研 究

低電流密度における銅の電解研削*

菅 沼 栄 一**

An Application of Electrolytic Grinding Process to Copper

Eiichi SUGANUMA

This paper describes an experimental investigation of the electrolytic grinding process of copper. Some results of experiments are presented with current-potential characteristics, electrochemical removal amount and surface state of copper in several electrolytes and the anodic behaviour of copper is discussed about the selection of electrolyte for the process. Data are presented on the relation of electrolytically ground stock removal on copper to current densities for KCl and NaNO₃ 5% aqueous solutions. Finished surfaces were examined optically and by electron microscopy of replica taken from selected areas. The Faraday current efficiency of the process with KCl electrolyte was found to be over 100%. This is thought to result from the effect of chlorine ion which attacks the surface of copper. It was found that copper could be finished at relatively low current densities (3 amps per sq cm at most) by means of electrolytic grinding process with equal 5% mixture of KCl and NaNO₃ and that the stock removal rate was 25mg/amp·min.

1. 緒 言

電解研削法はこれまで主として超硬合金^{1),2)} や特殊高速度鋼³⁾ などのかたい、被研削性のわるい材料に対して開発されてきたが、最近では普通の鋼の研削に対しても行なわれている。本報は普通の研削では砥石の目づまりを起こしやすいといわれている軟質材料である銅に対して電解研削を試みたものである。

銅の電解研削に適する電解液を選定するために、7種類の電解液について電流密度・電圧特性、電解量、加工状態に関する基礎実験を行ない、この結果から硝酸ナトリウム、塩化カリウムを選んだ。これらの電解液を用い酸化アルミナ砥粒の砥石を使用し、2A/cm² 程度の低電流密度で電解研削を行なった。また電解研削過程と純粋な電解溶解との関係の考察を行なった。

2. 電解液選定のための基礎実験

電解研削の加工能率や仕上精度を支配する諸因子には、機械的要素としては砥石の粒度、集中度、押付け圧力などがあり、また電解的要素には電解液の種類、濃度、流量、供給電圧と電解電流などがある。これらの変数群のなかで最も重要で決定的なものは押付け圧力と電解液の種類である。

本実験では、粒度 #150、集中度 100 の市販の電解用砥石を用い、押付け圧力は機械的研削を極力おさえた

めに軽い一定圧力 (0.3kg) を採用した。しかし銅の電解研削に適する電解液に関しては、これまでに知見が得られていないので、電解液選択のため以下の実験を行なった。

2.1 実験方法と結果

銅の電解研削には主として、磷酸 (またはクロム酸) の比較的濃度の高い酸性溶液が用いられており⁴⁾、銅や超硬合金の電解研削には硝酸カリウム⁵⁾、硝酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム²⁾ などの弱アルカリ性～中性溶液が用いられている。そこで、これら4種の溶液の外に、比較のため塩化カリウム、塩化ナトリウムおよび炭酸ナトリウムの3種類を加え、7種の 5wt% 水溶液について銅を陽極とした電解を行ない、電流・電圧特性曲線、電解量および電解後の表面状態をしらべた。

実験装置の概要を図1に示す。陽極試片の銅は市販品で、陽極面積を10×10mmとした。対極は20×20mmの黄銅を用い、極間距離は40mm、電解そうの大きさは直径75mm、高さ90mmである。直流電源は容量が120V、3Aのセレン整流器を用いた。

各種溶液の電流・電圧特性曲線の測定結果を図2に示す。縦軸は1cm²あたりの電流密度である。亜硝酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、磷酸および硝酸カリウムの各溶液については極間電圧の増加に伴い、電解電流密度は直線的に増加するが、塩化ナトリウムおよび塩化カリウムのCl⁻を含む溶液では二つの変曲点が見られる。また炭酸ナトリウム溶液ではほとんど電流が流れない。これら3種の溶液では電極面に炭酸銅あるいは塩化銅などの被

*原稿受付 昭和43年5月6日。東北支部講演会 (昭和43年3月9日) にて発表。

**正 会 員 山形大学工学部 (米沢市城南4-3-16)

図1 基礎実験に用いた実験装置の概略

図2 各種5%電解液による電圧-電流密度特性曲線

図3 銅の電解量と電流密度の関係

図4 各種5%電解液による銅の比電解量

膜が形成されて、表面金属の連続的溶解が阻止されるためと考えられる。

次に図1の装置を用いて、これら7種類の電解液における銅の電解量を求めた。電圧調整器および回路にそう入した摺動抵抗器を加減調整することにより、試料-対極間を一定電流密度に保持し2分間通電した。電解前後の試片の重量を測定し、その重量差から各電流密度における電解量を求めた。

図3は電流密度と電解量の関係を示したものである。電解量は電流密度の増加に比例し、硝酸ナトリウム溶液中では平均19.5mg/Aminの比電解量が得られた。これは銅の陽極溶解反応が2価で行なわれると仮定してFaradayの法則から求められる理論溶解量 $M_F=19.8$ mg/Aminに一致している。

ここで電極面からの気体発生などの目的反応以外の2次的な反応による損失を考慮し、理論溶解量と被加工物の実際の溶解量との比を電流効率とし η で表わすと、硝酸ナトリウムでは $\eta_{NaNO_3} \approx 100\%$ である。硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウムについても同様の結果が得られた。また炭酸溶液中の電解量は13.6mg/Aminで、2価の溶解を仮定すると $\eta_{H_2CO_3} = 69\%$ である。

一方塩化カリウム溶液では、溶液をかくはんしない状態で、電流密度1A/cm²における電解量は31.2mg/Aminである。この量は銅の2価の溶解を考えると、 M_F を11.4mg上まわる値で、 $\eta_{KCl} = 158\%$ となる。この増加分は溶液中で電解的溶解と平行に、純化学的溶解がおこるためとも考えられる。そこで100ccの塩化カリウム5%水溶液中に銅試片を浸漬し、減量を調べたところ、90時間で6mg程度で、増加分を説明できる量に達しない。

電極面の様子を観察すると、陽極の銅試片からも、0.2A/cm²付近から微小なガスの発生があり、0.4A/cm²をすぎると発生が盛んになる。各電流密度における η_{KCl} を求めると(図3(b))、これは電流密度の大きさにより異なり、0.2A/cm²における72%から次第に増加し、0.5A/cm²で100%、1.3A/cm²付近からほぼ一定の値149%になる。

塩化ナトリウム溶液中でも同様の結果が得られたことから、電解量のこの増加は Cl^- を含む電解液で、電解時に生ずる塩素ガスが銅表面を浸食するためと考えられる。溶液をmagnetic stirrerでかくはんしながら電解を行なうと、電解量が減少することはこれを裏付けるものである。すなわち発生した塩素ガスが、溶液のかくはんにより、迅速に銅表面から除去される割合が増加されるため、ガスによる侵食量が減じ、電流効率が低下す

表 1 銅の電解に対する各種水溶液の比較

	Na ₂ CO ₃	H ₃ PO ₄	NaNO ₃	NaNO ₂	KNO ₂	KCl
表面状態	平 坦	平 坦	平 坦	条 こ ん	平 坦	凹 凸 有
	光 沢 無	光 沢 最 有	光 沢 有	光 沢 少	光 沢 有	光 沢 有
特 徴	厚い被膜が形成	銅イオンが陰極に付着	中 性 溶 液	NOガスの発生	中 性 溶 液	電 解 量 大

る。塩酸および塩化ナトリウム溶液中のアルミニウムの電気化学的溶解においても、同様な塩素ガスによる侵食が報告されている⁶⁾。

各溶液について 1A/cm² における電解量を平均比電解量として示したものが図 4 である。炭酸ナトリウムでは図 2 から予想されるように極端に低い電解量となっている。

前処理として #800 のエメリ紙で研磨した銅を 1A/cm² の電流密度で電解した後の表面状態は次のように観察された。硝酸カリウム、硝酸ナトリウム溶液では表面に赤銅色の生成物が付着するが、これは水洗いによって容易に除去され、光沢ある平らな面が現われる。亜硝酸ナトリウム溶液では表面に条こんが見られ、光沢は多少欠ける。

磷酸溶液では光沢のある平らな、7 種類の溶液中でも最も良好な面が得られた。磷酸の場合は 5wt% 程度の低濃度の水溶液でも相当の研磨作用が行なわれることがわかる。塩化カリウムと塩化ナトリウム溶液の場合は、低電圧の領域では表面に黄褐色の生成物がつくられるが、電圧が高くなると、凹凸はあるが光沢ある面が得られる。炭酸ナトリウムの電解表面は黒色の生成物が面全体を被い、これは水洗いによっては取除かれない。基礎実験の結果を要約したものが表 1 である。

2.2 検討

電解研削における電流・電圧特性としては低電圧・高電流が望ましい特性である。この点から特性曲線群を見ると、NO₃⁻ あるいは NO₂⁻ を含む溶液および磷酸が適当である。電解量については、Cl⁻ を含む溶液で電解量が大きく、NO₃⁻ 系では理論値に一致する電解量が得られている。電解面の状態は磷酸、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム溶液で良好である。

これらの電解液についてさらに発生ガスその他を検討すると次のようである。炭酸ナトリウム溶液では厚い被膜が形成され電解は進行しない。磷酸溶液では最も良好な面が得られるが、溶解した銅イオンが対極に付着する現象が観察された。亜硝酸ナトリウム溶液には電解の際に NO₂⁻ の分解による刺激臭のある酸化窒素の発生がある。硝酸ナトリウムと硝酸カリウム溶液では光沢ある平

図 5 混合溶液の特性曲線

図 6 混合溶液による銅の比電解量

らな電解面が得られ、溶液は中性溶液である。塩化カリウムおよび塩化ナトリウム溶液では電解量が多い。

これらより銅の電解液として中性溶液の硝酸ナトリウムおよび硝酸カリウムが適当と考えられる。また特性曲線に二つの変曲点をもつ塩化カリウムは電解量が多いという利点をもつので、硝酸ナトリウムとの混合液をつくり、さらに検討した。その結果図 5 および図 6 に示すように、混合液の特性曲線は向上して硝酸ナトリウムに近く、電解量も硝酸ナトリウム単独液よりも増加している。

2.3 添加剤について

電解研削では電解液として用いる主たる水溶液に、仕上面の効果を意図した適当な添加剤を加えることが行なわれている³⁾。本実験ではイオンの封鎖作用により、金属イオンの沈澱の生成を防ぐ作用があるといわれている⁷⁾、キレート試薬の一種であるエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (EDTA-2Na と略記)

図7 電解面に及ぼす EDTA-2Na の添加の効果

a: 試片 b: 通電性砥石 c: 電解液循環用ポンプ d: 電解液ろ過装置 e: コンプレッサ f: 試片押付け装置 g: 直流電源 h: 研削盤テーブル i: 絶縁板 j: 飛沫防止カバー k: 研削盤スピンドル l: 電動機 m: 飛沫防止スポンジ

図8 電解研削実験装置

を用いた。

硝酸ナトリウム溶液中で銅を電解した場合、青色の沈澱が生じ、これを放置すると黒色となる。これらは硝酸銅および水酸化銅と考えられる。EDTA-2Na は5%の硝酸ナトリウム水溶液 100cc に 5g 程度溶解し、この溶液中で銅を電解した場合電解物の沈澱生成がない。これは溶液中の EDTA-2Na が Na^+ の代りに Cu^{2+} と結合し全体で2価の負イオンがつくられるためと考えられる。また EDTA-2Na の添加により電解面の光沢が増す傾向のあることがわかった。図7は NF粗度計を利用して電解面の反射率と NF 粗度を測定したものである。

以上は銅の電解研削に適する電解液の選定のために行なった実験であるが、ここで得られた各種溶液における銅の陽極溶解の挙動は銅の電解加工の基礎的な資料としても役立つものと考えられる。

図9 電解研削装置主要部

図10 電解電流密度と電解研削量の関係

3. 電解研削実験

3.1 実験装置と方法

実験に用いた電解研削機は弥満和精機工業 K.K 製の平面研削盤を利用し、これに必要部品を付加し、電解研削機に改造したものである。その概略を図8に示す。四つの主要な部分からなる。電極として作用する銅試片と通電性砥石、電解液循環装置、圧縮空気とばねを用いた試片押付け装置および直流電源である。

実験に供した銅材は市販のままで、大きさは $10 \times 10 \times 60\text{mm}$ で、 $10 \times 10\text{mm}$ 面を被加工面とした。陰極砥石はメタルボンドのカップ型で直径 175mm 、縁幅 25mm 、砥粒は粒度 #150 の酸化アルミナ、集中度 100 である。砥石回転数は 3000rpm 。試片支持台は案内面と圧縮空気の利用により砥石方向に送られ、実験中一定の押付け圧力 0.3kg が得られる(図9)。試片支持台と押付け装置は研削盤テーブルと電氣的に絶縁されているベークライト板上に取付けられている。

電解液として基礎実験の結果から硝酸ナトリウムと塩化カリウムの各5%水溶液およびこれらの混合液を用いた。また硝酸ナトリウムの5%溶液に3%の EDTA-2

Na を加えた溶液でも実験を行なった。電解液流量は 5ℓ/min とし、回路にそう入された電流計、抵抗器により一定電流密度を設定し電解研削を行なった。一定時間経過後、電源をたち、同時に圧縮空気の吐出栓を閉じ実験を終了する。試片支持台は押付け力が除かれると同時にシリンダ前部のばねにより瞬間的に引きもどされ、試片が砥石面から離れるようになっている。実験前後に試片の重さ、寸法を測定し加工量を求め、表面状態を仕上面検査機、光学顕微鏡、電子顕微鏡により調べた。

3.2 実験結果とその検討

実験結果を図10に示す。電解研削量は電解電流密度の増加に伴い直線的に増加している。硝酸ナトリウムおよび塩化カリウム溶液を電解液とした場合の平均加工量はそれぞれ 20mg/Amin および 30mg/Amin 前後でこれは前節にのべた基礎実験で得られた電解量に一致している。さらに図10において、これらの直線が原点を通ることは電流を通じないときの研削量、すなわち機械的研削量が無視されるほど微量であることを示している。これは本実験における 0.3kg 程度の軽い押付け圧力によるものと考えられる。

加工面を光学顕微鏡で調べても、砥石砥粒による明りょうな研削模様は見られなかった。このことから機械的研削がほとんど行なわれていないことが確認された。硝酸ナトリウム溶液を電解液とした場合、加工面は基礎実験におけるほどの輝きが得られない。これは電解研削では銅表面が砥石により擦られているため、新しい金属表面がつくられており、化学的に活性化の状態にある。しかもこの領域は基礎実験の電極すき間 (40mm) にくらべて桁ちがいに小さいすき間となっているため、発生した酸素により一層酸化が促進されるためと考えられる。

塩化カリウム溶液で、基礎実験の結果と異なり、全電流密度の範囲で同一の電流効率 150% が得られていることも同様の効果であり、電流密度の小さい範囲で発生した少量のガスによっても侵食が行なわれることを示している。この溶液では輝きのある仕上面となるが、表面全体に特徴ある波状模様が見られる。この模様は塩化カリウム溶液に加える硝酸ナトリウムの量が増すにつれて次第に小さくなり、等量混合液ではまったく見られなくなる。EDTA-2Na を添加した電解液では光沢ある加工面が得られるが、表面あらさは等量混合液にくらべて大きい。

加工面の電子顕微鏡写真を図11に示す。電顕用試料はクロムシャドウイング二段レプリカ法によった。(a)は硝酸ナトリウム単独液による加工面であり、(b)は塩化カリ

(a) 硝酸ナトリウム水溶液

(b) 硝酸ナトリウムと塩化カリウムの等量混合液
図11 加工面の電子顕微鏡写真

ウムとの等量混合液による表面である。

硝酸ナトリウム溶液の場合、まるみをおびた部分が見られ、これは酸化物と思われる。等量混合液では全体的に平坦である。加工面の形状は端部におけるだれなどは見られず、表面あらさは硝酸ナトリウム溶液で $1.5 \sim 5 \mu$ (H_{max})、等量混合溶液では $1.2 \sim 3 \mu$ (H_{max}) であった。

基礎実験により選定した電解液を用いて、銅の電解研削を行なった結果、実際の電解研削ではせまい電極すき間に発生するガスのため、電解量や加工面の状態に基礎実験では見られなかった特別の影響が認められた。

4. 結 語

1) 電流密度・電圧特性、電解溶解量および加工表面の状態から銅の電解研削に適当な電解液を調べると、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、塩化カリウム、塩化ナトリウムの水溶液となる。

硝酸ナトリウムと硝酸カリウム溶液では銅が2価で溶

解し, Faraday の法則に従う電解量 $20\text{mg}/\text{Amin}$ が得られ, 塩化ナトリウムと塩化カリウム溶液では塩素イオンの侵食によって電流効率 100% 以上の電解量 $30\text{mg}/\text{Amin}$ が得られる.

2) 銅の電解研削は硝酸ナトリウムと塩化カリウムの等量混合液を用いると表面あらさ 1.5μ (H_{max}) 程度の光沢ある加工面が得られる.

電解研削量は加工電流密度に比例して増加し, $2\text{A}/\text{cm}^2$ の低電流密度でも電流効率は 100% (硝酸ナトリウム) あるいはそれ以上 (塩化カリウム混入液) となる.

電子顕微鏡により加工面をしらべると機械的研削がほとんど行なわれていないことがわかる.

3) 銅の電解研削ではせまい電極すき間に発生するガスのため塩素による侵食や酸素による酸化の促進など加工量や加工面に特別の現象が観察された.

4) 純粋な電解加工を行なった場合, 添加剤としてエチレンジアミン四酢酸二ナトリウムを加えると表面の光沢が増し良好な加工面が得られるが, 電解研削ではそれほどの効果が生じない.

本研究の遂行にあたりご懇切なご指導をたまわりました

た東北大学工学部, 佐藤健児教授, 松井正己助教授, また絶えずご鞭撻をたまわりました山形大学工学部, 熊倉重典教授, 井上和夫教授に深甚な謝意を表します. 実験装置の製作は鈴木睦夫技官に負うところ多く感謝します.

引用文献

- 1) H. Reinhart und W. Grünwald : Zum elektrolytischen Abtrag von Hartmetall mit Diamantschleifscheiben, Werkstatt und Betrieb, **95**, 4 (1962) 212.
- 2) 佐藤健児 : 超硬合金の電解研削に関する研究 (第 1 報), 精密機械, **30**, 2 (1964) 217.
- 3) 佐藤健児 : 特殊高速度鋼の電解研削, 精密機械, **30**, 6 (1964) 462.
- 4) W. J. McG. Tegart : The Electrolytic and Chemical Polishing of Metals in Research and Industry, Pergamon Press, (1959) 6.
- 5) R. R. Cole : An Experimental Investigation of the Electrolytic Grinding Process, Trans. ASME, Ser. B, **83**, 2 (1961) 194.
- 6) 佐藤敏一 : 化学的加工法 (第 5 報), 精密機械, **27**, 8 (1961) 532.
- 7) 化学大辞典編集委員会 : 化学大辞典 1, 共立出版, (1960) 911.