純アルミニウムの表面に及ぼす Na_2SO_4 電解還元水の影響*

佐藤 運海**

川久保 英樹**

Influence of Na_2SO_4 -Electrolyzed Reduced Water on the Surface of Pure Aluminum

Unkai SATO and Hideki KAWAKUBO

This paper describes the influence of Na_2SO_4 -electrolytic reduced water (hereinafter referred to as ER water) on pure aluminum. First, the etching action of Na_2SO_4 ER water on the surface of pure aluminum was clarified by the etching test using immersion. The comparative study showed that Na_2SO_4 ER water was superior to chemical solution or Na_2SO_4 -electrolytic oxidizing water in etching action, and the stronger electrolytic current value becomes, the stronger the etching action of Na_2SO_4 ER water becomes. Next, by the observation using FE-SEM image, the influence of Na_2SO_4 ER water on the micro shape of the surface of pure aluminum was clarified. The results showed there was not a difference between the micro shape of the sample piece done by Na_2SO_4 ER water and the one done by NaOH solution, and even in either case the alien substance appears on the surface of sample pieces. Lastly, by analyzing the surface using EDS, the influence of Na_2SO_4 ER water on the chemical composition of the surface of sample pieces was clarified. The results showed Na_2SO_4 ER water and NaOH solution are similar level. By this study, we received the suggestion that Na_2SO_4 ER water could be applied to the surface treatment such as the etching of pure aluminum.

Key words: pure aluminum, Na_2SO_4 -electrolyzed reduced water, etching performance, surface shape, chemical composition

1. 緒 言

純アルミニウムは、銀、銅に続いて、電気および熱の伝導性に優れており、精密デバイスの配線¹⁾²⁾やヒートシンク³⁾⁴⁾などの材料として多く使用されている。また、アルミニウム合金は、比重が小さく、比強度が高いなどの良好な物理的、機械的性質を有するため、航空・宇宙、自動車から家庭用品まで様々な分野に使用されている⁵⁾⁶⁾。純アルミニウムおよびアルミニウム合金の表面には自然酸化被膜があり、熱および電気の伝導率などの物理的特性、さらに薄膜やめっき層との密着性に悪影響を及ぼす可能性がある。故に、半導体などの精密デバイスに使用されている純アルミニウムおよびその合金は、その優れた特性を最大限に発揮するために、自然酸化被膜の除去や、封じ用の樹脂などとの密着性を高めるための表面粗化処理などを行う必要がある⁷⁾⁸⁾。一方、航空・宇宙や自動車などに使用されているジュラルミンなどのアルミニウム合金は、その耐食性を改善するために、表面塗装、めっきなどの表面処理を行う必要がある¹⁰⁾。塗装およびめっき層との密着性を向上するために、同様に酸化被膜の除去および適切な粗化処理を行わなければならない場合がある。

アルミニウム表面の酸化被膜除去および粗化処理は一般的に酸性あるいはアルカリ性の薬液を使用しているが、薬液の多量使用および廃棄処理により、製造コストが高くなるのみではなく、環境負荷も大きくなる。従って、製造コスト削減および環境負荷軽減ができ、薬液よりも効率的にアルミニウム表面を処理できる技術の開発は有意義な研究であると考えられる。

著者らは、希薄電解水を工業材料の表面洗浄、加工及び処理に応用する研究を行っている。電解水とは、希薄電解質溶液の

電気分解によって得られた電解酸化水と電解還元水である¹¹⁾¹²⁾。電解酸化水は無酸素銅材などの金属表面に対するエッチング作用が強く¹³⁾¹⁴⁾、電解還元水は光学ガラスの表面洗浄¹⁵⁾、金属材料の切削加工¹⁶⁾に応用できる結果が得られている。さらに、電解酸化水と電解還元水を有効に使用すれば、Al-Mg 合金切削面を改質できる示唆¹⁷⁾を得た。加えて、使用後の電解酸化水と電解還元水を混合すると、中性の希薄溶液となり、廃棄処理はしやすくなる。そこで、本研究においては、希薄電解水を純アルミニウムの表面エッチング加工、酸化被膜除去および粗化処理などの表面改質に応用するために、純アルミニウム表面に及ぼす Na_2SO_4 電解還元水のエッチング作用、粗化作用について実験検討を行った。同様の pH 値を有する NaOH 溶液と比べ、 Na_2SO_4 電解還元水のエッチング作用が強いなどの結果を得たので、報告する。また、アルミニウム合金の表面改質処理については、Al および添加合金元素のどちらに対してもエッチングできるように Na_2SO_4 電解還元水と Na_2SO_4 電解酸化水を有効に利用して、今後引き続き検討していく予定である。

2. 実験方法

2.1 Na_2SO_4 電解還元水の生成および実験試料

三槽式の電解水生成装置を用いて、 Na_2SO_4 電解還元水¹⁰⁾を生成した。電解電流値と生成直後の Na_2SO_4 電解還元水¹⁰⁾の特性値、および Na_2SO_4 電解還元水の pH 値に合わせて調整した NaOH 溶液の特性値に関する測定結果をそれぞれ表 1、表 2 に示す。表中の ER water(Electrolyzed Reduced water)は電解還元水である。ORP(Oxidation Reduction Potential)、EC(Electrical Conductivity)、DO(Concentration of dissolved oxygen)および DH(Concentration of dissolved hydrogen)はそれぞれ酸化還元電位、電気伝導率、溶存酸素濃度および溶存水素濃度である。なお、これらの特性値は室温(約 25℃)における測定結果である。この測定結果から、 Na_2SO_4 電解還元水は同様の pH 値を有する NaOH 溶液と比べ、

* 原稿受付 令和 2 年 1 月 16 日

掲載決定 令和 2 年 8 月 20 日

** 正 会 員 信州大学教育学部(長野市西長野 6-口)

ORP 値が小さく、溶存酸素濃度が低く、溶存水素濃度が高いなどの特徴を有するといえる。

試料片は純アルミニウム材の薄板（㈱ニラコ）を使用し、その化学組成は 99.59wt%Al-0.27%Fe-0.09%Si-0.01%Cu-0.01%Mn-0.03%Ti-0.01%V となっている。試料片の大きさは、浸漬によるエッチング実験では 50 mm×40 mm×0.20 mm、表面観察および分析では 10 mm×10 mm×0.20 mm のものを使用した。浸漬前の試料表面は圧延面のままの状態であり、その FE-SEM 画像を図 1 に示す。圧延方向も図中に示してある。

2.2 Na₂SO₄ 電解還元水のエッチング性能

2.2.1 電解酸化水および薬液とのエッチング作用の比較

純アルミニウムの表面に対する Na₂SO₄ 電解還元水のエッチング作用を明らかにするために、表 1 に示している電解電流値が 20 A の Na₂SO₄ 電解還元水、表 2 に示している 20 A の Na₂SO₄ 電解還元水と同様の pH 値を有する NaOH 溶液、および電解電流値が 20 A の Na₂SO₄ 電解酸化水と、Na₂SO₄ 電解酸化水と同様の pH 値を有する H₂SO₄ 溶液¹⁶⁾ を用いて、浸漬によるエッチング実験を行った。各溶液が 200 mL 入れているガラスビーカーに試料片を 1 枚 60 分浸漬した。浸漬溶液の温度は約 25℃である。また、浸漬溶液の温度を一定に保つために、浸漬溶液および試料片が入ったガラスビーカーを 25℃に設定した恒温室（低温インキュベーター、福島工業㈱、FMU-0531）に設置した。浸漬処理の間、浸漬溶液の攪拌などは行わないことにした。さらに、試料片の 50 mm×40 mm の表面をビーカーの底面に接触させないように、底面の直径φ66mm のビーカーを使用した。浸漬処理による試料片の重さ減少量からエッチング速度を算出して、

Table 1 Characteristics of Na₂SO₄ ER water

Electrolytic current A	10	15	20	25	30
pH	11.74	12.03	12.14	12.22	12.27
ORP mV vs.Ag/AgCl	-878	-892	-897	-900	-905
EC mS/m	108	154	204	260	331
DO ppm	1.52	1.34	1.57	1.62	1.70
DH ppm	0.69	0.77	0.82	0.89	0.96

Table 2 Characteristics of NaOH solution

pH	11.74	12.03	12.14	12.22	12.27
ORP mV vs.Ag/AgCl	148	153	157	154	145
EC mS/m	103	177	205	265	325
DO ppm	9.24	9.35	9.33	9.30	9.29
DH ppm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Fig.1 FE-SEM image of the surface as rolled material

エッチング作用の評価を行った。なお、試料片を浸漬溶液から取り出したあと、純水によるリンスおよびアセトンによる水置换処理をしてからドライヤーで乾燥した。試料片の重さは、電子天秤（島津製作所、AUW220）により計測した。

2.2.2 Na₂SO₄ 電解還元水の生成条件とエッチング作用

Na₂SO₄ 電解還元水の生成条件と純アルミニウムの表面に対するエッチング作用を明らかにするため、表 1 に示している各種電解電流値の Na₂SO₄ 電解還元水を用いて、60 分の浸漬によるエッチング実験を行った。比較を行うために、表 2 に示している各種 NaOH 溶液についても同様な実験を行った。浸漬溶液の温度などの実験条件は 2.2.1 と同様である。浸漬による試料片の重さ減少量から、エッチング速度を算出し、Na₂SO₄ 電解還元水の電解電流値とエッチング作用について評価を行った。

2.2.3 浸漬時間によるエッチング作用の変化

Na₂SO₄ 電解還元水への浸漬時間とエッチング作用を明らかにするために、電解電流値が 10 A、20 A および 30 A の電解還元水 200 mL に試料片を 1 枚 60 分浸漬し、10 分ごとに試料片の重さを測定する実験を行った。試料片の重さ減少量から、エッチング深さおよびエッチング速度を算出し、エッチング性能を評価した。なお、浸漬溶液の温度は約 25℃である。

2.3 試料片表面のミクロ形状および化学組成への影響

純アルミニウムの表面ミクロ形状および化学組成に及ぼす Na₂SO₄ 電解還元水の影響を解明するために、電解電流値が 20 A の Na₂SO₄ 電解還元水および同様の pH 値を有する NaOH 溶液に一定時間で浸漬した試料片表面について、電界放射型走査電子顕微鏡 FE-SEM（日本電子㈱、JSM-7000）を用いて表面観察を行い、エネルギー分散形 X 線分析（EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy）を用いて成分分析を行った。なお、試料片の FE-SEM 観察および EDS 分析の表面が上向きになるように各種溶液への浸漬処理を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 Na₂SO₄ 電解還元水のエッチング性能

3.1.1 Na₂SO₄ 電解水と薬液とのエッチング作用の比較

電解電流値が 20 A の Na₂SO₄ 電解還元水、Na₂SO₄ 電解酸化水およびそれぞれと同様の pH 値を有する NaOH 溶液、H₂SO₄ 溶液に 1 時間浸漬によるエッチング実験結果を図 2 に示す。この実験結果からつぎのことがいえる。まず、Na₂SO₄ 電解酸化水および H₂SO₄ 溶液と比べ、Na₂SO₄ 電解還元水および NaOH 溶液は純アルミニウムの表面に対するエッチング作用が強い。つぎに、

Fig.2 Comparison etching performance between electrolyzed water and chemicals

Fig.3 Relationship between etching speed and electrolytic-current of Na_2SO_4 ER water

Na_2SO_4 電解還元水は、同様の pH 値を有する NaOH 溶液と比べ、エッチング作用が強いが、 Na_2SO_4 電解酸化水は同様の pH 値を有する H_2SO_4 溶液と比べ、エッチング作用が同程度である。 Na_2SO_4 電解酸化水および H_2SO_4 溶液と比べ、 Na_2SO_4 電解還元水および NaOH 溶液のエッチング作用が強いのは、酸性の溶液よりアルカリ性の溶液においてアルミニウムがより溶解される¹⁸⁾ ためである。また、同様の pH 値を有する NaOH 溶液と比べ、 Na_2SO_4 電解還元水のエッチング作用が強いのは、pH 値以外の溶存酸素濃度や溶存水素濃度などの特性値における浸漬溶液の差異に起因していると考えられるが、そのメカニズムについては、後述の 3.1.2 節の実験結果と合わせて考察を行う。

3.1.2 Na_2SO_4 電解還元水の生成条件とエッチング作用

表 1 に示している各種電解電流値の Na_2SO_4 電解還元水および、比較用の表 2 に示している各種 NaOH 溶液に 1 時間浸漬によるエッチング実験結果を図 3 に示す。この実験結果からつぎのことがいえる。まず、電解電流値が 10 A から 30 A までの Na_2SO_4 電解還元水は、同様の pH 値を有する NaOH 溶液と比べ、純アルミニウムの表面に対するエッチング速度が大きい。これは 3.1.1 の実験結果と一致する。つぎに、pH 値が大きく、言い換えれば電解電流値が大きくなるにつれ、エッチング速度における両者の差がより大きくなる。

Na_2SO_4 電解還元水および NaOH 溶液が純アルミニウム表面に対するエッチング作用の化学反応は式(1)から式(3)のように考えることができる。

式(1)の化学反応によって、試料片表面にある厚さが数 nm 程度の自然酸化被膜が除去されたあと、式(2)によるアルミニウムのエッチングを行うと推測される。 Na_2SO_4 電解還元水と NaOH 溶液は pH 値、言い換えれば水酸化物イオン (OH^-) 濃度が同様なので、試料片表面層にある酸化被膜 (Al_2O_3) およびアルミニウム (Al) に対するエッチング作用の強さも同程度になるはずである。しかし、NaOH 溶液と比べ、 Na_2SO_4 電解還元水は溶存酸素濃度が低く、溶存水素濃度が高いため、試料片の表面においては、式(3)に示すように新たに酸化被膜 (Al_2O_3) の形成がしにくくなる。すなわち、 Na_2SO_4 電解還元水に浸漬した場合、試料片表面にある難溶解性の酸化被膜が除去されたあと、純アルミニウムに対するエッチングとなる。これに対して、NaOH 溶液に浸漬

(a) Electrolytic-current 10 A (pH 11.74)

(b) Electrolytic-current 20 A (pH 12.14)

(c) Electrolytic-current 30 A (pH 12.27)

Fig.4 Relationship between immersing time and etching depth

した場合、新たに形成された酸化被膜に対しても、エッチングを行う必要があるため、エッチング速度が小さくなる。

電解電流値が大きくなると、 Na_2SO_4 電解還元水の溶存水素濃度が大きく、溶液中における酸化被膜の形成がよりしにくくなるため、NaOH 溶液と比べ、エッチング速度がより大きくなる。

このことから、 Na_2SO_4 電解還元水は同様の pH 値を有する NaOH 溶液と比べ、純アルミニウムの試料片表面に対するエッチング作用が強いと判断した。

3.1.3 浸漬時間とエッチング作用

電解電流値が 10 A、20 A、30 A の電解還元水および比較用の NaOH 溶液への浸漬により得られた浸漬時間とエッチング深さに関する実験結果を図 4 に示す。同図(a)、(b)および(c)はそれぞれ電解電流値が 10 A、20 A および 30 A に関するものである。この実験結果からつぎのことがいえる。どちらの電解電流値の Na_2SO_4 電解還元水および比較用の NaOH 溶液に浸漬した場合も、浸漬時間が長くなるにつれ、エッチング深さが大きくなる。つぎに、エッチング深さにおける Na_2SO_4 電解還元水と NaOH 溶液

Fig.5 Relationship between immersing time and etching rate

の差異については、電解電流値が 10 A の場合はほぼ同様のレベルに対して、20 A および 30 A の場合は、NaOH 溶液と比べ、 Na_2SO_4 電解還元水のエッチング深さが大きく、電解電流値が大きいほど、NaOH 溶液との差が大きくなる。この現象の発生は、エッチング作用を促進する化学種 OH^- の濃度と、試料片の表面に酸化被膜の形成などで影響を及ぼす溶存酸素濃度、溶存水素濃度および酸化還元電位に起因していると考えられる。

各種溶液への浸漬時間とエッチング速度を明らかにするために、浸漬開始から 10 分毎のエッチング速度を求めた結果を図 5 に示す。同図(a), (b)および(c)はそれぞれ電解電流値が 10 A, 20 A および 30 A に関するものである。算出したエッチング速度からつぎのことがいえる。まず、NaOH 溶液と比べ Na_2SO_4 電解還元水のエッチング速度はつぎのようになる。同図(a)に示している電解電流値が 10 A の場合、浸漬開始から約 20 分まで、 Na_2SO_4

電解還元水のエッチング速度が大きい、その以降では NaOH 溶液のエッチング速度が大きい。同図(b)および(c)に示している電解電流値が 20 A, 30 A の場合、浸漬開始から 60 分まで Na_2SO_4 電解還元水のエッチング速度が大きい。つぎに、浸漬時間にもなるエッチング速度の変化についてつぎのようになる。どちらの電解電流値の Na_2SO_4 電解還元水に浸漬した場合も、エッチング速度は、浸漬開始から約 20 分までが増加するが、20 分以降では浸漬時間が長くなるにつれ小さくなる。電解電流値が大きいほどその変動が激しくなる。 Na_2SO_4 電解還元水と比べ、NaOH 溶液によるエッチング速度の変動が小さい。

Na_2SO_4 電解還元水の浸漬時間にもなるエッチング速度の変動についてはつぎのように考えられる。浸漬開始から約 20 分までのエッチング速度の増加は、主に試料片表面の自然酸化被膜の除去に起因している。酸化被膜がエッチングされにくく、エッチング速度が小さくなる。20 分以降のエッチング速度の低下は、エッチングの化学反応により OH^- が消耗されたためである。 OH^- 濃度が低くなると、エッチング作用が弱くなり、エッチング速度も小さくなる。NaOH 溶液に浸漬した場合、エッチング速度の変動が小さいのは、新たな酸化被膜の形成および OH^- の消耗量に起因している。そのため、溶存酸素による酸化被膜の形成により、浸漬開始からの最初の段階におけるエッチング速度の上昇が小さくなる。また、エッチング量が少ないため、 OH^- 濃度の低下が小さく、エッチング速度の減少も小さい。さらに、エッチングの化学反応による水素の発生にも影響される。このように、これらの要因はそれぞれの作用により、浸漬時間にもなるエッチング速度の変動に影響を与えると考えている。今後、浸漬開始から各時点における浸漬溶液の特性値の変化などを明らかにすることによって、解明していく予定である。さらに、試料片の大きさを一定にして、浸漬溶液の容積を変化することによるエッチング速度に関する実験を行い、エッチング速度の低下と OH^- 濃度との関係を解明していく予定である。

3.2 試料片表面のミクロ形状および化学組成への影響

3.2.1 ミクロ形状への影響

電解電流値が 20 A の Na_2SO_4 電解還元水および同様の pH 値を有する NaOH 溶液に 10 分、20 分、および 30 分浸漬した試料片表面に関する FE-SEM の観察結果を図 6 に示す。同図(a), (b)および(c)は Na_2SO_4 電解還元水にそれぞれ 10 分、20 分および 30 分、同図(d), (e)および(f)は NaOH 溶液にそれぞれ 10 分、20 分および 30 分浸漬したものである。図 1 に示してある圧延素材表面と合わせて確認を行うと、この観察結果からつぎのことがいえる。浸漬後の試料片表面のミクロ形状においては、NaOH 溶液と比べ、 Na_2SO_4 電解還元水に浸漬した試料片表面におけるエッチング痕はより顕著になると確認されるが、両者の間には大きな差異がなかった。また、どちらの溶液に浸漬した場合も、浸漬時間が 20 分以上であれば、浸漬前の試料片表面にある圧延痕がほぼ確認できなくなる。

このことから、純アルミニウムの圧延試料片を Na_2SO_4 電解還元水に浸漬した場合、浸漬処理後の試料片表面のミクロ形状は、現状の表面処理工程に使用している NaOH 溶液と比べ、ほぼ同様になると判断した。

Na_2SO_4 電解還元水と NaOH 溶液のどちらの溶液に浸漬した試料片の表面においても、図 7 に示すような異物が確認された。異物発生の原因を解明するために、異物部分と正常となる平滑部分について EDS によるポイント分析を行った。その結果、正常部分②における化学組成の 96.75%Al-0.45%Fe-1.16%Si-0.99%

Fig.6 FE-SEM image of samples which immersed into Na_2SO_4 ER water or NaOH solution (The temperature of immersing solution is about 25 °C)

Fig.7 Occurrence of alien substance in the surface of sample piece

$\text{Cu}-0.35\%\text{C}-0.30\%\text{O}$ に対して、異物部分①では $66.53\%\text{Al}-31.21\%\text{Fe}-0.92\%\text{Si}-0.10\%\text{Ti}-0.32\%\text{C}-0.92\%\text{O}$ となり、Fe の含有量が異常に高い。また、浸漬溶液および浸漬時間が異なる数個の試料片表面の異物部についても分析を行ったが、平滑部と比べ同様に Fe や Cu および O の含有量が高い。この分析結果から、異物発生の原因は試料片の Fe や Cu などの金属不純物の偏析によるものと考えられる。 Na_2SO_4 電解還元水および NaOH 溶液はアルカリ性であり、両性金属のアルミニウムに対するエッチング作用が強いが、Fe や Cu などに対するエッチング作用がほとんどない。不純物として試料片に存在する Fe や Cu などは、均一に分散されている場合、アルミニウムの溶解によって、表面から脱落される。しかし、偏析がある場合、試料片表面から露出して、図 7 に示すような異物として存在する。このような成分偏析に

(a) Na_2SO_4 ER water

(b) NaOH solution

Fig.8 The relationship between immersing time and the chemical composition of the surface of samples

よる異物は、たとえ浸漬溶液のエッチング作用により、一部分が表面から脱落したとしても、新たに発生するため、無くすることができない。そのため、 Na_2SO_4 電解還元水と NaOH 溶液のどちらに浸漬した場合も、また、浸漬処理時間が 10 分あるいは 30 分のどちらの試料片表面においても発生が確認された。不純物である Fe や Cu および O の含有量が高い異物から表面性状に悪影響を及ぼす場合があると考えられる。このような異物を除去するには、 Fe や Cu に対する強いエッチング作用があり¹³⁾¹⁹⁾、アルミニウムに対するエッチング作用がほとんどない Na_2SO_4 電解酸化水が有効になると推測されるが、詳細な検討は今後の研究課題とする。

3.2.2 化学組成への影響

浸漬前の圧延素材表面、および Na_2SO_4 電解還元水と NaOH 溶液に 10 分、20 分、30 分浸漬した試料片表面について、EDS による面分析（マッピング分析）の結果に基づき、浸漬処理時間と試料片表面の化学組成をまとめたグラフを図 8 に示す。同図 (a)、(b) はそれぞれ Na_2SO_4 電解還元水と NaOH 溶液に浸漬したものである。この分析結果からつぎのことがいえる。まず、 Na_2SO_4 電解還元水と NaOH 溶液に浸漬した試料片表面における化学組成は大きな差異がない。つぎに、 O と C の濃度は浸漬時間と関係なくほぼ一定になっている。 Al の濃度は浸漬時間が長くなるにつれ低くなる傾向、 Fe や Si などの不純物の濃度は浸漬時間が長くなるにつれ高くなる傾向を示している。浸漬処理時間の増加にともなう試料片表面の化学組成の変化は処理溶液の特性に起因していると考えられる。 Na_2SO_4 電解還元水および NaOH 溶液はアルカリ性であり、 Al に対して一定のエッチング作用があるが、 Fe や Cu などに対してエッチング作用がほとんどない。試料片の表面層においては、 Al がエッチングされたため、その濃度が低くなるが、 Fe や Cu がエッチングされず、表面に蓄積したため、これらの金属不純物の濃度が高くなる。

このことから、 Na_2SO_4 電解還元水は NaOH 溶液と同様に、純アルミニウムの表面エッチングなどの改質処理に応用する場合、試料片表面層における Fe や Cu などの金属不純物の濃度は高くなる可能性がある。これらの不純物が試料片の表面性状に悪影響を及ぼす場合は、不純物の除去処理を行わなければならない。

4. 結 言

化学薬液の代わりに、 Na_2SO_4 電解還元水を純アルミニウムの表面エッチングなどの改質処理に応用するために、純アルミニウムの試料片表面に対するエッチング作用、表面マイクロ形状および化学組成への影響について実験検討を行ってきたが、 Na_2SO_4 電解還元水と Na_2SO_4 電解酸化水を有効に利用し、 Fe や Cu などの金属元素を含有するアルミニウム合金の酸化被膜除去や表面改質処理に関する検討は今後の研究課題として残っている。本研究により以下の事項を明らかにした。

- (1) 純アルミニウム試料片表面に対して、 Na_2SO_4 電解還元水および NaOH 溶液は一定のエッチング作用があるが、 Na_2SO_4 電解酸化水および H_2SO_4 溶液はエッチング作用がほとんどない。また、同様の pH 値を有する NaOH 溶液と比べ、 Na_2SO_4 電解還元水はエッチング作用が強い。
- (2) Na_2SO_4 電解還元水は、生成時の電解電流値が大きいほど、純アルミニウムに対するエッチング作用が強くなる。

- (3) 浸漬処理の場合、 NaOH 溶液と比べ、 Na_2SO_4 電解還元水は、浸漬時間にともなうエッチング速度の向上および低下が激しい。すなわち、 Na_2SO_4 電解還元水によるエッチング速度は、浸漬開始から約 20 分まで、大きく増加するが、その以降では大きく低下する。
- (4) 純アルミニウム表面のマイクロ形状に及ぼす影響については、 Na_2SO_4 電解還元水は NaOH 溶液と比べ、ほぼ同様である。また、どちらの溶液に浸漬しても、 Fe などの金属不純物の含有量が高い異物は発生する。
- (5) 純アルミニウム試料片表面の化学組成に対する影響については、 Na_2SO_4 電解還元水は NaOH 溶液と比べ、ほぼ同様のレベルである。浸漬時間が長くなるほど、 Al 濃度が低く、 Fe や Cu などの金属不純物の濃度が高くなる。また、 O と C は浸漬時間と関係なく、ほぼ一定である。

謝 辞

本研究の一部は日本学術振興会研究費補助金（基盤研究(c)）、課題番号 19K04124、令和元年度）を得て行われたものであることを付記し、ここに深く謝意を表す。また、卒論学生長澤尚太君、松澤伸太朗君、森下佑也君、森彩乃さん、窪田和哉君に感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) 小川真一：高信頼性化のためのアルミニウム配線材料の進展、まてりあ、**36**, 6 (1997) 561.
- 2) 日野出憲治：LSI アルミニウム配線のエレクトロマイグレーション、まてりあ、**36**, 6 (1997) 571.
- 3) 木村裕一：PC 用ヒートシンクの動向、伝熱、**44**, 186 (2005) 30.
- 4) 望月正孝：ヒートパイプ/ペーパーパチンパーによる PC の冷却技術、伝熱、**44**, 186 (2005) 10.
- 5) 櫻井健夫：自動車部品用アルミニウム合金の開発動向、軽金属、**68**, 9 (2018) 487.
- 6) 高橋孝幸：航空宇宙機器におけるアルミニウム材料とその加工技術、軽金属、**65**, 9 (2015) 455.
- 7) 田淵雅人、三木康史：集電体材料、特開 2014-211960 (2014) .
- 8) 渡辺充広、石田卓也、杉本将治、小岩一郎、本間英夫：絶縁樹脂との接着性向上のためのアルミニウム表面粗化法、エレクトロニクス実装学会誌、**10**, 2 (2007) 135.
- 9) 日野実、水戸岡豊、村上浩二、浦上和人、永瀬容幸、金谷輝人：インサート材を用いた 1050 アルミニウム板-ポリプロピレン樹脂板レーザ接合に及ぼすアルミニウムの表面状態の影響、軽金属、**60**, 5 (2010) 225.
- 10) 日野実、村上浩二、水戸岡豊、平松実、西山俊一、細川和幸、金谷輝人：各種アルミニウム合金への無電解 Ni-P めっきの密着性に及ぼすジンケート処理および合金成分の影響、表面技術、**58**, 8 (2007) 476.
- 11) 佐藤運海、竹ノ内敏一、川久保英樹： Na_2SO_4 電解酸化水の基本特性および金属に対するエッチング作用、精密工学会誌、**77**, 9 (2011) 851.
- 12) 佐藤運海、竹ノ内敏一、川久保英樹： Na_2SO_4 電解還元水の基本特性および精密洗浄性能、精密工学会誌、**78**, 3 (2012) 231.
- 13) 佐藤運海： NaCl 電解酸化水を用いた無酸素銅材の表面酸化被膜除去、日本機械学会論文集、**81**, 821 (2015), DOI:10.1299/transjsme.14-00421.
- 14) 佐藤運海、竹ノ内敏一、川久保英樹：純鉄材の表面に及ぼす Na_2SO_4 電解酸化水のエッチング作用、精密工学会誌、**76**, 11 (2010) 1261.
- 15) 佐藤運海、瀧本剛史、池田由佳、馬場隆充：光学ガラスの表面に及ぼす希薄 NaCl 電解還元水の影響、精密工学会誌、**78**, 4 (2012) 311.
- 16) 佐藤運海、竹ノ内敏一、原宏、若林信一：電解還元水を用いたアルミニウム合金のエンドミル加工、日本機械学会論文集(C 編)、**72**, 722 (2006) 328.
- 17) 佐藤運海、竹ノ内敏一、田中博志、若林信一、佐藤元太郎：Al-Mg 合金切削面の性質に及ぼす希薄 NaCl 電解水の影響、精密工学会誌、**70**, 12 (2004) 1510.
- 18) M.Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, NACE international Cebelcor(1974)173.
- 19) 佐藤運海、川久保英樹： Na_2SO_4 電解酸化水を用いた加熱処理後の無酸素銅材の表面酸化被膜の除去、精密工学会誌、**82**, 7 (2006) 697.