

電 鋳 の

最 近 の 進 歩

東京工業大学工業材料研究所 工博 小 島 武

1. ま え が き

電鋳法とは母型に電解によって金属を適当な厚さに電着させたのち、これを母型よりクハ離して、金属製の正確な複製を造る方法である。たとえば、美術工芸品、食器類、レコードの型、印刷の電胎版などの製造に広く愛用され、最近ではプラスチックの型としても適用範囲が拡大されてきつつある。本法にも次に述べるような長所や短所があるので、これらを十分に理解して、適用範囲を誤らぬよう配慮する必要がある。たとえば、利点には、

① 電着物のカタサ、引張強さなどの諸性質は電着条件のいかんにより比較的容易かつ相当広範囲に変化させる。

② 複製品の寸度は、たとえば 0.00025 mm 程度のようにきわめて精密にすることができる。

③ 複製品の表面は光沢をもち、内面でも 5 micro mm 程度の平滑さに仕上げる。

④ 複製品の厚さは 0.00025 mm くらいより厚い方は相当厚いものまで任意にできる。

⑤ 複雑な母型を用いても一回の電着操作により精密な複製を容易に造ることができる。

⑥ 細かい模様再現も可能であり、 0.00005 mm 程度の印も容易に再現できる。

⑦ 半・自動制御操作が可能であり、しかも高価な機械を必要としない。

などが数えあげられる。その反面、欠点としては、

① ファラデーの法則にしばられるので、操業に比較的時間を要し、床面積当たりの生産量は少ない。

② 母型の細かいキズまでが複製品に再現されてしまう。

③ 母型の作成やその表面の電導性皮膜形成のために相当の熟練を必要とする。

④ 母型の隅やクボミなどには均一の厚さに電着物をつけにくい。

⑤ 一般的な簡単な形の母型の複製には、他の方法に比し割高につく。

などの諸点が考えられるのである。

2. 母 型

2-1 非金属材料

ロウまたはロウ調合物、ゴムまたはゴム調合物、合成樹脂類、石コウ、ガラス、木材、紙、レキ青質物、皮革、織物、金属セッケンなど、後述の電導性皮膜の形成するものであればいかなるものでも使用可能である。

2-2 金属材料

鋳物、プレス製品、切削および電気的析出物など大概の金属材料が使用可能であるが、原則として電気化学的にきわめて卑な金属または合金類、たとえばマグネシウム、アルミニウムおよび亜鉛ダイカスト合金などは使用しにくい。鋳物として特別なものには Sn, Pb, Bi, Cd などの二元、三元または四元の易溶性合金がよく利用されている。

3. 電導性付与法およびハク離皮膜形成法

非金属材料の母型のある種のものにはあらかじめ防水工法を施す。たとえば、ジェラック、ワニス、ラッカーおよびロウの薄膜を施し、また、特にロウの溶解物中に浸せきしたりする手段がよくとられる。

電導性付与法には大別して物理的方法と化学的方法がある。前者には黒鉛塗マツ法、金属粉末塗マツ法、スパッタリング法、エバポレーティング法などがあり、後者には金属還元法があり、これにより銀鏡や銅鏡をつける。銀鏡は最近 2 頭ノズルスプレーガンを用い、一方のノズルより硝酸銀液、他方より還元液を噴出させ、簡単、容易に目的物表面に形成されるようになってきた。これにはさらに塩化第一スズ溶液によるセンシタイザと称する前処理を施す必要があり、これも多量生産の場合にはスプレーガンによって行なうように変ってきた。母型が合成樹脂の場合にはハウフ化スズをこの目的のために使用するとよいという報告もある。最近では無電解ニッケルメッキ法をも電導性付与の目的に愛用される。特殊な合成樹脂材料には酢酸ビニルと塩化ビニルとの共重合体にカーボンブラック、銅粉、銀粉を混合し、熱可塑性とともに電導性をもそのまま付与せしめたもの

第 1 表 ハ ク 離 皮 膜 の 例

皮 膜 の 種 別	皮 膜 材 料	下 地 金 属	皮 膜 形 成 方 法	特 長
機 械 的 に つ け た 皮 膜 (有 機 物)	ペイント, バニッシュ, ラッカー, 合成ゴム	全 金 属	ブラッシング, 浸セキ, スプレ—イ—ン	低廉, 操作容易, 厚くなる欠点あり
	ロウおよびグリース	同 上	ブラッシング, 溶液物中への浸セキ	同 上
	コロイド状グラハアイト (粒厚 0.000005 mm)	同 上	ブラッシング, 過剰は流水で流し去る	同 上
化 学 的 処 理 で つ け た 皮 膜 (無 機 物)	酸 化 物	銅, Ni, Cr, およびそれらの合金	電解洗浄液中, または 10% NaOH 溶液中で 6V, 5~60sec 交流電解	容易, 迅速, うすくてよい。ただし, 液の組成, 温度, 浸セキ時間に注意を要する。
	ク ロ ム 酸 塩	Cr, Ni, Ag, Cu, Pb,	クロム酸塩または重クロム酸塩の 0.1~1.5 oz/gal の溶液中に 5~45 sec 浸セキ	
	硫 化 物	Ni, Pb, Ag, Cu, Bi	硫化ナトリウム 1oz/gal (Ni のときは 2oz/gal) の溶液中に浸セキまたはブラッシング, 時間不定	
	ヨ ウ 化 物	Ag または Ag 合金	ヨウ化液に 10~30 sec 浸セキ	
易 溶 合 金 皮 膜	Sn, Pb, Cd, Bi などの合金	全 金 属	0.00025~0.005mm の厚サ	高温の油中で電鍍後にとかし去る。厚くなる欠点あり。

もある。また, Du Pont 社の No. 4922 ペーストは, 目的物に塗布しただけで非金属材料を電導性にするとのことである。

ハク離皮膜の種類, その材料, 下地金属, 皮膜形成方法, その特長などを第 1 表に列記して参考に供しよう。

4. 浴の種類と電着物の機械的性質

電鍍法には Cu, Ni, Fe および Ag などが主として用いられている。わが国ではまだ主として旧来周知の酸性硫酸銅浴が調製が安くてすみ, 管理が比較的容易なために盛んに愛用されているが, 最近, 特殊なものとして, 高速度電着を主眼とし, ホウフツ化銅浴, ケイフツ化銅浴, チタンフツ化銅浴, アルカンスルホン酸銅浴などが注目されつつある。合成樹脂成型用型としては Cu では若干強度が不十分なので, これには Ni, Fe の電鍍型が用いられる。これらはまた, レコードの圧搾成型用スタンパー原盤の製造, 印刷用電胎版の製造, 歯科用ロガイ板の作成, 化学装置のライニング, 機械部品の肉付ケ, 肉盛りなどにも愛用されている。それぞれ, 硫酸塩浴 (Ni の場合はワット浴と称している), 塩化物浴, ホウフツ化物浴などがあり, Ni の場合には, これらのはかに, スルファメート浴, 無電解ニッケルメッキ浴なども発表され, 利用されている。

これら, 電鍍法でえた電着物の機械的性質の概要を第 2 表に示して参考に供しよう。

文 献

(1) Kushner, J.B., Met. Fin., 54, 48, 58 (1956)

第 2 表 電 鍍 法 に よ る 電 着 物 の 性 質 概 要

金属種別	浴 の 種 別	カ タ サ (ビツカーズ)	伸 ビ 率 (% 5 cm)	引張強サ (Psi×10 ³)
Cu	酸 性 硫 酸 銅 浴	40~85	15~40	33~68
	” + 添 加 剤	80~180	1~20	69~90
	ホ ウ フ ツ 化 銅 浴	40~75	6~20	17~40
	高 速 電 着 用 シ ア ン 化 浴	100~160	30~50	—
	” + P.R. メッキ法	150~220	6~9	100~110
Ni	ワ ッ ト 浴	100~250	10~35	50~80
	” + 添 加 剤	300~650	12~20	—
	塩 化 物 浴	230~300	10~21	90~125
	ホ ウ フ ツ 化 物 浴	125~300	5~32	55~120
	” + 添 加 剤	400~600	1~4	20~200
	ス ル フ ア メ ー ト 浴	200~550	6~30	60~130
	” + 塩 化 物 浴	200~625	3~5	94~155
	ニ ッ ケ ル + コ バ ル ト 浴	300~600	—	—
Fe	無 電 解 メ ッ キ 浴	500~780	0.3	—
	硫 酸 塩 浴	180~400	0.3	110~120
	塩 化 物 浴	125~220	10~50	47~113
	ホ ウ フ ツ 化 物 浴	—	—	—
Ag	混 合 浴	180~230	5~20	60~90
	高 速 度 電 着 用 シ ア ン 化 浴	55~130	10~20	35~50

(2) Rubinstein, M., Met. Fin., 54, 52, 56, 58 (1956)
(3) Blair, T.S., Iron Age (April. 1, 1954)
(4) Metzger, W.H., Tool Eng. (Aug. 1954)
(5) Schore, E., Met. Fin., 52, 74 (1954)
(6) Narcus, H., A.E.S. Proceedings, 139 (1954)
(7) Krumbeck, W.J., Plating, 39, 1222 (1952)
(8) Peters, E.I., A.E.S. Proceedings, 69, (1950)
(9) Blum, W. & Hogaboom, G.B., 1949 McGraw-Hill, Chapter XII, p.220
(10) Koessler, K.I. & Sloan, R.R., A.E.S. Proceedings, 65 (1950)
(11) Prine, W.H., Products Eng. Dec. (1948)
(12) Rubinstein, M., Met. Fin., 46, 52 (1948)
(13) Orbaugh, M.H., The Monthly Review, 34

- (1947)
 (14) Kasdan, A.S., A.E.S. Proceedings, 115 (1947)
 (15) War Department : A.E.S. Proceedings, 122 (1947)
 (16) Clauser, H.R., Precision Materials & Methods, (July, 1946)

- (17) Wein, S., Metal Industry Pub. Co (1945)
 (18) Groy, A.G., John Wiley & Sons, Inc. (1953)
 (19) Metal Finishing Guide Book (1960) & (1959)
 (20) 伊勢秀夫, 金属, 29, 932, (1959); 金属, 30, No., 28, (1960)

化学メッキ

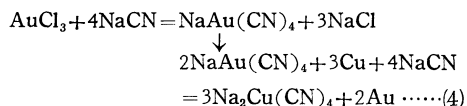
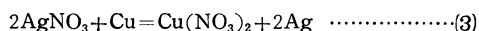
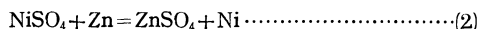
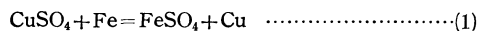
武蔵工業大学 理博 呂 戊 辰

1. はじめに

化学メッキとは電気エネルギーを用いずに金属塩水溶液中の金属イオンを置換反応,あるいは酸化還元反応により他の素地表面に析出させる方法をいう。

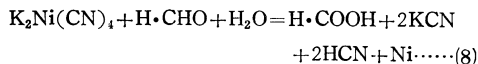
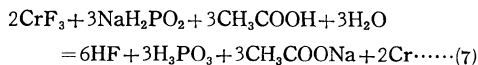
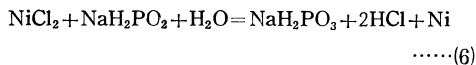
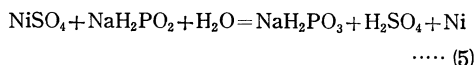
置換反応による化学メッキは古くからあった。

例を示すと,



(1)~(3)は単置換, (4)は複置換にはかならない。

これにたいし, 酸化還元反応による化学メッキは還元剤の存在する金属塩水溶液中の金属イオンを他の金属表面へ析出させる方法で, 厚いメッキ層を得ることができるほか, きわめて密着性がよいのが特徴である。その例を示せば次のとおりである。



(8)は $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ または $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ を $\text{H} \cdot \text{CHO}$ に置換えても Ni は析出する(5)~(7)は還元剤による析出で, 全く前述の置換析出とは対象的で, 工業的にはかなりの利用価値がある。その顕著な例は, 品物の形状いかんにかかわらず, 析出物に Pin-hole がなく, しかも, 厚さが均一

であり, 耐食・耐摩性に富んで, Zn , Sb , Pb , Sn などを除き, 諸金属およびその合金と, 不導体までがメッキ可能で, 特に熱処理の条件により, そのカタサが硬質クロムに匹敵するという特性がある。

したがって工業材料表面へのサビ止メはもちろん, 耐摩耗, または, 従来メッキ困難であったものが, 本法を応用することによって, その表面を保護することができる。

2. 化学メッキの沿革

化学メッキは前述のとおり, 電気エネルギーを用いずして, 理想的なメッキができるということから, この方法の研究は古くから行なわれていた。

資源的に恵まれないわが国としては, 経済的見地から第二次大戦中は平田氏の提案した「無陽極メッキ」がほぼ現在の化学メッキに該当するものであろう。

しかし, 当時の情勢から勘案すると, 置換反応によるメッキから出発したもので, サビ止メ, 耐摩耗, 密着性などはきわめて不満足であった。第二次大戦後, 金属表面処理でもっとも打撃を受けたのはニッケルメッキであった。資源的に国内はほとんど産出せず, 外国に依存していたので, 政府の統制による割当が実施され, 重要産業に重点的に配給した。この当時から化学メッキを考えないことはなかったが, 薬品の入手難で, 研究が進歩せず, わずかに著者の次亜硫酸ナトリウム, ギ酸, ホルマリン, ハイドロキノンなどによる還元メッキが行なわれていたに過ぎない。ほぼこの時期に1946年米国のBranner氏が石油の合成研究に偶然に次亜リン酸ナトリウムによる還元でニッケルが析出することを見出した。これを用いて工業的に基礎をつくったのは General American Transportation Company である。

その後, この研究が注目されて, 1953年にBranner氏