

令和3年度 博士学位論文

電解液吸引工具を用いた局部電解めっきの  
積層特性に関する研究

Study on Lamination Characteristic of Local Electroplating  
with Electrolyte Suction Tool

東京農工大学大学院工学府  
機械システム工学専攻

学籍番号 17833701

佐藤 敦

Atsushi Sato



# 目次

<b>第1章 緒論</b>	<b>1</b>
1.1 背景	1
1.1.1 積層造形法による金属製品の造形	1
1.1.2 従来の電解めっき	2
1.1.3 電解液吸引工具を用いた諸研究と局部電解めっき	3
1.1.4 電解めっきによる立体造形の現状	7
1.2 電解めっきの原理	10
1.2.1 電気分解	10
1.2.2 めっき析出メカニズムと密着性	12
1.2.3 めっき膜の理論的厚さ	16
1.3 研究目的	17
1.4 本論文の構成	18
<b>第2章 実験装置とめっき膜の評価</b>	<b>20</b>
2.1 電解液吸引工具の概要	20
2.1.1 電解液吸引工具の適用分野	22
2.1.2 電解液の吸引原理	22
2.1.3 局部電解めっきにおける電解液吸引工具の概要	24
2.2 局部電解めっきによる積層造形に適した工具の考案	26
2.2.1 従来の電解液吸引工具との相違点	26
2.2.2 電解液吸引工具の設計	27
2.2.3 ギャップ幅の設定方法	29
2.3 加工装置	31
2.3.1 加工ステージ	33
2.3.1.1 3軸ステージ・コントローラ	33
2.3.1.2 ステッピングモータ・ドライバ	33

---

2.3.2	電源装置	34
2.3.2.1	アンプ	34
2.3.2.2	ファンクションジェネレータ	34
2.3.3	流体関連機器	35
2.3.3.1	ポンプ	35
2.3.3.2	圧力センサ	35
2.3.4	液体の管理機器	35
2.3.5	工作物の研磨及び洗浄機器	36
2.4	測定及び観察機器	36
2.4.1	接触式変位センサ	36
2.4.2	オシロスコープ	36
2.4.3	光学顕微鏡	37
2.4.4	表面形状測定機	38
2.4.5	3次元形状測定装置	38
2.5	銅めっきに使用されるめっき液	38
2.5.1	銅めっき浴種	39
2.5.2	めっき液の成分の役割	40
2.5.3	使用するめっき	41
2.6	実験条件	42
2.7	めっき膜の欠陥評価	44
2.8	めっき膜の形状測定	46
<b>第3章</b>	<b>ギャップ幅と電流値の選定</b>	<b>50</b>
3.1	電解液吸引工具底面における液循環観察	50
3.1.1	液循環の観察手法	51
3.1.2	観察装置の概要	53
3.1.3	観察条件	55
3.1.4	ギャップ幅が吸引状態に及ぼす影響	55
3.2	電流値と電着特性の関係	58



<b>第4章 シミュレーションを用いた電解めっき膜形成の検証</b>	<b>62</b>
4.1 実験における各通電時間での成膜	63
4.2 シミュレーションのためのモデリング	68
4.2.1 ジオメトリモデルの構築	68
4.2.2 シミュレーション手法	70
4.2.3 シミュレーション条件	71
4.3 シミュレーションにおける各通電時間での成膜	74
4.4 析出体積の比較によるシミュレーションの妥当性検証	78
4.5 成膜における実験とシミュレーションの比較	79
4.5.1 各通電時間におけるめっき膜形状の比較	79
4.5.2 通電時間とめっき膜における断面積の関係	81
4.5.3 局部電解めっき膜形成の理論的な妥当性	82
<b>第5章 電極材料が電極消耗特性に及ぼす影響</b>	<b>83</b>
5.1 電極材料が電着特性に与える影響	84
5.1.1 工具を走査させない場合での電着特性	84
5.1.2 走査速度の選定	86
5.1.3 工具走査を伴う電着特性へ及ぼす影響	88
5.1.4 往復走査加工における電着特性の比較	90
5.2 両電極材料における電極消耗特性の比較	93
5.2.1 電極体積消耗率の定義	93
5.2.2 電極消耗の比較	93
<b>第6章 積層高さの限界調査</b>	<b>95</b>
6.1 往復走査数の増加に伴う形状悪化	95
6.2 往復走査数と積層高さの関係	97
6.3 工具上昇量が電着特性に及ぼす影響	99
6.4 積層高さ限界についての検討	101

---

<b>第7章 結 論</b>	<b>102</b>
7.1 研究結果の総括	102
7.2 本研究の用途と応用の検討	103
7.2.1 先行研究との比較	103
7.2.2 本研究の用途	104
7.2.3 本研究の応用	104
7.3 将来の展望	105
<b>参考文献</b>	<b>107</b>
<b>本論文の研究に関連した学会・記事等</b>	<b>114</b>
<b>謝 辞</b>	<b>116</b>

# 第1章

## 緒論

### 1.1 背景

#### 1.1.1 積層造形法による金属製品の造形

近年、3D プリンタは、新製品や複雑な形状を実現する用途で注目されており、製造過程を変える可能性を持っている<sup>1-6)</sup>。また、3D プリント技術は、エンジニアリング以外の分野でも驚くべき改善を確立している。たとえば、生物学的組織に近い構造の多孔性足場構造を製造する能力が大幅に向上している<sup>7,8)</sup>。3D プリンタは、積層造形法に基づき、コンピューターモデルから直接3次元 CAD データより求められた薄い層状物を積み重ね接合して立体創成するものである<sup>9)</sup>。

積層造形法のうち、粉末焼結積層造形は、複雑な内部形状を有する金属製品を迅速に製作するために使用される<sup>10-12)</sup>。粉末焼結積層造形は、図 1.1 のように材料に金属粉末を使用し、レーザービームにより焼結することで3次元形状創成している。しかし、製作された製品は、粉末材料の使用により製品の表面が粗く、焼結過程により熱影響層を含む<sup>13)</sup>。また、温度と湿度の変化に影響を受けるために3D プリント部品の寸法には安定性がなく、積層造形の適用は依然として制限されている<sup>14,15)</sup>。さらに、粉末焼結積層造形に使用する装置は、高出力レーザを必要とし、現在非常に高価である<sup>16)</sup>。よって、表面が滑らかであり、熱影響層なく寸法が安定した製品を安価に製造することが困難である。

電解めっきは、電気化学的に工作物表面へ金属薄膜を被覆する作業である。さらに、その金属薄膜は熱影響層を含まず、滑らかな表面を得ることが可能である。もし、局所的な電解めっき膜を積層すれば、上述した熱影響層や製品表面の粗さ、寸法の安定性、製造費用の問題を克服できる可能性がある。

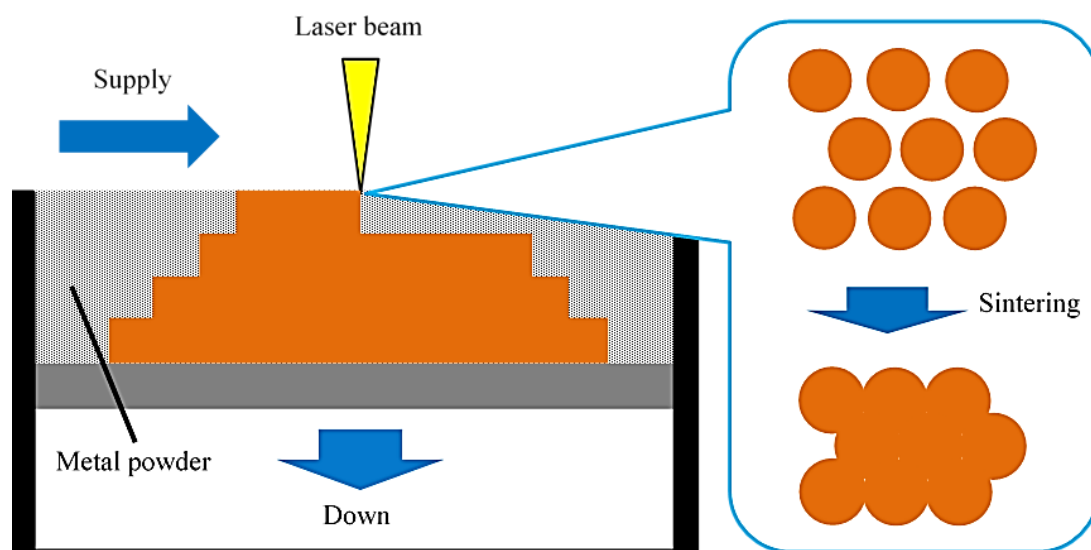


Fig. 1.1 Principle of selective laser sintering

### 1.1.2 従来の電解めっき

電解めっきは、めっき液中で陰極（めっきしたい工作物）と陽極の間を通電させ、陰極表面に金属薄膜を析出させる技術である<sup>17, 18)</sup>。電解めっきの用途には、装飾・防食、表面硬化、金属薄膜製造等がある。ニッケルめっきは、耐食性、耐摩耗性の向上を目的とし、装飾および機能的用途に広く使用されている<sup>19, 20)</sup>。また、クロムめっきは、製品の表面硬化に有効利用されている<sup>21, 22)</sup>。表面硬化において、部分的なめっきが浸炭防止用の銅めっき、窒化防止用のニッケルめっき等で要求される場合がある<sup>23)</sup>。しかしながら、工作物をめっき液に浸漬させる従来のめっき法では陰極界面全体がめっきされてしまう。よって、部分的なめっきが必要な場合、図 1.2 に示す加工領域以外のマスク処理や図 1.3 のようなめっき後における不要な金属薄膜の除去が必要とされる。また、これらの処理等はコストや時間を要する<sup>24)</sup>。さらに、めっき液は汚染物質を含んでおり、法令によって規制されている<sup>25)</sup>。そのため、めっき浴槽の使用は多量の汚染物質を用いることにつながり、環境に負荷を与える。

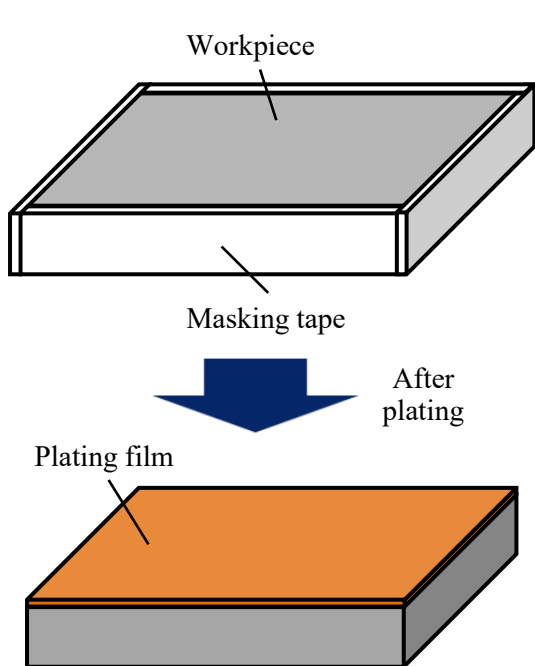


Fig. 1.2 Mask processing on electroplating

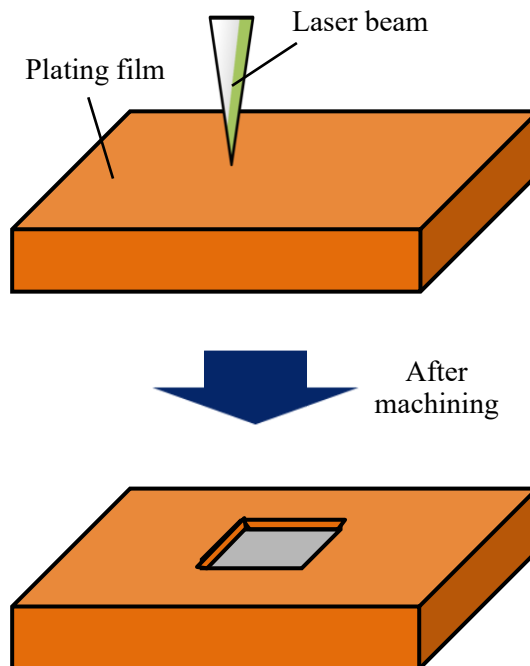


Fig. 1.3 Removal of unnecessary plating film

### 1.1.3 電解液吸引工具を用いた諸研究と局部電解めっき

電解めっきと同様、電解液中に工作物を浸漬させ、電気化学反応を利用して工作物を加工する加工法に電解加工<sup>26)</sup>がある。電解加工は電気化学反応を用いた非接触の加工法であるため、加工反力が小さく、難削金属材料の加工にも適用できるという利点がある<sup>27,28)</sup>。しかし、加工電流の流れる範囲が広いと、工具直下の工作物のみでなくその周囲まで加工が生じる。そのため、加工領域の限定が困難となり加工精度が低い。

Yamamura<sup>29,30)</sup>は、加工領域を限定する手法として、工具先端で電解液を噴出、吸引する工具によって工具先端部のみに電解液を存在させる手法を提案している。この手法では、図1.4のように同心円上に二重の筒を設けて双方の筒における間隙から電解液を噴出する。そして、中央の貫通穴から電解液を吸引することで、電解液を工具先端部のみに存在させることに成功している。この手法は、電解液の流域を限定することで加工領域を限定できる。しかし、工具底面全体に電解液が存在しないため穴加工に適用できず、加工形状が制限される問題がある。そのうえ、非接触の加工法であることに起因して、

工具電極と工作物の距離，すなわち極間距離がわからないと，工具送り量から実際の加工量を求めることができない．極間距離の推定は加工量の把握という点だけでなく，工具と工作物の短絡を防止すると同時に加工精度および加工速度の向上にも必要である．つまり，加工中の極間距離を非接触で検出し，加工の進行に伴い工具電極を送ることは加工特性の向上に不可欠である<sup>31)</sup>．そこで，Endo ら<sup>32)</sup>は図 1.5 の電解液吸引工具によって電解加工の加工領域を限定した．そして，吸引圧力と極間距離の関係を利用し，吸引圧力に基づく極間距離制御を実現した．環境面の問題点として，電解加工は化学的な加工法であるため，工作物の金属イオンを含有する有害な電解液が周辺環境に悪影響を与える．これまで，電解液の濃度を低下させ，環境負荷を低減させる研究が報告されている．しかし，加工速度の低下や溶液中に溶出した金属イオンの処理等の点において問題がある．電解液吸引工具は，電解槽を必要としないために電解液の量を低減できる他，工作物の寸法を制限しない．さらに，加工機の小型化や簡素化を可能にする．

近年，様々な分野において微細な部品や金型等の需要が増加している<sup>33-36)</sup>．しかしながら，図 1.4 や図 1.5 のように 2 つの円筒を重ねた構造の工具は，工具の微細化が困難である．著者ら<sup>37)</sup>は，図 1.6 に示す電解液吸引工具を局部的な電解めっき膜形成のために考案した．図 1.6 の電解液吸引工具は，棒状の金属電極が樹脂部品で囲まれた構造をしており，加工領域の微細化が可能である．この電解液吸引工具を図 1.7 (a)に示すように実験装置へ取り付けることで，図 1.7 (b)のように棒状の金属電極直下部にのみ電解めっきを施すことができる．著者ら<sup>37)</sup>は，工具を走査させることで，図 1.8 のように文字のパターン膜をマスクレスかつ部分的なめっきにより形成している．本研究では，図 1.6 と同様な構造を有する電解液吸引工具を使用している．そして，電解液吸引工具を往復走査させ，局部的な電解めっき膜を積層することで形状創成している．

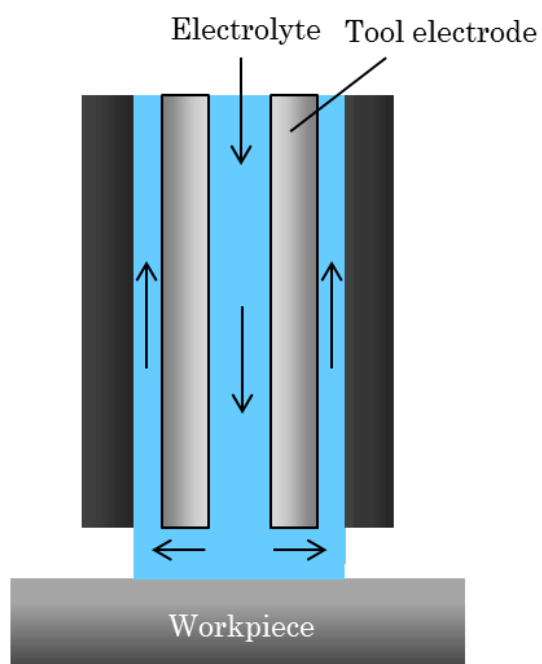


Fig. 1.4 Schematic of concentric tool<sup>29,30)</sup>

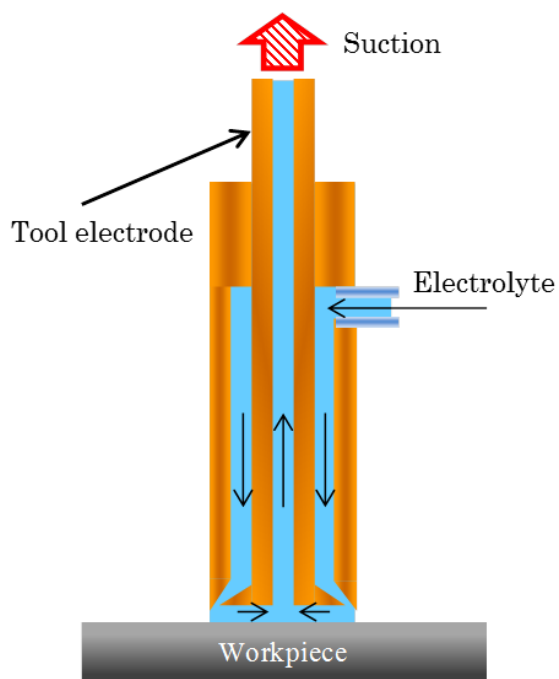


Fig. 1.5 Schematic of electrolyte suction tool<sup>32)</sup>

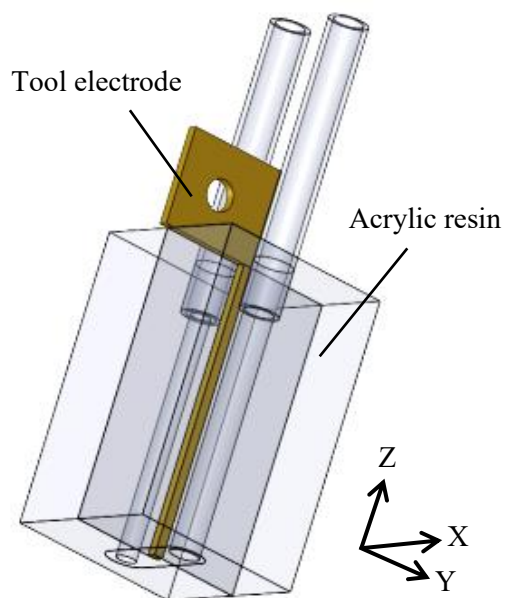
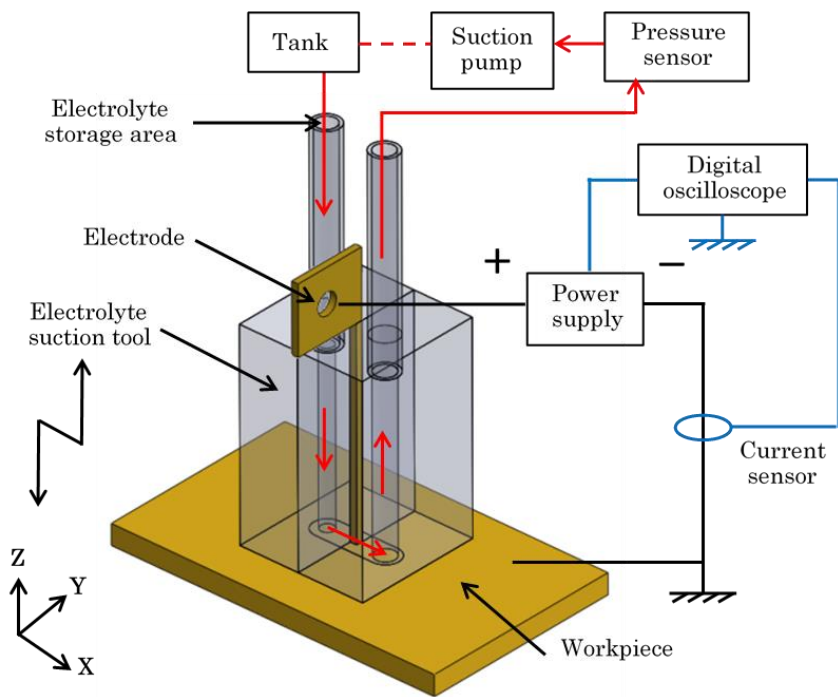
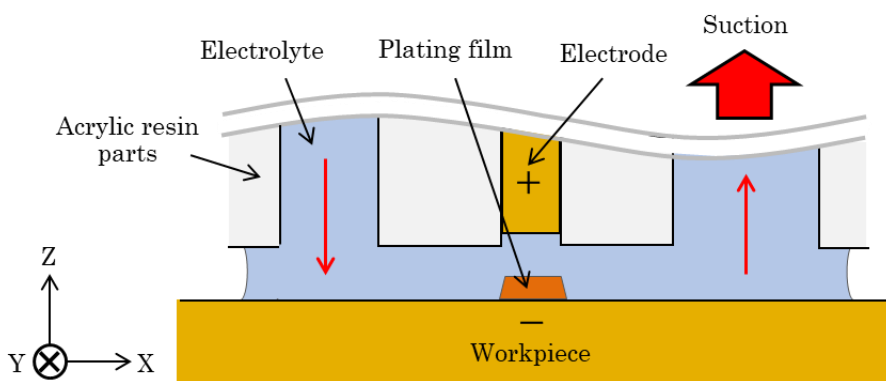


Fig. 1.6 Electrolyte suction tool in our previous work<sup>37)</sup>



(a) Overview of experimental setup for local electroplating



(b) Enlarged view of tool tip

Fig. 1.7 Experimental setup for local electroplating<sup>37)</sup>

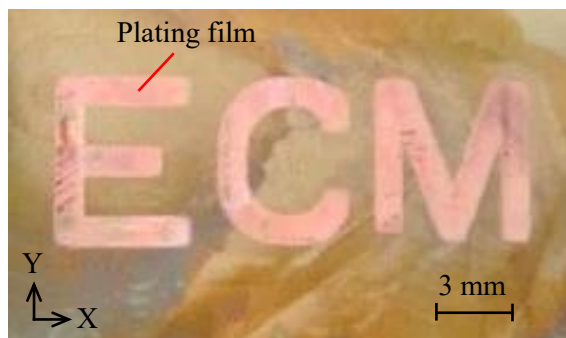


Fig. 1.8 Pattern shaped by tool scanning<sup>37)</sup>



### 1.1.4 電解めっきによる立体造形の現状

電解めっきによる立体造形は、製作部品に熱影響層がなく表面が滑らかな形状創成を可能にする。また、設備及び製造費用の観点から、粉末焼結積層造形と比べて安価に製品を製造できると考えられる。局所的な電解めっきを用いた先行研究として、電解液ジェット加工を応用した積層造形が報告されている。電解液ジェット加工は、所望の形状を得るため工作物表面に除去加工を実施する手法である<sup>38-42)</sup>。除去加工では、電解液を噴出するノズルを陰極、工作物を陽極として陽極からのイオン解散により工作物表面が除去される。この加工法では、電流域がジェット噴流の領域に集中するため、マスキング処理を不要とした選択的な加工が可能となる<sup>43)</sup>。Bockingら<sup>44)</sup>とDoverら<sup>45)</sup>は、除去加工と逆極性の電解液ジェット加工により陰極表面における金属イオン堆積に伴う積層造形を試みている。図1.9に電解液ジェット加工による電解めっきの概要を示す。図1.9において、ノズルから銅イオンを含む電解液をジェット噴射し、陽極と陰極間を通電させる。すると、電解めっきと同様の原理で電解液と陰極の衝突部に銅が析出する。そして、陽極であるノズルと陰極である工作物を相対運動させ、工作物表面上に銅のめっき膜を積層する。この手法では、ジェット噴射直下部での電界集中により急速な形状創成が可能である。Doverら<sup>45)</sup>の研究では、局所的な電界集中に起因しためっき膜表面上の突起拡大により0.5 mmの積層高さを超える部品の製作が困難であった。Kuniedaら<sup>46)</sup>は、電着の不安定を防ぐため、各積層サイクル間で定期的にラッピングを実施し、高さ0.5 mmを超える部品製作を実現した。一方、約0.5 mm以上の積層高さになるとBockingら<sup>44)</sup>やDoverら<sup>45)</sup>と同様、電着の不安定により安定的な造形が困難となった。

ほとんどの商用3Dプリンタは、単一の材料からパーツを形成するように設計されている<sup>47)</sup>。そのような中で、複層化3D積層造形法(MMAM)が最近大きな注目を集めている<sup>48)</sup>。MMAM研究のほとんどは、異なるタイプのプラスチック<sup>49-51)</sup>または異なるタイプの金属<sup>52)</sup>のみを使用して複層化3D積層造形することに焦点を当てている。しかしながら、プラスチックと金属材料を組み合わせるMMAMは調査されていない。Matsuzakiら<sup>53)</sup>は、図1.10のように電解めっき技術を基とした電鋳技術と溶融フィラメント製造(FFF)3Dプリンティングを組み合わせた付加製造を実施している。この方法では、FFF3Dプリンタが樹脂材料の型を積層造形する。この樹脂材料の型は、金

属材料を追加するための犠牲型として機能する。この犠牲型は最終的に除去される。積層造形された樹脂型内部に電解めっきの厚い層を堆積させることにより、金属部品の製造が可能となる<sup>54-56</sup>。電鍍工程は、扱いやすさから電解銅めっき<sup>57</sup>を採用している。この手法では、樹脂と金属で構成される複合部品を製造できる。その一方で、金属部分の側面形状はFFF 3D プリンタの成形精度に依存し、電解槽を必要とする。樹脂型の積層造形には、加工時間を要する。さらに、電解槽は、環境に負荷を与えるめっき液を多量に必要とし、工作物の大きさを制限する。

3次元形状を生成するため、局所的な電気化学堆積法が1996年に最初に実証されている<sup>58</sup>。近年、Manukyanら<sup>59</sup>は、図1.11に示す局所的な電気化学堆積法において、高周波が堆積物の局所化と堆積物の高さに与える影響を調査している。その結果、超高周波パルスにより、工具電極の5分の1よりも小さく局所化された堆積物が成し遂げられた。この手法では、高さ約700  $\mu\text{m}$ ~800  $\mu\text{m}$ の造形が報告されている<sup>60</sup>。しかしながら、電解槽を要する加工法である。

表1.1に上述の先行研究と比較した場合における本研究の利点を示す。本研究は、電解液の飛散防止、樹脂材料の型及び電解槽の不要化といった利点を有する。

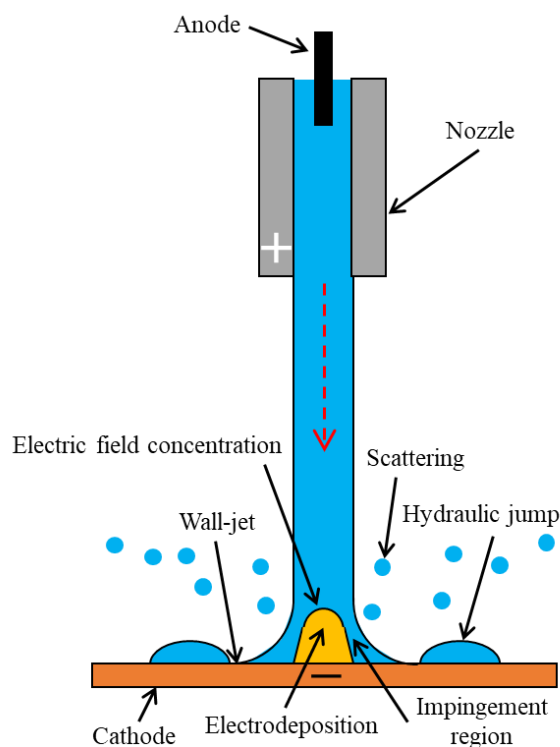


Fig. 1.9 Schematic of selective electroplating by electrolyte jet machining<sup>45)</sup>

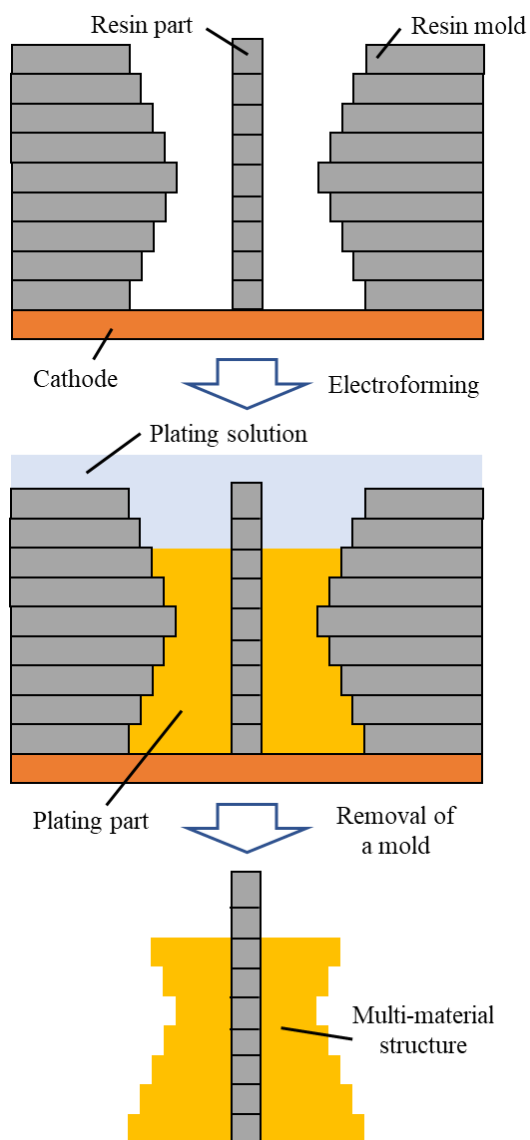


Fig. 1.10 Schematic of multi-material additive manufacturing<sup>53)</sup>

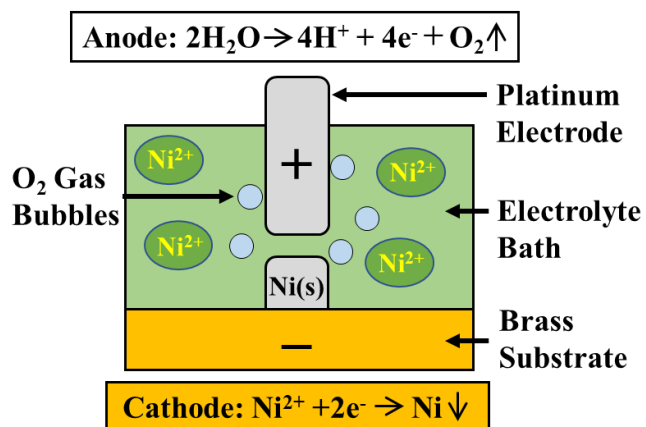


Fig. 1.11 Schematic of localized electrochemical deposition of nickel<sup>59)</sup>

Table 1.1 Advantages of this research compared to previous researches

【Previous researches】	【Advantages of this research】
Rapid prototyping by selective electrodeposition using electrolyte jet <sup>46)</sup>	<u>No electrolyte scattering</u>
Multi-material additive manufacturing of polymers and metals using fused filament fabrication and electroforming <sup>53)</sup>	<u>No electrolytic bath</u> <u>No resin mold</u>
Localized electrochemical deposition using ultra-high frequency pulsed power <sup>59)</sup>	<u>No electrolytic bath</u>

## 1.2 電解めっきの原理

めっき液中に陽極と陰極を接触させることなく対置し、両極間に電圧を印加すると、めっき液中及び両電極とめっき液の界面において電位差が生じて電気が流れる。すると、陰極表面からマイナスの電荷を帯びた電子が放出される。このとき、めっき液中の金属イオンが電子を受け取り、還元反応を生じて陰極表面に金属が析出する<sup>61)</sup>。電解めっきでは、印加電圧、溶液等の条件によっては陰極表面で気体水素が生じる。

一方、陽極では電界によって工作物表面の原子から電子が引き出され酸化反応を生じる。電解反応による陽極金属の溶出が生じる場合、陽極表面の原子は電極界面の電界により電子を失い、近傍の原子との間の結合が緩められる。電子を除去された原子は正に帯電してイオンとなり、めっき液中の電界によって工作物から引き離され液中に移動する。電解溶出はこのようにして原子を1個ずつ工作物から除去する事により生じる。

以上は電解めっきにおける電気化学反応の総括的な記述である。以下ではこれをさらに詳細に論じる。

### 1.2.1 電気分解<sup>62, 63)</sup>

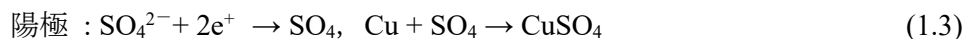
電池では、酸化還元反応にともなって放出されるエネルギーを電気エネルギーとして取り出す。これと逆に電気エネルギーを与えて、強制的に酸化還元反応を起こすことを電気分解という。

電解質の水溶液などに2本の電極を入れ、外部から直流電圧をかける際、電源の負極とつないだ電極を陰極、正極とつないだ電極を陽極という。陰極では外部から電子が入ってくるので電極付近の物質が電子を受け取る還元反応が起こる。また、陽極では、電子が外部へ出ていくので、電極付近の物質が電子を失う酸化反応が起こる。

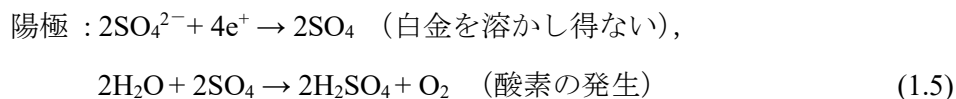
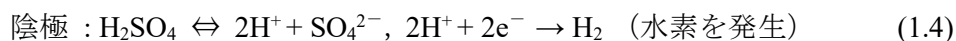
例えば、硫酸銅を水に溶かすと化学反応式は

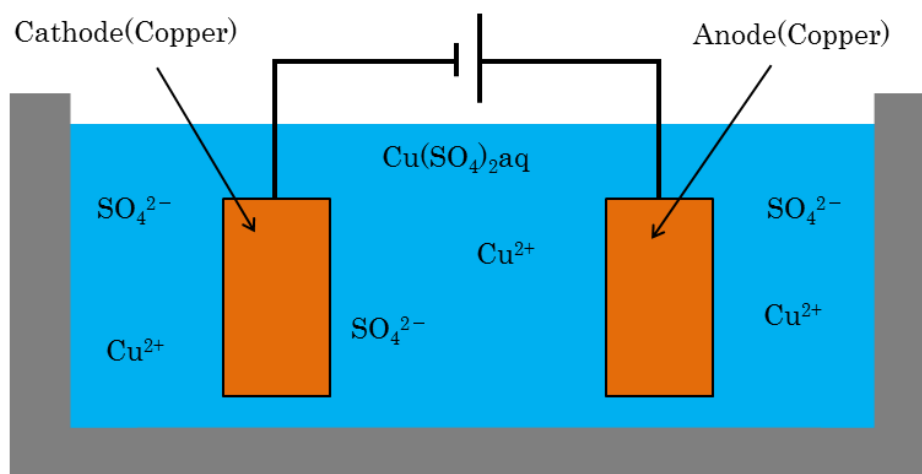
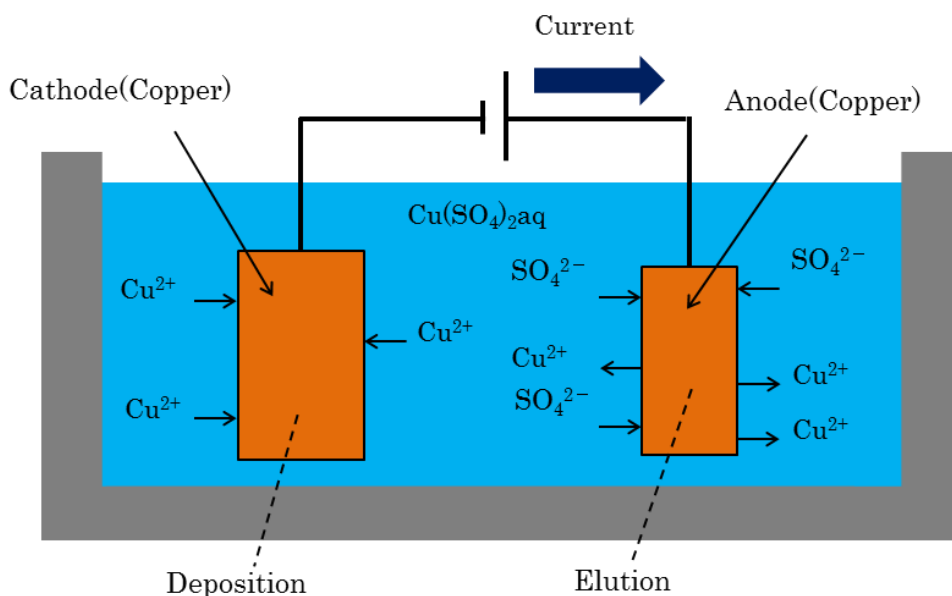


となり、銅イオンと硫酸イオンという電気的な性質をもった原子、あるいは原子団になる。一般的に電気的性質をもった粒子のことをイオンといい、液中にイオンを生じさせることを電離という。このようにすべての電解液およびめっき液は電離してイオンになっているので、電気が流れるのはこのイオンを通じて行われると考えられる。このめっき液に両極を立てて直流電流を流すと、ある電圧以上になると分解を始め、両極に分解生成物が析出し始める。一例として、図 1.12 に示すように硫酸銅の水溶液中に2枚の銅板を立ててめっきする際の電気分解を考える。両極間で通電すると、電離して銅イオンは陽電気をおびるため、陰極に吸引されて移動し、陰極で放電して陰極面につき、硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  は同様陽極に移動し、銅電極は溶かされる (図 1.13 参照)。この時の化学反応式を(1.2)、(1.3)式に示す。化学式中の  $e^-$  は陰電子、 $e^+$  は陽電子を示している。



また、希硫酸中に白金の両極を立て、通電した場合は以下の化学反応式となる。



Fig. 1.12 Plating bath for copper plating by using copper plates<sup>63)</sup>Fig. 1.13 Migration of ion during copper plating by using copper plates<sup>63)</sup>

## 1.2.2 めっき析出メカニズムと密着性<sup>63, 64)</sup>

めっきは、溶液中のイオンが被めっき金属表面で原子化し、結晶となって堆積して皮膜となる。イオンが原子に変化するまでの過程が独特で、原子が皮膜に成長する過程は、PVDの場合と似ていると考えられる。図 1.14、図 1.15 に模式図を示す。

図 1.14 は、金属が単純なイオンの場合を示している。例えば、銀めっき浴における  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  など錯イオンの場合は、配位子 2 個の  $\text{CN}^-$  イオンであり、シアン銅めっき浴の場合の  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  の配位子は 3 個の  $\text{CN}^-$  イオンとなる。

- ① 配位子をもつ金属イオンが拡散により電気二重層まで近づく．この濃度勾配を有する拡散層の厚みは、温度、攪拌条件などによって異なる．
- ② ここで配位子が電気二重層内でイオンから離脱し、単独のイオンとして金属表面に達し、表面の電子と結合（放電）して金属原子となる．電気二重層の厚みはめっき条件にあまり左右されない．

次に、被めっき金属表面に吸着した原子は、図 1.15 のように表面を移動して結晶格子へ取り込まれて結晶核を生成する．ここで、金属結合が形成され、密着力の元となるのが一般的理解である．普通に考えれば、雪が降り積もるように、均等に表面に堆積しても良さそうである．しかし、実際はこのような例は稀で、活性点で放電し吸着原子となり、キンクと称する結晶の欠陥部に移動して優先的に取り込まれる．そして、そこを足がかりに逐次成長し、2次元的に広がる．その後、さらに堆積し3次元的に成長して核から結晶ができ、この結晶が集合して膜を形成していくのが普通だと考えられる．

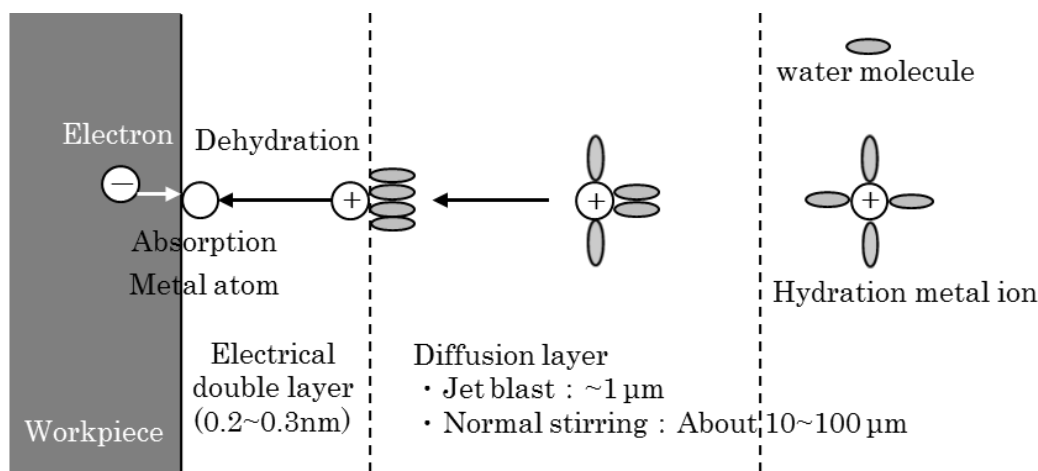


Fig. 1.14 Formation mechanism of metal atom<sup>64)</sup>

Case of electroplating : Atom discharging adsorption

Case of PVD : Incident atom

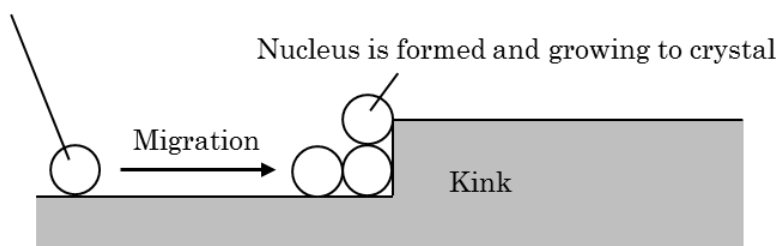


Fig. 1.15 Process of forming crystal nucleus<sup>64)</sup>

PVD の場合の膜成長の 3 様式を参考までに表 1.2 に示す。3 様式の中で、めっきは同図の Volmer - Weber 型に相当し、最も基板との相互作用が弱いことがわかる。この発生核密度が無限に大きくなれば、残り 2 型のように層状に析出し、金属固有の強度に近い密着力が得られる。

このように、いかに核の発生密度を上げるかが、密着性を上げる課題である。

a) 素材の結晶の欠陥であるキンクの密度を上げる。

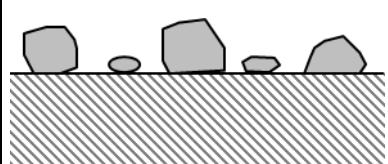

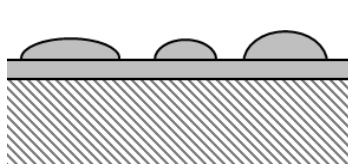
素材、エッチングなどの前処理に依存すると考えられる。

b) 結晶核の数は、結晶化過電圧に指数関数的に比例するので、この結晶化過電圧を上げる。

より具体的には、

- ・金属イオンを単純イオンから、錯イオン（例えば、銅めっきの場合のシアン浴、ピロリン酸浴、亜鉛めっきの場合のシアン浴、等々）に変える。
- ・金属イオン濃度を十分小さくすることで電流密度を上げ、濃度分極を大きくする。
- ・パルス波形を使って、核の発生速度／核の成長速度の比を上げる。

Table 1.2 Representative thin film formation in case of PVD<sup>64)</sup>

Deposition form of film		
		
Volmer-Weber type	Frank-van der Merwe type	Stranski-Krastanov type
Power of interaction between substrate and deposited atom		
Weak	Middle	Strong
Appropriate process		
It is seen on majority of thin film formation.	For example, Au/Pd, Fe/Cu, PbSe/PbS and so on. Can't really be seen.	For example, Cd/Ge, Cd/W, and so on. It is very few.



上述より、結晶核を生成する際に金属結合が形成され、密着力の元となる。清浄にされた素地にめっきを行うとき、その密着のしかたについては、次の二通りが考えられる。

- ① 素地の金属原子とめっき金属原子が互いに引き合っている (図 1.16 参照)。
- ② 接触面が合金となっている (図 1.17 参照)。

①について金属同士が引きやすいものは密着がよい。たとえば鉄表面にニッケルは密着が悪いが、鉄と銅は密着がよいので、鉄面にニッケルめっきをするには、中間に銅めっきすると密着性がよい。

②については、元來めっきされる金属は、普通の場合、合金を作りにくいものでも容易に合金となる位で合金作用が強い。もちろん、諸金属の間には合金作用の強弱があるが、強いものは非常に強固なめっきができるわけである。銅とニッケル、銅と亜鉛、白金と亜鉛などは合金作用が強い。

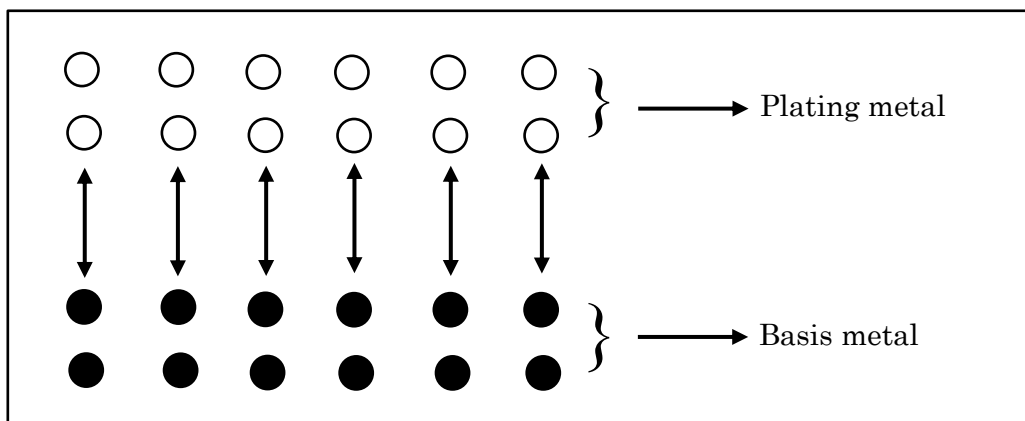


Fig. 1.16 Adherence between plating metal and basis metal<sup>63)</sup>

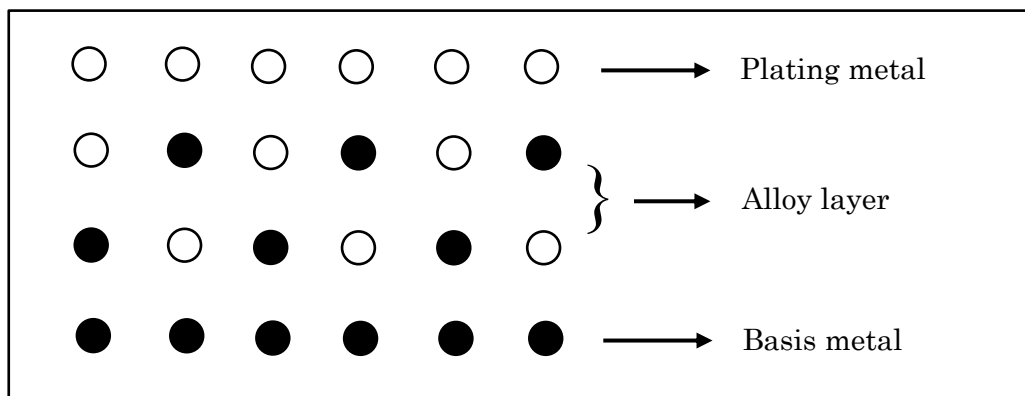


Fig. 1.17 Adherence between plating metal and alloy layer<sup>63)</sup>

### 1.2.3 めっき膜の理論的厚さ<sup>63)</sup>

通電によって陰極に金属の1化学当量を析出させるのに要する電気量は26.8 A・hrである(ファラデーの法則)。しかし実際には、陰極表面の水素の発生、析出した金属の一部の溶解、電流の一部の熱への変化などによって、めっき面として析出する金属の量は、実際に通じられた電気量によって計算されたものより少なくなる。電流効率は、めっきに使用した電気量が全部めっき作業に費やされたかを百分率で示したものであり、陰極電流効率( $E_{ffc}$ )と陽極電流効率( $E_{ffa}$ )の二つがある。この二つの電流効率の中では、陰極電流効率の方が重要である。

陰極電流効率( $E_{ffc}$ )は、陰極に析出した金属量が通じた電気量の理論量と合っているかを示したものであり、(1.6)式で求められる。

$$E_{ffc} (\%) = \frac{\text{析出量 (g)}}{\text{理論析出量 (g)}} \times 100 \quad (1.6)$$

陽極電流効率( $E_{ffa}$ )は陽極より溶ける金属量が通じた電気量の理論溶解量と合っているかの割合であり、(1.7)式で求められる。

$$E_{ffa} (\%) = \frac{\text{溶解量 (g)}}{\text{理論溶解量 (g)}} \times 100 \quad (1.7)$$

めっき作業における電気量より計算された析出量に陰極電流効率をかければ、実際の析出量が求められる。しかし、めっき面として析出させる場合については、重さよりその厚さが問題になるのであって、次の(1.8)式で求められる。

$$\text{平均の厚さ (cm)} = \frac{\text{電流} \times \text{時間} \times \text{電気化学当量} \left( \frac{\text{g}}{\text{hr}} \right) \times \text{電流効率}}{\text{表面積 (cm}^2\text{)} \times \text{比重}} \quad (1.8)$$

また、めっきにより析出させるめっき面の厚さは非常に薄く、普通に使われる金物としての金属体の厚さとは比較にならないくらいである。各めっき液についての電流効率

は大体一定であり、電気化学当量、比重は決まっている。したがって、平均の厚さを加減するには、電流（表面積  $1 \text{ cm}^2$  に対する）と時間を適当に変化させれば良いことになる。実際には、この値を実測値よりさらに修正して条件を決定する。

### 1.3 研究目的

先行研究<sup>44-46)</sup>では、電解液ジェット加工の応用により、局所的な電解めっき膜による積層造形を実現している。この手法は、熱影響層がなく滑らかな表面を有する造形物の製作を可能にする。しかしながら、電解液ジェットは、毒性や腐食性を有する電解液の飛散を招き、周囲の機器や環境に悪影響を与える恐れがある。また、約  $0.5 \text{ mm}$  以上の積層高さになると安定した積層造形が困難となる。

電鋳技術と熔融フィラメント製造 (FFF) 3D プリンティングを組み合わせた付加製造<sup>53)</sup>では、樹脂と金属で構成される高い造形高さの複合部品を得られる。その一方で、樹脂材料の型の積層造形および除去を要し、時間や手間がかかる。また、付加製造された金属部分の側面形状は、FFF 3D プリンタの成形精度に依存するため、滑らかな製品側面を得づらいう可能性がある。さらに、電解槽を必要とし、工作物の大きさが電解槽により制限される。電解槽の使用は、多量の電解液を必要とし、環境へ負荷を与える。

局所的な電気化学堆積法において、超高周波パルスは堆積物の局所化に寄与する<sup>59)</sup>。局所的な電気化学堆積法は、高さ約  $700 \mu\text{m}$ ～ $800 \mu\text{m}$  の造形を実現<sup>60)</sup>する一方で、電解槽を必要とする。

電解液吸引工具を用いた局所的な電解めっき膜の積層は、電解液を工具直下のみに存在させて加工領域を限定し、電解液の飛散を防止できる。さらに、樹脂材料の型と電解槽を不要とすることができる。本研究は、電解液吸引工具を用いた局所的な電解めっき膜の積層特性を明らかにし、それら利点を有した電解めっきによる立体造形法を検討するものである。

本研究では、積層造形に適した電解液吸引工具を考案及び製作する。本研究の新規性及び目的は、電解液吸引工具を用いた局所的な電解めっき膜の積層特性を明らかにすることである。

## 1.4 本論文の構成

電解液吸引工具を用いた局部電解めっきは、複雑な線の描画や局部的な電解めっきの積層を可能にする。本研究では、局部的な電解めっきによる積層造形に適した電解液吸引工具を考案して使用する。

局部的な電解めっき膜による積層造形では、積層造形中にギャップ幅（電解液吸引工具底面と工作物表面の間隔）を拡大させる。ギャップ幅の拡大は、液の吸引状態を変化させ、電解液吸引工具底面における液循環を不安定にするおそれがある。不安定な液循環は、積層造形中の電着特性に影響を及ぼす可能性がある。本論文では、ギャップ幅が電解液吸引工具底面の液循環へ与える影響について述べる。

電解めっきでは、陽極側の電極が電解加工されて消耗する。特に積層造形は、加工時間が長時間となるため、電極消耗の問題が深刻化する。しかしながら、電解めっきには、電極材料によって電極消耗しやすい材料と電極消耗しにくい材料がある。そのため、電極材料によって電極消耗の低減化を図る。電極消耗特性を調査する前に、使用する電極材料で良好な電着特性が得られることを確認する必要がある。よって、電極材料が電着特性と電極消耗特性に及ぼす影響について調査した結果を報告する。

積層高さの限界を調査することは、本研究の有用性を評価するうえで大変重要である。本論文では、電解液吸引工具の往復走査数を増加させ、安定的に局部的な電解めっき膜を積層できる高さの限界を調査した結果について述べる。

本論文の最後では、研究結果を総括し、先行研究との比較を行う。そして、本研究の用途と応用、将来の展望について述べる。

本論文の構成は以下の通りである。第2章では、まず電解液吸引工具の概要を説明し、局部電解めっきによる積層造形に適した電解液吸引工具を考案する。次に、局部電解めっきにおける実験装置を構成する加工装置及び測定・観察機器等について紹介する。そして、めっき液と実験条件、めっき膜の欠陥評価と形状測定について説明する。第3章では、適切なギャップ幅（電解液吸引工具底面と工作物表面の間隔）と電流値を実験結果より選定する。ギャップ幅の選定では、電解液吸引工具底面における液循環を観察し、ギャップ幅が液の吸引状態に及ぼす影響を調査する。また、電流値の選定では、電流値と電着特性の関係を調査する。第4章では、通電時間を変化させて実験結果とシミュレ

ーション結果を比較し、局部電解めっきの成膜における理論的妥当性を検証する。第5章では、電極材料が電着特性に与える影響を調査した後、局部的な電解めっき膜の積層における各電極材料の電極消耗特性を比較する。第6章では、往復走査数と積層高さの関係を調査したうえで工具上昇量を変化させ、積層高さの限界を検討する。第7章では、まず研究結果を総括する。次に、先行研究との比較を行った後、本研究の用途と応用を検討する。そして、本研究における将来の展望を述べる。

## 第2章

### 実験装置とめっき膜の評価

本章では、局部電解めっきにおける実験装置とめっき膜の評価を説明する。構成は、以下の通りである。まず、電解液吸引工具の概要を 2.1 節、局部電解めっきによる積層造形に適した工具の考案を 2.2 節で述べる。次に、使用する加工装置を 2.3 節、測定及び観察機器を 2.4 節に記述する。そして、銅めっきに使用されるめっき液を 2.5 節、実験条件を 2.6 節で説明する。最後に、めっき膜の欠陥評価を 2.7 節、めっき膜の形状測定を 2.8 節に記載する。

#### 2.1 電解液吸引工具の概要

本節では、Endo ら<sup>32)</sup>が電解加工で用いた電解液吸引工具と著者ら<sup>37)</sup>が局部電解めっきで使用した電解液吸引工具について記述する。

図 2.1 に Endo ら<sup>32)</sup>が提案する電解液吸引工具の断面形状を示す。この工具電極は共に真鍮製である工具内筒と工具外筒から成っており、これらの筒の間隙から供給した電解液を工具内筒の貫通穴より吸引することで、工具先端部のみに電解液を存在させている。また、Z 軸負の方向への送り加工を可能とするためには工具先端部全体で加工が生じる必要があるため、工具先端部の全面に電解液を行き渡らせる必要がある。そのため、図 2.1 のように工具外筒、内筒の先端にテーパをつけ、工具先端の外周部にも電解液が供給される形状としている。この工具電極は、電解液の供給側に加圧はせず、内筒貫通穴からの吸引のみにより電解液を循環させている。これは、電解液を加圧して供給した場合には工具外部へ電解液が噴出する可能性があり、電解槽が必要となるためである。加えて、供給側のポンプが不要となるため、加工装置の簡略化にも貢献する。なお、電解加工では工具が消耗しないため、製作した工具は半永久的に利用できる。工具外部から多量の空気を吸引してしまうと電解液の循環が困難となる。よって、工具外筒先端部を内筒先端部よりも約 50  $\mu\text{m}$  突出させ、空気流入路の断面積を減少させている。

Endo ら<sup>32)</sup>の工具と類似した 2 重の円筒形状を持つ工具を用いた研究として、

Yamamura ら<sup>29,30)</sup>はローカルウェットエッチング法を提案している。また、この同軸ノズル電極工具は電解加工にも応用されている<sup>6)</sup>。しかし、上記研究は工具の走査を数値制御により行う形状加工を目的としており、加工システムは極間距離の検出機能を有していない。さらに、工具内筒貫通穴から加圧して電解液を噴出し、工具外筒と内筒の隙間から空気と電解液を吸引している。そのため、工具外筒近傍には電解液が存在しないため穴加工に不向きであり、加圧と吸引の両方を同時に行わなければならない。

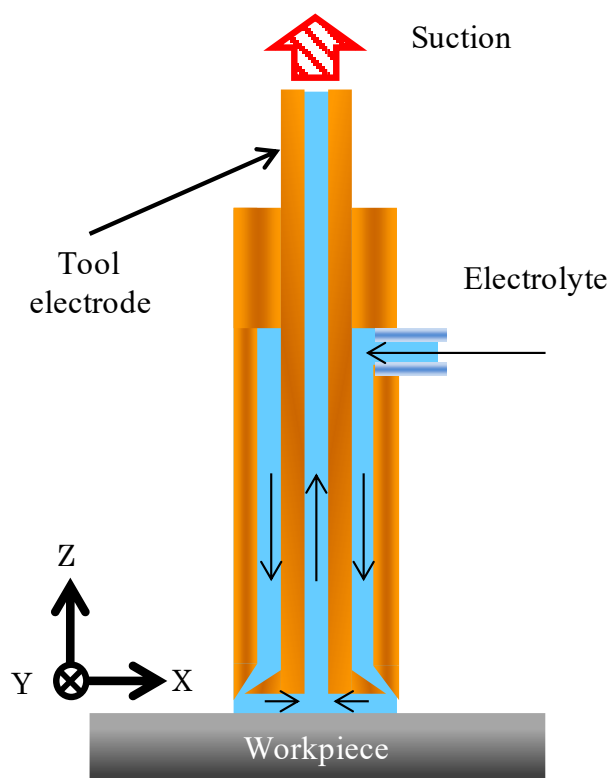


Fig. 2.1 Schematic of proposed tool by Endo et al.<sup>32)</sup>

### 2.1.1 電解液吸引工具の適用分野

電解加工では、工具貫通穴等から電解液を噴出して極間に電解液を供給する手法が一般的であるが、この手法では極間を通過した電解液が周囲へ飛散する。電解液は腐食性であり、加工後の電解液には工作物の金属イオンが溶出している。よって、電解液の流出を防止するため、加工装置を密閉し、電解液を回収する必要がある。特に航空機エンジンのケーシング等、大型の工作物を加工するには、工作物よりも大型の加工槽が必要となり、装置が大型化する。しかしながら、電解液吸引工具は電解液を加圧せずに供給でき、工具内筒貫通穴からの吸引のみで電解液を循環させている。そのため、電解液が飛散せず、加工装置を密閉する必要がない。したがって、工作物の大きさが電解槽によって制限されない。加えて、電解液吸引工具は電解槽を必要としないため、加工電源とポンプを用意すれば、電解加工専用の加工装置のみでなくマシニングセンタ等に組み込み、機械加工と並行して利用できる可能性もある。さらに、小型の工具では、出力の小さい加工電源でも加工に必要な電流密度が得られる。

### 2.1.2 電解液の吸引原理

(2.1)式にベルヌーイの式、図 2.2 に Endo ら<sup>32)</sup>の工具における電解液循環の概要図を示す。電解液吸引工具で電解液が循環する原理は、ベルヌーイの式を用いて説明できる。図 2.2(a)のように、工具と工作物間の距離（極間距離）が大きい場合は工具外部から流入する空気の流速が低速であり、電解液の流出口における圧力変化が小さい。しかし、距離が小さくなると、流入する空気の流速が高速化して圧力が大きく低下し、図 2.2(b)のように電解液が流入・循環する。そのため、電解液吸引工具における圧力と極間距離の関係は Endo ら<sup>32)</sup>の工具において図 2.3 のようになり、極間距離に対して圧力変化が大きい領域では圧力値によって極間を検知することが可能である。著者ら<sup>37)</sup>の研究においても、このような圧力と極間距離の関係を利用して極間距離を設定している。

$$\frac{1}{2}v^2 + \frac{p}{\rho} = \text{const.} \quad (2.1)$$

$v$ : 流速     $p$ : 圧力     $\rho$ : 密度



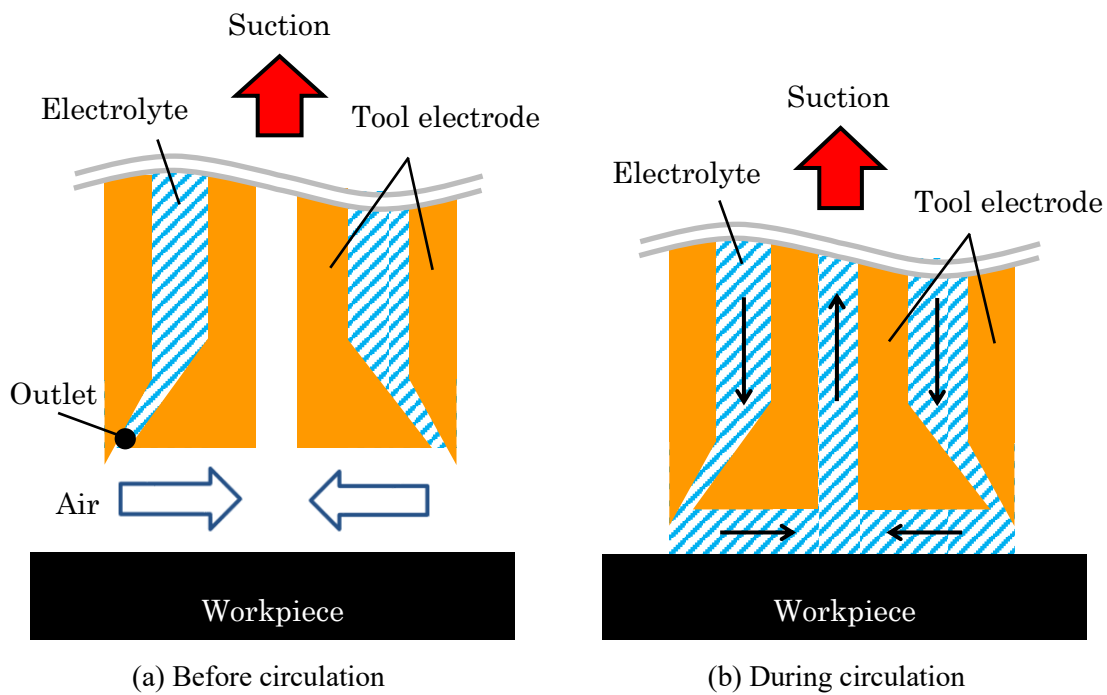


Fig. 2.2 Schematic view of electrolyte circulation<sup>32)</sup>

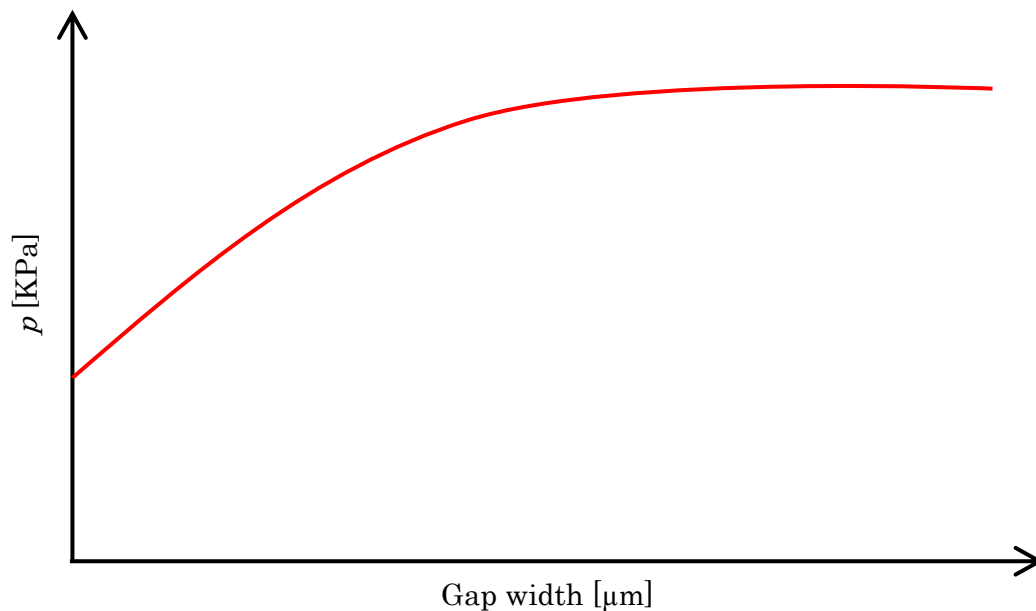


Fig. 2.3 Relationship between pressure and gap width<sup>32)</sup>

### 2.1.3 局部電解めっきにおける電解液吸引工具の概要

図 2.4 に Endo ら<sup>32)</sup>が電解加工で用いた電解液吸引工具, 図 2.5 に著者ら<sup>37)</sup>が局部電解めっきで使用した電解液吸引工具を示す.

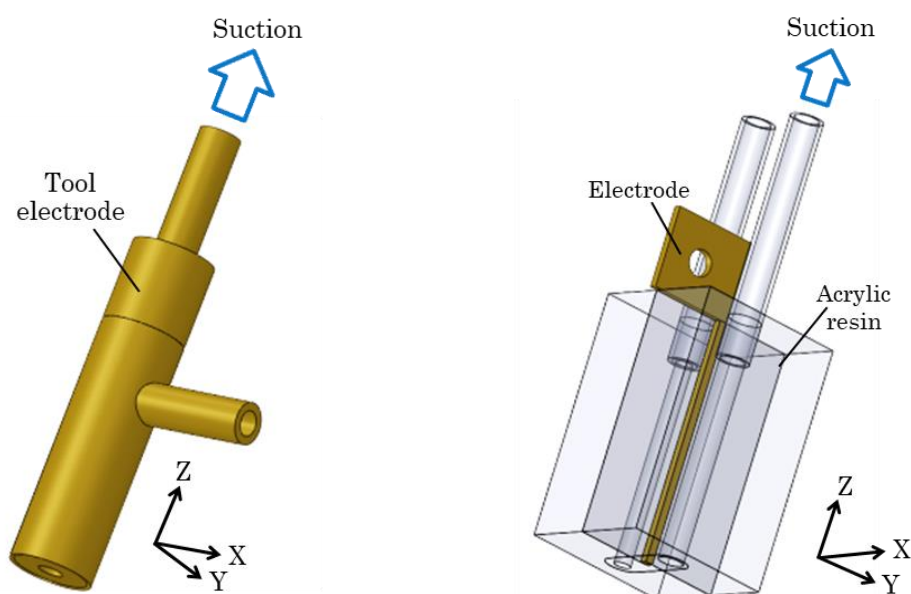


Fig. 2.4 Electrolyte suction tool of Endo et al.<sup>32)</sup> Fig. 2.5 Electrolyte suction tool in our work<sup>37)</sup>

図 2.4 のように, Endo ら<sup>32)</sup>の工具は, 2つの円筒で電極が形成されているため小型化が困難である. そこで, 著者ら<sup>37)</sup>の研究では図 2.5 の工具を考案した. この工具は, 電極を棒状として小型化し, 電極底面の面積を小さくすることで細い線の描画に対応している. また, 電極の側面を絶縁材料であるアクリル樹脂で囲い, 電極側面からの通電を防ぐことで, さらなるめっき領域の限定を可能にしている. 著者ら<sup>37)</sup>の研究では, 図 2.6 のように図中の左側から右側へ電解液を吸引し, 工具電極の直下部においてのみ局部的なめっき膜を形成している. しかしながら, 本研究において先行研究と同様に吸引力のみで電解液を循環させようとする, 局部的な電解めっき膜の積層中に電解液の循環が停止する. 図 2.7 に電解液循環が停止するメカニズムを示す. 図 2.7(a)のように, 加工開始時はギャップ幅 (工具底面と工作物表面の間隔) が狭いため, 外気を吸引する速度が速く, 十分な吸引圧力により電解液が循環する. よって, 安定的に局部電解めっきを形成できる. 一方, 積層高さが高くなる加工終盤になると, 図 2.7(b)のようにギャ

チップ幅の拡大による外気の吸引速度低下で電解液の吸引圧力が弱まる．よって，吸引ポンプのみを電解液吸引側に設置した加工では，局所的な電解めっき膜の積層中に電解液の循環が停止してしまう．そこで，本研究では，液供給を目的として電解液の供給側に送液ポンプを設置するとともに，著者ら<sup>37)</sup>が研究で使用した電解液吸引工具を改良している．

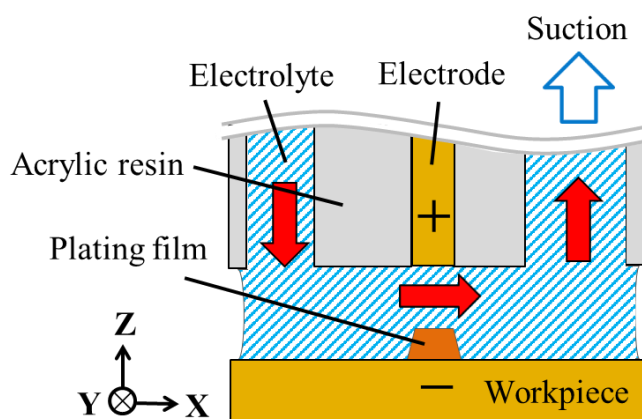


Fig. 2.6 Schematic view of local electroplating with electrolyte suction tool

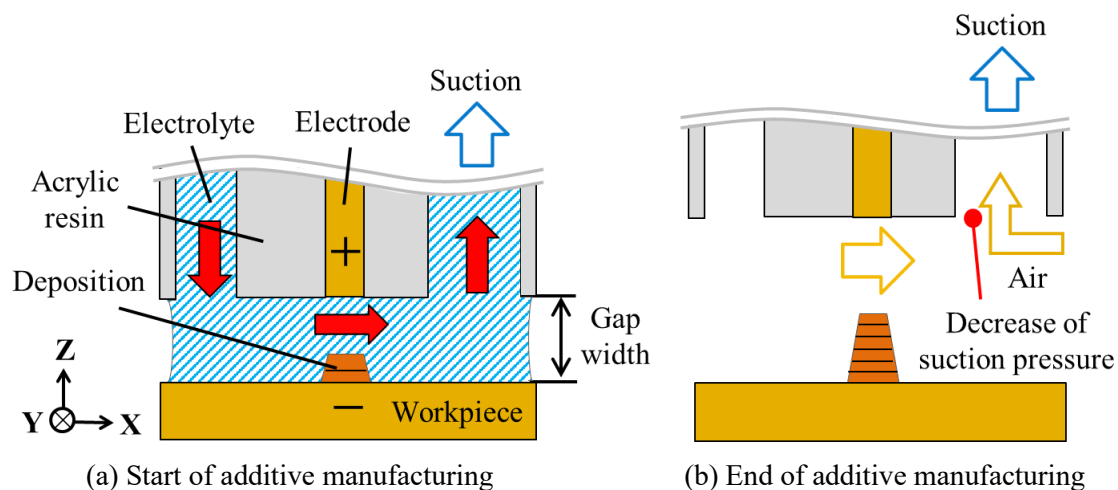


Fig. 2.7 Mechanism of electrolyte circulation stop

## 2.2 局部電解めっきによる積層造形に適した工具の考案

本研究は、電解液吸引工具を用いた局部電解めっきによる積層造形法を検討するものである。前節の内容を踏まえ、積層造形に適した電解液吸引工具を考案する。

部分的な電解めっきによる積層造形では、電極消耗への対策が必要となる。また、積層造形中における液循環の確保が重要である。仮に、著者ら<sup>37)</sup>の研究で使用した電解液吸引工具で積層造形を実施した場合、以下のような問題点が生じると考えられる。

- ・イオン化傾向が小さい金や白金等を電極材料に用いると、電極消耗の低減化が見込める。しかしながら、それら貴金属は高価な材料である。板材から工具電極を製作するため、費用面から貴金属を用いた工具電極の入手が困難である。
- ・工具底面がほぼフラットなため、液の回収が追い付かず積層造形の初期に工具外周へ液が流出しやすい。

以上より、貴金属を使用した工具電極の製作や工具外周への液漏れに対応できる電解液吸引工具の考案が求められる。よって、本節では、従来の電解液吸引工具と考案した電解液吸引工具の違い、及び考案した電解液吸引工具の詳細について論じる。

### 2.2.1 従来の電解液吸引工具との相違点

前節図 2.5 のように、従来の工具は工具電極の断面形状が正方形であり、丸棒として入手した工具電極の使用が困難であった。そこで、本研究では、図 2.8 の電解液吸引工具を考案した。考案した工具の工具電極は、直径 1 mm の丸棒であり、貴金属を比較的安価に使用できる。さらに、液流入口及び吸引口の周囲に工具底面と工作物表面間に液を貯蔵する空間を設けるための加工を施している。したがって、積層造形初期において工具底面に流入する液が工具外周へ漏れづらい。図 2.8 の工具は、従来の工具と同様、電極が同一断面を有する棒状となっている。そのため、電極消耗後に工具底面を再度フライス加工することで、電極消耗前と同様の工具底面を得られる。よって、工具を再び製作する必要がない。

以上より、本研究で考案した電解液吸引工具は、貴金属を使用した工具電極の製作や工具外周への液漏れに対応できると考えられる。よって、本研究では、図 2.8 の電解液吸引工具を用いて形成した局部的な電解めっき膜を積層する。

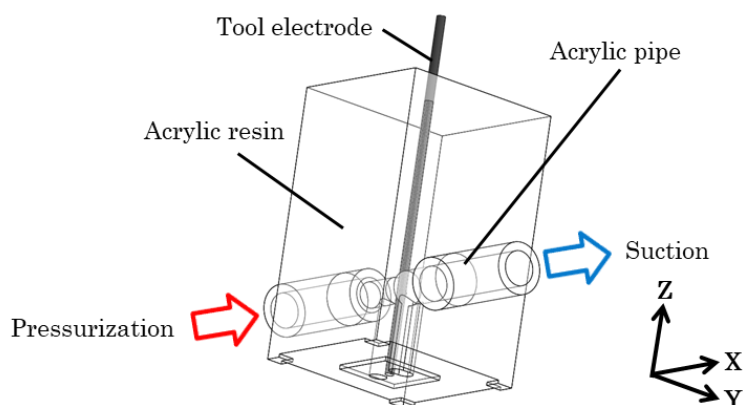


Fig. 2.8 Devised electrolyte suction tool in this study

## 2.2.2 電解液吸引工具の設計

局所的な電解めっき膜を積層するため、前項に示す図 2.8 の電解液吸引工具を製作した。本項は、その設計について記述する。電解液吸引工具は、前項の図 2.8 のようにアクリル部品 1 点、アクリルパイプ 2 本、工具電極 1 本で構成されている。図 2.9 に電解液吸引工具の設計図を示す。また、図 2.9(a)に正面図、(b)に右側面図、(c)に底面図を示す。さらに、図 2.10 に図 2.9(c)の A 部拡大図を示す。

電解液吸引工具は、アクリル部品の貫通穴に直径 1 mm の工具電極を通すことで製作している。工具電極の直径を 1 mm とした理由は、輪郭形状測定機による工具電極底面の測定を容易にするためである。電解めっきでは、工具電極が電解加工されて消耗する。よって、本研究では電極の消耗度合を調査するため、実験前後で工具電極底面の形状を測定している。工具電極とアクリル部品は、瞬間接着剤で接着している。アクリル部品は、ボール盤及びフライス盤を用いて製作している。アクリルパイプの寸法は、外径  $\phi$  6, 内径  $\phi$  4, 長さ 22 mm である。図 2.9(a)と(c)のように、瞬間接着剤を用いてアクリル部品の両端にアクリルパイプを接着している。電解液吸引工具は、左側のアクリルパイプに送液ポンプ、右側のアクリルパイプに吸引ポンプを接続して工具内へ液を循環させる。図 2.9(c)において、工具電極は工具底面の中心に位置し、A 部は周囲面から 0.5 mm 突出している。また、B 部の寸法はそれぞれ 2 mm 四方であり、周囲面から 0.38 mm 突出している。図 2.10 に示す工具底面部において、液吸引口は長穴形状をしている。これは、吸引口の面積を増大させ、液回収を促進させるためである。

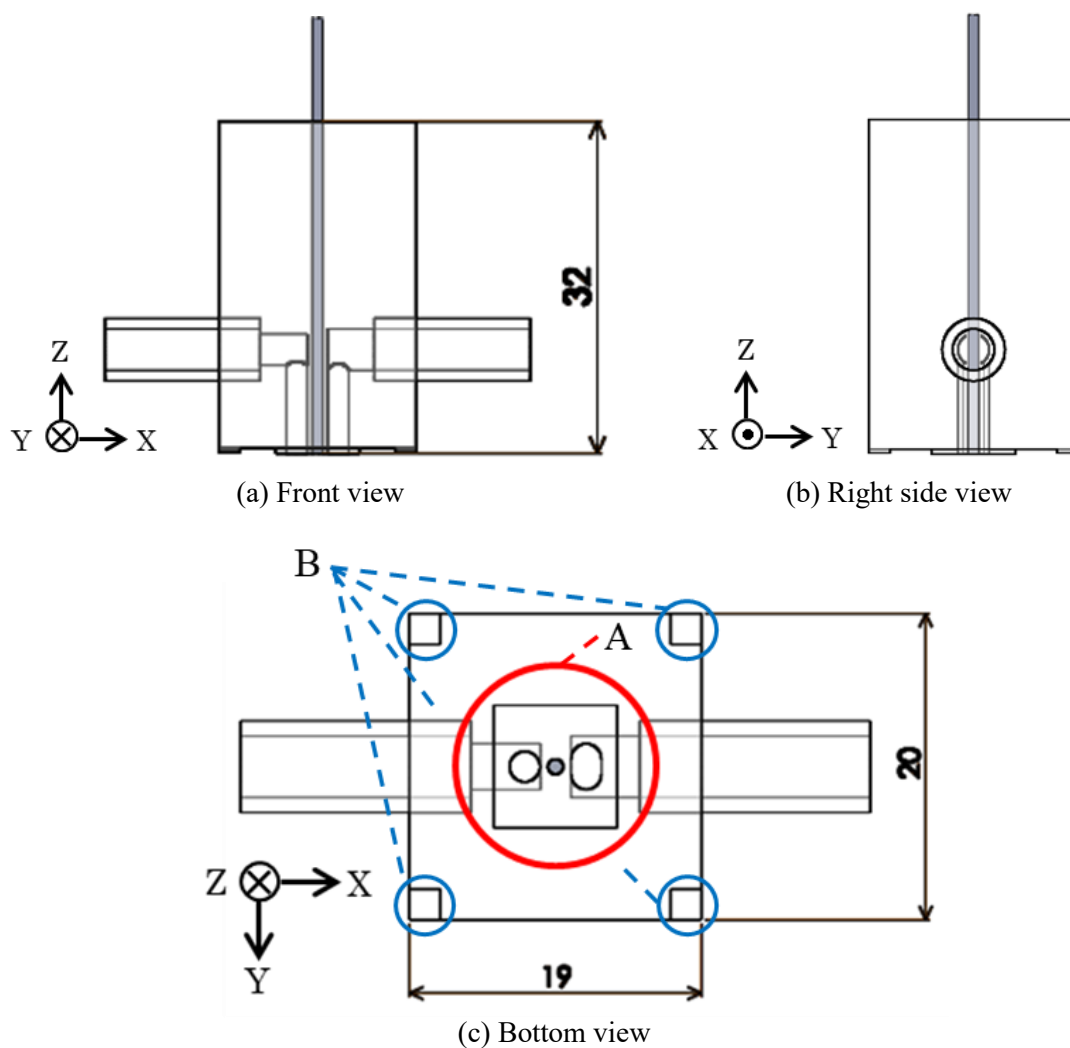


Fig. 2.9 Design drawing of electrolyte suction tool in this study

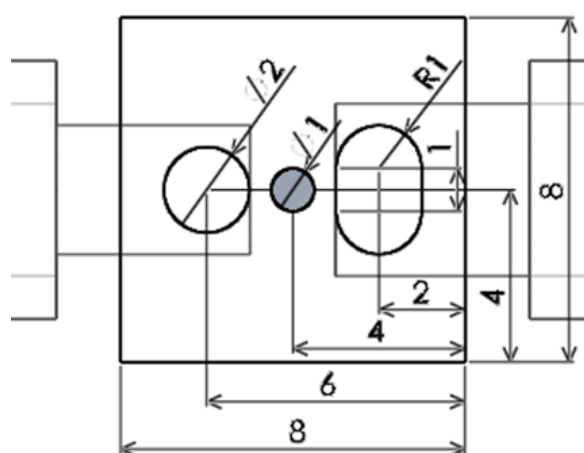


Fig. 2.10 Enlarged view of part A in Fig. 2.9(c)

### 2.2.3 ギャップ幅の設定方法

ギャップ幅は、工具電極底面と工作物表面間の距離であり、工具底面における液循環の状態や局部電解めっき膜の形成に影響を与える可能性がある。本研究で設計した電解液吸引工具は、工具電極底面と工具底面が同一面である。そのため、工具電極と工作物の電氣的な導通検知が困難である。さらに、電解液吸引工具の底面と工作物表面の平行を確保することは、実験の再現性を得るうえで重要である。本項では、実験開始時におけるギャップ幅の設定方法について述べる。

図 2.11 にギャップ幅の設定概要図を示す。また、図 2.12 に図 2.11 の A 部拡大図、図 2.13 に図 2.11 の B 部拡大図を示す。

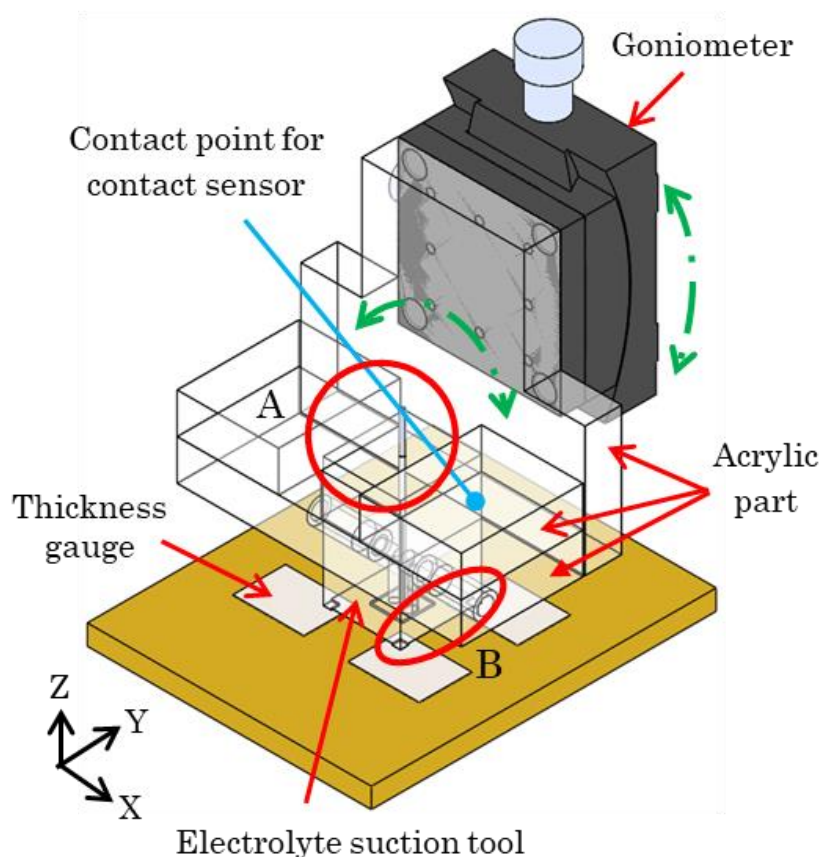


Fig. 2.11 Schematic view of setting gap width

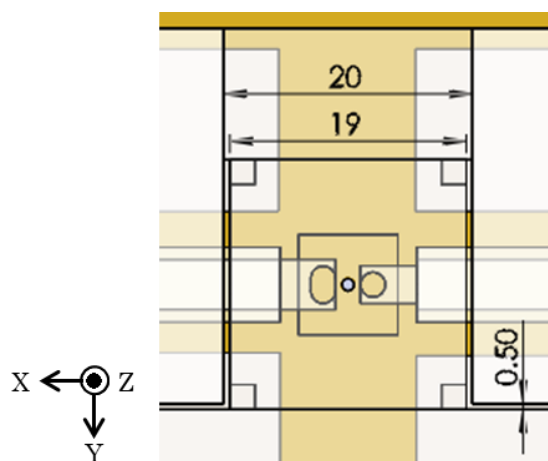


Fig. 2.12 Enlarged view of part A in Fig. 2.11

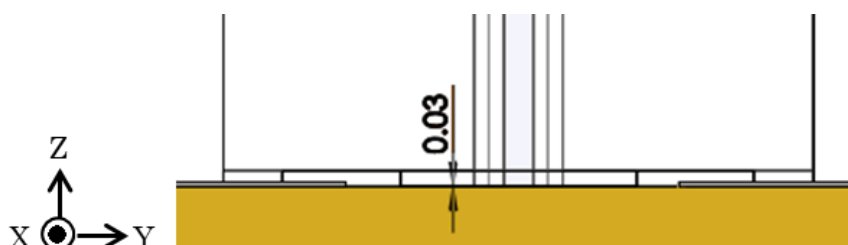


Fig. 2.13 Enlarged view of part B in Fig. 2.11

図 2.11 において、工具をステージへ取り付けるユニットは、ゴニオメータとアクリル部品で構成されている。ゴニオメータにより X 軸，図 2.12 の工具とアクリル部品との寸法差 ( $20 - 19 = 1 \text{ mm}$ ) で Y 軸まわりの工具位置を調整できる。ギャップ幅の設定時は，図 2.11 のように工作物と工具底面の四隅間に厚さゲージ（厚さ  $150 \mu\text{m}$ ）をそれぞれ挟む。そして，3 つ以上の厚さゲージが動かない状態で工具及びゴニオメータのステージ位置を固定する。すると，工具底面と工作物表面の平行が得られ，図 2.13 のようにギャップ幅を  $30 \mu\text{m}$  に設定できる。しかしながら，ステージのバックラッシュや加工中の液循環でギャップ幅が変動する可能性がある。そこで，高精度接触式変位センサ（Sensor head, KEYENCE/GT2-H12KL + Amplifier unit, KEYENCE/GT2-71MCN）を図 2.11 に示すアクリル部品の上面に接触させている。本手法により，ギャップ幅  $30 \mu\text{m}$  を基準に工具底面と工作物表面の平行が得られる。Endo ら<sup>32)</sup>や著者ら<sup>37)</sup>の研究のように，吸引圧力と極間距離の関係を利用してギャップ幅を設定した場合，ギャップ幅の精度を得づらい。よって，本研究では，先行研究と異なる上述の方法でギャップ幅を設定する。



### 2.3 加工装置

図 2.14(a)に局部電解めっきにおける実験装置の概要図，図 2.14(b)に工具先端の拡大図を示す。

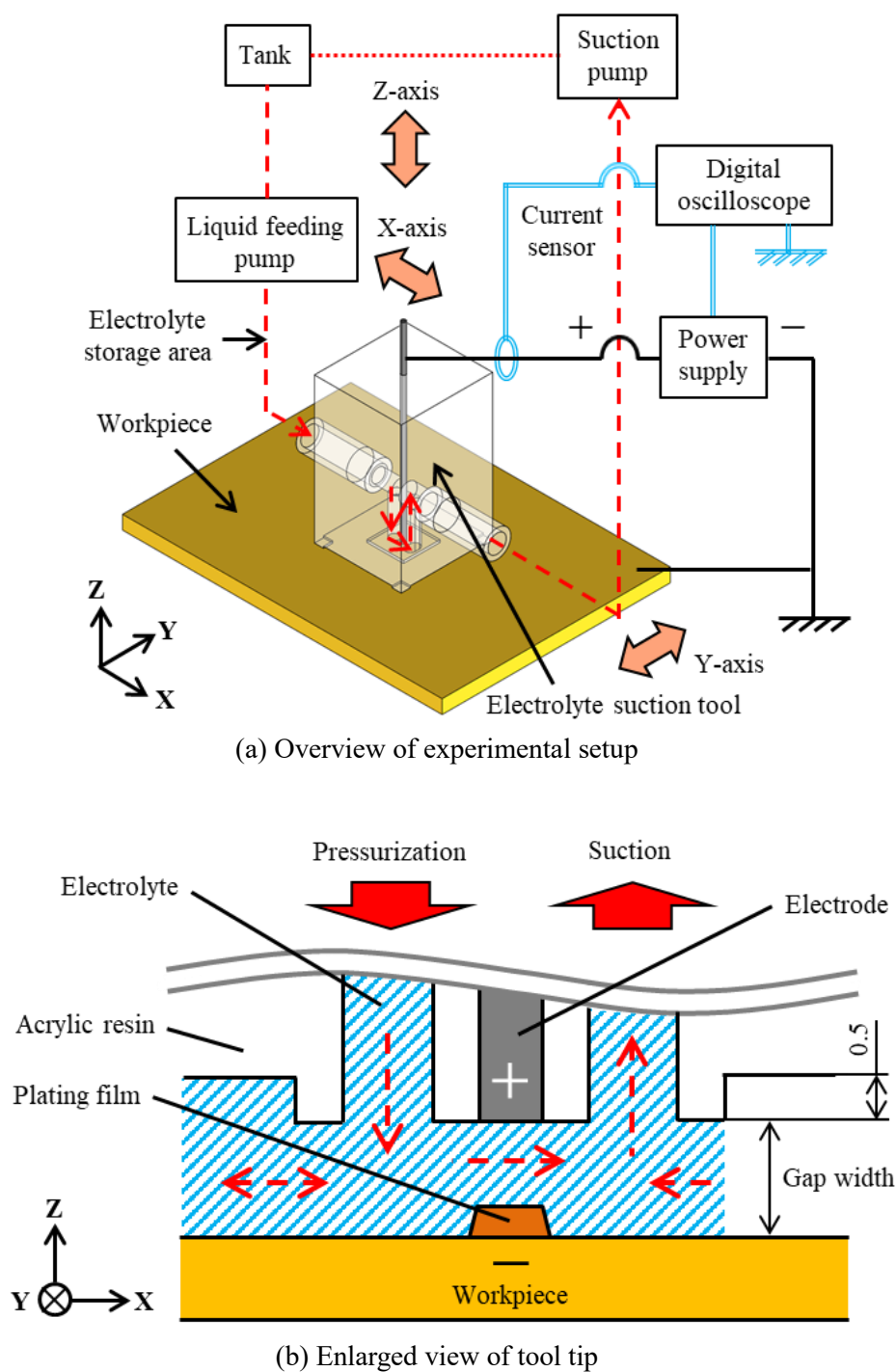


Fig. 2.14 Experimental setup for local electroplating

図 2.14(a)の実験装置は、工作物を XYZ ステージ上に固定し、工作物表面に局所的な電解銅めっきを施すものである。また、電解液吸引工具を走査させて複雑な線の描画、さらに往復走査させて積層加工することが可能である。赤線がめっき液の流れ、青線が電気信号、黒線が電源供給を示している。実験では、電解液吸引工具に送液ポンプと吸引ポンプを接続してタンク内のめっき液を循環させる。そして、工具先端部にのみめっき液を存在させ、図 2.14(b)のように電極底面直下部に局所的なめっき膜を形成する。先行研究<sup>37)</sup>と異なり、本研究ではめっき液循環を促進するため、めっき液流入側に送液ポンプを追加している。本研究では、図 2.14(a)の実験装置において電解液吸引工具を往復走査させて局部電解めっき膜を積層し、形成されためっき膜を評価する。

加工装置は大まかに(1)~(3)の 3 つに区分できる。また、加工装置に付随する機器として(4)と(5)の機器を使用している。

- (1) 3 軸ステージ等の位置決め装置
- (2) アンプ等の加工に必要な電源を供給する装置
- (3) ポンプや圧力センサ等のめっき液循環に関連する装置
- (4) 実験で使用する液体の状態を管理する機器
- (5) 工作物表面を前加工する機器と実験後に工作物と工具を洗浄する機器

(1) は主に市販の 3 軸自動ステージから構成され、基本的には 3 軸自動ステージに付属するコントローラおよび PC を用いて制御が行える。また、PC からの G コードの入力により定速送り等も制御可能である。

(2) は工具と工作物間に電源供給するアンプおよびアンプへ信号を入力するファンクションジェネレータから構成される。本研究で使用する工具電極は直径 1 mm であるため、微小な電流値でも電流密度の過大が生じる。そこで、数十 mA 程度の微小電流でも安定的に出力できる電源を使用し、良好な加工を実現できる電流密度が得られるように配慮した。

(3) はめっき液を循環させるためのポンプ及び吸引圧力を測定する圧力センサから構成される。ポンプは耐食性の観点から、接液部が全て樹脂パーツで構成されているものを選定した。また、圧力センサは負圧を測定でき、センサヘッドは防水性かつ耐食性を持つものを使用している。

(4) は実験前にめっき液の温度と pH を確認する機器である。使用したのは市販の簡

易的な温度計と pH 計である。

(5) は実験前における工作物表面の研磨および実験後に工作物と工具を洗浄する機器である。めっき膜の厚さは、 $\mu\text{m}$  単位であるため、工作物の表面が平滑でなければめっき膜の形状を確認することが困難である。よって、工作物表面のラップ仕上げを行うためにラッピングマシンを使用した。また、実験後には工作物と工具の付着物を洗浄する必要がある。そこで、洗浄のために超音波洗浄器を使用した。

### 2.3.1 加工ステージ

加工ステージには、オリジナルマインド社製の簡便なものを利用した。これは、電解液吸引工具が周囲へ液を飛散させず、加工ステージに耐食性が求められないためである。

#### 2.3.1.1 3軸ステージ・コントローラ

加工機を構成するベースとなる3軸ステージには、オリジナルマインド社製の CNC フライス盤 (KitMill BT-100) のスピンドルを除去し、3軸ステージのみとしたものを使用した。KitMill BT-100 に付属するコントローラ TRA100 は、USB 経由で PC と接続できる。そして、接続された PC に制御ソフトの USBCNC をインストールすることで、PC から操作できる。最大送り速度は  $15\text{ mm/s}$ 、分解能は  $0.78\ \mu\text{m}$  である。

#### 2.3.1.2 ステッピングモータ・ドライバ

図 2.15 中に KitMill BT-100 のモータドライバを示す。モータドライバは、PC からパルス列を入力することで、ステッピングモータを駆動させ、ステージを動かすことができる。モータは、ステップ角  $1.8^\circ$ 、定格電流  $1.2\text{ A}$ 、巻線抵抗  $3.3\ \Omega$  のミネベアモータ社製ステッピングモータである。

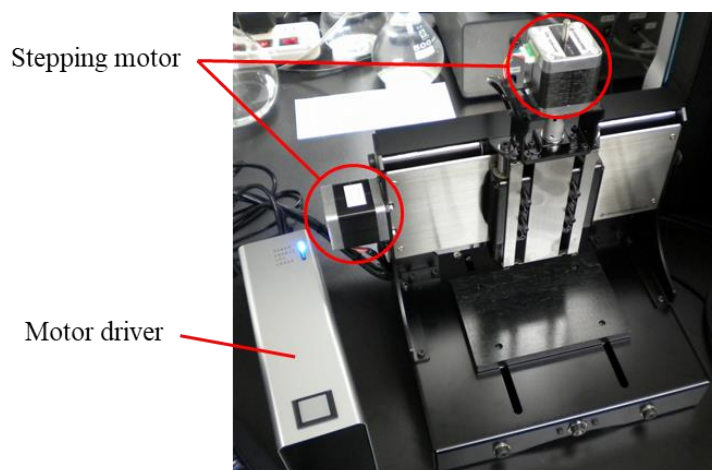


Fig. 2.15 KitMill BT-100

## 2.3.2 電源装置

加工電源は、電解電極に電源供給するアンプと電源供給するための波形を生成するファンクションジェネレータの2つから構成される。

### 2.3.2.1 アンプ

電源装置には、DC電源やアンプとして使用できる高砂製作所社製のバイポーラ電源（BWS 120-2.5）を利用した。アンプとして利用する際には、外部のファンクションジェネレータで生成した波形を入力し、増幅して加工に用いる。本研究では、定電流方式のアンプとして利用した。最大出力電圧は $\pm 120$  V、最大電流は $\pm 2.5$  Aであり、周波数帯域はDC~20 kHzである。

### 2.3.2.2 ファンクションジェネレータ

ファンクションジェネレータには、エヌエフ回路設計ブロック社製のマルチファンクションシンセサイザ（DF1906）を使用した。正弦波や方形波といった標準波形に加えて任意波形の出力が可能である。設定可能な周波数は0.1 mHz ~ 2 MHz、分解能は0.1 mHzである。また、DCオフセット範囲は $\pm 5.000$  V/開放、分解能は0.001 Vである。方形波における立ち上がり/立ち下がり時間は100 nsである。

### 2.3.3 流体関連機器

流体関連機器は、液を循環させるポンプとその圧力を測定する圧力センサで構成されている。ポンプには、送液ポンプと吸引ポンプの2つを使用している。

#### 2.3.3.1 ポンプ

電解液吸引工具底面へ液を送液するポンプには、アズワン社製ミニウォーターポンプ (EWP-01) を利用した。EWP-01 は気液移送が可能であり、最大吐出圧力は 30 kPa 以上、流量は 100 mL/min である。また、接液部はエチレンプロピレンゴムと PBT 樹脂のため、耐食性を有する。電解液吸引工具底面の液を吸引するポンプには、KNF 社製ダイヤフラム式送液ポンプ (NF300KT.18S) を使用した。NF300KT.18S も同様に気液移送が可能であり、最大吸引揚程は 3 (水柱 m)、流量は 0.5~3.0 L/min まで可変させることができる。さらに、接液部はポリプロピレンであり、腐食性液体に対応できる。両ポンプとも手動によるダイヤル操作によって、ポンプへの電源供給を変化させて流量を調整できる。

#### 2.3.3.2 圧力センサ

第4章では、電解液吸引工具のめっき液流入口及び流出口における圧力を測定するため、工具とポンプの間に圧力センサを設置した。圧力センサは、負圧の測定も可能なパナソニック社製のセンサヘッド (DPH-L113V) 及びコントローラ兼表示部 (DPC-L101Z) から構成される。センサの測定レンジは -0.1~1 MPa である。また、センサの接液部は主にステンレス製で耐食性に富む。

### 2.3.4 液体の管理機器

毎回、実験前に使用する液体の温度及び pH を測定している。温度計には市販の赤液棒状温度計、pH 計には株式会社 MonotaRO が販売するハンディ pH 計を使用した。pH 計における pH の測定範囲は、0~14.0 であり、その精度は ±0.1 である。

### 2.3.5 工作物の研磨及び洗浄機器

工作物表面の研磨には、ナノファクター社製のラッピングマシン (FACT-200) を使用した。工作物の仕上げ加工の際には、 $0.25\ \mu\text{m}$  粒径のダイヤモンド粒子を含むダイヤモンドスラリー (NANOFACTOR/Diamond Slurry 1/4 PCS-WB2) を用いて研磨している。また、超音波洗浄器には、アズワン社が販売する超音波洗浄器 USM を用いた。実験後の工作物及び電解液吸引工具は、付着物を除去するために超音波洗浄器で5分間洗浄している。

## 2.4 測定及び観察機器

実験中のギャップ幅を測定するため、接触式変位センサを使用した。また、電流及び電圧波形を確認するためデジタルオシロスコープを利用した。めっき膜の観察には、光学顕微鏡を使用した。めっき膜の形状測定には、表面形状測定器と三次元形状測定装置を用いた。

### 2.4.1 接触式変位センサ

実験中、加工ステージにおけるバックラッシュや吸引ポンプによる吸引力でギャップ幅が変動する可能性がある。よって、実験におけるギャップ幅の精度を得るため、高精度接触式変位センサを電解液吸引工具の固定部品上面に接触させた。高精度接触式変位センサは、KEYENCE 社製のセンサヘッド (GT2-H12KL) 及びアンプユニット (GT2-71MCN) から構成される。センサヘッドの測定範囲は  $12\ \text{mm}$  であり、分解能は  $0.1\ \mu\text{m}$  である。

### 2.4.2 オシロスコープ

オシロスコープには、Tektronix 社製デジタルオシロスコープ (TDS2001C) を使用した。周波数帯域は  $50\ \text{MHz}$ 、サンプリングレートは  $0.5\ \text{GS/s}$  である。レコード長 (ポイント) は  $2.5\ \text{k}$  ポイントである。

### 2.4.3 光学顕微鏡

めっき膜の観察は、図 2.16 の光学顕微鏡（KEYENCE ハイスピードマイクروسコープ VW-9000+KEYENCE 拡大観察/形状解析機器 Motion Analyzer/VW-9000 用）を用いて実施する。電解液吸引工具を走査させない場合のめっき膜の観察には、KEYENCE 社製ワイドレンジズームレンズ（VH-Z100R）を用いた。レンズの倍率の範囲は、100 倍～1000 倍であり、観察は倍率 100 倍で行う。電解液吸引工具を走査させて形成しためっき膜の観察は、KEYENCE 長距離長距離高性能ズームレンズ（VH-Z50L）を使用し行う。このレンズの倍率の範囲は、50 倍～500 倍であり、ワイドレンジズームレンズ（VH-Z100R）よりも低倍率での観察が可能である。走査させて形成しためっき膜は、倍率 50 倍で観察する。いずれのレンズを用いた観察もめっき膜を真上から撮影し、めっき膜の外観を撮影する。

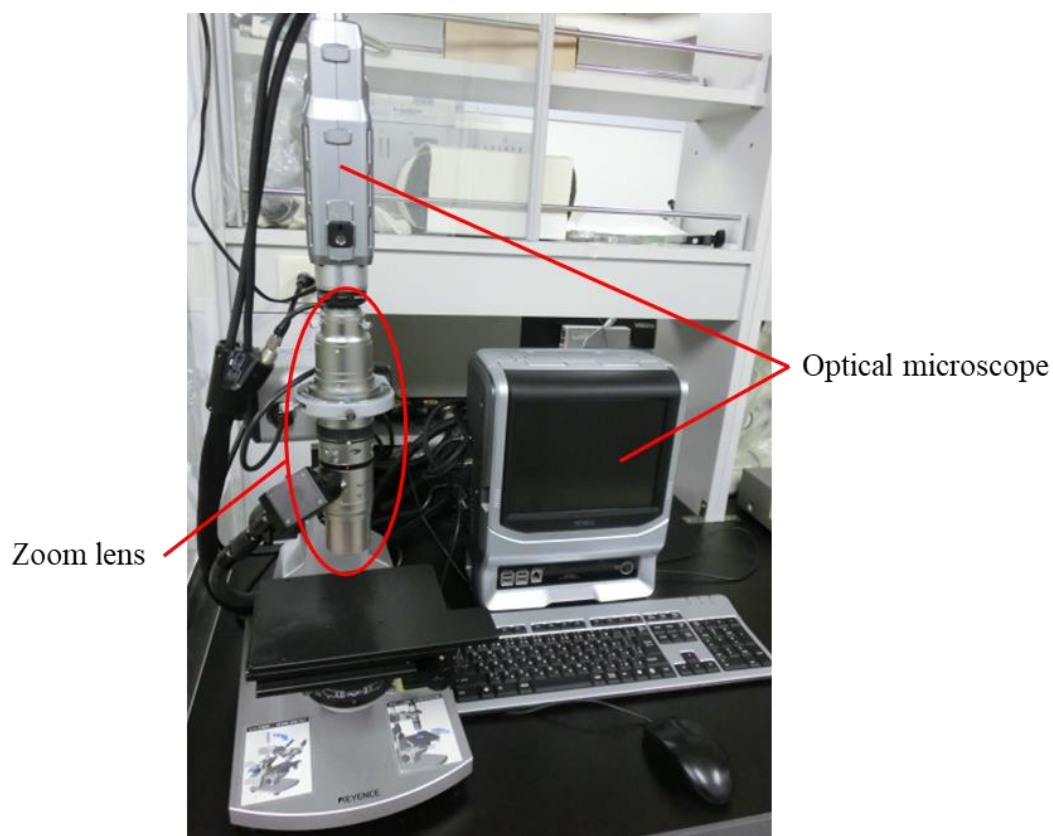


Fig. 2.16 High speed microscope and motion analyzer

#### 2.4.4 表面形状測定機

めっき膜表面における輪郭形状の測定には、ミットヨ社製の輪郭形状測定機 (CV-3100S4) を利用した。測定分解能は Z 軸方向に  $0.2\ \mu\text{m}$ , X 軸方向に  $0.05\ \mu\text{m}$ , 測定力は  $30\ \text{mN}$  であり, 測定時のスタイラス追従角度は登り  $77$  度, 下り  $87$  度である。スタイラスには, 片角スタイラス (Mitutoyo/SPH-71) を用いた。

#### 2.4.5 3次元形状測定装置

めっき膜における 3 次元形状の測定には, レーザービーム走査型 3 次元形状測定装置を用いた。この装置は, 高精度形状測定システム (KEYENCE/KS-1100), 高性能光マイクログの表示部 (Anritsu/KL3300A), センサヘッド (Anritsu/KL1300B) から構成されている。高精度形状測定システムの最小移動分解能は,  $0.1\ \mu\text{m}$  である。また, センサヘッドの測定範囲は  $160\ \mu\text{m}$ , 作動距離は  $8\ \text{mm}$  である。

### 2.5 銅めっきに使用されるめっき液

本研究では, 局所的な電解めっき膜を積層する。電解めっきでは, 局所的なめっきが装飾のために行われる。そして, 銅めっきは, 装飾・美術品におけるアンティーク仕上げに使われている<sup>64)</sup>。銅めっきは, 1960 年代以降急速に需要の高まっている電気・電子部品においては存在価値が大きい。今や, プリント基板, LSI では, 回路形成, 接合に不可欠な存在となっている。そのほかでは, 電鍍, 銅箔製造, 鉄鋼の部分浸炭・窒化処理における防止膜めっきに使われている。このように, 銅めっきは, 数多くの用途で使用されている<sup>64)</sup>。本研究の今後の応用を考慮した場合, 用途が多い銅めっきで実験することは, 適用範囲拡大の可能性を大きくする上で有意義である。以上のことから, 本研究では銅めっきを実施することとする。

以下では, 通常の銅めっきで使用するめっき液と成分の役割, 本研究で用いるめっき液について論じる。



### 2.5.1 銅めっき浴種<sup>63, 64)</sup>

めっき液の種類として、シアン化銅めっき、ピロりん酸銅めっき、硫酸銅めっきが一般的に使用される。また、厚づけめっき用として、ほうふっ化銅めっきが使用されている。ほうふっ化銅は排水処理がやりにくい。このほか、スルファミン酸銅、ジェチルアミン銅、酢酸銅、ロダン酸第一銅などを主成分とした銅めっき浴も見られるが、いずれも実用的とはいえない。一般的に使用されているシアン化銅めっき、ピロりん酸銅めっき、硫酸銅めっきの利点と欠点を示す。

・シアン化銅めっき

#### 利点

- ① 鉄鋼素地に直接密着の良いめっきができる。
- ② めっきのつきまわりが良い。
- ③ 前処理が楽で、ほとんどの金属に直接めっきが可能。
- ④ PR法（正電と逆電の繰り返し）によって、平滑化作用の良いめっきが得られる。
- ⑤ 一価の銅からの析出なので、めっき速度が速い。

#### 欠点

- ① シアンは猛毒であり衛生上、公害対策上敬遠されるようになった。

・ピロりん酸銅めっき

#### 利点

- ① 均一電着性が良い。
- ② ピンホールが少ない。
- ③ 素材金属への浸食がない。
- ④ 浸炭防止に有効。

#### 欠点

- ① 廃液処理に問題がある。
- ② 鉄鋼素地上に直接めっきすることが困難である。
- ③ 二価の銅よりの析出で、めっき速度が理論的に遅い。
- ④ 平滑化作用が、光沢青化銅めっき及び光沢硫酸銅めっきよりも劣る。
- ⑤ 析出中にりんを含み、めっき皮膜が硬く、電気電導性が劣る。

・硫酸銅めっき

### 利点

- ① 主成分が安価.
- ② 浴組成が簡単で浴管理が楽である.
- ③ 常温 (20 °C~30 °C) でめっきできる.
- ④ めっき皮膜が軟らかく, 内部応力が小さい.
- ⑤ 厚めっきしてもざらつきが少ない.
- ⑥ 廃液処理が楽である.

### 欠点

- ① めっき液の腐食性が強い.
- ② 鉄鋼素地, 亜鉛素地などに直接めっきをつけることができない.
- ③ 光沢剤が比較的高価で消費量が大きい.
- ④ 二価の銅からの析出なのでめっき速度が遅い.

## 2.5.2 めっき液の成分の役割<sup>63)</sup>

めっき液の成分は, 主成分と副成分に分けて考えられる. 主成分としての条件は,

- ① めっきする金属の水溶液である.
- ② 金属塩の溶解度が大きい.
- ③ 陽陰両極で有毒ガスを発生しない.
- ④ 価格が安い.
- ⑤ 危険性がなく, 変質しないこと.

以上より, これらに合うものを配合工夫すればよいわけである. 以下にめっき液の主成分の例を示す.

酸性銅めっき液	————→	主成分: 硫酸銅( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )
ニッケルめっき液	————→	主成分: 硫酸ニッケル( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )
クロムめっき液	————→	主成分: 無水クロム酸( $\text{CrO}_3$ )

副成分は主成分の助けをするもので、つぎのような働きをするものである。

- ① 陽極の溶けを良くする（例：ロッシェル塩，遊離青化ソーダ，塩化ニッケル）。
- ② 電導度を良くする（例：塩化アンチモン，硫酸，炭酸ソーダ）。
- ③ めっき液の pH を維持する（緩衝剤）（例：ほう酸，蟻酸，硫酸コバルト）。
- ④ 焦げ，かぶりを防ぐ（例：苛性カリ，苛性ソーダ）。
- ⑤ めっきの色を良くする（例；カドミ，ほう酸）。
- ⑥ 密着を良くする（例：ほう酸，硫酸マグネシウム）。
- ⑦ 光沢を良くする（光沢剤）（例：ナフタリンスルホン酸ソーダ，チオ尿素，サッカリン，ロダンカリ）。
- ⑧ めっき液を酸化・還元する（例：しゅう酸，過酸化水素水）。
- ⑨ ピットを防ぐ（アンチピット剤）（例：ホルマリン，活性剤）。

### 2.5.3 使用するめっき液

2.5.1 項より，室温でめっきができ，廃液処理が楽である硫酸銅めっきは比較的実験に使用しやすいと考えられる。しかし，銅めっきに使用される硫酸銅(II)・五水和物は，急性毒性や呼吸器感作性，発がん性における毒性情報，全身毒性等を有する<sup>65)</sup>。硫酸銅(II)・五水和物と似た性質を持つ銅の化合物に硝酸銅(II)・三水和物がある。硝酸銅(II)・三水和物は，銅の化合物であり，急性毒性等があるが，硫酸銅(II)・五水和物よりも体内への影響が少ない物質と考えられる<sup>65)</sup>。また，硫酸銅(II)・五水和物と同様，電離した際に二価の銅イオンを生じる。さらに，その水溶液は酸性であり，硫酸銅めっきと同じ酸性銅めっきを行える。よって，硫酸銅(II)・五水和物よりも人体への害が少ない硝酸銅(II)・三水和物をめっき液の主成分とし，実験に使用することとする。

通常，硫酸銅めっきに使用するめっき液は，主成分である硫酸銅の他に副成分として硫酸，光沢剤，塩素イオンを含んでいる<sup>63)</sup>。このうち，硫酸はめっき液の pH 値を下げるものであるが，pH 値の低い液体であるため使用に危険を伴う。さらに，前項で述べたように，めっき液中の副成分は主成分の助けをするものであり，主成分のみを含むめっき液でもめっきが行える。ちなみに，塩素イオンは，水道水中に含まれており，水道水を使用する場合には添加の必要がない。よって，本研究におけるめっき液には，水道

水を使用した硝酸銅水溶液を用いることとする。ただし、硝酸銅水溶液は一般的に銅めっきに使用されないため、文献等から物性値を取得することが困難である。第4章では、工具を走査させない場合において、局部電解めっきの成膜特性の妥当性を検証している。妥当性の検証には、シミュレーションを伴うため、めっき液の詳細な物性値を要する。第4章の実験は短時間であり人体への影響が小さいと考えられる。よって、第4章の実験のみ同じ5.8 wt%の銅を含む硝酸銅水溶液と硫酸銅水溶液を使用している。そして、硫酸銅水溶液におけるシミュレーション結果との比較を行っている。

## 2.6 実験条件

表 2.1 に本研究の局部電解めっきにおける全実験に共通する条件を示す。

Table 2.1 Common experimental conditions for local electroplating

Plating solution	17 wt% Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> aq
pH	2.0-3.5
Liquid temperature [°C]	20-24
Ambient temperature [°C]	20-24
Workpiece material	Brass
Power supply	Constant direct current

以下に各条件の選定理由を述べる。

### ・めっき液

本研究で主に使用するのは、硝酸銅水溶液である。シミュレーションを実施する関係上、第4章においてのみ硫酸銅水溶液も用いた実験を行っている。めっき液の pH は、2.0～3.5 の範囲内にある。

めっき液の送液ポンプにはミニウォーターポンプ (AS ONE/EWP-01)、吸引ポンプにはダイヤフラム式送液ポンプ (KNF/NF 300KT.18S) を使用している。両ポンプともポンプへの電源供給を変化させることで流量を調整できる。本研究では、ポンプの脈動を抑

えるとともに液循環を促進させるため、両ポンプとも電源供給を最大に設定して利用している。次章で記述するように、本研究における実験開始時のギャップ幅（工具底面と工作物表面の距離）は  $200\ \mu\text{m}$  としている。局部電解めっきの実験開始時においてギャップ幅  $200\ \mu\text{m}$  の場合、電解液吸引工具底面におけるめっき液の供給圧力は約  $2700\ \text{Pa}$ 、吸引圧力は約  $-5000\ \text{Pa}$  である。

### ・めっき液の pH

本研究では、硝酸を加えておらず、水道水に硝酸銅を溶解させたものをめっき液として使用している。よって、めっき液の pH 調整は困難であり、本研究では pH 調整を実施していない。しかしながら、実験前に毎回めっき液の pH を測定しており、pH は  $2.0 \sim 3.5$  の範囲内にある。

### ・めっき液温度と室内温度

硫酸銅めっきは常温で実施できる。本研究では、めっき液の温度と実験室内の温度を  $20\ ^\circ\text{C} \sim 24\ ^\circ\text{C}$  に調整して実験している。

### ・工作物材料

本研究では、工作物とめっきにより形成されためっき膜の密着性を十分に確保する必要がある。理論上、金属間の合金作用が強いものは非常に強固なめっきができる。したがって、めっきした銅の密着性を十分に確保するため、工作物には銅との合金作用が強い真鍮（銅：約  $60\%$ 、亜鉛：約  $40\%$ ）を使用する。本研究におけるめっき膜の高さは  $\mu\text{m}$  単位である。よって、工作物表面が粗いと輪郭形状測定機でめっき膜を測定した際、めっきした箇所を判断することが困難となる。そのため、前加工として工作物表面をラッピングマシンで機械研磨している。ラッピングマシンで使用するダイヤモンドスラリーは粒径  $0.25\ \mu\text{m}$  であり、工作物表面を平滑に加工することができる。

### ・電源供給

通常、めっき膜の厚さは電流密度と通電時間に比例する<sup>63)</sup>。積層造形では、電解液吸引工具を往復走査させるため加工に時間を要する。電流密度の増大は、加工時間を短縮させるが、電流密度の過大はめっき膜表面に欠陥を生じさせる<sup>23)</sup>。そのため、定電流モードの直流電流で実験を行い、電流密度の安定化を図るとともに電流密度を増大させて加工時間の短縮化を試みる。直流電流では、パルスオフ時間を要しない。そのため、加工休止時間が無くなり、加工速度の向上が見込める。

## 2.7 めっき膜の欠陥評価

めっき膜の品質には、以下の要素がある<sup>64)</sup>。

- 1) 密着性：素材（基板）との密着性は用途から見て大丈夫か。
- 2) 膜厚：いかに均一に施すか、あるいはいかに不均一（ビアフィルの場合）に施すか。
- 3) 欠陥：皮膜の欠陥は、用途から見て大丈夫か。
- 4) しみの有無：最終の洗浄、乾燥後しみはないか。

本研究では、工作物材料に真鍮を使用して密着性を確保している。そのため、電解めっき膜と素材の密着性は重要視しない。なお、膜厚は、均一性に関する要素である。本研究において、めっき膜の均一さを評価するためには、局部電解めっき膜の上面が平面である必要がある。その一方で、本研究における電解液吸引工具の電極には、めっき領域を微小とするために丸棒材料（ $\phi 1$ ）を使用している。そのため、工具電極底面の形状が円形であり、工具電極直下に形成されるめっき膜の輪郭形状は実験条件によっては正規分布のような形状になることが予想される。よって、めっき膜の均一性についての評価が困難である。しみの有無は、実験後のめっき液による腐食状態に影響される可能性がある。しかしながら、めっき液による腐食状態は、実験後における電解液吸引工具の取外し方や工作物表面におけるめっき液の残留状態に左右されるため評価が困難である。以上より、本研究では、めっき膜における品質の要素の内、欠陥を評価する。

硫酸銅めっきにおける代表的な欠陥には、以下のようなものがある<sup>23)</sup>。

- |              |                |          |
|--------------|----------------|----------|
| ①ザラツキ        | ②ピット           | ③光沢      |
| ④強電部の焦げ・異常析出 | ⑤弱電部光沢・平滑化作用悪し | ⑥つきまわり不良 |
| ⑦硬いめっき       | ⑧密着不良・フクレ      |          |

本研究では、密着性、膜厚、しみの有無を評価しない。また、光沢の評価は、観察時における光の加減等に影響される。さらに、めっき膜の硬さは形状や外観から判断し難い。理論上のめっき膜の厚さは、電流密度と時間に比例する<sup>63)</sup>。そのため、電流値の増大は成膜速度を向上させるが、電流密度が過大となり限界電流密度を越えるとめっきは焦げの状態になる。実際、筆者ら<sup>37)</sup>の電解液吸引工具で局部的な電解めっきを実施するとピットや焦げが見られた。図 2.17 にピット、図 2.18 に焦げが生じた際のめっき膜の外観と形状を示す。めっき膜の外観における赤い点線は、めっき膜形状の測定線である。

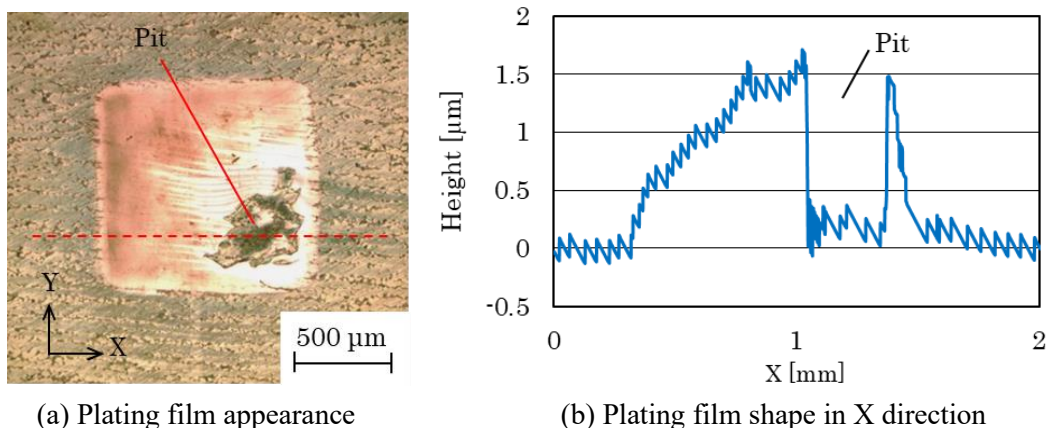


Fig. 2.17 Pit on plating film by using an electrolyte suction tool of previous work<sup>37)</sup>

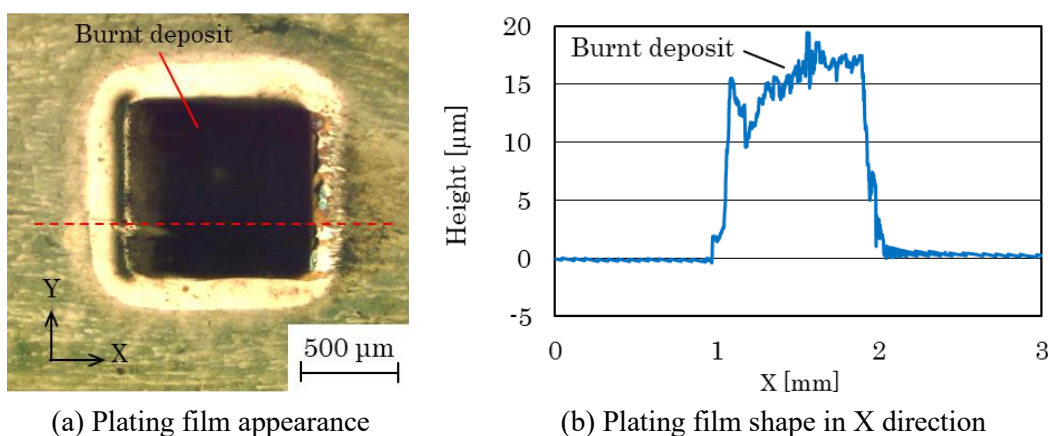


Fig. 2.18 Burnt deposit on plating film by using an electrolyte suction tool of previous work<sup>37)</sup>

ピットと焦げは、以下の特徴を有する電流密度の過大に起因した欠陥である<sup>63,67)</sup>。

ピット：めっき面に生成される巨視的な穴。電気ブツともいう。陰極より発生する水素ガスが品物の表面に残り、めっき面に凹痕となって残った状態をいう。電流の集中しやすい箇所に出やすい。

焦げ：粗いめっきで、主に過大な電流密度の場合に生じる表面の変質。やけともいう。

図 2.17(a)を見ると、めっき膜表面にピットと思われる痕がある。そして、図 2.17(b)を見ると、めっき膜形状において凹痕が生じている。このように、ピットが生じた場合には、めっき膜表面にピットと思われる痕がある箇所で凹痕が生じる。焦げが生じる場合は、図 2.18(a)のようにめっき膜表面に黒色部分が見られ、その部分の膜形状が図 2.18(b)のように粗い形状となる。以上より、ピットや焦げといった電流密度の過大による欠陥

を外観と形状から判断できると考えられる。硫酸銅めっきでは、あまり電流密度が大きくなると塩基性の銅化合物が析出物中に含まれて、密着性の良くない暗赤色のめっきになり、ピットや樹枝状の突起物が生じる<sup>68)</sup>。めっき膜の欠陥評価では、電流密度の過大による欠陥の有無を外観と形状から判断することとする。ちなみに、めっき膜の評価を受ける前の工作物は、5分間の超音波洗浄後にエアークンプレッサーを用いて乾燥させている。めっき膜の外観は、めっき膜の観察結果から評価する。めっき膜の形状は、めっき膜の輪郭形状のデータを Excel 上で処理して行う。

めっき膜の品質は、めっき膜を積層していない場合におけるものである。局所的な電解めっき膜の積層では、積層箇所電界集中が生じるため、必然的に電流密度が過大となる。電流密度の過大を抑制するためには、電流値を下げることやギャップ幅を拡大して電流域を拡大させるなどの対策が挙げられる。しかしながら、いずれも造形速度の低下を招き、本研究の有用性を妨げてしまう。よって、めっき膜の欠陥評価は、積層していないめっき膜においてのみ実施する。

## 2.8 めっき膜の形状測定

本研究では、めっき膜中央部の輪郭形状を確認し、形状が良好かを判断する。工具走査なしと工具走査ありの形状測定を以下に示す。本論文では、めっき膜の形状をめっき膜の外観とともに示している。めっき膜の外観は、2.4.3 項に記述する手法で観察している。ちなみに、めっき膜の3次元形状を確認する場合には、レーザービーム走査型3次元形状測定装置を用いた測定を行う。

### ・工具走査なしの場合

図 2.19(a)に通電時間 10 秒、電流値 20 mA、工具電極の材料を銀として形成しためっき膜の外観を示す。また、図 2.19(b)にめっき膜中央部の X 方向（めっき液の流れ方向）における形状を示す。さらに、図 2.19(c)にめっき膜中央部の Y 方向（めっき液流れ方向と垂直な方向）における形状を示す。



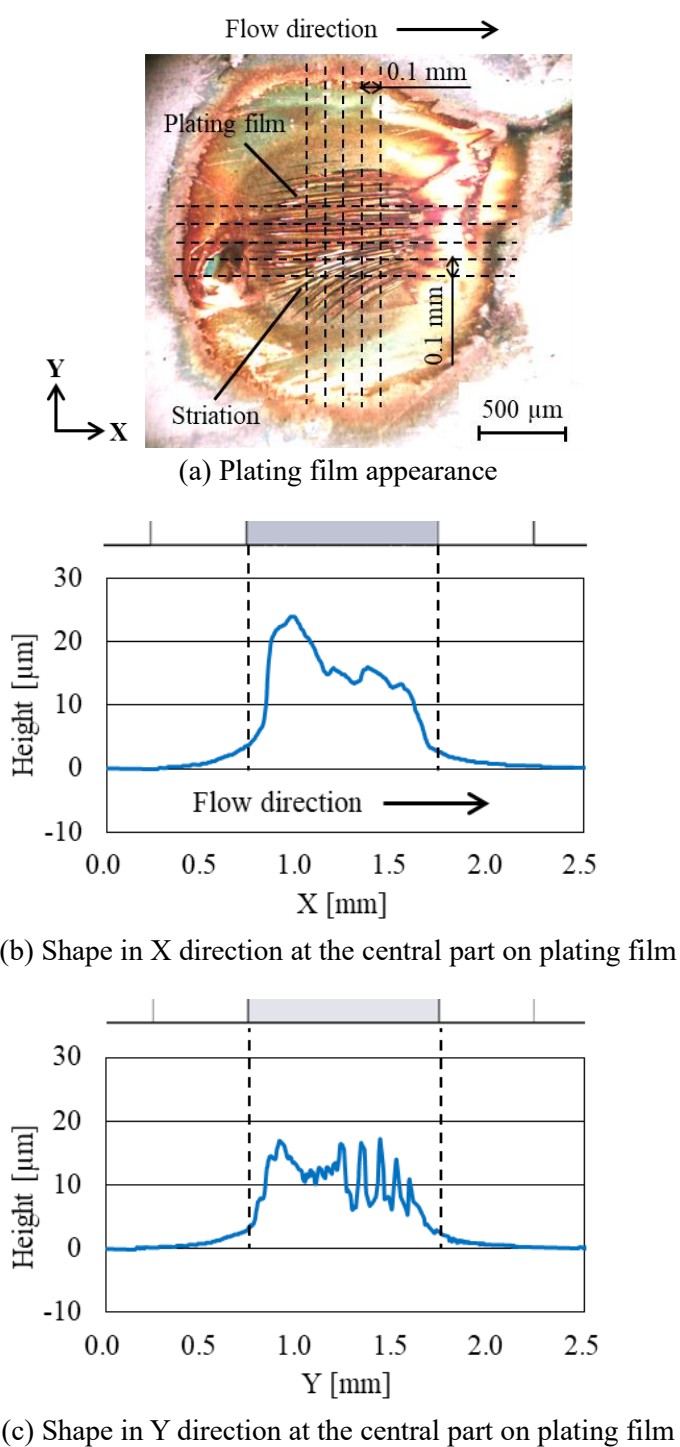
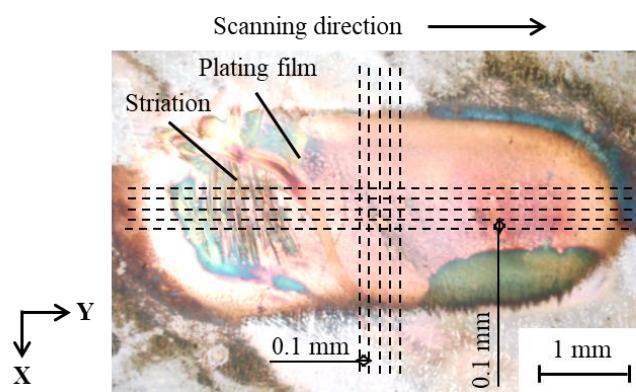


Fig. 2.19 Measurement of plating film shape without tool scanning

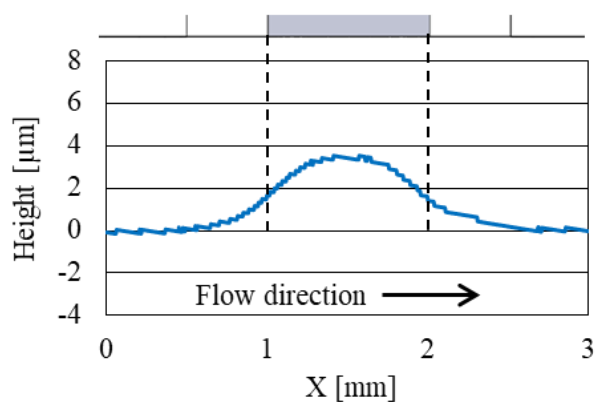
工具走査なしの場合におけるめっき膜の膜厚評価では、図 2.19(a)のようにめっき膜中央部における X, Y 方向の輪郭形状をそれぞれ 0.1 mm 間隔で 5 回測定する。めっき膜の領域は目視で確認しており、めっき膜中央部の輪郭形状を測定結果から判断する。

- ・工具走査ありの場合

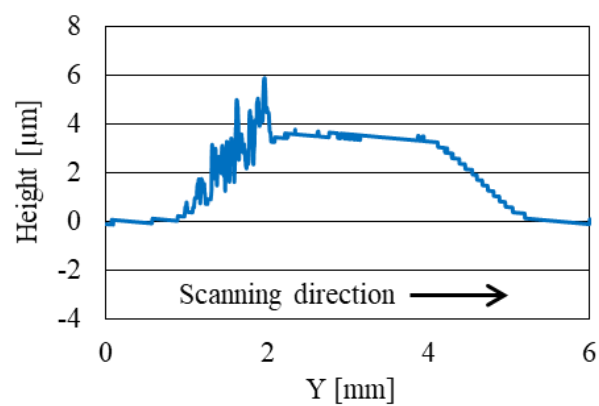
本研究では, 工具を Y 正方向に 3 mm 走査及び Y 方向に 3 mm 間隔で往復走査させて形成しためっき膜を評価する. 図 2.20 に工具走査ありの場合におけるめっき膜形状の測定を示す.



(a) Plating film appearance



(b) Shape in X direction at the central part on plating film



(c) Shape in Y direction at the central part on plating film

Fig. 2.20 Measurement of plating film shape with tool scanning

図 2.20(a)は、走査速度 0.2 mm/s, 電流値 20 mA, 工具電極の材料を金として 1 回のみ工具を走査して形成しためっき膜の外観である。また、図 2.20(b)はめっき膜中央部の X 方向（めっき液の流れ方向）、図 2.20(c)はめっき膜中央部の Y 方向（めっき液流れ方向と垂直な方向）における形状である。工具走査ありの場合においても、図 2.20(a)のようにめっき膜における X, Y 方向の輪郭形状をそれぞれ 0.1 mm 間隔で 5 回測定する。そして、めっき膜中央部の輪郭形状を測定結果に基づいて判断する。

## 第3章

### ギャップ幅と電流値の選定

本章では、実験開始時の条件を選定するため、適切なギャップ幅（電解液吸引工具底面と工作物表面の間隔）と電流値を実験結果より選定する。ギャップ幅は工具底面における液循環の観察結果、電流値は電着特性の評価結果より決定する。

3.1 節では電解液吸引工具底面における液循環観察について述べる。そして、3.2 節では電流値と電着特性の関係を調査する。

#### 3.1 電解液吸引工具底面における液循環観察

本研究では、加工状態の安定化を目的とし、めっき膜表面と電解液吸引工具底面の距離を維持しながら局所的な電解めっき膜を積層する。そのため、ギャップ幅が局所的な電解めっき膜の積層中に拡大する。しかしながら、ギャップ幅の増大は液循環及び電解めっきに影響を及ぼす可能性がある。さらに、液循環の状態によっては、工具外周への液漏れが生じる。

図 3.1(a)にギャップ幅が狭い場合の液循環、図 3.1(b)にギャップ幅が広い場合の液循環を示す。図 3.1(a)のようにギャップ幅が狭いと供給された液を吸引及び回収するための流路が狭く、工具外周に液が漏れてしまう。一方、図 3.1(b)に示すようにギャップ幅が広がった場合でも、液より外気を吸引する割合が増加して同様に液漏れが生じる。また、ギャップ幅が広いと吸引する外気量が増えるため、液循環が不安定になる。積層造形における加工精度を確保及び向上させるには、電流域を制限するために電解液吸引工具底面とめっき膜表面間の距離が狭い方が望ましい。本節では、工具外周への液漏れを生じない狭いギャップ幅を選定するため、電解液吸引工具底面における液循環の観察を実施する。

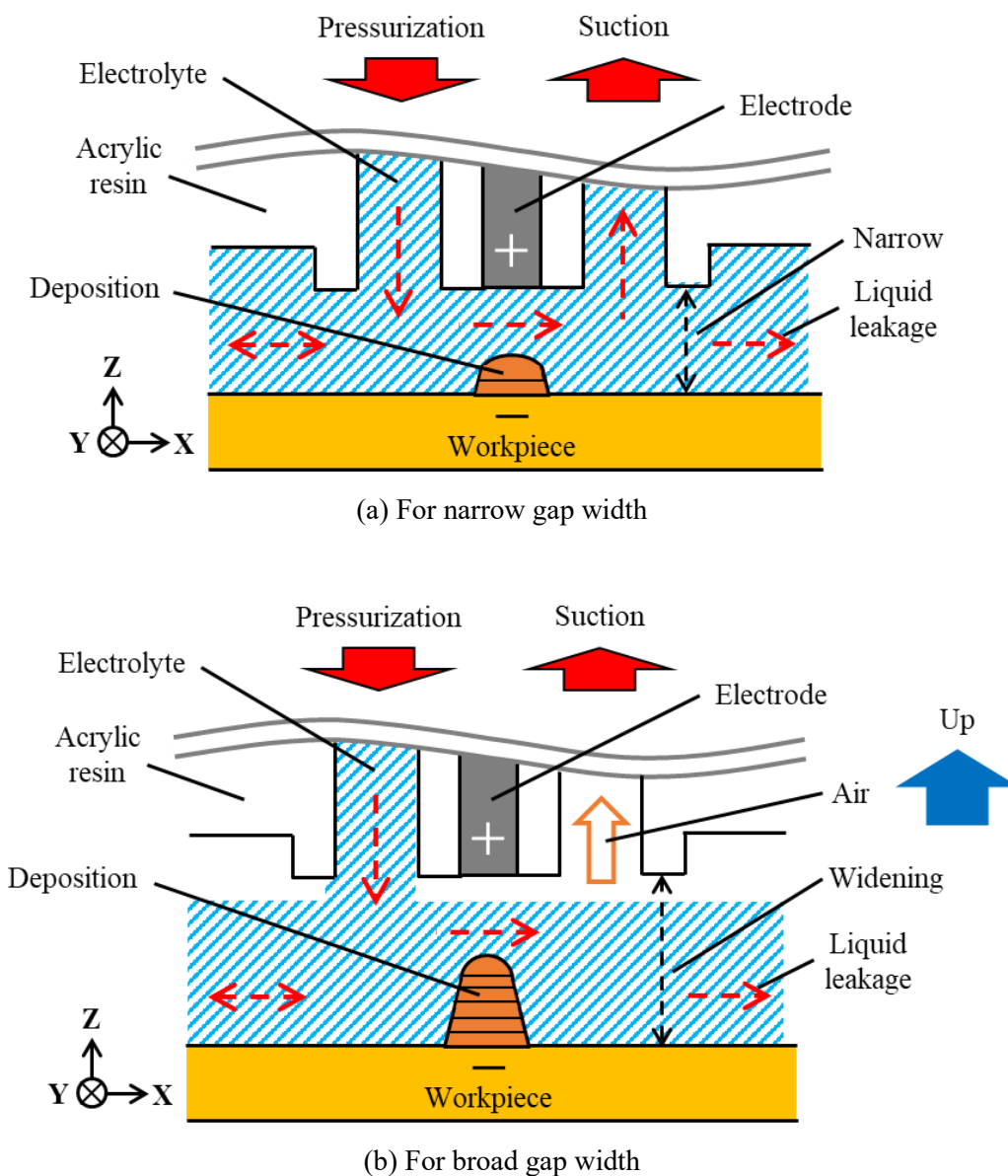


Fig. 3.1 Schematic view of liquid circulation

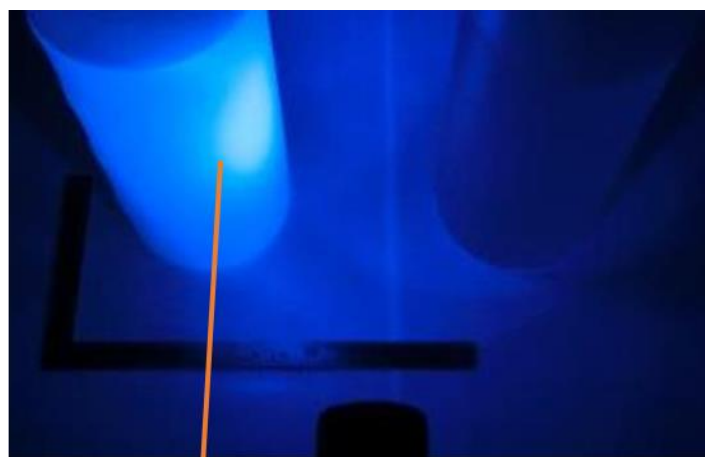
### 3.1.1 液循環の観察手法

図 3.2(a)に紫外線発光器と洗濯用洗剤水溶液及び水が入った容器を示す。また、図 3.2(b)に暗室の状況下で紫外線発光器により紫外線を照射した様子を示す。洗濯用洗剤は、蛍光増白剤を含んでいる。そのため、暗室で紫外線を照射すると図 3.2(b)のように洗濯用洗剤水溶液が入った容器が青白く発光する。この現象を利用し、図 3.3 のように

暗室で電解液吸引工具内に洗濯用洗剤水溶液を循環させて工具底面の液循環を観察する。手法としては、図 3.3 中の観察領域において、ガラス板を通して板鏡に反射した工具底面を観察する。そして、工具底面において発光する洗濯用洗剤水溶液の領域を観察した結果から適切なギャップ幅を選定する。



Ultraviolet light emitter  
 (a) Arrangement of bottles and ultraviolet light emitter



Emitting light by  
 fluorescent brightener  
 (b) Light emission of fluorescent brightener in darkroom

Fig. 3.2 Emission phenomena by fluorescent brightener

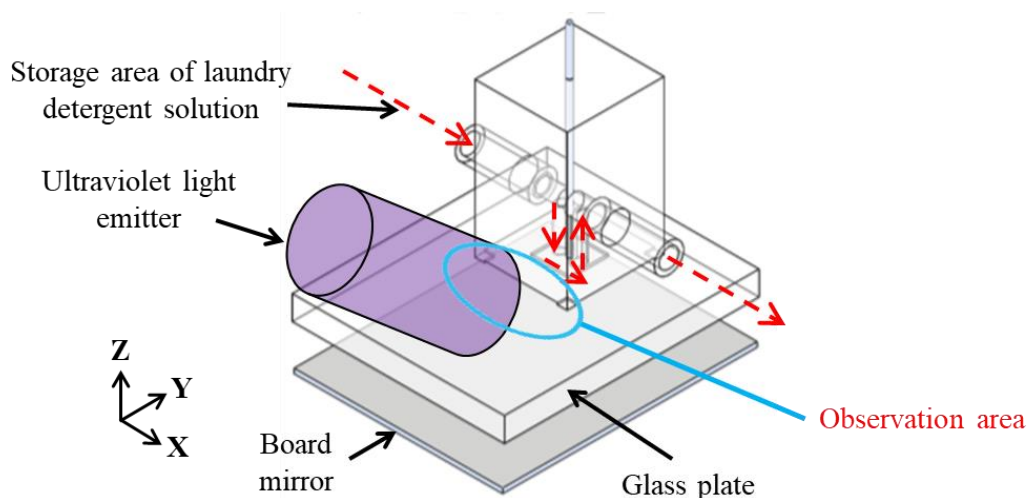
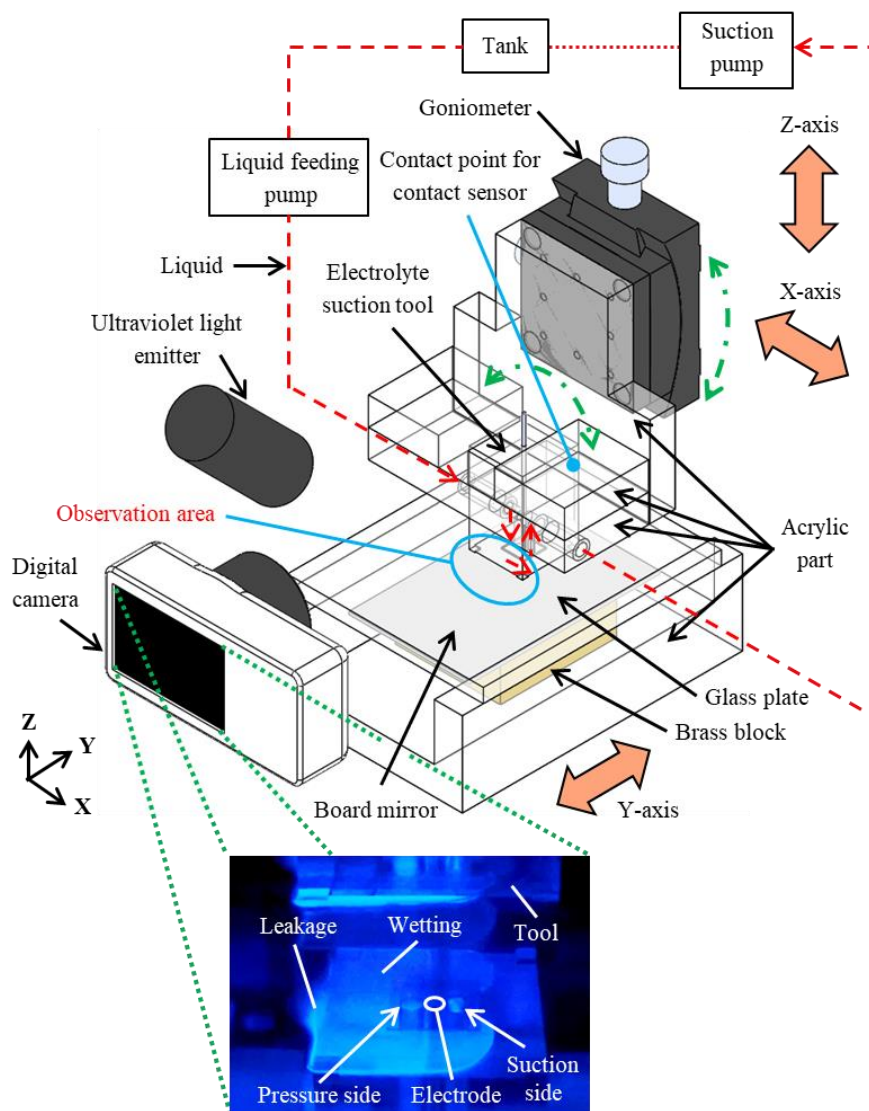


Fig. 3.3 Method for observing liquid circulation under bottom surface of electrolyte suction tool

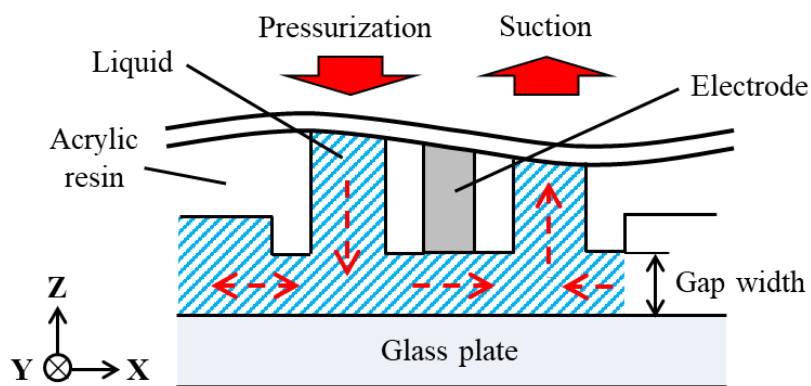
### 3.1.2 観察装置の概要

図 3.4(a)に観察装置の概略図, 図 3.4(b)に工具先端部の拡大図を示す. 観察装置では, 図 3.4(a)のように工作物の代わりにガラス板を加工ステージ上に固定し, 液を電解液吸引工具内で循環させる. そして, 図 3.4(a)内に示す観察領域を暗室において市販のデジタルカメラで撮影する. 結果として, ガラス板を通して板鏡に反射した電解液吸引工具底面の液領域を観察する. 図 3.4(b)のように, 工具先端部へ送液ポンプにより液を供給し, 吸引ポンプにより液を回収する. 使用したポンプ及びポンプの設定は, 前章 2.6 節の記述と同様である. ちなみに, ガラス板はフロート法で製造されたソーダ石灰ガラスである.

本手法では, 図 3.4(a)内のデジタルカメラ画面のように, 暗室内で洗濯用洗剤水溶液のみが青白く発光する. そのため, 液と周囲の明るさに大きな差がある. よって, 3.1.4 項の図 3.5 に示すように, 論文等でグレースケール画像として示す場合でも液領域の確認が容易である利点を有している. ちなみに, デジタルカメラ画面の様子は, ギャップ幅 100  $\mu\text{m}$  時における観察結果である.



(a) Overview of observation equipment



(b) Enlarged view of the tool tip

Fig. 3.4 Schematic view of observation equipment



### 3.1.3 観察条件

観察条件を表 3.1 に示す。工具電極の材料は銀とし、液には市販の液体洗濯用洗剤を水道水で希釈した 10 wt%の洗濯用洗剤水溶液を用いた。工具底面における液循環を観察するため、工作物の代わりにガラス板を使用した。室内の温度は、局部電解めっきを実施する際と同じ 20 °C~24 °Cとした。

Table 3.1 Observation conditions

Tool material	Ag
Liquid	10 wt% detergent solution
Ambient temperature [°C]	20-24

### 3.1.4 ギャップ幅が吸引状態に及ぼす影響

図 3.5 にギャップ幅が液の吸引状態に及ぼす影響を示す。図 3.5 は、ポンプを操作して 60 秒後の撮影結果である。図中の画像は、液領域の確認が容易になるようグレースケールで表示している。

図 3.5(a)~図 3.5(c)より、ギャップ幅 100  $\mu\text{m}$ ~1000  $\mu\text{m}$  において電極底面を通して液が循環していることを確認できる。しかしながら、図 3.5(d)に示すようにギャップ幅をより大きくした 1500  $\mu\text{m}$  では、液の漏洩量が多いために板鏡に反射した工具底面自体の確認ができなかった。本研究では、電解液吸引工具底面の領域外に液が存在する状態を漏洩と定義している。ギャップ幅 100  $\mu\text{m}$  では、わずかに液の漏洩が生じた。そして、ギャップ幅 1500  $\mu\text{m}$  では、多量に液が漏洩した。このように、ギャップ幅が過小及び過大になると液の回収が困難となり、漏洩が生じる。本節の冒頭で述べた通り、良好な加工精度及び安定的な液循環状態を得るには、漏洩が生じない範囲でギャップ幅は狭い方が良いと考えられる。よって、漏洩が生じないギャップ幅の範囲 200  $\mu\text{m}$ ~1000  $\mu\text{m}$  において、200  $\mu\text{m}$  が適切なギャップ幅であると考えられる。

洗濯用洗剤水溶液とめっき液では濡れ性が異なる可能性がある。さらに、フロート法で製造されたソーダ石灰ガラス表面とラッピングマシンで機械研磨された真鍮板表面

では表面性状に違いがある。そこで、図 3.6 のように局部電解めっきの実験装置と同様の状態で電解液吸引工具底面における液の濡れ広がりを観察した。要するに、洗濯用洗剤水溶液を 17 wt%濃度の硝酸銅水溶液、ソーダ石灰ガラス板を真鍮板へ変更して観察した。電解液吸引工具底面における液の濡れ広がりは、透明なアクリル部品を通してデジタルカメラ画面のように観察した。図 3.7(a)に硝酸銅水溶液の循環前、図 3.7(b)にポンプを操作して 60 秒経過後の観察結果を示す。さらに、図 3.7(c)に図 3.7(b)をグレースケールとした図を示す。図 3.7(b)より、工具底面における濡れ広がりを確認でき、液内に大きな気泡が混入した。しかしながら、気泡は流入口から流出口への流れ方向と逆方向に存在し、めっき膜が形成される陽極底面直下から離れている。また、実験時に毎回気泡が混入するわけではない。よって、気泡の存在を無視することとする。そのため、濡れ広がり様子は、洗濯用洗剤水溶液を循環させた場合と同様であると考えられる。ちなみに、図 3.7(c)より、グレースケールで表示した場合には、工具底面における濡れ広がりを確認することが困難であることがわかる。本節の結果を踏まえ、本研究における加工開始時のギャップ幅を  $200\ \mu\text{m}$  とした。

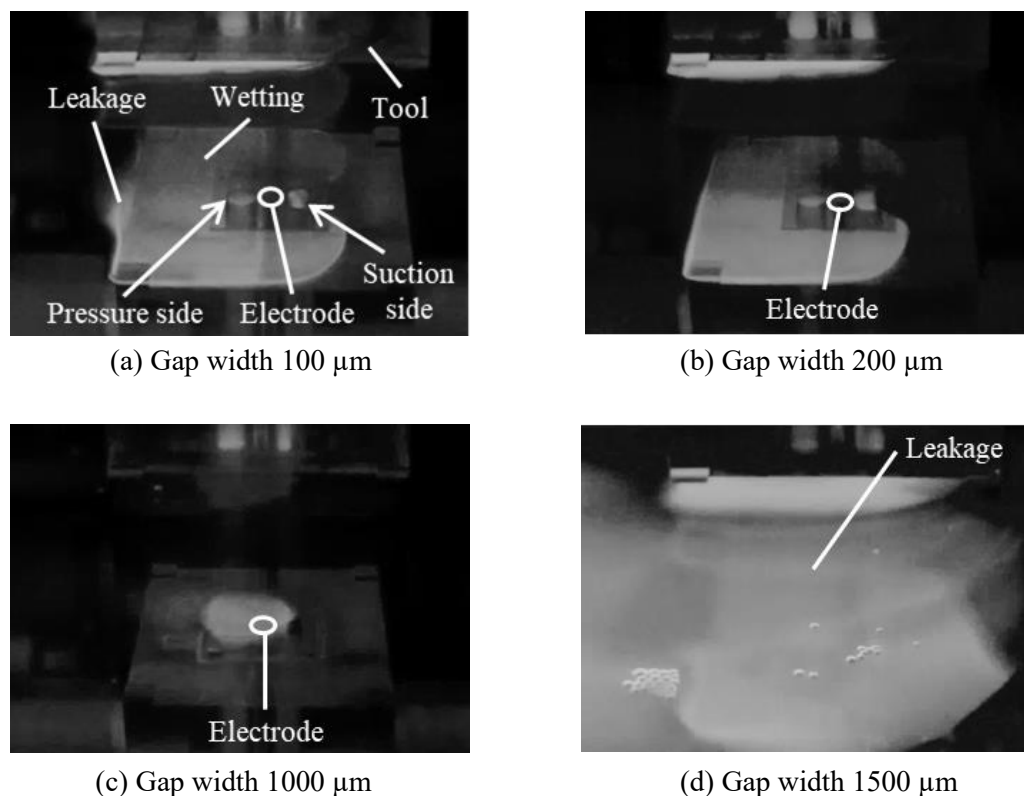


Fig. 3.5 Effect of gap width on suction state

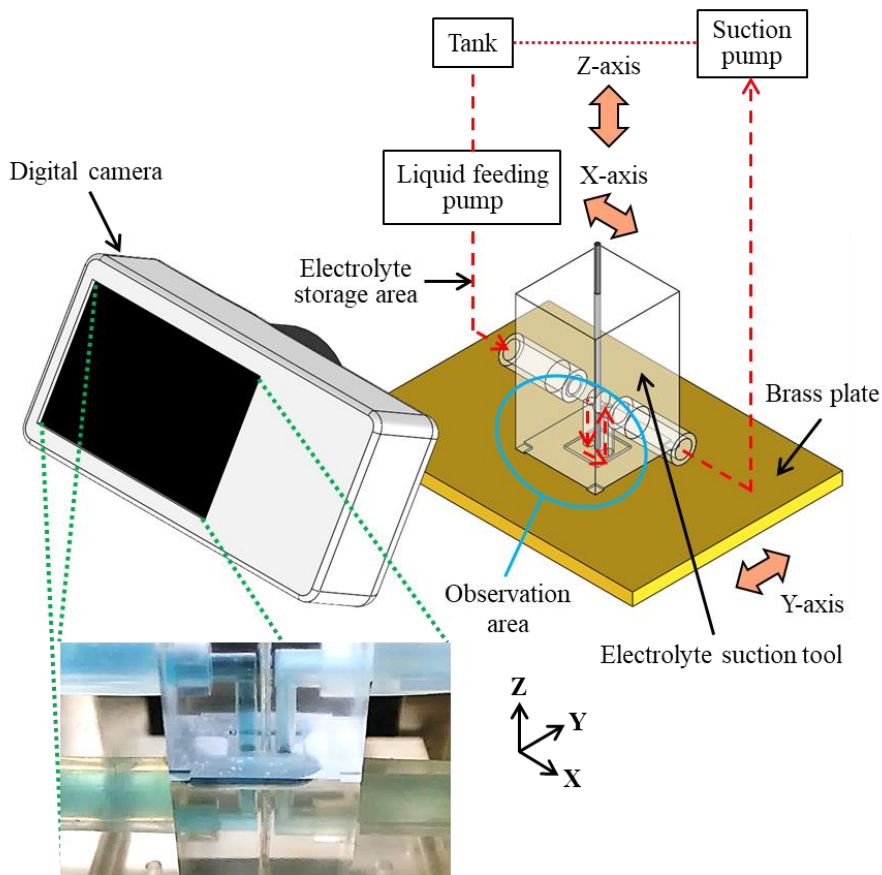
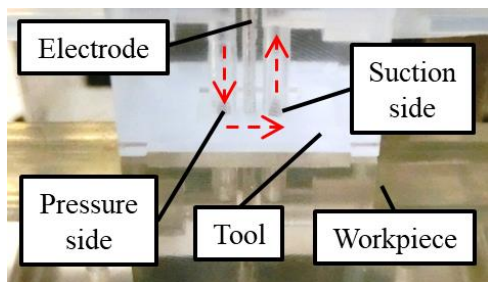
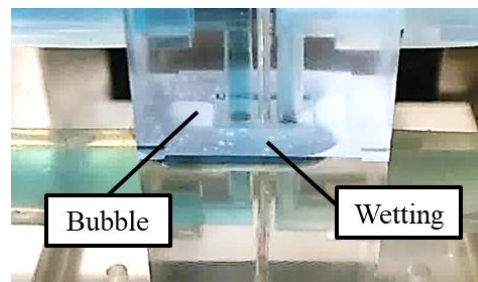


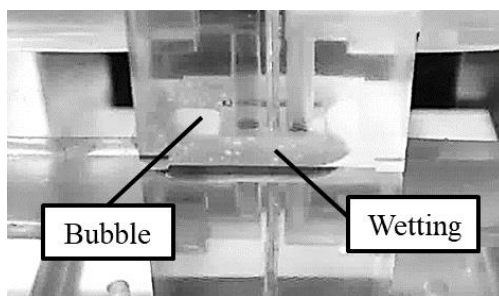
Fig. 3.6 Overview of equipment for observing electrolyte circulation



(a) Before pump operation



(b) After 60 sec from operation of pumps



(c) Gray scale image of Fig. 3.7(b)

Fig. 3.7 Observation results of the tool tip

## 3.2 電流値と電着特性の関係

理論上のめっき膜の厚さは、電流密度と時間に比例する<sup>63)</sup>。そのため、電流値を増大させることは、成膜速度及び積層造形速度の向上に有効である。しかし、電流密度が過大になると限界電流密度を越えてめっきは焦げの状態になる。これは陰極面で発生する水素での放電によるもので、陰極面の pH が上昇して水酸化物や塩基性塩が沈殿し、めっき中に吸蔵されるためである<sup>68)</sup>。また、電流密度の過大は、焦げのほか樹枝状めっきなどの異常析出をめっき膜表面に生じさせる原因となる<sup>68)</sup>。そこで本節では、電流値と電着特性の関係を実験により調査し、電流密度の過大による欠陥を生じない適切な電流値を選定する。本章以降では、第2章の図 2.14 に示す実験装置を用いて実験を行う。そして、同章 2.6 節に示す実験条件をもとに実験する。

通電時間を 10 秒とし、電流値を 10 mA~50 mA まで変化させて電流値がめっき膜外観に及ぼす影響を調査した。工具電極の材料には、銅より導電性及び標準電極電位が高い銀を使用した。また、実験開始時のギャップ幅は、前節で適切なギャップ幅であった 200  $\mu\text{m}$  とした。実験条件を表 3.2、電流値がめっき膜外観に及ぼす影響を図 3.8 に示す。

図 3.8(a)において、電流値 10 mA でめっき液流れ方向に沿った条痕が生じた。さらに 20 mA では、図 3.8(b)のように条痕が顕著となった。この傾向は、めっき膜の高さが上昇し、めっき膜表面の電界集中が促進されたことによるものと考えられる。条痕の形成は、液流れに起因していると考えられるが、その形成メカニズムは不明である。条痕の発生要因としては、流れにより濃度勾配を有する拡散層の厚みが増加<sup>64)</sup>したことや不純物及びひ素が混入<sup>63)</sup>したことなどが考えられる。図 3.8(c)を見ると、50 mA で焦げと樹枝状めっきがめっき膜の表面に生じた。銅めっきにおいて、めっき膜は過大な電流密度により塩基性化合物を含み、めっき膜の表面には焦げや樹枝状めっきが発生する<sup>68)</sup>。そのため、電流値 50 mA では、電流密度の過大によって欠陥が生じると考えられる。

Table 3.2 Experimental conditions

Processing time [sec]	10
Tool material	Ag
Initial gap width [ $\mu\text{m}$ ]	200

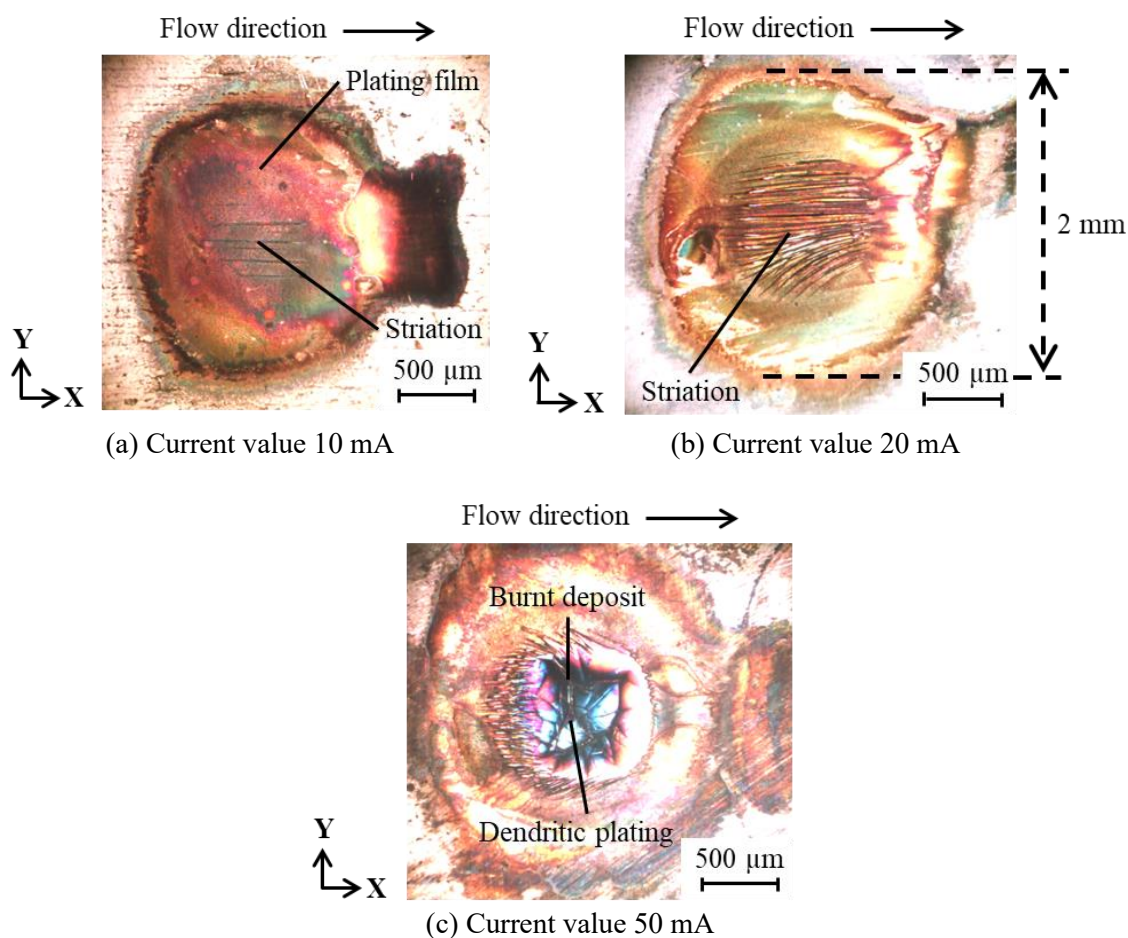
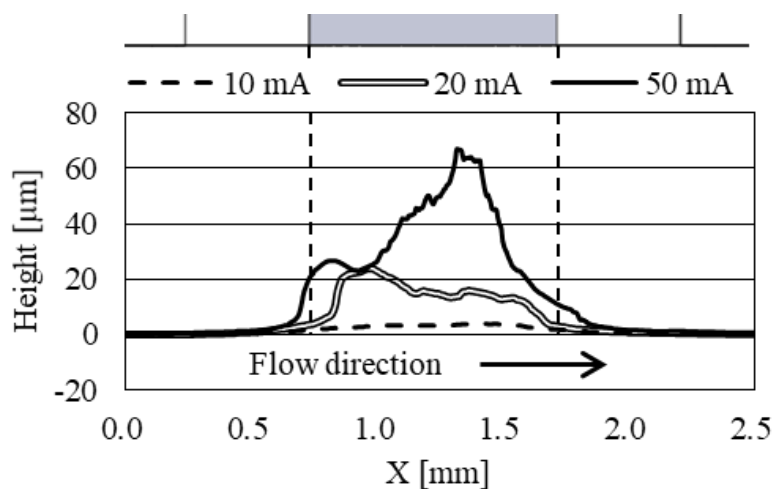


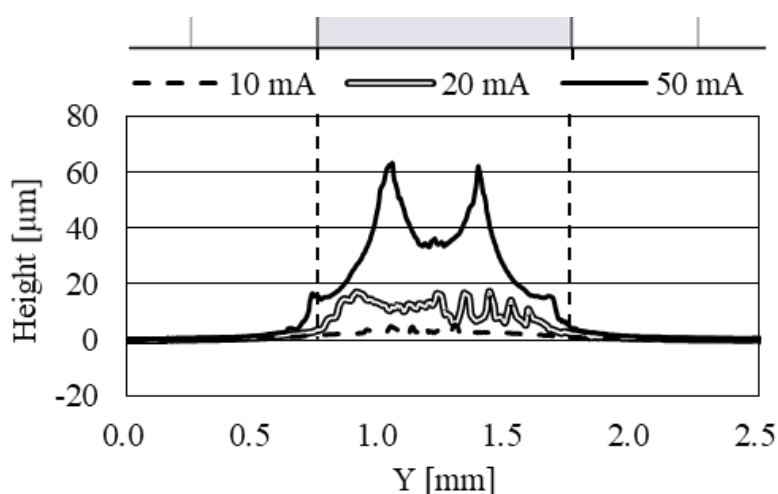
Fig. 3.8 Effect of current value on plating film appearance

電流値がめっき膜中央部の形状に及ぼす影響を図 3.9 に示す。図 3.9(a)がめっき液流れ方向、図 3.9(b)がめっき液流れ方向と垂直な方向のめっき膜形状である。

図 3.9(a)と図 3.9(b)より、めっき膜の高さが電流値の増加に伴って増加していることがわかる。さらに、めっき膜上面における高さの変動が電流値の増加に伴って大きくなっていることがわかる。この高さの変動は、めっき膜表面上における局所的な電界集中によって引き起こされたと考えられる。そして、電流値が増加することでその電界集中が促進されたものと考えられる。図 3.9(a)と(b)の 50 mA を見ると、形状の変動が極めて大きく、表面に粗い箇所が見られる。これは、図 3.8(c)で焦げと樹枝状めっきがめっき膜の表面に生じたことが影響していると考えられる。図 3.9(b)を見ると、めっき膜上面における高さの変動が図 3.9(a)よりも著しい。要因として、図 3.8 でめっき膜表面に条痕が生じたように、めっき液流れがめっき膜形状へ影響していることが挙げられる。



(a) Plating film shape in X direction



(b) Plating film shape in Y direction

Fig. 3.9 Effect of current value on shape of the central part on plating film

以上の結果より、20 mA が電流密度の過大による欠陥がなく、造形速度の促進に有効な電流値と結論付けられる。また、図 3.8(b)のように電流値 20 mA では、電解めっき領域がおおよそ直径 2 mm と推測される。硫酸銅めっきの陰極電流効率は、おおよそ 100% (95%~100%) である<sup>23)</sup>。よって、工作物表面上の直径 2 mm の範囲にのみ 20 mA の電流が流れると仮定して陰極電流密度を算出した。すると、本研究における局所的な電解めっきの陰極電流密度は約 6369 A/m<sup>2</sup>となった。硫酸銅めっきの標準は、陰極電流密度が 300~400 A/m<sup>2</sup>である<sup>69)</sup>。そのため、本研究における局所的な電解めっきの陰極電

流密度は、硫酸銅めっきの標準の約 16~21 倍と推定される。以上より、本研究における陰極電流密度は、従来の硫酸銅めっきの標準に比べてはるかに高い可能性がある。めっきは、金属を溶かした溶液を電気分解することによって行われる。めっきは、水を電気分解するのが目的ではないが、めっき液が水溶液であれば金属塩の電解と同時に水の電気分解が行われ、陽極からは酸素ガス、めっきをする品物からは水素ガスが発生する<sup>63)</sup>。普通、通じた電流はめっき以外の水素の発生などにも消費される<sup>63)</sup>。本研究における局所的な電解めっきは、以下事由により従来の硫酸銅めっきとは異なる陰極電流効率である可能性がある。

- ①陰極電流密度が従来の硫酸銅めっきの数十倍と推測され、陰極面における水素ガスの発生状況が従来の硫酸銅めっきと異なる可能性がある。
- ②本研究のめっき液は、水道水に硝酸銅を溶解させたものであり、硫酸銅めっきに使用されているめっき液と同一ではない。

めっき膜の理論的厚さは、第1章の1.2.3項のように陰極電流効率に左右される。よって、本研究における局所的な電解めっきの成膜は、従来の硫酸銅めっきの理論に基づく成膜と異なる可能性がある。次章では、電解めっきシミュレーションの結果との比較により、局所的な電解めっきにおける成膜の理論的妥当性を検証する。

## 第4章

### シミュレーションを用いた電解めっき膜形成の検証

前章で述べたように、本研究における局所的な電解めっきは、硫酸銅めっきの陰極電流効率とは異なる可能性がある。陰極電流効率は、電解めっき膜の理論的厚さに影響する。よって、本研究における局所的な電解めっき膜は、硫酸銅めっきの理論に基づく成膜とは異なって形成されている可能性がある。

シミュレーションは、電解めっきを最適化及び把握することができる<sup>70,71)</sup>。本章では、従来の硫酸銅めっきと本研究による局所的な電解めっきで成膜が異なるかどうかを確かめるため、電解めっきのシミュレーションを行う。一般的に、理論上のめっき膜の厚さは、電流密度と時間に比例する<sup>63)</sup>。しかしながら、前章のように電流密度の過大は、めっき膜表面に欠陥を生じさせる。よって、時間変化を伴って実験結果と有限要素法によるシミュレーション結果を比較し、成膜の理論的妥当性を調査する。比較は、局所的な電解めっきにおけるめっき膜の形状と断面積において実施する。なお、シミュレーション結果取得後、ヒューマンエラー等による解析ミスの有無を確認する。そのため、析出体積においてシミュレーション結果と式により計算した結果を比較する。

本章の主な構成について記述する。まず、実験的に電解液吸引工具を用いた局部電解めっきを実施する。そして、実験及び電気めっきに関する文献等に基づき、局所的な電気めっきをモデリングする。最終的に、局所的な電解めっきをシミュレーションし、実験結果と比較する。



## 4.1 実験における各通電時間での成膜

通電時間を 10 秒～30 秒まで変化させ、通電時間が成膜に及ぼす影響を調査した。実験条件を表 4.1, 各通電時間における両めっき液におけるめっき膜の 3 次元形状を図 4.1 に示す。本研究では、硝酸銅水溶液を主なめっき液として使用する。シミュレーションを実施する関係上、本章のみ硫酸銅水溶液も使用した実験を行っている。2 種類のめっき液は、同じ 5.8 wt% の銅を含むように濃度を調整している。硝酸銅水溶液における硝酸銅の濃度は 17 wt%, 硫酸銅水溶液における硫酸銅の濃度は 15 wt% である。両めっき液とも pH は 2.0～3.5 の範囲内にある。電解めっきでは、工具電極側が陽極であるため電解加工されて消耗する。この電極消耗は、めっき膜の成膜特性に影響を及ぼす可能性がある。陽極に不溶性のグラファイトを使用すると銅濃度は下がり、逆に硫酸濃度は次第に増して浴組成が悪化するので銅陽極を用いる方が良い<sup>68)</sup>。通常、銅めっきではめっき液中へ銅イオンを供給するため、銅陽極を使用する<sup>69)</sup>。しかしながら、本研究の実験は短時間であり、加工領域が微小であるため、浴組成の悪化を無視できると考えられる。よって、工具電極の材料に不溶性の材料を使用することとする。グラファイトは脆性材料であるため扱いが難しく、本研究における工具電極 (φ1) の材料に使用することが困難である。そこで、工具電極の材料には、不溶性かつ化学安定性に優れる炭素繊維強化プラスチック (以下、CFRP と略記する) を使用し、靱性を確保したうえで電極消耗の低減化を試みる。CFRP (Sano Factory/0500-1.0) の糸は、Torayca T300 又は同等品、樹脂はポリエステル系である。Torayca T300 の電気抵抗値は、 $1.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  である。前章と同様、初期ギャップ幅は 200  $\mu\text{m}$  としている。電流値は、前章でめっき膜表面において電流密度の過大に起因した欠陥の生じなかった 20 mA としている。めっき膜の 3 次元形状は、レーザ走査型三次元計測装置 (High-precision shape measurement system, KEYENCE/KS-1100+Displacement meter, Anritsu/KL3300A+Sensor head, Anritsu/KL1300B) により測定している。

図 4.1(a)から図 4.1(e)まで、めっき膜の領域は、工具電極が直径 1 mm の丸棒であることに起因してほぼ円形であることがわかる。しかしながら、図 4.1(f)のように硫酸銅水溶液を用いた通電時間 30 秒では、めっき膜形成の不安定が見られた。理由として、めっき膜表面における突起の拡大が考えられる<sup>44,45)</sup>。したがって、通電時間は、めっき膜形

成の不安定を防ぐために 30 秒以下とした。そして、局所的な電解めっきのシミュレーションを通電時間 30 秒以下で実施した。実験において、工具電極の消耗は成膜に影響する可能性がある。電極消耗を調査するため、工具電極の底面を輪郭形状測定機 (Mitutoyo/CV-3100S4) により測定した。実験前後における工具底面中央部の形状を図 4.2 と図 4.3 に示す。工具底面中央部の形状は、通電時間 30 秒における両めっき液における結果である。硝酸銅水溶液と硫酸銅水溶液を用いた場合におけるめっき液流れ方向の形状を図 4.2(a) と図 4.2(b)、めっき液流れ方向と垂直な方向の形状を図 4.3(a) と図 4.3(b) にそれぞれ示す。付着物を除去するため、実験後における電解液吸引工具は超音波洗浄器 (AS ONE/USM) で 5 分間洗浄している。基準面は、工具電極周囲の亚克力樹脂表面である。

図 4.2 と図 4.3 から、実験前後における工具電極底面の差は数  $\mu\text{m}$  であり、初期ギャップ幅 200  $\mu\text{m}$  と比較してかなり小さい。よって、シミュレーションは、電極消耗を無視して実施することとする。

Table 4.1 Experimental conditions

Tool material	CFRP
Initial gap width [ $\mu\text{m}$ ]	200
Current value [mA]	20

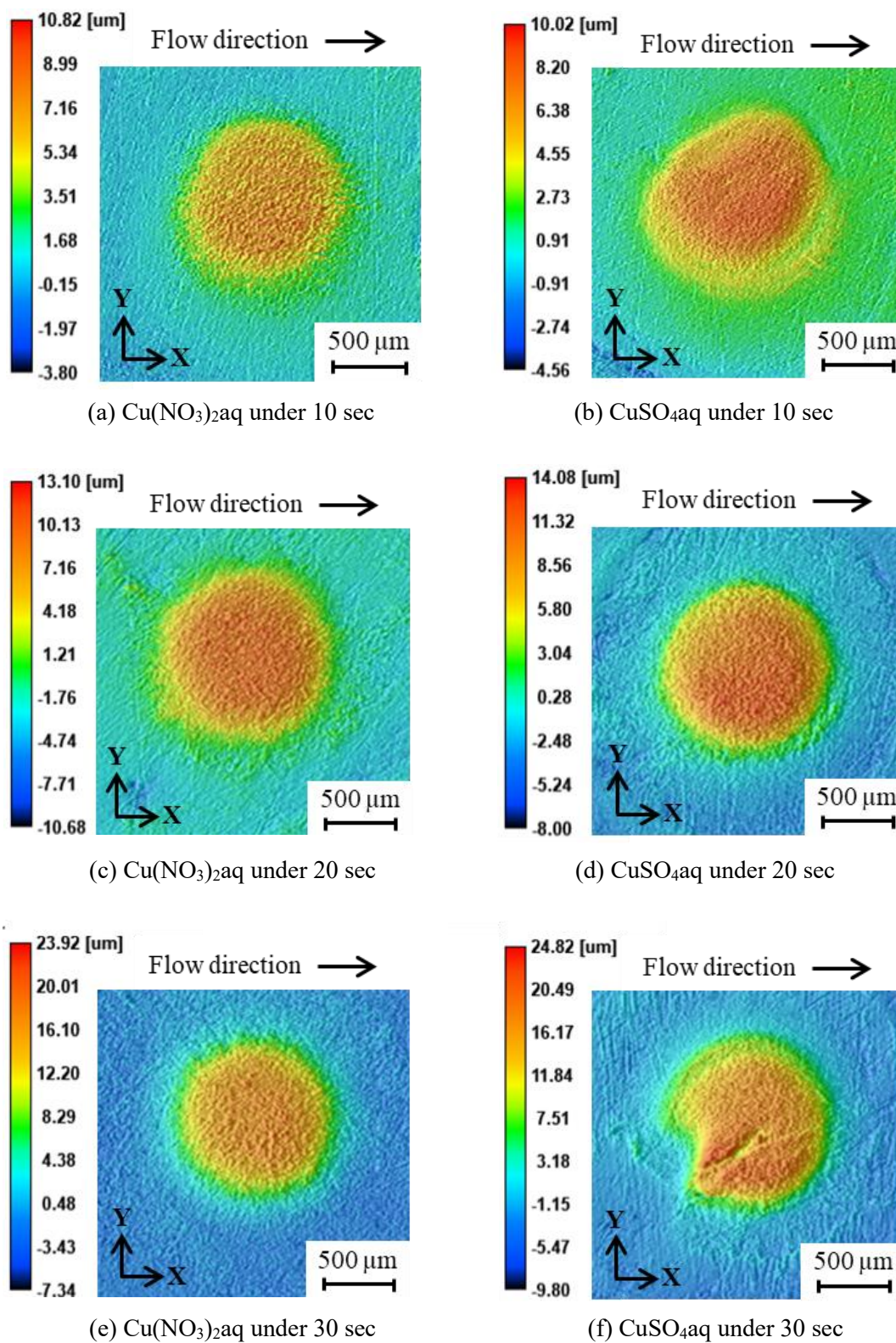
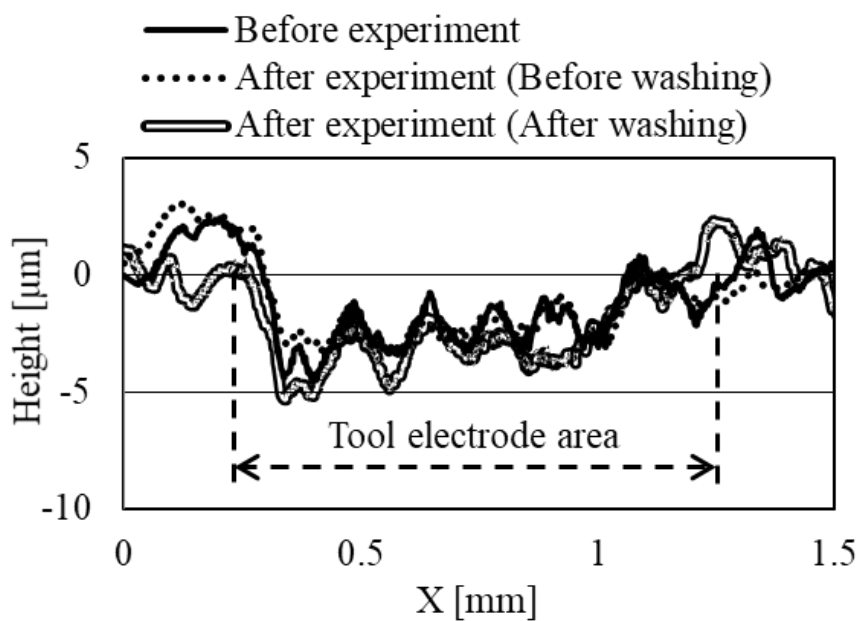
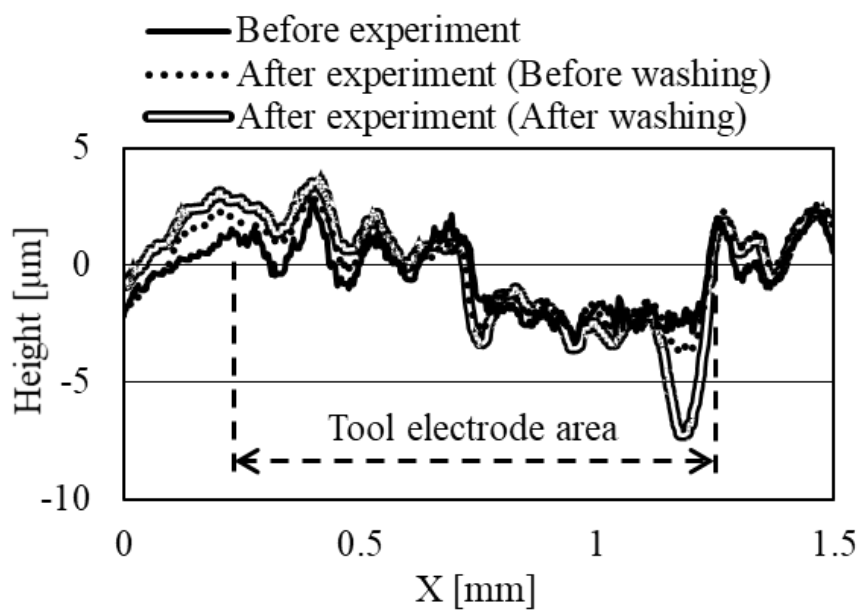


Fig. 4.1 Effect of processing time on three-dimensional shape of plating film

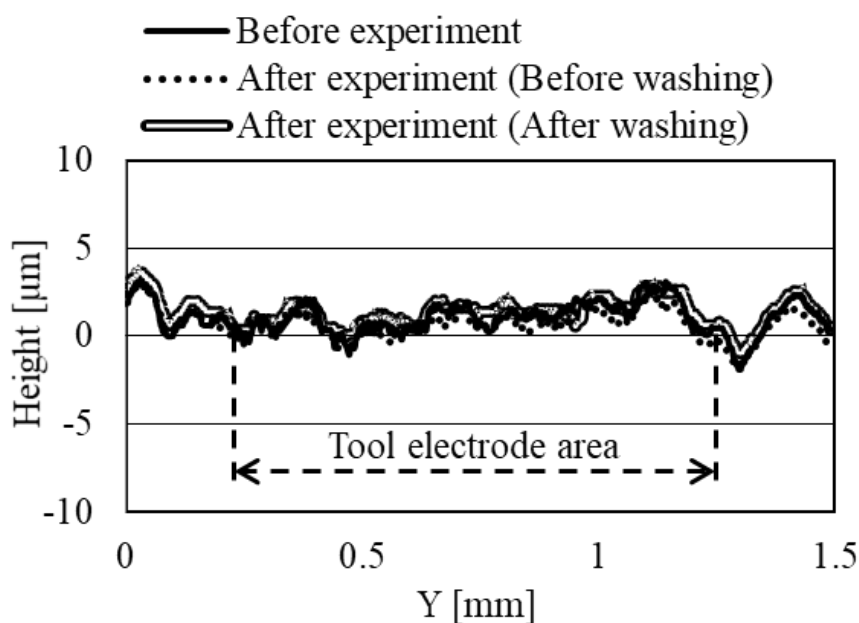


(a)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  under processing time 30 sec

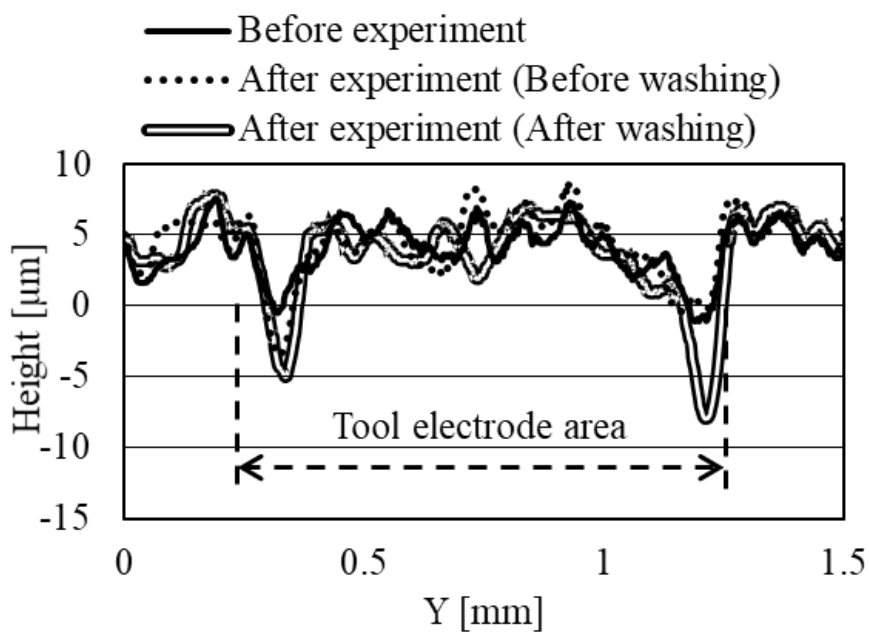


(b)  $\text{CuSO}_4$  under processing time 30 sec

Fig. 4.2 Shape at the central part of tool bottom surface along flow direction



(a)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  under processing time 30 sec



(b)  $\text{CuSO}_4$  under processing time 30 sec

Fig. 4.3 Shape at the central part of tool bottom surface along direction perpendicular to flow

## 4.2 シミュレーションのためのモデリング

前章の3.2節で述べたように局部電解めっき膜の面積が直径2 mm程度であると仮定すると、局部電解めっきの陰極電流密度は従来の硫酸銅めっきの数十倍になる。よって、本研究における局部電解めっき膜は、従来の電解めっき理論と異なって形成されている可能性がある。本節では、局部電解めっきのシミュレーション用にジオメトリモデルを構築し、シミュレーション手法と条件について述べる。

### 4.2.1 ジオメトリモデルの構築

ジオメトリモデル構築の概念を図4.4に示す。

図4.4は、ジオメトリモデルの構造をわかりやすくするため、工具電極中心の断面図として示している。第3章の図3.7(b)を参考として、図4.4の工具先端部の青い領域を工具先端部の主な電解液領域とする。この電解液領域をシミュレーションのジオメトリモデルとして使用する。ジオメトリモデルの底面は工作物表面である。また、ジオメトリモデルは、シミュレーションを簡略化するため、工具電極の中心を対称軸とする線対称としている。ジオメトリモデルを有限要素解析ソフトウェア COMSOL Multiphysics で構築した後、同ソフトウェア内でシミュレーションを行う。

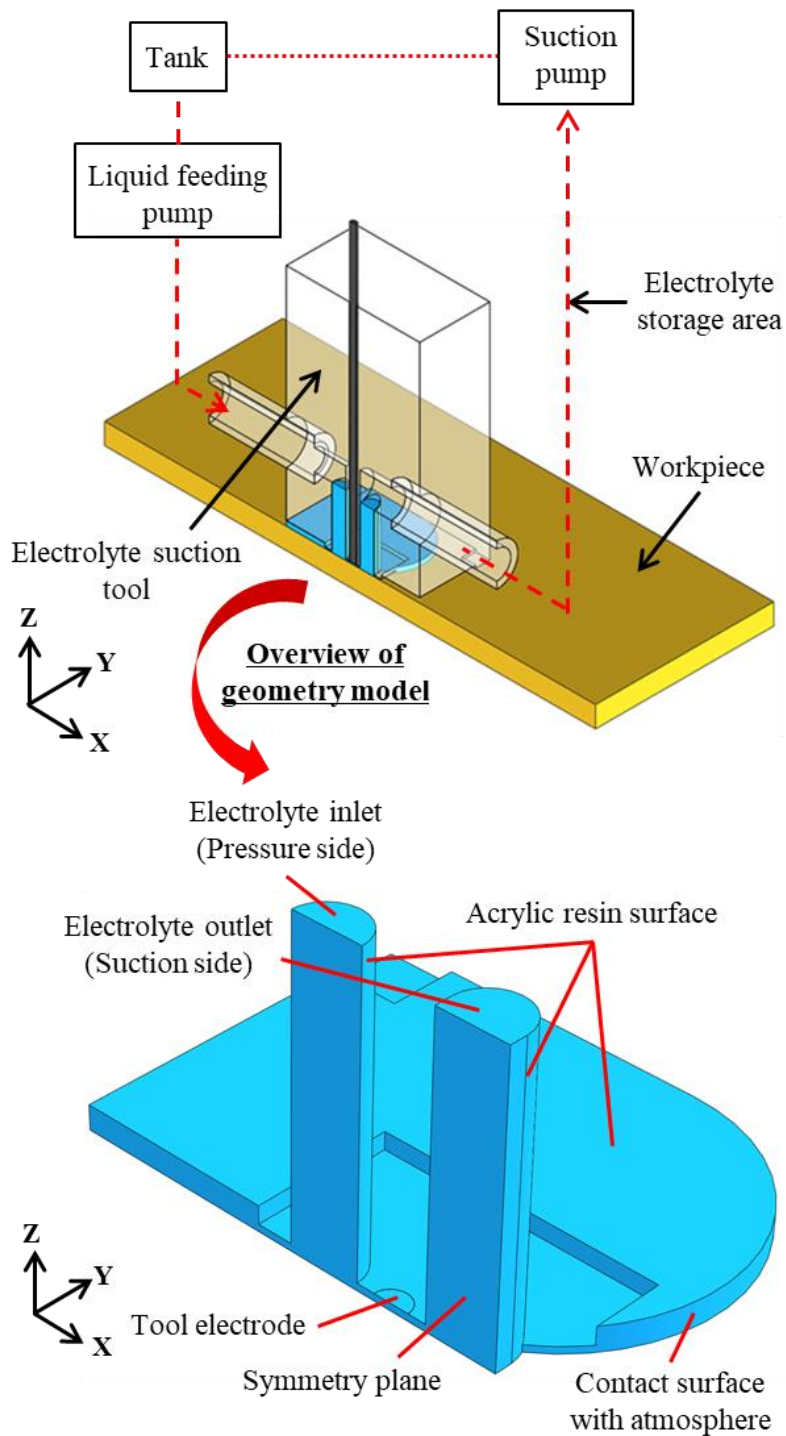


Fig. 4.4 Concept for constructing geometry model



## 4.2.2 シミュレーション手法

本研究では、図 4.5 のように電解液流れがある状態で工具電極直下に局所的な電解めっき膜が形成される。第 1 章で述べた通り、めっき膜の厚さは、電流密度と時間に比例する<sup>63)</sup>。そのため、局所的な電解めっき膜のシミュレーションは、図 4.5 の工具電極直下における電流密度分布に従う。

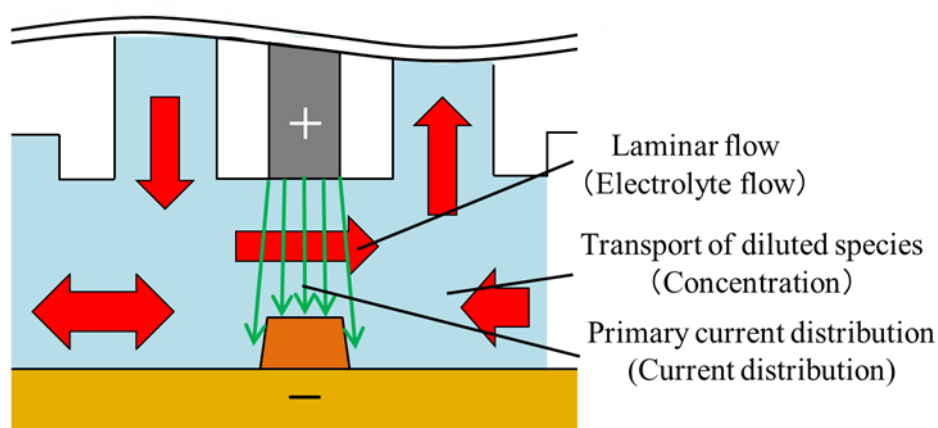


Fig. 4.5 Overview of simulation method

本章では、各通電時間における実験結果とシミュレーション結果を比較し、成膜の理論的妥当性を調査する。電流密度分布は、工具電極直下における電解液の電気伝導度の影響を受ける。電解液流れがない場合では、電解液中の金属イオンが析出し、時間経過とともに電解めっき膜周辺の金属イオン濃度が低下する。金属イオン濃度の低下は、電解液の組成変化を引き起こし、電解液の電気伝導度に影響を与える。しかしながら、本研究では、電解液流れを有した状態で局所的な電解めっきを実施しており、電解めっき膜周辺の金属イオン濃度は変化しないと考えられる。よって、シミュレーションは、電解液流れを有した状態の濃度における電気伝導度に従った電流密度分布から電解めっき膜を形成している。シミュレーションを実現するため、有限要素解析ソフトウェア COMSOL Multiphysics を使用して「1次電流分布」・「希釈種輸送」・「層流」のインターフェースによる連成解析を実施した。一次電流分布は、電解液の組成変化が無視できる程度であり、電極反応の活性化過電圧は無視できるほど小さいと仮定して電流分布をシミュレーションする。希釈種輸送は濃度を算出し、層流は電解液の流れを層流としてシミュレー



シミュレーションする。本研究では、シミュレーションを単純化するために層流を選定しており、電解液流れにおける速度分布が実際と異なる可能性がある。しかしながら、一次電流分布では、電解液の組成変化が無視できる程度であり、電極反応の活性化過電圧は無視できるほど小さいと仮定している。よって、めっき膜の成膜に対する影響はないと考えられる。希釈種輸送は、速度場を通じて層流と関連している。一次電流分布における電解質導電率は、希釈種輸送で算出された濃度に依存している。そのため、一次電流分布と希釈種輸送は、濃度を通じて関連している。最終的に、電流密度分布に従って工具電極直下に局所的な電解めっき膜が形成される。

### 4.2.3 シミュレーション条件

局部電解めっきのシミュレーションは、有限要素解析ソフトウェア COMSOL Multiphysics を使用して実施する。

4.2.1 項における図 4.4 のジオメトリモデルは、シミュレーション中にモデルの底面のみを変形する。その他の面は、非変形面として定義されている。境界条件の詳細は次のように定義している。

- 1) アクリル樹脂表面は変形しない壁である。
- 2) 大気との接触面は変形のない開放境界とし、開放境界面上で液の跳ね返りはしない。
- 3) 工具電極は陽極であり、前節の結果から電極消耗が無視された非変形面である。
- 4) めっき液を圧力によって電解液流入口へ供給する。
- 5) めっき液を吸引圧力によって電解液流出口から回収する。

シミュレーションでは、「一次電流分布」・「層流」・「希釈種輸送」のインターフェースを組み合わせている。電解液吸引工具の工具先端部ではめっき液が循環しており、電解液の組成変化は無視できると考えられる。通常、硫酸銅めっきの電流効率<sup>23)</sup>は、電解めっきの文献<sup>23)</sup>より約 100% である。一次電流分布では、電解液の組成変化は無視できる程度であり、電極反応の活性化過電圧は無視できるほど小さいと仮定してシミュレーションする。したがって、一次電流分布によるシミュレーションは、硫酸銅めっきと同様に電流効率 100% として実施されることが考えられる。局部電解めっきのシミュレーション条件を表 4.2 に示す。

Table 4.2 Simulation conditions for local electroplating

<b>Primary current distribution</b>	
Electrolyte conductivity	$9.0197c(e^{-1.244\sqrt{c}})$ [S/m]
Tool electrode (Anode)	Total current: 10 [mA]
	Number of participating electrons: 2
	Stoichiometric coefficient: 1
Workpiece surface (Cathode)	External potential: 0 [V]
	Number of participating electrons: 2
	Stoichiometric coefficient: 1
<b>Laminar flow</b>	
Fluid properties	Density: 1120 [kg/m <sup>3</sup> ]
	Viscosity coefficient: 0.0018 [Pa · s]
Electrolyte inlet	Pressure: 2700 [Pa] (Speed direction: x = 0, y = 0, z = -1)
Electrolyte outlet	Pressure: -5000 [Pa]
<b>Diluted species transport</b>	
Transport characteristics	Diffusion coefficient: $3.5 \times 10^{-9}$ [m <sup>2</sup> /s]
Electrolyte concentration	Concentration: 1020 [mol/m <sup>3</sup> ]

電解液の電気伝導度は、電解液の濃度に依存する。また、電解液流れは、シミュレーション中における電解液の濃度に影響する。電解液流れは、シミュレーションで層流として定義している。また、電解液流入口と電解液流出口の境界条件には、圧力値を設定している。そして、希釈種輸送で示された電解液は、層流としてモデル内部を循環する。電解液の当量電気伝導度  $\Lambda$  は、(4.1)式により算出する<sup>72)</sup>。

$$\Lambda = \frac{\kappa}{\left(\frac{c}{1000}\right)} \quad [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}] \quad (4.1)$$

$\Lambda$  [ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$ ] : 当量電気伝導度,  $\kappa$  [ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ] : 比電気伝導度,

$c$  [ $\text{eq} \cdot \text{dm}^{-3}$ ] : 当量濃度

谷本<sup>73)</sup>は、当量電気伝導度と濃度の平方根の関係を示している。谷本<sup>73)</sup>の参考文献より、硫酸銅のデータをプロットしたデータを図4.6に示す。

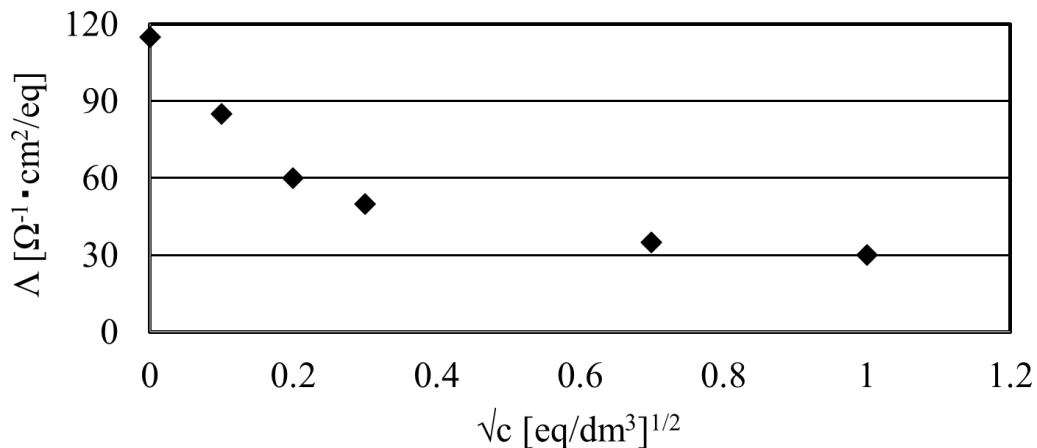


Fig. 4.6 Plotted data of CuSO<sub>4</sub> from references<sup>73)</sup>

プロットされたデータは、シミュレーション中における広い範囲の濃度変化に対応するため、指数関数で(4.2)式のように近似できる。図4.6に指数関数による近似式を記載すると図4.7のようになる。

$$\Lambda = 90.197e^{-1.244c^{\frac{1}{2}}} \text{ [}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}\text{]} \quad (4.2)$$

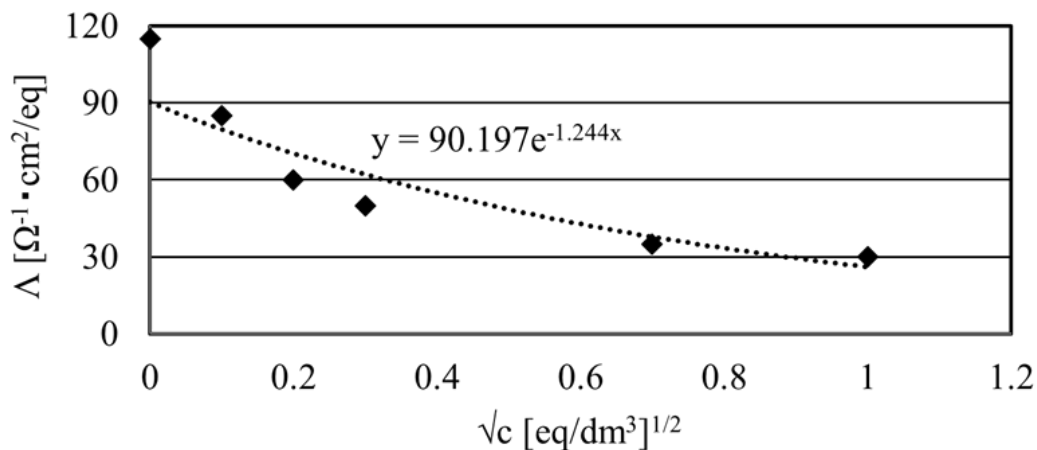


Fig. 4.7 Approximation formula through plotted data of CuSO<sub>4</sub> from references<sup>72)</sup>

さらに、(4.1)式を(4.2)式に代入すると(4.3)式が得られる。

$$\kappa = 9.0197c(e^{-1.244c^{\frac{1}{2}}}) \quad [\text{S/m}] \quad (4.3)$$

(4.3)式をシミュレーションにおける電解液の電気伝導度を算出するために用いる。ジオメトリモデルは対称性を有するため、工具電極へ供給される電流値は実験値の半分である10 mAに設定している。さらに、硫酸銅水溶液による電解めっきのため工作物表面には、二価の銅イオンが付着すると仮定している。硫酸銅めっきは常温で実施される<sup>63)</sup>。そのため、本研究において、硫酸銅水溶液の温度は20 °C～24 °Cに設定している。硫酸銅水溶液の物性値は、文献<sup>72, 74)</sup>に基づいてその温度範囲程度で取得している。電解液流入口と電解液流出口の圧力値は、電解液吸引工具の両端に圧力センサ (Sensor head, Panasonic/DPH-L113V+Controller, Panasonic/DPC-L101Z) を設置し、液を循環させることで実験的に測定している。測定で得られた圧力値は、電解液流入口と電解液流出口における境界条件として使用している。

### 4.3 シミュレーションにおける各通電時間での成膜

めっき膜の厚さは、電流密度と時間に比例する<sup>63)</sup>。よって、局所的な電解めっき膜のシミュレーションは、電流密度分布に従う。図 4.8 にシミュレーションにおける通電時間が電流密度分布に及ぼす影響を示す。図 4.8(a)は通電時間 30 秒における電流密度分布、図 4.8(b)から図 4.8(d)はそれぞれ通電時間 10 秒、20 秒、30 秒における工具先端の拡大図を示す。図中において、電流密度は青色から赤色になるにしたがって高くなる。

図 4.8(a)より、電流密度は工具電極の周辺領域のみ上昇していることがわかる。また、図 4.8(b)から図 4.8(d)を見ると、工具電極の円周部において電界集中が生じ、電流密度が顕著に高いことがわかる。さらに、工具電極直下部の工作物表面において電流密度の上昇が見られる。境界条件において、工具電極は非変形面、工作物表面は変形面として定義している。よって、電流密度分布にしたがって工作物表面のみが時間経過とともに変形する。

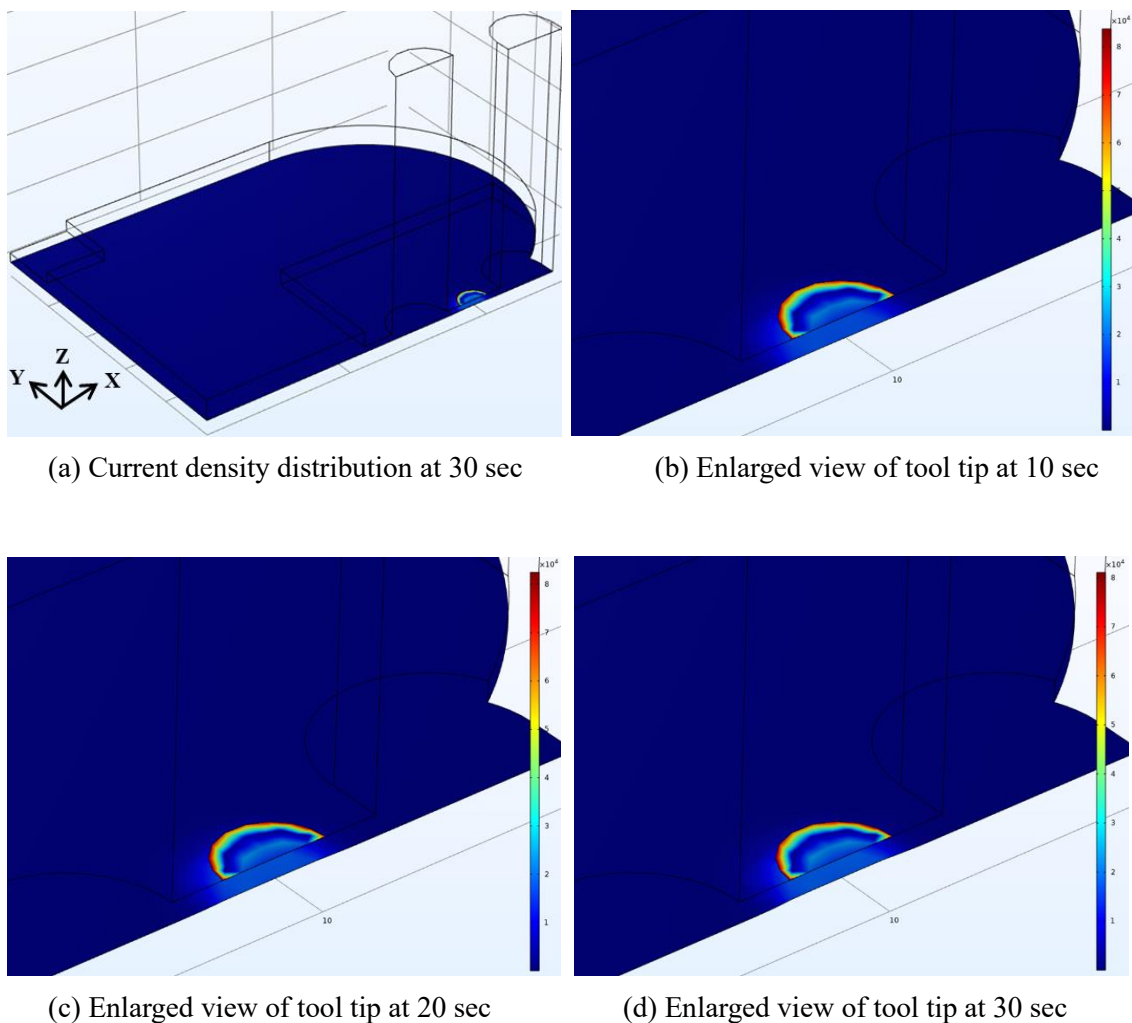


Fig. 4.8 Effect of processing time on current density distribution

図 4.9 に通電時間が成膜に及ぼす影響を示す. 図 4.9(a)は通電時間 30 秒における成膜, 図 4.9(b)から図 4.9(d)はそれぞれ通電時間 10 秒, 20 秒, 30 秒における工具先端の拡大図を示す. 図中において, めっき膜の高さは青色から赤色になるにしたがって高くなる.

図 4.9(a)より, ジオメトリモデル底面は, 工具電極の直下部においてのみ変形していることがわかる. また, 図 4.9(b)から図 4.9(d)において, 通電時間に比例してめっき膜の高さが上昇していることがわかる. めっき膜中央部の高さは, 通電時間 10 秒, 20 秒, 30 秒においてそれぞれ約  $6 \mu\text{m}$ ,  $12 \mu\text{m}$ ,  $18 \mu\text{m}$  である. さらに, めっき膜は, 半円状に形成されていることがわかる. よって, シミュレーションで得られためっき膜は, 実験で形成されるめっき膜と線対称である.

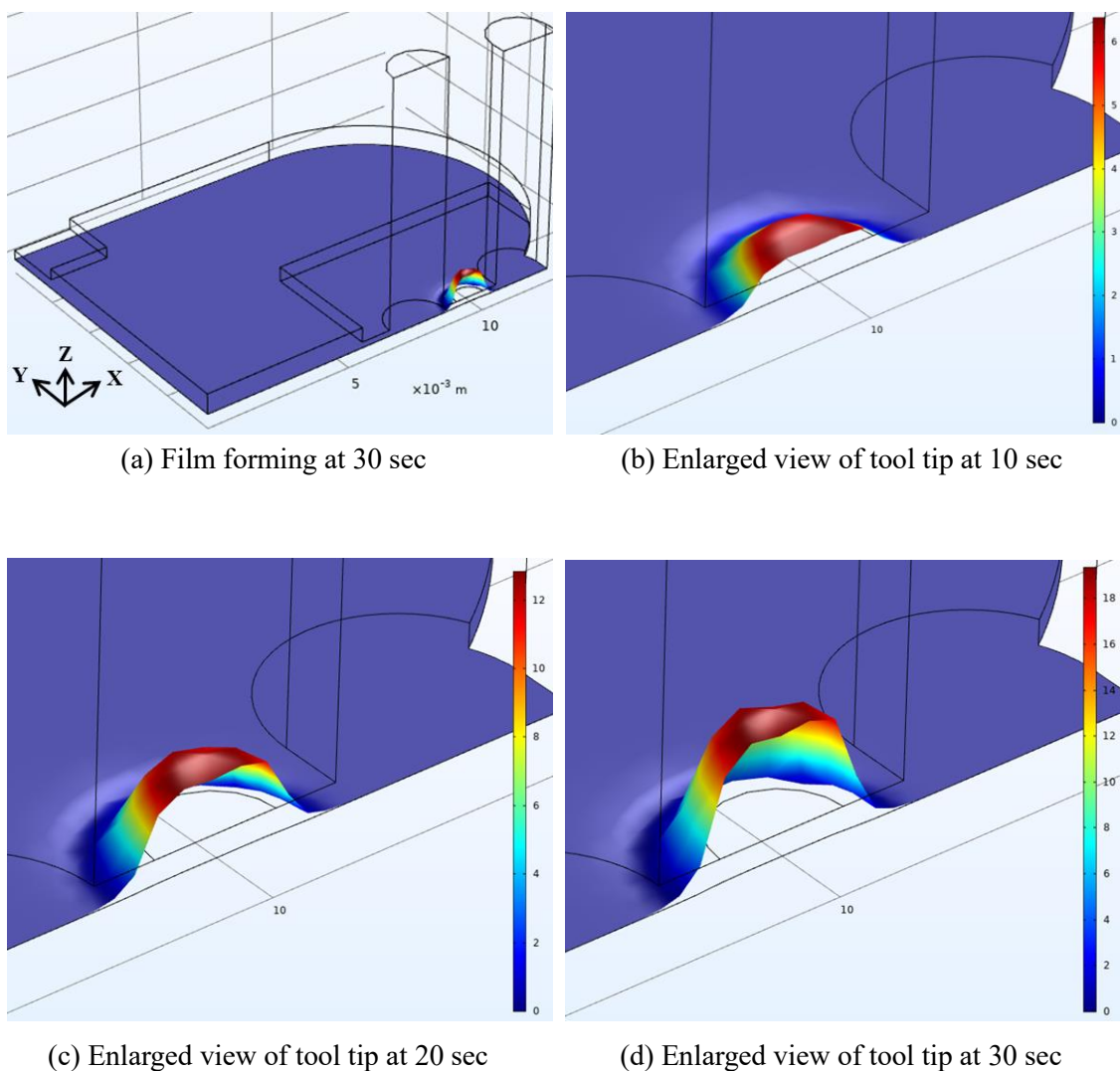


Fig. 4.9 Effect of processing time on film forming

図 4.10 に通電時間 30 秒での電解液流れにおける速度分布のシミュレーション結果を示す。速度の単位は  $\text{m/s}$  であり、矢印は速度ベクトルを示している。速度分布は、通電時間 10 秒～30 秒において変化は見られない。図 4.10 において、電解液は実験と同様に電解液の流入口から流出口へ向かって流れている。その一方で、ジオメトリモデルの内側から外側へ向かう速度ベクトルがモデルの左側に示されている。この速度ベクトルは、電解液吸引工具の周囲における電解液の漏れを意味する。ジオメトリモデルが線対称で形成された場合、電解液流入口への流量は  $2.2 \text{ mL/s}$ 、電解液流出量からの流量は  $1.3 \text{ mL/s}$  である。よって、シミュレーションでは、電解液が  $0.9 \text{ mL/s}$  で電解液吸引工具の周囲へ流出していることになる。

図 4.11 は、通電時間 30 秒での電解液濃度分布のシミュレーション結果を示している。図 4.11 において、電解液濃度の単位は  $\text{mol/m}^3$  である。図中の青い領域は、 $0 \text{ mol/m}^3$  であり、空気で満たされている領域であると考えられる。その一方で、 $1020 \text{ mol/m}^3$  の赤い領域は電解液領域である。しかしながら、実験では、第 3 章の図 3.7(b)に示すように電解液吸引工具の周囲に電解液の漏れはなかった。また、ジオメトリモデルは、実験における工具先端部の電解液領域と同様である。したがって、工具先端部における電解液領域は、実験とシミュレーションで異なる。主な要因としては、表面張力が考慮されていないことが挙げられる。そのため、シミュレーションにおいては、電解液がジオメトリモデル内に留まることができなかつたものと思われる。

図 4.11 において、工具電極直下には電解液が存在している。また、空気の領域と電解液の領域における境界は、電流密度が  $0 \text{ A/m}^2$  である。さらに、工具電極直下における電流域は、シミュレーションにおいて半径約  $1 \text{ mm}$  の半円である。よって、実験とシミュレーションにおける電解液領域の差は、シミュレーションでの成膜に影響しないと考えられる。

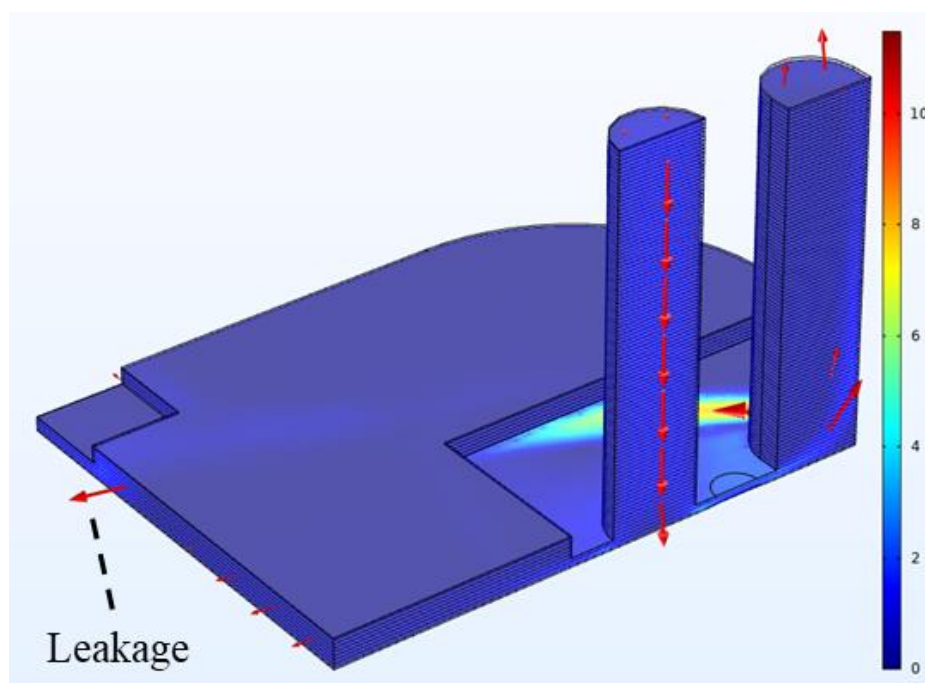


Fig. 4.10 Velocity distribution of electrolyte flow at processing time 30 sec

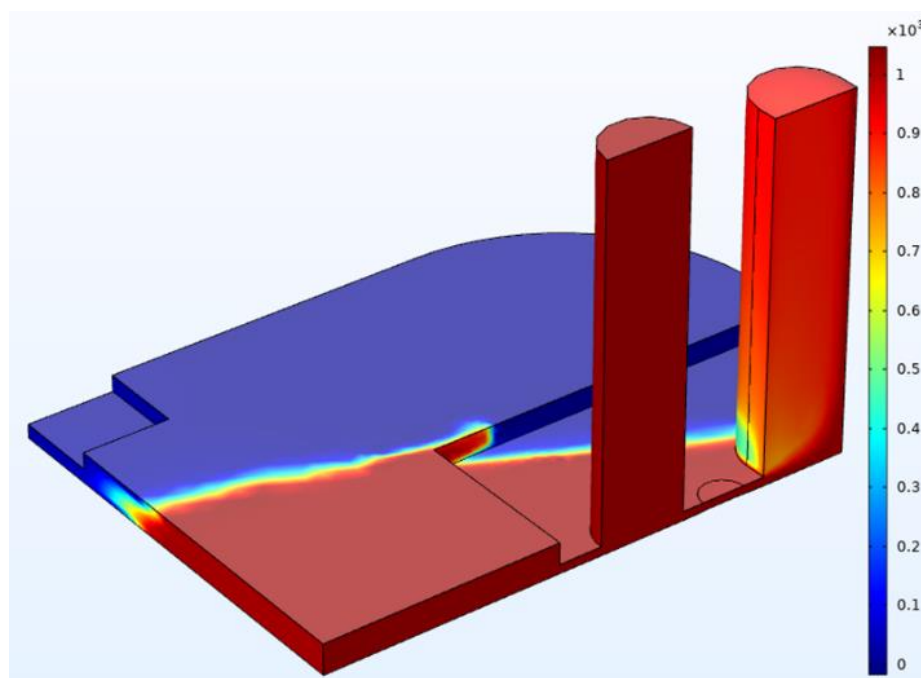


Fig. 4.11 Distribution of electrolyte concentration at processing time 30 sec

#### 4.4 析出体積の比較によるシミュレーションの妥当性検証

ヒューマンエラー等による解析ミスの有無を確認するため、析出体積においてシミュレーション結果と式により計算した結果を比較した。シミュレーション結果の析出体積は、シミュレーション前後におけるジオメトリモデルの体積差より算出した。電解めっきの文献<sup>63)</sup>から、析出体積 $v_d$ は(4.4)式で算出できる。

$$v_d = \frac{i \times t \times e \times e_c}{d} \quad [\text{cm}^3] \quad (4.4)$$

$i$  [A] : 電流値,  $t$  [hr] : 時間,  $e$  [ $\frac{\text{g}}{\text{A} \cdot \text{hr}}$ ] : 電気化学当量,  $e_c$  [%] : 電流効率,  $d$  : 比重

電流値 $i$ は実験値と同じ 20 mA とし、二価の銅イオンの電気化学当量 $e$ は 1.1858 g/(A・hr)とした<sup>23)</sup>。文献において、従来の硫酸銅めっきにおける陰極電流効率は 95~100 % である<sup>23)</sup>。解析では、全ての電荷が電解めっきに寄与すると考えられる。そのため、電流効率 $e_c$ を 100 % とし、理論的な析出体積を算出した。比重 $d$ は、8.96 としている。シ



シミュレーションのジオメトリモデルが実験と同様に線対称で形成された場合、析出体積  $v_d$  におけるシミュレーションと計算結果の比較は図 4.12 となる。

図 4.12 より、通電時間に関わらずシミュレーション結果と理論的に算出した結果が析出体積において同じであることがわかる。シミュレーションにおいて、1 次電流分布内の境界条件は、全電流 10 mA に設定している。よって、シミュレーションでも電流効率は 100% であり、全ての電荷が局部電解めっきに寄与すると考えられる。以上より、シミュレーション結果は、析出体積において信頼性を有していると考えられる。

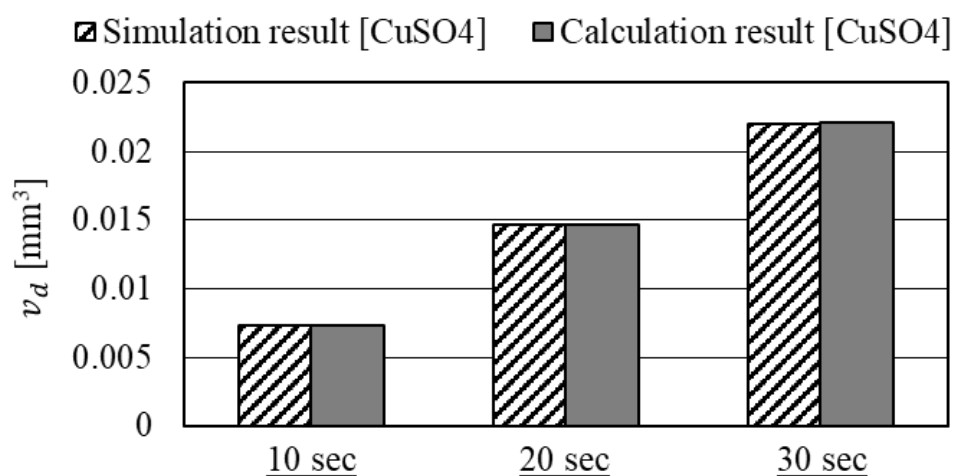


Fig. 4.12 Comparison between simulation and calculation on deposition volume

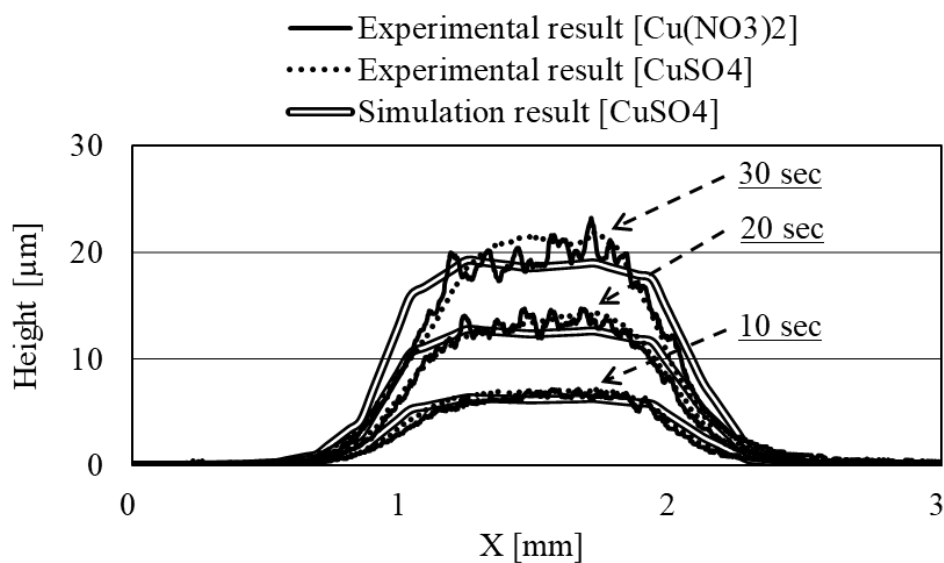
## 4.5 成膜における実験とシミュレーションの比較

### 4.5.1 各通電時間におけるめっき膜形状の比較

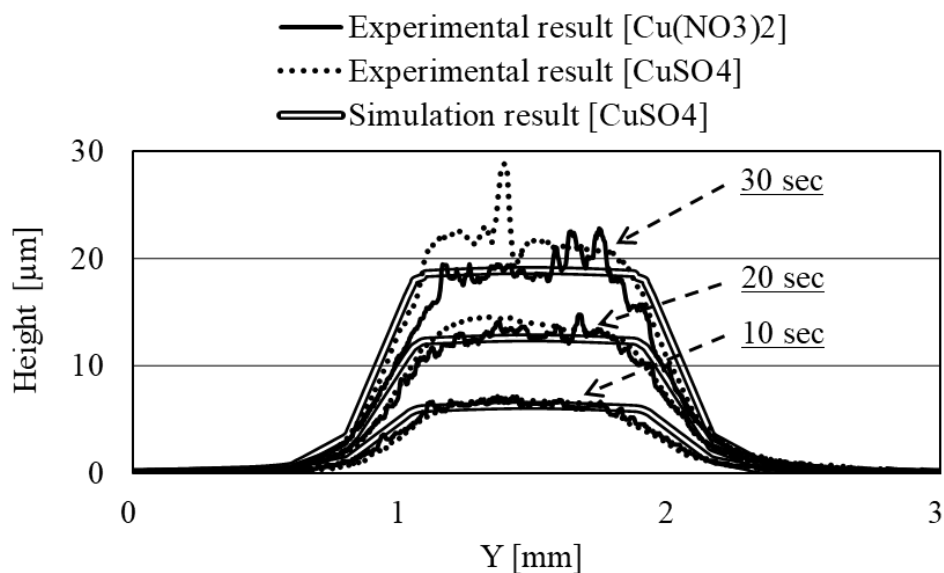
各通電時間における実験とシミュレーションのめっき膜形状の比較を図 4.13 に示す。図 4.13(a)は X 方向におけるめっき膜形状の比較、図 4.13(b)は Y 方向におけるめっき膜形状の比較である。Y 方向のめっき膜形状は、Y 方向の直線とシミュレーション結果の交点で形成され、その直線は Z 方向に 0.3  $\mu\text{m}$  ずつ上昇させている。

図 4.13(a)と図 4.13(b)は、すべての通電時間において硝酸銅水溶液でのめっき膜表面が硫酸銅よりも粗いことを示している。その一方で、両めっき液を使用しためっき膜の領域は、ともに直径約 2 mm ほどである。シミュレーション結果との比較において、シ

シミュレーションのめっき膜形状は、それら実験結果とおおよそ同じである。実験とシミュレーションのめっき膜高さは、通電時間に比例して増加している。また、通電時間の増加に伴ってめっき膜高さの差が拡大する傾向にある。しかしながらその差はかなり小さく、局部電解めっきの形状においてシミュレーション結果と両めっき液における実験結果は同様であると考えられる。



(a) Shape in X direction at the central part on plating film



(b) Shape in Y direction at the central part on plating film

Fig. 4.13 Comparison between experiment results and simulation results on plating film shape

### 4.5.2 通電時間とめっき膜における断面積の関係

局部電解めっき膜の断面積における実験結果とシミュレーション結果の比較を図4.14に示す。図4.14(a)はX方向における断面積の比較、図4.14(b)はY方向における断面積の比較である。図4.14は前項における図4.13から算出された結果である。

図4.14(a)と図4.14(b)に示されるように、実験とシミュレーションにおける断面積はほぼ同じであり、通電時間と正比例している。さらに、通電時間は、実験とシミュレーションの差にわずかに影響している。そのため、電解液吸引工具を用いた局部電解めっきは、従来の硫酸銅めっきとほぼ同じ成膜特性を有していると考えられる。

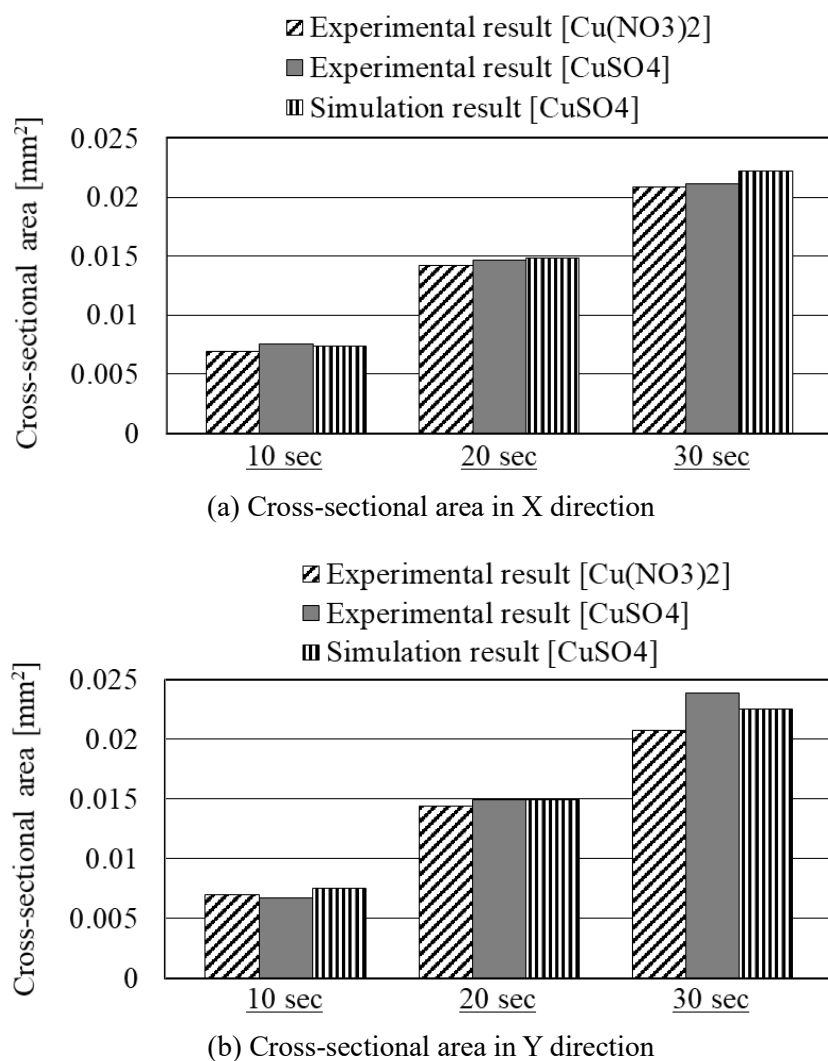


Fig. 4.14 Comparison between experiment and simulation on cross-sectional area

### 4.5.3 局部電解めっき膜形成の理論的な妥当性

本節では、通電時間に依存した局部電解めっき膜の形状と断面積を実験結果とシミュレーション結果間で比較した。その結果から、実験とシミュレーションの成膜に大きな差がないことがわかった。その主な要因として、硫酸銅めっきの陰極電流効率がほぼ100%であることが挙げられる<sup>23)</sup>。それに加えて、実験は電流密度を安定化させるために定電流直流で実施している。実験とシミュレーションが同様な電流効率であることが本章の結果をもたらしているものと考えられる。以上より、本章で構築したモデルと手法は、電解液吸引工具を用いた局部電解めっきの把握に適用できると考えられる。

## 第5章

### 電極材料が電極消耗特性に及ぼす影響

電解めっきは、電解加工と逆極性であるため、陽極である工具電極が電解加工により消耗する。工具電極の消耗は、めっき膜の成膜特性に影響を及ぼす。そのうえ、局部電解めっき膜による積層造形では、めっき膜を繰り返し重ねるため加工時間を要し、電極消耗の問題が深刻化する。

電極消耗への対処には、電極を供給する方法や電極材料により電極消耗を低減する方法が挙げられる。電極を供給する手法としては、シャープペンシルの芯のように電極を供給する方法が考えられる<sup>75)</sup>。しかしながら、工具構造が複雑になるとともに電極の供給回路を要するなど実現が困難である。よって、本研究では、電極材料によって電極消耗の低減化を図る。

金属材料による工具電極消耗の低減では、白金を用いた研究が報告されている<sup>76, 77)</sup>。金や白金は、陽イオンとなりにくく金属状態を保ちやすいため、硫酸や硝酸のような強酸でも溶かしてイオンとすることはできない<sup>63)</sup>。

非金属材料による工具電極消耗の低減では、前章で述べたように不溶性のグラファイト<sup>68)</sup>を使用することが挙げられる。しかしながら、グラファイトは脆性材料であるため、前章では靱性を有するCFRPを使用している。

本章では、金属と非金属を工具電極の材料に使用し、電極消耗の低減化を試みる。電極材料には、標準電極電位が高い金と不溶性かつ化学安定性に優れるCFRPを使用する。使用したCFRP (Sano Factory/0500-1.0) は、前章と同じ物である。電極消耗が小さい電極材料であっても、電着特性が良好でない場合は研究における使用が困難である。よって、本章では、両電極材料の電極消耗特性を調査する前にまず両電極における電着特性を調査した。そして、工具を往復走査させて局部的な電解めっき膜を積層した場合において、両電極材料の電極消耗特性を調査した。

## 5.1 電極材料が電着特性に与える影響

### 5.1.1 工具を走査させない場合での電着特性

通電時間を 10 秒とし、工具を走査させない場合において電極材料が電着特性に及ぼす影響を調査した。表 5.1 に実験条件を示す。また、図 5.1 に各電極材料におけるめっき膜の外観を示す。さらに、図 5.2(a)にめっき液流れ方向、図 5.2(b)にめっき液流れ方向と垂直な方向の両電極材料におけるめっき膜中央部の形状を示す。

図 5.1(a)と図 5.1(b)を見ると、電流密度の過大による欠陥はめっき膜表面上に見られないが、両電極材料ともめっき液の流れ方向に沿った条痕が生じている。条痕は、CFRPの方が金よりも多数形成されている。しかしながら、条痕の形成状態は実験ごとに異なるため再現性はないと考えられる。CFRPを工具電極材料とした場合、加工中における電圧値の平均値は約 3 V であり、0.4 V ほど金よりも高かった。

図 5.2(a)を見ると、めっき液流れ方向では金の方が CFRP より電極直下部における形状が良好である。一方、図 5.2(b)のようにめっき液流れ方向と垂直な方向では、両電極材料とも電極直下部におけるめっき膜の高さが著しく変動している。このような結果になった要因としては、図 5.1 中の条痕が挙げられる。図 5.1 より、金では CFRP より条痕が少なくかつめっき液流れ方向と平行に条痕が形成されている。そのため、めっき液流れ方向における金でのめっき膜形状の測定では、条痕が影響しなかったことが考えられる。しかしながら、めっき液流れと垂直な方向におけるめっき膜形状は、条痕の方向と垂直に測定されるため両電極材料におけるめっき膜形状は条痕の影響を受ける。

Table 5.1 Experimental conditions

Processing time [sec]	10
Initial gap width [ $\mu\text{m}$ ]	200
Current value [mA]	20

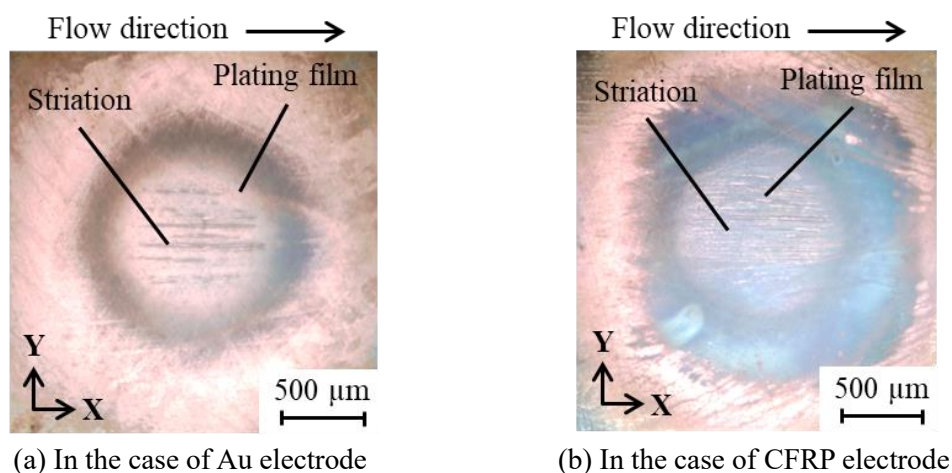
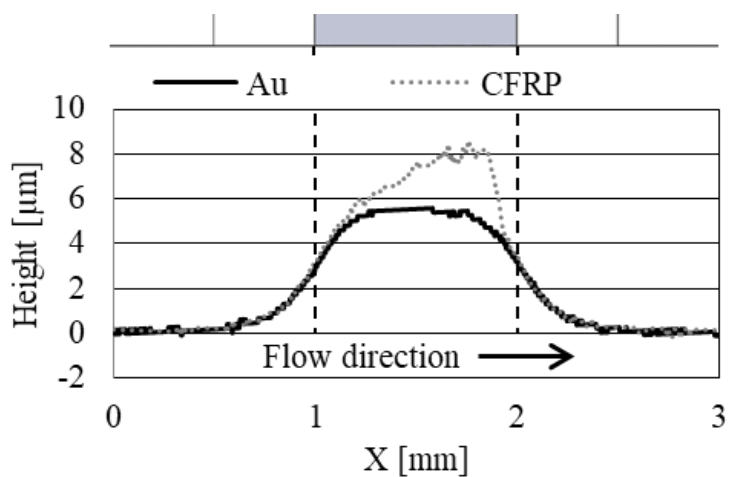
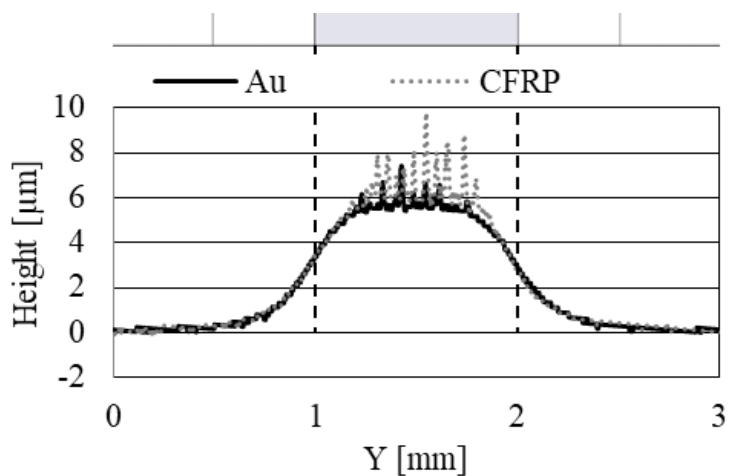


Fig. 5.1 Comparison between appearances of plating film without tool scanning



(a) Shape in X direction at the central part on plating film



(b) Shape in Y direction at the central part on plating film

Fig. 5.2 Effect of electrode material on shape of plating film without tool scanning

### 5.1.2 走査速度の選定

積層造形を行うためには、電解液吸引工具を走査させる必要がある。また、電解液吸引工具を用いた局部電解めっきを積層する表面は、凹凸の少ない均一な面であることが望ましい。前項の実験結果より、めっき液流れ方向の条痕がめっき膜高さの分布に影響することがわかった。そこで、めっき液流れの影響を抑制するため、めっき液流れ方向と垂直な方向に電解液吸引工具を走査する。本項では、両電極材料における工具走査を伴う電着特性を調査するため、めっき液流れ方向の条痕が見られない適切な走査速度を選定した。工具走査の開始方向は Y+ 方向、走査距離は 3 mm とした。工具の走査は Y+ 方向に 1 回であり、めっき膜を積層していない。電極材料には、前項の図 5.1 において条痕が少なかった金を使用した。

図 5.3 にそれぞれの走査速度で工具を走査させた場合におけるめっき膜の外観を示す。さらに、図 5.4(a)にめっき液流れ方向、図 5.4(b)にめっき液流れと垂直な方向におけるめっき膜中央部の形状を示す。

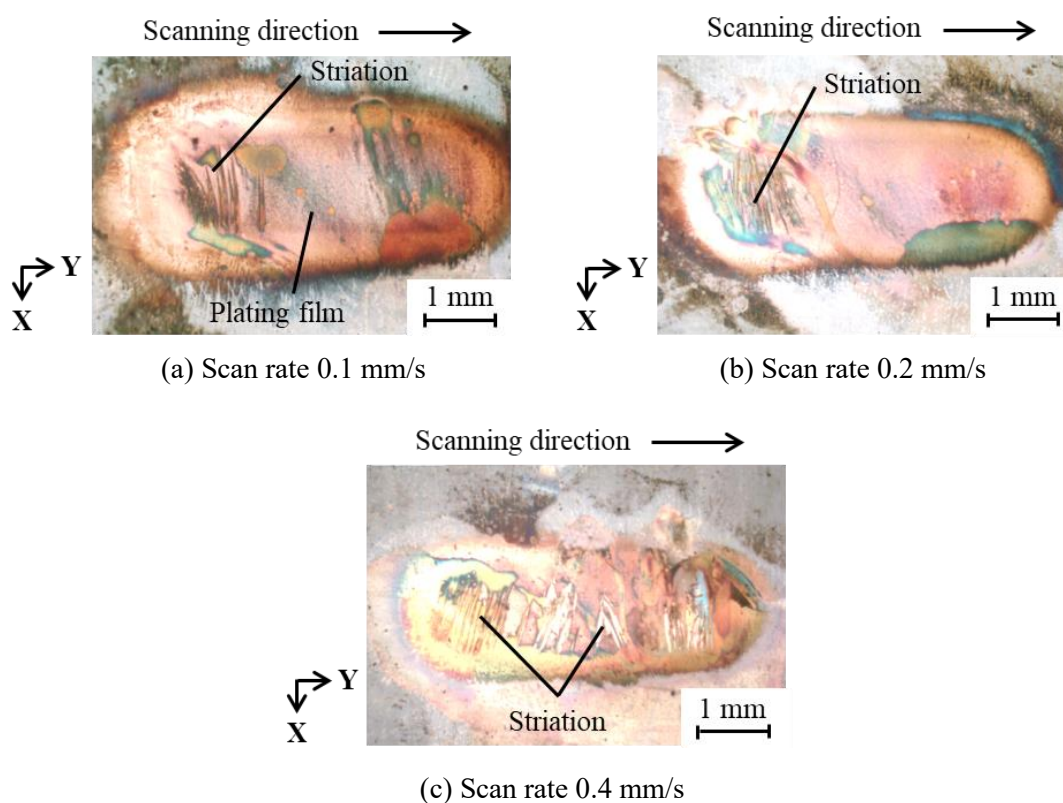
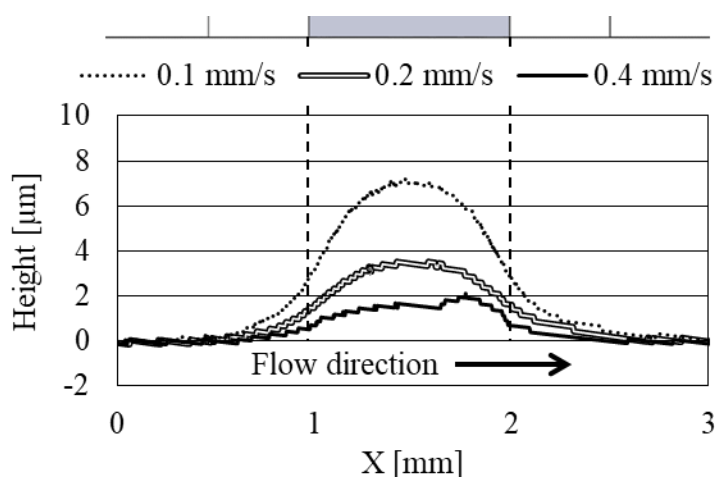
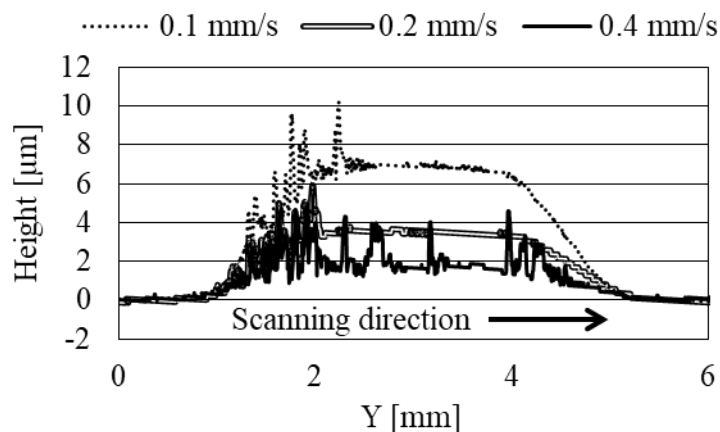


Fig. 5.3 Comparison of film appearances on different scan rate





(a) Shape in X direction at the central part on plating film



(b) Shape in Y direction at the central part on plating film

Fig. 5.4 Film shape under different scan rate

図 5.3 より，いずれの走査速度もめっき膜表面上に電流密度の過大による欠陥は見られない。しかしながら，各走査速度において，めっき液流れ方向の条痕が走査開始時のめっき膜表面に生じている。要因として，ステージにおけるバックラッシュの影響が考えられる。走査開始時は，バックラッシュにより工具走査に遅れが生じ，工具が固定された状況になっている可能性がある。そのため，条痕が走査開始時に見られたと考えられる。図 5.3(a)と(b)より，0.2 mm/s 以下では走査加工面にめっき液流れ方向の条痕が見られない。その一方で，図 5.3(c)に注目すると，走査速度 0.4 mm/s では走査加工面に条痕が生じている。この原因としては，遅い走査速度に伴う長時間の電極移動により，めっき液流れによる局所的な電界集中が均一化したことが挙げられる。

図 5.4(a)を見ると、走査速度が遅くなるほど走査加工中の電極滞在時間が増加するため、めっき膜の高さが高くなっている。めっき液流れ方向のめっき膜高さは、めっき膜の中心に近づくほど増加している。これは、電極底面形状が円形であり、電極中心部に近づくほど電極滞在時間が増加するためである。さらに図 5.4(b)を見ると、めっき液流れと垂直な方向では、各走査速度において工具走査開始時のバックラッシュによる条痕の影響が見られる。走査加工面に着目すると、走査速度 0.4 mm/s ではめっき膜の高さ変動が著しく、めっき液流れ方向の条痕による影響が見られる。しかしながら、走査速度 0.2 mm/s 以下の場合では、条痕がないために走査加工面が平滑な形状をしている。

以上より、走査速度 0.2 mm/s 以下が走査加工面に条痕が生じない走査速度であることが明らかとなった。走査加工面に条痕がなくかつ速い走査速度は、積層しためっき膜の高さの微細な調整を可能にする。よって、走査速度 0.2 mm/s を本研究における工具の適切な走査速度とする。

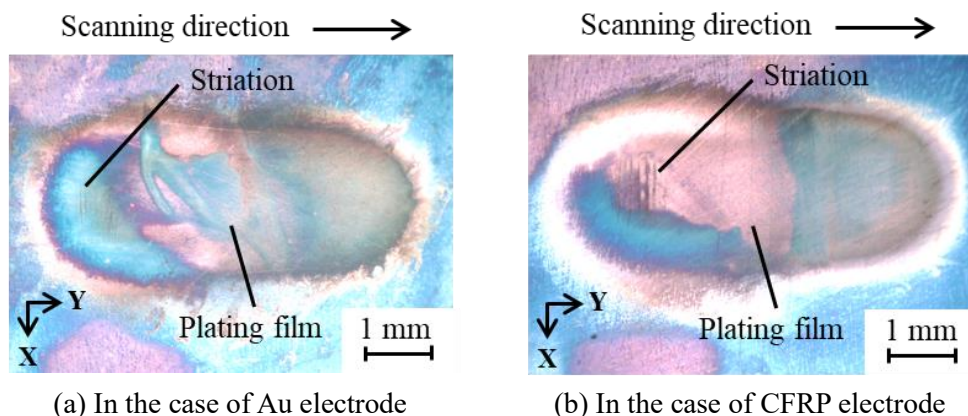
### 5.1.3 工具走査を伴う電着特性へ及ぼす影響

本項では、電極材料が工具走査を伴う電着特性へ及ぼす影響を調査した。工具走査の開始方向は Y+方向、走査距離は 3 mm とした。工具の走査は Y+方向に 1 回であり、めっき膜を積層していない。工具の走査速度は、前項の実験結果より 0.2 mm/s に設定している。図 5.5 にそれぞれの電極材料で工具を走査させた場合におけるめっき膜の外観を示す。さらに、図 5.6(a)にめっき液流れ方向、図 5.6(b)にめっき液流れと垂直な方向の両電極材料におけるめっき膜中央部の形状を示す。

図 5.5(a)と(b)を見ると、両電極材料におけるめっき膜表面上には、電流密度の過大による欠陥は現れていない。そして、前項と同様にめっき液流れ方向の条痕は、走査開始時のめっき膜表面には生じている一方、走査加工面には見られない。

図 5.6(a)より、両電極材料におけるめっき膜の形状は同一であり、滑らかな表面を有している。さらに図 5.6(b)を見ると、めっき液流れと垂直な方向では両電極材料とも工具走査開始時のみに条痕の影響が見られるが、走査加工面は平滑な形状である。

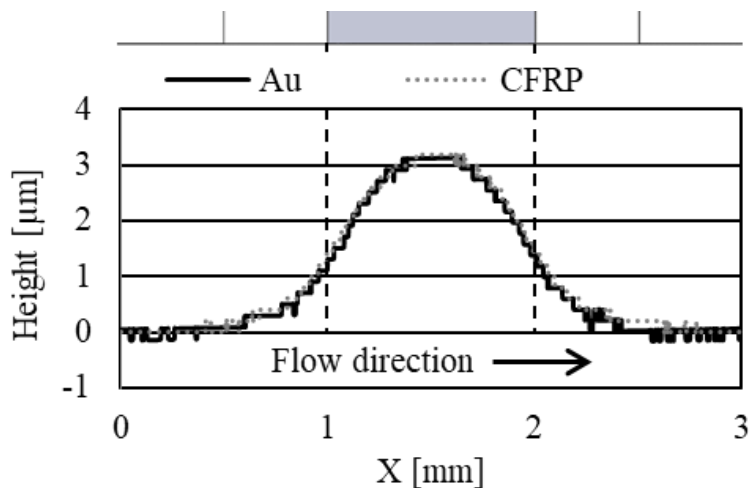
以上より、電着特性に不良な点は見られず、工具走査を伴う電着特性は両電極材料とも良好であると考えられる。



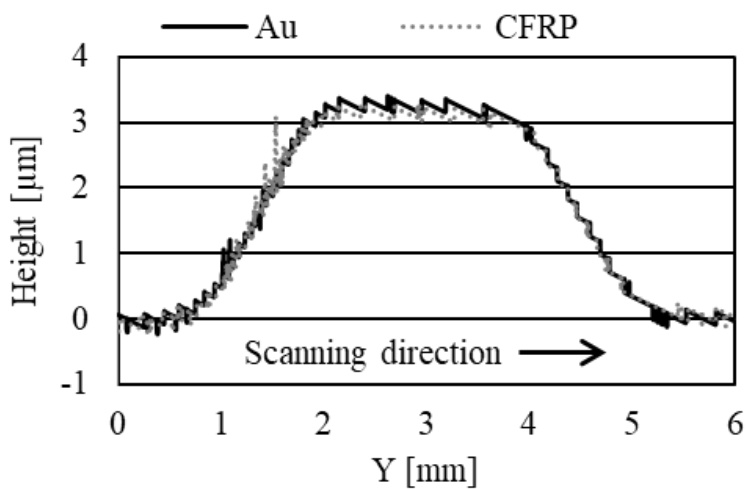
(a) In the case of Au electrode

(b) In the case of CFRP electrode

Fig. 5.5 Comparison between appearances of plating film with tool scanning



(a) Shape in X direction at the central part on plating film



(b) Shape in Y direction at the central part on plating film

Fig. 5.6 Effect of electrode material on shape of plating film with tool scanning

## 5.1.4 往復走査加工における電着特性の比較

局部電解めっき膜の積層には、工具の往復走査が必要である。本項では、往復走査する数を増加させて電着特性を比較した。走査の開始方向はY+方向とし、3 mm 間隔で工具を往復走査（工具中心が3 mm の間を往復）した。走査速度は0.2 mm/s である。本研究では、成膜状態の安定化を目的とし、めっき膜頂点と工具電極底面間の距離を加工開始時のギャップ幅と同じ200  $\mu\text{m}$  程度に維持させる。そのため、図5.9に示すめっき膜の形状における3往復当たりの積層高さを考慮し、工具を以下の手順で3往復ごとに平均 $23\pm 3 \mu\text{m}$  上昇させている。

- ①工具を走査速度0.2 mm/s でY+方向に3 mm 走査した後、Y-方向に3 mm 走査する。
- ②上記の①を合計3回繰り返した後、工具を上昇させる。

図5.7に両電極材料における各往復走査数のめっき膜外観を示す。

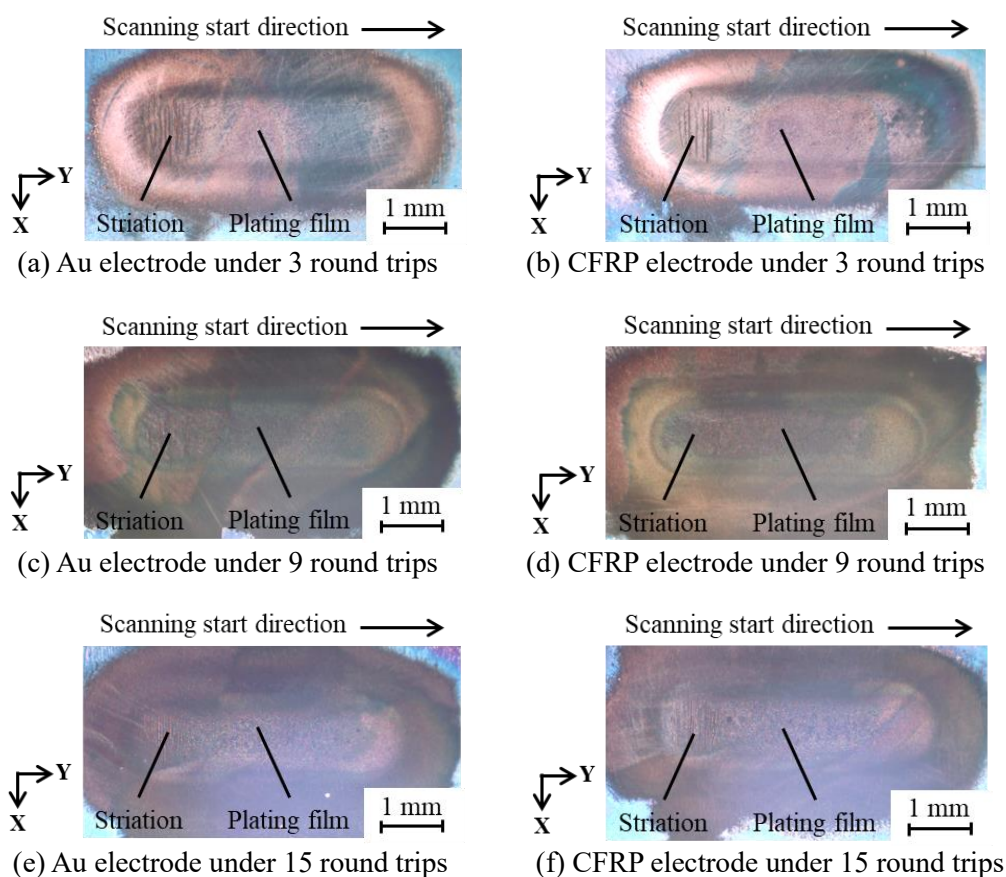


Fig. 5.7 Comparison of plating film appearance under each number of round trips

図 5.7 を見ると、各往復走査数において両電極材料でのめっき膜外観は同様であることがわかる。しかしながら、図 5.7 の(c)から(f)より、9 往復以上では両電極材料ともにめっき範囲が広く、主要なめっき領域の判断が困難になることがわかる。よって、レーザ走査型三次元計測装置（High-precision shape measurement system, KEYENCE/KS-1100+Displacement meter, Anritsu/KL3300A+Sensor head, Anritsu/KL1300B）を用いて、往復走査数 15 往復におけるめっき膜を測定した。それぞれの電極材料における測定結果を図 5.8 に示す。図 5.8(a)と(b)より、3 次元形状から主要なめっき領域を認識できることがわかる。また、その 3 次元形状は両電極材料とも同様である。

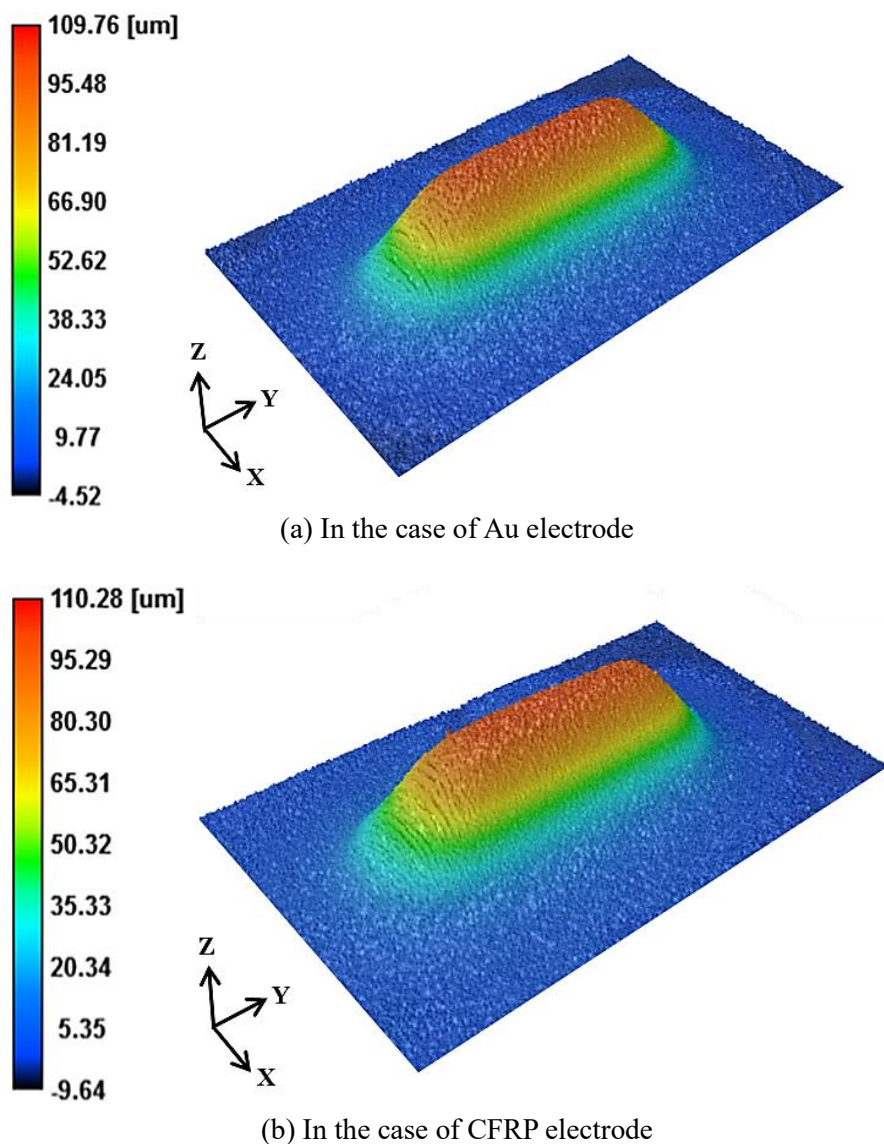
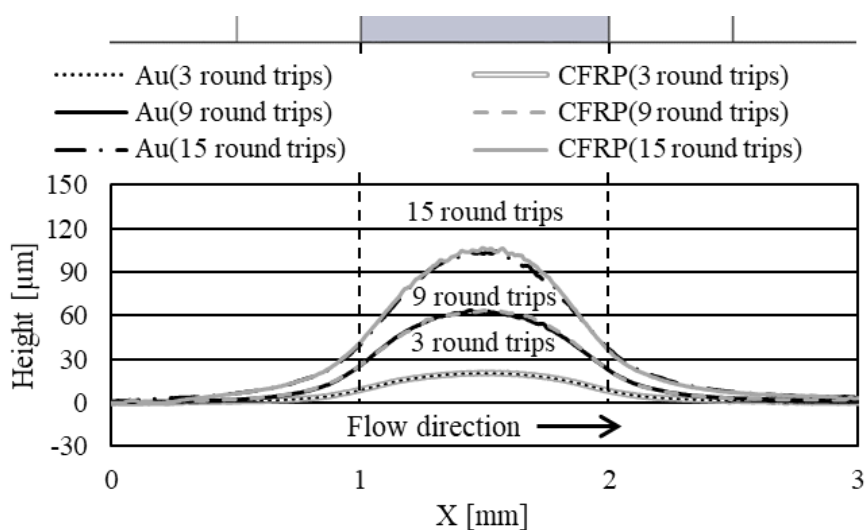


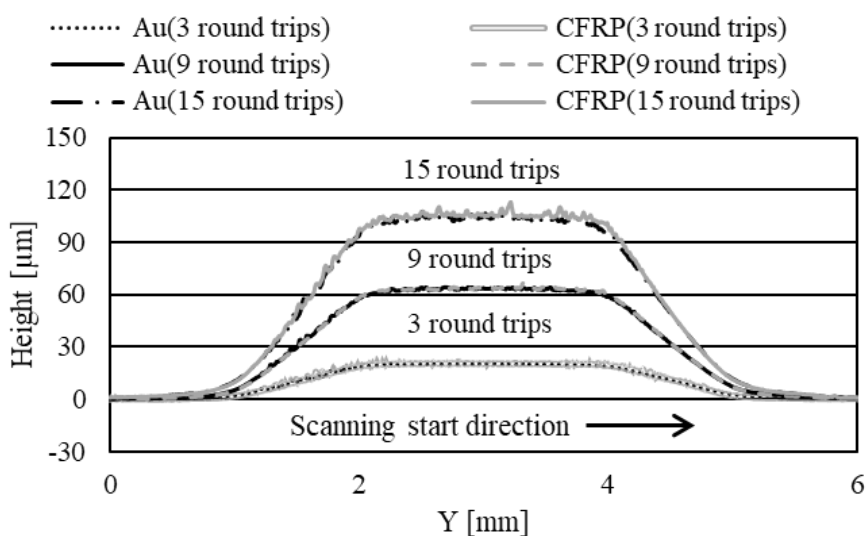
Fig. 5.8 Comparison of three-dimensional shape under 15 round trips

図 5.9(a)にめっき液流れ方向, 図 5.9(b)にめっき液流れと垂直な方向の両電極材料におけるめっき膜中央部の形状を示す.

図 5.9(a)と(b)より, めっき膜の形状は両電極材料とも同一であり, その形状は前項と同様な傾向を有している. さらに, めっき膜の高さは, 往復走査数の増加に伴って比例的に上昇している. しかし, 往復走査数が増えるほどめっき膜表面の粗さが粗くなる傾向が見られる. 理由として, Dover ら<sup>45)</sup>の研究と同様, 電界集中に起因しためっき膜表面上の突起拡大が考えられる.



(a) Shape in X direction at the central part on plating film



(b) Shape in Y direction at the central part on plating film

Fig. 5.9 Comparison of plating film shape under each number of round trips



## 5.2 両電極材料における電極消耗特性の比較

### 5.2.1 電極体積消耗率の定義

電極の消耗度合いは、電極体積消耗率で評価する。電極体積消耗率 $w_v$ は、5.1.4 項と同様に工具を15往復走査させて加工を行い、(5.1)式により算出した。

$$w_v = 100 \times \frac{v_e}{v_d} \quad [\%] \quad (5.1)$$

$v_e$  [mm<sup>3</sup>] : 電極消耗体積,  $v_d$  [mm<sup>3</sup>] : 析出体積

電極消耗体積は、電極消耗長さに電極の断面積を乗じて算出した。電極消耗長さは、実験前後で電極底面の X, Y 方向における輪郭形状を 0.1 mm 間隔で各 5 回測定し、実験前後の電極長さの差より算出した。評価範囲は、電極中央部 0.4×0.4 の範囲としている。析出体積は、めっき液流れと垂直な方向におけるめっき膜形状の奥行きが工具電極の直径と同じく 1 mm 存在すると仮定して算出した。

### 5.2.2 電極消耗の比較

図 5.10 に両電極材料での析出体積と電極消耗体積, 図 5.11 に電極体積消耗率を示す。図 5.10 と図 5.11 において、エラーバーはそれぞれの最大値と最小値を示している。

図 5.10 より、析出体積と電極消耗体積は両電極材料とも同程度である。金電極の消耗は、電解加工における溶出で生じているものと思われる。一方、CFRP 電極の消耗は、通電による炭素繊維の劣化に起因した欠落によるものと考えられます。

析出体積と電極消耗体積が同程度であるため、両電極材料における電極体積消耗率は、図 5.11 のように 2 %以下と小さく同様となった。その一方で、CFRP の価格は金の約 500 分の 1 程度であり、電極体積消耗率が 0.1 %ほど金よりも低い。よって、CFRP は金と比べて有用性が高いと考えられる。

CFRP を電極材料とした場合、めっき液中に銅イオンを供給することができない。実用化にあたっては銅イオンの供給が必要になる。銅イオンの補給方法として、電解によ

り供給する方法がある<sup>78)</sup>。木村ら<sup>78)</sup>は、めっき槽とは別に溶解槽を設置して銅の電解を行い、銅イオン濃度の高い液とめっき槽の液をろ過循環してめっきを行っている。同様の手法を適用すれば、銅イオン濃度を維持したまま加工を実施できると考えられる。

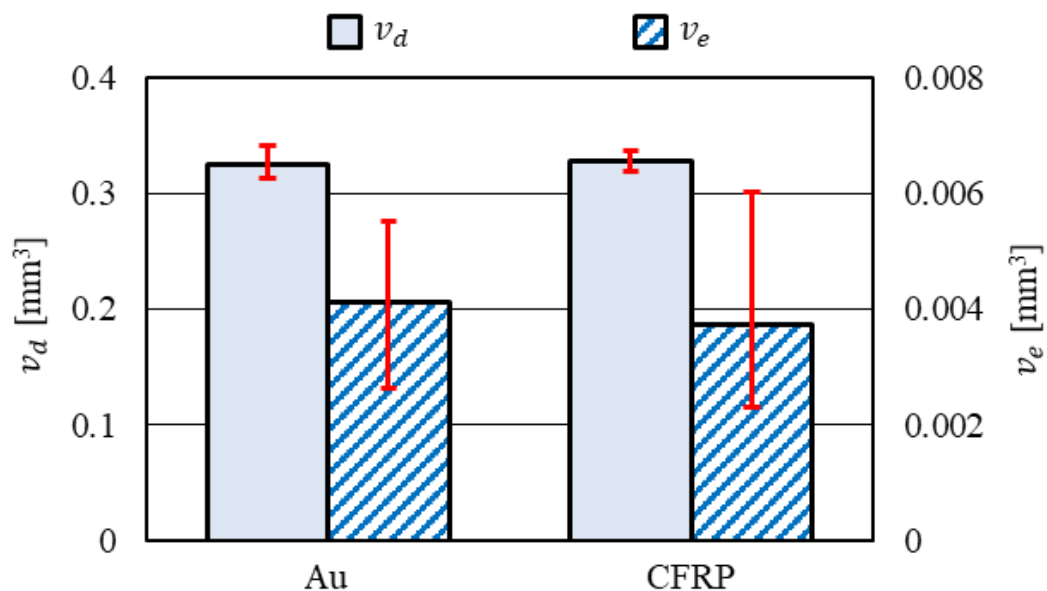


Fig. 5.10 Comparison of electrode material on  $v_d$  and  $v_e$

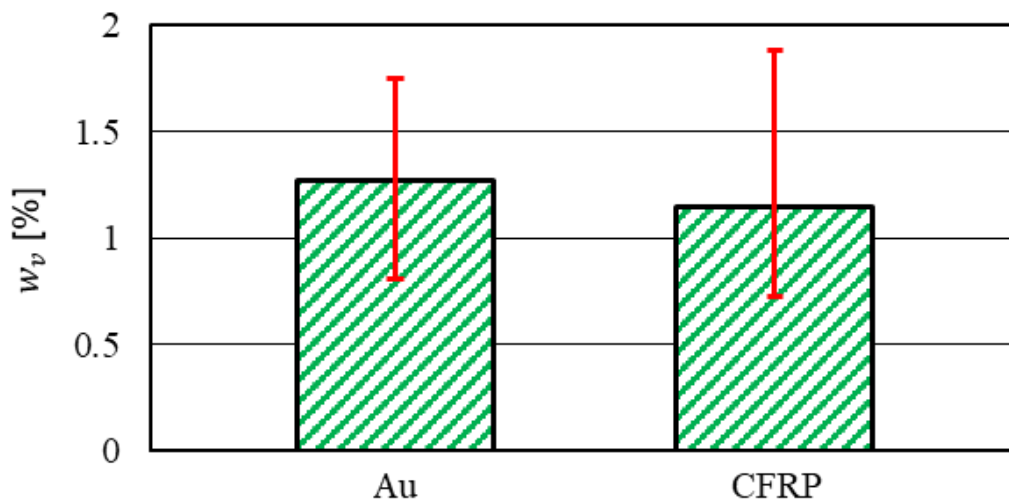


Fig. 5.11 Comparison of electrode material on  $w_p$



## 第6章

### 積層高さの限界調査

電解液ジェット加工を応用した電解めっきによる積層造形では、積層高さ 0.5 mm 以上で局所的な電界集中により、成膜特性が著しく悪化する<sup>44-46)</sup>。また、局所的な電気化学堆積法では、高さ約 700  $\mu\text{m}$ ~800  $\mu\text{m}$  の造形が報告されている<sup>60)</sup>。このような背景から、本研究で積層高さを調査することは、研究の有用性を評価するうえで大変重要である。本章では、工具の往復走査数を増やすことで積層高さの限界を調査した。さらに、電着特性の改善による積層高さ限界の向上を目的とし、電解液吸引工具における3往復ごとの工具上昇量を増加させた。

#### 6.1 往復走査数の増加に伴う形状悪化

積層高さの限界を調査するため、工具の往復走査数を30往復に増加させた。実験条件及び実験方法は、前章の5.1.4項と同様である。工具電極の材料には、金よりも有用性が高いCFRPを使用した。3往復ごとの工具上昇量は平均で約22  $\mu\text{m}$  である。図6.1に往復走査数30往復におけるめっき膜の外観を示す。また、図6.2(a)にめっき液流れ方向、図6.2(b)にめっき液流れと垂直な方向におけるめっき膜中央部の形状を示す。

図6.1を見るとめっき膜表面は梨地状表面である。梨地状表面が生じる原因としては、めっき膜表面における水素の発生が考えられる。また、図6.2(b)を見ると、高さ200  $\mu\text{m}$  を基準として走査加工面に高さ200  $\mu\text{m}$  を超える突起が生じていることがわかる。

本研究では、加工中における成膜状態を安定させるため、3往復ごとの工具上昇量を20  $\mu\text{m}$  程度としている。これは、加工中のめっき膜頂点と工具電極底面の距離を加工開始時のギャップ幅200  $\mu\text{m}$  と同程度にするためである。しかしながら、200  $\mu\text{m}$  を超える突起の発生は、加工中に短絡を引き起こす。ちなみに、加工終盤には、電圧値が0 V付近まで低下するなどの傾向が見られた。3往復ごとの工具上昇量を増加させれば、めっき膜表面における突起の拡大を抑制できる可能性がある。その理由として、工具上昇量の増加は電流域の拡大につながり、電界集中に起因しためっき膜表面上の突起拡大を抑

制すると考えられるからである。よって、次節では電界集中と短絡を防止するため、3往復ごとの工具上昇量を増加させ、たうえで往復走査数を増加させる。

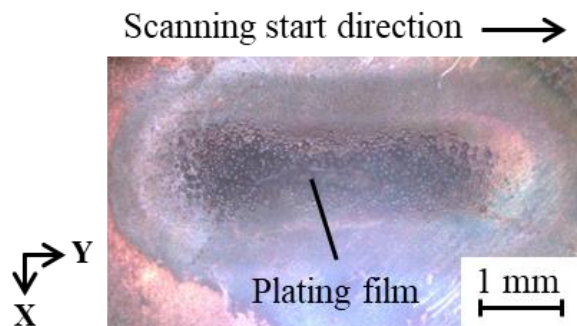
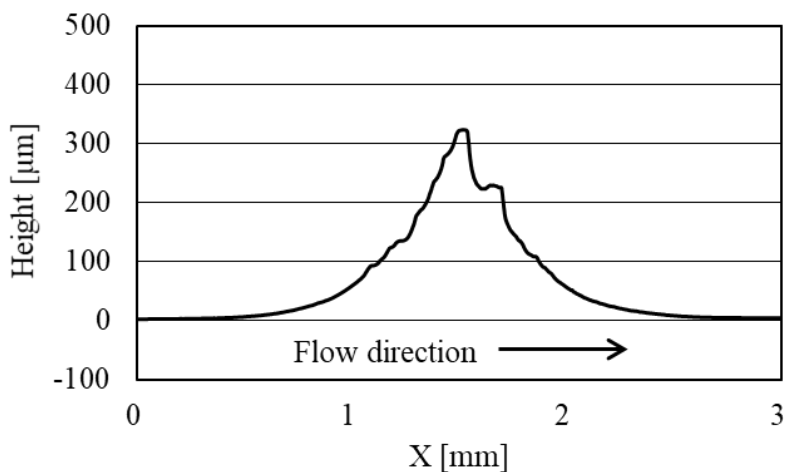
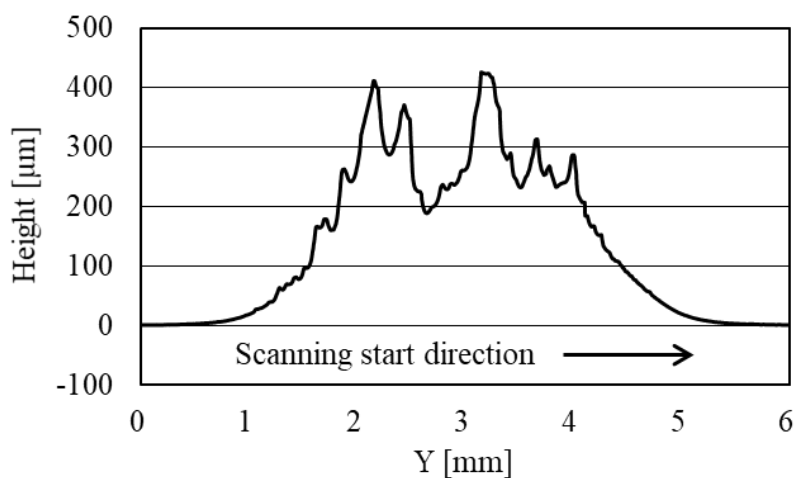


Fig. 6.1 Plating film appearance under 30 round trips



(a) Shape in X direction at the central part on plating film



(b) Shape in Y direction at the central part on plating film

Fig. 6.2 Plating film shape under 30 round trips

## 6.2 往復走査数と積層高さの関係

前節の結果を踏まえ、短絡を防止するために3往復ごとの工具上昇量を平均 $32\ \mu\text{m} \pm 3\ \mu\text{m}$ へ変更して往復走査数を増加させた。その他の実験条件については前節と同様である。図6.3に各往復走査数におけるめっき膜外観を示す。

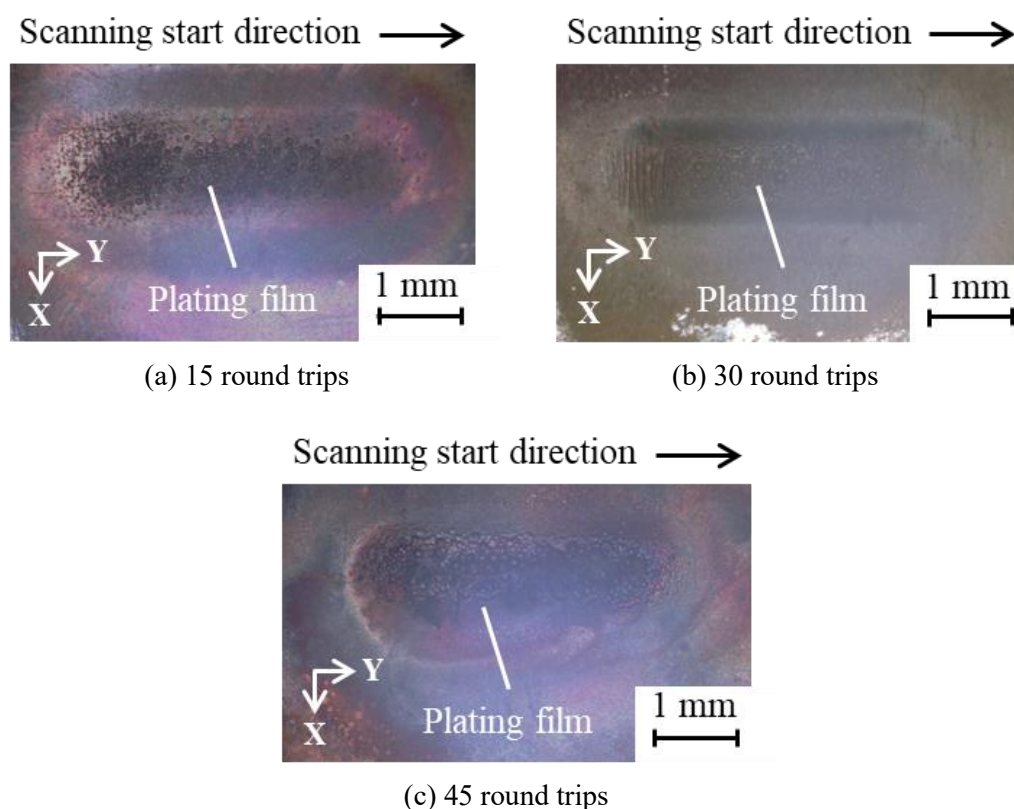
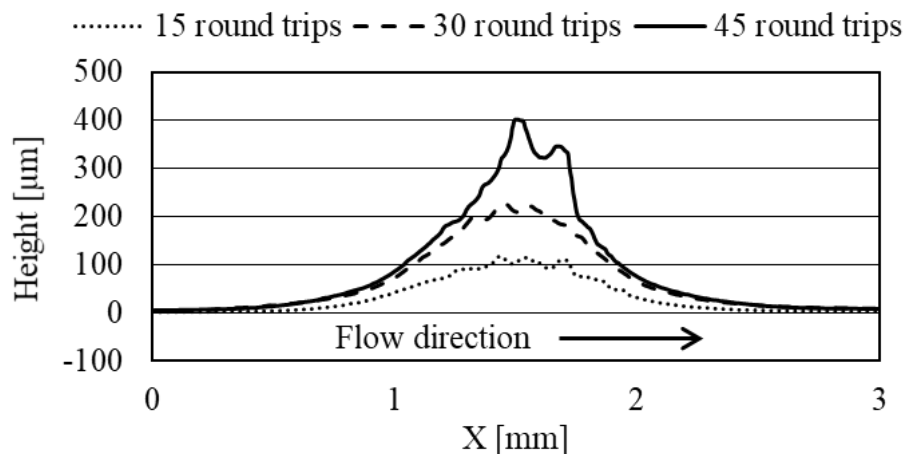


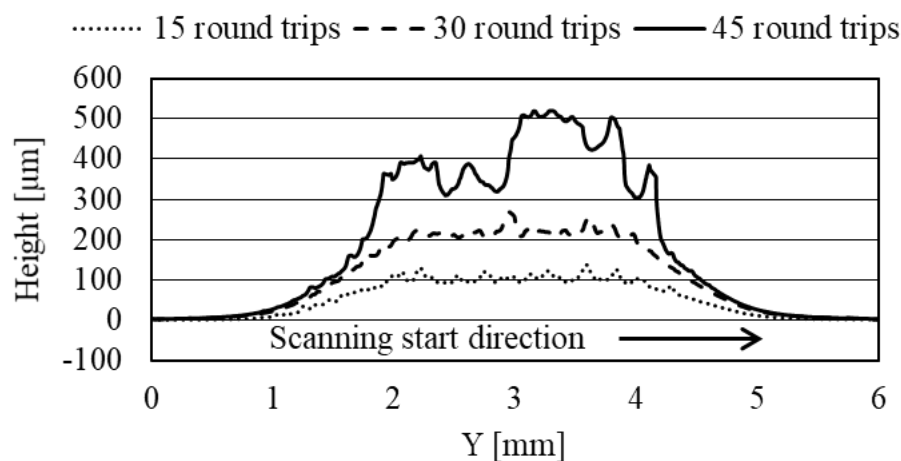
Fig. 6.3 Effect of number of round trips on plating film appearance

図6.3より、各往復走査数におけるめっき膜は、前節の図6.1と同様な梨地状表面となった。しかしながら、前節の図6.1と本節の図6.3(b)を比較すると、30往復におけるめっき膜表面の状態が工具上昇量を増加させたことで改善しているように見える。このように、30往復においてめっき膜外観に改善が見られたが、図6.3(c)のように45往復になるとめっき膜の外観が著しく悪化した。要因としては、往復走査数の増加によってめっき膜の高さが上昇し、電界集中に起因しためっき膜表面上の突起拡大が促進されたことが考えられる。

図 6.4(a)にめっき液流れ方向, 図 6.4(b)にめっき液流れと垂直な方向のめっき膜形状を示す.



(a) Shape in X direction at the central part on plating film



(b) Shape in Y direction at the central part on plating film

Fig. 6.4 Effect of number of round trips on plating film shape

図 6.4(a)と図 6.4(b)から, めっき膜の形状は往復走査数の増加に比例して粗くなっているように見える. 特に, 45 往復におけるめっき膜の形状は, 図 6.4(b)のように走査加工面上において不安定である. したがって, 高さ  $300 \mu\text{m}$  を超えるめっき膜を安定的に形成することは困難であると考えられる. 要因としては, 電解液ジェット加工を応用した先行研究<sup>44-46)</sup>と同様に突起の拡大がめっき膜表面に生じたことが挙げられる. しかしながら, 前節の図 6.2(b)と図 6.4(b)を比較すると, 30 往復においてめっき膜の形状が著しく改善されていることがわかる.

### 6.3 工具上昇量が電着特性に及ぼす影響

前節の結果より、3往復ごとの工具上昇量の増加は、往復走査数30往復におけるめっき膜形状を改善させることがわかった。そのため、3往復ごとの工具上昇量の増加は、電着特性を向上させる可能性がある。したがって、本節では、3往復ごとの工具上昇量が電着特性に及ぼす影響を調査することで、さらなる積層高さの向上を試みる。往復走査数は、前節でめっき膜形状が特に不安定な45往復とした。3往復ごとの工具上昇量は、実験において工具が上昇した量の平均値を示している。図6.5に3往復ごとの各工具上昇量におけるめっき膜外観を示す。

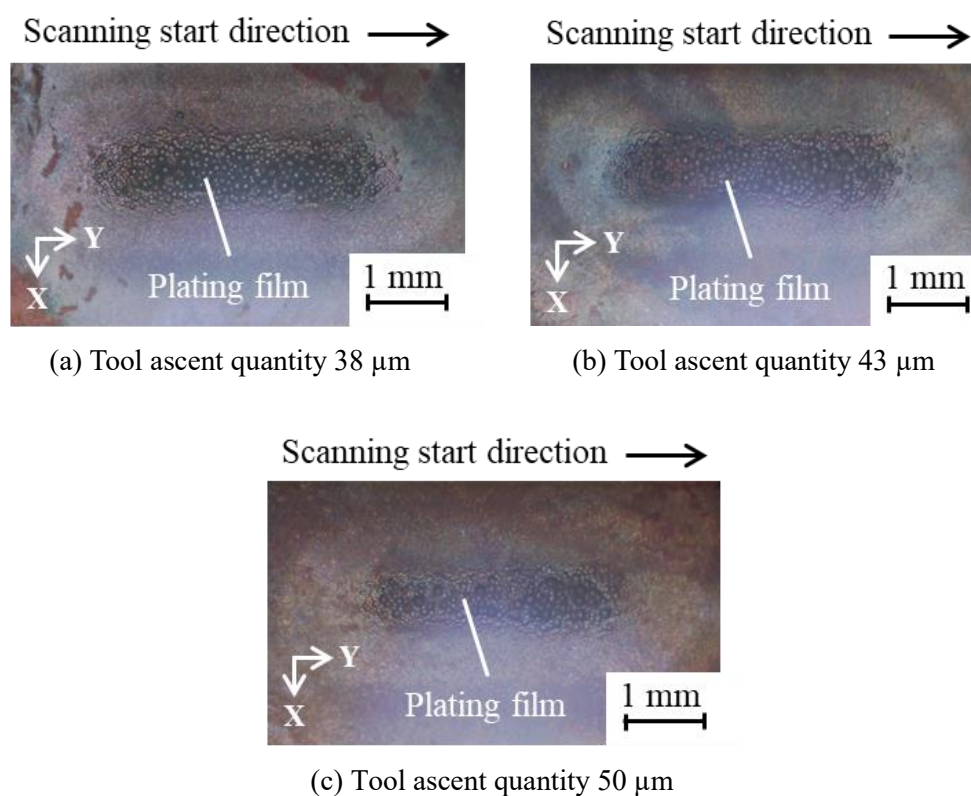
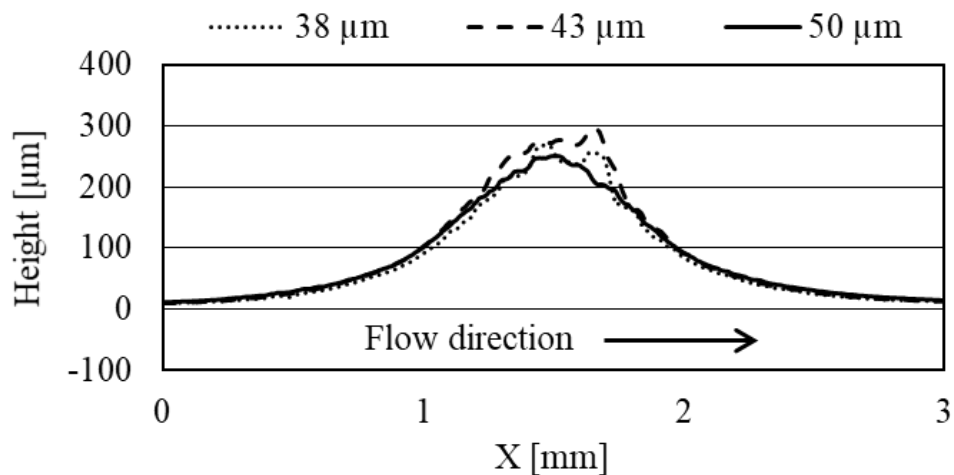


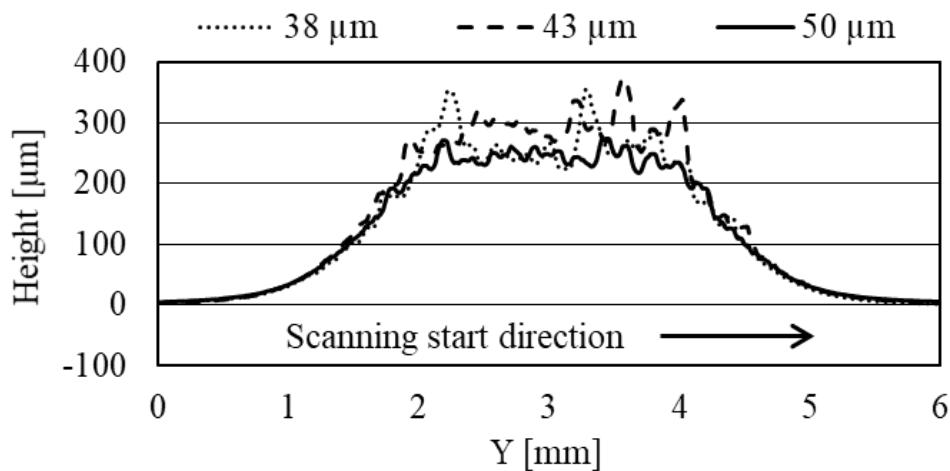
Fig. 6.5 Effect of tool ascent quantity per 3 round trips on plating film appearance

図6.5において、工具上昇量を増加させても依然としてめっき膜の表面は梨地状である。しかしながら、工具上昇量の増加によりめっき膜の外観がやや改善しているように見える。また、前節の図6.3(c)と本節の図6.5(c)を比較すると、往復走査数45往復におけるめっき膜の外観は改善していると考えられる。

図 6.6(a)にめっき液流れ方向, 図 6.6(b)にめっき液流れと垂直な方向のめっき膜形状を示す.



(a) Shape in X direction at the central part on plating film



(b) Shape in Y direction at the central part on plating film

Fig. 6.6 Effect of tool ascent quantity per 3 round trips on plating film shape

図 6.6 より, めっき膜の形状は, 工具上昇量の影響をわずかに受けていることがわかる. めっき膜の形状は, 特に工具上昇量  $50 \mu\text{m}$  で改善が見られる. しかしながら, 1 往復あたりの積層高さは, 前章 5.1.4 項の結果と比べて減少している. それに加え, 工具上昇量をより増加させたとしても, 外気のみが吸引されてめっき液の循環が停止する可能性がある.

## 6.4 積層高さ限界についての検討

本研究では、電解液吸引工具を用いた局所的な電解めっき膜の積層特性を明らかにした。本手法では、電界集中に起因しためっき膜表面上の突起拡大により、300  $\mu\text{m}$  を超えるめっき膜を安定的に形成することが困難である。したがって、めっき膜の高さでは、電解液ジェット加工による付加加工<sup>44-46)</sup>、電鍍技術と熔融フィラメント製造 (FFF) 3D プリンティングを組合せた積層造形<sup>53)</sup>や局所的な電気化学堆積法<sup>58-60)</sup>に劣る。

積層高さの限界をより上昇させたい場合、ギャップ幅や電流値の適用範囲を検討する必要がある。ギャップ幅を広くした状態から加工を開始すると、電流域を広く確保でき、局所的な電界集中を抑制しながら局所的な電解めっき膜を積層できると考えられる。また、電流域は、電流値により調整できると考えられる。適切なギャップ幅を調整するには、吸引力を変化させる必要がある。吸引力が強いポンプは、漏洩なく広いギャップ幅において液循環を維持させる。しかしながら、耐食性を有し、強い吸引力を有するポンプは高価かつ大型化する傾向にある。本研究で使用している送液ポンプ及び吸引ポンプへの電源供給は最大としている。そして、モーター回転数を増加させることでポンプにおける脈動を低減させている。そのため、本研究で使用している吸引ポンプの吸引力をより強めることは困難である。また、現在の電流値は造形速度向上の観点から、欠陥が生じず高い電流値を設定している。電流値を低下させた場合、造形速度が低下するデメリットがある。造形速度を低下させず、積層高さをさらに上昇させるには、より強い吸引力を有するポンプが必要になると考えられる。

積層中にめっき膜表面を平坦にする加工を行えば、めっき膜表面上の突起を除去しながらめっき膜を積層できるため、積層高さの向上が見込める。Kunieda ら<sup>46)</sup>は、電着の不安定を防ぐために各積層サイクル間で定期的にラッピングを実施し、高さ 0.5 mm を超える部品製作を実現した。一方、約 0.5 mm 以上の積層高さになると Bocking ら<sup>44)</sup>や Dover ら<sup>45)</sup>と同様、電着の不安定により安定的な造形が困難となった。本研究において、同様に定期的なラッピングを実施した場合、積層高さの限界が同じく約 0.5 mm になる可能性がある。また、ラッピングの実施により加工が長時間となる。よって、部品製作時にめっき膜形状を修正する手段としてラッピングが有効であると考えられる。

# 第7章

## 結論

本研究は、局所的な電解めっき膜の積層特性を明らかにし、それら利点を有した電解めっきによる立体造形法を検討するものである。本章では研究結果を総括する。そして、本研究の用途と応用について検討し、将来の展望を述べる。

### 7.1 研究結果の総括

以下に本論文の各章で得られた研究結果を総括する。

#### 【第3章 ギャップ幅と電流値の選定】

- 1) 幅が狭く漏洩が見られない適切なギャップ幅は、200  $\mu\text{m}$  である。
- 2) 電流密度の過大による欠陥がない適切な電流値は、20 mA である。

#### 【第4章 シミュレーションを用いた電解めっき膜形成の検証】

- 1) めっき膜形状における実験とシミュレーションの差は、通電時間の経過に伴って増加する傾向にある。
- 2) 電解液吸引工具を用いた局部電解めっきでの銅めっきは、従来の硫酸銅めっきと同様な成膜特性を有する可能性がある。

#### 【第5章 電極材料が電極消耗特性に及ぼす影響】

- 1) めっき膜の積層において、金電極と CFRP 電極は同様の電着特性を有している。
- 2) 金電極と CFRP 電極の電極体積消耗率は、同様かつ2%以下である。
- 3) めっき膜の高さは工具の往復走査数に比例する。

#### 【第6章 積層高さの限界調査】

- 1) 電解液吸引工具を用いることで、局所的な電解めっき膜を液の飛散なく積層できる。
- 2) めっき膜表面における突起の拡大により、高さ 300  $\mu\text{m}$  を超える積層が困難である。



## 7.2 本研究の用途と応用の検討

本節では、先行研究との比較を行い、本研究の利点と欠点について述べる。そして、本研究の用途と応用を検討する。まず、7.2.1 項では、先行研究との比較について示す。次に、7.2.2 項では、先行研究との比較を踏まえたうえで研究の用途について述べる。最後の7.2.3 項では、研究の応用について検討する。

### 7.2.1 先行研究との比較

電解液ジェット加工を用いた先行研究<sup>44-46)</sup>は、積層高さ 0.5 mm の積層造形を実現している。しかしながら、本研究では高さ 300  $\mu\text{m}$  を超える積層が困難であり、積層高さの点で劣る。その一方で、めっき膜の積層を電解液の飛散なしで実現できている。よって、周囲環境へ与える影響面において、本研究は利点を有している。

電鋳技術及び熔融フィラメント製造 (FFF) 3D プリンティングを組合せた積層造形<sup>53)</sup>と比較しても、本研究は積層高さに劣る。しかしながら、樹脂材料の型や電解槽を必要としないため、加工の容易さや環境負荷において本研究は優れている。

局所的な電気化学堆積法は、高さ約 700  $\mu\text{m}$ ~800  $\mu\text{m}$  の造形を実現<sup>60)</sup>しており、高さの点で本研究を上回っている。その一方で、電解槽を必要とするため、環境負荷の面では本研究が優位である。

以上より、本研究は先行研究と比較して以下の利点と欠点を有していると考えられる。

#### 利点

- ・電解めっき膜を液の飛散なく積層できるため、周辺環境に及ぼす影響が小さい。
- ・樹脂材料の型の積層造形や電解槽が不要であり、加工が容易である。
- ・少量の電解液で加工ができるため、環境負荷を低く抑えることができる。

#### 欠点

- ・積層高さの限界が 200  $\mu\text{m}$  程度であり、高さを有するめっき膜の形成が困難である。

上述の利点を踏まえ、本研究は環境負荷の低減と作業環境の改善に寄与するものと考えられる。また、欠点を考慮すると積層高さ 300  $\mu\text{m}$  以下での部品製作において本研究の優位性を得られる可能性がある。

## 7.2.2 本研究の用途

前項より，本研究は積層高さ 200  $\mu\text{m}$  程度以下におけるめっき膜の積層に対して優位性があると考えられる．また，めっき膜表面の粗さを考慮するとその積層高さは低いことが望ましい．よって，本研究は，高さ 200  $\mu\text{m}$  以下のめっき膜形成に該当する厚めっきに適用できると考えられる．以下に厚めっきの詳細を示す．

### 厚めっき

厚めっきは，以下のめっき処理において，50  $\mu\text{m}$  厚以上処理するという意味合いになる<sup>79)</sup>．本研究であれば，200  $\mu\text{m}$  厚程度のめっき膜を施すことも可能である．

1. 硬質クロムめっき処理
2. ニッケルめっき処理
3. 無電解ニッケルめっき処理

以上で挙げためっき処理の内，硬質クロムめっきは，機械部品，シャフトや治工具，金型等に採用されることが多い．特徴として硬さがあり耐摩耗性に優れ，耐食性，密着性が良いことが挙げられる<sup>80)</sup>．硬質クロムめっきは，摩滅や削りすぎた部品の補修に最適である<sup>80)</sup>．そのため，現段階における本研究の用途としては，硬質クロムめっきにおける局所的な厚めっきが挙げられる．

## 7.2.3 本研究の応用

本研究では，タンク内のめっき液を電解液吸引工具の先端部を通じて循環させ，局所的な電解めっき膜を積層している．この特徴を利用することで，本研究を以下のように応用できる可能性がある．

### 複層化 3D 積層造形法 (MMAM)

最近，異種材料の積層造形である複層化 3D 積層造形法 (MMAM) が大きな注目を集めている<sup>48)</sup>．Regenfuss ら<sup>52)</sup>は，レーザ焼結を用いることで，異種金属の複層化 3D 積層造形を実現している．本研究において，加工途中でめっき液を順次変更すれば，熱影響層を生じることなく異種金属の複層化 3D 積層造形を実施できる可能性がある．

### 電解加工によるめっき膜形状の修正

本研究では、積層高さ 300  $\mu\text{m}$  以上で電界集中によりめっき膜の形状が著しく不安定となった。電解めっきと逆極性である電解加工は、工作物を電解液中に溶出させる加工法である。電解液吸引工具を用いた電解加工において、Takashima ら<sup>81)</sup>は摺動面にオイルポケットを形成している。さらに、Hizume ら<sup>82)</sup>は、電解液吸引工具を走査させ、チタン合金表面に形状創成加工している。本研究において、極性を反転させた電解加工を積層中に実施すれば、突起箇所を除去してめっき膜の形状を修正できると考えられる。

## 7.3 将来の展望

本研究の結果より、電解液吸引工具を用いた局所的な電解めっき膜の積層特性が明らかとなった。将来の展望としては、本手法によって金属の微細部品を製作することを検討している。積層造形では、機械加工で製作できないような複雑形状の部品や内部に空洞を有する部品を製作することが可能である。粉末焼結積層造形に関連する研究では、そのような微細部品の製作が報告されている<sup>83)</sup>。よって、本研究の手法を用いて同様な微細部品を製作することを検討している。しかしながら、本研究における積層高さの限界は 200  $\mu\text{m}$  程度である一方、局所的な電解めっき膜は直径 1 mm の工具電極直下全体に形成される。そのため、部品を製作するにはアスペクト比を増大させる必要がある。アスペクト比を増大させる手順を以下に示す。

- ①工具電極の直径を小さくし、形成される局所的な電解めっき膜の範囲を小さくする。  
※直径は、一般的なドリルの最小径と考えられる 0.2 mm 程度以下を想定している<sup>84)</sup>。
- ②電流密度の過大による欠陥を防止するため、微小電流を出力できる電源を使用する。  
※1 mA 程度以下の微小電流を安定的に出力できる電源が必要と考えられる。
- ③電流域を限定するため、強い吸引力を有するポンプを使用してギャップ幅を狭くする。  
※ギャップ幅を狭くするには、漏洩を防止するために液の回収を促進する必要がある。

上述のように、微細部品の製作にあたっては、新たな機器の使用が求められると考えられる。将来的に、上記に対応した実験装置を使用し、複雑形状の微細部品や内部に空洞を有する微細部品の製作を実施したい。なお、微細部品の製作時には、工具の走査経

路を考慮しなければならない。本研究で形成された局所的な電解めっき膜は、液流れ方向の形状が正規分布のような形状をしている。よって、目標形状に対してどのように工具を走査してアプローチするかを熟慮する必要がある。目標形状へ近づける手段としては、積層中に定期的なラッピングを実施することが有効と考えられる。

## 参考文献

- 1) P. Dudek: FDM 3D Printing Technology in Manufacturing Composite Elements, Archives of Metallurgy and Materials, 58, (4), pp. 1415-1418, (2013).
- 2) H. Endo, T. Umeno: Study on the Influence of Temperature of Extruder Head on the Strength of the FDM 3D Printing Model, Journal of Robotics and Mechatronics, 29, (4), pp. 767-771, (2017).
- 3) 中川 威雄, 丸谷 洋二: 積層造形システム 三次元コピー技術の新展開, 工業調査会, pp. 1-3, pp. 4-10, (1996).
- 4) 水野 操, 平本 知樹, 神田 沙織, 野村 毅: はじめての3Dプリンター—3D作成/出力まるごと体験ガイド, 技術評論社, p. 16, pp. 18-23, (2013).
- 5) T. Furumoto: Special Issue on Additive Manufacturing with Metals, International Journal of Automation Technology, 13, (3), p. 329, (2019).
- 6) H. Nishikawa, Y. Morimoto, A. Hayashi: Development of Path Generation Method for Five-Axis 3D Printer, International Journal of Automation Technology, 13, (3), pp. 361-371, (2019).
- 7) D. -J. Yoo: Advanced porous scaffold design using multi-void triply periodic minimal surface models with high surface area to volume ratios. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 15, pp. 1657-1666, (2014).
- 8) D. -J. Yoo: Recent trends and challenges in computer-aided design of additive manufacturing-based biomimetic scaffolds and bioartificial organs. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 15, pp. 2205-2217, (2014).
- 9) E. Sachs, M. Cima, J. Cornie: Three-Dimensional Printing: Rapid Tooling and Prototypes Directly from a CAD Model, CIRP Annals, 39, (1), pp. 201-204, (1990).
- 10) J. P. Kruth, M. C. Leu, T. Nakagawa: Progress in Additive Manufacturing and Rapid Prototyping, CIRP Annals, 47, (2), pp. 525-540, (1998).
- 11) G. N. Levy, R. Schindel, J. P. Kruth: Rapid Manufacturing and Rapid Tooling with Layer Manufacturing (LM) Technologies, State of The Art and Future Perspectives, CIRP Annals,

- 52, (2), pp. 589-609, (2003).
- 12) S. Abe, Y. Higashi, I. Fuwa, N. Yoshida, T. Yoneyama: Milling-Combined Laser Metal Sintering System and Production of Injection Molds with Sophisticated Functions, The 11th International Conference on Precision Engineering, pp. 285-290, (2007).
- 13) 日本塑性加工学会: 粉末の成形と加工ー粉からニアネットシェイプへー, コロナ社, p. 6, (1994).
- 14) D. Kwon, E. Park, S. Ha, N. Kim: Effect of humidity changes on dimensional stability of 3D printed parts by selective laser sintering, International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 18, pp. 1275-1280, (2017).
- 15) D. L. Bourell, T. J. Watt, D. K. Leigh, B. Fulcher: Performance Limitations in Polymer Laser Sintering, Physics Procedia, 56, pp. 147-156, (2014).
- 16) K. Jimbo, T. Tateno: Shape Contraction in Sintering of 3D Objects Fabricated via Metal Material Extrusion in Additive Manufacturing, International Journal of Automation Technology, 13, (3), pp. 354-360, (2019).
- 17) W. D. Bancroft: The Chemistry of Electroplating, The Journal of Physical Chemistry, 9, (4), pp. 277-296, (1905).
- 18) W. D. Bancroft: The Relation of Electroplating to Electrolytic Analysis, The Journal of Physical Chemistry, 12, (1), pp. 36-46, (1908).
- 19) G. A. Di Bari, M. Schlesinger, M. Paunovic: Electrodeposition of nickel, Modern Electroplating, 5, pp. 79-114, (2010).
- 20) H. A. Wahab, M. Y. Noordin, S. Izman, D. Kurniawan: Quantitative Analysis of Electroplated Nickel Coating on Hard Metal, The Scientific World Journal, pp. 1-6, (2013).
- 21) N. Imaz, E. Garcia-Lecina, J. A. Diez, M. Ostra, M. Sarret: Chemometrics Applied to Functional Chromium Electroplating by Pulse Plating Techniques, Transactions of the Institute of Metal Finishing, 90, (5), pp. 259-266, (2012).
- 22) M. P. do Nascimento, H. J. C. Voorwald: The Significance and Determination by Image Analysis of Microcrack Density in Hard Chromium Plating, Plating and Surface Finishing, 3, (2), pp. 36-42, (2008).
- 23) 藤野 武彦, 稲垣 春雄: めっき実用便覧, 工学図書株式会社, pp. 76-77, p. 404, (1978).

- 24) 岡田 一誠, 下田 浩平, 宮崎 健史 : 金属ナノインキを用いた微細配線形成技術, SEI テクニカルレビュー, (168), pp. 90-92, (2006).
- 25) 山名 式雄 : めっき作業入門(増補版), 理工学社, pp. 204-205, (2003).
- 26) D. Chaudhary, J. Nara: Electrochemical Machining, International Journal of Emerging Technologies and Innovative Research, 1, (7), pp. 620-624, (2014).
- 27) K. P. Rajurkar, D. Zhu, J. A. McGeough, J. Kozak, A. De Silva: New Developments in Electro-Chemical Machining, CIRP Annals, 48, (2), pp. 567-579, (1999).
- 28) 佐藤 敏一 : 特殊加工, 養賢堂, pp. 219-221, (1981).
- 29) K. Yamamura: Fabrication of Ultra Precision Optics by Numerically Controlled Local Wet Etching, CIRP Annals, 56, (1), pp. 541-544, (2007).
- 30) K. Yamamura: Development of Numerically Controlled Local Wet Etching, Science and Technology of Advanced Materials, 8, (3), pp. 158-161, (2007).
- 31) K. P. Rajurkar, D. Zhu, J. A. McGeough, J. Kozak, A. De Silva: New Developments in Electro-Chemical Machining, CIRP Annals, 48, (2), pp. 567-579, (1999).
- 32) K. Endo, W. Natsu: Proposal and Verification of Electrolyte Suction Tool with Function of Gap-width Detection, International Journal of Electrical Machining, (19), pp. 34-39, (2014).
- 33) D. K. Chung, H. S. Shin, M. S. Park, B. H. Kim, C. N. Chu: Recent researches in micro electrical machining, International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 12, pp. 371-380, (2011).
- 34) N. Suzuki, Y. Morimoto, K. Takasugi, R. Kobashi, R. Hirono, Y. Kaneko, Y. Tokuno: Development of Desktop Machine Tool with Pipe Frame Structure, International Journal of Automation Technology, 9, (6), pp. 720-730, (2015).
- 35) K. Teramoto, J. Kaneko: Mini Special Issue on Machining of Deformable Parts, International Journal of Automation Technology, 11, (6), p. 947, (2017).
- 36) 栗田 恒雄, 近森 邦夫, 窪田 真一郎, 服部 光郎 : 微細電解加工機による3次元形状の加工, 日本機械学会論文集(C編), 68, (668), pp. 271-276, (2002).
- 37) A. Sato, W. Natsu: Proposal and Verification of Area-limited Electroplating with Suction Tool, International Journal of Electrical Machining, (20), pp. 37-43, (2015).
- 38) B. D. Chase, D. B. Holt, B. A. Unvala: Jet Polishing of Semiconductors, Journal of

- Electrochemical Society, 119, (3), pp. 310-313, (1972).
- 39) M. Datta, L. T. Romankiw, D. R. Vigliotti, R. J. von Gutfeld: Jet and Laser-Jet Electrochemical Micromachining of Nickel and Steel, *Journal of The Electrochemical Society*, 136, (8), pp. 2251-2256, (1989).
- 40) J. Kozak: Some Aspects of Electro Jet Drilling, *Proceedings of Developments in Production Engineering Design & Control*, pp. 363-369, (1989).
- 41) M. Kunieda, M. Yoshida, H. Yoshida, Y. Akamatsu: Influence of Micro Indents Formed by Electro-Chemical Jet Machining on Rolling Bearing Fatigue Life, *ASME, PED*, 64, pp. 693-699, (1993).
- 42) J. Kozak, K.P. Rajurkar, R. Balkrishna: Study of Electrochemical Jet Machining Process, *Transactions of the ASME-Journal of Manufacturing Sciences and Engineering*, 118, (4), pp. 490-498, (1996).
- 43) K. Yoneda, M. Kunieda: Numerical Analysis of Cross Sectional Shape of Micro-Indents Formed by the Electrochemical Jet Machining, *Journal of JSEME*, 29, (62), pp. 1-8, (1996). (in Japanese)
- 44) C. E. Bocking, S. J. Dover, G. R. Bennet: An Investigation into the Suitability of High Speed Selective Jet Electrodeposition for Rapid Tooling, *First National Conference on Rapid Prototyping and Tooling Research*, pp. 157-173, (1995).
- 45) S. J. Dover, A. E. W. Rennie, G. R. Bennett: Rapid Prototyping using Electrodeposition of Copper, *Solid Freeform Fabrication Symposium*, pp. 191-198, (1996).
- 46) M. Kunieda, R. Katoh, Y. Mori: Rapid Prototyping by Selective Electrodeposition Using Electrolyte Jet, *CIRP Annals*, 47, (1), pp. 161-164, (1998).
- 47) T. Campbell, C. Williams, O. Ivanova, B. Garrett: Could 3D Printing Change the World?: Technologies, Potential, and Implications of Additive Manufacturing, *Atlantic Council*, (2011).
- 48) A. Bandyopadhyay, B. Heer: Additive manufacturing of multi-material structures, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 129, pp. 1-16, (2018).
- 49) J. -W. Choi, H. -C. Kim, R. Wicker: Multi-material stereolithography, *Journal of Materials Processing Technology*, 211, (3), pp. 318-328, (2011).



- 50) K. Arcaute, B. Mann, R. Wicker: Stereolithography of spatially controlled multi-material bioactive poly(ethylene glycol) scaffolds, *Acta Biomaterialia*, 6, (3), pp. 1047-1054, (2010).
- 51) M. Sugavaneswaran, G. Arumaikkannu: Modelling for randomly oriented multi material additive manufacturing component and its fabrication, *Materials & Design (1980-2015)*, 54, pp. 779-785, (2014).
- 52) P. Regenfuss, A. Streek, L. Hartwig, S. Klötzer, Th. Brabant, M. Horn, R. Ebert, H. Exner: Principles of laser micro sintering, *Rapid Prototyping Journal*, 13, (4), pp. 204-212, (2007).
- 53) R. Matsuzaki, T. Kanatani, A. Todoroki: Multi-material additive manufacturing of polymers and metals using fused filament fabrication and electroforming, *Additive Manufacturing*, 29, pp. 1-9, (2019).
- 54) J. A. McGeough, M. C. Leu, K. P. Rajurkar, A. K. M. De Silva, Q. Liu: Electroforming process and application to micro/macro manufacturing, *CIRP Annals*, 50, (2), pp. 499-514, (2001).
- 55) L. Shao, L. Du, L. Wang: Electrochemical activation of substrate surfaces in microelectroforming, *IET Micro & Nano Letters*, 8, (12), pp. 872-876, (2013).
- 56) H. Yang, S. -W. Kang: Improvement of thickness uniformity in nickel electroforming for the LIGA process, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 40, (7), pp. 1065-1072, (2000).
- 57) G. O. Mallory, J. B. Hajdu: *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, William Andrew, (1990).
- 58) J. D. Madden, I. W. Hunter: Three-dimensional microfabrication by localized electrochemical deposition, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 5, pp. 24-32, (1996).
- 59) N. Manukyan, A. Kamaraj, M. Sundaram: Localized Electrochemical Deposition Using Ultra-High Frequency Pulsed Power, *Procedia Manufacturing*, 34, pp. 197-204, (2019).
- 60) E. Pellicer, S. Pane, V. Panagiotopoulou, S. Fusco, K. M. Sivaraman, S. Surinach, M. D. Baro, B. J. Nelson, J. Sort: Localized Electrochemical Deposition of Porous Cu-Ni Microcolumns: Insights into the Growth Mechanisms and the Mechanical Performance, *International Journal of Electrochemical Science*, 7, pp. 4014-4029, (2012).

- 61) プレーティング研究会：絵とき「めっき」基礎のきそ，日刊工業新聞社，pp. 20-21，(2006).
- 62) 吉田 泰彦，金原 繁：基礎化学2 化学反応と有機材料，実教出版，pp. 71-73，(2006).
- 63) 丸山 清：めっき実務読本，日刊工業新聞社，pp. 8-17，pp. 20-23，p. 37，pp. 76-86，(1983).
- 64) 岡村 康弘：設計現場で役立つめっきの基礎とノウハウ，日刊工業新聞社，pp. 37-39，pp. 115-119，(2009).
- 65) 職場のあんぜんサイト（最終閲覧日：2021年7月8日）  
<https://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/7758-99-8.html>
- 66) 永野 幹典，田畑 雄壮，山村 和也：数値制御電解加工における金属ミラーの形状創成加工（第2報）－同軸ノズル電極の基礎加工特性－，精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集，pp. 343-344，(2012).
- 67) 日本規格協会：JIS ハンドブック 金属表面処理，日本規格協会，pp. 32-33，(2012).
- 68) 日本めっき技術研究会：現場技術者のための実用めっき( I )，槓書店，pp.89-97，(1978).
- 69) 丸山 清：初級めっき，日刊工業新聞社，pp. 46-47，(1995).
- 70) F. Druesne, M. Afzali: Electroplating Simulation and Design Tool, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part B Journal of Engineering Manufacture, 217, (5), pp. 705-707, (2003).
- 71) T. Aizawa, Y. Saito, H. Hasegawa, K. Wasa: Fabrication of Optimally Micro-Textured Copper Substrates by Plasma Printing for Plastic Mold Packaging, International Journal of Automation Technology, 14, (2), pp. 200-207, (2020).
- 72) 喜多 英明，魚崎 浩平：電気化学の基礎，技報堂出版株式会社，pp. 15-17，(1983).
- 73) 谷本 明：硫酸銅水溶液の物性定数について，化学工学，27，(2)，pp. 93-95，(1963).
- 74) 国立天文台：理科年表 平成30年（机上版），丸善出版株式会社，p. 393，(2017).
- 75) 許 東亜，増沢 隆久：電極供給の自動化に関する研究－シャープペンシルのメカニズムの応用－，電気加工学会誌，36，(81)，pp. 7-14，(2002).
- 76) F. Wang, H. Xiao, H. He: Effects of applied potential and the initial gap between electrodes on localized electrochemical deposition of micrometer copper columns, Scientific Reports, 6, (26270), pp. 1-8, (2016).
- 77) H. Kim, J. G. Kim, J. W. Park, C. N. Chu: Selective copper metallization of nonconductive

- materials using jet circulating electrodeposition, *Precision Engineering*, 51, pp. 153-159, (2018).
- 78) 木村 秀樹, 石井 勇 : 不溶性陽極を使用した硫酸銅めっき, プリント回路学会誌「サーキットテクノロジー」, 6, (5), pp. 270-272, (1991).
- 79) 三和メッキ工業株式会社 (最終閲覧日 : 2021 年 7 月 8 日)  
<https://www.sanwa-p.co.jp/faq/detail15143.php>
- 80) 株式会社三和鍍金 (最終閲覧日 : 2021 年 8 月 10 日)  
[https://sanwamekki.com/info/column/column\\_kiso/hard-chrome-plating/](https://sanwamekki.com/info/column/column_kiso/hard-chrome-plating/)
- 81) Y. Takashima, W. Natsu: Study on Electrochemical Machining of Oil Pocket on Sliding Surface with Electrolyte Suction Tool, 42, pp. 112-116, (2016).
- 82) S. Hizume, W. Natsu: Influence of Machining Conditions on ECM Characteristics of Titanium Alloy in Shape Generation by Scanning Tool Electrode, *Procedia CIRP*, 68, pp. 746-750, (2018).
- 83) P. Regenfuss, R. Ebert, H. Exner: Laser Micro Sintering – a Versatile Instrument for the Generation of Microparts, *Laser Technik Journal*, 4, (1), pp. 26-31, (2007).
- 84) MISUMI-VONA | ミスミの総合 Web カタログ (最終閲覧日 : 2021 年 7 月 8 日)  
<https://jp.misumi-ec.com/vona2/detail/223000359330/?list=PageCategory>

## 本論文の研究に関連した学会・記事等

### (1) 学術雑誌等（紀要・論文集等も含む）に発表した論文、著書

<査読あり>

- (1-1) Atsushi Sato, Wataru Natsu: Attempt of three-dimensional shape generation with electrolyte suction tool, Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing, 15, (3), pp. 1-13, 2021.
- (1-2) Atsushi Sato, Wataru Natsu: Theoretical Verification of Film Forming in Local Electroplating Process with Electrolyte Suction Tool, International Journal of Automation Technology, 14, (6), pp. 1051-1061, 2020.
- (1-3) 佐藤 敦, 夏 恒: 吸引工具による局部電解めっきにおける加工条件の影響, 電気加工学会誌, 50, (124), pp. 103-111, 2016.
- (1-4) Atsushi Sato, Wataru Natsu: Proposal and Verification of Area-limited Electroplating with Suction Tool, International Journal of Electrical Machining, (20), pp. 37-43, 2015.  
(一般社団法人電気加工学会 2016 年度論文賞受賞)

### (2) 国際会議における発表

<口頭・査読あり>

- (2-1) Atsushi Sato, Wataru Natsu: Attempt of Three-dimensional Shape Generation with Electrolyte Suction Tool, Proceedings of the 17th International Conference on Precision Engineering, B-5-22(7p.), Kamakura Prince Hotel, Kamakura(Japan), Nov. 2018.

### (3) 国内学会・シンポジウム等における発表

<口頭・査読なし>

- (3-1) 佐藤 敦, 夏 恒: 電極材料が局部電解めっきにおける電極消耗へ及ぼす影響, 電気加工学会全国大会(2019)講演論文集, pp. 83-86, 金沢大学サテライトプラザ, 2019 年 11 月.

- (3-2) 佐藤 敦, 夏 恒 : 電解液吸引工具を用いた電解放電加工によるガラス加工, 2019年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, pp. 261-262, 東京電機大学, 2019年3月.
- (3-3) 佐藤 敦, 夏 恒 : 電極材料が吸引式工具を用いた領域限定電解めっき膜形成に及ぼす影響, 電気加工学会全国大会(2014)講演論文集, pp. 35-38, 新潟大学, 2014年12月.
- (3-4) 佐藤 敦, 夏 恒 : 吸引式工具による領域限定電解めっきの試み, 2014年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, pp. 1195-1196, 東京大学, 2014年3月.

<ポスター・査読なし>

- (3-5) 佐藤 敦, 夏 恒 : 電解液吸引工具による3次元形状創成の試み, 2018年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, pp. 412-413, 函館アリーナ, 2018年9月.

## 謝 辞

夏 恒教授は、高等専門学校から大学院へ進学する際、私を本研究室に温かく迎えて下さいました。約 10 年前、大変お忙しいにも関わらず、教授自ら親身に研究室紹介をしていただいたことが今も思い起こされます。社会人から学生として戻る際にも私を覚えて下さり、歓迎していただきました。研究におきましては、一貫して厚意に満ち溢れるご指導を賜りました。ご一緒に試練を乗り越えていただけたことは数知れません。言語を絶する善意に報いたい一心で研究に取り組むことができました。そして、教授を精一杯ご支援するため、研究室をさらに繁栄させるために研究室業務にも全身全霊を尽くすことができました。得も言えぬ教授のご指導には崇敬の念を深く抱いております。夏 恒教授の筆舌に尽くし難い奮励努力に心より厚く御礼申し上げます。

夏研究室の皆様は、大変寛大な心で私を受け入れて下さいました。大学院生活において、本当に支えられてきました。人に恵まれたことに魂が揺さぶられ、皆様への感謝の気持ちに溢れています。「ありがとうございます」、心底より湧き出るこの言葉を皆様へ申し上げさせていただきます。

本学ものづくり創造工学センターの職員の皆様には、本研究で使用する電解液吸引工具の製作等でひとかたならぬお力添えをいただきました。幾度となく大変お世話になりました。皆様からの恩情に心を打たれ、その思いを原動力として研究に励むことができました。職員の皆様へ深く感謝申し上げます。

最後に、大学院入学に承諾下さった父と母には、深い愛情で育てていただきました。数々の試練の中、温かい家族の絆に支えられました。私に命を授けて下さったことに感謝しております。

令和 3 年 10 月 26 日

佐藤 敦