高速電鍍加工の研究 (第3報)*

——スルファミン酸ニッケル液の流動電解液中におけるニッケル電鍍加工——

山 本 正 興** 佐 藤 敏 一**

Study on High Speed Electroforming (3rd Report)

——Nickel Electroforming with Flowing Electrolyte of Nickel Sulfamate Solution——

Masaaki YAMAMOTO, Toshikazu SATO

The purpose of this paper is to investigate the possibility of high speed electroforming of nickel at high current density with the flowing electrolyte method of nickel sulfamate solution. Internal stress, hardness and structure of electroformed nickel are determined, and the effects of temperature and flow speed of electrolyte are discussed. The results obtained are as follows:

(1) High speed electroforming of nickel is possible with the flowing electrolyte method of nickel sulfamate solution, and the electroforming rate is almost the same as the rate of Watt's solution.

(2) Internal stress of electroformed nickel from nickel sulfamate solution is in the low state in comparison with that from Watt's solution. Compressive stresses are often observed under some conditions of electroforming. As electrolyte temperature increases, internal stress decreases. Internal stress is affected a little by flow speed of electrolyte.

(3) Low internal stress, in the range of $\pm 5 \text{ kg/mm}^2$ (+ means tensile state, - means compressive state), is observed under the condition that electrolyte temperature is 60°C , flow speed of electrolyte is from 0.8 m/s to 5.4 m/s, current density is from 60 A/dm^2 to 120 A/dm^2 .

1. 緒 言

本研究第1報¹⁾、第2報²⁾において、硫酸ニッケルを主成分とするワット浴について、ワット浴単独の場合、ワット浴に応力減少剤を添加した場合について流動電解液方式によるニッケルの高速電鍍加工について報告した。その結果によれば、流動電解液方式により、いずれの場合についても高電流密度によるニッケルの高速電鍍加工が十分可能であることが確かめられた。ニッケル電鍍加工に使用される電解液の中でもスルファミン酸ニッケル液はワット浴に比較して電着応力の低いことが大きな利点であり、ニッケル電鍍加工の主流となりつつある。したがってスルファミン酸ニッケル液を電解液として、ワット浴使用の場合と同一原理の流動電解液方式により、高電流密度で、しかも低電着応力のニッケルの高速電鍍加工の可能性が十分考えられる。本実験ではこのような観点から、スルファミン酸ニッケル液を電解液としてニッケルの高速電鍍加工を試み、その可能性を検討することを目的とした。

2. 実験方法

基本的な実験方法は本研究第1報の場合と同じである。使用した電解液は高濃度スルファミン酸ニッケル液である。組成を表1に示す。この組成のスルファミン酸ニッケル液は現用されている電鍍加工用電解液としては最も適したものとしてされている。スルファミン酸ニッケルは市販の電気めっき用薬品を使用し、塩化ニッケル、ホウ酸は化学用試薬一級のものを使用した。所定の組成に調製後、微小電流密度 (0.05 A/dm^2) にて長時間 (20 h 以上) 空電解して不純物金属分を除去し、活性炭処理を行い有機不純物を除去、つづいてろ過して不溶性不純物を除去した。

使用した電解液温度は $45^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 、使用した液流速は $0.8 \text{ m/s} \sim 5.4 \text{ m/s}$ である。ワット浴使用の場合には液温 70°C まで実験可能であったが、スルファミン酸ニッケル液の場合には液温 65°C 以上では液の分解の可能性が指摘されており³⁾、液温 60°C が使用上の限度とされている。

表1 電解液組成

スルファミン酸ニッケル $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	塩化ニッケル $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ホウ酸 H_3BO_3
600 g/l	5 g/l	40 g/l

* 原稿受付 昭和49年12月12日。昭和47年度精機学会春季大会学術講演会(昭和47年4月5日)にて発表。

** 正 会 員 北海道大学工学部(札幌市北区北13条西8丁目)

図1 液温の電着応力に与える影響

電鍍ニッケルについては電着応力, かたさ, 結晶組織を検討した. これらの測定, 観察方法は第1報と同じである.

以上の基礎実験の結果に基づき, 簡単な円管の高速電鍍加工による試作実験を行い, 主としてかたさにより基礎実験と応用実験の結果の類似性の比較検討を行った.

3. 実験結果および考察

3.1 電着応力

電着応力に対する液温の影響を, 液流速 5.4 m/s, 4.4 m/s について図1に示す. いずれの流速においても液温上昇に伴い電着応力はしだいに引張応力を減じ, 一部圧縮応力を呈するようになる. また電流密度増加に伴い電着応力は一般に引張方向への増加を示す. いずれの流速においても液温 60°C, 電流密度 40 A/dm²~120 A/dm² の範囲で電着応力は ± 5 kg/mm² (+ は引張応力, - は圧縮応力) の範囲であり, 電鍍加工における一応の許容電着応力とされている 10 kg/mm² を十分下まわる値を示している.

図2に電着応力に対する液流速の影響を示す. 電流密度 40 A/dm² 以下では大部分の流速において 5 kg/mm²

図2 液流速の電着応力に与える影響

図3 電着応力の経時変化量

以上の圧縮応力を示し, 電流密度 60 A/dm²~120 A/dm² ですべての流速において ± 5 kg/mm² 以内の電着応力を示す. すなわち電流密度 60 A/dm²~120 A/dm² では流速の電着応力に与える影響は小さい. 60 A/dm²~120 A/dm² の高電流密度の範囲において電着応力は流速にあまり影響されず, 低い電着応力状態での高速電鍍加工が可能である. このことは電流密度, 流速が多少変化しても電着応力が低い水準に保たれることを意味する.

以上から, スルファミン酸ニッケル液を使用した場合の高速電鍍加工に適した電鍍加工条件は, 低電着応力が必要とされることを考慮すれば, 液温 60°C, 液流速 0.8 m/s~5.4 m/s, 電流密度 60 A/dm²~120 A/dm² である. これらの条件はワット浴を使用した場合の条件に比較して非常に有利な条件である.

スルファミン酸ニッケル液使用の場合にもワット浴使用の場合と同じく電着応力の経時変化が認められた. 図3に液温 60°C で流速を変えた場合の電着応力の経時変化量と電流密度の関係を示す. この場合の経時変化量は電鍍完了後室温に 100 h~150 h 放置することによりほぼ安定な状態となった場合の引張応力方向または圧縮応力方向への変化量である. 経時変化の大部分は引張方向への変化を示し, 高速電鍍加工に適していると考えられる条件, 流速 0.8 m/s~5.4 m/s, 電流密度 60 A/dm²~120 A/dm² における経時変化量はほぼ ± 1 kg/mm² の範囲であり, ワット浴についてほぼ同一条件の場合の経時

表2 電鍍ニッケル中のイオウ量

ワット浴+ナフタリン・ジ・スルホン酸ナトリウム (NDS)						
液流速 (m/s)	5.4					
液 温 (°C)	60					
NDS 量 (g/l)	1	2	3			
S 重量 (%)	0.040	0.044	0.063	0.003		
ワット浴+サッカリン						
液流速 (m/s)	5.4					
液 温 (°C)	50		60		70	
サッカリン量 (g/l)	0.05	0.1	0.05	0.1	0.05	0.1
S 重量 (%)	0.028	0.041	0.029	0.043	0.033	0.028
スルファミン酸ニッケル液						
液流速 (m/s)	0.8	2.8	4.4			
液 温 (°C)	60	60	45	50	55	60
S 重量 (%)	0.011	0.007	0.007	0.010	0.007	0.007

変化量¹⁾ $2 \text{ kg/mm}^2 \sim 4 \text{ kg/mm}^2$ に比較してかなり小さい。

電着応力の生因については本研究第1報¹⁾, 第2報²⁾において概述した。引張応力の主原因は共析した水素によるものであり, 圧縮応力の主原因は添加された応力減少剤の吸着によるものと考えられている。本実験のようにスルファミン酸ニッケル液では積極的に応力減少剤を添加しなくとも引張応力は著しく小さく, 一部圧縮応力を示すようになる。Kushner⁴⁾によれば, 本来電着された金属の電着応力は引張応力を示すものであり, 圧縮応力状態の電着応力は応力減少剤としてイオウ系有機化合物を添加した場合に電着金属中にイオウが含有されるためであるとされている。このような考え方からすれば, スルファミン酸ニッケル液使用の場合の圧縮応力の出現, およびワット浴使用の場合に比較しての著しい引張応力の減少は, スルファミン酸ニッケル液中に最初から不純物として存在する応力減少剤と同様な作用をする化合物, 電極反応により新たに生成した応力減少作用をする化合物の影響と考えることができる。最初から液中に存在するかもしれない応力減少作用をもつ化合物は活性炭処理により除去されるものと考えられる。本実験に使用した組成のスルファミン酸ニッケル液の場合, 陽極の電解ニッケル板の溶解性が非常に悪く, ワット浴の場合の数分の1程度である。したがってスルファミン酸ニッケル液使用の場合には陽極においてニッケルの溶解のほかに何らかの電気化学的な反応が起こっているものと考えられる。この結果としてスルファミン酸基 (NH_2SO_3^-)

(a) 液流速: 4.4m/s

(b) 液流速: 5.4m/s

図4 液温のかたさに与える影響

図5 液流速のかたさに与える影響

がイオウを含む他の化合物に変化する場合が考えられる。Greene⁵⁾はスルファミン酸ニッケル液の陽極反応について報告しているが, それによればスルファミン酸基からアゾ・ジ・スルホネートイオン ($\text{N}_2(\text{SO}_3)_2^{2-}$) が主として生じ, これが電着ニッケル中に吸着含有される可能性が指摘されている。アゾ・ジ・スルホネートイオンが応力減少剤と同様な作用機能をもつならば, ワット浴にイオウを含む応力減少剤を添加した場合の電着ニッケル中にイオウが含有されるのと同じく, スルファミン酸ニッケル液からの電鍍ニッケル中にもイオウが含有されている可能性が考えられる。表2に各種電解液からの電

鍍ニッケルのイオウの分析結果を示す。ワット浴単独の場合のイオウ含有量は0.003%, スルファミン酸ニッケル液の場合には0.007%~0.01%, ワット浴に応力減少剤を添加した場合には0.026%~0.063%であり, 電着応力もこの順に応じて, イオウ含有量の多いほど一般に引張応力を減じ, 圧縮応力が認められるようになる^{2), 5)}。したがってスルファミン酸ニッケル液を使用した場合の電鍍ニッケルの低電着応力はイオウ含有によりニッケル結晶内で体積を膨張させるような変化が起こり, そのため圧縮応力成分が増加し, 結果として引張応力が減少するためと考えられる。含有されたイオウは最終的にはニッケル硫化物として存在するであろうが, その過程でニッケルの体積をわずかながら膨張させ, 圧縮応力成分を増加させるものと考えられる。

電着応力の経時変化の機構については本研究第1報¹⁾, 第2報²⁾において述べたように, 電鍍完了後のニッケル結晶内部における電着応力に関する諸変化により説明できる。すなわち水素の結晶外への拡散放出による結晶格子のわずかな収縮は引張応力を増大させるように作用し, 含有されたイオウによる硫化ニッケルの生成は結晶格子をわずかに膨張させて圧縮応力を増大させるように作用する。経時変化の量および方向はこれらの原因の強弱により決定されるものと考えられる。

3.2 かたさおよび結晶組織

液温のかたさに対する影響を図4に示す。液流速のかたさに対する影響を図5に示す。図4(a)の流速4.4 m/sの場合には大部分がビッカースかたさで200~300であり, 60°C, 20 A/dm²~40 A/dm²でビッカースかたさで400を示す。図4(b)の流速5.4 m/sの場合には液温45°C~55°Cにおいて大部分がビッカースかたさで250~400を示し, 電流密度増加に伴い高電流密度側でかたさは上昇する。液温60°Cではビッカースかたさで200~300である。図5の流速の影響においては, いずれの流速の場合も電流密度増加に伴いかたさは低下する傾向が認められるが, 多くの場合ビッカースかたさで200~300である。スルファミン

(c) 電鍍ニッケルの層状組織

図6 電鍍ニッケルの結晶組織

酸ニッケル液を使用した場合の電鍍ニッケルのかたさはワット浴の場合と同じくビッカースかたさで200~300が大部分である。表2に示したスルファミン酸ニッケル液の場合のイオウ含有量では電着応力に著しい影響を与えても, かたさに対する影響は少ないといえる。

スルファミン酸ニッケル液使用の場合には, ワット浴使用の場合に認められたような電着応力とかたさの相関関係は認められない。

図6(a)に代表的な電鍍ニッケルの結晶組織を示す。図5に示したかたさと比較すると, 明らかにかたさと結

図7
円管試作実験装置

図8 電鍍円管と平板電鍍の場合のかたさの比較

晶粒度の間には対応関係がある。これはワット浴の場合と同様である。

いくつかの試料の結晶組織中に電着面に平行な層状組織が観察された。図6(c)にこの例をワット浴に応力減少剤を添加した場合の結晶組織と共に示す。この層状組織は3.1項で述べたようにスルファミン酸基の陽極反応により生成したイオウを含む化合物が応力減少剤と同様な作用をする可能性を結晶組織の面から示すものと考えられる。

4. 高速電鍍加工による円管の試作実験

従来は平板を用いた基礎的な実験を行ってきたが、基礎実験で得られた結果が実際に適用される場合、すなわち立体的な電鍍加工品を製作する場合にどの程度適用可能であるかを検討する必要がある。この目的で簡単な円管を高速電鍍加工法で試作し、基礎実験の結果と比較した。

簡単な場合として直円管を考える。電鍍ジグ、母型を図7に示す。母型材料としてアルミニウムおよび黄銅の円管を使用し、その内面にニッケル電鍍を行った。電鍍条件は低電着応力の条件を選ぶ必要があるが、基礎実験の結果および装置の関係から、液温 60°C、流速 2.8 m/s (図2参照)とした。円管を用いた場合、電着応力を測定することは困難なため、主としてかたさで基礎実験との比較を行った。

左: アルミニウム母型, 右: 黄銅母型一両端切断
電流密度: 80 A/dm², 液温: 60°C, 液流速: 2.8 m/s,
電鍍時間: 20 min

図9 高速電鍍加工による円管試作品

図8に円管電鍍加工の場合のかたさ測定結果を基礎実験の結果と比較して示す。両者のかたさと電流密度との関係はほぼ一致している。また結晶組織も図6(b)に示すように基礎実験とほぼ同じである。

以上からかたさ、結晶組織の類似性から考えて基礎実験の結果は実際の高速電鍍加工に対して十分適用可能であると考えられる。

図9にアルミニウム母型は水酸化ナトリウム溶液にて、黄銅母型は硫酸-クロム酸液にてそれぞれ溶解除去して取り出したニッケル電鍍円管を示す。

5. 結 言

スルファミン酸ニッケル液を電解液として流動電解液方式により高電流密度による高速電鍍加工を試みた結果、次の事項が明らかになった。

- (1) 電着応力はワット浴の場合に比較して一般に低く、圧縮応力を示す場合もある。液温上昇に伴い電着応力は減少する。液流速の電着応力に与える影響は小さく、広い流速範囲を使用できる。
- (2) 電着応力に経時変化が認められる。その量は引張方向、圧縮方向ともに 1 kg/mm² ~ 2 kg/mm² である。
- (3) 本実験で得られた高速電鍍加工に適した条件は、

液温 60°C, 液流速 0.8 m/s~5.4 m/s, 電流密度 60 A/dm²~120 A/dm² であり, これらの条件下で ± 5 kg/mm² (+ は引張り, - は圧縮) 以内の低電着応力にすることができる。かたさはビッカースかたさで 200~300 である。

- (4) スルファミン酸ニッケル液使用の場合に低電着応力を示すのは, スルファミン酸基の陽極反応により生成したと考えられるイオウを含む化合物が応力減少剤と同じ作用機能をもつためと考えられる。
- (5) 簡単な円管の試作実験の結果, 流動電解液方式による高速電鍍加工の実際面への適用は十分可能である。

と考えられる。

参 考 文 献

- 1) 山本正興, 佐藤敏一: 高速電鍍加工の研究 (第1報), 精密機械, 41, 10 (1975) 948.
- 2) 山本正興, 佐藤敏一: 高速電鍍加工の研究 (第2報), 精密機械, 41, 11 (1975) 1038.
- 3) A. F. Greene: Anodic Reaction Products of Sulfamate Solution, Plating, 55 (1968) 594.
- 4) J. B. Kushner: Stress in Electrodeposited Metals, Plating, 60 (1973) 1246.
- 5) B. B. Knapp: Notes on Nickel Plating from Sulfamate Solutions, Plating, 58 (1971) 1187.

—表紙写真説明—

マシュプリボリントルク <ソ連>

万能測定顕微鏡 UIM-21 型 (ミニコンピューター付)

従来の万能測定顕微鏡はX方向, Y方向2軸の測定しかできなかったが, このUIM-21型はX, Y, Z方向3軸の測定が可能である。また, 光学的な読取りのほかにデジタル読取り装置が取り付けられ, 光学的とデジタル読取りが同時に行えるようになっている。さらに, デジタル装置にミニコンピューターを接続させ, 測定時間を大幅に短縮することに成功している。

ミニコンピューターを併用した場合, 次のようなメリットがあげられる。

1. 測定物の平行度を出す必要がなく, 測定テーブルに置くだけで測定できる。
2. 測定時間が10倍以上も短縮される。
3. 計算は自動で行われる。
4. 計算されたデータが自動記録される。
5. 測定者の疲労が大幅に軽減される。

自動測定データ例 (タイプライター打出し)

測定順番	図面寸法	公 差	実 測 値	誤 差	公差外誤差
No. 1	50.000	± 0.002	+50.003	+0.003	+0.001
No. 2	40.000	± 0.002	+40.001	+0.001	0.000
No. 3	30.000	± 0.003	+29.996	-0.004	-0.001

仕 様

測 定 範 囲	X方向	200 mm
	Y方向	100 mm
	Z方向	100 mm
最小読取り値	X, Y, Z方向とも	0.001 mm (光学スケールは目測で 0.1 μ まで読取り可能)
精密回転テーブル最小目盛	5秒 (投影方式)	30秒
割出しセンター最小目盛	5秒 (")	60秒

総代理店

山本機械通商株式会社

本 社 干151 東京都渋谷区代々木5-7-5 (山本ビル) ☎(03) 467-1251
別 館 干151 東京都渋谷区元代々木町21-8(山本第2ビル) ☎(03) 469-4631
大阪出張所 干530 大阪市北区太融寺町33 (大阪合同ビル) ☎(06) 312-2851
名古屋出張所 干460 名古屋市中区栄1-5-8 (藤田ビル) ☎(052) 221-1601