HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	電解加工液の研究 : 加工液の性能評価基準について
Author(s)	牧野, 英司; 小峰, 進; 佐藤, 敏一
Citation	北海道大學工學部研究報告, 82, 13-22
Issue Date	1976-12-07
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/41383
Type	bulletin (article)
File Information	82_13-22.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第82号（昭和51年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 82 (1976)

電解加工液の研究

―加工液の性能評価基準について―

牧野英司* 小峰 進** 佐藤敏一*

（昭和51年6月30日受理）

Studies on Electrochemical Machining Electrolytes

— A Criterion for Evaluating the Qualities of Electrolytes —

Eiji MAKINO Noboru KOMINE Toshikazu SATO

(Received June 30, 1976)

Abstract

An evaluation method of electrochemical machining electrolytes was developed for the purpose of obtaining good dimensional control.

A criterion for evaluating the qualities of electrolytes was derived theoretically from a concept of throwing power which is in use in the field of electro-plating. This criterion consists of the factors concerned with the current distribution and the current efficiency.

In the experiments, solutions of NaCl, KNO_3, $NaNO_3$ and $NaClO_3$ were evaluated for machining carbon steel (S 45C) and 18-8 stainless steel (SUS 304) by use of the criterion derived theoretically. Moreover, these electrolytes were applied to the actual electrochemical machining.

The experimental results show that the derived criterion is useful for evaluating the qualities of electrolytes.

1. まえがき

電解加工では，加工能率，加工精度，加工物の材質，形状などによって，それぞれの要求に応じた電解液を用いなければならない。最近は，新しい工業材料がつぎつぎと出現しているが，これらの材料は，一般の切削加工などで加工することの困難な材料が多く，この場合には，電解加工などの特殊な加工法が用いられる。このような新しい材料を含め，多くの工業材料に対して，最適な電解液を選択するためには，その電解液の性能をあらかじめ評価することのできる方法を早急に確立することが重要になってくる。

現在の電解加工では，一般に，加工能率は比較的高いが，加工精度が低い欠点がある。この欠点を除いて，高能率，高精度の電解加工を行うには，加工物の材質に適した電解液を用いることが，一つの解決法になる。ここでは，加工精度の向上に重点を置いた，電解液の性能評価法に

* 精密工学科 精密加工学第二講座
** 東京芝浦電気（株） 生産技術研究所

ついて検討した結果を報告する。

2.　性能評価基準の理論的考察

電気メッキの分野では，電解液の性能を示す尺度として，スローイングパワー (throwing power) という概念が用いられている[1]。これは，複雑な形状をした陰極面上に，均一なメッキをつけることのできる，電解液の性質を示すものであって，スローイングパワーの大きい液ほど，均一なメッキを行うことができる。この概念は，電解加工の場合にも拡張して適用することができるが，電解加工の場合には，溶解によって一定形状に加工するのであるから，電極工具形状と同じ形状で，加工物の溶解が進行することが望ましい。このことから，電解加工液の性質としては，メッキの場合とは反対に，スローイングパワーが小さいという性質が重要になる。

2.1　電解加工におけるスローイングパワー

一般に，メッキの分野では，スローイングパワーは Haring-Blum 型のセルを用いて測定される。図1は，同様の考え方に基いてこのセルを電解加工の場合に適用したものである。ここで，二つの陽極 A_1, A_2 は，電解加工されている加工物上の2点であり，g_1, g_2 は，それぞれの点における電極間げきであると考えることができる。また，A_1, A_2 の単位面積当りの溶解量を，それぞれ，m_1, m_2 とする。電極間げき比 $L=g_1/g_2$ と，溶解量比 $M=m_2/m_1$ が実験によって求められれば，スローイングパワーは次のようなメッキ浴に対して与えられている実験式を用いて計算することができる。

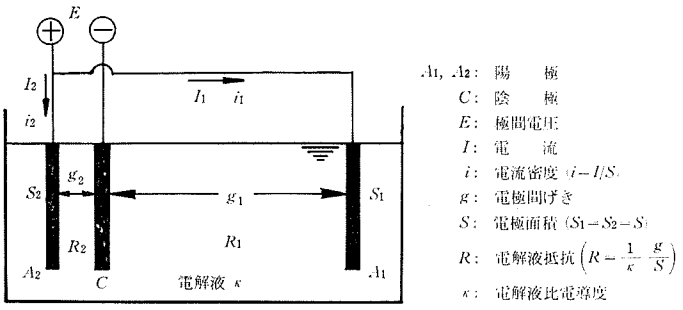


図1　Haring-Blum 型セル

$$TP=\frac{L-M}{L}\times 100 \quad (\%) \tag{1}$$

$$TP=\frac{L-M}{L+M-2}\times 100 \quad (\%) \tag{2}$$

メッキの場合には，これらの実験式は $L=5$ として適用されている。例えば，(1) 式では，$M=1$ のとき，すなわち，電極間げきの大きさによらずメッキが均一になる場合は $TP=80\%$ となり，また $M=5$ のとき，すなわち，メッキが電極間げきの小さいところほど厚くなり，電極間げきの大きさに逆比例するとき $TP=0\%$ となる。(2) 式も同様であるが，この場合には $M=1$ のとき $TP=100\%$ となるように改善されている。

これらの式を電解加工に適用すると，電極間げきが，それぞれ g_1, g_2 ($g_1>g_2$) であるような加工物上の2点における単位面積当りの溶解量の比 $M=m_2/m_1$ が大きいほど，スローイングパワーは小さくなることがわかる。すなわち，電解加工においてスローイングパワーが小さいということは，電極間げきの小さいところほどよく溶解するということ，言い換えれば，電極工具に近接した部分に加工が集中するということである。従って，このようなスローイングパワーの測定は，電解液の性能評価法の一つとして簡明な方法であると考えることができる。しかしながら，Haring-Blum 型のセルでは，電解加工のような高電流密度を得ることができないし，設定した $L=g_1/g_2$ を実験中，常に一定に保つことがむずかしい。また，実際の電解加工におけるような電

解液の流動もない。これらの欠点のために，このセルは，電解加工に用いる電解液のスローイングパワーの測定には適当でない[2),3)]。

しかし，溶解量比 M を次のように考えると，スローイングパワーの考え方を実際の電解加工に適用することができるようになる。すなわち，陽極の単位面積当りの溶解量 m は，Faraday の法則により，電流密度 i と，電流効率 η の積に比例する，ここで，電流効率は，流れた全電気量に対する，実際に金属を溶解させるのに使用された電気量の割合である。従って，溶解量比は $M=m_2/m_1=i_2\eta_2/i_1\eta_1$ と表現できる。このことから，スローイングパワーは，陰極から g_1, g_2 の距離にある陽極上の2点の，電流密度の比 i_2/i_1，すなわち，電流分布と，そのときの電流効率の比 η_2/η_1 によってきまることがわかる。そして，スローイングパワーが小さいということは，i_2/i_1, η_2/η_1 が大きな値をとることに他ならない。

このように，電解加工におけるスローイングパワーの内容は，電流分布に関する要因と電流効率に関する要因に分けることができるが，これらをさらに考察すると，それぞれに対して以下のような評価基準を設定することができる。

2.2 電流分布に関する評価基準

電解反応では，極間電圧 E は，電解液の抵抗による IR 降下 E_{ohm} と，電解反応に特有な分解電圧 E_d の和で与えられる。E_d は，陰陽両極の可逆電位と各種の過電圧の和である。ここで，E_{ohm} は，図1の記号を用いて $E_{\mathrm{ohm}}=IR=I\cdot 1/\kappa\cdot g/S=ig/\kappa$ で与えられる。従って，E は次のようになる。

$$E = E_{\mathrm{ohm}}+E_d = ig/\kappa+E_d \tag{3}$$

この式を，図1のセルの A_1 側，A_2 側に適用すると

$$E = i_1 g_1/\kappa+E_{d_1} \qquad E = i_2 g_2/\kappa+E_{d_2}$$

となり，これを変形，整理すると次式が得られる。

$$\frac{i_2}{i_1} = \frac{\dfrac{g_1}{\kappa}+\dfrac{\Delta E_d}{\Delta i}}{\dfrac{g_2}{\kappa}+\dfrac{\Delta E_d}{\Delta i}} = \frac{g_1+\kappa\dfrac{\Delta E_d}{\Delta i}}{g_2+\kappa\dfrac{\Delta E_d}{\Delta i}} \tag{4}$$

$$\text{ここで，}\ \Delta E_d = E_{d_2}-E_{d_1} \qquad \Delta i = i_2-i_1$$

(4) 式で，g/κ は，電極間にある電解液の単位断面積当りの抵抗であり，$\Delta E_d/\Delta i$ は，電流密度に対する分解電圧の変化の割合である。陰陽両極の可逆電位の和を E_r，陰陽両極の過電圧の和を E_p とすれば，分解電圧 E_{d_1}, E_{d_2} は，それぞれ，$E_{d_1}=E_r+E_{p_1}$, $E_{d_2}=E_r+E_{p_2}$ となり，$\Delta E_d=E_{d_2}-E_{d_1}=E_{p_2}-E_{p_1}=\Delta E_p$ となる。従って，$\Delta E_d/\Delta i=\Delta E_p/\Delta i$ となり，$\Delta E_d/\Delta i$ は，電流密度に対する過電圧の変化の割合にも等しくなる。ところで，電極面が等電位面である場合には，電流分布は一次電流分布になり，これは，両極の幾何学的配置によって決まる。この場合には，図1のセルに対して，$i_2/i_1=(g_1/\kappa)/(g_2/\kappa)=g_1/g_2$ となる。しかし，電解電流が流れると，電極と電解液の界面には，種々の分極が発生し，これは，位置によって複雑に分布する。このため，実際の電流分布は，(4) 式で示されるような二次電流分布になる。ここで過電圧は，一般に，電流密度に対して増加関数であるので，分解電圧も電流密度に対して増加関数になり，(4) 式の $\Delta E_d/\Delta i$ は，二次電流分布が一次電流分布をより均一化したものになるように作用する。従って，(4) 式で，i_2/i_1 が最大となるのは，これが一次電流分布となる場合，すなわち，$\kappa\Delta E_d/\Delta i\to 0$ となる場合である。このことから，電解液の比電導度が小さく，電流密度に対する分解電圧の変化が小さいという特性を，電流分布に関する評価の基準にとることができる。

2.3　電流効率に関する評価基準

溶解量比 $M=i_2\eta_2/i_1\eta_1$ において，電流効率が常に一定 $(\eta_1=\eta_2)$ であれば，$M=i_2/i_1$ となって，電流効率はスローイングパワーに効果を持たない。一方，$i_2>i_1$ に対して，$\eta_2>\eta_1$ であるならば，$M=i_2\eta_2/i_1\eta_1>i_2/i_1$ となり，電流効率はスローイングパワーを小さくする効果を持つ。従って，電流効率に関しては，これが，電流密度に対して増加関数であり，その増加の割合の大きいものほど望ましいという評価基準を設定することができる。

3.　性能評価基準の実験的考察

前章で理論的に設定した評価基準によって，実際に，4種類の電解液の性能を評価するための実験を行った。

3.1　実験装置および方法

表1に，供試電解液，加工材料，電極工具材料を示す。電解液の濃度は，使用温度25°C で比電導度が $\kappa=0.134\ \Omega^{-1}\cdot\mathrm{cm}^{-1}$ となるように選んだ。

図2に，実験装置の構成を示す。電解液量は約30 ℓ である。図3に，電解セルの写真および寸法を示す。電解セルは，上下2枚のアクリルのブロックで構成されており，これに陽極（加工物）と陰極（電極工具）が，一定の間げきで，平行な平面で向かい合うように取りつけられる。電解液は，この間げきに，平行流で供給

表1　供試電解液と加工材料

供試電解液	10 wt % NaCl 15 wt % KNO_3　　$T=25°C$ 18 wt % $NaNO_3$　　$\kappa=0.134\ \Omega^{-1}\cdot\mathrm{cm}^{-1}$ 23 wt % $NaClO_3$
加工材料	炭素鋼 S 45 C 18-8 ステンレス鋼 SUS 304
電極工具材質	黄　銅

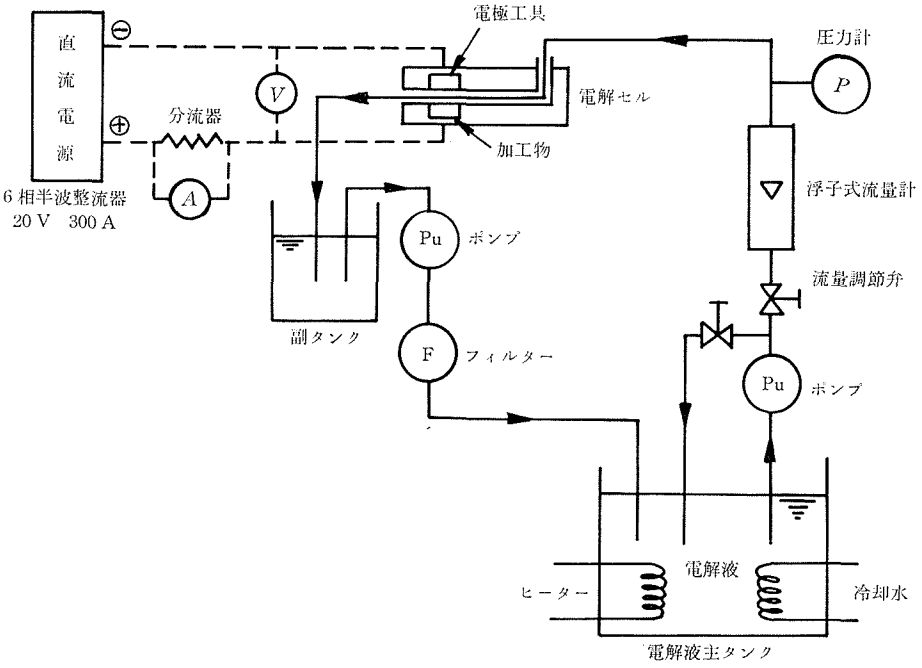
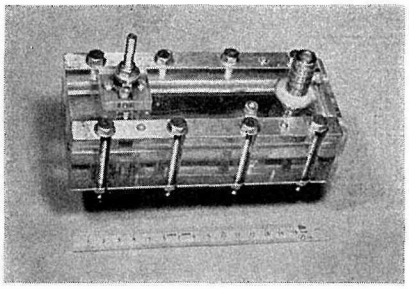


図2　実験装置



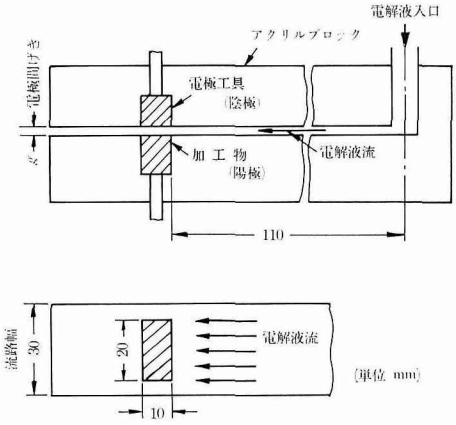


図3 電解セル

される。電極には，加工の進行にともなう送り運動はかからない。従って，加工方式は静止加工である。陽極，陰極の電極面の大きさは，20 mm×10 mm である。

分解電圧 E_d は，(3) 式から $E_d=E-E_{\mathrm{ohm}}$ で与えられる。従って，E_{ohm} がわかれば，図4のように，実測した $E-i$ 特性から，任意の電流密度に対して，E_d を決定できる。$E-i$ 特性の測定は，電極間げき $g=0.5$ mm，電解液平均流速 $\bar{u}=8.9$ m/sec，レノイルズ数 $R_e=8880$ の条件で行った。E_{ohm} は，$E_{\mathrm{ohm}}=ig/\kappa$ において，$g=0.5$ mm，$\kappa=0.134\ \Omega^{-1}\cdot\mathrm{cm}^{-1}$ を与えて計算した。

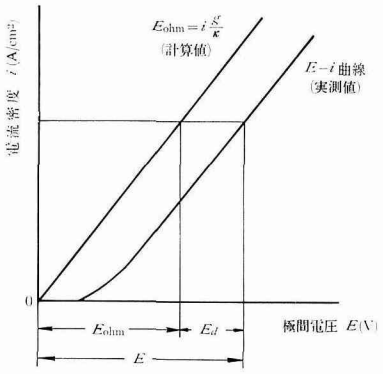


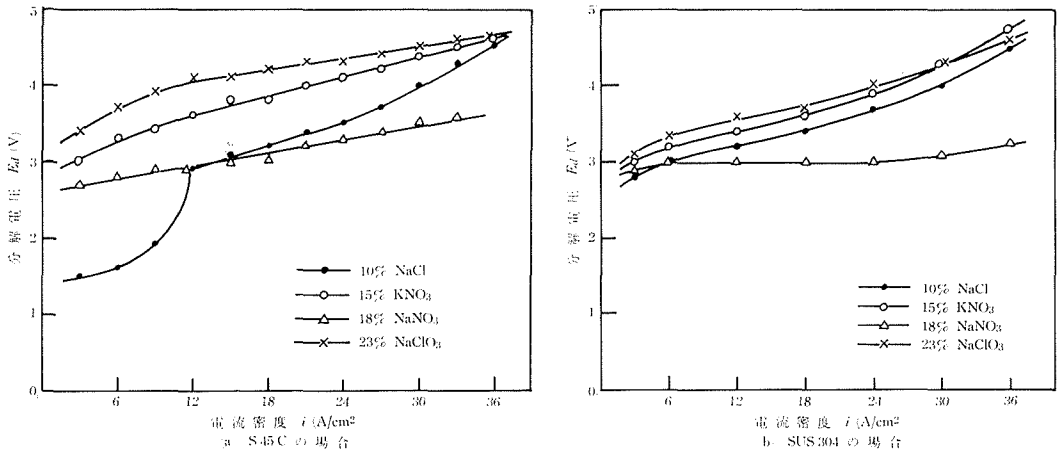
図4 分解電圧の決定方法

電流効率 η は，電極間げき $g=0.3$ mm，電解液平均流速 $\bar{u}=11.1$ m/sec，レイノルズ数 $R_e=6670$ の条件の下で，30 秒間，定電流電解したときの，溶解量と電気量の関係から決定した。実測した単位電気量 (1 coulomb) 当りの陽極の溶解量の，陽極材料の電気化学当量に対する百分率を電流効率 η とした。電気化学当量 z としては，S45C の場合は，鉄が2価で溶解するとして，$z=0.289$ mg/coulomb，SUS 304 の場合は，鉄が2価，クロムが3価，ニッケルが2価で溶解するとして $z=0.262$ mg/coulomb を用いた。

3.2 実験結果

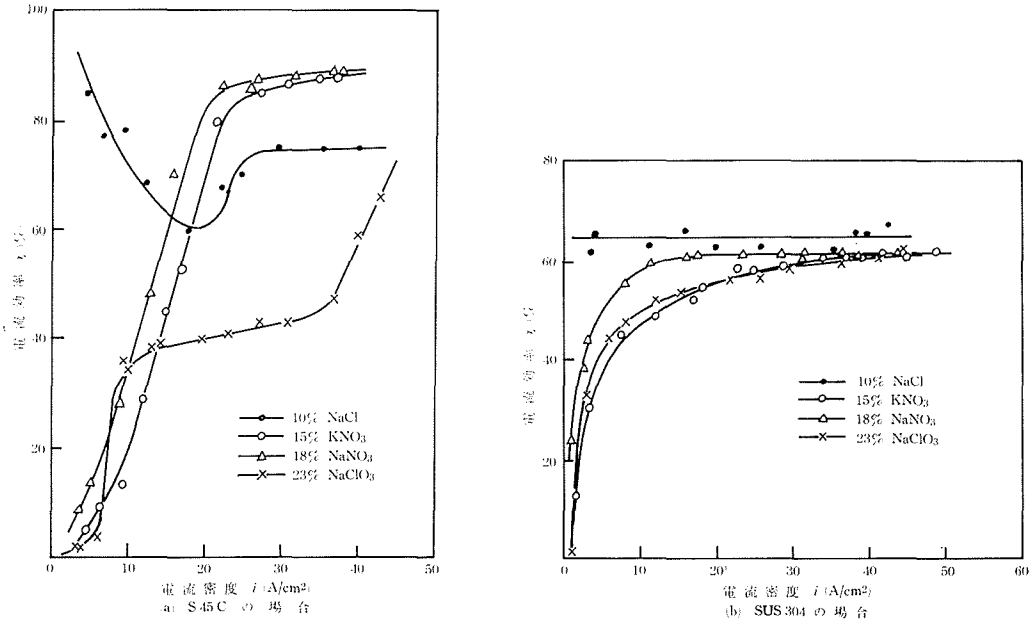
図5は，分解電圧と電流密度の関係である。図からわかるように，電流分布に関する評価基準に従えば，S45C を加工する場合，$NaNO_3$, $NaClO_3$ が良い特性を持っている。NaCl の分解電圧は，電流密度とともに大きく増加する。SUS 304 を加工する場合，$NaNO_3$ が最も良い特性を持ち，その他はほとんど同じ特性である。

図6は，電流効率と電流密度の関係である。電流効率に関する評価基準に従えば，図から，S45C を加工する場合，NaCl では，電流効率が電流密度に対して減少関数となる範囲があって好ましくないことがわかる。これに比べて，他の3種類の溶解液では，増加関数になっており，スローイングパワーがより小さくなることがわかる。KNO_3 と $NaNO_3$ は，特性がほぼ同じであることから，同程度の性能であると考えられる。$NaClO_3$ の場合には，特性がより複雑になっており，そのために，設定した評価基準によって，KNO_3, $NaNO_3$ との性能の比較を行うことはむ



a. S45C の場合　　b. SUS 304 の場合

図 5　分解電圧と電流密度の関係



a. S45C の場合　　(b) SUS 304 の場合

図 6　電流効率と電流密度の関係

ずかしい。SUS 304 を加工する場合，NaCl では，電流効率が電流密度に対して常に一定となり，スローイングパワーに効果がないことがわかる。他の 3 種類の電解液は，ほとんど同じ特性を持っている。

上述の結果を総合的に判断してまとめると次のようになる。

(1)　S45C を加工する場合には，明らかに NaCl は不適当であり，これよりも他の 3 種類の電解液が良い性能を持っている。KNO_3 と $NaNO_3$ は，ほとんど同じ性能と思われるが，これらと $NaClO_3$ との性能の優劣は判断しがたい。

(2)　SUS 304 を加工する場合には，電流分布の点で $NaNO_3$ が優れており，電流効率の点で NaCl が劣っている。KNO_3, $NaClO_3$ は，これらの中間の性能である。

4. 加 工 実 験

前章で得られた結果を前提にして，これらの電解液を具体的な形状の加工に適用し，性能評価基準の妥当性を検討した。加工実験としては，静止加工，穴あけ加工，型彫り加工などを行い，静止加工においては溶解域の広がり，穴あけ加工においてはオーバーカット，型彫り加工においては加工間げきの均一性を検討した。静止加工においては，図2の実験装置を用いたが，穴あけ加工および型彫り加工においては，図7に示す電解ボール盤を加工装置として用い，加工の進行に応じて電極工具を送り込む加工を実施した。

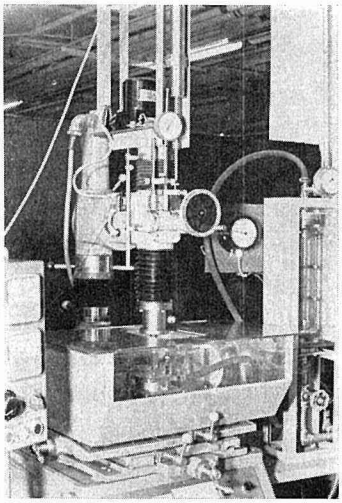


図7 加工装置（電解ボール盤）

4.1 静止加工における溶解域の広がり

図3の電解セルを用いて平面の加工を行い，溶解域の広がりを測定したが，この場合の電極工具と加工物の配置および寸法は，図8に示したものを用いた。加工条件は，電極間げき $g=0.3$ mm，電解液平均流速 $\bar{u}=11.1$ m/sec，電極工具面で測定した電流密度 $i_c=30$ A/cm^2（一定），加工時間 $t=30$ sec とした。加工後に，表面あらさ計で断面形状を測定して，加工物が溶解した幅 W を決定した。

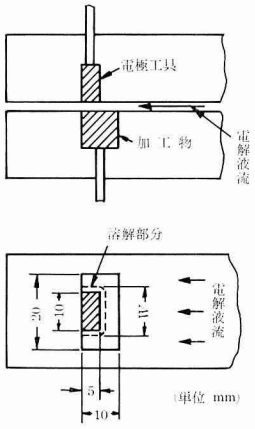


図8 電極工具と加工物の配置

図9は，溶解域の広がりを示す断面形状の代表例である。また，図10は，断面形状から読みとった溶解の幅 W を示す。図からわかるように，S45Cを加工する場合，溶解の幅は，NaClのときに最も大きい。KNO_3, $NaNO_3$ では同程度であり，$NaClO_3$ のときに最も小さい。SUS 304を加工する場合，溶解の幅は，NaClのときに最も大きく，他の3種類の電解液では，ほぼ同じである。ただし，この場合，図9 (b) からわかるように，NaClで加工したときは，周辺の表面にピッティングが生じ，

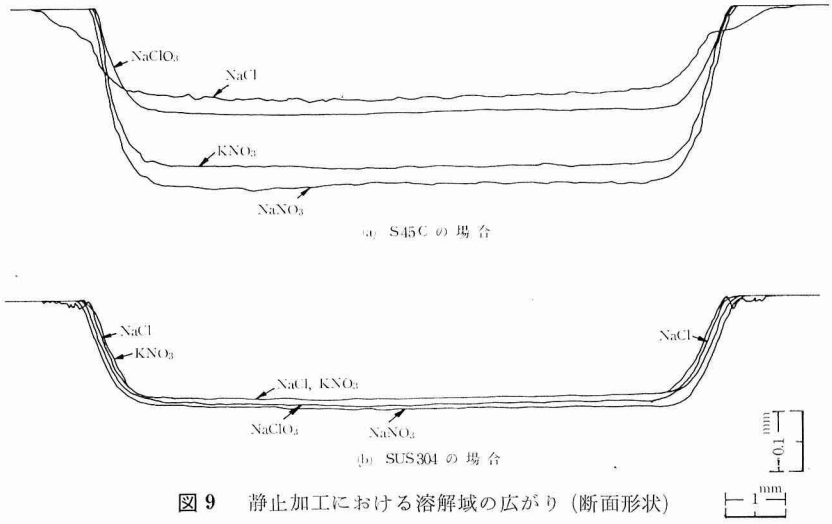


図9 静止加工における溶解域の広がり（断面形状）

これが大きな溶解の幅の原因になっている。ピッティングは，塩素イオンによって金属表面上の酸化被膜が局部的に侵食を受け，この部分から金属が選択的に溶解を受けたものであり，電流密度の小さい範囲に現われる。ピッティングの部分を無視し実際に加工によってくぼんだ部分で判断すれば，NaCl の場合の溶解の幅は，他の電解液の場合と同程度である。

4.2　穴あけ加工におけるオーバーカット

深さ方向に断面形状が変化しない角穴の加工を行い，加工穴の寸法を測定した。図 11 に，使用した電極工具と測定位置を示す。電解液は，加工物にあけた直径 8 mm の下穴から加工部分に供給した。加工条件は，次の通りである。

極間電圧 $E=10$ V

電極送り速度 $v_f=0.65$ mm/min

電解液流量 $Q=8$ ℓ/min

送り込み深さ $H=10$ mm

初期加工間げき $g_0=0.3$ mm

測定には，工具顕微鏡を用い，加工穴の寸法 X–X′, Y–Y′ を読みとった。

図 12 は，加工穴の寸法 X–X′, Y–Y′ の平均値である。この値から電極工具の寸法を差し引いた値が両側のオーバーカットの大きさになる。図から明らかなように，S45C を加工する場合，NaCl では，オーバーカットが大きい。他の 3 種類の電解液では，オーバーカットは同程度であるが，$NaClO_3$ のときに，やや小さい。SUS 304 を加工する場合，オーバーカットは，4 種類の電解液でほとんど同じである。ただし，この場合，NaCl では，ピッティングによって，表面のあれた部分が他の電解液の場合より大きいのは，4.1 節の結果と対応している。

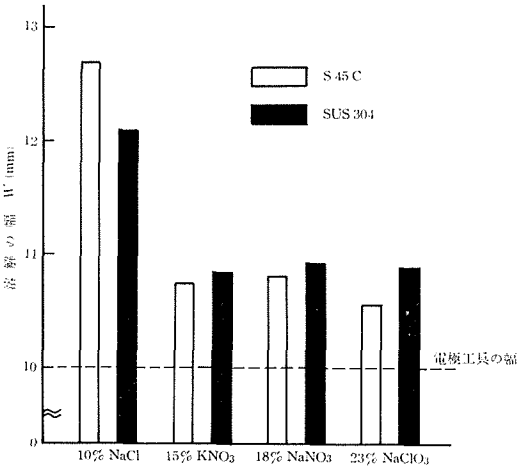


図 10　溶解の幅

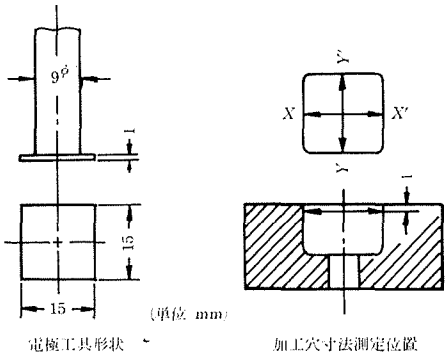


図 11　電極工具形状と加工穴寸法測定位置

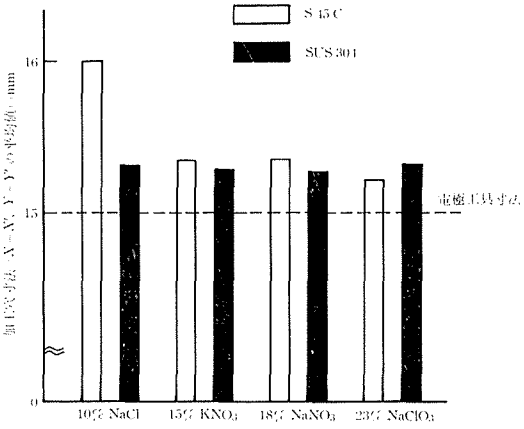


図 12　加工穴の寸法（オーバーカット）

4.3　型彫り加工における加工間げきの均一性

型彫り加工の一例として，深さ方向に断面形状が変化する三次元的加工を行い，電極工具形状と最終加工形状の対応性を調べた。このような加工では，特に加工間げきの均一性が重要になる。図 13 に，使用した電極工具と加工間げきの測定位置を示す。加工物は，縦断面形状の測定のために，二つ割りの構造になっており，二つ割りの合わせ面を中心にして加工を行った。また，

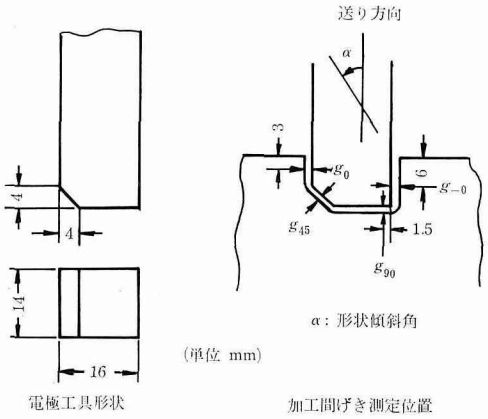


図 13 電極工具形状と加工間げき測定位置

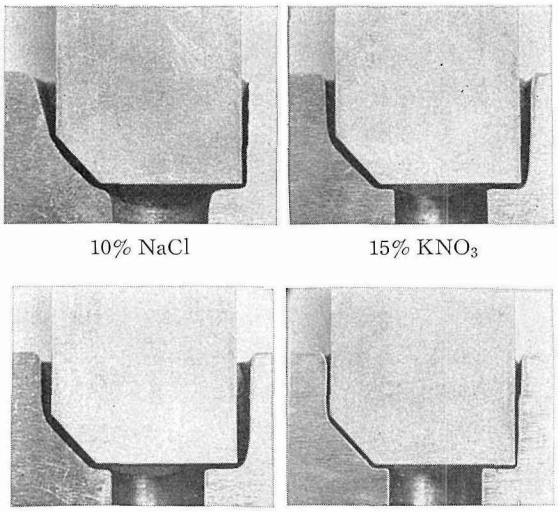


図 14 加工穴の断面形状

電解液は，加工物にあけた直径 8 mm の下穴から加工部分に供給した。加工条件は，次の通りである。

極間電圧 $E=10$ V

電極送り速度 $v_f=0.6$ mm/min

電解液流量 $Q=6$ ℓ/min

送り込み深さ $H=10$ mm

初期加工間げき $g_0=0.3$ mm

実験は，S45C を対象として行った。測定は，加工後の縦断面形状を，万能投影機で 10 倍に拡大して行った。この投影面内で，形状傾斜角（電極工具の送り方向と，加工物上の任意の点における接線のなす角度）α をパラメータとして，加工間げき g_0, g_{45}, g_{90}, g_{-0} を測定した。

図 14 は，加工穴の縦断面形状の代表例である。図 15 は，断面内で測定した加工間げき値を示す。図からわかるように，$NaClO_3$ の場合，加工間げきは最も均一である。他の 3 種類の電解液では，いずれの場合も，加工間げきは，場所によって大きく変化している。しかし，図 14 から，電極工具形状と最終加工形状の対応という点で，NaCl の場合が最も悪いことがわかる。

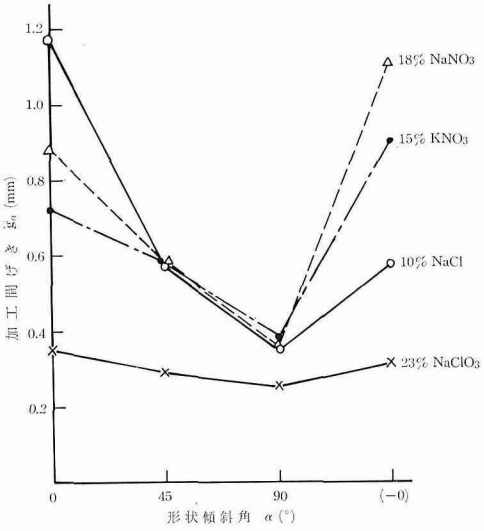


図 15 加工間げきの均一性

4.4 評価基準の妥当性に対する考察

3 章で試験した電解液を，具体的な加工に適用して，加工精度の比較を行った結果をまとめると次のようになる。

(1) S45C を加工する場合，$NaClO_3$ では，溶解の幅，オーバーカットは最も小さくなり，加工間げきも均一になる。NaCl では，オーバーカットが大きくなるだけでなく，穴入口のダレも大きくなり，加工間げきも場所によって大きく変化する。KNO_3, $NaNO_3$ では，溶解の幅，オーバーカットは $NaClO_3$ の場合に近い値になるが，加工間げきの均一性の点で劣る。

(2) SUS 304 を加工する場合，NaCl で加工すると，ピッティングと呼ばれるわずかな溶解現象が加工部分の周囲の表面にも生じ，加工物表面をあらす。オーバーカットの大きさは，試験した電解液では，いずれも，同じ程度である。

これらの加工結果と，3.2 節の電解液の性能評価の結果の間には，大きな矛盾はない。このことから，2.2 節および 2.3 節で設定した評価基準は，電解液の性能を判断するうえに有用な情報を与えるものであることがわかる。また，加工結果は，電流効率に関する基準によって評価した結果と，特に良い一致を示している。このことは，電解液の比電導度が同程度である場合には，電流効率に関する評価基準がより重要であることを示唆するものである。

なお，3 章で述べたように，設定した評価基準では，S45C を加工する場合の KNO_3, $NaNO_3$ と，$NaClO_3$ の性能の比較はできなかった。このことは，設定した評価基準が完全なものではないことを意味し，これは，加工条件を全く考慮に入れていないことに起因している。すなわち，実際の加工では，加工条件によって加工面に分布する電流密度の値が異なるので，図 5，図 6 のような E_a-i, $\eta-i$ 特性上で，設定した評価基準を適用する電流密度の範囲に，加工条件に応じた制限をつける必要がある。このように，加工条件を加味することによって，評価基準は，より完全なものになると考える。

5. あとがき

加工精度の向上に主眼を置いた場合の，電解加工液の性能評価の一方法について述べた。スローイングパワーの内容の検討から，次の評価基準を設定した。

(a) 比電導度が小さく，電流密度に対する分解電圧の変化が小さいこと。

(b) 電流効率が，電流密度に関して増加関数であり，かつ，増加の割合が大きいこと。

この基準による評価の結果と，実際の加工結果との対応関係から，設定した評価基準が，電解加工液の性能を判断するうえに有用な情報を与え得ることを確認した。また，電解液の比電導度が同程度の場合には，電流効率に関する基準がより重要な意味を持つことがわかった。さらに，この評価法をより完全なものにするために，加工条件との関連を考慮しなければならないことがわかった。

文　献

1) J. B. Mohler: Metal Finishing, (1956), 1, p. 53.
2) P. A. Brook and Q. Iqbal: J. Electrochem. Soc., 116 (1969), 10, p. 1458.
3) D. T. Chin and A. J. Wallace, Jr.: J. Electrochem. Soc., 118 (1971), 5, p. 831.