

電解加工条件が濡れ性に与える影響について

東京農工大学

○前田 健, ◎夏 恒

要旨

従来、電解加工はその加工精度が課題とされてきたが、近年、超短電圧パルスの使用や、パルス電源とフラッシングの併用による加工精度の向上が報告されている。そこで本研究では、電解加工が部品加工の最終工程に用いられる場合を考え、電解加工表面と液体との接触について濡れ性の観点から評価を行う。複数条件下の電解加工によって生成される表面の純水との接触角を測定し、電解加工の加工条件と加工表面の濡れ性との関係を探る。

1. 緒言

電解加工は工作物の硬度を始めとした機械的性質によらず加工が可能であるという利点を有することから、難削材加工への応用が期待され研究が進められている。また、電解加工の課題とされていた加工精度についても、超短電圧パルスの使用やパルス電源とフラッシングの併用により¹⁾、加工精度が大きく向上したという報告が挙がっており、金型や部品加工の仕上げ工程への電解加工の利用も期待されている。一方で、金型表面や工作機械の摺動面への電解加工の使用を視野に入れたとき、加工表面の性状評価が重要になる。そこで本研究では、固体表面性状の評価指標のひとつである濡れ性に着目した。濡れ性を向上させることで、射出成型金型の離型性の向上や輸送用パイプ内での腐食防止等に活用できると期待されており研究が進められているが、電解加工表面の濡れ性に関する研究は少ない。そこで本研究では、電解加工表面の濡れ性と電解加工条件の関係を探ることを目的とし、調査を行った。特に、電解加工条件の中でも一般に電解加工表面への影響が大きいとされる、電解液と電流密度を変化させたときの濡れ性の変化を調査した。また、濡れ性の評価に用いた接触角の最適な測定条件についても検討を行った。

2. 接触角の測定装置と測定条件

濡れ性の評価には接触角を用いた。接触角とは、図1示すような固体面と液面との成す角であり、濡れ性を定量的に評価できる最も直観的な指標である。接触角の測定装置を JIS の規定³⁾に基づいて製作した。測定装置の概要図を図2に示す。注射シリンジを用いて生成した液滴を試験片上に静置し、CCD カメラでその様子を撮影、その映像から接触角を得る。映像からの接触角取得方法について、JIS では液滴を図1のように見て式(1)を用いて近似的に接触角を導出する、一般にθ/2法と呼ばれる方法を用いている。一方、ImageJ_plugin_LBADSA⁴⁾を用いることでカーブフィッティング法による直接的な接触角測定を行うことができるため、4節にて報告する接触角はこちらでの測定結果を用いた。JIS の規定には表1に示すように「液滴体積」と「着滴から測定までの待ち時間」

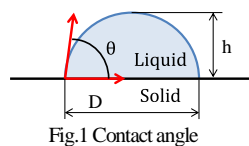


Fig.1 Contact angle

$$\theta = 2 \arctan \frac{2h}{D} \quad (1)$$

Table 1 JIS R 3257

Liquid's volume	1 to 4 μL
Measurement delay time	within 60 s
Analysis method	θ/2 method

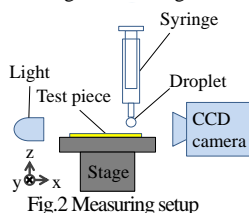


Fig.2 Measuring setup

に許容範囲が存在する。この2つの条件について、実際の測定において最適な値を検討した。

3. 接触角測定条件の決定

液滴体積について、JIS が液滴体積を微小体積の範囲に限定している理由は、接触角が液滴の体積の大きさによって変化し、また体積の大きい液滴は自重の影響を受け潰れてしまうからである。従って、接触角の測定には、微小な一定体積の液滴を使用する必要がある。そのため、シリンジとマイクロメータを用いてこれらの要件を満たす装置を製作した。製作した装置を用いて、液滴体積の変化に対する接触角変化を調査した。S45C 研磨面上に液滴を静置し、先述のθ/2法とカーブフィッティング法の両方で接触角を得るという試験を、液滴体積を変化させて繰り返した。測定結果に各手法の近似曲線を加えたものを図3に示す。

図3より、JIS が規定する液滴体積の許容範囲内においても接触角が変化していることが分かる。

測定に用いる液滴体積には

誤差が存在するため、両測定手法の結果において、液滴体積変化に対する接触角変化が最もなだらかな領域である1~2μLの区間を、接触角測定に用いるべきである。そこで、接触角の測定にあたっては1.5μLを用いることにした。

着滴から測定までの時間を JIS が規定しているのは、接触角は着滴後時間経過により変化するためである。そこで、具体的に時間経過によってどの程度接触角が変化しているのかを調査するため、液滴静置後5分間の液滴の様子を撮影し、液滴を静置した瞬間をt=0sとした接触角の変化を調査した。試験片にはS45C 研削面を用い、蒸留水を静置させた。5分間のうち1分間の様子を図4に示す。図4より JIS が規定する許容範囲内においても、時間経過に伴い接触角が減少していることが分かる。また、静置後10秒以内の範囲において各実験結果の接触角減少量に大きな差が存在することが分かる。この差は、液滴を試験片上に静置した直後の濡れ拡がり方の違いによるものだと考えられるが、この濡れ拡がり方の違いが生じている原因は現在不明で

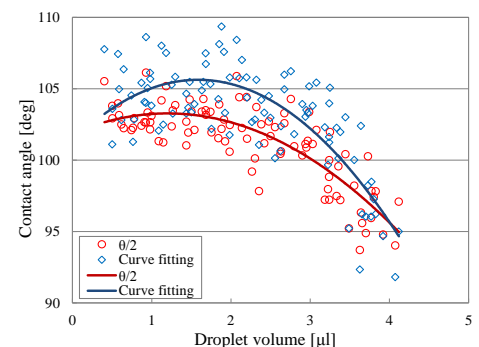


Fig.3 Contact angle vs droplet volume

ある。接触角のばらつきに注目すると、液滴静置直後にばらつきが最小となっていた。そのため、液滴を静置した直後（1秒以内）に接触角の測定を行うことにした。以上より決定した測定条件を表2に示す。

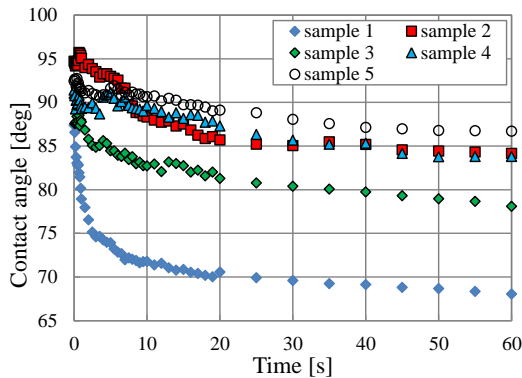


Fig.4 Contact angle change over time

Table 2 Measurement conditions

Liquid's volume	1.5 ± 0.05 μL
Measurement delay time	within 1 s
Analysis method	curve fitting method

4. 電解加工条件と接触角の測定例

製作した装置と上記決定した測定条件を用いて、電解加工条件と接触角の関係を調査した。電解加工面の性状は電解液の種類と電流密度の影響を受けるため、加工に用いる電流値を制御することで電流密度を変化させ、また NaNO₃ と NaCl の 2 種類の電解液を使用し、接触角との関係を調べた。試験片にはステンレス SUS304 を用い、蒸留水の静置により接触角を測定した。加工条件を表3に、得られた接触角を図5に、加工表面の様子を例を図6に示す。図5はY軸に各電流密度の接触角測定結果の平均値を示し、X軸に表面性状の指標として表面粗さ Rz を示し、図中の数値はそれぞれ電流密度を表す。

Table 2 Machining conditions

Electrolyte	20wt% NaNO ₃ aq, 20wt% NaCl aq
Current density [A/cm ²]	5 ~ 34
Pulse width [ms]	5
Pulse period [ms]	50

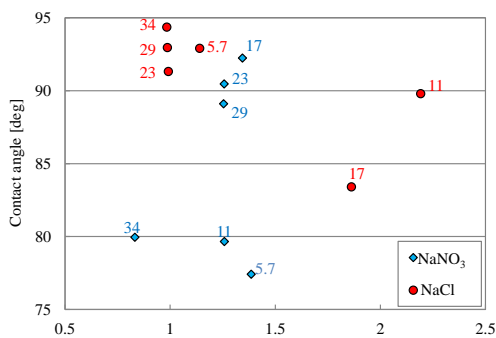


Fig. 5 Contact angle and Rz for each current density and electrolyte

NaNO₃の結果について考察を行う。電流密度の低い、電流密度 5.7, 11 A/cm² で加工した表面は、図6に示すように黒ずんだものとなった。そこで図5の結果から表面が黒ずんでいた条件を除いてみると、電流密度 17, 23, 29, 34 A/cm² の測定結果について、電流密度が上昇するのにしたがって表面粗さ Rz と接触角が減少するという傾向がみられる。中でも電流密度 34 A/cm² は綺麗な光沢のある加工表面が得られており、今回得られた結果の中で特に Rz と接触角が小さい。これは、電流密度が小さい条件では、不動態化により生じる酸化皮膜に阻害されて金属溶出が起こりにくいため、高電流密度を用いる必要がある

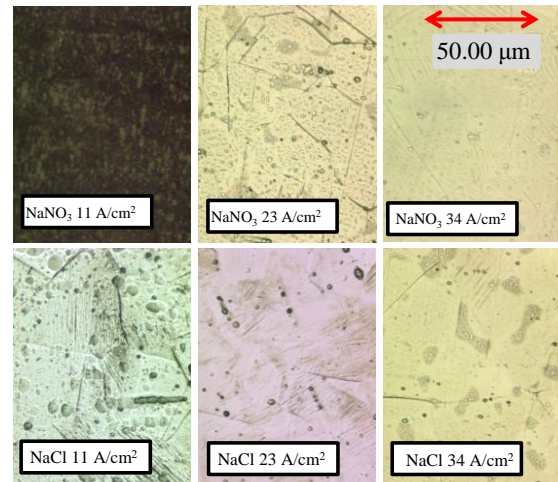


Fig.6 Example of machined surface

という NaNO₃ の性質が現れた結果であると考えられる。一方で、この黒ずんだ表面が顕れた電流密度 5.7, 11 A/cm² で得られた加工表面は、Rz とその他の NaNO₃ の測定結果と比べて悪いものの、接触角は電流密度 34 A/cm² で得られた加工表面のものと同値を示している。この原因については現在不明であるが、酸化皮膜と思われる黒ずんだ表面を構成している物質が SUS304 とは組成が異なるものであったことが一因であると考えられる。

次に NaCl の結果について考察を行う。図6によると NaNO₃ とは異なり黒ずんだ表面は生成されていない。一方で、電流密度 5.7 A/cm² で加工した表面では特に顕著であるが、得られた全加工表面について黒い小孔が確認できる。電流密度 5.7, 11, 17 A/cm² の測定結果については Rz, 接触角ともに安定していないが、電流密度 23, 29, 34 A/cm² の測定結果は Rz, 接触角ともに近い値を示しており、NaNO₃ の結果とは逆に電流密度が増加するにつれて接触角がわずかに増加するという結果になった。これらの結果について、Rz は NaNO₃ で 34 A/cm² のものと近い値が出ているにも関わらず、接触角が NaNO₃ で 34 A/cm² のものと比べて大きいのは、先述した黒い小孔が数多く存在することが原因だと考えられる。

5. 結言

電流密度と電解液を変化させ、電解加工条件が濡れ性に与える影響の調査を行った。また、予備実験として接触角をより精密に測定できる条件についても検討を行った。以下に得られた知見を記す。

- 接触角測定には JIS が規定する測定条件をより限定的にしたものが適しており、液滴体積は 1~2μL とし着滴直後の測定を行うのが望ましい。
- NaNO₃ 水溶液を用いた電解加工面では、高電流密度の領域において電流密度が高くなるにつれ接触角が低下し、低電流密度の領域において低い接触角を示す黒ずんだ表面が得られる。
- NaCl 水溶液を用いた電解加工面では、高電流密度の領域において電流密度が高くなるにつれ僅かに接触角が増加する。

参考文献

- 1) R. Schuster, V. Kirchner, P. Allongue, G. Ertl, "Electrochemical Micromachining", Science, Vol. 289 (5476) (2000), pp.98-101.
- 2) 例えば, www.pemtec.de.
- 3) JIS R 3257:1999. 基板ガラス表面のぬれ性試験方法
- 4) "ImageJ - Image processing and Analysis in Java", ImageJ, <http://rsb.info.nih.gov/ij/> (2014年10月9日取得)