微小孔の電解的加工に関する研究 (第1報)

銅に対する微小孔の電解的加工実験*

南 日 朗**

Study on the Electrolytic Process of Nozzling Micro-holes in Metals.
—1st Report: Experimental Study on the Electrolytic
Nozzling Micro-holes in Copper—

Akira NANNICHI

Recently experiments have been attempted with physical and chemical machining to make higher the performance and accuracy of such parts with micro-holes as apertures of electron-microscope and X-ray apparatus, nozzles for internal combustion engine and synthetic fibre manufacturing apparatus, which purpose has never been answered by conventional mechanical drilling. But results of these experiments have all fallen short of our expectations.

Though it has been thought anodic behaviour of metallic surface is only used in surface-finishing, the authour has succeeded in utilizing it as formative function to “nozzle” micro-holes by devising “electro-nozzle” as a function to gather dissolution in limited part. He set up an experimental device with electro-nozzle of silicaglass as a tool of making micro-holes and using this device made experiments on the copper, nickel, molybdenum, cobalt, iron and tungsten. He, then, analyzed the function, arranged the types of procedure and systematized the electrolytic process of nozzling micro-holes. This process was found practicable with the above mentioned.

In this paper fundamental experiment was carried on with copper as to the function mentioned above and nozzling condition in four types was analyzed. Characteristic curves of electro-nozzle were surveyed with the same metal by using orthophosphoric acid solution, and explanations were given to the curves through microscopic observations of the phenomena noted in the nozzle. It has been known that the limitation of electrolytical condition is the insulation phenomenon resulted from the blocking-up of the nozzle by many oxygen bubbles evolved in it. As to the limitation experimental investigations were made on various factors which seemed to have influences on the state of electrolytic reaction and their results were given.

1. 序 論

最近の電子工業、原子力工業あるいは宇宙工学などの科学技術の発展に応じ、加工技術に対する高度の要求が行なわれるようになった。これを従来の加工法の改善のみで解決することは困難であり、このために新しい加工法の開発が望まれている¹⁾。微小孔加工についてみても、電子顕微鏡および X 線装置の絞り、極細線製造用ダイス、化学繊維噴出ノズルまたは内燃機関用燃料噴射ノズルなどの性能あるいは精度の向上は、従来のドリルによ

るせん孔によつては達成されず、近年、超音波加工²⁾、放電加工³⁾、電子ビーム加工⁴⁾などの物理的加工法および化学加工⁵⁾または電解腐蝕製版法⁶⁾などの化学的加工法の応用が試みられている。

金属の電解的反応は、一般に表面仕上げ法としてのみに応用しようとされている。これに対して著者は、局部集中的な溶解機構を微小孔加工への造形的機能に利用することを考えて、電解的微小せん孔工具としての電解ノズルおよび加工装置を試作し、これによる実験結果を考察し、加工機構を解析し、加工方式を整理した結果、微小孔の電解的加工法が成立し、各種の金属に対してそれが実施可能であることを認めた。⁷⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾¹³⁾

本報においては、微小孔の電解的加工に関し、まず銅

* 昭和34年9月：機械・精機・航空学会連合北陸地方講演会にて一部を発表

** 東北大学工学部

について基礎的な実験を試みた結果を示し、かつ、これに基づいて基本的な加工機構についての考察を述べる⁷⁾。

2. 銅に対する従来の微小孔加工

2.1. ドリルによる微小せん孔

例を銅にとり、在来の微小孔加工に関して述べてみよう。銅 (Cu) は大気および水中においてまた化学薬品に対しても抵抗性が大きく実用金属としてきわめて広い用途を持つ。最近、電子顕微鏡用絞り板、X線アパーチャの性能向上のために、ことに変質、汚染のない仕上げ精度のよい微小孔の銅板に対する工作が望まれている。しかし、JIS B 4312 (1953) に定められた $2.0 \sim 0.2 \text{ mm} \phi$ の小径ドリル以下の微小径ドリルの製作は困難である。時計工業では自家製平ぎりをを用い、 $1.0 \sim 0.1 \text{ mm} \phi$ 程度の孔を $1 \sim 2 \text{ mm}$ 厚の銅板に加工している。近年、微小せん孔技術の改善が企てられているが、きりの強度上の限界および切削状態の不安定がさけられず、刃先の摩耗と欠損が多く、操作に熟練を要し、それに材料の被削性に関する問題もからみ、解決はなかなか困難である。このような難点に対し、上述の新しい諸加工法の応用が試みられているが、いずれも決定的なものとされず、残された問題は多い。

2.2. 電解腐食製版法の応用による微小孔加工

レジスト塗布により銅 (または亜鉛) 板上の不必要部分の溶解を避ける腐蝕製版法が古くより行なわれてきた。最近、これが化学加工⁵⁾あるいは電解腐蝕製版⁶⁾に応用されている。さらに、この耐蝕皮膜塗布式電解腐蝕製版法は銅 (およびニッケル、モリブデン、鉄) ならびに黄銅 (およびステンレス) などの合金の薄板に対する微小孔加工に利用されている¹⁴⁾が、縮尺の写真焼付けによる耐蝕皮膜が相当の精度を持ち、かつ密着度が良好であつても、被加工孔の形状および寸法は不揃いになる¹³⁾。これは耐食皮膜のくずれによるとして、その厚化による強度の増加の必要があるとされ、また一面よりの溶解によるため皿状孔のみが加工可能であり、かつ表面の孔径に対する深さは限定され、しかも孔の断面および底孔の径を定めることが困難であり、精密な孔加工が期待されない。

3. 実験、結果および考察

3.1. 局部集中的な陽極的溶解機構

微小孔を被加工板上の所要個所に電解的に加工するには、まず平坦な面上に局部集中的な陽極的溶解を起こさせる機構と、さらに、この凹部の造成を進行させて所要の形状および寸法を持つ孔を創成する方法とを考えね

ばならぬ。さしあたり、C. Kasper¹⁵⁾ 流に Laplace の方程式

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0 \quad (1)$$

を解いてえられた電場または電力線の分布図のうちで、微小孔加工に適当した電力線の局部的に密度が高いような電解槽または隔壁および電極の形状を選べばよいということが思いつかれる。しかし、かかる数学的解析の結果に単純に従つて実験を試みても期待されるような孔はおろか凹部も生じがたい¹⁶⁾。これは、かかる被加工陽極面上においては極端抵抗などが起こるので、局部的に電力線密度が高い状態を生ぜしめにくいからである。つぎに、被加工部のみを電解液に接すれば局部的に溶解が行なわれると考えられる。前述の耐蝕皮膜塗布はその一方法である。しかし微小孔加工に際しては、被加工部に比して無限広さの耐蝕皮膜は不必要である。すなわち、被加工体を電解槽内に浸漬せず、被加工部に中空の耐蝕性絶縁壁 (たとえばガラス管) を接し、内部に電解液をみだし陰極をそなえ被加工体を陽極として電解を行なうと、図 1a のごとくに溶解が進行する。加工の当初には多少不連続な部分が見られるが、溶解が進むにつれて加工曲線がだ円に近似する⁷⁾。いま、図 1b に示すように、ガラス管の先端面の中心を O とし、中心軸の延長方向に被加工体内部へ OZ をとり、点 O でたがいに直交す

図 1a 微小孔加工のための局部集中的な陽極的溶解機構およびそれによる被加工面

図 1b 加工機構の解析を行なうための幾何学的モデル

るOX および OY をとる。ここで、OZ 方向の溶解の深さ τ_a に対して、先端面内で内壁より外方に半径方向 (OX または OY) の溶解の深さ τ_r が存在する。故に被加工穴を、主軸半径 τ_a および $r (=r_i + \tau_r)$ により決まる $1/4$ 円弧 AB を前者 τ_a のまわりに1回転して作られる回転半円体と見なせば、被加工面は

$$\frac{X^2 + Y^2}{(r_i + \tau_r)^2} + \frac{Z^2}{\tau_a^2} = 1 \quad (Z \geq 0) \quad (2)$$

で表わされる。 r_i はガラス管の内壁半径である⁷⁾。

ここにガラス管の肉厚 d に対する半径方向の溶解深さ τ_r ならびに被加工板の厚さ h に対する中心軸方向の溶解深さ τ_a をそれぞれ比べることにより、電解的微小孔加工の初期的加工機構として、次の四つの場合が考えられる。すなわち図2について、①の加工曲線で示される場合は盲穴であり、穴の底は被加工板の内部に止まる。このときは $\tau_r < d$, $\tau_a < h$ なる条件にある。②の場合には $\tau_r < d$ であるが $\tau_a \geq h$ で、上記の穴の底が被加工板の裏面に達し、溶解がさらに進むにつれ穴の底に小孔が生じ、さらにそれがひらいてくる状態が考えられ

図2 電解的微小孔加工の機構 (その1)

る。②→②'がそれぞれである。ただし被加工板の裏面を②のそれとする。以上の加工状態は従来の耐蝕皮膜によるのと全く同様である。しかし、管の肉厚 d は有限であるから $\tau_r \geq d$ なる場合を以下に考える。③の場合は $\tau_r \geq d$ かつ $\tau_a < h$ の条件にある。このときは $r = r_0$ をこえて $r > r_0$ となると被加工板の表面での被加工穴の半径が管の先端面の外壁以上にのび、両者のすきまより電解液のまれあるいは陽極面上の酸素気泡の逸出を許せば、穴の上縁部のラウンディングあるいは周辺のエッチングが起こる。これを③→③'で示した。第4の場合は、 $\tau_r \geq d$ で $\tau_a \geq h$ の条件になる。このときの加工曲線は、上例の③→③'をとり、また被加工板の裏面を④の位置においたものと考えられる。これらの四つの加工状態はすべて実験により成立することが確かめられた。すなわち、写真1aに銅板に対する①の加工、写真1bに④の加工

写真1 電解ノズルを用いた微小孔加工の例
銅板にたいして初期の機構による場合

- (a) 盲穴の加工 (図2の①)
(b) とつた皿状孔の加工 (図2の④)
($\times 100$) 但し原図 $2/3$ に縮小

の例をそれぞれ示す。

3.2. 電解ノズルの電解特性

電解的加工においては加工に用いられる電流 (加工電流と称し I_w とかく) をできる限り大きくとることが加工量の増大という点から一般に望まれ、このために槽電圧 (V) が高められる。いま、槽電圧に関し、図3に示す電極電位に対する考察に基づき電解液の抵抗を考慮し

$$V = E_r + E_{ohm} + E_{ir} \quad (3)$$

とおかれる。ここに、 E_r は理論的分解電圧、 E_{ohm} は電解液の抵抗にかつための電圧、 E_{ir} は電極反応に伴われる不可逆の反応に起因する電位差に対して加えられるべき電圧で所謂過電圧である。 E_{ir} を陽極および陰極についてそれぞれ E_{ir}^+ および E_{ir}^- と分ければ、式 (3) はさらに

$$V = E_r + E_{ohm} + (E_{ir}^+ + E_{ir}^-) \quad (3')$$

となる。よつて任意の槽電圧 V に対し最大の E_{ir}^+ をうるためには E_{ohm} または E_{ir}^- を低くすればよい。このために、電解液の比電導度が大なるものを選ぶととも

図3 陽極および陰極における電極電位と電流密度の関係

に、上述の中空管体の先端部をのぞいて内径をできる限り大きくし、また陰極の表面積を陽極の被加工穴の表面積に比して大きくとる。かかる検討の結果、図4に示すように先端を細くしぼり先端面の内径がある長さだけほぼ一様に保たれた毛細管部を先端部を持つ中空管体を石英ガラスで製作し、これを電解ノズルと称し電解的加工工具として用いることにした。この基部は先端部に比べてはるかに広く陰極室とされ、陰極はコイル状のものが用いられる。電解ノズルの加工能の基づく電極反応の速さは、外部の直流電源によって加えられる槽電圧に応じ槽電流として観測される。よつて、図4に略示した実験装置を用いて電解の特性を調べて、図5の電解特性曲線をもとめた。これは、厚さ0.5mmの銅板の表面をわずかに電解研磨して試験片とし、0.5mmφの銅線の長さ25cmのうち20cmを径約3.5mm、軸長約3.5cmのコイルにまいた陰極をそう入し、正磷酸溶液(濃度80%)を用い、先端面の内径が $a:0.03$, $b:0.05$, c

図4 電解ノズルを用いる微小孔加工装置

図5 各種の先端面寸法をもつ電解ノズルの電解特性曲線

: 0.08, $d:0.10$ (mm) の電解ノズル4個についてとつたものである。なお、毛細管部の長さは約10mmにそろえた。上の電解特性曲線は、いずれも銅に対して濃度の高い正磷酸溶液を用いたが、一般に電解研磨槽の特性曲線において特徴とされる電流密度が一定で槽電圧のみが増加する部分が認められない。この事実から、一般に開放された電解研磨中の陽極面上に生成される陽極液層が反応系に対して律速的であるのとことなり、毛細管内部において陽極表面層をふくめた電解液の攪拌が起こっていることも予想される。

3.3. 電解ノズル内の電解状態に関する顕微鏡的観察

上述の電解特性を求める際に、同時に顕微鏡($\times 50 \sim \times 300$)によって電解ノズルの内部を観察した。図5の電解特性曲線を図6のS字形の曲線ABCDEで代表し、これについて説明しよう。槽電圧が低いうちは電

図6 電解ノズルの特性曲線のモデル(その1)

流は流れず点Aで与えられる条件で急激に電流が流れ始める。この電圧は普通に理論的な可逆電位で与えられるものより高く、分解電圧に対応して考えられる。より大きい電流を期待して、さらに槽電圧を上昇してみる。点Bを越えると、陽極面上に微細な酸素気泡が発生するのが認められる。明らかに、金属の溶解反応以外に酸素発生という随伴的の反応が起こっている。点Cに近づくにつれて、その発生数と大きさを増し、かつそれが陽極面をはなれて上昇するのが見られる。陽極面上の青色の拡散層はきわめてうすく、顕微鏡により0.01mm以下でかつ不安定であることが観察される。また、この際槽電圧を一定に保つと電流値のふれは微細である。このふれは規則的でなく、点Cに近づくとともに大きくなる。おそらく酸素気泡の生成およびその上昇運動の不規則性に基づくものと思われる。点Cをこえると陽極面

上の酸素気泡の生成は認めやすく、数もふえ、上昇速度も大きく、槽電流のふれは大きくかつはげしくなる。しかし、槽電流はしばしば激減し、槽電圧を上昇しても、槽電流の増加は困難である。この傾向は点 D に近づくほどますますはげしく、ややもすると毛細管内部に気泡がつつかかり上昇を停滞し、それに続く気泡を吸収して肥大し、絶縁現象が持続的となる。点 D では絶縁現象が瞬間的に起こり、この点より先の特性曲線はとりがたい。これは、酸素気泡の発生量が大きくなり、上述のように攪拌が盛んになる半面、毛細管内部で気泡の占める部分も大きくなり、かつ気泡の分布密度が高いことから相互の干渉もひん繁になり、泡の衝突による合併あるいは変形のために毛細管の内壁にひつかかりやすくなるからであると思われる。

3.4. 電解ノズル内の絶縁現象

電解ノズルの電解特性曲線であらわされる電解条件の限界としての点 D における瞬間的な絶縁現象が、毛細管内部の気泡の閉阻に基因すると考えて、つぎの種々の手段を試みた。

(1) まず、電解液の組成を適当に選ぶことによつて酸素の発生を抑制し気泡の肥大化を防止する可能性を検討するために、還元性をもつ蟻酸などの有機酸あるいはフォルマリン、ピロガロールなどの添加を試みたが気泡による閉阻はさけられなかつた。これは毛細管内部において上記の各種添加剤の局部的な欠乏を即時に補給するのが困難であることによると思われる。

(2) つぎに、ノズル基部の上部にゴム管をとりつけて窒素ガス (150 kg/cm^2 , 10 l のボンベによる) で加圧を試みた。連続的に加圧すると、図 7a に示すごとく槽電流の増加がみられる⁷⁾。しかし、これは所謂高圧下の電解反応においても、酸素の分解電圧の増加および過電圧の変化が僅少で、比電導度の増加も無視されることから考えて、加圧それ自体の影響ではないと思われる。また断続的な加圧を行なつた場合に加圧直後に槽電流の増加をみることも、むしろ加圧による新しい液の補給の影響によると考えられた。

(3) また、ノズル内で極細ガラス管 ($<0.1 \text{ mm}\phi$) を微動させて攪拌したところ、図 7b に示すごとく槽電流の増加傾向が見られた。攪拌により、毛細管内部の気泡の上昇が速かになつたのみならず、被加工陽極面上の気泡の離脱が促され気泡が微小化される影響も見逃がされぬと思われる。ほかに磁場、超音波などによる攪拌も考えられるが、これらに関しては工業化に際し別に検討したい⁷⁾。

(4) 毛細管内部を閉阻した気泡が高い槽電圧によつて破壊されるかという点を検討してみた。このときには、所謂細隙電解 (Electrostenolysis) の現象が起こり、毛細管内部の気泡が放電し発音しつつ伸縮し、発熱も伴い毛細管部の陽極より約 1 mm の部分に銅が折出し、陰極側に気泡が発生するのを認めた。また、さらに電解をつづけたところ、析出した銅がいろいろ積して連なり、最後に

図 7a 加圧送液時の電解的特性

図 7b 毛細管内部を攪拌したときの電解的特性

写真 2 電解ノズル内の析出の例 (正りん酸30%溶液, 147 V, 30分)
 (a) 電解ノズル内の析出物(銅) ($\times 100$) 但し原図 $2/3$ に縮少
 (b) 析出物の X 線分析写真 (目盛: 1 mm)

は毛細管部の短らくの現象も見られた。写真 2a に、正燐酸 30% 溶液を用い、槽電圧 147 V で30分間電解した際のノズル内の析出を示す。この毛細管部をそのまま試料とし、Debye-Scherrer の粉末法を応用し、円筒型の Bradley-Jay 式カメラ (カメラ半径 $R=30.25$ cm) で撮影して、写真 2b をえた。フィルム中心の赤道線上の最大回帰線の距離を読取器で測定したところ、 $L_1=46.05$, $L_2=53.45$, $L_3=78.30$, $L_4=94.30$ (mm) であった。さて、Bragg の反射条件式:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (4)$$

(d : 結晶面の間隔 ($\text{\AA}$), θ : 回折角 (rad.), λ : 入射 X 線の波長 ($\text{\AA}$), n : 反射次数) で、 $n=1$ とおいて

$$d = \lambda / 2 \sin \theta \quad (4')$$

をうる。また回折角 θ は

$$\theta = \frac{L}{4R} (\text{rad.}) = \frac{L}{\pi R} \times 45 (\text{deg.}) \quad (5)$$

(L : 回折線間隔 (mm), R : カメラ半径 (mm)) であるから、上の二式 (4') および (5) に上出の L のそれぞれの値および R の値を代入し、かつ $\lambda=1.5405 \text{\AA}$ ($\text{Cu-K}\alpha_1$) とおいて、 L のそれぞれの値に対して、 $d_1=2.074$, $d_2=1.802$, $d_3=1.2778$, $d_4=1.096$ ($\text{\AA}$) と計算された。これを ASTM Index to the X-Ray Powder Data File: Cu 1.94 に参照して、metallic copper, Cu: 2.09, 1.81, 1.28 $\text{\AA}$ (立方晶系) であると判断した。この際に、銅の正燐酸化合物および酸化物としての存在をも考慮したが、検索の結果該当する回折線は認められなかった。結局、高い槽電圧による気泡の除去は不適当であると思われるが、以上の結果は電気化学的には興味あることであった。

4. むすび

微小孔加工の意義を考えて、電解的に加工するための機構に関して検討した結果、石英ガラス製の電解ノズルを試作した。電解ノズルの特性について、電解中のノズル内部の状態を顕微鏡で観察し、実験によりえられた電解特性曲線に説明を与えた。電解的微小孔加工において電解的条件の限界をもたらしノズル内の絶縁の現象について、電解的反応状態に影響すると思

われる種々のファクターに関してそれぞれ実験的な検討を試みた結果を述べた。

本研究に際して、御指導ならびに御べんたつを賜つた沼知福三郎教授、成瀬政男名誉教授、森岡進教授、佐藤健児教授、横堀武夫教授ならびに清野節男教授に対しあつく御礼を申しあげる。(1961, 8月7日受付)

参考文献

- 1) M.E.Merchant: 10 years Ahead...What's in it for metalworking, Amer. Machinist, May 18, 1959, p.142.
- 2) S.G. Kelley, Jr.: Hard, brittle materials machined using ultrasonic vibrations, Materials & Methods, Sept. 1951, p.92.
- 3) E. J. Lach & C. Munter: Electrical discharge cuts "impossible" slits, Amer. Machinist, Aug. 12, 1957, p.105.
- 4) M. v. Ardenne: Ueber eine Ionensonde grosser Schärfe, Z.techn.Phys. 12, 1939, S.344.
- 5) 深見, 坂田: 微小孔の化学穿孔法, 電子顕微鏡, 4, 2, 昭30, p.107.
- 6) 和田, 矢戸: 写真彫刻法の電子工学への応用, 第2報, 金属板の厚さの加工限界, 東北大学電通談話会記録, 25, 4, 昭32, p.209.
- 7) 著者: 微小孔の電解的加工に関する研究, 第1報, 銅に対する微小孔の電解的加工, 機械・精機・航空学会連合北陸地方講演会, 昭34.9, 金沢, 前刷集 p.45.
- 8) 著者: 同上, 第2報, ニッケルに対する微小孔の電解的加工, 機械・精機学会連合仙台地方講演会, 昭34. 11, 仙台, 前刷集, p.71.
- 9) 著者: 同上, 第3報, モリブデンに対する微小孔の電解的加工, 精機学会春季大会講演会, 昭35.4, 東京, 前刷集, p.99.
- 10) 著者: 同上, 第4報, コバルトに対する微小孔

- の電解的加工, 機械・精機・航空学会連合北陸地方講演会, 昭35.9, 金沢, 前刷集, p.57.
- 11) 著者: 同上, 第5報, 鉄に対する微小孔の電解的加工, 同上, 前刷集, p.63.
- 12) 著者: 同上, 第6報, タングステンに対する微小孔の電解的加工, 機械・精機学会連合仙台地方講演会, 昭35.11, 仙台, 前刷集第3室, p.9.
- 13) 著者: 微小孔の電解的加工, 機械学会盛岡地方講演会, 昭36.6, 盛岡, 前刷集, p.46; 日本機械学会誌(技術論文) 64, 511, 昭36, p.1149.
- 14) 日本印刷新聞, 昭33.10.10; 東京タイムス, 昭33.10.25.
- 15) C. Kasper: The Theory of the potential and the technical practice of electrodeposition, Trans. electrochem. Soc. 77, p.353, p.365, 1940; 78, p.131, p.147, 1940; 82, p.153, p.153.
- 16) 著者: 電解研磨の機構に関する考察(未発表).