

電解還元水の加工への応用

Application of electrolyzed reducing water in processing

佐藤 運海*
Unkai SATO

Key words: electrolyzed reducing water (ER water), cutting fluid, surface washing, dissolution hydrogen

1. はじめに

金属材料をはじめ、材料の加工および表面洗浄にさまざまな化学薬液を使用しており、環境および人体、さらに製造コストに悪影響を与える可能性が大きい。

例えば、切削加工においては、切削面の品質を向上すると同時に、工具の寿命を長くするため、切削油剤を多量に使用している。切削油剤の蒸発などによる環境汚染のみではなく、廃棄処理においても、切削面の油脂除去洗浄においても多大な経費が費やされている。切削油剤による環境汚染を改善するため、冷風切削や MQL (Minimal Quantity Lubrication, 極微量切削油供給方式による切削方式) などの環境に優しい切削法の研究開発が盛んに行われている¹⁾が、より効果的、環境配慮型の切削加工法の開発が求められている。

また、光学ガラスやシリコンウエーハの精密研磨においては、界面活性剤や防錆材などが含まれる高価な研磨スラリーが使用されている。製造コスト高のみではなく、高濃度のスラリーによって、環境に悪影響を与え、研磨後の精密機器表面の研磨材除去洗浄にも負担が大きい。

さらに、光学ガラスやシリコンウエーハなどの精密機器の表面研磨後、研磨材などの除去洗浄においても、有機溶剤などの化学薬液を多量多量に使用している問題も解決しなければならない。

著者は希薄電解水を工業材料の機械加工および表面処理洗浄に応用する研究を行っている。電解水とは、希薄電解質溶液を電解分解するとき、陰極槽および陽極槽において得られたアルカリ性の電解還元水および酸性の電解酸化水である^{2)~3)}。電解還元水はアルカリ性であり、溶存水素濃度も高く、表面洗浄性能に優れ、ほとんどの金属材料の表面を腐食しない。電解還元水は、切削液として、炭素鋼、アルミニウム合金およびステンレス鋼などの金属材料の切削加工に応用でき⁴⁾、研磨後のシリコンウエーハ、光学ガラスおよび精密機器の表面研磨材微粒子除去洗浄にも応用できる⁵⁾。炭素鋼切削面の油脂除去洗浄にも効果が大きい⁶⁾。さらに、ケイ素に対するエッチング作用が強いため、研磨スラリーの代わりにシリコンウエーハの表面研磨にも応用できる⁷⁾。一方、電解酸化水は、同水素イオン濃度(pH 値)の薬液と比べ、金属の表面に対するエッチング作用が強く、金属材料の表面酸化被膜除去などの改質処理に応用できる^{8)~11)}。本稿では、電解

還元水の生成およびその特性、切削加工、光学ガラス表面の研磨材微粒子除去洗浄などへの応用について紹介する。

2. 電解還元水の生成およびその基本特性

2.1 電解還元水の生成装置

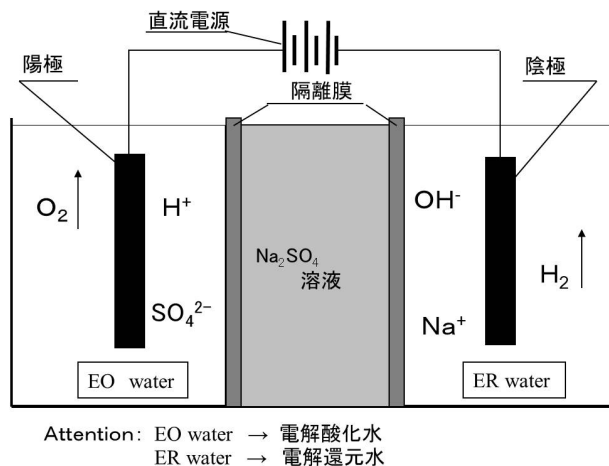
電解水生成装置は生成槽の個数から、単槽式、2槽式および3槽式に分類することができる。電解水の清浄度を高めるために、本研究においては図1に示すような3槽式の電解水生成装置を使用している。飽和状態の Na_2SO_4 溶液(あるいは NaCl 溶液およびその他の電解質溶液)をポンプによって電解質溶液槽を循環させると同時に、純水¹²⁾を陽極電解槽および陰極電解槽に流入させながら電気分解を行うことによって Na_2SO_4 電解水が得られる。

陽極および陰極は同様の構造で、純チタンメッシュに白金めっきを施したものを使用している。電極の面積は $12,282\text{mm}^2$ ($89\text{mm} \times 138\text{mm}$) である。陽極と陰極は平行に配置しており、両極間の距離は約 5mm である。

電解水生成装置は電解電流値を一定範囲の中で任意に設定でき、その最大パワーが 780W となっている。電解還元水および電解酸化水の流量(生成量)も任意に設定できるが、本研究においてはそれぞれ約 1.5 L/min に設定した。

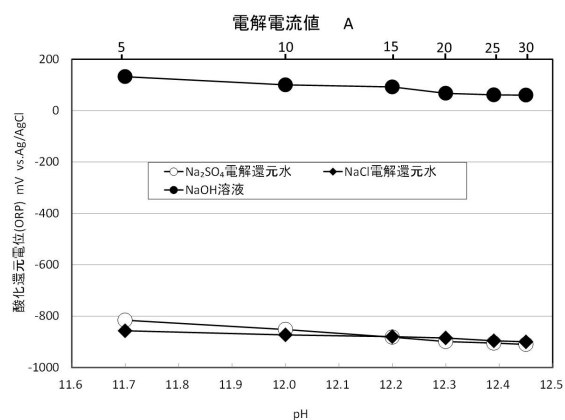
2.2 電解還元水の基本特性

Na_2SO_4 電解還元水、 NaCl 電解還元水およびそれと同様な pH 値を有する NaOH 溶液に関する基本特性値の測定結果を図2に示す。同図(a), (b), (c)および(d)はそれぞれ酸化還元電位(ORP 値)、電気伝導率(EC 値)、溶存水素濃度(DH 値)および溶存酸素

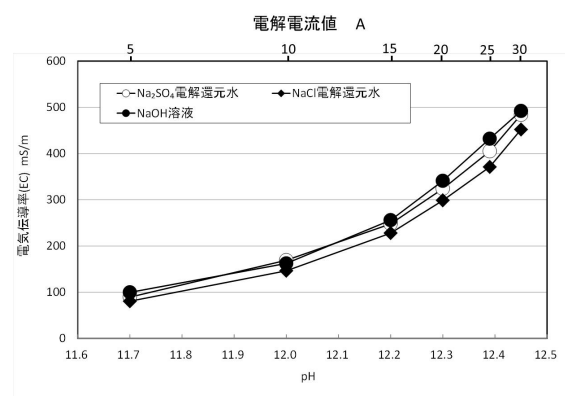


* 信州大学教育学部: 〒380-8544長野県長野市西長野6-ロ
(学会受付日: 2017年 7月18日)

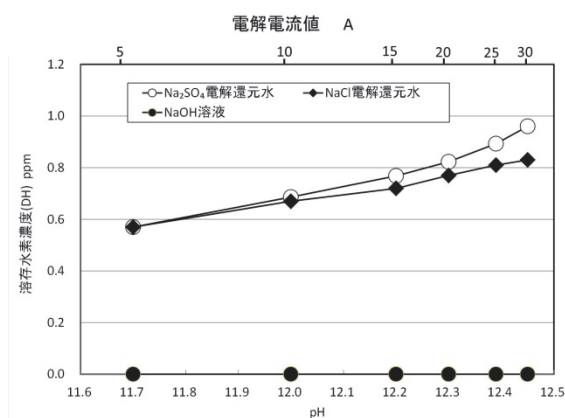
図1 電解還元水生成装置の模式図



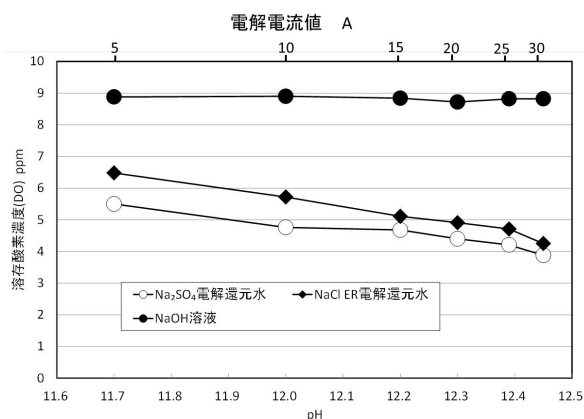
(a) 酸化還元電位 (ORP 値)



(b) 電気伝導率 (EC 値)



(c) 溶存水素濃度 (DH 値)



(d) 溶存酸素濃度 (DO 値)

図2 電解還元水と薬液との基本特性値の比較

濃度(DO 値)に関するものである。この測定結果からつぎのことがいえる。同図(a)の ORP 値について、Na₂SO₄ 電解還元水は、NaCl 電解還元水とほぼ同様にマイナス側に大きく、また pH 値、言い換えれば電解電流値が大きくなるにつれマイナス側に大きくなる。これに対して、NaOH 溶液は pH 値の増加にともない、ORP 値が+150 mV から+50 mV まで減少する。同図(b)の EC 値について、電解還元水と NaOH 溶液は同様のレベルになっている。同図(c)の溶存水素濃度について、Na₂SO₄ 電解還元水は、NaCl 電解還元水とほぼ同様であり、pH 値が大きくなるにつれ高くなる。これに対して、NaOH 溶液は、pH 値の変化と関係なく 0.00 ppm となっている。同図(d)の溶存酸素濃度について、Na₂SO₄ 電解還元水は、NaCl 電解還元水と比べわずかながら低くなっている。また、Na₂SO₄ 電解還元水および NaCl 電解還元水は pH 値が大きくなるにつれ、溶存酸素濃度が低くなる。これに対して、NaOH 溶液の溶存酸素濃度は、pH 値の変化とほとんど関係なく、ほぼ一定の 8.8 ppm となっている（溶液の温度は約 20℃）。これらの現象は電解水生成装置の陰極表面における化学反応に起因していると考えられる。直流電源を掛けるとき、陰極の表面においては、式(1)の化学反応が起こる。



電解還元水中の還元体である H₂ および OH⁻ の濃度は、電子の個数、言い換えれば電解電流値と比例して高くなるため、酸化還元電位は小さくなる。同様の理由で溶存水素濃度が高くなるが、溶存水素濃度の増加が電解電流値に比例していないのは、式(1)で発生した水素の一部分が空气中に放出されたためである。また、溶存水素濃度が高くなったため、溶存酸素濃度が低くなる。

このことから、同様の pH 値を有する NaOH 溶液と比べ、電解還元水は、酸化還元電位が低く、溶存水素濃度が高く、溶存酸素濃度が低く、ほとんどの金属材料の表面を腐食しないため、表面処理・洗浄に優れ、材料加工に応用できると考えられる。

3. 電解還元水の加工および表面洗浄への応用

3.1 金属材料の切削加工への応用

電解電流値が 20A の NaCl 電解還元水を切削液として、難削材であるステンレス鋼(SUS304)のエンドミル加工に応用した。比較のため、同様の切削条件で、切削油剤を用いた実験

表1 実験条件

切削液	NaCl 電解還元水 水溶性切削油剤 ¹³⁾ 不水溶性切削油剤 ¹⁴⁾
切削液の流量	1.2L/min
被削材	SUS304
エンドミル回転速度	1000 rpm
工具の送り速度	60 mm/min
切削時間	200 sec/(1 sample)
切込み深さ	0.5mm, 1.0mm, 1.5mm, 2.0mm, 2.5mm

も行った。実験条件は表 1 に示す。

φ20 mm の丸棒の端面について、4 枚刃のエンドミルを用いて加工を行った。切削加工後、軸方向から観察したエンドミル刃先の外観を図 3 に示す。刃先の外観から次のことが言える。水溶性切削油剤および不水溶性切削油剤と比べ、電解還元水を用いたエンドミル刃先の摩損量は同程度、あるいはそれ以下である。それは、電解還元水の冷却作用および耐食作用に起因していると考えられる。切削油剤と比べ、電解還元水の潤滑作用が小さいが、冷却作用および高温防食作用が大きい。その結果、熱伝導率の低いステンレス鋼を切削するとき、電解還元水を用いた場合の工具の摩損量は、切削油剤と比べ同程度以下となった。

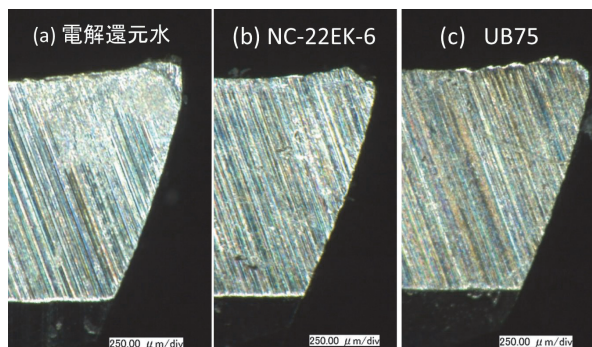


図3 エンドミル刃先の摩損

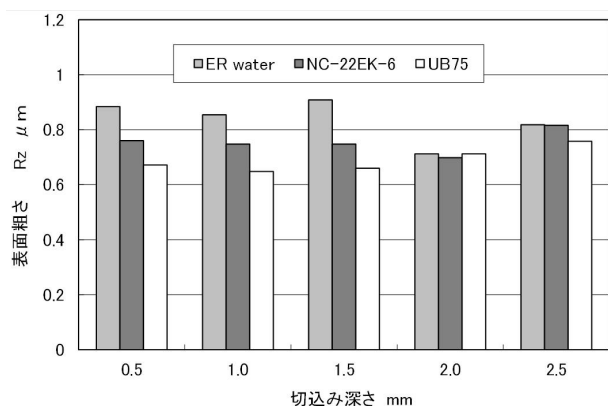


図 4 切削面の表面粗さ Rz(最大高さ)の測定結果

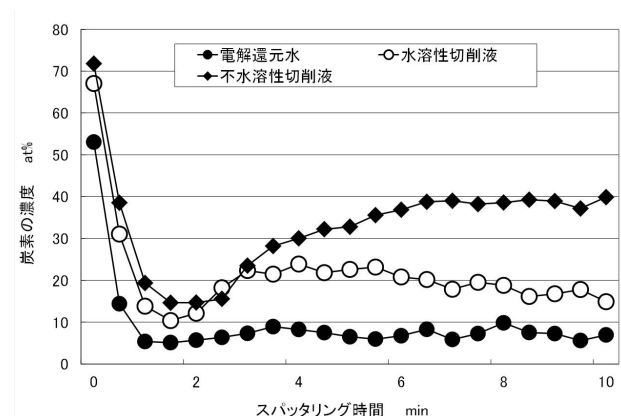


図 5 切削液と加工面表面層における C 汚染量

切削面の表面粗さ Rz(最大高さ)に関する測定結果を図 4 に示す。切込み深さが 1.5 mm 以下で小さい場合、電解還元水による加工面の値は大きい、切込み深さは 2.0 mm 以上になると、その値は小さくなる。これも電解還元水の優れた冷却作用によるものと考えている。

ステンレス鋼は、真空チャンバーなどの精密デバイスに適用する場合が多い。精密機器に使用されている場合、表面層における炭素などの汚染に対する要求が厳しいものである。切削油剤を用いると、その汚染量が多くなると考えられる。電解還元水を用いた場合の汚染量を明らかにするため、アセトンによる精密洗浄後の試料片表面層における C(カーボン)汚染について、オージェ電子分光法(AES: Auger Electron Spectroscopy)を用いて、深さ方向の元素分布分析を行った。なお、分析エリアは約 120 μm × 100 μm である。試料片表面のスパッタ速度は 1.36nm/min(SiO₂ 膜換算値)となっている。その分析結果に基づき、試料片表面層における C 濃度の変化を図 5 に示す。この分析結果から、電解還元水を用いれば、加工面の表面層における C による汚染を軽減できると言える。

このことから、切削油剤と比べ、電解還元水を用いた場合、工具摩損量および加工面の表面粗さは同程度で、加工面の表面層における炭素汚染量が少ない。切削油剤の代わりに、ステンレス鋼の切削、とくに真空チャンバーなどの精密デバイス用の加工には電解還元水が適応できると判断した。

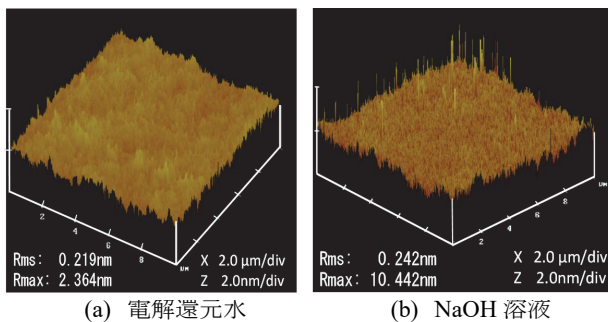
3. 2 光学ガラスの表面洗浄への応用

光学ガラスやシリコンウエーハなどの精密デバイスに使用されている部品は研磨加工してから、表面に付着している研磨材微粒子などを除去する必要がある。化学薬液の代わりに電解還元水を応用できる可能性について実験的な検討を行った。光学ガラスの表面洗浄に応用する前に、電解還元水が光学ガラス表面形状および化学組成へ及ぼす影響を解明した。試料片は清浄度の高い精密研磨後のもの(ソーダ石灰ガラス)を使用した。電解電流値が 20A の電解還元水、比較用の同様の pH 値を有する NaOH 溶液に試料片を 100 分浸漬したあと、試料片表面の化学組成および化学結合について、ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)分析を行った。分析領域は約 300 μm × 700 μm となっている。試料片の表面マイクロ形状については AFM を用いて測定をした。

表面化学組成および化学結合に関する測定結果は、電解還元水および NaOH 溶液のどちらに浸漬したものも、浸漬前のものと同様である。すなわち、電解還元水は NaOH 溶液と同様にソーダ石灰ガラスの表面における化学組成および化学結合に影響を与えないことを明らかにした。

試料片表面のマイクロ形状の測定結果を図 6 に示す。同図(a)、(b)はそれぞれ電解還元水および NaOH 溶液に浸漬したものである。表面粗さの測定結果(Rms, Rmax)も示してある。電解還元水と比べ、NaOH 溶液に浸漬した試料片表面において、微細な異物が付着していると確認できた。それは、電解還元水と比べ、NaOH 溶液中において溶存水素の存在がなく、異物が付着しやすいためと考えている。

研磨材微粒子の除去洗浄は、一般的に研磨工程の直後で行うものであるが、製造プロセス上の都合で研磨後のガラス



(a) 電解還元水 (b) NaOH 溶液
図 6 100 分浸漬後の試料片表面の AFM 画像

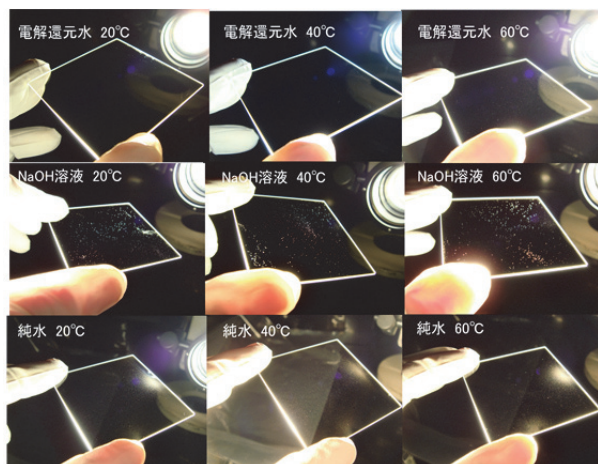


図 7 光学ガラス表面の研磨材微粒子除去洗浄の効果

試料片を純水などの溶液に一定時間保管してから行う場合もある。この場合の研磨材微粒子の除去は、研磨工程の直後と比べ難しくなる。そこで、電解還元水を直接洗浄溶液として使用するまえに、研磨後のガラス試料片を電解還元水に保管した場合の研磨材微粒子の除去に効果の有無を確認することにした。1 時間の研磨加工を行った試料片を電解還元水、NaOH 溶液および純水(電気伝導率が約 0.03mS/m)に 24 時間浸漬(保管)してから、現状の洗浄工程と同様に超音波を併用し、純水で 1 分間の洗浄を行った。超音波洗浄器の周波数は 38kHz である。試料片の 24 時間浸漬用の各種溶液の温度は 20℃であり、超音波洗浄を行うとき、洗浄溶液である純水の温度を 20℃、40℃および 60℃の 3 種類に設定した。また、洗浄実験用の試料片を研磨するとき、研磨スラリーは洗浄工程において最も除去されにくいと言われるコロイダルシリカ(SiO_2)を使用した。洗浄後の試料片表面の清浄度については、ハロゲン光源と集光レンズ付きの光ファイバー照明を用いて目視観察を行った結果を図 7 に示す。

この実験結果から、試料片の表面清浄度について、電解還元水に浸漬した場合はもっとも高く、そのつぎは純水に浸漬したものであり、もっとも低くなっているのは NaOH 溶液に浸漬したものであると確認できた。このことから、研磨後の試料片を電解還元水に浸漬した場合、洗浄工程において研磨材微粒子が除去されやすくなると同時に、研磨面に研磨材微粒子などが再付着されにくくなったと推測される。

純水および NaOH 溶液と比べ、電解還元水に浸漬した場合、洗浄後の試料片表面の清浄度が高くなっているのは、電解

還元水のアルカリ性、高溶存水素濃度、低溶存酸素濃度などの特性に起因していると考えられる。まず、アルカリ性の溶液においては、ガラス研磨面および研磨材微粒子の表面のどちらにおいてもマイナスゼータ電位になり、電気的な反発力によって微粒子を研磨面から引き離すことができる。また、同様の理由で、研磨材微粒子がアルカリ性溶液中に均一に分散され、研磨面への再付着量が少なくなる。これは、NaOH 溶液においても同様である。つぎに、溶存酸素濃度が低く、溶存水素濃度が高くなると、活性になっているガラス研磨面において、水素原子あるいは分子の還元作用、さらに水素終端化作用により表面が不活性になり、異物との化学反応および結合が発生しにくく、異物の付着もしにくくなる可能性がある。これは電解還元水が NaOH 溶液と異なっているところである。NaOH 溶液に浸漬した場合、洗浄後の試料片表面に残っている異物は、溶液中の Na^+ と研磨材微粒子などが活性となっている研磨面との化学反応物であると推測されるが、詳細については解明されていない。

4. おわりに

電解還元水の生成および特性、切削加工、精密機器の表面精密洗浄への応用について述べてきた。電解還元水は NaOH 溶液と比べ、溶存水素濃度が高く、溶存酸素濃度が低い。ステンレス鋼の切削加工に応用した場合、工具の摩損、加工面の表面粗さは、切削油剤を使用した場合とはほぼ同程度であるが、表面の清浄度が高い。また、光学ガラスの表面洗浄工程に応用する場合、洗浄面の清浄度が高く、異物の再付着を防止できる。電解還元水は、環境負荷軽減のみではなく、薬液と比べさまざまな優れた特性を有する。

5. 参考文献

- 1) 山崎隆夫, 三木一隆, 佐藤運海, 佐藤元太郎: Ti-6Al-4V 合金の冷風切削, 軽金属, 53, 10(2003)412.
- 2) 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 山崎隆夫: 希薄 NaCl 電解水の基本特性の解明, 精密工学会誌, 75, 7, (2009)902.
- 3) 佐藤運海, 竹内政生, 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.
- 4) 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 原宏, 山崎隆夫, 若林信一: 電解還元水を用いた炭素鋼のエンドミル加工, 日本機械学会論文集(C 編), 71, 710(2005)3074.
- 5) 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 若林信一, 佐藤元太郎: 電解水を用いたシリコンウエハの超精密洗浄, 精密工学会誌, 71, 6, (2005)756.
- 6) 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 田中博志, 山崎隆夫, 若林信一, 佐藤元太郎: 電解還元水を用いた炭素鋼切削面の脱脂洗浄, 精密工学会誌, 70, 2, (2004)281.
- 7) 佐藤運海, 市川浩一郎: 希薄 NaCl 電解還元水を用いたシリコンウエハの精密研磨, 精密工学会誌, 72, 10, (2006)1247.
- 8) 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 北川大貴, 池田由佳, 川久保英樹: 純ニッケル材の表面に及ぼす Na_2SO_4 電解酸化水の影響, 精密工学会誌, 77, 4, (2011)417.
- 9) 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, No.14-00421 [DOI:10.1299/transjsme.14-00421].
- 10) 佐藤運海: リードフレーム用銅ニッケル合金の表面に及ぼす電解酸化水の影響, 日本機械学会論文集, No.13-00827 [DOI:10.1299/transjsme.2014smm0148].
- 11) 佐藤運海, 川久保英樹: Na_2SO_4 電解酸化水を用いた 45 パーマロイ材の表面改質処理, 日本機械学会論文集, No.15-00257 [DOI:10.1299/transjsme.15-00257].
- 12) オルガノ(株), G-20B 形: <http://product.organo.co.jp/>
- 13) 豊栄産業(株), NC-22EK-6: <http://houei-sangyo.com/>
- 14) ユシロ化学工業(株), UB75: http://www.yushiro.co.jp/products_il/index.php