脆性材料による銀のラッピングに関する研究 (第1報) *

— ラップ液中の塩素イオンの影響 —

藤 本 隆 士 **

友 田 進 ***

Study on Lapping Characteristics of Silver using Brittle Material (1st Report)

— Effect of Chlorine Ions in Lapping Liquid —

Takashi FUJIMOTO and Susumu TOMODA

The authors have recently researched interesting phenomena on lapping tests for a glass on a silver lapping plate using different quaternary ammonium chloride solutions. The silver lapping plates were not worn during the lapping process even under the condition of large stock removal of the glasses. In this research, glasses, silicon wafers and ceramics were used as lapping plates for lapping test in the various quaternary ammonium chloride compound solutions as suspensions with aluminium oxide abrasive grains. It inquired into relations between the phenomena and concentration of NaCl, KCl, NH_4Cl and ZnCl_2 solutions, too. The surfaces of silvers were observed by SEM and EDX after lapping test. In the case when NaCl, KCl, NH_4Cl and ZnCl_2 lapping solutions were used on glass lap plate, also stock removals of silvers become zero. Any differences of structures on the silver surfaces were not observed after lapping by SEM and EDX even if this phenomenon occurred or not.

Key words: pH, lapping, wear mechanism, silver, glass, chloride

1. 緒 言

加工変質層の軽減, 工具管理の容易さおよび工作機械の安価などの理由により, 精密加工の前加工としてラッピング工程を取り入れることが多い。ラッピングでは, 工作物の表面粗さを向上させるとともに, ラップの形状を試料に写すことにより形状精度も向上させている¹⁾。そのため, ラップの形状精度の管理が重要になってくる。

ラップの形状精度を損なう原因として, 研磨中の偏摩耗によって生じるラップの平坦度の低下が挙げられる。ラップの平坦度の低下はその修正に時間と装置が必要になる。そこで, 加工精度を維持しながら生産性を向上させることが重要な課題となる。

ラップの摩耗に関しては, 材質や研磨機構などの観点から多くの報告がなされている²⁾。しかし, ラップ液に注目した研究は少なく, ラップ液の性質とラップの摩耗を関連付けた結果が報告されているにすぎない³⁾⁴⁾。

友田らは, ラップ液として四級アンモニウム化合物水溶液を用い, ガラスラップで銀を研磨した場合に, 銀が研磨されない現象を観察している。また, 銀ラップでガラスを研磨する場合, 四級アンモニウム化合物水溶液をラップ液として用いた方が精製水を用いたときよりガラスの研磨量が増加することを明らかにしている⁵⁾。つまり, 銀ラップでガラスを研磨する場合にラップの平坦度を損なわない, いわゆる無摩耗ラップ構築への展望を見いだしている。また, この現象には, 研磨中に生じるガラスの微細摩耗粉と界面活性剤中のメチル基との水素結合による影響が関与していると推測している⁶⁾。

しかし, この現象が生じるメカニズムについては, いまだよくわかっていない。そこで, 本現象の発現に大きく関係すると考えられる研磨面の特性, ラップ液の性状変化の影響を調べるために, ラップとしてガラスやセラミックスの脆性材料を用いて銀試料をラップ仕上げし, 研磨抵抗の測定, ラップ液の pH 測定, 研磨面の観察等により実験的な検討を行った。

2. 実 験 方 法

2.1 試料および実験装置

銀ラップでガラス試料を研磨する場合, ラップの摩耗量が小さく測定しにくい。本研究では, ラップと試料の関係を逆にし, ラップとしてガラスまたはセラミックスを用い, 銀試料をラッピングし, その研磨量を測定した。

試料は純度 98 % 以上, 直径 20 mm, 厚さ 5 mm の円盤形純銀の端面を用いた。全ての実験前に毎回, 試料の片当たりを防ぐためにラップのドレッシングを行い, 試料を湿式ラップにて仕上げた。試料の仕上げは実験と同様にあらかじめドレッシングを施したガラスラップ上で, 精製水と WA #800 の砥粒を用いて行った。試料表面の断面形状は, 約 20 μm 程度中高になっており, 表面粗さは R_a で約 0.4 μm であった。

装置は市販のしゅう動式ラッピング装置を基に自作したものを用いた。図 1 にしゅう動式ラッピング装置の概観を示す。試料は, 中空のホルダに差し込まれた試料取付台に固定されている。ホルダのあたり面には試料と同じ材質の銀板を取り付けてある。ガイドリングと試料取付台は, 回転するラップ上で試料取付アームの二つのコマに支持されて反時計方向に自転する。研磨中の抵抗すなわちアームに作用するモーメントは試料取付アームに貼ったひずみゲージにより測定する。

ここで測定される研磨抵抗は, 測定試料とガイドリングあたり面の合計となる。銀試料の摩耗量は実験前後の試料質量

* 原稿受付 平成 18 年 5 月 11 日

** 正 会 員 弓削商船高等専門学校電子機械工学科
(愛媛県越智郡上島町弓削下弓削 1000)

*** 正 会 員 弓削商船高等専門学校商船学科

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus

Table 1 Experimental conditions

Apparatus		Sliding type
Workpiece		Silver
Abrasive grain (Average grain size)		WA #800 (15 μm)
Pressure		20 kPa
Lapping time		20 min
Lap	Material	Glass, Silicon, Alumina, Magnesia, Silicon Nitride
	Revolution	30 rpm
Suspension	Grain	3 g
	Surfactant	10 ml
Surfactant concentration		2 wt%

を電子天秤を用いて測定することで求めた。なお、試料面積は 314 mm^2 、試料ガイドの自重が約 1100 g 、あたり面の面積は約 554 mm^2 であるため、面圧は試料、あたり面ともに約 20 kPa となる。

2.2 実験条件

表 1 に実験条件を示す。砥粒は平均粒径 $15 \mu\text{m}$ の WA 砥粒を用い、ラップ回転数 30 rpm 、ラップ圧力 20 kPa で 20 分間研磨した。ラップ材質は、ガラス、シリコン、およびアルミナ、マグネシア、窒化ケイ素の三種類のセラミックスを使用し、ラップ液として、表 2 に示す 4 級アンモニウム化合物の 2 wt% 水溶液を用いた。なお、実験では WA 砥粒 3 g をラップ液 10 ml に加え、実験開始前に 1 回のみ供給した。

3. 実験結果および考察

3.1 研磨抵抗および研磨量

図 2 に、ラップ液を (a) から (p) まで変えて、ガラスラップで銀を研磨したときの研磨量を示す。

(a)~(g) に示すラップ液を用いた場合、銀はほとんど研磨されず、(h)~(p) のラップ液を用いた場合とは研磨量が大きく異なっている。銀が研磨される場合と、されない場合について研磨の機械的な機構が異なっているとすると、研磨抵抗に違いが現われてくると考えられる。そのため、このときの研磨

Table 2 Surfactant solutions used in the experiments

(a)	Tetramethylammonium chloride, pH 5.37 $(\text{CH}_3)_4\text{NCl} = 109.60$
(b)	Phenyltrimethylammonium chloride, pH 5.98 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl} = 171.67$
(c)	n-Tetradecyltrimethylammonium chloride, pH 5.08 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl} = 291.95$
(d)	n-Hexadecyltrimethylammonium chloride, pH 5.02 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl} = 320.00$
(e)	Benzyltrimethylammonium chloride, pH 5.41 $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl} = 185.70$
(f)	Hexamethonium chloride, pH 5.13 $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 273.29(\text{Anh})$
(g)	n-Dodecyltrimethylammonium chloride (DTAC), pH 6.01 $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl} = 263.89$
(h)	Triethylmethylammonium chloride, pH 5.46 $\text{R}_3\text{NCH}_3\text{Cl}$, $\text{R} = \text{C}_6 - \text{C}_{10} = 136.5 - 184.5$
(i)	Tetraethylammonium chloride, pH 6.02 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NCl} = 165.71$
(j)	Dodecylamine Acetate, pH 6.43 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2\text{CH}_3\text{COOH} = 245.41$
(k)	Benzyltrimethylphenylammonium Chloride, pH 4.60 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl} = 247.77$
(l)	Benzyltri-n-butylammonium Chloride, pH 5.96 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3\text{Cl} = 311.94$
(m)	Tetra-n-amyllumonium Chloride, pH 6.09 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4]_4\text{NCl} = 334.03$
(n)	Trimethylstearylammionium Chloride, pH 4.38 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl} = 348.06$
(o)	Alkylbenzyltrimethylammonium Chloride, pH 5.42 $[\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl} = 368.04$
(p)	Benzyltrimethylstearylammionium Chloride, pH 5.37 $\text{C}_{27}\text{H}_{50}\text{ClN} = 424.15$

抵抗にどのような違いが生じるかについて調べた。研磨抵抗は実験開始直後は大きく、その後徐々に小さくなり、ある一定値で安定する傾向を示した。そこで、実験開始後約 10 分経過し研磨抵抗の変化が安定したときの値を測定した結果を図 3 に示す。

また、図 4 は界面活性剤が研磨抵抗に及ぼす影響を単独で見るために、同様の実験条件で、WA 砥粒を入れずにラップ液のみで実験した場合の結果である。この場合も、ラップ液 10 ml を実験開始前に 1 回のみ供給し、実験開始後約 10 分して研磨抵抗の変化が安定したところで測定した。

図 3 より、ラップ液の種類による研磨抵抗の差は、銀が研磨されない場合のほうが、研磨される場合より、研磨抵抗のばらつきが少なくなる傾向を示すものの、顕著な差は認められない。しかし、図 4 に示すように砥粒を加えずに実験した場合、研磨抵抗は界面活性剤の種類により大きくばらついている。この理由は、ラップ液の潤滑作用によるもので、ラップ液によりこの作用に大きな差が生じたものと考えられる。

これらのことから、研磨抵抗は砥粒、試料、ラップ間の相対運動で決定され、3 者の相対運動は本現象の発現の有無にかかわらず同様に行われていると考えられる。

本現象はラップに用いた材料の脆性に起因することが考えられる。そこで、ガラスラップを用いた場合に銀がほとんど研磨されなかった (a)~(g) のラップ液を用いて、アルミナセラミックスおよびシリコンラップで銀を研磨した。

アルミナセラミックスをラップとして用いた場合の結果を図 5 に示す。

図より、(c), (d) および (g) のラップ液について本現象が発現する。(a), (b), (e) および (f) のラップ液についても、ここには示していないが、精製水を用いた場合よりも銀の研磨量は極端に少なくなっている。

また、シリコンラップとして用いた場合の結果を図 6 に示

Fig. 2 Stock removal of silver obtained by various lapping liquid using glass lap

Fig. 3 Abrasive force obtained by various lapping liquid with abrasive grains on glass lap

Fig. 4 Abrasive force obtained by various lapping liquid without abrasive grains on glass lap

す。(a)～(g)の全てのラップ液で本現象が発現する。

したがって、本現象の発現には銀と脆性材料の組み合わせが大きな因子であることが確認できた。

3.2 塩素イオンの影響

四級アンモニウム化合物に共通している塩素イオンが、本現象に影響していることが考えられる。塩素イオンを持つ簡単な分子構造の NaCl, KCl, NH_4Cl , ZnCl_2 水溶液をラップ液とし、ガラスラップにより銀を研磨した。図7にガラスラップを用い、ラップ液の濃度を変えて銀をラッピングしたときの銀の研磨量の変化を示す。

いずれのラップ液の場合も、塩化物の濃度が高くなると本現象を発現する。 Na^+ , Zn^{2+} , NH_4^+ , K^+ の陽イオンも本現

Fig. 5 Stock removal of silver obtained by using various lapping liquid and an alumina ceramics lap

Fig. 6 Stock removal of silver obtained by using various lapping liquid on silicon lap

象に影響すると考えられるものの⁷⁾⁸⁾、本現象を発現させる最低濃度は、塩素イオン濃度で比較すると $\text{NaCl} < \text{ZnCl}_2 < \text{NH}_4\text{Cl} < \text{KCl}$ であった。

さらに、塩素イオンと本現象発現の関係について確認するために、ラップ液として (g) の n-Dodecyltrimethyl-ammonium Chloride (以下 DTAC), NaCl および精製水を用い、アルミナセラミックス、窒化ケイ素セラミックス、マグネシアセラミックス、ガラスおよびシリコンラップで銀を研磨した結果を図8に示す。

図8より、アルミナラップと窒化ケイ素ラップについては、ガラスラップやシリコンラップの場合と同様に DTAC 水溶液で本現象が発現している。また、NaCl 水溶液を用いた場合についても、銀の研磨量は、精製水を用いた場合に比較して極端に少なくなっている。つまり、本現象は脆性材料をラップとして用い、塩素イオンを持つ水溶液をラップ液として用いることで発現する。

しかし、同図8においてマグネシアラップを用いた場合、他のラップとは異なり、DTAC, NaCl, 精製水のいずれにおいても銀が研磨されている。マグネシアは水溶液に溶解して、ほぼ pH 10 のアルカリ性を示すといわれている⁹⁾。このことが本現象にかかわっていると考えられる。

3.3 ラップ液の pH の影響

ラップ液の pH の影響を確認するために、ラップ液として DTAC 水溶液に NaOH 水溶液または HCl 水溶液を加えて pH を変化させたものを用いて、ガラスラップで銀のラッピングを行った。それぞれの水溶液の pH と銀試料の研磨量を図9に示す。

図より、ラップ液の pH が約 2 以下と約 11 以上では銀は研

Fig. 7 Relation between stock removal of silver and concentration of chloride solution using glass lap

Fig. 8 Stock removal of silver obtained by using various lap

Fig. 9 Stock removal of silver with pH of lap liquid on glass lap

磨されるが、中間には銀が研磨されない領域がある。したがって、ガラスラップで銀を研磨した場合、ラッピング液がアルカリ性あるいは酸性になると銀の研磨が行われ、本現象が発現しないことが明らかになった。

表3に銀が研磨される材質をラップとして用いた場合と研磨されない材質を用いた場合について、ラッピング前後でのラッピング液のpHを調べた結果を示す。

ガラスラップで銀を研磨した場合、研磨量は0 mgで、ラッピング前後でラッピング液はpH 8.82からpH 8.85に変化した。また、アルミナセラミックスをラップとして用いた場合も銀の研磨量は0 mgであり、ラッピング前後のラッピング液はpH 8.81がpH 8.86となった。いずれの場合においても、本現象を発

Table 3 pH value before/after lapping

lap material	Stock removal of silver mg	pH value before lapping	pH value after lapping
Glass	0	8.82	8.85
Alumina	0	8.80	8.86
Magnesia	18	8.81	10.82

Fig. 10 SEM image on silver surface after lapping (a) by NaCl liquid and (b) by purified water

現する材質をラップとして用いた場合は、ラッピング前後におけるラッピング液はpH 8.8程度であり、ほとんどpHの変化は認められなかった。

しかし、マグネシアラップを用いて銀を研磨したラッピング液は、ラッピング前のpH 8.81に対しラッピング後がpH 10.82と大きくアルカリ側に変化することがわかった。

これらのことにより、マグネシアセラミックスをラップとして用いた場合、本現象が発現しないのはラッピングによりラッピング液がアルカリ側に変化するためと考えられる。

3.4 研磨面の観察

図10は、NaCl水溶液(pH 6.11)と精製水をラッピング液に用いて、ガラスラップで銀を研磨した後、精製水で超音波洗浄を行った銀試料の表面である。また、表4はそれらの研磨面をEDXで元素分析した結果である。

分析した元素はNa(ラッピング液およびラップの成分)、Al(砥粒の成分)、Si(ラップの成分)、Cl(ラッピング液の成分)、Ag(試料の成分)である。

試料表面の観察および表4に示す分析結果より、研磨面は大きく3つのグループに大別できた。グループAとして、主に試料表面に食い込んだ砥粒部分であり、これにはラップの摩耗粉が付着している。グループBとして、ラップ、砥粒および銀試料が混在している部分で、おそらくは、銀試料の研磨屑やラップの摩耗粉と砥粒の混ぜ合わさったものが再付着したものと考えられる。さらに、グループCとして、主に銀試料からなる部分である。

Naの検出量は精製水を用いた場合よりNaCl水溶液の場合の方が約1.5倍多く検出されている。ラッピング液およびラップのNa成分が検出されたためと考えられる。

また、本現象の発現に大きくかわると推測した塩素については、ケイ素の検出量が少ないグループAでは少なく、次にグループC、そして、最もケイ素が多く検出されたグループBにおいて多く検出され、ケイ素量に対応して増減する傾向が見られた。

ガラスラップと同材質の未使用ガラスの蛍光X線分析を行ったが、ラップに用いたガラスには塩素が微量成分元素として含有されていた。そのため、検出された塩素の多くはラップ

Table 4 Element analysis on silver surfaces

	Intensity of detection (%)							
	Group A		Group B		Group C		Whole Surface	
	NaCl	purified water	NaCl	purified water	NaCl	purified water	NaCl	purified water
Ag	24.0	29.8	44.1	45.7	77.2	75.6	48.4	50.4
Al	73.1	68.2	46.1	44.3	15.4	19.9	44.9	44.1
Si	1.53	1.32	3.02	3.95	2.44	1.77	2.33	2.35
Na	0.95	0.00	5.45	4.40	3.63	1.43	3.34	1.94
Cl	0.42	0.69	1.33	1.76	1.31	1.26	1.02	1.24

液からのものではなく、ラップの摩耗粉によるものとも考えられる。

加工中に銀表面に吸着していると推測したラップ液からの塩素は、塩化銀を生成するなどして化学的に強く結びついているのではなく、分析の前処理で行う超音波洗浄で洗い流せる程度の緩い吸着であると考えられる。

つまり、塩素イオンは銀試料表面に影響を及ぼし表面の改質を行うというより、例えば、銀表面へのラップ摩耗粉と砥粒の付着を促す等の働きをしているのではないかと推測できる。

4. 結 言

銀と脆性材料との研磨現象にかかわる基礎的研究として、研磨面の特性、ラップ液の性状変化の影響を調べるために、研磨面の観察、ラップ液の pH、研磨抵抗の測定等の実験を行った。その結果、次のようなことが明らかになった。

- (1) 本現象が発現するか否かにかかわらず、研磨面に差は認められない。また、研磨抵抗にも大きな差は見られないことから、砥粒、ラップ、銀試料の三者の相対運動は同様に行われていると推測できる。
- (2) 本現象はガラスラップだけでなく、シリコンおよびマグネシアセラミックス以外のセラミックスなどの脆性なラップで発現する。
- (3) マグネシアセラミックスラップにおいて本現象が発現しない理由として、ラップ液の pH がアルカリに変化するためであると考えられる。
- (4) ラップ液として、四級アンモニウム化合物を用いた場合だけでなく、NaCl, KCl, NH_4Cl , ZnCl_2 水溶液においても、本現象が発現する。このことから本現象の発現には、塩素イオンと銀表面の関係が強く示唆される。
- (5) ラップ液が pH 2 から pH 11 の範囲において本現象が発現する。ラップ液の pH が大きくなった場合、OH 基などにより、塩素イオンの影響が妨げられるためと考えられる。

- (6) 塩素イオンは銀表面に影響を及ぼし表面の改質を行うほど強く化学的に結びついているのではなく、超音波洗浄で洗い流せる程度の緩い吸着であると考えられる。

上記の結果より、本現象は脆性材料をラップとして用い、塩素イオンを持つ水溶液をラップ液として用いることで発現するといえる。

また、塩素イオンは銀表面と化学的に結びついたり、機械的性質に直接影響を与えているのではなく、砥粒や摩耗粉の銀表面への付着などに影響していると考えられる。

本研究においては、ラップとしてガラスやシリコンといった脆性材料を用い銀試料を研磨したが、ラップと工作物の関係を反対にして、銀ラップでガラス試料を研磨する場合にも、加工条件によっては銀ラップの摩耗を抑制することができるものと予想される。

謝 辞

本研究の一部は財団法人日本板硝子材料工学助成会の助成金を受けて行われた。

参 考 文 献

- 1) 例えば、田中義信、津和秀夫：精密工作法（下）、共立出版（1978）313。
- 2) 宮本紳司、小村明夫、小林栄治、杉田忠彰、上田隆司：高精度平面ラッピングに関する研究、1990 年度精密工学会秋季大会学術講演会 講演論文集（1990）651。
- 3) 友田進・菅原章：ラップ液の pH 変化に関する研究（第2報）、精密工学会誌、**54**, 2 (1988) 127。
- 4) 友田進・菅原章：界面活性剤の性質がラッピングに及ぼす影響、精密工学会誌、**62**, 8 (1996) 1122。
- 5) 友田進・菅原章：陽イオン系界面活性剤によるガラスのラッピング、精密工学会誌、**64**, 4 (1998) 603。
- 6) 友田進・菅原章・小野元久：メチル基を有する 4 級アンモニウム化合物によるガラスのラッピング、精密工学会誌、**67**, 5 (2001) 797。
- 7) N. Hackerman, E. S. Snavey, Jr., J. S. Payne, Jr.: Effects of Anions on Corrosion Inhibition by Organic Compounds, J. Electrochemical Soc. (1966) 677。
- 8) 例えば、稲葉恵一、平野二郎：新版脂肪酸化学、幸書房（1981）258。
- 9) 例えば、今中治他編集：セラミックス加工ハンドブック、建設産業調査会、（1987）63。