電解加工における各種加工液の加工特性について*

鹿田順生** 伊東祐光** 菊地 薫***

On Machining Characteristics of the Various Electrolytes
in Electrochemical Machining

Nobuo SHIKATA, Sukemitsu ITO, Kaoru KIKUCHI

In this report the machining characteristics of some electrolytes for carbon steel (S15C) and austenitic stainless steel (SUS 27) were experimentally investigated. The electrolytes were sodium chloride solution including sodium sulfite, sodium chloride solution including sodium hexametaphosphate and calcium chloride, sodium nitrite solution, potassium bromide solution, and sodium chlorate solution, which are less corrosive for mild steel than sodium chloride solution. The main results are as follows.

(1) In the case of sodium chlorate solution the two materials can not be machined by single-phase half-wave current, but by square wave current. The surface finishes by the latter are slightly worse than those in sodium chloride solution, but the machined forms are rather sharper. The surface roughness is not affected by the pH value of the solution in the range from 6 to 11.

(2) In the case of other electrolytes better surface roughnesses are obtained by square wave current than by single-phase half-wave rectified current. The surface roughness of carbon steel is not affected by the kind of electrolyte, and the surface roughnesses are within a range from 4 to 6 μH_{max} . The surface roughnesses of austenitic stainless steel are within a range from 1 to 2 μH_{max} in other electrolytes besides potassium bromide solution.

1. 緒 言

電解加工において、加工液の加工性を低下させることなく、その腐食性を改善する研究として、前報^{1),2)}では塩化ナトリウム水溶液中への陽極反応抑制型防食剤の添加が、加工面精度におよぼす影響を加工電流として直流電流、単相半波電流、方形波電流を用いて検討した。その結果、オーステナイト・ステンレス鋼 (SUS 27) を単相半波電流で加工する場合、防食効果が期待できる程度に防食剤を添加してすぐれた加工面精度がえられたが、炭素鋼 (S 15 C) を加工する場合、防食添加剤が陽極反応抑制剤のために、防食効果がえられるまで添加すると加工ができなかった。

そこで本報告では、最近電気化学的方法によりみいだされた塩化ナトリウム水溶液中の軟鋼に対して有効な陰極反応抑制型防食剤を添加した塩化ナトリウム水溶液、亜硝酸ナトリウム水溶液、塩化ナトリウム以外の数種のハロゲン化物および塩素酸ナトリウム水溶液などを加工

液とした場合、これら各種加工液の加工特性について実験的に検討した。

2. 供試電解液について

実験に用いた電解液の種類、濃度、比電導度および腐食速度を表 1 に示す³⁾。(1) の塩化ナトリウム水溶液は参考のために示した。(2) に添加した亜硫酸ナトリウムは陰極反応抑制型防食剤で、密閉した溶液中では溶存酸素を吸収し、

なる還元作用により、溶存酸素分圧を約 1/10 に低下させ、これにより防食効果を現わすとされている⁴⁾。(3) に添加したヘキサメタリン酸ナトリウムは陰極反応抑制型防食剤で、それによって形成された皮膜が同時に添加した塩化カルシウムからできた Ca^{++} イオンの作用によりさらに緻密な薄層を作るため防食効果があるとされている⁵⁾。(4) の亜硝酸ナトリウムは塩化ナトリウム水溶液に対する有効な陽極反応抑制型防食剤であるが、前報¹⁾ではオーステナイトステンレス鋼 (SUS 27) を単相半波電流で加工した場合、塩化ナトリウム水溶液に 400 g/l 添加して加工することができたので、今回は単独の加工液として用いた。(5) の臭化カリウムは始め塩化ナトリウム以

*原稿受付 昭和 44 年 1 月 10 日。昭和 34 年度秋季大会学術講演会 (昭和 43 年 11 月 3 日) にて発表

**正 会 員 工業技術院機械試験所 (東京都 杉並区 井草 4-12-1)

***工業技術院機械試験所

表 1 供試電解液の濃度・比電導度・腐食速度の関係

電 解 液	濃 度 (g/l)	比電導度* ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	腐食速度* ($\text{g}/\text{cm}^2/\text{h}$)	pH
(1) 塩化ナトリウム**	100	0.130	2.5×10^{-5}	4.8~5.2
(2) 塩化ナトリウム	100 (亜硫酸ナトリウム 1 g/l 添加)	0.147	0.075×10^{-5}	8.2
(3) 塩化ナトリウム	100 (ヘキサメタリン酸ナトリウム 3 g/l, 塩化カルシウム 0.5 g/l 添加)	0.130	0.78×10^{-5}	約 7 に調整
(4) 亜硝酸ナトリウム	200	0.185	0.013×10^{-5}	9.15
(5) 臭化カリウム	100	0.116	3.7×10^{-5}	5.45
〃	200	0.203		7.2
(6) 塩素酸ナトリウム	100	0.072	0.025×10^{-5}	8.3
〃	200	0.115	2.9	3 に調整
〃	〃	〃	0.17	4.4 〃
〃	〃	〃	0.023	7.1 〃
〃	〃	〃	0.021	9.0 〃
〃	〃	〃	0.041	11.0 〃
〃	400	0.180	0.016	6.9

*試験材: S 15 C, 液温度: 40°C, **参考資料

外ハロゲン化物として沃化ナトリウム, 沃化カリウム, 臭化ナトリウム, 臭化カリウムなど用意したが, 加工可能な電解液は臭化カリウム水溶液のみであったので, 塩化ナトリウム水溶液より腐食性は強いが加工実験に用いた。(6)の塩素酸ナトリウム水溶液は塩化ナトリウム水溶液に比べて腐食速度が小さく, また throwing power が小さいため, 被加工物の形状精度がすぐれているとされている⁶⁾。以上の特長を有するので加工実験に用いた。

3. 実験方法

被加工材には炭素鋼 (S 15 C) およびオーステナイト・ステンレス鋼 (SUS 27) の 2 種類を用いた。これら材料から作成した試験片の形状は外径 12 mm, 内径 6 mm の筒型でその端面を加工して調べた。電極は試験片と同一形状の黄銅電極を用いた。加工液には前節で述べた電解液を用い, 液温は約 30°C 一定に保つ。加工方法および加工後の測定方法は前報で示したのと同様である。

実験に使用した加工電流は直流電流 (極間電圧 20 V), 単相半波電流 (平均極間電圧 10 V, ピーク電圧 20 V), 方形波電流 (衝撃係数 62.5%, 周波数 26.3~312.5 Hz, 平均極間電圧 10 V, ピーク電圧 16 V) である。各種加工液の加工特性は加工面精度すなわち加工面のうねりより判断した。また加工液が塩化ナトリウム水溶液の場合の結果と比較検討した。

塩素酸ナトリウム水溶液の場合, 加工中に発生する塩素ガスの分析は北川式塩素ガス検知管により行なった。また加工前と加工後の塩素酸ナトリウム水溶液の濃度の変化は JIS K 1459-1961 に示されている分析法により調べた。

4. 実験結果および考察

4.1 塩素酸ナトリウム水溶液による加工

4.1.1 直流電流による加工

図 1 は塩素酸ナトリウム水溶液の各濃度における, 送り速度と加工面のうねりの関係を示す。以後, 参考のために 100 g/l 塩化ナトリウム水溶液のデータを同時に示す。塩素酸ナトリウムが 100 g/l 以下の濃度では短絡を

被加工材: S 15 C (実線), SUS 27 (点線), 加工電流: 直流
図 1 加工液の濃度とうねりの関係

濃度: (a)=100 g/l, (b)=200 g/l, (c)=300 g/l
被加工材: S15C, 加工液: NaClO_3 水溶液,
加工電流: 直流

図2 加工面の実体顕微鏡写真 ($\times 2$)

起し加工不可能であった。被加工材が S15C の場合、加工面精度は加工液の濃度による影響は明らかでないが、送り速度の増加によりわずかに改善される。一方、被加工材が SUS27 の場合、送り速度が 1.0 mm/min 以下では加工液の濃度による影響は明らかでないが、それ以上になると濃度が増加するほど加工面精度がわずかに低下している。図より明らかなように S15C については塩化ナトリウム水溶液による加工面精度より少し劣る。

図2は上に述べた S15C の加工面の実体顕微鏡写真を示す。図より明らかなように 100 g/l 塩素酸ナトリウム水溶液では、加工面に放射状の加工液の流れを示す模様が観察される。これは液の比電導度が小さいために電極間けきがほかに比べて小さいためである。塩素酸ナトリウムの濃度が 300 g/l で、加工面に現われる模様は不動態皮膜の生成によるものと思われる。しかしこの濃度の範囲では図からも明らかなように加工面のうねりにはあまり影響しないが、濃度がさらに増加すると不動態皮膜の影響によりうねりが増大する。

4.1.2 方形波電流による加工

200 g/l の塩素酸ナトリウム水溶液は、比電導度では表1にも示すように、ほぼ 100 g/l 塩化ナトリウム水溶液に相当し、かつ加工が可能であるが、図1にも示すように炭素鋼 (S15C) を直流電流で加工する場合にはうねりが $15 \mu\text{H}_{\text{max}}$ とかなり大である。

一般に加工電流は単相半波または方形波にすればうね

被加工材: S15C, 加工電流: 方形波 (衝撃係数 62.5%)
送り速度: 1.0 mm/min

図3 pH 値と電流密度の関係

被加工材: S15C, 加工電流: 方形波 (衝撃係数 62.5%)
送り速度: 1.0 mm/min

図4 pH 値と加工間けきの関係

りは改善される¹⁾²⁾。しかるに塩素酸ナトリウム水溶液の場合には、単相半波電流では加工が不可能であったので(この現象については後でのべる)、方形波電流で加工することによりうねりがどの程度改善されるかについて実験を行なった。

他方、塩素酸ナトリウムの腐食性は表1にも示すように pH 値の依存性が強いが、 $\text{pH}=6\sim 11$ ではほとんど一定である。したがってこの範囲内における pH 値の変化が加工特性に影響を与えるかどうかについても同時に調べた。

図3は S15C を加工する場合の各周波数における pH 値と電流密度の関係を示す。図から明らかなように電流密度は pH 値および周波数の影響を受けない。塩化ナトリウム水溶液の場合と比較すると電流密度はわずかに高くなっている。これは塩素酸ナトリウム水溶液では3価で溶解する鉄の量が増加していることを示している。

図4に加工液の pH 値と加工間けきの関係を示す。図に示すように加工間けきは pH 値による影響は明らかでないが、塩化ナトリウム水溶液と比較すると小さい。こ

被加工材: S15C, 加工電流: 方形波 (衝撃係数 62.5%)
送り速度: 1.0 mm/min

図 5 pH 値とうねりの関係

被加工材: SUS27, 加工電流: 方形波 (衝撃係数 62.5%)
送り速度: 0.7 mm/min

図 6 pH 値とうねりの関係

れは塩素酸ナトリウム水溶液中での加工面の電極電位が、塩化ナトリウム水溶液の場合よりも高いためで、このことから塩素酸ナトリウム水溶液で S15C を加工した場合、3 μm で溶解する鉄の量が増加することが理解できる。加工電流の周波数が小さくなるほど加工間げきが減少する傾向を示している。

被加工材が SUS27 の場合、電流密度は pH 値および周波数によって変らない。

図 5 および図 6 は各周波数における pH 値とうねりの関係を示す。被加工材は S15C および SUS27 である。図より明らかなように、加工面精度は pH 値および周波数の影響を受けず、直流の場合と同様に塩化ナトリウム水溶液より少し劣るが、その差は数 μm である。

塩素酸ナトリウム水溶液では加工中に塩素ガスの発生

がはげしく感じられたので、北川式の塩素ガス検知管により分析を行なった。その結果、加工液が塩化ナトリウム水溶液の場合、被加工材が S15C, SUS27 いずれの場合も塩素ガスが検知されなかったが、塩素酸ナトリウム水溶液では被加工材が S15C で最高 10 ppm, 被加工材が SUS27 で最高 36 ppm の塩素ガスが検知された。このことから加工液として塩素酸ナトリウム水溶液を用いる場合、換気には十分な注意が必要である。

加工中の塩素ガスの発生から、塩素酸ナトリウムの分解が考えられたので、加工前後における加工液の分析を行なったが、その結果を表 2 に示す。試料 1 は加工前の加工液、試料 2 は pH=6~8 の加工実験後の加工液、試料 3 は試料 2 と同じ加工液で続いて行なった pH=9~11 の加工実験後の加工液である。加工液の使用時間が長くなるほど塩化ナトリウムの量が多くなっているが、これは高温において一部

の反応が生じ、分解によって塩化ナトリウムができ加工液をくり返して使用している間に蓄積され増加したものと思われる。最初に存在する重クロム酸ナトリウムは、塩化ナトリウムから塩素酸ナトリウムを製造するとき、陰極における生成物の還元防止、pH の緩衝液にするために添加したものである。加工による重クロム酸ナトリウムの増加は、SUS27 の加工による加工液中への Cr の溶解のためである。被加工材が S15C の場合には加工液の pH 値は 7 付近で変らないが、被加工材が SUS27 の場合、加工により加工液中へ Cr が溶解し重クロム酸ナトリウムが生成され加工液の pH 値を酸性領域にするので注意を要する。塩素酸ナトリウム水溶液を長時間使用すると、塩化ナトリウム含有量が増加するが、これは加工面への影響はほとんど現われない。

図 7a は加工液が 100 g/l 塩化ナトリウム水溶液と 200g/l を塩素酸ナトリウム水溶液の場合の加工面の形状比較したものである。図 7b は加工面の輪郭曲線を示したものである。加工液が塩化ナトリウム水溶液の場合、加工前に比較すると、内側が丸味を帯び内径が大きくな

表 2 塩素酸ナトリウムの分析結果 (g/l)

成分 試料番号	NaClO ₃	NaClO	NaClO ₄	NaCl	Na ₂ Cr ₂ O ₇	Fe ₂ O ₃	SO ₃	CaO	MgO
1	183.33	0.30	0.06	0.09	tr	—	—	0.02	tr
2	184.71	0.28	0.01	0.60	0.18	tr	—	0.02	tr
3	184.35	0.09	0.14	2.35	0.74	0.06	—	tr	tr

濃度: 200 g/l, 加工電流: 方形波 (衝撃係数 62.5%)

1. 加工前の加工液
2. 約 pH 6~8 までの加工後の加工液
3. 約 pH 9~11 までの加工後の加工液

加工前

加工電流: 方形波 (衝撃係数
62.5%), 周波数 50~
送り速度: 1.0 mm/min
(S15C)
0.7 mm/min (SUS27)
加工長さ: 約 5 mm

被加工材: S15C
加工液: 100 g/l NaCl

被加工材: SUS27
加工液: 100 g/l NaCl

被加工材: S15C
加工液: 200 g/l NaClO₃

被加工材: SUS27
加工液: 200 g/l NaClO₃

図 7 a 加工面の比較 (×2)

被加工材: S15C
加工液: 100 g/l NaCl
実線: 加工前の輪郭
点線: 加工後の内径の輪郭
加工電流: 方形波 (衝撃係数 62.5%, 周波数: 50~)
送り速度: 1.0 mm/min, 加工長さ: 約 5 mm

図 7 b 加工面の輪郭の比較 (×2)

ている。一方、塩素酸ナトリウム水溶液の場合、加工面の形状は加工前とほとんど変わらない。このことから塩化ナトリウム水溶液よりも塩素酸ナトリウム水溶液のほうがすぐれた加工形状がえられることがわかる。

単相半波電流で加工が不可能である現象を検討する。方形波電流 (衝撃係数 50.0%, 周波数 50~) と単相半波電流を比較すると、

1. ピーク電圧はともに 20 V であるが、ピーク電圧

被加工材: S15C, 加工電流: 単相半波
図 8 各種加工液と電流密度の関係

被加工材: SUS27, 加工電流: 単相半波
図 9 各種加工液と電流密度の関係

の通電時間は、方形波電流では 10 ms であるが単相半波電流ではこれよりさらに短い。

2. 100 g/l 塩化ナトリウム水溶液を用い、送り速度 1.0 mm/min で S15C を加工する場合、加工中の平均出力電圧の実測値は方形波電流で約 8~9 V, 単相半波電流で約 6.5~7 Vであった。

THROOP は加工液として塩素酸ナトリウム水溶液を用い、加工電圧が 20 V 近くで最良の結果がえられ、一方、加工電圧が約 9 V になると加工面に及ぼす ClO₃⁻イオンによる不動態皮膜の影響で加工が停止するとのべている⁷⁾。このことから上に比較したように、単相半波電流の場合、電源部での内部抵抗が大きく極間に十分な電圧がかからないこと、20 V のピーク電圧の継続時間が短いこと、などにより ClO₃⁻イオンによって生成された不動態皮膜が十分破壊されないために加工が不可能であると考えられる。

4.2 その他の加工液による加工

4.2.1 単相半波電流による加工

図 8 および図 9 は各種加工液を用いた場合の電流密度と送り速度の関係を示す。被加工材は S15C および SUS27 である。電流密度は送り速度の増加にともなって直線的に増加している。被加工材が S15C の場合、加工液が亜硝酸ナトリウム水溶液のとき他に比べて電流密度が高くなっている。これは NO₂⁻イオンが Fe⁺⁺イオンの強力な酸化剤として、

被加工材: S15C, 加工電流: 方形波 (衝撃係数 62.5%)
送り速度: 1.0 mm/min

図 10 各種加工液とうねりの関係

被加工材: SUS27, 加工電流: 方形波 (衝撃係数 62.5%)
送り速度: 0.7 mm/min

図 11 各種加工液とうねりの関係

の反応が起こり、鉄が3価の状態では溶解するからである。一方、被加工材が SUS27 の場合、加工液が臭化カリウム水溶液のとき、ほかに比べて電流密度が低くなっている。これは加工中の加工液に含まれる鉄イオンの色の変化、および電流密度がほかに比べて低く現われていることから、加工中2価の状態では溶解する鉄の量が増加したためと考えられる。

加工面精度は被加工材が S15C の場合、加工液の種類および送り速度の影響をほとんど受けず 6~15 μm 程度の加工面精度がえられる。被加工材が SUS27 の場合、臭化カリウム水溶液を除いて、ほかの加工液に比べて 3~4 μm 程度の加工面精度がえられる。しかし送り速度の増加により加工面精度は低下する。

4.2.2 方形波電流による加工

被加工材が S15C および SUS27 の場合、ともに電流密度は周波数および加工液による影響を受けない。ただし被加工材が S15C の場合、ほかの加工液に比べて亜硝酸ナトリウム水溶液のとき電流密度は高く現われ、被加工材が SUS27 の場合、臭化カリウム水溶液のとき電流密度は低く現われる。この原因は前項で説明したと

おりである。

図 10 および図 11 は各種加工液における周波数とうねりの関係を示す。被加工材が S15C の場合は塩化ナトリウム水溶液と同程度の 4~6 μm の加工面精度がえられる。被加工材が SUS27 の場合、亜硝酸ナトリウム水溶液で加工することができなかったが、臭化カリウム水溶液の場合を除いて 1~2 μm の加工面精度がえられる。

以上、単相半波電流および方形波電流で被加工材として S15C および SUS27 を加工した結果、表 1 における(2)の加工液の加工前の溶存酸素分圧は 20 mmHg であったが、加工後の溶存酸素分圧は無添加のときと同様、150 mmHg に増加している。(3)の加工液の場合、塩化ナトリウム水溶液と同程度の加工面精度がえられ腐食速度も小さい、(4)の加工液は腐食速度も小さく、良好な加工面精度がえられたが、塩化ナトリウム水溶液の場合よりも加工がかなり困難である。(5)の加工液は腐食速度および加工面精度のいずれにおいてもほかの加工液より劣っている。

5. 結 論

以上、被加工材として炭素鋼 (S15C) およびオーステナイト・ステンレス鋼 (SUS27) を電解加工し、いくつかの加工液の加工特性を調べたが、えられた結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 塩素酸ナトリウム水溶液の場合には、単相半波電流では加工できないが、方形波電流では、食塩水よりは少し劣るが良好な加工面精度がえられる。そのときの形状精度は食塩水よりもむしろすぐれている。また pH=6~11 の範囲では、pH 値は加工面精度に影響を与えない。

(2) その他の加工液の場合、方形波電流のほうが単相半波電流より良好な加工面精度がえられる。すなわち S15C の場合、面あらかは加工液の種類に関係なく、4~6 μm Hmax で、SUS27 の場合、臭化カリウム水溶液を除き、面あらかは 1~2 μm Hmax である。

最後に塩素酸ナトリウムの提供ならびに分析にご協力下さった昭和電工株式会社および実験にご協力下さった東海大学工学部佐々木清君に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 伊東祐光, 鹿田順生: 電解加工における食塩水の加工性に及ぼす防食剤の影響, 精密機械, 34, 4 (1968) 259.
- 2) 伊東祐光, 鹿田順生: 方形波電流による電解加工について, 精密機械, 35, 3 (1969) 159.
- 3) 山本秀夫, 近森邦夫, 伊東祐光: 電解加工における鉄の腐食に関する研究, 防食技術, 17 6/7 (1968) 243.

- 4) N D Tomashov: Theory of Corrosion and Protection of Metals, The MacMillan Company, New York (1966).
- 5) 電気化学便覧, 丸善株式会社, 東京 (1964) 914.
- 6) Micheal. L McMillan and Mitchell A LaBada

- A New Electrolyte for Electrochemical Machining, ASTME, Technical paper MR 67-554.
- 7) JAMES W THROOP Sodium Chlorate for ECM Cavity Sinking, The Tool and Manufacturing Engr, 60, 1 (1968) 70.

—表紙説明—

デジタル電子マイクロメータ

写真説明 デジタル電子マイクロメータ, デジタルコンバータ, デジタルプリンタの組合せてす。

本器は差動変圧器を検出器として寸法, 変位を高精度で測定し, 測定値を数字で表示します。また出力をデジタルプリンタ, デジタルコンバータ, デジタル演算器等に継ぐことによって, 記録, 選別, 演算制御など広範囲に利用できます。

特長

- デジタル表示で読取が容易で個人差がありません
- 最小桁 0.1μ で $0 \sim \pm 120\mu$, 最小桁 1μ で $0 \sim 1500\mu$ の広範囲な測定がてき, レンジの切換は自動です
- 主要回路は IC を用い信頼性は高く小型です。
- 二進化十進の出力を持ち, 多くの応用が可能です。

表示桁数	4桁表示 (スケールオーバー表示付)
表示方式	数字表示管, 極性表示上 (自動)
表示時間	0.5 ~ 3 sec ∞ (HOLD時)
計測時間	0.2 sec
測定範囲	HIGH レンジ $0 \sim \pm 119.9\mu$ (最小桁 0.1μ) LOW レンジ $0 \sim \pm 1499\mu$ (最小桁 1μ)
精 度	HIGH レンジ $\pm 0.3\mu$ 以内 LOW レンジ $\pm (\pm 0.3\% + 1 \text{ digit})$ 以内
データ出力	1-2-4-8 BCD
電 源	100 V $\pm 10\%$ 50/60 Hz 20 VA
外形寸法	100 (H) $\times$ 240 (W) $\times$ 350 (D)
重 量	6.5 kg

(本 社) 東京都港区南麻布 4-12-20
(03) 446-1111

(支 店) 大阪市大淀区中津木通 1-2
(06) 372-0521

(名古屋) (052) 582-7281
(札幌) (0122) 26-8391
(福岡) (092) 76-5347
(厚 木) (0462) 22-3311