研 究

金属錯体反応を利用した放電加工*

塚原秀和**, 南 久**, 李 瑞竣**, 萩野秀樹**, 増井清徳**, 曾根 匠**

EDM Process Using Chemical Reaction of Organometallic Compound

Hidekazu TSUKAHARA, Hisashi MINAMI, Hideki HAGINO, Seojoon LEE,
Kiyonori MASUI and Takumi SONE

Abstract

In this paper, we examine the EDM process utilizing chemical reactions between organometallic compounds. The oxidization of the dielectric oil facilitates in proportion to working time. The reaction between organometallic compounds causes their transition from a hydrocarbon to a fatty acid containing carboxylic acid, etc. When an oxidized dielectric oil is used in EDM, the metal elements in the electrode and workpiece react to the oxidized oil and organometallic compounds are consequently formed. Several organometallic compounds are olephilic and dissolve in dielectric oil. This denotes that some of the debris from the electrode and/or workpiece metal are dissolved in the dielectric oil. This reaction is often observed as a change in the color of the dielectric oil, such as in the case of the organometallic compound iron, which becomes yellow. The reaction strongly influences the EDM process.

Accordingly, by actively utilizing the reactions between organometallic compounds, some of the debris from the electrode and/or workpiece can be dissolved in dielectric oil. This would result in a decrease in debris and provide stability to the EDM process.

Key words: EDM, organometallic compound, oxidization, olephilic balance, debris

1. 緒 言

放電加工で用いられる炭化水素系加工油は、その性質上、加工時間とともに経時変化を生じる。通常、こうした経時変化は酸化であり、炭化水素系である加工油がカルボン酸を含んだ脂肪酸などの状態へと変化していくと考えられる。また、高温で酸化触媒作用を示す銅や鉄との接触が多い放電加工のような環境下では、加工油の酸化が非常に起こりやすい。

今回、著者らはそのような酸化成分を含んだ加工油中で放電加工を行った場合、電極、もしくは、工作物の金属が酸化成分の一部と反応を起こし、金属錯体を形成することを確認した。また、発生した金属錯体の中には、親油性の性質を持ち、本

来、加工屑として生成するはずの電極や工作物の金属が加工油中に溶け込むことも観察した。

本研究では、こうした現象を解析するとともに、金属錯体反応の放電加工への応用の可能性について検討を行った。

Fig.1 Outline of experimental apparatus

* 電気加工学会全国大会 (2002) にて発表

* * 大阪府立産業技術総合研究所

(和泉市あゆみ野 2-7-1)

2. 金属錯体の発生

Fig. 1 に実験装置の概要図を示す。加工油に灯油 200ml を用いて、黄銅電極を陰極とし、工作物の銅に対して、無攪拌条件下で、放電電流 6A、放電時間 $2\mu\text{s}$ 、デューティーファクター 10% において放電加工を行った。この時の加工油は長時間使用されたものを用いた。放電後の加工油を加工屑とともに採取し、加工屑が微粒子であることを考慮して、それを確実に捕集できるように濾過に $0.2\mu\text{m}$ 孔のテフロン製メンブランフィルターを用い、アスピレーターにより、加工屑と濾液を吸引濾過した。この場合、加工後の濾過液が鮮明な黄緑色に変色していることが観察された。Fig. 2 にその様子を示す。

一般的に油の劣化で問題となるのは酸化劣化である。今回使用した灯油などのように精製度の高い加工油は非常に酸化の影響を受けやすく、飽和炭化水素が酸化作用により、ケトンやアルコールのような構造に変わり、さらに酸化が進むと、脂肪酸、アルデヒド、オキシ酸や、重縮合物質へと変化することが知られている²⁾。また、この酸化促進要因としては、温度および触媒としての金属の影響が大きく、銅や鉄は強い酸化触媒とされている¹⁾。これらのことから、今回用いた加工油は種々の加工において連続使用されており、酸化生成物を多く含んだ加工油に変質していたことが推測される。

しかし、このことを考慮しても、酸化生成物により、加工油が黄緑色に変色したとは考え難い。加工屑として生成した粒子は、 $0.2\mu\text{m}$ 孔のフィルターですべて採取されていると考えられ、濾液が変色していることから、粒子の混入ではなく何か溶解していると思われるが、油中に電極や工作物金属がイオンとして存在するとは考えにくい。

液体クロマトグラフィーなどの有機分析法により変色加工油の成分分析を行ったが、加工油の劣化成分と思われるピークが非常に多く、成分の同定は難しい状態にあったため、まず、濾過油を濾紙上に滴下し、含まれる金属成分を蛍光 X 線分析で調べた。その結果、銅と亜鉛の金属成分が検出され、加工油中に金属が溶解していることが確認できた。

Fig. 2 Color of oil before and after EDM

Fig. 3 X-ray diffraction profiles of deposit obtained from color changed oil

Fig. 4 Color of fatty acid-added oil after EDM

Fig. 5 Color of AcAc-added oil after EDM

さらに、この変色加工油を保存しておく、液の色が薄くなり、容器の底部分に加工油が呈していた緑色の沈殿物の発生が観察された。この物質を濾過、回収し、蛍光X線分析を行ったところ、主成分が銅と亜鉛であることが確認できた。

Fig. 3 に沈殿物をX線回折で分析した結果を示す。その結果、結晶性の低いアモルファス的なものも含まれているが、シュウ酸銅・一水和物 $\text{Cu}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、シュウ酸亜鉛・二水和物 $\text{Zn}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が検出された。この結果は、緑色の沈殿物の発生が水和によることを示しており、銅と亜鉛は、加工油中には水和物になる前の形で、親油性をもつ形態として溶け込んでいたと考えられる。

したがって、変色の原因は銅や亜鉛による金属錯体の生成によるものであると推測できる。

確認された金属錯体の構造から、錯化反応の要因が加工油の酸化によって生成されたカルボン酸成分と予測し、以下の検証実験を行った。まず、未使用の加工油において同様の実験を行った結果、加工油にわずかな変色が認められたものの、上述のような強い変色は見られなかった。

次に、未使用の加工油にあらかじめカルボン酸基を含む脂肪酸であるオレイン酸を添加し、変色の担い手を銅錯体と予測し、電極、工作物ともに銅を用いて放電加工を行った。加工後の加工油はFig. 4 に示すように長時間使用された加工油を用いた場合と同様に緑色に変化した。

したがって、長時間使用された加工油で発生した金属錯体の生成要因としては、放電加工時または保存時において、加工油中に酸化により発生した脂肪酸などのカルボン酸基などと、電極の黄銅および工作物の銅が反応したことが原因であると考えられる。

また、放電加工において多く用いられる、電極に銅、工作物に鉄の組み合わせにおいて、同様の加工油で、逆極性加工を行ったところ、加工油は黄色に変色し、加工が進むとその色調が赤褐色に変化することが観察された。この色調の変化も銅の場合と同様に、鉄が加工油の酸化部分と反応を起こし、金属錯体となって加工油中に溶け込んだために変色したものと考えられる。

したがって、一般的に放電加工で用いられる銅

―鉄の組み合わせで、加工を行うと、加工油が黄緑色に変化していく様子が確認されるが、この色調の変化を担っているのは、このような金属錯体反応が一因であるといえる。

このような脂肪酸を含んだ加工油での放電加工では、加工油の顕著な変色から、電極や工作物の金属成分が金属錯体となり、加工油に溶け込んでいるため、加工屑量が減少していると考えられる。脂肪酸で放電加工を行うと、ピッチの発生や粘性に問題があるが、加工性は良好であるとされており⁴⁾、その一因をこの錯体反応が担っているのではないかと推測される。

3. 錯化剤添加による加工

加工油と電極および工作物との反応によって、油溶性の金属錯体の発生が確認できた。このことは加工屑として生成する金属が加工油中に溶け込むことを示している。放電加工では、加工によって発生する加工屑が、放電の発生状態に大きな影響を与えることは周知の事実であり、粉末添加放電加工^{5) 6)}では、加工状態の安定化にも寄与することが知られている。このことから、錯体反応が加工状態に大きな変化を与えていることは容易に予想できる。

そこで、加工油の変化により生じる錯体反応を積極的に発生させ、加工屑として生成する金属成分を油溶性の金属錯体とすることにより、加工屑から生じる加工速度の低下や加工面の異常放電痕の発生などの問題を低減させることを試みた。

油溶性の錯体を生成させるには、加工油に錯体形成のための反応剤である錯化剤を添加する必要がある。この錯化剤は極間に容易に存在できるよう、加工油に溶け込み、放電加工を行う上で絶縁性を保つことが好ましい。また、生成される金属錯体も油溶性の性質を持つ必要がある。

通常、水に溶け込む錯体は錯イオンという形で存在することが多いが、油中に溶け込むものは、多くは電荷を持たない分子内錯塩という形で存在する⁷⁾。この形態は、放電現象を持続していく上で、絶縁回復という観点から好ましいと考えられる。また、錯体の元となる反応基も、加工油への溶け込みを考えると、親水性ではなく、親油性で

あるものが好ましい。

そこで、錯体を発生させるための錯化剤として、錯化反応が容易であり、液体として添加しやすいアセチルアセトン(以下図中 AcAc)を選択し、加工油中に 5% 添加した。アセチルアセトンは金属の分析において、溶媒抽出³⁾などに使われ、鉄炭化物などとも反応し、金属錯体を作ることが知られている。電極には銅、工作物には鉄元素以外の成分が少なく、反応系の考察が容易なことから炭素鋼 (S15C) を用いた。放電条件は放電電流 10A、放電時間 $10\mu\text{s}$ 、休止時間を $10\mu\text{s}$ とし、逆極性加工を行った。また、放電加工性への影響に関しては、放電時の電圧波形をもとに、正常放電、異常放電状態をモニターするとともに、加工面、加工屑、加工油の観察および分析を行った。

アセチルアセトン添加加工油(以下添加油)の場合、明らかに加工屑の発生が少なく、加工が進むにつれて、透明の加工油が変色していく様子が観察された。加工後の加工油を採取し、濾過を行い、加工油と加工屑の観察を行ったところ、加工油は Fig. 5 に示すように濃赤色を呈しており、加工屑は茶黒色となっていた。

Fig. 6 に加工後の添加油の紫外吸収スペクトル分光分析結果を示す。得られたスペクトルは標準試料のアセチルアセトン鉄(III): $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ と同形状を示しており、加工油中にはアセチルアセトン鉄(III)の存在が確認できた。このことから、加工油が濃赤色を示すのは、アセチルアセトンを錯化剤として添加することによって、加工除去された鉄がアセチルアセトン鉄(III)を形成し、加工油に容易に解け込むためであることがわかった。

Fig. 7 に加工屑の X 線回折結果を示す。電極成分の銅がアセチルアセトン銅(II): $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ を生成し、加工屑として析出していることがわかる。したがって、加工屑の色調変化はこのことが要因となっていると考えられる。

一方、放電加工後の加工屑量は、添加油の方が少ないことが、全量採取により確認された。また、添加油を加熱除去し、残部の成分分析を行った結果、加工量の約 10% の鉄量が検出された。加工油除去加熱の際に錯体が蒸発している可能性があるため、実際は 10% 以上の量の鉄が加工油に溶け込

んでいると考えられる。

Fig. 8 に加工屑の SEM 写真を示す。添加油の場合、加工屑が小さくなっていることがわかる。これは加工屑として加工除去された鉄の表面から、錯体反応を起こし、油中に溶け込んだために直径が減少したものと考えられる。

加工屑は微粒子であり、高温であるため、放電加工中において最も反応活性が高い部分であり、大きく錯体反応の影響を受けると推察される。

添加油を用いた放電加工が加工状態に及ぼす影響を調べるために、放電電流 10A、放電時間 $10\mu\text{s}$ で、休止時間を 20, 10, $5\mu\text{s}$ に変化させて放電加工を行った。Fig. 9 に加工状態のモニターの結果を示す。錯化剤を添加すると、正常放電数がやや多く、異常放電の割合は低くなる。また、休止時間を短くしても、加工油のみと比較して安定性が

Fig. 6 Ultraviolet spectroscopy of AcAc-added oil after EDM

Fig. 7 X ray diffraction profiles of debris into AcAc-added oil

Fig.8 SEM photographs of debris after EDM

持続される傾向にある．これらはいずれも加工屑量や径の減少の効果によると考えられる．

Fig. 10 に放電加工面の観察例を示す．加工油のみの場合には，異常放電の痕跡が強く残っているが，添加油の場合にはかなり薄くなっている．

加工面のあらさは，加工油のみで $R_z=11.3\mu\text{m}$ ，錯化剤添加液で $R_z=9.9\mu\text{m}$ とやや小さくなっており，測定部分によらつきも小さかった．異常放電が起こる箇所では，加工屑が滞留し，放電の集中によって局所的に加熱される．このような箇所は，錯体反応が起こりやすく，反応によって，異常放電の原因である加工屑が積極的に除去されると推測される．これらの効果から，異常放電が発生しにくくなり，加工面全体に放電が分散し，安定な加工状態が維持され，加工面性状の向上につながったものと考えられる．

Fig. 11 に加工面の SEM 写真を示す．加工油のみの加工面と添加油の加工面では大きな差はみられ

Fig.9 Monitoring results of relationship between discharge number and jumping number using dielectric oil and AcAc-added oil

Fig.10 Comparition of EDMed surfaces

Fig.11 SEM photographs of EDMed surface

Fig.12 Cross-sectional microstructures of EDMed S15C

なかった。また、加工面のX線回折結果においても、ともに鉄炭化物の発生のみが認められ、表面に何ら変化は認められなかった。添加油では微粒子である加工屑は容易に反応するが、加工表面には、特に反応による痕跡などの異常は発生していない。

Fig.12に加工油、添加油における加工面の断面組織を示す。いずれも加工変質層の形成が認めら

れるが、SEM写真と同様に大きな差異はみられない。

4. 結 言

放電加工時のプロセスとして、電極の消耗や工作物の加工による加工屑の発生、加工油の熱分解によるガス、炭素スラッジ、金属炭化物の形成などに加えて、加工油の酸化部分と電極や工作物の金属材料との反応により金属錯体が発生していることを明らかにした。

また、この現象を積極的に利用することにより、放電加工時に発生する加工屑を加工油中に溶解除去できることが確認できた。その結果、加工屑の低減により、放電が安定し、加工面での異常放電痕が減少するなど、加工面性状の向上にも効果があることを示した。

最後に錯体の評価、分析に協力いただいた当研究所の中島 陽一 研究員、日置 亜也子 研究員に深く感謝します。

参考文献

- 1) 飯牟礼 渚：石油製品ガイドブック，産業図書（1970）128.
- 2) 磯部 剛，上田健一郎：揮発性潤滑油の蟻の巣状腐蝕性に関する評価方法について，古川電工時報，104，7（1999）99.
- 3) 桜井俊夫 編著，新版 石油製品添化剤，幸書房，（1985）399.
- 4) 放電加工技術研究会編，放電加工技術便覧，日刊工業新聞社，192（1963）
- 5) 斎藤長男，毛利尚武：大面積放電加工における仕上げ面粗さの向上，精密工学会誌，57，6（1991）22
- 6) K. Masui, K. Demizu, Y. Sato, T. Sone：Surface Modification of Tool Steel by Alloying Method Using EDM process, Ann. , ISEM-11, (1995) 419
- 7) 坂口武一，上野景平 編，金属キレート（I），南江堂（1965）37.

（2003年10月17日受付）