電解液ジェット加工における加工形状シミュレーション*

米田康治** 国枝正典**

Numerical Analysis of Cross Sectional Shape of Micro-Indents Formed by the Electrochemical Jet Machining (ECJM)

Koji YONEDA and Masanori KUNIEDA

Abstract

In this paper, the authors propose a numerical method to analyze the machined shape in the Electro-Chemical Jet Machining (ECJM) by calculating the distribution of electric potential in the electrolyte using the Finite Element Method (FEM). In this ECJM, a high pressure electrolyte is jetted from a fine nozzle whose position is numerically controlled against the workpiece, and a pulsating machining current is supplied in the working gap for micro-fabrication.

At first, assuming the voltage drop in the electrolyte the theoretical machining current is calculated by means of integrating the current density, which can be obtained from the potential distribution, over the surface of the workpiece. Secondary, the assumed voltage drop is adjusted so that the theoretical machining current should coincide with the measured machining current. Then, the current density distribution over the surface of the workpiece is recalculated using the corrected voltage drop. Lastly, from the current density distribution the machined shape is found by taking the equivalent dissolution valence of the workpiece and the current efficiency, both of which are obtained from the measured relationship between the current density and the material removal rate, into account. It was found that the shape obtained by the numerical calculation coincided well with the experimental result.

1. 緒 言

電解液ジェット加工とは図1に示すように微細なノズルより比較的高圧な電解液を工作物に向けて噴出し、工作物を陽極、ノズルを陰極として極間に電圧を印加して工作物を電解溶出させる加工法である^{1)~4)}。本加工法は化学的加工法のため、熱的加工法である放電加工やレーザー加工の時に生じる熱影響層が無い。また、機械加工のような

接触加工に特有な残留応力やクラック等の加工変質層がなく、組織に対してダメージを与えない。また、加工量の制御や加工位置の制御は、電流やノズル位置を制御することで容易に行える等の特長を有している。したがって、図2に示すように、転がり軸受面に対して微細ピット加工を施し、軸受性能の向上する応用例が報告されている⁵⁾。また、半導体への微細なパターニングなどに対する応用が期待されている⁶⁾。今後さらに、加工速度の向上、溝幅の縮小化、加工断面深さの均一化などの加工特性の向上を図るとともに、従来より問

* 第152回電気加工研究会(平成6年5月19日)にて発表

** 東京農工大学工学部

題とされている浮遊電流による腐食防止対策を行なう必要がある。そのためには、使用するノズル、電解液、加工電流、加工電圧等の加工条件と、得られる加工形状や加工速度などとの関係を明らかにする必要がある。そこで、本研究では与えられた加工条件に対して電解液ジェット中の電位分布を有限要素法により計算し、それから工作物面上の電流密度分布を求める。そして、電流効率と鉄の等価的溶出価数を考慮することによって加工深さ分布を算出する手法を確立することを目的とする。

また、本研究で用いる噴流圧力はノズルからの噴流を利用した従来の電解液ジェット加工に比べて大きいので、電極面上反応関与物質の濃度境界層が薄く、濃度分極の影響が小さいことが予想される。したがって、工作物面上の加工量の分布は濃度分極を無視した電解液中の電位分布だけで決まり、これが噴流直下のみが選択的に除去され、微細加工が可能となる原因であることを明らかに

することを目的とする。

2. 加工形状解析の方法

2.1 電位分布解析によるシミュレーションの方法

これまでも電解液ジェット加工の加工形状シミュレーションは Alkire ら³⁾ や Chin ら⁴⁾ によって行われてきた。一般に電解加工において加工に使用される電解電流は極間の電位の上昇と共に無限に上昇するのではなく、ある程度以上電圧を上げると電流が増加しなくなる領域が存在する。この現象は濃度分極によるものであり、分極により限界に達した電流を限界電流という⁹⁾。この限界電流のもとでの電解加工においては、工作物表面上における電位分布よりも、イオンの濃度分布の方が溶出速度に支配的な影響力を及ぼす。そこで、Alkire ら、Chin らは、工作物表面上のイオンの濃度分布解析、つまり拡散方程式を解くことによって加工形状を解析している。しかし、本研究の実験条件として電解液の供給圧力は非常に高いことが特色であるため、電極反応に関与する物質の供給や拡散が速やかに行われる。そのため、濃度分極がほとんど無視できると予測される。このことは実験的に得られた極間電圧と加工電流の関係(図3)からも予測できる。図3の関係をみると比例関係がみられ、調べた極間電圧の範囲内では加工電流は限界電流に達していない。また、活性化

図1 電解液ジェット加工の加工原理図

図2 転がり軸受面に対する微細ピット加工

(電解液 NaNO_3 20wt% 水溶液, gap 0.3mm, 導電率 $\sigma 0.124 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)

図3 極間電圧と電流密度との関係

分極電圧と電流の関係が Tafel の式⁹⁾で示されるように非線形であるのにもかかわらず、電流と電圧の関係が線形であることから、極間電圧の中で電解液中電圧降下がほとんどを占めていることが考えられる。よって、本研究ではイオンの濃度分極を無視し、電解液中での電位分布から加工表面上の電流密度分布を求め、ファラデーの法則によって加工形状を解析する手法を用いる。

2.2 解析モデル

噴流内の電流密度分布より加工形状を解析するためには、まず噴流が工作物に衝突したときの電解液の流れの場を解析する必要がある。一般にノズルより噴出される流体の噴流形状は供給圧力、流体の粘性などの諸条件から Navie-Stokes の方程式により求められる。しかし、本研究では粘性の影響を考慮に入れず、しかも噴流が発散せずに工作物に垂直に衝突する軸対称噴流と仮定し、連続の式を用いて流れの場を求めた。その結果は、図4に示すように、工作物にあたった直後の電解液の厚さは、当たる前の噴流の直径の1/4であり、その値は半径 r に反比例しながら小さくなる。

2.3 工作物表面上における電流密度分布

電解液中を電流が流れるときに電解液の比抵抗により電圧降下が生じるが、この電圧降下と極間の電位差との間には次のような関係がある。

$$\text{極間電圧 } [V_i] = \text{電解液中電圧降下 } [V_0] + \text{可逆電位 } [V_k] + \text{分極電圧 } [V_p]$$

図4 噴流形状の軸対称モデル

極間電圧とは陽、陰極の電位差であり実験的に測定可能であり、可逆電位とは電極反応系特有の値であるからこれも既知である。さらに、電解液中電圧降下は後述するように電位分布の有限要素法解析により求めることができる。よって、分極電圧は次式によって与えられる。

$$V_p = V_i - V_0 - V_k \quad (1)$$

解析モデルの境界条件としてノズルの拡散層のすぐ外側の電位（外部電位）と、工作物側電極面の外部電位をおおの $0, V_0$ [V]、加工中心軸より十分はなれた距離にある電解液の電位も V_0 とし、軸対称3次元の有限要素法を用いることによって噴流内部の各点での電位を求める。図5は以下に述べる方法を用いて求めた電位分布の例を示す。図5から明らかなように、濃度分極の影響が無視できる場合、噴流直下の電界強度が大きく、溶出が噴流直下に集中するであろうことが期待できる。

図5において、加工表面と中心軸の交点の座標を原点とし半径方向に r 軸、垂直方向に z 軸ととり r 方向の節点番号 m の電位を V_m とすると、溶出速度に影響を与える電位は V_{m1} である。ここに、節点 $m1$ は工作物表面のすぐ上の節点である。この電位 V_{m1} と工作物面上の外部電位 V_0 から、オー

(gap 0.3mm, ノズル内径 $2a130\mu\text{m}$)

図5 噴流内部電位分布の解析結果

(電解液 NaNO_3 20wt%, ノズル内径 $2a$ 130 μm , gap 0.3mm, 導電率 $0.124 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)

図6 工作物面上の電流密度分布

ムの法則にしたがい工作物表面の電流密度分布 J_m が求められ、さらにこの電流密度に対して加工表面の電流流出面積 S_m を掛け合わせた値 i_m を半径方向に積分することにより加工総電流 I_{total} が算出できる(式(2))。例えば図6は NaNO_3 20 [wt%] 水溶液, ギャップ 0.3 [mm], 導電率 σ : $0.124 [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$ の条件のもとに計算した電流密度を V_0 で規格化した値の半径方向分布である。

$$I_{\text{total}} = \sum_m i_m = \sum_m J_m S_m = \sum_m \frac{\sigma(V_0 - V_{m1}) S_m}{\Delta Z} \quad (2)$$

I_{total} : 加工総電流 [A]

i_m : 面積 S_m より流出する電流値 [A]

J_m : 工作物表面上の電流密度 [A/m^2]

S_m : 半径方向に m 番目の節点に対応した工作物表面の面積 [m^2]

σ : 導電率 [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$]

ΔZ : 節点 ($m, 1$) から工作物面上の節点 ($m, 0$) までの節点間隔 [m]

2.4 電流密度と溶出速度の関係

ある点での工作物の加工深さの単位時間当たりの変化量を溶出速度と呼ぶことにすると、電流密度と溶出速度の関係はファラデーの法則によって与えられるので、電流効率を1とした時の溶出速度分布は以下のように求めることができる。

$$f_m = J_m \frac{K}{d} \left(K = \frac{M}{\nu F} \right) \quad (3)$$

f_m : 中心軸から $m \Delta r$ 離れた点の溶出速度
[m/s]

Δr : 半径方向の節点間隔 [m]

M : 原子量

K : 電気化学当量 [$\text{g}/\text{A}\cdot\text{s}$]

ν : 原子価

d : 工作物の密度 [g/cm^3]

F : ファラデー定数

しかし、硝酸ナトリウム水溶液のような不動態型の電解液によって加工を行う場合、加工が進んでいる状態にあるときは不動態化皮膜が破壊され過不動態の領域に入り、次式のように酸素発生反応が始まり鉄の溶出反応との競合が起こる¹⁰⁾。

本研究の解析モデルの条件として与えた電圧は、比較的高電圧でありしかも工作物表面の電流密度もかなり大きい。よって、加工が過不動態領域で行われていると考えられるので不動態皮膜の影響は無視する。

ここで、荒井¹¹⁾によると各反応の分極曲線は図7のように模式的に示すことができる。

V_{p0} が酸素発生反応の標準水素電極に対する可逆電位、 V_{pm} が金属溶出の標準水素電極に対する可逆電位である。電極電位が V_1 のとき、酸素発生過電圧は $V_1 - V_{p0}$ であり金属溶出の過電圧は $V_1 - V_{pm}$ である。一般に酸素発生過電圧は金属溶

図7 酸素発生反応と金属溶出反応の分極曲線の模式図¹⁰⁾

出過電圧より非常に大きく、金属溶出の分極曲線の勾配は実際にはかなり大きい。したがって、 V_1 が両分極曲線の交点からそれほど離れていなければ、両分極曲線の交点における電流密度 J_{O_2} と、電極電位が V_1 の時の酸素発生による電流密度 J_1 とはほぼ等しいと考えることができる。

よって、電解加工の全電流密度 J は、酸素発生に相当する一定値の電流密度 J_{O_2} と、金属溶出に寄与する電流密度 J_M との和 $J_{O_2}+J_M$ で近似的に表わせる。ここで、 f : 溶出速度[m/s]である。

$$J=J_M+J_{O_2}=\frac{d}{K}f+J_{O_2}=\beta f+J_{O_2} \left(\beta=\frac{d}{K} \right) \quad (4)$$

2.5 電流密度と電流効率

電流効率 η は次式のように定義される。

$$\eta=1-\frac{J_{O_2}}{J} \quad (5)$$

よって、工作物上の点 $(m, 0)$ における溶出速度を表わす式(3)は電流効率 η を考慮した場合、

$$f_m=\eta J_m \frac{K}{d}=(1-\frac{J_{O_2}}{J_m})J_m \frac{K}{d}=(J_m-J_{O_2})\frac{1}{\beta} \quad (6)$$

と修正される。

2.6 溶出価数

工作物は鋼として解析を行うが、鉄イオンには2価と3価があるので、解析を進めていく上では両イオンの溶出割合が必要になってくる。そこで、荒井の方法¹³⁾にしたがって等価的な溶出価数を求め解析の精度をより高いものとした。全電流密度を J 、鉄の2価溶出に用いられる電流密度を J_{Fe}^{2+} 、鉄の3価溶出に使用される電流密度を J_{Fe}^{3+} とすると次式が成り立つ。

$$J=J_{O_2}+J_{Fe}^{2+}+J_{Fe}^{3+} \quad (7)$$

鉄の溶出価数を $\nu_1=2$ および $\nu_2=3$ とすると溶出速度は、

$$f=f_{Fe}^{2+}+f_{Fe}^{3+}=\frac{M}{dF}\left(\frac{J_{Fe}^{2+}}{\nu_1}+\frac{J_{Fe}^{3+}}{\nu_2}\right) \quad (8)$$

ここで鉄の溶出に用いられる電流密度を J_{Fe} とし2価溶出電流密度 J_{Fe}^{2+} の J_{Fe} に対する割合を δ とすると

$$\frac{J_{Fe}^{2+}}{J_{Fe}}=\delta, \frac{J_{Fe}^{3+}}{J_{Fe}}=1-\delta \quad (9)$$

の2式が成り立つ。したがって、

$$f=\frac{M}{dF}J_{Fe}\left(\frac{\delta}{\nu_1}+\frac{1-\delta}{\nu_2}\right) \quad (10)$$

ここで等価的溶出原子価数 ν_{eq} を次のように定義する、

$$\frac{1}{\nu_{eq}}=\frac{\delta}{\nu_1}+\frac{1-\delta}{\nu_2} \quad (11)$$

これを式(10)に代入すると、

$$f=\frac{M}{dF}\frac{J_{Fe}}{\nu_{eq}} \quad (12)$$

となり、さらにこれを式(7)に代入すると式(13)を得る。

$$J=J_{O_2}+\frac{dF\nu_{eq}}{M}f \quad (13)$$

J - f 関係を表わす式(4)が実験から求まれば、式(4)と式(13)を比較することにより ν_{eq} の値が求められる。

$$\nu_{eq}=\frac{M}{dF}\beta \quad (14)$$

また、式(11)より δ の値を得る。

2.7 シミュレーションのアルゴリズム

2.1節～2.6節で述べたことを用いて加工形状を解析する方法をフローチャートにまとめたのが図8である。加工総電流 I_{total} で定電流加工を行った場合、加工時に電解液中で起こる電圧降下を V_0 と仮定する。そして、有限要素法により噴流内部での電位分布が求められる。また、この電位分布により工作物表面上における電流密度分布が求められ、半径方向に積分することにより加工総電流の計算値 I'_{total} が算出できる。この I'_{total} に対する I_{total} の比より実際の電解液中電圧降下 V_0 が求められる。この V_0 によって新たな電位分布、電流密度分布が求められる。一方、後述する方法によって実験から得られた電流密度 J と溶出速度 f の関係と、式(4)を比較することにより β と J_{O_2} が求められる。これらの値を用いて式(6)から加工形状がシミュレートできる。

3. 解析結果と実験結果の比較

3.1 実験条件

図8 解析の流れ

表1のような加工条件で実験と解析を行い、シミュレーションで得られた加工形状を実測した加工形状と比較した。ノズルは工作物に対して静止させ、一定の加工電流を17.6msだけ流して噴流を乱さない程度の浅い穴を加工した。そして、加工形状は触針式の表面粗さ測定機を用い測定した。

表1 加工条件

極間電圧	108V
加工ギャップ	0.3mm
電解液供給圧力	100kgf/cm ²
ノズル出口の噴流流速	17m/s
加工時間	17.6ms

3.2 J-f関係, J-η関係

実験によって得られた加工形状より半径方向の各点における溶出速度を求めることができる。また、図6によって半径方向に対する電流密度分布が求められているので、両結果から半径を媒介変数にとることにより電流密度と溶出速度の関係が求められる(図9)。この図から式(4)の β , J_0 を読み取ることができ、以下のような値になっている。

$$J_0 = 24.5 \text{ A/cm}^2$$

$$\beta = 3.13 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s/cm}^3$$

3.3 等価的溶出価数と電流効率

求めた β と J_0 から(14)式により等価的溶出原子価数も求められ $\nu_{eq} = 2.29$ であることが分かった。さらに、式(11)により全電流密度に対する2価の鉄の溶出に使用される電流密度の割合 δ も求めることができ0.62であることが分かった。

次に、電流効率について注目すると、式(5)により J_0 が分かれば電流密度の関数として与えられるので電流効率曲線は図10のようになる。ここで、電流密度が低いところでは電流密度に対する電流効率の増加率が大きく、電流密度が100

(電解液NaNO₃20wt%, 加工総電流 I_{total} 60.2mA, ノズル内径2φ130μm, gap0.3mm, 導電率0.124 Ω⁻¹cm⁻¹)

図9 電流密度と溶出速度の関係

図10 電流密度と電流効率の関係

$[A/m^2]$ を越えると電流効率が80%以上という極めて効率のよい加工条件となっていることが分かる。

3.4 分極電圧の測定

分極電圧 V_p は式(1)によって与えられるので、極間電圧 V_i 、電解液中電圧降下 V_0 、可逆電位 V_k が分かれば算出できる。ここで、極間電圧は測定可能であり $I_{total}=60.2[mA]$ で加工したとき108[V]であった。また、電解液中電圧降下 V_0 は前節で述べた方法で求められ、 $V_0=98.7[V]$ であることが分かった。一方、可逆電位 V_k は鉄の溶出と水素発生を組み合わせた可逆電池の電位である。またこの値は、鉄あるいは水素の濃度によって変化する値である。よって、両者の濃度を単位時間あたりの鉄イオン、水素の溶出モル数を単位時間当たりの流量で割って求めた。その結果鉄イオンは $2.55 \times 10^{-3}[M]$ 、水素は $1.38 \times 10^{-3}[M]$ であり、このときの両者の電極電位は水素標準電極電位 $-0.159, -0.415[V]$ である¹⁰⁾¹²⁾、よって、可逆電位 V_k は $-0.104[V]$ となり、 V_0, V_k, V_i を式(1)に代入することによって分極電圧 V_p が求められ、 $9.40[V]$ となる。

3.5 電流密度分布

V_0 が求められたので図6から工作物面上での電流密度分布が図11のように求められる。噴流中

(電解液 $NaNO_3$ 20wt%, 加工総電流 I_{total} 60.2mA, ノズル内径 $2\phi 130 \mu m$, gap0.3mm, 導電率 $0.124 \Omega^{-1}cm^{-1}$)

図11 $V_0=98.7V$ の時の電流密度分布

心で $300[A/cm^2]$ を越える値が得られている。これは本研究の特徴である高速噴流により、限界電流の大幅な増加が達成されている⁹⁾からと思われる。図10より中心部では90%を越える電流効率が得られていることが分かる。

3.6 シミュレーションの妥当性の検証

これまでの解析の妥当性を検証するために、加工電流 I_{total} を29.4[mA]に変えた実験を行った。そして、同じデータベース(図9)を用いて図8のフローチャートにしたがって加工形状を求め、実験で得られた加工形状と比較した。

その結果、図12に示すような結果が得られた。シミュレーション結果は実験の加工形状を良く予測しており、絶対的な加工深さもほぼ一致していることが分かる。加工中央部において理論的な加工深さ分布の方が深くなっているが両結果の違いは10%未満である。

3.7 考察

このように、濃度分極を無視した電解液中電位分布の解析から予想される加工形状が実験結果と一致したことにより、本研究の特色である高速噴流が、反応に関与する物質を工作物あるいはノズル面上から速やかに除去することによって濃度境界層を薄くし、したがって濃度分極を低下する効果が大きいことが明らかとなった。

(電解液 $NaNO_3$ 20wt%, 加工総電流 I_{total} 29.4mA, ノズル内径 $2\phi 130 \mu m$, gap0.3mm, 導電率 $0.124 \Omega^{-1}cm^{-1}$)

図12 理論的加工形状と実験値の比較

また、このように溶出の最も激しい噴流直下での濃度分極が抑制されるということは、溶出が噴流直下に集中することを意味する。したがって、本研究のように高速噴流を用いた電解液ジェット加工はより微細な加工に適していることが明らかとなった。

4. 結 言

電解液ジェット加工において電位分布を有限要素法で解析し、工作物表面上の電流密度分布を求め、電流効率と等価的溶出価数を考慮した上で溶出速度分布を求める手法を確立した。この方法により加工形状のシミュレーションを行い、実験で求めた加工形状と比較した結果以下のような結論を得た。

- 1) 加工形状を精度良く予測することができた。
- 2) 濃度分極が無視できると仮定して、電解液中における電圧降下をもとめ、それから計算される加工形状が実験結果と一致したことから、本研究の特色である高速噴流による濃度分極の減少効果が証明された。
- 3) 極間電圧108[V], 加工電流60.2[mA]のとき、噴流中心の電流密度は300[A/cm²]を超え、電流効率が80%に達する。これも本研究の特色である高速噴流による限界電流の増大が原因と思われる。
- 4) 高速噴流を用いることによって噴流直下の濃度分極を抑制し、噴流直下に溶出を集中させることによって、より微細な加工が可能となることが明らかとなった。

謝 辞

本研究は平成6年度文部省科学研究費補助金(一般研究(c), 課題番号05650110)の援助の元に行われた。

また、本研究を遂行するにあたりご支援とご助言をいただきました東京農工大学工学部技官吉田政弘氏、大学院生吉田英史氏に謝意を表します。

実験装置の制作など多大なるご協力を賜りました(株)NTN, (株)ナガセインテグレックスに深

く感謝いたします。

参考文献

- 1) 南日 朗: 電解による微細穴あけ加工, 精密機械, 37巻1号, 12 (1971)
- 2) 南日 朗: 微小孔の電解加工に関する研究 (第4報), 精密機械, 29巻4号, 20 (1963)
- 3) Richard C. Alkire and Tan-Jen Chen: High-Speed Selective Electroplating with Single Circular Jets, J. Electrochem. Soc., 129, 2424 (1982)
- 4) K-L. Hsueh and D-T. Chin: Mass Transfer of a Submerged Jet Impinging on a Cylindrical Surface, J. Electrochem. Soc., 133, 1845 (1986)
- 5) M. Kunieda et al.: Influence of Micro Indents Formed by Electrochemical Jet Machining on Rolling Bearing Fatigue Life, ASME, PED-Vol.64, 693 (1993)
- 6) G. R. Booker and R. Stickler: Large-Area Jet Electrolytic Polishing of Ge and Si, J. Electrochem. Soc., 109, 1167 (1962)
- 7) B. D. Chase, D. B. Holt and B. A. Unvala: Jet Polishing of Semiconductors, J. Electrochem. Soc., 119, 310 (1972)
- 8) M. Datta, R. V. Shenoy and L. T. Romankiw: Recent Advance in the Study of Electrochemical Micromachining, ASME, PED-Vol.64, 675 (1993)
- 9) 例えば 玉虫伶太: 電気化学 第2版, 東京化学同人, 216 (1991)など
- 10) 大谷南海男: 金属表面工学, 日刊工業新聞社, 48, 60 (1983)
- 11) 荒井伸治学位論文, 高精度電解加工自動化システムの研究 (第3章)
- 12) ベッカー: 一般化学(下), 東京化学同人, 576 (1983)

(1994年9月2日受付)