデンシーをもらうことも考えられる。又はカチーオンに近づくデンシーを蹴飛ばし
ているかもしれない。カチーオンとグルになって一固まりになっているかもしれない。デ
ンシーの奪い合いは当然起きるだろうけれどそのときにはカチーオン同志の距離が普通よ
り近づくことになる。これらを直接見ていないので今の所「分かりません」との答えが正
しいと思います。みんなで正しい答えを探しましょう。

少しまじめに考えましょう

1. 電源

電力会社から、電信柱につけられたトランスを通して供給される電気は、家庭用では単
相100V、一般工業用で3相200Vの交流である。普通のめっき工場ではもっと高い電圧で供
給を受け、社内の変電所で3相200Vに変えているところが多い。波形は図のようなもので
ある

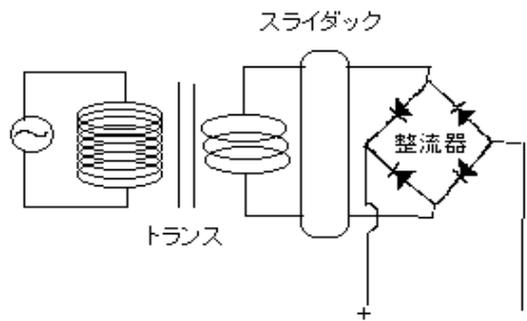


単相交流



3相交流

めっきに使うにはこのように+と-が交互にきたのではカソード反応とアノード反応が
同じ程度に起きることになって具合が悪い(実際には反応の程度は同じにならない)。100
Vとか200Vといった電圧では、先の漫画のようなわけに行かないでいろいろ不都合な現象
が起きる。そこでめっき用電源と呼ばれるものが登場する。めっき用電源の基本的な構成
は、供給された電気をまずトランスを使ってせいぜい20V位まで落とす(これによって同じ



電流量で電流を多くとることができるようになる)。

これをさらにスライダックと呼ばれる抵抗器で微調整した後、一方向にしか電気を流さない整流器と呼ばれるものを通して反対方向の電流を遮断する。こうして得られる電流は反対方向に流れるべき所の電流が0となる。これを半波整流と呼ぶ。

整流器のつなぎ方を工夫してやって反対方向の電流を取り出し+と-を逆転させたものを先の半波整流に重ねると電流0となるのは切り替わりの所だけになる。これを全波整流と呼ぶ。



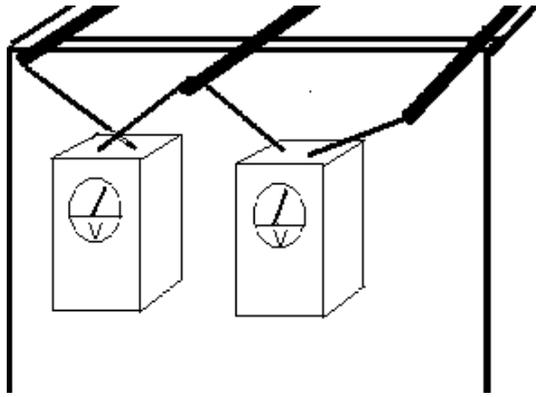
单相 上: 半波 下: 全波

3相 上: 半波 下: 全波

これらの波形はめっきの状態に微妙な影響があることが昔から知られているが、最近はほとんど3相全波整流が使われている。これをサイリスタなどで断続するとパルス電流が得られ、周期的にスイッチで反転するとPR電流が得られる。このような電流変化法も上手に使えば色々な効果が得られるが、万能ではないので注意が必要である。

2. 電流計、電圧計など

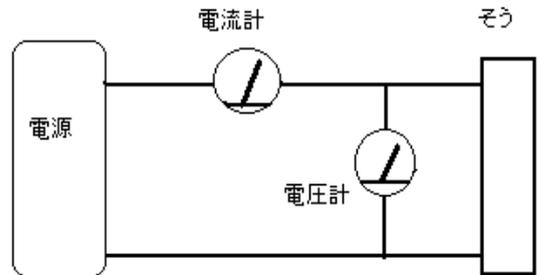
大多数のめっき工場では、電源に取り付けられた計器を用いて管理されているが、これ



は正しくない。電流は電気回路のどこで測っても同じであるから、電源に取り付けられた物でも精度良く測ることができるならば差し支えない。ただできるだけメータの半分より大きい電流で測るようにした方がよい。この理由は、針はバネでバランスがとられているから、中央からやや振れたあたりの精度がよいからである。デジタル表示の

物はこの限りでない。

電圧計は、正確を期するためにはアノード板と品物の間にできるだけ太く短い線でつながれねばならない。電源のメータでは駄目で、最低アノードとカソードのブスバーにつなぐ必要がある。図のような場合でも左右のメータのふれは一致しないはずである。電源から



そうまでの間では電流は熱としてロスになるので、電圧は配線の抵抗と電流の積だけ少なくなる。電流は後述のようにめっきの量に関係するが、電圧は品質に影響がある。そのところでの電圧が一定になっていれば品質もほぼ一定になるはずであるが、電圧は色々の要因で変化するので、良く監視していればトラブルが事前に発見できるはずである。

つなぐときは、電流計は回路を切ってつなぎ、電圧計は+と-の間に直接つなぐ。

3. めっきの着く量と厚み

これは幾つかの約束と算数を使わないわけにゆかないので少しだけ我慢の子でいてね。

約束

1 A (アンペア) の電流が 1 s (秒) 流れたときの電気の量を 1 C (クーロン) と言う。

電子 1 個が持つ電気量は、 1.0622×10^{-19} C である。

6.022×10^{23} 個の原子を1 mol (モル) と呼び、1 molの原子の平均質量 (重さ) を原子の質量数 (昔の呼び方では原子量) と呼ぶ。例えば、ニッケルの質量数は58.69である。半端な数字になるのは、人間でも太った人とやせた人がいるように少しずつ重さの違う原子が混じっているからである。

漫画のところの解説でも書いたけれど、原子1個ととイオン1個の間の電子の過不足をイオンの価数と呼び、 z で表す。つまり電子1個足りない物は1価のカチオンというふうに呼び、 $z = 1$ とする。

1価のカチオン1 molが全部電子をもらって原子になるためには

$$\begin{aligned} & 1 \text{ mol中の原子の数} \times \text{電子1個の持っている電気量} \\ & = 6.022 \times 10^{23} \text{個} \times 1.6022 \times 10^{-19} \text{クーロン} = 96485 \text{C} \end{aligned}$$

の電気量が必要である。この96485 Cをファラデー定数と呼び F で表す。

このことをファラデーの法則と呼ぶ。ファラデー定数をあたかも単位のように扱って1ファラデーと呼んだこともあった。 $z \times F$ すなわち zF はしばしば計算に使われる。

電流が全部めっきに使われなかった場合に、めっきに使われた電気量の割合を電流効率と呼び%で表す。めっき液の種類、電流密度 (単位面積当たりの電流で j で表す約束になっている) によって異なり、めっき液を開発するときに測定されている。例えば、普通に使用されているニッケルめっきでは、普通に使用されている電流密度と温度範囲ではほぼ一定で98%前後である。クロムめっきは電流密度が増すと電流効率が増し、アルカリ性の亜鉛めっきでは電流密度が増すと電流効率が減る。

単位体積あたりの質量を比重と呼び、 d^{20} のように表されている。20 での値という意味である。正式には $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ を使わなくてはならないが $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ の値が示されていることが多いので注意が必要である。後者の場合には面積を cm^2 , 長さを cm で計算する必要がある。

それでは実際に計算をしてみよう。いっぺんに計算もできるがここでは2段階で計算する。

$$\text{めっきの全質量} = \text{金属原子の質量数} \div (\text{イオンの価数} \times \text{ファラデー定数}) \times \text{流した全電流} \\ (\text{A}) \times \text{めっき時間} (\text{s}) \times \text{平均電流効率} \quad (1)$$

$$\text{平均厚み} = \text{全質量} \div \text{比重} \div \text{全表面積} \quad (\text{単位系をそろえておくこと}) \quad (2)$$

(1) 式の平均電流効率を 1 と置けば理論電着量が求まるから、実際のめっきの質量を測ることができれば電流効率が求まる。平均電流効率を 1 とした上で (2) 式まで計算して実際の厚みと比べると電流効率分布の見当をつけることもできる。

平均電流効率を 99% (0.99) と仮定してワット型の浴からのニッケルめっきで数字を入れてみよう。条件として、品物の表面積を 1 m^2 (10000 cm^2)、 $0.4 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2}$ (全電流 400 A 慣用の表現だと $4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$) で 1 時間 (3600 s) めっきする。この浴中のニッケルイオンは 2 価、質量数は有効数字 3 桁として 58.7 である。比重は $8.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ である。

$$\text{全質量} = 58.7 \div (2 \times 96485) \times 400 \times 3600 \times 0.99 = 433.66 \text{ g}$$

$$\text{平均厚み} = 433.66 \div 8.8 \div 10000 = 0.0049279 \text{ cm} = 49.3 \mu\text{m}$$

陽極の溶ける量も同様の計算方法が使える。

4. めっきに使う電流の大きさ

上に述べた計算では、めっきに使う電流を大きくすればするほど早くめっきができることになる。ところが、

カチオンは、表面だけでなく少し沖合の方からもやってくる。この駆動力は、水の流れに乗った対流と表面と沖合の濃度差による拡散である。電気力による泳動も考えられるが、これは距離の自乗に反比例するので影響は小さいのではないかと思われる。なぜならば、アニオンの持つ電気も電子も対等であると考え、沖合のカチオンの近所はアニオンが同じ数だけいるからこの影響の方が大きいのではないだろうか。

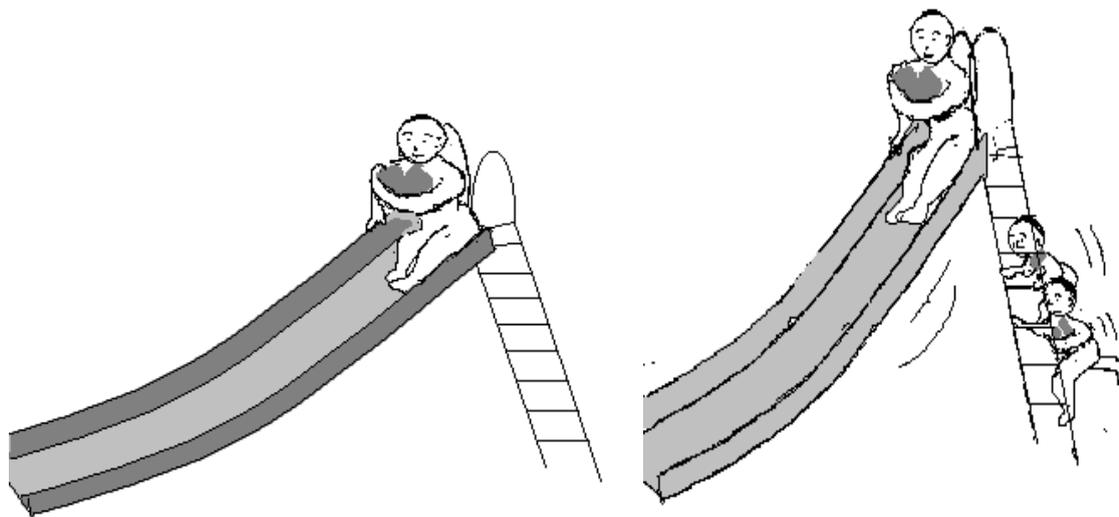
話を元に戻して、電流を大きくしてやると表面近くのカチオンは次々に原子に変わるが、

沖の方からやってくるカチオンのスピードがこれより遅いと表面近くには再溶解したわずかなカチオンだけになってしまう。すると、電子の受け入れ先がなくなるので仕方なく水を



を分解して水素原子と水酸化物イオンを作る。こうなると、めっきは金属結合の大きな集団を作ることができなくなって細かい粉末となる。水を分解するのに十分な電圧に達していないときには、電子を出す先がなくなるので、電源から供給される電子を拒否するようになる。つまり、電圧を上げてやっても電流は拡散によって到達したカチオンの数だけし

か流れない。この状態を限界電流と呼ぶ。拡散で到達するイオンの量は拡散その厚みを減らすか濃度勾配を大きくすると遠くなるから、滑り台の高さを高くして投影距離を短くするとより大きな電流まで流せるようになる。



攪拌を強くすることによってこれは実現できる。

5 . 電圧の正体

めっきが着くためには、カチオンが電子を受け取ってめっきになるための手続きが必要であり、陽極ではその逆の変化をするための手続きが必要である。これらの手続きをするためにはその都度手数料が必要で、物によって異なる。電子の受け渡しにはカウンターをこえる必要があり、そのための経費がいる（活性化過電圧という）。金属の中を電子が一方方向に移動するときには熱としてその代償が支払われる（電気抵抗）。溶液中をカチオンやアニオンが移動する際の旅費と手数料もいる（拡散過電圧と抵抗過電圧）。金属結合を作るための謝礼（結晶化過電圧）も払われる。水などの外套を脱ぐためには餞別が支払われる（反応過電圧など）。

電圧とは、めっきが成立するために必要な経費の総和である。従って、必要最小限度の経費でめっきされるように、詐欺にあったり、粗悪品に手を出して余分な経費を使わないように監視する必要がある。

同じ電流なのに電圧が上がるとか、同じ電圧なのに電流が多かったり少なかったりするときはどこかが変わっていることを示している。このようなときにはめっきの品質も変わっていると考える必要がある。

第2章 めっきの付け方

1、実験室でのめっき

めっきでは、先に述べたようにめっき液と直流と陽極とが必要である。水溶液を使うので当然容器がいる。危険な薬品を使うこともあるので、独学でもよいから化学の知識のある人がついていることが条件である。ここでは、初めて実験室でめっきを試みようという人のためにその仕方を述べる。

A. そろえるもの

容器類

脱脂そう：水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウムと洗剤などを混ぜて加熱するので、鉄やステンレスの鍋のようなものを用意する。ビーカでもよいが少し溶けるので後ほかの用途に使いにくい。

酸洗いそう：普通は希塩酸や希硫酸を使うので金属製のものは使えない。ガラスそう（ビーカなど）かプラスチックの容器を使う。

めっきそう：簡単にはビーカかプラスチックの容器でよいが、品物と陽極の配置、壁の影響などがあるので、その研究のためには色々な形のものがある。このことについては後で述べる。温度の調節や保温ができればなおよい。

水洗そう：めっきは薬品を使うので、違う薬品が混じらないように一つの処理ごとに完全に水洗いする必要がある。水道の蛇口のような流水で洗うのがいちばん効率がよいが、これでは環境の汚染を引き起こすからきれいに洗った後の駄目押しぐらいまでは洗いをとっておいて処理する必要がある。工場では向流水洗といって水洗水を逆に流してやる方法などがとられるが実験室ではたまり水で3回ぐらい洗ってから流水で洗ってやるとよい。容器は何でもよいが金属は避けたほうがよい。水洗の回数分だけ必要である。

廃液処理槽：液の種類ごとにポリバケツを準備する。自分で処理できるときはここで処理して有害成分を除いて捨てる。できないときはポリ容器などに入れておき、中身をはつきりさせたうえで処理装置のあるところでお金を払って処理してもらう。

電源

整流器：めっきするものの表面積によるが、通常は 10×5 cmの板の両面として4Aぐらいを使うことが多いので、最大20Aもあれば十分である。電圧はロスがなければ10V以下であるが最大20Vもあればよい。第1章で述べた理屈からは5Vを越えることは少ないが、イオンの到着遅れや熱になって逃げるので余裕をもって準備する必要がある。普通は実験

室の場合単相全波が使われる。これは自作もできる。もっときれいな直流が欲しい時は自動車用のバッテリーを使う。このときの調節は大型のしゅう動抵抗器を使い、電流を一定にしたいときは第1章で述べた電流計の位置に、電圧を一定にしたいときは電圧計の位置に抵抗を入れる。一般的には後の使い方が多い。電流計や電圧計は抵抗より後のそう側に付ける。整流器とバッテリーの両方を使って充電しながら使ってもよい。

計器類

電流計、電圧計：使おうとする値がメータの中央付近に来るものを選ぶ。近ごろは切り替え式のものがあって小さな値から大きな値まではかれるので、一つずつ準備すると便利である。めっきを何層も重ねるときはめっきそうの数だけの組み合わせが必要となる。

温度計：めっきは温度の影響があるのでそうごとに温度管理をする必要がある。めっきそうは温度調節器がついているものがのぞましい。

pHメータ：試験紙でも間に合うが、めっき用のものでないと誤差がある。ただ一度つけるだけなら問題はないが、実験室のように小さなめっきそうでは常にpHは監視する必要がある。

分析装置一式：めっき液を造るとき（建浴という）は上皿てんびん程度で十分であるが、実験室では組成の変動が激しいので成分の分析が必要である。

その他必要なもの

加熱または冷却装置：冷却装置が必要なことは少ないが加熱装置は必要なことが多い。投げ込みヒータや電気コンロ、恒温水槽などが使われる。

かき混ぜ装置：マグネチックスターラやプロペラ式のものも使われるが、金魚鉢用の小形エアポンプがよく使われる。エアーの吹き出し口は底を向けて使うことが多い。特殊ガスでかき混ぜるときはボンベから直接とる。吹き出し口の位置や形はめっきに影響が大きい。底を向けるのはこの影響を少なくするためである。

配線材料など：現在のめっきでは陽極や陰極の位置は固定か一方を往復運動させるのが普通である。このために丈夫な導電材料に取り付けて固定する。陽極を2つ使うときは銅の角材をコの字型に曲げこれにしっかりと陽極を固定してそうに入れる。めっきしたいものはこの間にショートしないように固定して入れる。実験室では太い針金のようなものの適当な位置にクリップを着けてこれに品物を挟むことが多い。不要なところはテープや塗料でマスクしておく。計器や整流器との配線はなるべく太い柔らかな被服銅線を使うが長さはなるべく短いほうがよい。つけはづしの多いところはクリップで十分である。

その他、実験室に転がっているようなもので適当に組み合わせて使う。ヘアドライヤーなどは乾燥に便利である。

薬品類

B. めっきのやり方

実験室では、工場と違いめっきするものが単純な形状をしていることが多い。しかも1つずつ条件を変えたり、特殊なそうを使うので、工場での工程と異なる方法をとることができる。たとえば、脱脂工程はアセトンでぬぐうとかクレンザー付きのスポンジでこすすることで代用できるし、簡単な錆びはサンドペーパーでこすり落とすことができる。

ブラシ洗いをすれば、電解脱脂は不必要である。材料によって前処理の薬品を使い分けることも自由である。しかし、工場でどのような方法をとっているかは常に頭の中に入れておく必要がある。工場での工程を以下に示すが、多くの場合これらの工程は自動搬送機で行うので時間的な自由度が小さいことも考えておかねばならない。

最近では電気を外部から与えない化学めっきも盛んであるがここでは取り上げない。

電気めっきの工程

前 処 理	
予備脱脂	大量の油や錆がなければ省略できる。普通は加熱脱脂が使われるが、灯油などをつかった溶剤脱脂も使われる。主に鉄鋼系の材料の時の工程である。加熱脱脂の浴は通常工程とほぼ同じである。
水洗	通常の前処理の場合と同様珪酸塩を含むものをつかったときは良く洗うこと。
錆び取り	主に熱処理などでできた錆びや保管の悪い材料に使われ、市販の塩酸を2倍に薄めたものにしんせきする。時間は錆びのとれるまでであるが、液が新しいと水素脆化が起きやすいし、古くなるとエッチングされやすい。
水洗	
加熱脱脂	通常はここからめっき工程が始まる。材料によって水酸化ナトリウムの量が異なるが、鉄鋼では多くその他では少なくする。成分は、水酸化ナトリウム0~40g、炭酸ナトリウム0~30g、オルト珪酸ナトリウムまたはメタ珪酸ナトリウム、またはリン酸ナトリウム20g前後混ぜたものを水で1000cm ³ とし、これにスクアロールなどの界面活性剤を少量加える。温度は50前後を用いる。調合した市販品があるが、梱包が大きいので実験室では工場に行つてついているものを少し売ってもらうよう交渉したほうがよいかもしれない。この中へ数分間浸して煮る。
水洗	珪酸塩を含んだ脱脂液を使った場合には特に丁寧に洗わないと酸にあうとガラス質の被膜ができてとれなくなる。実験室ではブラシやスポンジでこすつたほうがよいかもしれない。アルカリ性の電解脱脂をするなら簡単で良い。

電解脱脂	工場でははけ洗いが無くなったのでこの工程がある。実験室では省略しても良い。加熱脱脂とほとんど同じような液や酸性のものが市販されている。いずれもかなりの有機物が加えられている。この中で陽極にしたり陰極にしたりして発生するガスで表面の汚れを吹き飛ばし液中に溶かしだす。金属製の汚れがあると陰極では表面を汚すことがあるので注意すること。実験室で使うときはしびきを吸わないよう排気装置の中で使うこと。
水洗	
酸洗い	ここまでの工程でできた表面の被膜を溶かすために10%程度の塩酸か硫酸に1分程度浸す。材料によっては弗化水素酸や有機酸を混ぜることもある。
水洗	
フラッシュめっき又は化成処理	<p>最近ではステンレス鋼やアルミニウム合金の様な難電着材料とか、酸性銅めっきの前の置換防止めっき以外はほとんど行われませんが、昔はアニオンの多いめっき液を使って2～3倍の電流を数秒間流して核を作ってからめっきをしていた。密着性が良くなるとされている。ステンレス鋼などは、不働態と呼ばれる被膜ができるので、希塩酸中で陰極電解して被膜を破壊する。この部分が再び不働態化しないように塩化ニッケルを加えておきニッケルで保護する。</p> <p>アルミニウム合金やマグネシウム合金は、亜鉛を溶かしたアルカリ性の溶液に浸して(2度ほど)表面を亜鉛に変えてからめっきをする。</p> <p>酸性の銅めっきの前には、シアン化物の銅めっきかニッケルめっきを行って表面を銅かニッケルに変えておく。</p>
水洗	フラッシュめっきが後のめっき液とほぼ同じ組成なら簡単でよいが、そうでないときはめっき液を汚さない様に完全に洗う。
電気めっき：実験室や機能めっきでは一種類だけのことが多いが、普通は複数のめっきや化成処理が行われる。ここではいちばん多いニッケル-ニッケル-クロムめっきの工程を例にとる。	
半光沢ニッケルめっき	陽極は硫黄などの添加剤の入ったニッケル板を使う。これは溶けやすくするため、純粋のニッケルを使うと表面に被膜が出来て溶けなくなり、塩素ガスが発生して危険である。めっき液の組成はW a t t 浴と呼ばれる硫酸ニッケル240 g、塩化ニッケル45 g、ほう酸30 gを1000 c m ³ の水溶液にしたものに酢酸数 c m ³ とブチンジオール0.3 gなどの添加剤を加える。実際には添加剤は改良されたものが市販されておりこれを使う。温度は45～50 で空気をかき混ぜる。電流は品物表面100 c m ² あたり4 Aで1 μ m/分程度となる。

水洗	半光沢めっきからの通電を切らずに水洗そうに移す。工場では省略するところもある。
光沢ニッケルめっき	<p>添加剤以外のめっき液組成、条件などは半光沢めっきと全く同じである。実験室で使う添加剤は、サッカリン4g、ブチンジオール0.3gとするのが無難である。工場では市販のものが使われている。サッカリンの代わりにナフタレンスルホン酸をブチンジオールの代わりにプロパルギルアルコールも使われるが添加量が多いとバリバリのめっきになる。半光沢めっきがニッケルめっき本来の性質に近いのに対しこちらは硫黄を含むめっきとなり、腐食を受けやすい。ニッケル-ニッケル-クロムめっきで十分な耐食性を得るには半光沢ニッケルめっき12μm以上、光沢ニッケルめっきを8μm以上つまり合計20μm以上で6：4の比率がよいとされている。半光沢めっき、光沢めっきとも工場では連続的にろ過を行って固体の汚れを取り除くとともに陽極にも袋をかけて溶け残りが浴中に無いようにしている。両方ともpHは4.2程度がよく、高すぎるとざらつきが出やすく、低すぎるとがスピットと呼ばれる半円形のくぼみができる。不純物は特に銅、亜鉛、鉛を嫌う。鉄もざらざらのめっきの原因になりやすい。</p>
水洗	ニッケルめっきで終わるなら、よく洗ってやるだけでよいが、クロムめっきをするときには完全に近い水洗を短時間に行わないとクロムめっきに障害が出る。
クロムめっき	<p>サージェント浴と呼ばれる無水クロム酸250gと硫酸2.5gを1000cm³の水溶液にしたものが普通に使われている。これにけい弗化ナトリウムのような弗化物を加えて硫酸を極端に減らした浴なども用いられるがここではサージェント浴としておく。浴濃度は変化しても余り影響がないが硫酸イオンの重量（体積で無い点に注意）がクロム酸の1/100前後になるように管理する必要がある。温度は50℃前後で電流は100cm²あたり10A以上の大きな電流を使い数分間約0.25μmのめっきを行う。これでも電流効率は10%以下で残りは水素ガスとなるからかき混ぜは特に行わない。陽極は、アンチモンやスズを含んだいわゆる硬鉛を使う。激しくミストが飛び散るから。吸わないように排気し、可燃性のものにミストをつけると発火するので気をつけること。この液は人体に有害であるから素手で扱わないように、肌に付かないように充分注意しなくてはならない。不純物は、塩化物イオンが特に有害である。金属イオンは、めっき中にできる3価のクロムイオンと合わせて5gが限界であるのでニッケルめっき液の持ち込みと品物の落下に気をつけること。</p>
水洗	最終水洗であるのでめっき液が残らないように洗う。

C.めっき液

めっき液の細かい組成については、これだけでページを食われるので市販の出版物を参照されたい。ここではめっき液にどのようなものを使っているかについて述べることにする。

1.金属塩

単独の金属でめっきできるものは、23種類位では合金めっきとして数多くのものがある。ただし23種類のうちいくつかは実験室でしかなされていない。不思議なことに3価以上の奇数価のイオンからのめっきは難しい。1価の場合も錯イオンを使うことが多い。単純塩を使うなら、水に溶ける偶数価のカチオンを含む塩を利用しよう。濃度は0.5mol位を使うことが多いが普通の電気めっき方をとるならかなりの幅が見込める。余り薄めるとイオンの補給遅れの影響が大きくなるし、濃すぎると沈殿物ができたりする。電極付近のpHは、変動するから流す電流とバルクのめっき液のpHの兼ね合いを考えて塩濃度を決める。

アニオンは、アノード溶解を助けるものが多い。品物近傍のアニオンの挙動はまだよくわかっていない。電気化学の研究では水素電極反応でアニオンによる違いが研究されFrunkinやTemkinらが特異吸着と呼ぶ考え方をしている。本来マイナスの電気を帯びているアニオンが陰極にくっつくため、水素電極反応をする場所が制限されるとの理論であるがめっきでは確認されていない。そこでどのようなアニオンを含む塩を使うとよいのかはいまのところ経験に頼っている。昔から、酸化作用のあるアニオンと還元作用のあるアニオンは避けたほうがよいといわれている。事実、ニッケルめっきでは硝酸イオンやクロム酸イオンが少量でも混入するとめっきができなくなるとか亜鉛めっき液に硝酸イオンを加えると酸化亜鉛が電着するとかの現象が知られている。ところが、銅めっき液や銀めっき液では硝酸イオンが害にならないでむしろ良い結果を示すことさえあるし、酸性の銅めっき液に亜硫酸塩を加えるとめっきが柔らかくなるなどの効果もある。

アニオンの種類によってめっきの外観やつき方は大きく異なることが多い。

とりあえず実験室でめっきをためすときは硫酸イオンと陽極溶解用に塩化物イオンを選んでおけば無難である。

2.錯化剤

昔から遊離カチオン濃度をコントロールするために色々な錯化剤が使われている。特に合金めっきの場合には成分ごとの還元に必要なエネルギーが違うのでこれを近付けるために錯化剤が必要である。単一金属の場合には材料と置換反応を起こしやすい貴金属の場合や難溶解性の塩の場合に用いられる。溶媒である水もある意味では錯化剤の一種として働くから、水溶液からめっきのできない金属も数多く見られている。錯化剤の種類と量を適正に選ぶ必要がある。

昔から使われている錯化剤は、シアン化ナトリウムで、銅、銀、金、亜鉛、カドミウムなどに有効である。特に銅は1価からの電着になるので電氣的にも得である。これらの金属は最大配位数以上にシアン化ナトリウムを加えても外観以外にはそれほど影響がない。

しかし、シアン化物は陽極のとけが悪いと分解して炭酸イオンになり、液の電気伝導度が急に悪くなる。この状態ではめっきの電流効率が落ちたり、外観が変わる。これを利用してアンチークな着色に利用することもある。最大配位数以下の場合には、色々と変わった現象が見られる。鉄族金属イオンの場合には金属まで還元されない。

シアン化ナトリウムの動物に対する毒性が強すぎるので、最近ではなるべく使わない方向で研究が進められているが、いまのところこれ以上の効果を持つものは実用になっていない、しかし工業的に妥協できるものとしていくつかの浴が利用されている。たとえば、ピロリン酸塩、チオ硫酸塩などであるが、これらは管理が悪いと形態が変化して効果がなくなるばかりか悪影響が出る場合もある。

最近多く使われるものはエチレンジアミンの様なアミン類とクエン酸、酒石酸の様な有機酸である。実験室ではもっと有効なアミンとしてピリジンの様な複素間化合物が使われることもある。沃化物イオンや臭化物イオンのようなハロゲンも使われることがある。これらはシアン化物と違い、弱酸性でも使えること、pHによって配位数や安定度が変化することなど、めっき液の幅が広がるが反面工業的には管理が大変でもある。たとえばコバルトのクエン酸錯イオンは、酸性側とアルカリ側で配位数が違いしかも全部錯イオンにすると電流効率が10%以下になってしまう。少し遊離のイオンを残すと98%の電流効率となるなどの現象がある。

これらの錯化剤の主要な作用はアニオンが受け持っている。アニオンの陰極での現象を考えなくてよければ非常に楽であるがそうでもなさそうである。これの管理によってめっきの状態が色々と変化するし、有機物の場合炭素が取り込まれるとの研究もある。

硫酸酸性の銅めっきには過剰の硫酸を加えるが、これによって液の色が濃くなるのでこれもある種の錯化剤と考えられる。

実験室ではトライアンドエラーの方法で面白いことが見つかるかもしれないし新しい理論ができるかもしれない。

3.電導度塩

電導度塩はそれ自体はめっきに影響しないはずである。しかし、現実には錯化剤を兼ねているようなところが有り、めっきの性質が変わることがある。多く使われるのは、めっき主成分と同じ種類のアニオンを含むもので、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硫酸ナトリウム又はカリウム、塩化ナトリウム又はカリウム等がある。これらのカチオンについてはめっき層に取り込まれたとの報告はほとんど無いが、アンモニウム塩の場合には錯化剤としての働きがある。実験室では過塩素酸塩なども使われることがある。アニオンはしばしばめっき層内に取り込まれ耐食性などの性質が変わる。現実には抵抗は下がるけれども、電導度塩によって運ばれた電荷がめっきに及ぼす影響はよくわからない。酸やアルカリは強力な電導度塩?となるし、ある種の微粒子によっても電導度は変わることがある。

本来ならば必ずしも必要としないものである。

4.安定剤

前述の錯化剤もある意味では安定剤であるが、ここで言う安定剤は、電流を流すことによってめっき液中で起きる変化を押さえるためのものである。電流を流すことによってもっとも変動しやすいものは、液のpHである。次に液の粘度と成分の価数である。そこでここで選ばれるのは、pH緩衝液の組成になるような錯化剤であることが多い。中にはニッケルめっき液の中に加えられるほう酸のようにpH緩衝作用だけではなさそうなものもある。よく使われるものは、有機酸塩や電導塩を兼ねたアンモニウム塩などがある。

価数の変動を押さえるものとしては、鉄めっき液中に加えるアスコルビン酸が代表的なものである。一般にめっき液中に酸化剤や還元剤を加えるのはよくないとされているが、水素より貴な金属のめっきの場合には必ずしもそうではないようで銅めっきや銀めっきでは亜硫酸塩や硝酸塩が有効な成分となる。これもある種の安定剤としておく。

5. 界面活性剤、光沢剤

界面活性剤はいくつかの効果があり、それぞれ目的に応じて使い分けをする。

- イ. 液の粘度や表面張力を下げ、表面に気泡が留まらないようにする。
- ロ. 液面で気泡がはじけてめっき液が飛散するのを防ぐ
- ハ. かき混ぜの効果を高める。
- ニ. 分散めっきなどの分散剤の凝集を防いだり、粒子の表面電位を変化させる。
- ホ. 液切れを良くして洗浄を容易にする。

界面活性剤は、石油化学の発達とともに非常に多くのものがあり、どれを選ぶかは自由であるがアリルスルホン酸塩やアルキル硫酸塩が古くから使われている。いずれを使うにしても、CMC（クリティカルミセル濃度）以下で使うことが基本である。台所用の洗剤は調合されていたり、分解生成物が有害であったりするので不適當のようである。光沢剤との兼ね合いで不適當なものがあったり、界面活性剤自身が光沢剤として働く場合があるので良く確かめる必要がある。

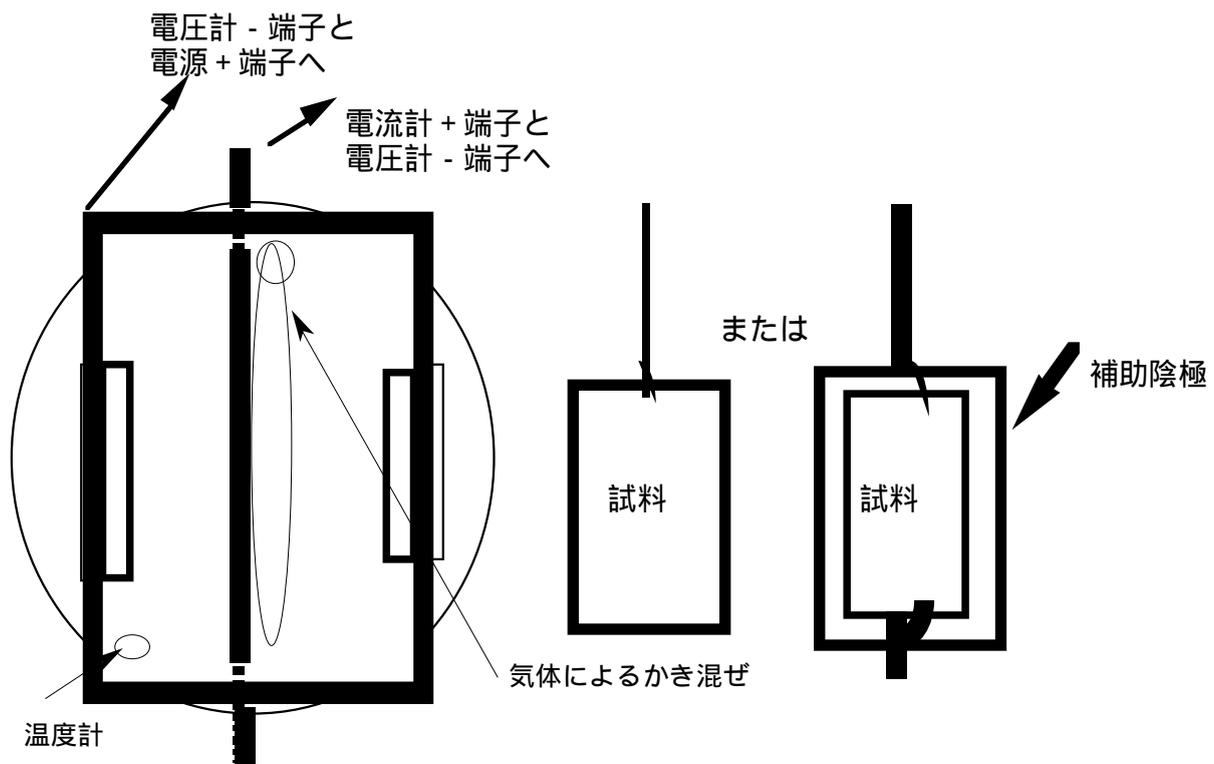
光沢剤は、現在はほとんど材料メーカーから供給され、試薬を使うことはなくなった。陰極に吸着されることによって結晶の成長方向を制御するとの説が有力である。単に物理吸着のみでなく、化学吸着や分解を伴って化合物を作り結晶成長を妨げるものもあるらしい。この場合は光沢剤の成分がめっき層に取り込まれるので思いがけない結晶が見られることもある。昔は、ゼラチンやデキストリンのような天然高分子化合物が使われ、その次にはチオ尿素のような硫黄を含んだ化合物が良く使われた。シアン化物イオンを配位子にした銅めっきでは鉛イオンのような金属イオンも使われた。これはミクロな合金化によって結晶成長を制御したものと思われる。

実験室規模に限っていえば、光沢ニッケルめっきのサッカリン（ナフタリンスルホン酸などのスルホン酸塩）に2ブチン-1,3ジオールやプロパルギルアルコールのような三重結合を持つアルコールを加えたもの、シアン化物を含む亜鉛めっきのポリビニルアルコールや酢酸ビニルなどはまだ使われることがある。合金めっきでは作用が良くわからないが、有機酸やアミノ酸の混合した天然物が意外な効果を示すことがある。光沢めっきの始まり

のころには、牛乳がよいとか、たばこがよいとか、香水がよいとか色々ためされたことがあった。筆者の経験では、黄銅めっきにあるメーカーの酢を入れると非常に効果があったが、合成品や、他のメーカーのものではうまくゆかなかった。理由がわからないので勧めかねるが実験室でめっき液を廃棄するとき身の回りにあるものを加えてみるととんでもない効果があるかもしれない。（論文にはなりにくい）

D.めっきしてみよう

理論的な実験は、電気化学や分析化学、金属学の方に譲ることとしてとりあえずめっきを試みよう。めっき槽は後に述べるハルセルと呼ばれる五角形のものが良いと思うが、取り合えずビーカで代用する。大きさは、陰極と陽極の距離が1cmを切ると変わった現象が起きることがあるので適当に選ぶ。めっき液の量は、工場では1000ccあたり0.3A以下になるように決めるが実験室では取り換えや修正ができるのでそれほど気にしなくても良い。陰極が板の場合は100cm²の整数分の1にしておくことと計算が楽である。



ビーカテスト用配置

試料は、中央のバーにしっかり固定してつり下げる。周りのバーに陽極を固定する。両方が電氣的にショートしないようにすること。

また、ハルセルとかハーリングセル等という試料表面での電流密度が変わるそうを用いることがあり、めっき液の管理や新しい液の開発に使われる。ハルセルは、試料を置く面が斜面になった台形のようで、267ccのめっき液を使い、試料の幅が10cm深さ方向が約5cmの板にめっきをつける。試料面での電流密度が流した全電流をIとして、面にそった長さをxとするとラプラスの方程式を解いて $j_k = (a + b \ln x) I$ の形に書けることから良く使われる。昔は文献に合わせて作ったが、かき混ぜや温度調節装置をそうの中に入れて電流の分布を乱すので市販品を買ったほうが良い。aとbは定数で、いくつかの実験式が提案されている。市販品を購入するとWestの式に従った目盛盤がついてくるが、これはニッケルめっきのような活性化律速（電気化学の本か別に作った電気化学の解説を参照）の物には良く当てはまるが、化学反応や拡散の速度が遅いときには当てはまらない。ただ、どの場合も、陽極から遠い側の端から4cmの位置がほぼ全電流を100cm²あたりの電流密度に読み替えたものに相当するから、めっきの厚みと電流効率から先に述べた方法で電流密度を逆算して、これより陽極から遠い側を対数方眼紙上で直線を引くことで分極や効率の影響のない場合に関してかなりの近似はできる。しかしこれから電流密度分布を読み取るのはかなりの無理があるから、条件が変わったときの相对比较に使ったほうが無難である。遠い側から4cmの位置を基準として陽極に近いほうにできるだけ広い範囲によいめっきがあれば、この電流密度で実際の凹凸を持つ品物にめっきできることの見当になる。

話をピーカに戻して、めっき液をピーカに入れたら、めっき中に温度変化が余り無い様に水槽とか、ヒータとかにセットする。先に述べたように前処理をして表面をきれいにした試料を入れたら、時間を計りながら電流を流す。終わったら、できるだけ素早く水洗して乾燥し、観察や各種の測定をする。乾燥は、実験室では1:1のエタノールに浸け、ヘアドライヤ等で行うことが多い。

ここで使うめっき液は、作ってから1晩以上経過したものを使うことが重要である。これは熟成といい、特に錯化剤などを加えたものでは、安定になるのに数日を必要とするものがある。錯化剤を加えていなくても、安定な水溶液ではアコ錯体を作るので少し時間がかかることがある。熟成時間を短縮するには、多量にめっき液を作って保存すればよいが、実験室では濃度などを変える必要があるので残った時に始末に困ることがある。2倍くらいの濃厚液を作っておき、使用時に薄めれば1時間以内に使えるので便利である。

実験室でのめっきは、電流濃度が工場に比べて高いので、めっき液の組成変動には注意が必要である。頻繁に分析管理をして正常に戻すことが肝要で、このときには、加える薬品をまず少量のめっき液に溶かし、少しおいてから加えてやると熟成時間をとらなくても問題が無い様である。電気めっきでは、陰極表面近くのイオンの状態が重要であるから、管理においては各成分の比率に重点を置く必要があり、絶対量はかなり違っていても極端なめっき条件でなければそれほど影響はない。絶対量が重要でない理由は電気化学の計算をしてみるとわかる。ただ金属が電着するだけなら成分の比率もさほど重視しなくても良いのかもしれないが、めっきにおいては錯イオンの形、アニオンの種類がかなり影響して

いると思われる。この点は電気化学の定説では説明しにくいところであって、特異吸着のような理論もあるがやや不十分である。工場においては、この比率がかなりの幅で管理されるので、実験室と合わないことも多い。

第3章 めっきの評価

1. 外観

もっとも大切なのは、必要な部分に無めっきがないか、密着不良による膨れがないか、を目視によって観察することである。このようなものがあるともはやめっきとは言い難い。この原因は前処理不良であることが多く、材料の種類や表面状態を間違えたときにも起きる。次に多いのが、曇り、ざら、ガスピットなどのめっき不良である。これはめっき液の組成や浮遊物の管理が不十分なときに起きる。曇りや割れは添加物や不純物の管理不良でも起きやすい。

装飾めっきでは色調を問題にする人が多いが、これは材料の状態、気象条件、乾燥速度などで微妙に異なるので、許容幅を決めておくしかない。使うときに色の違いが目立たないように選ぶしか対策はない。

反射鏡のような光沢を求められることがあるが、これは素材表面の形状（単なるあらかさではなく尖っているか丸いのかで違う）とめっき厚みで加減することができる。大量の光沢剤を加えて薄くても光沢があるとするのはめっき層の性能が悪くなっているのでやめたほうがよい。機器による測定は、あらかさ計や摩擦抵抗で評価する。顕微鏡観察を使うこともある。簡易的には、尖った鉛筆で直線を引くと、手に当たる感触や線の濃さが微妙に違うのでわかる。うねりは碁盤目のような線を写してみればわかる。反射率を測るとよいと思うかもしれないが、これはやや押さえた光沢の評価に有効であって鏡のような光沢には余り適当でない。用途によっては、曇っていたり、ざらざらの表面が必要な場合があるので、実験室で光沢不良が出ても悲観することはなく、このような物の用途を考えればよい。ただし、いつでもつくることができなくてはならない。

2. めっきの厚さ

ほとんどの場合市販の厚み計を利用する。大部分の厚み計は、一定の表面積の化学成分を分析して表面積と比重で割って厚みとしている。したがって、表面積を正確に知れば、これと化学分析の方法で厚み計がなくても厚みを知ることができる。極端に薄いめっきや厚いめっきはこの方法が使えるし、厚みの標準としてはもっとも正確である。厚みを直接はかる方法もいくつかあるので、ここではいくつかの厚み計と直接法を紹介しておこう。

a. 電解式・・・いわゆるアノードストリッピング法で、ゴムプッシュで溶解する部分以外をマスクしておいて、大面積のカソードを使って定電流のアノード電解をする。電解終了時に電位のジャンプがあるからこれを検出して時間から厚みに換算する。ファラデーの法則と分子量および比重を使って計算ができるはずであるが、通常は標準板を測って校正

する。電流の大きさを分子量などに合わせておけばおおよそ同じ時間で同じ厚みが溶けるはずである。

b. 蛍光X線法・・・化学分析に使われる波長分散型蛍光X線分析と原理は全く同じであるが、弱い線源を使って薄い膜にも使えるようにしてある。照射面積を鉛の枠などで一定になるように工夫し、簡易な検出器を使って特性X線の分離はコンピュータ処理で行うものが多い。微小な面積で非破壊試験であるため最近普及してきた。X線に被爆しないようにすることと焦点合わせをしっかりとするのがこつである。これはコリメータからの距離が遠くなると照射面積が広がる恐れがあるからである。標準板で検量線を作って使うが、検量線は直線でないから内挿法を使うほうが誤差が少ない。特性X線の波長が近いと干渉が起きるため、素材およびめっき層に含まれる成分に注意が必要である。多層めっきも非破壊で測ることができる。

c. 磁気膜厚計・・・主に軟鋼の様な磁性体素地上の非磁性被膜の厚みを測るのに用いる。磁石の引きあう力が磁気の強さの積に比例し距離の自乗に反比例することを利用してコイルを流れる電流から素地までの距離を割り出す。素地の磁氣的性質や測定者のプローブの当て方で誤差が出やすい。素地と標準板があれば非破壊でなんの加工や遮へいもなく測れるところから亜鉛めっきや塗装被膜によく利用される。

d. 渦電流膜厚計・・・交流磁場によって引き起こされる渦電流が材料の導電率に左右されることを利用して、被膜と素地の境界を検出しようとするものである。導電率が関与するため比較的導電率の高い材料上の誘電体の厚みを測るのに適しており、アルミニウムの陽極酸化被膜や塗装の厚み測定によく使われる。

このほかに線の後方散乱などを利用した厚み計もあるが余り普及していない。以下に直接厚みを測る方法を述べる。

e. 顕微鏡法・・・金属の組織を見る方法と同じやり方で、めっき面を垂直に切断してその厚さを顕微鏡下で直接測るか写真にしてノギスや物差しで測る。理論上最も正確で、しかも結晶や欠陥の観察ができる利点があるが、断面の作り方が非常に難しい。通常は測定する層の上に厚いめっきをして、測定したい層を中間層にして測るがそのまま切断する場合もある。方法は、試料の測定しようとする面のほんの少し外側で切断し、周りを切り落として数cm以下の樹脂に埋めやすい大きさにする。めっき面が垂直になるように立て、周りにフェノール樹脂やエポキシ樹脂などの硬い樹脂を流して固める。形や大きさはどのような方法で観察面を作るかで決まり、自動研磨機を使うときはそれにあった型を使ってやる必要がある。後この面をサンドペーパーなどをだんだん細かくしながら、測定したい面まで磨き上げ、バフやラッピングで鏡面にする。厚みを測るだけなら#1000位まで仕上げてやれば研磨傷がやや目障りではあるがバフなどは省略しても構わない。このままでは境界が不鮮明なので、素地かめっきかどちらかを軽く薬品でエッチングしてから顕微鏡で観察して厚みを知る。

この方法はかなりの熟練を要し、少しでも傾いたり、めっき面が丸くなると正確な厚み

測定ができない。エッチングもやり過ぎるとピントが合わなくなるから、組織を見るときよりも軽めにしたほうがよい。手磨きをするなら、めっき面と平行に、できるだけ力を抜いて磨かねばならない。

f. 段差法・・・薄いめっきに適した方法で測定法の誤差範囲内で正確である。測りたい部分に境界線ができるようにマスクして、外側のめっきを薬品で溶かし去る。昔はめっき前にマスクしてからめっきをするとされていたが、この方法は境界のめっきが厚くなる欠点がある。ここにできた段差をあらさ計、光波干渉顕微鏡、原子間力顕微鏡など推定される段差に応じた段差測定装置で高さを読み取る、

g. その他・・・重量法や原子吸光光度計や比色計を使った分析法などがあるが、間接法なので省略する。

3. 硬さ。延び

めっきされた金属薄膜は、通常の冶金学的に作られたものに比べて硬く延びにくい。この原因として色々な考え方がある。一つは、素材との結晶配列や間隔のミスマッチによるひずみによるものがあげられるが、ひずみにはほかの原因も考えられる。ほかには、炭素、水素、酸素などの共電着によるもの考え方や、結晶の微細化や配向によるもの考え方もある。いずれにしても、硬さはマイクロビッカース硬度計（微小硬さ計その他も同様）の様な市販の硬さ計を用いて測る。マイクロビッカース硬度計を例にとると、四角錐の先端を持つ針を試料に載せ荷重をかけたときにできる圧痕の対角線から硬さを算出する。荷重の大きさは25～50gのことが多いが、微小硬度計でははるかに小さな圧力が使われる。荷重が小さいと荷重を除いたときの跳ね返りで硬さが硬く出やすいから、必ず荷重を併記することを忘れないようにしなくてはならない。めっき面の上から測るときは、素材の硬さの影響が出ないように、充分厚いめっきをする必要がある。普通対角線の5倍の厚みが必要とされ、少なくとも30 μ m以上が必要である。これより薄いときは、荷重の小さい微小硬度計を使ったり、厚み測定のところでも述べたような方法で断面を作り断面方向から測る。

延びは、めっきをつけたままの状態では折り曲げたときに亀裂の入る角度を求めるくらいしか方法がないので、普通は電鍍法で薄膜を作り、引張試験機で強度と延びを求める。ただ、この方法では素材が違ふこと、箔であるため界面の面積がバルクの体積に比べ大であることを頭に置いておく必要がある。

4. 結晶組織

結晶の大きなものは、金属学的な断面の研磨とエッチングの組み合わせで見ることができるが、多くの場合結晶粒が小さいので光学顕微鏡では難しい。この方法は、異常成長などの欠陥を見るのに適している。最近では、SEMが普及してきたので、延びの小さいめっきはそのまま折り曲げて、破断面を斜めから見るが多くなっている。延びの大きなめっきの時は、液体窒素で冷やして破断し観察する。原子レベルに近い組織を調べるときは、マイクロトームやイオンシンニングと呼ばれる方法を使って薄い断片を作り、これを透過型

の電子顕微鏡で観察する。この場合には、電子線回折が併用し得るのでミクロな構造まで知ることができるが、試料調製に経験が必要であり、加工による影響を考慮に入れておく必要がある。

5. 結晶構造

もっともポピュラーな手段は、X線回折法である。分析や金属のバルクを対象にしたX線回折法は、情報の深さが10 μm 位あるから、めっきの厚みはこれ以上必要である。薄膜用の斜め照射は1 μm のめっきで十分であるが、多くの装置では試料を回転させるので平均的な情報になりやすい。この方法は、試料の深さ方向の情報がすべて現れるので、普通のめっきのように厚さの成長に伴って結晶の大きさや構造が変化する場合には解析の際に気をつける必要がある。最近の装置はデータをコンピュータに取り込んで処理するので、小さなピークがノイズとして処理されやすい。微量の不純物が影響するときなどは特に気をつける必要がある。ピークの位置から結晶形、格子間隔などが、ピーク幅から結晶の大きさが計算できる。非晶質や格子のひずみなどの確認には動経分布法が使われる。最近はほとんどプログラム化されているので原理や計算方法を知らなくても装置の操作さえできれば利用できるが、専門書で一応の知識は身に付けたうえで解析することをお奨めする。

非常に厚みの薄い場合には、低速電子線回折法が有力であるが設備がないことが多い。

原子間力顕微鏡やトンネル顕微鏡で原子を直接見ることも行われるが、プローブ先端が1原子の大きさでなければならないこと。視野が非常に小さいこと。検出した原子の同定ができないので吸着原子か求めるものかの区別がつきにくいこと。などを考慮したうえで採用しなくてはならない。

構造の分布は、前に述べた透過電子顕微鏡を利用していろいろの部分の電子線回折をとるとよい。解読法はX線回折の場合と同じであるが、この場合はチャートでなく円形の写真のような形でパターンが得られることの方が多いので少し慣れが必要かもしれない。

6. 歪み

めっきの歪みは密着不良のときは膨れとなり、密着のよいときには製品の変形となって現れる。ただし、表面が縮む様な変形（引っ張り応力）の時には球や円筒形の品物を押し付ける方向に力が働くのでかえってはがれにくくなることもある。測定にはこの変形を利用する。

a. スパイラル歪み計：古くから使われている方法で、薄い金属箔をバネ状にまき、この外側にだけめっきをつける。このとき歪みがあるとばねの外側だけが伸び縮みするので、ばねの中心が回転する。あらかじめ力を加えて更正しておけば歪みの大きさと方向がわかる。簡便であるので現場でもっともよく使われるがいくつかの問題点もある。

ア 歪みを開放しながら測定しているので実際の品物の歪みより小さくなる。

イ ほかの測定法も同じであるが1方向の歪みだけを測っているので、ねじれなどが加算される。

ウ めっきが厚くなると弾性などめっき膜の機械的性質の影響を受ける。

エ 電流密度分布の影響を受けやすい

b. ストリップ式歪み計（商品名）：薄い金属箔の中央に切れ目をいれ、左右反対の面だけにめっきがつくようにしてやると歪みによって人字形に開いてゆく。この開いた幅を測ることで歪みの方向と大きさを測定するものである。スパイラルと同じ問題点があるが、開く側を固定してめっきをするとアの問題は解決する。この場合には歪みの開放に時間がかかるので注意が必要となる。スパイラル式と違い機械的な部分がないので、摩擦抵抗による誤差は少なくなる。しかし、in situ での測定は難しい。

c. ストレインゲージによる方法：九州産業大学の津留教授の考えた方法で、めっきする品物の裏側に機械の歪みを測るゲージを貼り付ける。わずかの変形をとらえるので、上の二つの方法に比べ変形しにくい材料が使える、めっき中の開放が少なくなる。ゲージの貼り方でいろいろな方向が測れる。電気信号であるので、解析が容易で経時変化がわかりやすいなどの利点がある。素材が変形しにくいので遅れて出る歪み開放をどう解釈するかが問題である。うまく品物に利用できれば、電流密度分布の影響なども測定できそうである。

d. X線による方法：機械加工などではよく使われる方法で残留歪みをX線によって測定する。めっきではうまく測定した例はほとんどないが、電鍍品などでは数日経ってから変形がわかることもあるので考えに入れておく必要がある。