研 究

感光性樹脂を使用した電解加工法

杉江 他曾宏*・藤井 知*・吉澤四郎**・山川宏二**

Electrochemical Machining by Using Photo-Resists

Yoshihiro SUGIE*, Satoshi FUJII*, Shiro YOSHIZAWA** and Koji YAMAKAWA**

In the electrochemical machining of steels, it is well known that the articles machined in an electrolyte containing NaCl is not of good dimensional precision, compared with those machined in NaNO_3 or NaClO_3 electrolyte. The difference is interpreted that oxide films are formed on the articles in NaNO_3 and NaClO_3 solutions, which can prevent the dissolution of steel at low current density, but not in the NaCl solutions. In order to improve the dimensional precision in the NaCl electrolyte system, insulated films were used in place of the oxide films on the steel surface. Photo-resists such as PVA, Casein, KTRF, KMER, EPPR, OFPR and TPR were used as the insulated film. It was concluded that the photo-resists except PVA and Casein could be used practically. Among them, OFPR and TPR provided the best dimensional precision.

1. 緒 言

現在新しい電解加工法の試みとして静止電解液中でのパルス電解法¹⁾や振動電解法²⁾等の検討がなされている。しかしながら、いずれも特殊加工を目的としている NaNO_3 や NaClO_3 電解液を用いて加工を行なうと、加工精度の良い加工が行なえることが明らかとなっている。これは比較的低い電流密度域（陰極より離れた部分）で被加工材料表面に酸化皮膜が生成し、それが溶解に対する保護作用をするため ストレイカッティング (Stray Cutting) が減少し、加工精度が向上するといわれている。著者らはこの酸化皮膜に相当する物質を何らかの方法で非加工部分に被覆し、溶解を保護すれば酸化皮膜の生成しにくい NaCl 電解液でも ストレイカッティング (Stray Cutting) は少なくなり、NaCl 電解液を用いる場合の有効な改良方法であると考えた。そこで酸化皮膜に相当する物質として、各種感光性樹脂を用いて非加工部分を処理することにより軟鋼の穴あけ加工を行ない、NaCl, NaNO_3 および NaClO_3 それぞれ単独電解液を用

いた場合の穴あけ加工と寸法精度、表面精度について比較検討し新しい加工法としての適応性を検討した。

2. 実験方法

2-1 材料

被加工材料は市販の SS41 (組成; P: 0.05以下, S: 0.05以下) を用いた。寸法は $20 \times 50 \times$ 厚さ 2mm のもの (予備実験用) と $25 \times 50 \times 20$ mm のものを 2 枚張り合わせたもの (穴あけ加工用) の 2 種類を用いた。

2-2 電解液

電解液は市販一級試薬の NaCl, NaNO_3 および NaClO_3 をそれぞれ 2mol/l の濃度で 10l を電解液槽に入れ、ポンプにより循環使用した。

2-3 感光性樹脂

使用した感光性樹脂は市販品でその種類を表 1 に示す。樹脂の塗布は図 1 に示す手順に従った。①では被加工材料表面の予備処理として種々の粗さのエメリー研磨紙で研摩した材料を用いた。②の塗布については均一塗布するため回転塗布法を用いた。それぞれの樹脂は粘度等の物性が異なるため、それぞれ塗布機の回転数を変えることによって均一性や膜厚の最適条件となるように行なった。樹脂厚の厚さは粘度-回転数の関係からほぼ $5\mu\text{m}$ であった。③のプレベーク (Pre-Baking) については簡易電気炉を用い、遮光して行なった。④の露光方法は図 2 に示すようにポジ型、ネガ型とも密着露光法を用い、高圧水銀ランプにより露光させた。⑤のポスト

* 姫路工業大学応用化学教室 (〒671-22 姫路市書写 2167)

Himeji Institute of Technology (Shosha 2167, Himeji, Hyogo 671-22)

** 京都大学工学部工業化学教室 (〒606 京都市左京区 吉田町)

Faculty of Eng., Kyoto Univ. (Yoshida Hon-machi, Sakyo-ku, Kyoto 606)

Fig. 1 Photoresists treatment.

Table 1 Kinds of photo-resist

Type of Exposure	Photo-resists	Type of Development
Negative	OFPR (Tokyo Ohoka) KMER (Eastman Kodak) KTFR (Eastman Kodak)	Solvent
Positive	EPFR (Tokyo Ohoka)	
	TPR (Tokyo Ohoka)	Aqueous
	PVA ammonium chromate Casein ammonium chromate

Fig. 2 The technique of contact exposure.

ベーキングは真空乾燥器中で行なった。

2-4 加工装置および方法

加工装置の概要を図3に示す。工具電極には外径9.9mm、内径7mm および外径10.5mm、内径5.8mmの2種類を用い、それを定速送り装置に取り付けた。電極初期間隙0.5mm一定とし、50V-50Aまたは200V-40Aの直流電源を用い定電流電解を行なった。

実験は種々の樹脂材料を用いて次の予備実験を行ない、最適塗布条件を求めた。

i) 材料の表面研磨度、塗布後の露光時間、プレベークングおよびポストベーキングの温度や時間を種々に変えた試料を用い、樹脂の耐電圧特性を求めた。

ii) 静止電極法による加工を行なった。平板電極を用い非塗布面の直径を全て11.5mmとし、工具電極として外径10.5mm、内径5.8mmのステンレスパイプを使用した。

陰極電流密度は約50A/cm²一定とし、電解時間は20秒一定で行なった。加工後の形状測定には加工中央部分をクリスタルカッターにて切断し、その断面を拡大投影機(ニコン製6C S型)により100倍に拡大し、ダレおよび加工直径を測定した。表面粗さは表面形状測定機(小坂研究所製SE 3A型)を用いて測定した。

Fig. 3 The apparatus for hole drilling.

i), ii)で求めた最適塗布条件に従って塗布した材料について穴あけ加工を行ない、実際の加工への適応性を検討した。被加工材料は2枚張り合わせ材料を用い、外径9.9mm、内径7.0mmのステンレスパイプを工具電極とし送り速度はNaClを電解液とした場合0.5mm/min、NaNO₃およびNaClO₃を用いた場合は約0.3mm/minとして行なった。電極の初期間隙は全て0.5mmとした。加工性能については電流効率、表面粗さおよびダレの程度を測定した。NaNO₃、NaClO₃、NaCl単独電解液を用いた未処理材料と比較し適応性を検討した。

3. 結果および考察

表2に最適塗布条件を示す。この条件を求めるための基礎としたうちで、まず第1に耐電圧特性について見る。

3-1 耐電圧特性

研磨の程度について検討した。この結果を図4に示

す。これによると OFPR, TPR は400番でも陰極面から離れた場所では全くピンホールは現われなかった。陰極に接した所では研磨きずにそってわずかにピンホールが現われたが使用には障害とならないものと考えられる。800番、1000番となると陰極面でもほとんどピンホールは現われず、被覆効果は良い結果となった。KTFR, KMERでは800番以下では陰極外周部にピンホールが現われ破壊が起こっていることが明らかとなった。1000番ではピンホールは中心部のみとなり使用できることが認められた。EPPRでは1000番で研磨しても部分的に樹脂が焼け、使用できないものと考えられる。このように差が生じたのは OFPR, TPR, KTFR, KMER では粘度が高くないため希釈しないで塗布できるため研磨時に生じたきずの部分まで樹脂が侵入しやすく、むらなく塗布できるため絶縁効果が良くなったと考えられる。それに反し EPPR では粘度が高いためそのままでは細孔まで樹脂が侵入しにくくなり、均一塗布が難しく密着性が悪くなる。また希釈して濃度を低くした場合、ブレーキングする時に樹脂中の溶剤が蒸発した部分で樹脂膜の厚さが薄くなったり、ピンホールが生じたりして絶縁性が悪くなり破壊されるものと考えられる。

カゼインおよびPVAでは重クロム酸アンモニウムとの種々の混合比について行なった結果、全ての混合比について1000番で研磨しても、樹脂が焼け焦げはく離してしまい全く使用できないことが明らかとなった。これはPost-Bakingの温度が90℃以下と低いため樹脂中の水分が完全に除去されず残ること、およびそれ自身の吸水性のため電解液が膜中へ含浸するため絶縁性が悪くなり破壊されると考えられる。

3-2 静止電極による加工

この結果を表3および表面写真を図5に示す。これに

Table 2 The optimum value for resist treatment

Photo-resist	Revolution number	Pre-baking		Time of exposure	Post-baking	
	rpm	(°C)	(min)	(min)	(°C)	(min)
OFPR	500	90	30	15	180	30
KMER				30		
KTFR						
EPPR						
TPR						
PVA	450	70	30	45 60	9	60
Casein

Fig. 4 Characteristics of different photo-resist upon high voltage.
voltage : 50V electrolysis time ; 30sec, electrolye ; 2M NaCl

Table 3 Results of ECM hole drilling in various electrolytes using photo-resists

		Current efficiency	Machined angle		Machined diameter	
		(%)	(°)*1	(°)*2	(mm)*1	(mm)*2
Oxide film resists	NaCl	98	20	35	13.5	12.5
	NaNO ₃	65	60	70	10.5	10.9
	NaClO ₃	70	60	80	10.5	10.9
Photoresists	OFPR	95	80	88	11.1	11.2
	KMER	95	60		11.0	
	KTFR	95	60	60	11.0	11.7
	EPPR	90	70	62	11.0	12.0
	TPR	98	75	88	11.1	11.2
	PVA	97	10		13.0	
	Casein	96	40		13.5	

*1 stationary electrode

*2 hole drilling

よると、電流効率について樹脂処理した材料では、電解液に NaCl を使用しているため全て100%となった。未処理材料で NaCl を電解液とした場合100%, NaNO₃ では50%, NaClO₃ では60%となった。次に加工穴直径では、樹脂処理材に関してカゼイン、PVA を除く他のものは加工前の樹脂膜径と同じ11.5mm となり、樹脂処理の効果は大となった。カゼイン、PVA では樹脂が破壊され約12~13mm と広がった。また図5 から明らかにように破壊が不均一に起こるため加工後の形状も不均一となり悪くなった。未処理材料ではいずれも12mm 以上となった。

第3として加工角度³⁾について、これはダレの程度を現わし90°に近いものほどダレが少ない。樹脂処理材料ではPVA を除き約40~80°となった。中でも OFPR, TPR は最も高い値を示した。PVA は未処理の NaCl と変らなかった。NaNO₃, NaClO₃ とも約60°となった。この結果から樹脂処理することにより NaNO₃ や NaClO₃ 電解液で生成する酸化物保護皮膜に比べ、より強力な保護皮膜となり露出面のみに溶出が完全に制御され、また NaCl の利点である電流効率の高い効果も加わり加工角度が高くなったと考えられる。

第4として表面粗さについて、処理材、未処理材における3種類の電解液とも2~3 μ m となり変らなかった。

以上の結果から静止電極による加工の場合では樹脂処理をすることによって加工精度が改良されることが認められた。

3-3 実装置による穴あけ加工

ここで使用した樹脂は耐電圧特性および静止電極法による加工で優れた性能を示した OFPR, TPR, KTFR を主に使用し、カゼインおよびPVA は樹脂が破壊されるため使用しなかった。皮膜の初期膜径は陰極直径と同じ

Fig. 5 Photographs of specimen surfaces after machining with stationary electrode.

electrolyte ; 2M NaCl, electrode diameter ; 9.9mm, current ; 10~20A, electrolysis time ; 30sec.

Fig. 6 Machined sectional view.

electrode diameter ; OD 9.9mm, ID 8.0mm
electrode driving speed ; 0.5mm/min
current density ; 25A/cm²

9.9mm と極間距離0.5mm を考慮した10.9mm の2種類とした。

その結果を表3 および加工断面写真を図6 に示す。まず電流効率について表3 より NaCl を電解液とする場合、静止電極法と同じ100%となった。NaNO₃ では65%, NaClO₃ では約75%となった。表面粗さに関しては NaCl を用いた場合、処理および未処理材料とも2~4 μ m となり NaNO₃, NaClO₃ よりも少し粗くなった。加工角

度に関しては表3および図6より明らかなように NaCl の場合、未処理材料では約40°となるが処理材料では全て60°以上となる。樹脂の種類によってこの値も異なり、OFPR, TPR では85°以上でダレがほとんどないことが明らかとなった。この値はNaNO₃, NaClO₃の値より高くなった。加工後の穴の直径は未処理材料、カゼインおよびPVAに比べ他の樹脂はNaNO₃, NaClO₃と同程度の加工直径となることが明らかとなった。

このように樹脂材料の種類によって加工精度に差が生ずるのは、高電流密度および高流速で加工を行なうために樹脂の鉄鋼材料への密着性、すなわち極間に生ずる気泡等によるはく離の難易度、水溶液で行なうため樹脂の親水性および塗布膜の膜厚と均一性等により異なるものと考えられる。先に述べたようにカゼインおよびPVA樹脂の結果がよくないのは水溶性感光性樹脂のため樹脂中に多量の水分が含まれること、またポストベーキング温度を高くすると樹脂が焼けてしまい低い温度で行なわなければならないため水分が完全に除去されず残ること、および電解液が膜中へ浸透することにより誘電率が低下し絶縁膜としての役目を失くなり、電流が流れることにより破壊されるためであろう。これに反しOFPR, TPR等の油性感光樹脂はもともと水分を含まず、ポストベーキング温度も高いため密着性も良く、また溶剤で希釈しないものについてはピンホールもほとんどなく均質な膜となり、疎水性のため電解液の浸透も起こらず、絶縁膜としての役割を十分にはたしているものと考えられる。

樹脂の塗布膜径をどの程度にすれば最適穴加工が行なえるかという問題は初期膜径9.9mmと10.9mmの2つ

の実験結果から陰極直径と同じ9.9mmを用いた場合の方が加工直径は小さく、側面のダレも少なくなることより初期膜径は陰極直径と同じ大ききで良いことが明らかとなった。これは加工時間の経過とともに電極が進入することによって余分な皮膜のはく離が起こり、すなわち非加工部分にはく離が起こらず、保護するため加工精度が向上すると考えられる。

以上の結果より穴あけ加工を行なう場合、樹脂処理を行なえば加工精度（主として側面のダレ）の良くないNaCl電解液を使用した場合でも、加工精度の最も良い電解液であるNaNO₃およびNaClO₃と比べて同等か、それ以上の加工精度を有する加工が可能となることが明らかとなった。特にOFPR, TPRは電解加工用の最適樹脂であることが明らかとなった。また電流効率が100%となる有利な点が保たれていることはNaNO₃やNaClO₃のような高価で取り扱いが難しく、また電流効率のあまり高くない電解液の代わりとしてNaClが有利な電解液となることが明らかとなった。表面あらさが多少劣るのは電流密度が低いことによると考えられる。高電流密度で行なえばこの点は改良されると思われる。

(1979—9—3 受理)

文 献

- 1) 花岡忠昭, 渡辺武弘; 精密機械, **40**, 596 (1974)
- 2) 近森邦夫, 伊東祐光; 電気加工学会誌, **9**, 19 (1975)
- 3) 杉江他曾宏, 藤井知, 吉沢四郎, 山川宏二; 電気化学, **46**, 152 (1978) 電気化学協会第44回大会, 昭和52年4月

Protective and Decorative Coatings for Metals

(584ページ \$95.40)

H. Silman, G. Isserlis, A. F. Averill著

本書はH. Silmanの前著“Chemical and Electroplated Finishes”のガイドラインに従っているが、その後の技術の進歩を取入れて、さらに広い応用分野と十分な理論的取扱いを加えて全く新たに書き直されたものである。

内容は1.電着理論, 2.研摩, 3.脱脂と洗浄, 4.脱スケール処理, ピックリング, 5.プラントと装置, 6.金属表面の着色処理とリン酸塩化成処理, 7.貴金属メッキ, 8.銅, 真鍮メッキ, 9.化学・電気ニッケルメッキ, 10.クロムメッキ, 11.スズ・スズ合金メッキ, 12.亜鉛, カドミウム, 鉛メッキ, 13.アルミニウム, マグ

ネシウムの表面処理, 14.高温および機械的方法による被覆, 15.試験法, 16.排水処理である。

広汎な分野について、実際の工業技術とその理論的基礎を要領良くまとめてあるので、関係技術者や研究者が全般的な基礎知識を得るのに好適な参考書となると思われる。

(大日本塗料 佐藤 靖)

注文取扱い店

千代田洋書(株) 〒101 千代田区神田神保町1—32

☎ 03 (291) 8 1 7 6