第 19 図

たリン酸-クロム酸-硫酸系電解浴においては水平部分は酸化皮膜を形成する領域であり、研摩面は得られなかった。また水平部分の次の領域において結晶が露出し、さらに次の領域の電流密度浴電圧範囲において平常光輝面が得られた。すなわち第21図に示したC、D区間においては酸化皮膜が生ずる範囲であり、D、E区間においては結晶面が露出し、E、F区間において平滑光輝面が得られる。この範囲においては第21図に示した特性曲線の特異な型をすべての本系合金は示す傾向があった。これ以上の領域においては選択溶解によるピット、脱亜鉛、脱アルミニウムなどの現象を起こす条件範囲となる。

(2) 酸化剤としてのクロム酸の添加により α 単相の合金のみでなく、 $\alpha+\beta$ 二相の合金に対しても研摩効果は極めて良好な結果が得られた。

(3) スズ青銅については5%スズ青銅まではリン酸-

第 21 図

しているが、著者の行なった酸化剤としてクロム酸を添加し

第 22 図

研摩は不可能となるが、本浴に10%程度の硫酸を添加することにより、これら不溶性リン酸塩は可溶性硫酸塩に変化し、研摩効果はきわめて向上し得た。

(4) 一般に鑄造材は鑄造過程において鑄造偏析を起こすため、研摩はやや困難であり、研摩条件も一定しがたい。焼ナマン材、焼入れ材、圧延材は加工、熱処理により組織は鑄造材に比べて均一化されているため研摩は容易になってきている。

(5) $\alpha+\beta$ 二相合金の焼入れ材は鉄鋼におけるマルテンサイトの均一な微細樹状結晶を現出しているため、研摩効果はいっそう向上される。

最後に本研究に対し種々ご指導とご援助を下された武蔵工業大学呂戊辰教授、日本大学理工学部岡俊平教授に対し深謝の意を表する。(1960-7-19 受理)

文 献

- 1) P.A. Jacquet, Nature, 1076 (1935), Compt. rend. 201, 1473 (1935) Trans. Electrochem. Soc. 69, 629 (1936)

丸棒原型からの電鍍殻分離に関する研究

木 下 直 治* 川 上 賢 蔵* 木 村 清*

Study on Separation of Electroformed Shell from a Mold

Naoharu KINOSHITA* Kenzo KAWAKAMI* Kiyoshi KIMURA*

Nickel-electroforming is used for obtaining a nickel-replica by means of electrodepositing nickel on a mold.

In recent years, electroforming technique has made great progress, yet there remained some difficult problems to be solved.

Of these problems, it is most essential for electroforming engineers to find out suitable methods for separating the electroformed shell from mold.

By this study, it was revealed that the high tensile stress, generated in the electroformed nickel, might oppose to the separation of the electroformed shell from mold.

It was also observed that, if the electroformed Nickel has extremely low tensile stress or compressive stress, the electroformed shell might easily be separated from mold.

* 理化学研究所(東京都文京区上富士前町) The Inst. Phys. and Chem. Research

1. 緒 言

電鍍法で実際に製品を造ろうとする場合、いろいろな事柄が問題となるが、中でも析出金属の機械的性質、電着の際に生ずる内部応力、原型表面への均一電着性、電着殻分離のための前処理法などがあげられる。そして、この中でも電着殻分離に関する問題は、他のそれに比較して軽視されがちに思える。

平型原型の場合は、分離皮膜の生成方法さえ誤まらない限り特別に問題ないが、丸棒や角棒原型の場合は考慮すべき問題点が含まれているように思える。

そこで、本研究では、スルファミン酸ニッケル浴を電鍍浴として、丸棒原型をテストピースとして、電着殻分離の難易に影響を与える問題点を追求してみた。

2. 実験方法および結果

実験〔1〕

実験〔1〕で使用した電鍍浴は下記の組成である。

スルファミン酸ニッケル	450 g/l
ホウ酸	45 "
活性剤	0.4 "
pH	3~3.5
温度	50±3°C
電流密度	5~6A/dm ²

薬品は、すべて試薬一級を用い、液の調整後、活性炭処理、ろ過、空電解を行ない、きれいな電着物の得られることを確かめた後に使用した。

陽極は 15×80×320mm の大きさの電気ニッケル板をサランの隔膜で包み、液に入れた。

槽の大きさは 30l の液容量をもつ耐酸丸型槽である、温度調整は、サーモスタットを使用し、50±3°C に落ち着くようにした。

pH はスルファミン酸と炭酸ニッケルで調整、その測

写真 2 実験〔1〕,〔2〕のテストピース

写真 3 実験〔3〕のテストピース

定は pH 比色試験紙と電氣的測定の両方によった。

また、液のカクハン方法は陰極回転式とし、その回転数は約 40rpm とした。

電鍍装置・回転装置を写真 1 に示す。

写真 2 は、実験〔1〕で使用したテスト・ピースで、底部の径 30φ、長さ 50mm の丸棒に 0° から 10° まで 1° づつ異なったテーパをつけた 11 種類のステンレス製である。

電鍍後、その殻を分離するための分離皮膜の生成には、5 g/l、10 g/l、20 g/l、のカセイソーダ溶解液を用い、電流密度を 5A/dm²、陽極電解時間を 5sec 一定とした。

また、電鍍殻の分離には第 1 図のようなものを用いた。この装置の使用方法は、電鍍後のテストピースに 50 cm の長さの支柱を立て、その支柱に荷重受ケと 500gr の衝撃荷重とを備え、両者とも上下に自由に動かせるようにした。そして、テストピースは支持台にのせた。その後、衝撃荷重と荷重受ケとの距離をあらかじめ決めておき、衝撃荷重受ケの上に落下させ、その衝撃でテストピースと電鍍殻とが分離するようにし、その荷重の大きさを比較し、分離皮膜の影響を調べた。

実験の結果は第 2 図に示してあるように、テーパの大きいテストピースはその衝撃荷重が小さくてすむが、分離皮膜を比較してみると、どれがよいかということは一概には決められない。

このことから、分離の際に影響を及ぼすのは、他の要素つまりテストピースの表面状態や電着の際の内部応力などが、大きな原因であるように思える。

それゆえ、実験〔2〕では、内部応力の影響を調べることにした。

実験〔2〕

テストピースは実験〔1〕の場合と同じものを用い（写

写真 1 電鍍・回転装置

第 1 図
分離装置

第2図 分離皮膜の分離度に及ぼす影響

第4図

第3図 ストレスが分離に与える効果

第5図 実験[3]における電流密度と応力の関係

真2), 電鍍浴は実験[1]の組成に内力減少剤を添加したものを用いた。

スルファミン酸ニッケル	450 g/l
ホウ酸	45 "
活性剤	0.4 "
内力減少剤	1 "
pH	3.0~3.5
温度	50±3°C
電流密度	2, 5A/dm²

分離皮膜は、陰極に鉄板を用い、次の条件で生成した。

カセイソーダ	5 g/l	溶解液
常温		
電流密度	5A/dm²	
電解時間	5sec	

また、内部応力は、性質の異なった2種類の応力を電流密度で調整した。

電流密度は 2A/dm² でコムプレッション・ストレス - 6000psi の値を、5A/dm² でテンサイル・ストレス + 7000psi の値をそれぞれ得た。

その結果は、第3図のとおりで、コムプレッション・ストレスの場合、テーパの大小にかかわらず、同程度の衝撃荷重で分離している。しかるにテンサイル・スト

スの場合は、テーパの大小によって、その分離衝撃荷重に大きな差がある。

このことから判断してみるに、電着殻分離の難易に影響を及ぼす一要因は、電着の際の内部応力であるといってもさしつかえないと思う。

ただし、以上の実験では、テーパ0のテストピースについては実験していない。しかし実際にはテーパ0の丸棒あるいは角棒に電着する場合もあるわけである。

それゆえ、実験[3]では、テーパ0の丸棒について実験することにした。

実験[3]

実験[3]で使用したテストピースは、写真3に示す。

ところが、ここで問題となるのがテストピースの表面状態で、もし機械的精度が粗雑でキズがある場合は、第4図でもわかるとおり、析出物は当然キズの部分にも入りこんでゆくから、分離の際にはその部分がひっかかりとなって、aあるいはbの部分の原型または電鍍殻がこわれる。したがってこういう場合には本来の意味での分離に必要な力がわからなくなってくる。それゆえ、この意味から本実験でのテストピースの表面状態は、切削機械の許す最大限の精度を出し、表面アラサを $0.5\mu H_m-x$ 程度にした。

また、このテストピースの中心部には 6ϕ のネジ穴を切ってあるが、これは第1図のような分離装置では正確な分離度を測定しがたいので、引張試験機を利用するためである。電鍍後、このネジ穴にネジをはめこみ、試験機にはさみ、上下に引張り、テストピースの両方あるいは片方だけが電着殻より抜け出るまでに必要とする力を試験機の指針で読みとり、それを分離度と規定した。

単位は、kg で表わす。

使用電鍍浴は下記の組成である。

スルファミン酸ニッケル	450 g/l
ホウ酸	45 "
活性剤	0.7 "
内力減少剤	0.4 "
pH	3.0~3.5
温度	50±3°C

電着の際の内部応力を電流密度でいろいろと変え、次の3項目について分離度を測定した。

- (1) 電着ニッケルの厚サの効果
- (2) テストピースの外径の効果
- (3) 電着面積の効果

以上について、テストピースはそれぞれ変えた。

(1) で使用したテストピースは、外径 20φ、長サ 40 mmで、電着ニッケルの厚サはそれぞれ 0.2, 0.5, 1.0

写真 4

写真 5

写真 6

と変えた。

(2) で使用したテストピースは、長さ 40mm、電着ニッケルの厚さ 0.5mm を一定とし、外径を 10φ, 20φ, 30φ と変えた。

(3) では、直径を 20φ、電着ニッケルの厚さを 0.5mm 一定とし、長さを 20mm, 30mm, 40mm と変えた。

また、使用電流密度と内部応力の値は下記のとおりである。第 5 図はそのグラフである。

3A/dm² でストレスの値は -7000psi

5A/dm² でストレスの値は 0 (ただし正確に 0 というわけではなく、0 近辺という意味である)

7A/dm² でストレスの値は +7600psi

テストピースは、写真 4, 5 のように治具に組んだ。そして、そのあと、次の順序に従って前処理を施した。

脱脂→水洗→酸洗い→水洗→シアン化銅メッキ→水洗→酸洗い→水洗→ニッケルメッキ→水洗湯洗→乾燥→バフ研磨→脱脂→水洗→陽極電解(分離皮膜の生成)→電鍍

写真 6 は、電鍍後のテストピースで、右側が殻より分離するところ、左側は、殻より分離したテストピースとその状態を示す。

実験 [3] の結果を第 6 図、第 7 図、第 8 図に示す。

なお、内部応力の測定には、コントラクト・メーターを使用した。これは、正確にその応力を測定することは不可能なので、多少の誤差があったことを付記しておく。

3. 考 察

以上、実験 [1], [2], [3] で、電着殻分離の難易に及ぼす原因を調べたわけである。

実験に入る前は、分離皮膜が大きな役割を果たすのではないかと思われたが、結果は前述のごとく、あまり大きな影響は与えなかった。もっとも、本実験では、カセイソーダ溶液による分離皮膜しか考慮しなかったが、これは今までの経験上、他の化学的方法よりも、安全かつ簡単であったからである。

電着殻分離の難易に対して、分離皮膜の影響がないとすれば、他にその原因があるわけであるから、実験 [2] では、その最も大きな役割を果たしていると思われる内部応力について調べた。その結果は、最初の推察どおり、テンサイル・ストレスよりもコンプレッション・ストレスの場合がより簡単に分離できた。

ところが、テーパのないテストピースについては調べなかった。しかし、分離に際し、最も大きな影響を受けるのは、テーパのない場合と思われるので、実験 [3] では、そのテーパが 0 の場合について調べた。

また、電着の際の内部応力の測定および調整には、多少の誤差はあったと思うが、分離の際の力は、次の式で表わされるものと考えた。(第 9 図参照)

$$P = kp \quad \text{ただし} \quad p = \frac{2t\sigma}{d}$$

第 6 図 電鍍殻の厚サの効果

第 7 図 外径の効果

第 8 図 電着面積の効果

P : 分離度 (引張荷重) (kg)

第 9 図

k : テストピースの表面状態によって左右される実験
ファクター

t : 電鍍殻の厚さ (cm)

σ : 内部応力 (kg)

d : テストピースの直径 (cm)

p : 垂直応力 (kg)

上式より、実験〔3〕における結果を検討してみると、
実験項目〔1〕,〔2〕,〔3〕を通じて、テンサイル・スト
レスの場合は上式とだいたい一致するように思えるが、コ
ムプレッション・ストレスとストレス0の場合は、いずれ
もある一点で交差している。これは、テストピースの表
面状態や、その他の実験誤差によるものと思う。

4. 結 論

本研究で判明したことを簡単に述べると、次のことが
いえる。

(1) 丸棒原型から電着殻を分離する場合、その分離皮
膜にはあまり影響は受けない。

(2) 電着殻分離を考慮する場合、電着の際に生じる内
部応力を無視してはならない。

(3) その内部応力の種類は、コムプレッション・スト
レスの場合が、殻分離に対して最も好結果を与える。

(4) テーパのある場合が、テーパのない原型よりも、
殻分離においては容易である。

(5) 丸棒の径は、ある程度大きいほうが分離時には容
易である。

本研究は昭和34年度通産省金属工業応用化学研究補助
金によって行なわれた研究の一部である。ご指導をいた
だいた大越諄博士ならびにストレス測定について著者に
助力された大庭栄子嬢に感謝します。(昭和35年6月、
金属表面技術協会第22回講演会で講演)

(1960-7-19 受理)

会 告

金属表面技術協会創立10周年記念

松 本 講 演 会

共 催	金属表面技術協会・長野県
後 援	松本市・松本商工会議所・長野県機械金属工業振興協会・生産技術者連盟松本支部
期 日	10月31日, 11月1・2日(月・火・水)
会 場	長野県松本会議場(松本市鷹匠町)
講演内容	1. アルミニウム上のメッキ……………工 技 院 機 械(試) 岸 松 平 2. 超音波洗浄……………海 上 電 機(株) 米 山 薫 3. メッキ工業の現在と今後の問題……………技 術 士 村 上 透 4. バレル研磨……………東 京 大 学 倉 藤 尚 雄 5. 新しい光沢銅メッキ法について……………(株)上村長兵衛商店 久 保 光 康 6. 表面硬化……………早 稲 田 大 学 上 田 重 朋 7. メッキ液口過の新しい問題点……………(株)三進製作所 柳 下 相 三 郎 8. 廃液処理……………栗 田 工 業(株) 泉 名 嘉 勝 9. 精密機械の塗装……………関西ペイント(株) 蜂 谷 久 雄 10. アルマイトについて……………都 立 工 奨 館 福 島 敏 郎 11. 自動メッキ装置について……………大日本機械工業(株) 未 定 12. メッキ電源について……………(株)中央製作所 未 定
見 学 会	期 日 11月2日 見学会 (株)ヤシカ, (株)諏訪精工舎

大 阪 講 演 会

共 催	金属表面技術協会・日本溶射協会
後 援	兵庫県・神戸市・神戸鍍金研究会
期 日	11月17~19日(木・金・土)
講 演 会	期 日 11月17日 会 場 神戸中小企業労使センター(市電下山手4丁目下車) 講 師 甲南大学…川崎元雄, 武蔵工業大学…加瀬敬年, 大阪工業試験所…田中広古, 大阪府立大学…美馬善文
特別講演会	期 日 11月18日 場 所 神戸中小企業労使センター 講 師 応用化学研究所…西村秀雄
見 学 会	期 日 11月19日 見学先 三菱金属鋁業(株)または湯浅電池(株)