

電解液吸引工具を用いたチタン合金の走査電解加工
における不働態被膜の影響と対策に関する研究

Research on effects and measures of passive film in
scanning electrochemical machining of titanium alloys
with electrolyte suction tool

令和3年12月

東京農工大学 大学院工学府
機械システム工学専攻

日極 さおり

目次

第1章 序論

1.1	研究背景	1
1.2	電解加工とは	2
1.2.1	電解電導	3
1.2.2	電極反応	4
1.2.3	加工量	5
1.3	関連研究	5
1.3.1	型彫り電解加工と走査電解加工	5
1.3.2	チタンおよびチタン合金の電解加工	7
1.4	目的	9
1.5	本論文の構成	9

第2章 電解液吸引工具による各種材料の走査電解加工特性

2.1	電解液吸引工具	11
2.1.1	電解液吸引工具の概要	12
2.1.2	本研究に使用する電解液吸引工具	14
2.2	加工システム	15
2.2.1	加工システムの構成	16
2.2.2	測定・観測機器	18
2.3	走査電解加工特性	18
2.3.1	実験方法および実験条件	18
2.3.2	実験結果	21

第3章 走査電解加工におけるチタン合金の材料溶出モデル

3.1	チタン合金の不均一加工現象について	24
3.2	工作物表面の電流密度分布	27
3.2.1	電流密度による加工表面の違い	28
3.2.2	走査電解加工時の電流密度の推移	28
3.2.3	電流密度分布解析	30
3.3	チタン合金の溶出モデルによる不均一加工現象の原因説明	32

第 4 章 電圧ピーク値の制御を利用した走査加工の模擬実験による

電流密度の影響調査

4.1	低電流モードと定電圧モードの比較	37
4.2	立電圧ピーク値の立ち上がり時間による走査速度変化の模擬実験	39
4.2.1	実験条件と実験方法	39
4.2.2	実験結果	41
4.2.3	電解液濃度の影響	46
4.3	走査速度を変化させた走査電解加工の加工痕	48
4.3.1	実験方法および実験条件	49
4.3.2	実験結果	50
4.4	走査速度変化の模擬実験による加工量減少の原因究明	55
4.4.1	実験条件と実験方法	55
4.4.2	実験結果	56
4.5	4章のまとめ	58

第 5 章 陽極酸化により生成する不働態被膜の影響

5.1	不働態被膜上での電解加工	59
5.1.1	実験方法および共通の実験条件	59
5.1.2	不働態被膜生成時間が加工に与える影響	62
5.1.3	不働態被膜生成電圧の影響	70
5.2	材料溶出と不働態被膜生成の境界域での電解加工特性	72
5.2.1	実験方法および実験条件	72
5.2.2	実験結果	73
5.3	被膜厚さと材料溶出の関係	77
5.3.1	被膜厚さ	77
5.3.2	被膜の残留応力	80
5.3.3	電解加工における不働態被膜の影響に関する考察	81
5.4	5章のまとめ	82

第 6 章 走査電解加工実現のための工具設計

6.1	工具寸法と加工条件の決定方法	83
-----	----------------	----

6.2	提案工具の構造	84
6.3	電流密度解析結果および工作物表面の酸化被膜生成	87
6.4	提案工具による均一加工の実現	88
6.5	加工面品質の向上に向けて	93
6.6	6章のまとめ	97

第7章 結論

7.1	本論文のまとめ	98
7.2	今後の展望	99

参考文献	101
------	-----

謝辞	108
----	-----

第1章

序論

本研究では、多品種少量生産へと電解加工の適用範囲の拡大できる電解液吸引工具の実用化に向けて、吸引工具によるチタン合金の走査電解加工を行う。電解加工は加工面品質が優れることに加え、金属材料であれば硬さに影響なく工具が無消耗で加工できるため、高性能材料への適用が注目されている。しかし、従来の電解加工による形状創成は工具コストや加工精度などの問題が残る。本研究で用いる走査電解加工法は、加工精度の向上・電解液による環境負荷の低減が可能な小型の単純工具による形状創成法であり、特に電解加工を用いる利点が多い難加工材について、不動態被膜による走査電解加工の問題点もある。そこでこの問題の原因究明および解決策を検討する。

1.1 研究背景

科学技術の発展にともない、工業用材料の特性は高度化・高精度化し、従来の加工法では対応が困難な材料の加工や複雑かつ微細形状の加工が増え、新たな加工法が求められている[1]。ニッケル基超合金であるインコネルやチタン合金は、その特性から航空機産業や宇宙産業などの様々な分野で利用されている。しかし、ニッケル基超合金には高温強度が高い、加工硬化が生じやすい、熱伝導率が低い、工具材料との親和性が高いといった特徴があり[2]、チタン合金には熱伝導率が低い、化学的に活性であるといった特徴があることから、切削加工では工具寿命が短く[3,4]、加工速度が遅くなり、切削加工が困難な材料である。また、切削や研削といった機械的加工法では工作物に残留応力、クラック、バリが生じ、寸法精度に悪影響を及ぼす。

それに対し、電解加工は陽極材料の電解溶出を利用した金属加工法であり、工具電極と工作物は非接触である。そのため残留応力がなく、加工変質層が発生せず、工具消耗も無いため、工作物へのダメージが小さい。さらに、非接触加工のため金属の硬さによらず加工が可能であり、切削加工が難しい材料の加工も可能である[5]ことから、機械的加工法の問題点を克服できる。例えば、精密機器用の小型部品[6]、複雑な形状と構造のパーツ[7]、航空機エンジン用の一体型ブリスケットとディフューザー[8]を製造する産業用途で実際に広く使用されている。

一方で、加工液となる電解液は毒性や腐食性があるものが多く、また電解加工を行うと電解液に金属イオンが溶出するため、クロムを含む合金材料を加工する場合六価クロムのような有害物質が溶出するといった問題があり、電解液の使用と処理は環境負荷を考慮する必要がある。そのため、加工槽等を設けて加工機全体を密閉することで周辺環境への負荷を抑制したり、加工機内部においても、工作物や工具を駆動するステージなどに耐食性を持たせたりする必要がある。これらは、電解加工機の小型化や簡素化を妨げる要因となる。さらに、現在行われている電解加工の多くでは総型電極を利用し、工具形状を工作物に転写する方法がとられているため、加工したい形状に合わせた工具設計が必要になる。電解加工は工具と工作物が非接触であるので、電解液を通じて漂遊電流が流れ目的の箇所以外も加工されてしまい、加工精度を向上させるためにはその都度検証を行わなければならない。電解加工の精度向上には、周囲を絶縁材料でマスキングする方法、電流密度によって電流効率が異なる硝酸ナトリウム水溶液等を用いることで化学的に加工領域を制限する方法や電氣的な観点から様々な研究が行われてきた[9]。中でも、2000年には Schuster ら[10]が、幅数十 ns の超短電圧パルスを用い、直径 10 μm の工具による微細加工を実現させ、高精度な加工法を確立し、微細電解加工の研究が盛んになった[11, 12]。しかし、電極面積が大きくなるとこの手法は利用できず、電極の大きさとパルス間に長い休止時間が必要なことから加工速度にも問題がある。

現在までも電解加工によるチタン合金やニッケル基超合金の形状創成に関する研究が多く報告されている[13, 14, 15 他]が、総型電極を利用したものである。また精度向上や環境負荷の低減を実現する吸引工具が開発された[16]が、難加工材での有用性は示されておらず、特にチタン合金では表面に不働態被膜が生じやすく[17]電解加工も容易ではない。

1.2 電解加工とは

電解加工とは、図 1.1 のように電解液中で工具電極と工作物を対向させて極間に電圧を印可することにより生じる、電解溶出作用を利用した除去加工法である。この電解溶出作用を材料の所要の部分に集中、制限することによって、工作物の所要の形状または寸法を得ることができる。工具と工作物は非接触であり、電導性材料ならば硬さによらず加工ができるため、難削材の加工や機械加工後のバリ取り加工、金属表面の研磨・改質等の分野で広く使用されている[5, 9]。

電解加工では工具電極を陰極、工作物を陽極として電解液を介してそれらが接触せずに近接して置かれ、両極間に電圧が加えられる。これによって電解液中及び両電極間と電解液の界面においてある電位傾度をもった電界が形成される。この電界によって工作物表面の原子から電子が引き出され、結合がゆるめられる。電子を除去された原子は正に帯電してイオンとなり、電解液中の電界によって加工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一個ずつ加工物から除去することによって生じる。このような反応を利用した加工法には、形状を変化させず、表面粗さを低減するための電解研磨、機械的研磨と電解溶出を複合した電解研削、工具と工作物が非接触で形状創成を行う電解加工等があり、これらをまとめて広義の意味での電解加工と呼ぶこともあるが[18]、本研究における電解加工は、非接触で形状を加工する狭義の電解加工のみを示す。

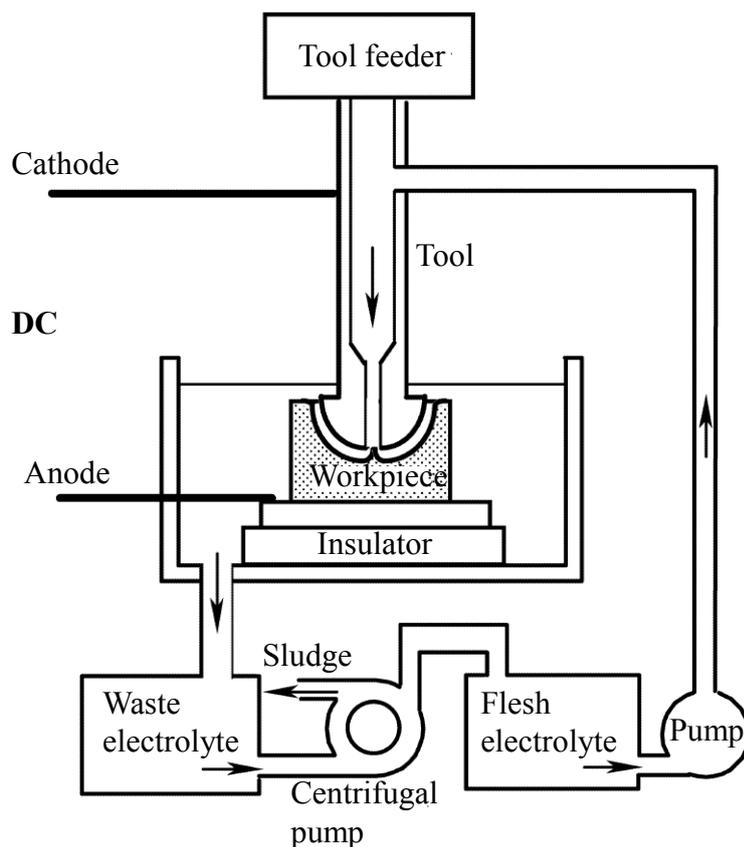


Fig. 1.1 Constitution of the most common electrochemical machining equipment [19]

1.2.1 電解電導

電解液中の電導における電荷の担体は電子ではなくイオンである。電解液は適当な溶媒（通常は水）中での酸、塩基、塩の溶液であり、その溶液中で溶質はイオンに解離して存在している[9]。たとえば水溶液中では、塩化ナトリウムは正に帯電した Na イオンと負に帯電した Cl イオンに分かれる。



これと同時にわずかに、溶媒である水も水素イオンと水酸イオンに解離する傾向をもっている。



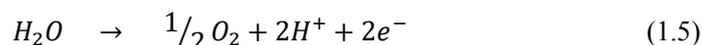
このようにして、塩化ナトリウムの水溶液中では、電荷の移動は Na, Cl, H, OH イオンの移動に伴って生じる。したがって電解液を通しての電流の通過には常に物質の移動を伴うものである。

原子がイオンになった場合、一つのイオンによって運ばれる電子電荷の数を原子価という。ある原子の原子量を M, その原子価を n とすれば、 $M/n=m$ は一個の電子電荷に付随する質量であり、これはその元素の化学当量といわれる量である。したがってある物質の 1 グラム当量の電解溶出（または電着）には常に同じ電気量の通過が伴う。

1.2.2 電極反応[20]

電解槽に電流が流れる場合、電極面と電解液の間には電荷の移動があるが、この電荷の移動は電極面において必ず化学反応を伴う。たとえば鉄の陽極と塩化ナトリウム水溶液の電解液では、次の反応の一つ、またはそれ以上が現れる。

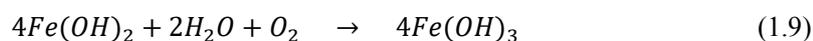
鉄の溶解は陽極反応で生じ、水の電解によって酸素が生成される。



一方、陰極においては水素ガスの発生や水酸化物イオンの反応が生じる。



金属イオンはさらに水酸化物イオンと反応し、それによって生成された水酸化鉄(II)は、水と反応することで、水酸化鉄(III)が生成される。



これらの反応のうち実際にどれが起こりやすいかは、電解液の濃度、温度、電流密度な

どによって異なるが、これらの反応に要するエネルギーが小さいものほど起こりやすい。電解液が多数の異種の正または負イオンを含んでいる場合、各イオンの放電はそのイオンに固有な適当な電位に到達したときに初めて起こる。純鉄の電解加工のように、ある程度大きい電圧を一時に加える場合には、電流の大部分は最も起こりやすい反応、すなわち鉄の 2 価としての溶解に費やされる。しかし、使用される電流密度は非常に大きいため、過電圧が電流密度とともに増大し、それに伴って陽極電位が次の反応である酸素の発生を許すのに十分なほど上昇する。この状態では電流のある部分は陽極における酸素の発生に消費されるようになる。

同じような状況は陰極においても存在する。陰極では水素の発生が最も起こりやすいが、その過電圧が高く、しかも電流密度が高いので電解液中の鉄イオンが電着する可能性も生じる。

1.2.3 加工量

電解加工による工作物の除去量、つまり加工量は、理想的な条件下にあれば以下に示すファラデーの法則に従う[21]。

$$m = \frac{AIt}{nF} \quad (1.10)$$

m : 加工量, F : ファラデー定数, A : 原子量, I : 電流値, t : 通電時間, n : 価数

しかし実際の加工においては電流に損失が生じるため、電流効率を考慮した次式 (1.11) が用いられる。

$$m = \eta \frac{AIt}{nF} \quad (1.11)$$

η : 電流効率

1.3 関連研究

1.3.1 型彫り電解加工と走査電解加工

電解加工方法の分類はいくつかあるが、本研究では、図 1.2 示すような型彫り電解加工[22]に代表される、工具を工作物に対して垂直に移動させる方法と、図 1.3 に示すように工具を工作物に平行に移動させる電解加工法とに分けて検討する。

図 1.2 のような場合には、基本的に一つの形状に対して一つの工具が必要であるが、電解加工では工具消耗がないため、大量生産に適している。また、電解加工の利点として、面で加工が進行するため、十分な電流さえあれば大面積の加工が一度に可能である。一方で、電解液が沸騰しないよう、また反応生成物の排出のために電解液流れが重要になるが、工具の作成には流路を考慮した試行錯誤が必要なため、初期の工具コストが高い欠点がある。

図 1.3 のように小型工具を走査させることで形状創成加工する場合には、電極が小さくなるため加工速度は遅くなる。しかし、単一の工具で様々な形状を創成できるため、多品種少量生産への適用範囲の拡大が見込める。また、合わせて電解液領域を限定することができれば、漂遊電流が制限され、加工精度向上につながる。これまでに、小さくて単純な工具を走査する電解加工によって形状創成を行うことに関するいくつかの研究が公開されている。例えば、ステンレス鋼[23]、炭化タングステン合金[24]、ニッケル基超合金[25, 26]を

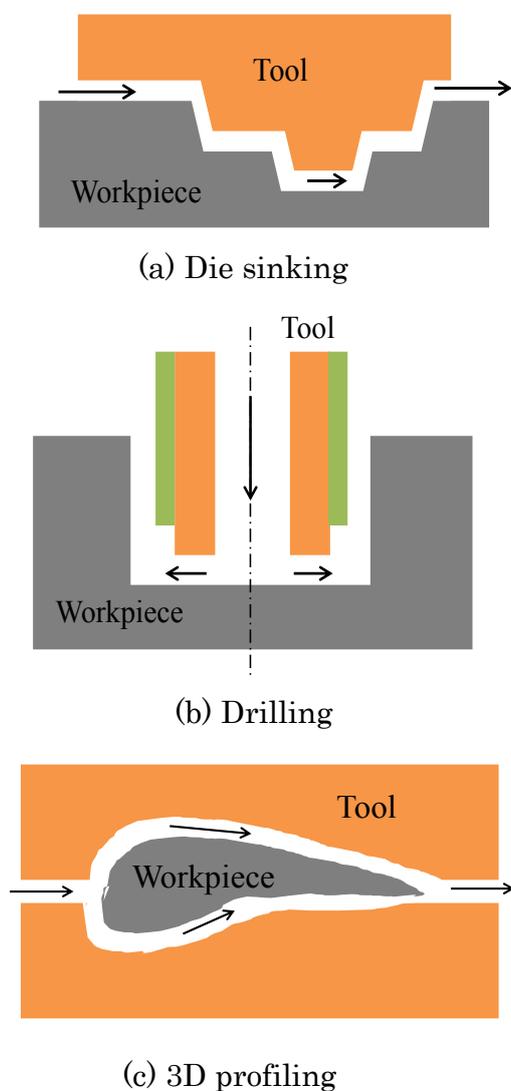


Fig. 1.2 Examples of ECM method to move the tool perpendicular

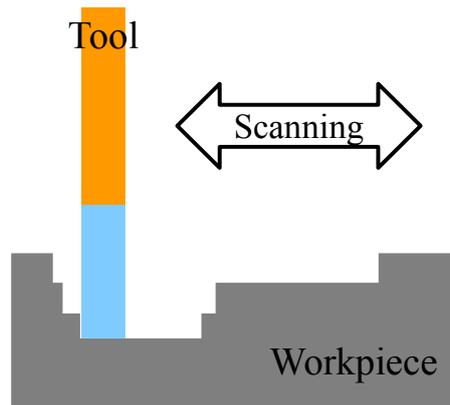


Fig. 1.3 Scanning ECM method

加工するための電解液ジェット加工による形状創成がある．電解液ジェット加工は，小さなノズルから噴出する電解液ジェットに電流を供給し，工作物に形状を作製したり[27]，切断を行う加工法である[28]．また，米田ら[29]は，電解液流れの電位分布と工作物表面の電流密度分布を計算し，電流密度はジェットの中心でピークに達し，中心点からの半径方向の距離とともに急速に減少することを示した．したがって，工作物の除去領域は，電解液ジェット加工中の陽極溶解によって局所化される可能性がある[30, 31]．さらに，Quら[32]はチタン合金のワイヤ電解加工においてフラッシングによる精度向上を報告している．加えて，Klockeら[33]は，切削が難しい材料であるニッケル基超合金に対して，ブローチ加工のようにもみの木形状の工具を使う，ワイヤ電解加工を提案している．しかし，これらの方法にはいずれも腐食性電解液が飛散するという問題が残る．

一方で，山村[34, 35]は，2つのポンプを使用して電解液の領域を制限する同心円筒工具を提案した．1つは圧力を加えることによって電解液を供給し，もう1つのポンプは極間から電解液を吸引することで，局所的なウェットエッチングを行った．遠藤ら[16]は，吸引ポンプのみで電解液が循環する電解液吸引工具を提案し，電解加工中に電解液領域の制限と極間距離検出が可能な電解加工法を提案した．さらに，電解加工特性に関する吸引工具の様々な電解液流れの影響が調査されている[36]．

1.3.2 チタンおよびチタン合金の電解加工

チタン合金は，比強度と耐食性に優れているため，医療機器や航空宇宙産業など，さまざまな分野で広く使用されている．しかし，熱伝導率が低さや活性化学的性質により，切削工具に蓄熱しやすく，一般的に，切削加工では工具寿命が短く，加工速度が遅い典型的な切削困難材料として知られている[3]．電解加工は工具消耗なく加工可能であるため，チタン合金の加工に有用であると考えられており，近年，チタンおよびチタン合金の電解加工に関する多くの研究が報告されている．Ti-6Al-4Vのような最密立法晶の α 相と体心立方晶の β 相を持つ α - β 合金は，相によって加工速度が異なるが，陽極電位が大きければ鏡面が得られることが知られている[84]．例えば，Liら[37]はマスク貫通電解加工（TMECM）を

使用し、Ti-6Al-4V に一連の穴を作成し、Xu ら[38]は、Ti60 のブリスク形状を創成する電解加工を実現している。さらに、Klocke ら[39, 40]は、いくつかのチタン合金の送り速度 - 電流密度曲線を調査し、ファラデーの法則に従った理論と比較した。NaNO₃ 電解液による TC4 のパイプ電極を用いたジェット加工では、70 A/cm² の高い電流密度で自然酸化被膜の破壊が安定的に生じることが報告されている[41]。これらの研究における共通の特徴は、特殊な形状の電極が、加工中に停止するか、工作物の表面に対して垂直に移動することである。この典型的な型彫り電解加工法は、大量生産のために非常に高い加工効率を持っているが、特定の加工形状のために設計された高価で複雑な工具が必要である。また、そこで、前項で述べたボールエンドミルでのフライス加工のように、単純工具を工作物上で走査して複雑な形状を生成することは、環境に配慮し、かつ多品種少量生産のために低コスト加工方法であると考えられる。

しかし、吸引工具を使用したチタン合金の走査電解加工はいまだ実現されていない。型彫り電解加工は実用化されているのに対し、チタン合金の走査電解加工には解決すべき課題が残っている。チタン合金の走査電解加工の難しさは、酸化被膜によって引き起こされる工作物表面の不働態化によるものであり[42, 43, 44]、チタン合金の走査電解加工に関連する現象が報告されている。例えば、Weinmann ら [45]は、2種類のチタン合金の表面に天然酸化層が存在することを実験的に検証し、酸化層の進展は電解液種類、合金の前処理、および合金組成に依存することを発見した。電解液は酸化被膜形成に重要な役割を果たすため、チタン合金の電気化学的溶解挙動が調査され、報告された[46, 47]。さらに、Wang ら[48]は、NaNO₃ 電解液を使用した電解加工での2つの典型的な γ -TiAl 合金の陽極溶解特性を調査し、それらの溶解挙動を特徴付ける定量的溶解モデルを提案した。しかし、上記の研究は従来の型彫り電解加工で行われているため、不働態被膜の影響は、小さな工具を動かして複雑な形状を生成する走査電解加工の場合とは異なる。その理由は、低電流密度領域に形成される不働態被膜は、工具をその上に移動させるまでの電流密度も影響し、電解加工である材料の溶解に影響を与えるためである。ジェット電解加工による形状創成では、溝のエッジで常に漂遊腐食が発生し、材料溶出の局所化に影響を与える。漂遊電流による腐食を減らすために、Liu ら[46]は、TB6 チタン合金の加工における陽極挙動の観点から移動速度の影響を調査した。また、Hacker ら[47]は、加工されていない工作物表面を保護するためのエアアシスト Jet-ECM を提案し、Guo ら[48]は、電解液を閉じ込めるために走査型の電解槽を導入している。さらに、Wang ら[49]は、ジェット電解加工ミリングにおけるジェット形状、電氣的パラメータ、およびエッジ状態の相関関係を調査し、ジェット形状を調整することで漂遊腐食を低減できることを指摘した。

1.4 本研究の目的

前項で述べたように、ニッケル基超合金やチタン合金のような難加工材の加工に電解加工を用いることで機械的加工法の問題点は克服できると考えられる。しかし、チタン合金の電解加工では、加工表面の不動態化が生じるために容易ではない。また、電解加工の適用にも課題が残る。そこで、電解槽ではなく加工したい部分にのみ電解液を流すことで、電解液の飛散を防止し、小型の電極をエンドミルのように走査させて加工することで、単一の工具で様々な形状を加工する手法を用いる。しかし、特に、不動態被膜を生じやすいとして知られているチタン合金は、走査電解加工では加工がまばらになったり、走査に従って加工量が減少したりといった不均一な加工となる問題が生じるが、原因は明らかになっていない。また、走査電解加工による形状創成方法として、走査速度の制御や走査回数の制御、電流密度の制御等の方法が挙げられるが、いずれの場合も同条件での走査中の加工が均一に行われる必要があり、チタン合金のこの問題が解決されなければ形状創成加工はできない。

そこで、本研究では、チタン合金の不均一加工の原因を究明し、その結果からチタン合金のような不動態被膜の生じやすい材料に対しても走査電解加工において均一な加工を実現することを目的とする。まず、電解液吸引工具を使用したときの実際の電解液が介在する領域や電流密度分布を調査し、酸化被膜にどのような影響があるのか説明する。次に、不動態化現象を引き起こしにくいニッケル基超合金やステンレスとの加工特性と対比することにより、走査電解加工におけるチタン合金の不均一溶解のモデルを提案する。このモデルに基づいて実験を行い、モデルの検証、また、被膜が加工に与える影響を調査する。最後にそれら結果をもとに、チタン合金において均一な走査電解加工を行う方法が考案され、そのうち電解液領域を狭くした工具を実際に作成し、その有効性を実験的に検証する。

1.5 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。

第1章「序論」では、電解加工について概説し、現在までに報告されている関連研究に関してまとめている。特に、型彫り電解加工と走査電解加工について、またチタンおよびチタン合金の電解加工について調査した結果を述べた。

第2章「電解液吸引工具による各種材料の走査電解加工特性」では本研究の電解液吸引工具と加工システムについて、また、走査電解加工特性についてまとめる。電解液吸引工具は電解液の飛散・露出がない点で優れており、物理的に電流が流れる領域を制限するため、加工精度の向上が期待される。走査電解加工特性は、チタン合金の他、ステンレスおよびニッケル基超合金においても調査を行い、それらと比較し、特にチタン合金における

走査電解加工の問題点・課題について述べる、

第 3 章「チタン合金の不均一加工モデル」では、チタン合金の走査電解加工における不均一加工の加工現象のモデルを示す。まず、実際の電解液領域を観察し、有限要素法解析によって工作物表面の電流密度分布を求める。その結果と既存研究から、電極から離れた箇所でも酸化被膜は生成されることが予想された。走査した場合にのみ不均一加工となることから、加工前の低電流密度領域で生成される不働態被膜が均一な加工を妨げることが考えられ、走査電解加工におけるチタン合金の不均一加工現象が生じる過程を不均一加工モデルとして提案する。次章以降でこの現象を詳しく調査した結果を述べる。

第 4 章「チタン合金の走査電解加工実現のための要件」では、停止状態での走査電解加工の再現を試み、走査電解加工を実現するのに必要な条件を調査した結果を述べる。まず、チタン合金の走査電解加工において不均一加工が生じる原因について調査した結果をまとめる。次に、被膜の生成を抑制し、除去加工を十分に行うために必要な条件について述べる。

第 5 章「陽極酸化により生成する不働態被膜の影響」では陽極酸化により生成される不働態被膜の影響を調査した結果を述べる。第 4 章の実験では、電極を移動せずに行われたため、低電流密度領域で生じる被膜の影響だけではない場合も考えられる。そこで、材料溶出が生じる周囲に不働態被膜を生成させ、その被膜上に電極を移動し再度電圧を印加することで、走査電解加工における低電流密度領域にある時間の影響を実験的に調査した。また、それらの結果から、被膜の成長と破壊に関するメカニズムについて考察する。

第 6 章「走査電解加工実現のための工具設計」では、これまでの結果を受け、チタン合金のような被膜が生成しやすい材料において走査電解加工を実現する工具の設計方法を提案し、実際に作成して検証した結果を述べる。被膜生成時間を短く、かつ十分は加工時間を得るために、電解液の介在する領域を縮小した新たな工具を設計し、均一深さの溝加工を実現した。また、今後はパルス間隔を短くすることでさらに滑らかな表面を得られる可能性があることを示した。

第 7 章「結論」では、本研究を通して得られた知見をまとめる。

第 2 章

電解液吸引工具による各種材料の走査電解加工特性

本章では，電解液吸引工具について 1 節で，加工方法および加工装置の概要を 2 節で述べる．また，本工具を用いた走査電解加工特性とチタン合金における問題点を 3 節にて述べる．

2.1 電解液吸引工具

電解加工では，漂遊電流によって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ため，加工領域の限定が困難となり加工精度が低い．その問題を解決するために電解液を吸引して制限する手法が提案されている．

2.1.1 電解液吸引工具の概要

山村[34, 35]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 2.1 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し，中央の貫通穴から吸引することで，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ため，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．また，加圧と吸引の両方を同時に行わなければならないため，加圧と吸引のバランスを取る必要がある．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[13]。そこで、遠藤ら[16]は図 2.2 の電解液吸引工具によって電解加工の加工領域を限定するとともに、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。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、工具先端部だけ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

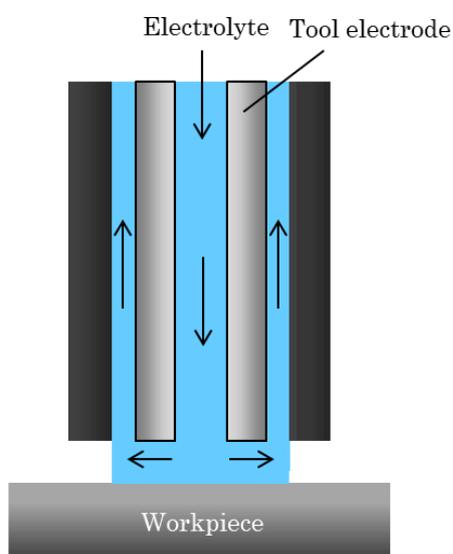


Fig. 2.1 Schematic of concentric

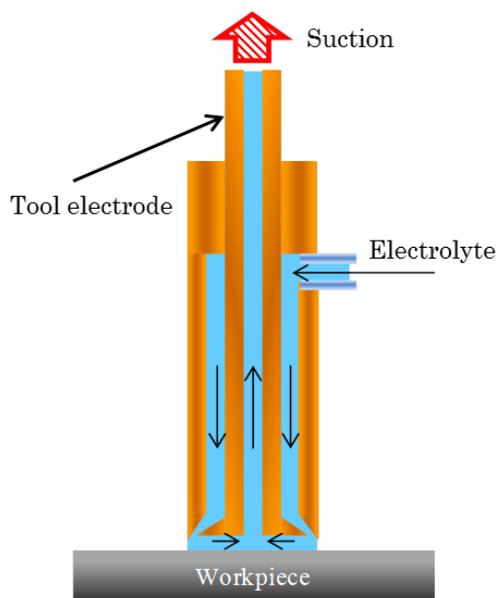


Fig. 2.2 Schematic of electrolyte suction tool

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。また、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ため、工具外筒先端部を内筒先端部よりも約 50 μm 突出させ、空気流入路の断面積を減少させている。

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る。加工後の電解液中には工作物の金属イオンが溶出しており、腐食の金属イオン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ためには、工作物よりも大型の加工槽が必要となり、装置の大型化につながる。その点で、本工具は吸引のみのため、電解液の噴出の可能性はなく、電解槽を必要としない。加えて、供給側に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。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、小型の工具を用いることは要領の小さい加工電源でも、加工に必要な電流密度を得られる。

式 (2.1) にベルヌーイの式、図 2.3 に遠藤ら[16]の工具における電解液循環の概要図を示す。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 2.3 (a) のように、工具と工作物間の距離、すなわち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低下が小さい。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 2.3 (b) のように電解液が流入・循環する。そのため、圧力値によって極間を検知することが可能である。

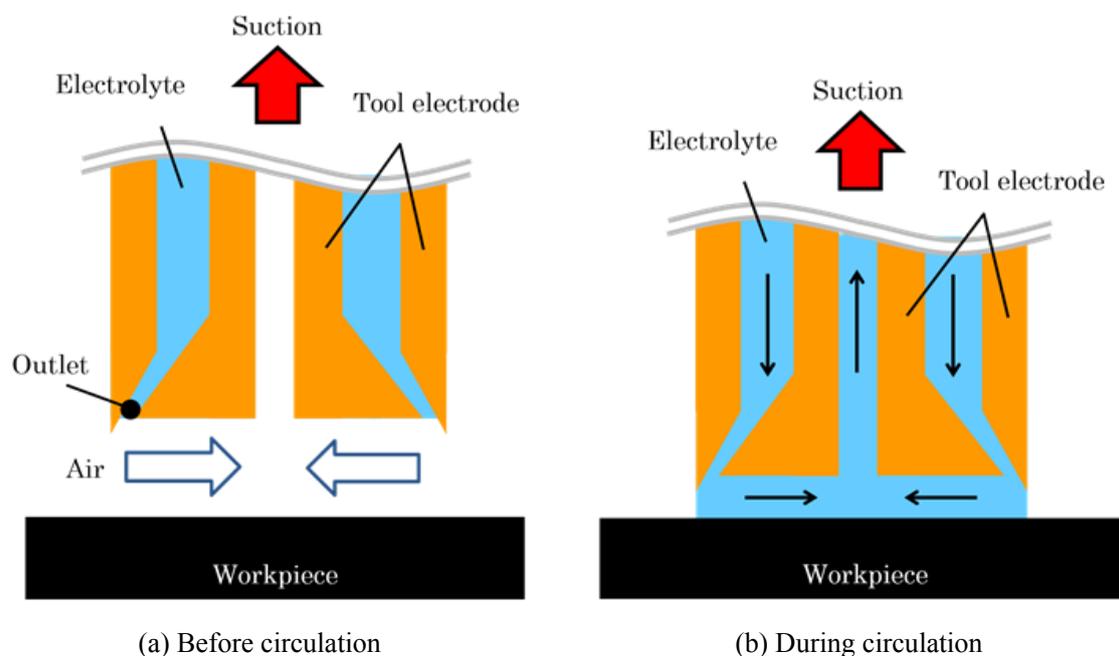


Fig. 2.3 Schematic view of electrolyte circulation

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

v : 流速, p : 圧力, ρ : 密度

2.1.2 本研究に使用する電解液吸引工具

図 2.4 に本研究に使用する電解液吸引工具を示す. 遠藤ら[16]の吸引工具は二重円筒から電極が構成されており, 小型化が困難であった. そこで, 佐藤ら[53]によって, 電解めっきによって細い線を描くための工具として, 図のようなより小さな電極を持つ吸引工具が考案された. 2つのアクリル部品によって, 下部を 1 mm 角にした小さな棒状電極が囲われている. また, 組み立て後の工具底面には深さ 20 μm の長穴溝を設けて電解液の流路としている. 電解液の流入口は直径 3 mm, 流出口は直径 2 mm であるが, これは電解液の流出量が多くなり底面から溢れないようにするためである. 電極が小さいほど微細な形状が加工できるため, 本研究ではこの工具を電解加工に利用する. このような棒状電極で様々な形状を創成するために, 総型電極のように電極の複雑形状を工作物に写し取るのではなく, 工作物表面で電極を走査し複雑形状の加工を行う.

本工具は電極を工作物に接触させることができないため, 加工開始時の極間距離を直接設定することができない. しかし, 遠藤ら[16]は吸引圧力に基づいて極間距離が推定できると報告している. 佐藤ら[53]は本工具を利用した吸引圧力に基づく極間距離の推定を行っており, 横軸を極間距離, 縦軸を吸引圧力としたそれらの関係を図 2.5 に示す. 圧力は液供給部における圧力であり, ゲージ圧で表示している. 測定範囲は, 吸引工具と金属板の接触を防ぐために極間距離 40 μm から 200 μm までとしており, それぞれ 3 回測定され, エラーバーで最小値と最大値を示している. 図 2.5 より, 極間距離 100 μm 以下の領域において,

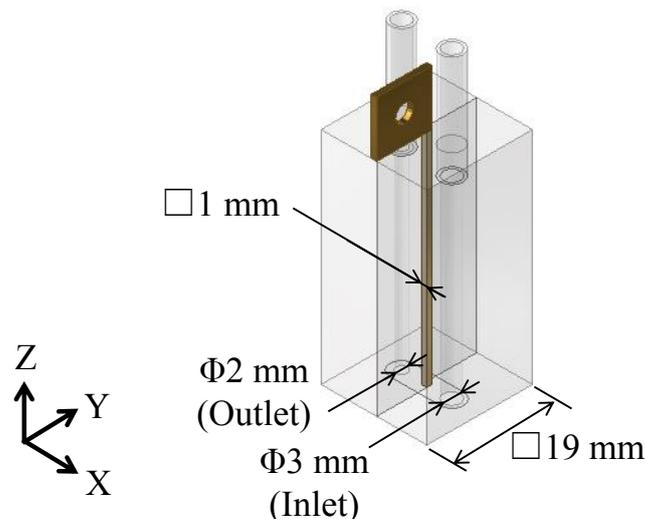


Fig. 2.4 Electrolyte suction tool used in this research

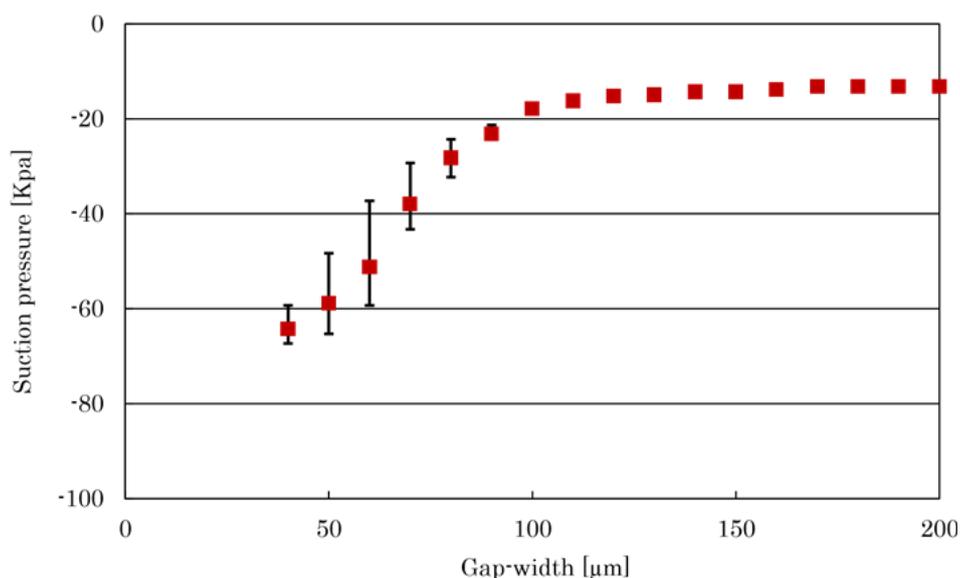


Fig. 2.5 Relationship between pressure and gap width

極間距離が大きい場合に比べて極間距離の変化に対する吸引圧力の変化率が大きくなっていることがわかる。このことは極間距離が小さいほど測定される吸引圧力の変化量が大きくなり、吸引圧力に基づいて極間距離がより精度よく推定できることを示している。また、この実験では極間距離約 100 μm から液が流入し、極間から漏れ出すことなく吸引されたと報告されており、極間距離が小さい場合には液供給部に負圧が生じ、液が液供給部から吸い出されると考えられる。極間距離の推定精度を向上させるには、吸引圧力の変化率が大きい極間距離の領域内でパラメータを選定する必要がある。しかし、極間距離が小さすぎれば、加工時に発生する反応生成物によって短絡が生じてしまう恐れがある。そこで本研究では、極間距離を 70 μm と設定し、吸引圧力から極間距離を推定する。

2.2 加工システム

図 2.6 に加工システムの概要図を示す。加工システムは工作物を XYZ ステージ上に固定し、電解液吸引工具の内部に電解液を循環させ、工作物の表面を電解加工するものである。電解液の流れを破線、電源供給を実線で示してある。電解液は吸引ポンプで吸引することでタンクから工具へと供給され循環する。タンク側からは加圧しないため電解液は図のように飛散せず流れが限定され、また、電解液の露出も生じない。その際の吸引圧力は圧力センサにより測定する。電源は電極に負極、工作物に正極を接続する。電気信号はオシロスコープおよび電流センサを用いて電圧、電流の測定を行う。

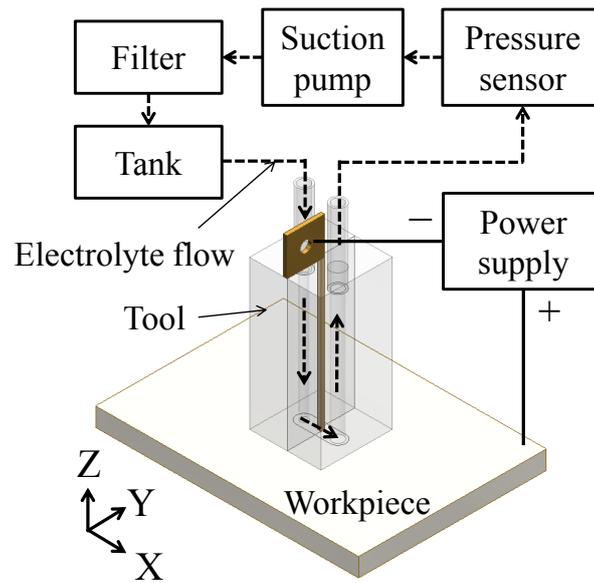


Fig. 2.6 Schematic view of scanning ECM device

2.2.1 加工システムの構成

加工装置は大まかに3つに区分できる。

- 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圧・電流を供給する装置
- 3) ポンプや圧力センサ等、電解液の循環に関連する装置

1) は主に市販の3軸電動ステージから構成され、基本的には3軸電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) は工具および工作物に電圧・電流を供給するアンプ、およびパルス波形を生成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の電極底面は1mm角であるため、微小な電流値でも電流密度が大きくなる。そこで、数mA程度の微小電流でも理想的なパルス波形を出力できる電源を使用し、どのような加工でも必要な電流密度を得られるようにした。また、パルス波形を使用するのは、加工時間中に電流の流れないオフ時間を存在させることによって極間の生成物を効率的に除去するためである。

3) は電解液を循環させるためのポンプ、および吸引圧力を測定して極間距離制御を行う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。

I. 加工ステージ

3軸ステージはオリジナルマインド社製のCNCフライス盤KitMill BT-100であり、スピ

ンドルを使用せず、3軸ステージのみとして用いた。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、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 からの操作が可能である。最大送り速度は 15 mm/s、分解能は 0.78 μm である。

II. 電源装置

電源装置には、DC 電源または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 を利用する。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。最大出力電圧は ± 120 V、最大電流は ± 2.5 A であり、周波数帯域は DC ~ 20 kHz である。本研究では、定電流方式のアンプとして利用した。

ファンクションジェネレータは、一定の矩形波を出力する場合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。正弦波や矩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他、連続発振やバースト発振等、豊富な発振モードと設定オプションを備える。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 ± 5.000 V/開放、分解能は 0.001 V である。さらに、矩形波における立ち上がり/立ち下がり時間は 100 ns である。一方で、矩形波の大きさが時間に変化するような波形を出力する必要がある場合には、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ジェネレータ WF1973 を使用した。発振可能周波数は 0.01 μHz ~ 30 MHz であり、分解能は 0.01 μHz 、立ち上がり/立ち下がり時間は 15.0 ns である。多彩な発振モードに加え、スイープ機能と FM, FSK, PM, PSK, AM, DC オフセット変調, PWM の変調機能を有し、複雑な波形を出力できる。

III. ポンプ

電解液を吸引して工具に供給するポンプには、KNF 社製の NF 300 TT.18S を利用した。ポンプ流量は大気圧下では 0.5 ~ 3.0 L/min の間で 11 段階に変化させることができる。電解液が流れる部分は全て樹脂製であり、腐食されない。

IV. 圧力センサ

吸引工具の電解液流入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挿入している。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 およ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優れる。

2.2.2 測定・観測機器

測定装置として、加工中の電圧および電流を記録するために Tektronix 社製デジタルオシロスコープ DPO4034B を使用した。周波数帯域は 350 MHz であり、サンプリングレートは 2.5 GS/s である。

電流の測定のためにユー・アール・ディー社製の電流センサ HCS-20-10-AP を使用した。定格電流は ± 10 A であり、測定可能周波数は DC ~ 20 kHz, 応答速度は 3 μ s 以下である。 ± 4 V の出力電圧を測定しエクセルを用いて電流値へと変換した。

加工痕形状の測定にはミットヨ社製輪郭形状測定機 CV-3100S4 を利用した。測定分解能は Z 軸方向に 0.2 μ m, X 軸方向に 0.05 μ m, 測定力は 30 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。

加工痕の観察には主に光学顕微鏡 (KEYENCE ハイスピードマイクロスコープ VW-9000 +KEYENCE 拡大観察/形状解析機器 Motion Analyzer/VW-9000 用) を用いた。顕微鏡の倍率の範囲は 100~1000 倍であり、加工痕全体を一度に観察するため、主に 100 倍を用いた。

2.3 走査電解加工特性

走査電解加工による形状創成には加工条件によって常に同一の加工痕形状が得られなければならない。電解加工特性は様々な条件が複合的に関係するが、本工具を用いた走査電解加工は行われていない。そこで、各種条件を変化させ、吸引工具を用いた走査電解加工特性を調査した。

2.3.1 実験方法および実験条件

走査電解加工の実験は工具を電解液流れ方向と同じ方向である X 軸正方向に一度走査することにより行った。実験条件を表 2.1 に示す。工作物材料は、ニッケル基超合金であり特に高温でのクリープ強度に優れる Inconel718, チタン合金として利用されているチタン合金の 7 割ほどを占める Ti-6Al-4V, またこれら材料との比較のために SUS430 も使用した。SUS430 は研削盤で、Ti-6Al-4V および Inconel718 はラップ盤で表面を加工してから実験に使用した。電解液は研究室で扱い易い中性塩の電解液を用いた。中性塩の水溶液は一般に酸および塩基の水溶液より電導度が低いが、同時に腐食性も低いため人体や機器に対して安全性が高い[9]。陽極反応では金属と陰イオンの化合物が形成され、陰極反応では水素ガスと水酸イオンが生成され、これらの生成物は溶液中で化合して水酸化物を生じる[20]。現

在一般に用いられている電解液の種類には、NaCl 水溶液、NaNO₃ 水溶液、NaClO₃ 水溶液があるが、NaClO₃ は乾燥状態で発火の危険性があるため[9]、NaCl 水溶液と NaNO₃ 水溶液を実験に用いる。濃度はそれぞれ 15 wt%とした。電極材料は真鍮、初期間隙は 70 μm である。

また、電解加工では加工量は電流密度に比例するため、パルス幅 0.005 s、パルス間隔 0.05 s の一定のパルス電流を利用した。一般的に電流密度が大きいほど加工速度は大きくなり表面粗さも向上する。しかし、使用する吸引工具は小型であり流路も狭く放電が生じやすく、700 mA ではどの条件においてもバチバチと音が鳴り光り、放電が見られた。そこで実験で使用する電流値は最大で 500 mA とした。走査速度と電流値の影響を明らかにするため、500mA の条件で走査速度を 0.02 ~ 0.2 mm/s の 5 パターン変化させた場合と、0.05 mm/s の条件で電流値を 100, 250, 500 mA と 3 パターン変化させた場合がある。なお、電極の大きさである 1 mm² のみに電流が流れるとすると電流密度はそれぞれ 10, 25, 50 A/cm² となる。

ステージの移動には加減速があるため、5 mm の走査を行い、そのうちの速度が安定する中間の約 3 mm 間でのみ電源を印加した。X 軸正方向に走査し加工を行うので、X 軸方向を走査方向、Y 軸方向を走査方向に対して垂直方向とし、図 2.7 のように加工痕を輪郭形状測定器で走査方向、垂直方向それぞれ 0.2 mm 間隔で 3 ヶ所ずつ測定した。測定例を図 2.8 に示す。図 2.8 (a) は走査方向の測定結果例であり、図中の左から右に向かって加工している。図 2.8 (b) は垂直方向の測定結果例であり、図中の左が Y 軸正方向になっている。

その結果から以下の要素について評価した。

- 1) 加工の均一性：走査方向の測定結果から走査させた際の加工深さの変化
- 2) 加工幅：垂直方向の測定結果から工作物表面の加工が行われた幅
- 3) 加工深さ：垂直方向の測定結果から工作物表面から加工痕底面までの深さ

Table 2.1 Experimental conditions

Electrolyte	15 wt% NaNO ₃ aq, 15 wt% NaCl aq
Workpiece material	Inconel718, Ti-6Al-4V, SUS430
Tool material	Brass
Gap width	70 μm
Scanning speed	0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 mm/s
Power supply	Pulsed constant current
Pulse width	0.005 s
Pulse period	0.050 s
Current value (Current density)	100, 250, 500 mA (10, 25, 50 A/cm ²)

図 2.8 (a) のような走査方向の測定結果から、青線のように加工痕底面がほぼ平らに加工できた場合は均一な加工であり、赤線のような測定結果が得られた場合は不均一な加工で

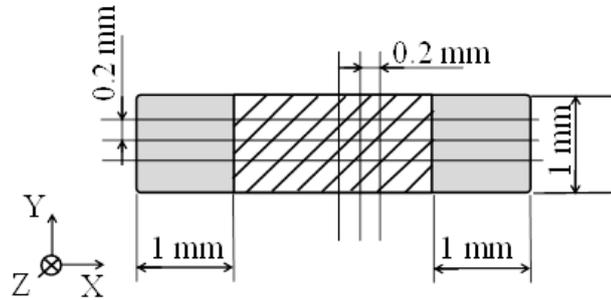
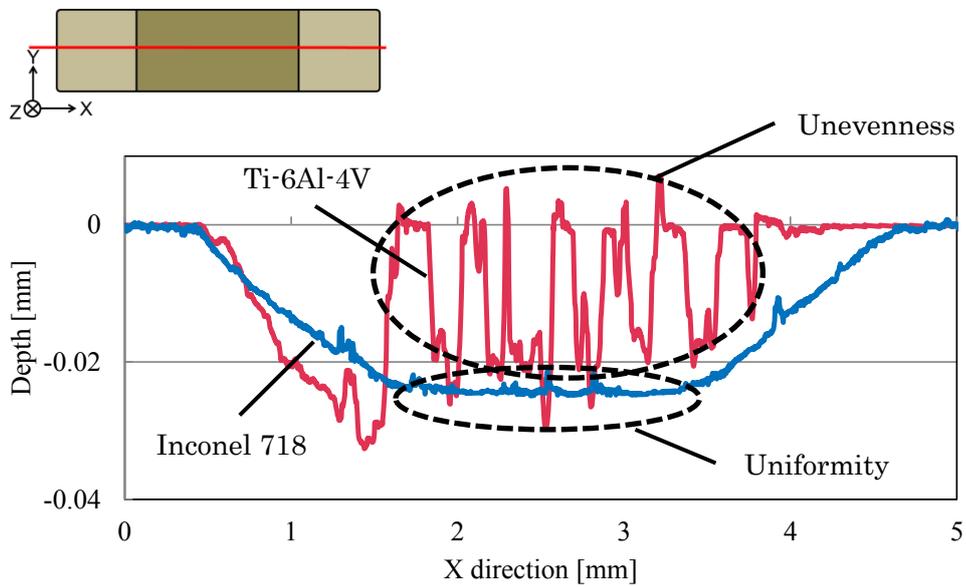
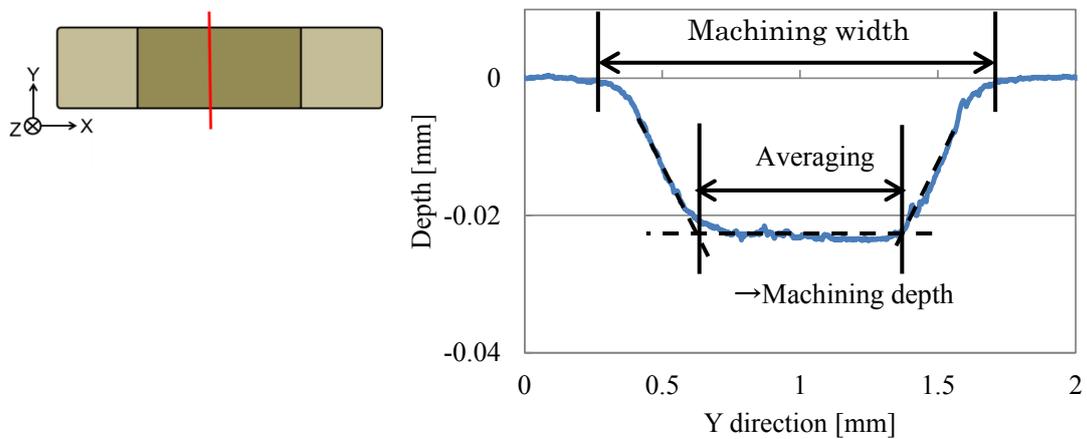


Fig. 2.7 Measurement lines to evaluate the shape of the machined part



(a) Scanning direction



(b) Vertical direction

Fig. 2.8 Example of the result

ある。加工幅は電極の大きさに近いほど電極周囲の加工が生じていないため、精度の良い加工であると言える。また、加工痕底面の深さを平均化し、加工深さも求めた。

2.3.2 実験結果

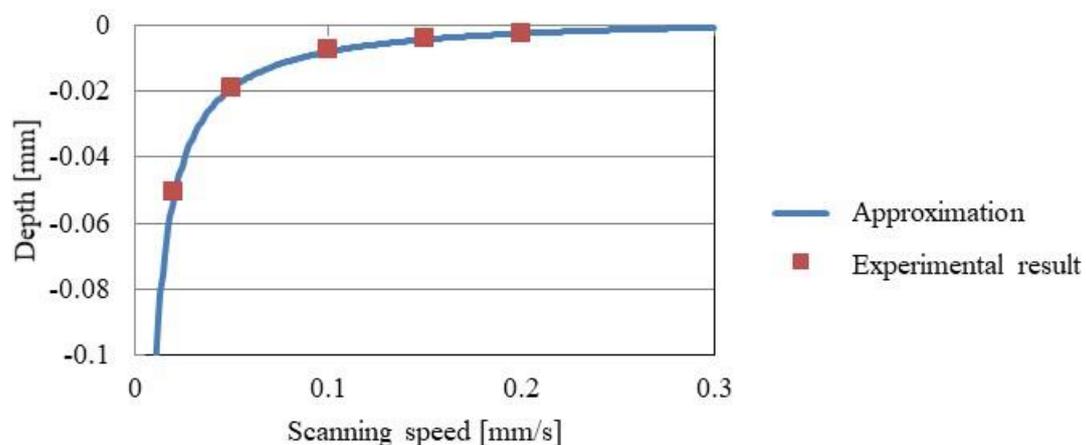
表 2.2 にその他の条件も合わせてまとめた。○が走査に従って加工深さの変化しない均一な加工，△がまばらな加工となったり加工深さが減少したりと不均一な加工，×は加工不可の条件を表している。チタン合金 500 mA における加工不可は放電が生じ電解加工が行えなかったため×とした。また、ニッケル基超合金とチタン合金の 100 mA では加工量が小さく、加工箇所を判別できず、加工痕を測定できなかったため、－とした。

ニッケル基超合金およびステンレスでは走査に従って加工深さが変化せず、均一な加工となった。これは電解液や走査速度、電流値によらず、どの条件でも均一な加工が得られる。また、加工幅や加工深さについて、どちらの材料においても同様の傾向が見られた。電流値は大きいほど加工深さは大きく、すなわち加工速度が速く、走査速度と加工深さには反比例の関係がある。走査速度によって加工時間が異なり、加工時間におよそ比例した加工深さとなる。電解加工では加工量が電気量に比例するため、加工時間が長くなるほど電気量も大きくなったことが原因である。電解液で比較すると、塩化ナトリウム水溶液は加工深さが大きくなるが加工幅も大きくなる。それぞれの電解液において同様の加工深さとなる条件で加工幅を比較すると、塩化ナトリウム水溶液の方がより大きな加工幅となる。つまり、硝酸ナトリウム水溶液の方が加工深さに対する加工幅が小さく、精度が良いと言える。

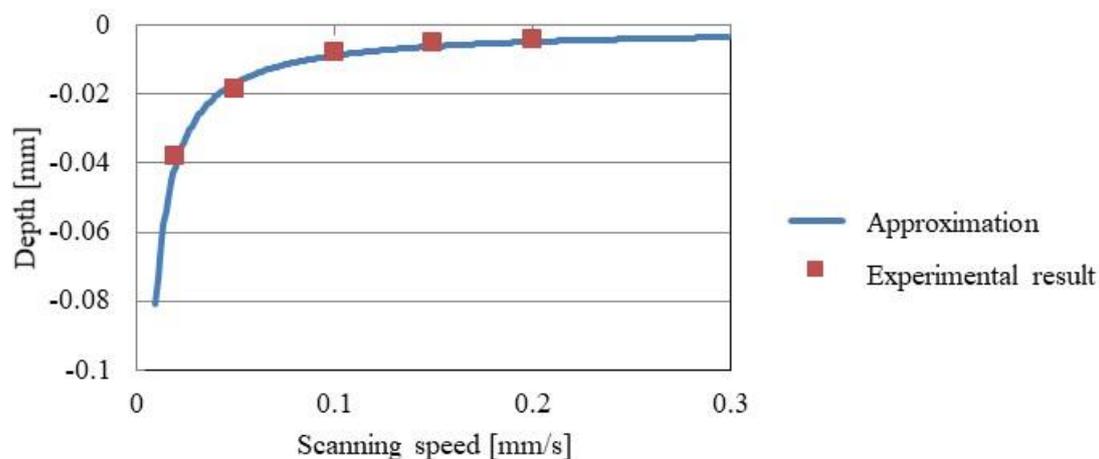
Table 2.2 Experimental results

Current [mA]	Scanning speed [mm/s]	Inconel718		Ti-6Al-4V		SUS430	
		NaNO ₃	NaCl	NaNO ₃	NaCl	NaNO ₃	NaCl
500	0.02	○	○	△	×	○	○
	0.05	○	○	△	×	○	○
	0.1	○	○	△	×	○	○
	0.15	○	○	△	×	○	○
	0.2	○	○	△	×	○	○
100	0.05	－	○	－	△	○	○
250		○	○	△	△	○	○
500		○	○	△	×	○	○

また、ステンレスとニッケル基超合金では、電気量に応じた一定の加工量となるため、図 2.9 のような走査速度と加工深さの関係が得られる。この関係を利用し、深さの変化する形状創生加工を試みた結果を図 2.10 に示す。図のように、走査速度を変化させることにより、形状創成加工も可能である。



(a) Inconel718



(b) SUS430

Fig. 2.9 Relationship between scanning speed and machining depth

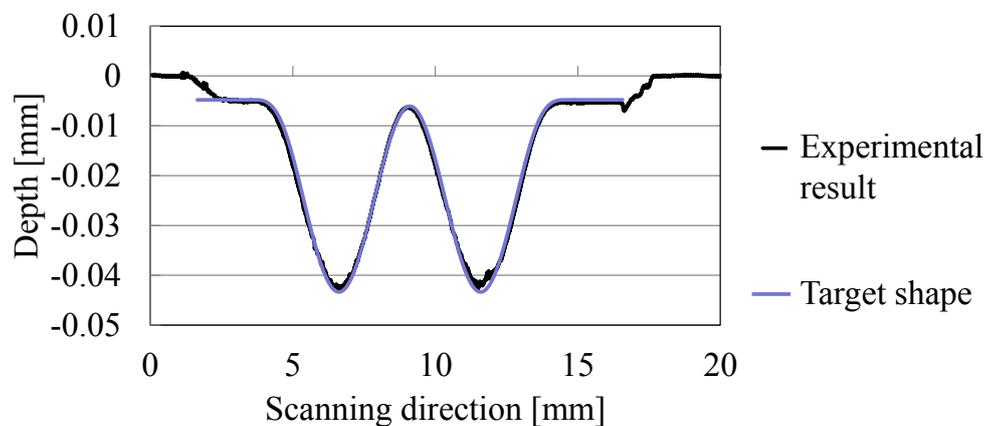


Fig. 2.10 Relationship between scanning speed and machining depth (SUS430)

一方でチタン合金では、一定速度での走査であるにも関わらず、どの条件においても均一な加工は得られなかった。500 mA の場合、塩化ナトリウム水溶液ではいずれも放電が生じ、実験ができなかった。塩化ナトリウム水溶液が硝酸ナトリウム水溶液に比べ電流効率がよく[54]、工作物の溶出量が多くなるのが原因であると考えられる。また、△で表した、加工が行われ、加工痕が測定された加工痕は、直径 10~150 μm 程度の円形のスポット状にまばらに加工となった。そのため、電流は局所的に多く流れていることが予想され、その箇所でのまとまった材料溶出により、他の工作物よりも放電が生じやすいと考えられる。電解液吸引工具を用いたこれらの条件では形状創成加工は行えず、単一工具による様々な形状創成を実現するためには、このような加工となる原因を調査する必要がある。

第3章

走査電解加工におけるチタン合金の材料溶出モデル

本章では、チタン合金の走査電解加工において加工がまばらになり走査に従って加工量が減少するといった不均一な加工となる原因を究明する。チタン合金の不均一加工について1節に、電流密度による加工表面の違いおよび吸引工具による走査電解加工中の電流密度分布の解析結果を2節にて述べる。また、これらの結果を基にチタン合金で不均一加工が生じるモデルを3節に示す。

3.1 チタン合金の不均一加工現象について

図3.1に硝酸ナトリウム水溶液を用い、500 mA パルス電流、0.05 mm/s の条件で3 mm の走査電解加工を行った結果を示す。緑線がチタン合金であり、橙色は比較のために記した

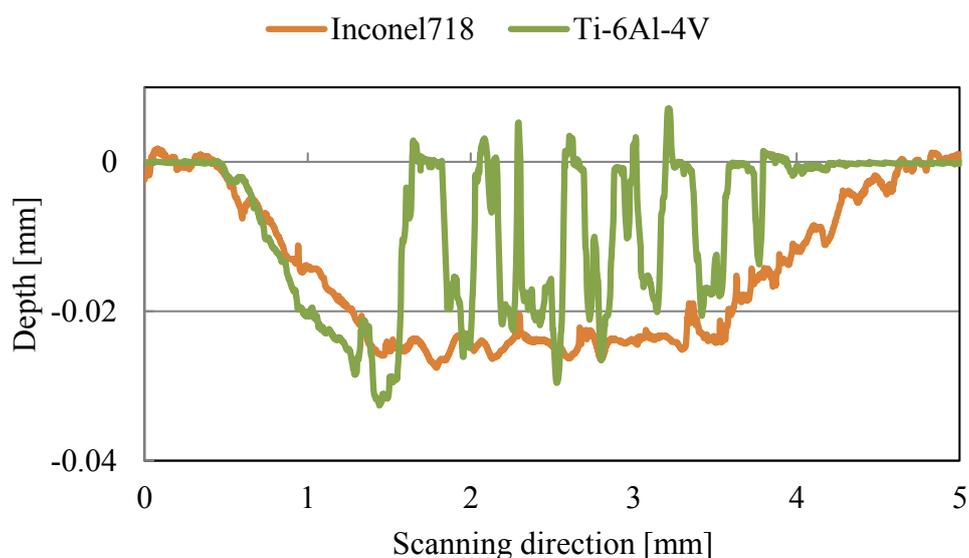


Fig. 3.1 Contour shape measurement results by scanning ECM

均一な加工となるニッケル基超合金の結果である。なお、均一な加工面を得られないというのは、加工される箇所とされない箇所が存在し、加工がまばらになることを表している。これらは塩化ナトリウム水溶液と硝酸ナトリウム水溶液どちらにおいても生じ、 $0.02 \sim 0.2 \text{ mm/s}$ の走査速度では走査速度によらずに生じた。

まず、加工量が一定では任意の加工点に対して、1章で述べたように電解加工の体積除去量 V は

$$V = \eta V_s I t \quad (3.1)$$

で表される。なお、 η は電流効率、 V_s は比加工体積、 I は電流、 t は加工時間である。比加工体積は材料定数であり、一定速度での走査では加工箇所による加工時間は等しいため、加工中に変化する可能性があるのは電流効率のみである。能戸[55]は図 3.2 のように電解液の温度上昇によって電流効率が悪化することを報告していることから、加工時間が長くなるにつれ電解液温度が上昇していることが原因ではないかと考えた。温度を直接測定するのは困難なため、走査させず、その他の条件は等しくし、加工時間を増加させていくことで、まばらな加工や加工量の減少が見られるのかを調査した。実験条件は表の通りであり、加工時間を 5 秒から 60 秒まで変化させた。その結果を図 3.3 に示す。図より、ほぼ加工時間に比例して加工量が増加していることから、加工時間の増加に従って電解液温度が上昇し、電流効率の低下を起こすことが原因ではないことが分かった。またこのときの加工時間 20 秒における加工痕の輪郭形状の測定結果をニッケル基超合金とともに図 3.4 に示す。なお、20 秒は図 3.1 の 0.05 mm/s の走査速度の場合の電極端から電極端まで、電極が通り過ぎるのにかかる時間である。図 3.4 より、チタン合金とニッケル基超合金の加工痕はほぼ等しく、

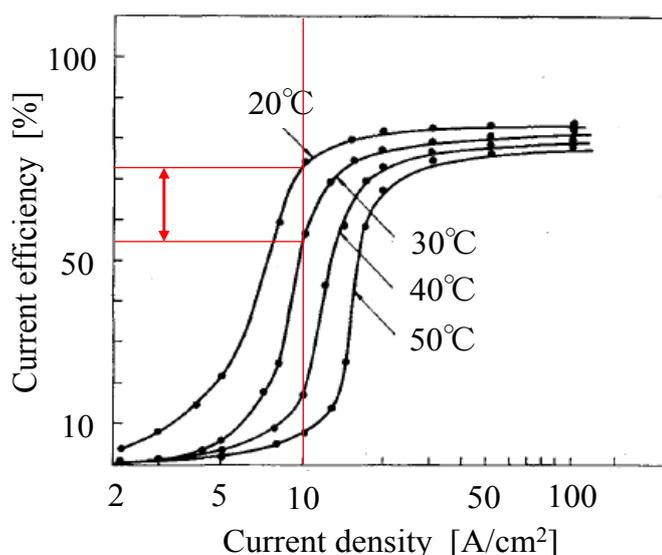


Fig. 3.2 Relationship between electrolyte density and current efficiency [55]

面全体が加工され、まばらな加工とはならなかったことから、不均一な加工となるのは走査を行ったためである。ここで、加工幅に着目すると、チタン合金の方が狭くなっている。電極は1 mm 幅であるので、ニッケル基超合金では電極周辺でも加工が多く生じているが、除去加工には電流が流れる必要があるため、この部分にも電解液を介して電流が流れることで加工が生じていることが分かる。チタン合金の場合には電流が流れているにもかかわらず、加工が生じないこととなるが、電極周囲では電極下と比較して小さな電流が流れるため、電流密度が小さい箇所では加工とならないことが分かる。そこで、チタン合金の走査電解加工においてまばらな加工となる原因として、チタン合金表面に生じる被膜の破壊に必要な電圧の不足が挙げられる。しかし、加工量は電流に比例するため、加工量を一定に保つよう定電流モードを用いた加工 (図 3.1), また、工作物表面に生じる不働態被膜を破壊するだけの高い電圧が必要となるため[56], 定電圧モードを用い、電圧を 20 から 40 V まで変化させた加工を行ったが (図 3.5), どちらにおいてもまばらな加工や加工量の減少が見られた。

そこで走査電解加工の場合にのみ生じる、低い電流密度が加工前に与えられることによって被膜成長することが原因ではないかと検討した。

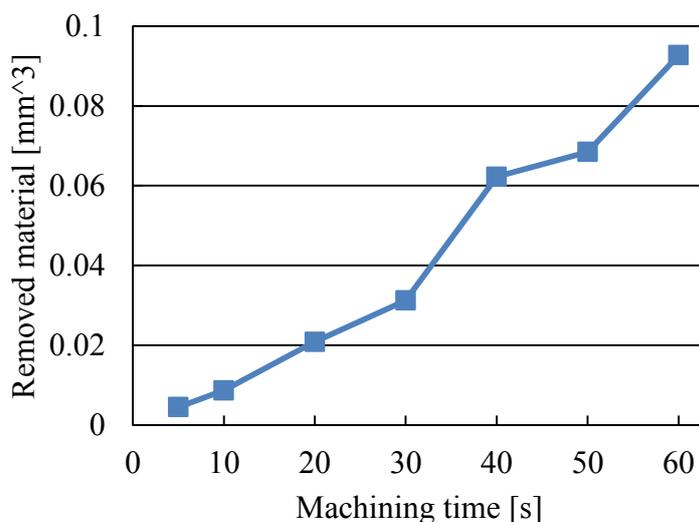


Fig. 3.3 Relationship between machining time and removed material

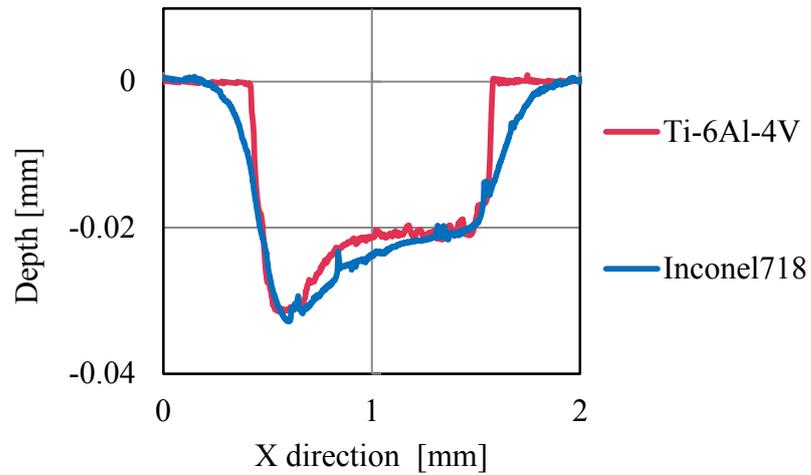


Fig. 3.4 Contour shape measurement results in stationary ECM

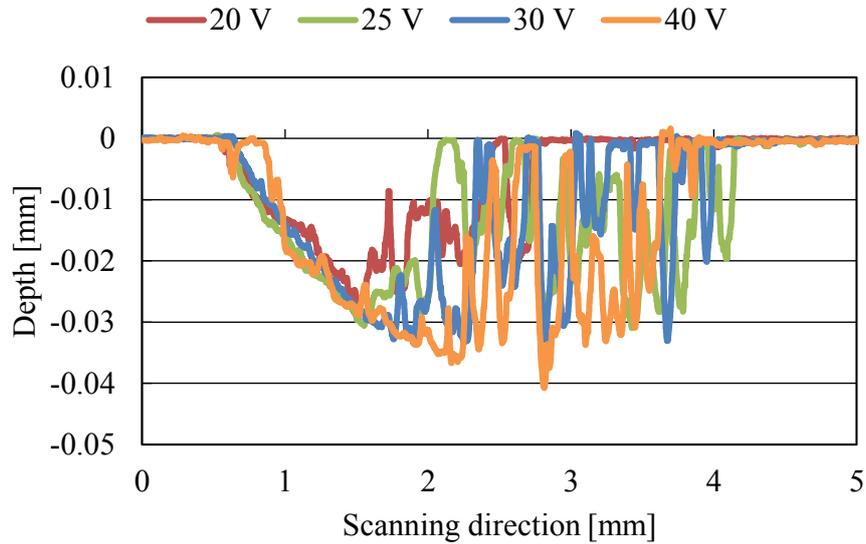


Fig. 3.5 Difference in machining shape due to voltage

3.2 工作物表面の電流密度分布

前節にて低電流密度の影響を考察したが、実際の吸引工具における電解加工時の電流密度分布は不明である。実験では総電流しか測定することができないため、解析により工作物表面の電流密度分布を調査する。

3.2.1 電流密度による加工表面の違い

1.2.3 項で述べたように、電流密度が加工量に影響を与えるのは明らかであるが、不均一な加工に影響を与えうるものであるかを調査した。Xu ら[57]は Ti60 (Ti-5.6Al-4.8Sn-2Zr-1Mo-0.35Si-0.7Nd) の電解加工において、図 3.6 のように電流密度が小さいと加工表面が粗くなり、安定して加工を行うために少なくとも 20 A/cm^2 が必要となることを報告している。なお、この実験は、走査は行わず、 10 wt\%NaCl 電解液を $40 \text{ }^\circ\text{C}$ で使用しており、良好な加工には高濃度の電解液が必要であるとも述べている。この実験は、走査せず、加工中の電流密度も変化していないが、小さい電流密度で加工を行うと、まばらな加工と似た加工痕が得られることが分かる。

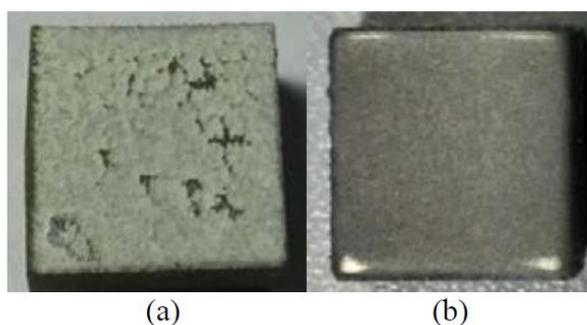


Fig. 3.6 Surfaces produced by ECM at different current densities: (a) 10 A/cm^2 (b) 50 A/cm^2 [57]

3.2.2 走査電解加工時の電流密度の推移

電圧印加時には、電解液を介して電流が流れる。工具は幅 1 mm の電極から左右に 4 mm 程度離れた箇所に電解液の流出・吸引口を設けているため、電解液が電極に比べ広範囲に流れ、その電解液を介して電極直下以外にも電流が流れることが考えられる。そこでまず、実際の電解液領域を調査した。図 3.7 に撮影時の電極、ガラス板、カメラ、光源等の位置関係を示す概略図を示す。実際の加工と同様の条件で工具をセットし、工作物の代わりに無色透明なガラス板を用いることで、工具底面を下から観察できるようにした。鏡を工具下に粘土で固定し、鏡に映される映像をハイスピードカメラで撮影した。走査電解加工中の電解液流れ範囲の調査が目的であるため、電源の印加はせず、電解液の代わりに水道水を使用した。工具の亚克力部と水道水の色の違いを分かりやすくするため、水道水はインクによって着色した。工具を停止した状態・X 軸 + 方向への走査中(電解液が流れる向き)・X 軸 - 方向への走査中の 3 パターンをそれぞれ撮影した。極間距離はいずれも $70 \text{ }\mu\text{m}$ であり、走査する場合の走査速度は 1.5 mm/s とした。

図 3.8 に撮影結果例、図 3.9 に撮影結果に基づいて描いた電解液領域の概略図を示す。図

3.8 からは分かりにくいですが、電解液は図 3.9 のように濡れ広がっており、この電解液領域は工具を X 軸どちら方向に走査した場合にも変化しなかった。

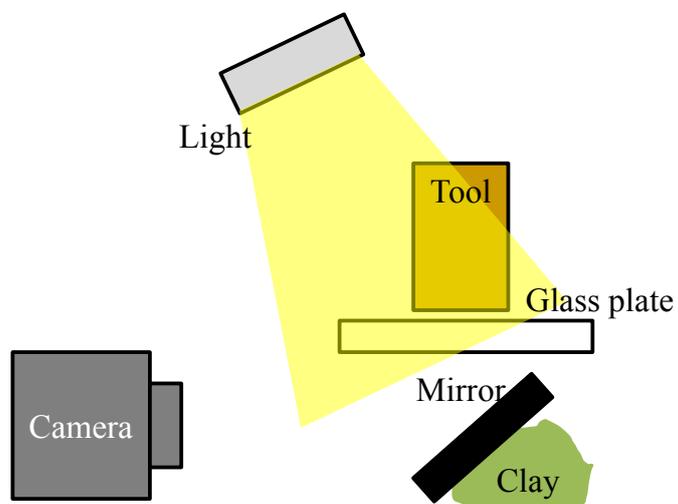


Fig. 3.7 Schematic view of photography method

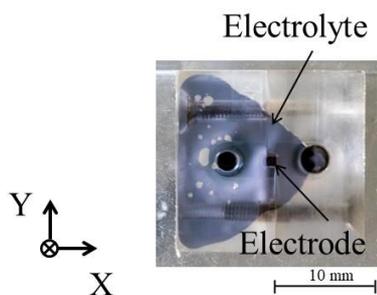


Fig. 3.8 Photograph of electrolyte flow on the bottom of the suction tool

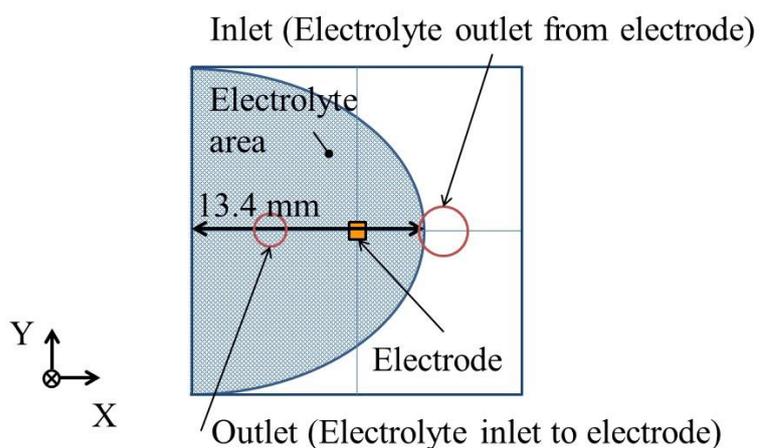


Fig. 3.9 Area that contained electrolyte under the suction tool

図 3.10 に、電解液が工具より広く介在する場合の走査電解加工時に想定される電流密度を示す。電極の直下で電流密度は最も高くなり、電極から離れるに従って電流密度は小さくなるため、停止した状態での加工では常に電流密度は一定であるが、走査時には電流密度が変化する。例えば、走査方向上にある赤点で示した A に注目すると、電流密度の時間的な変化は右図のように、加工開始時から小さい電流が流れ、徐々に大きくなり、電極直下となった時に最大となり、電極通過後は徐々に小さくというように変化していくことが考えられる。

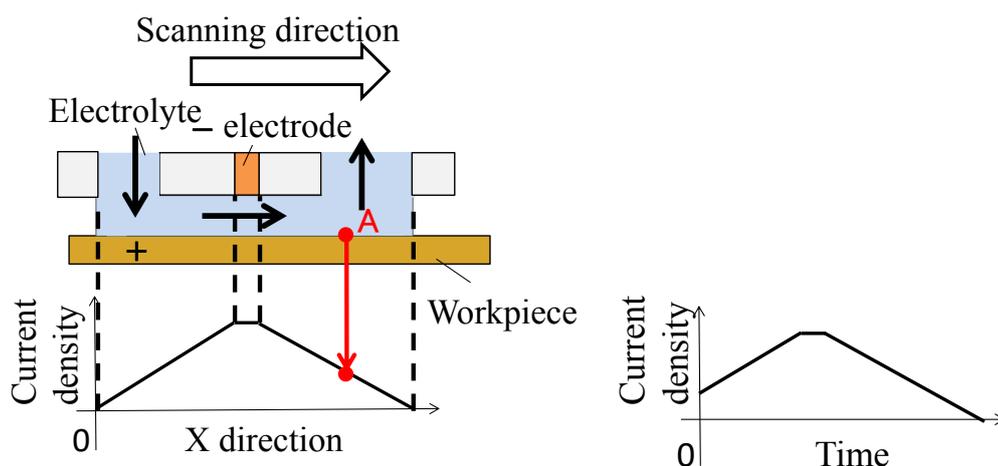


Fig. 3.10 Current density distribution on the workpiece surface and time change

3.2.3 電流密度分布解析

電流密度がチタン合金の被膜生成に大きく影響するのか明らかにするために、工作物表面での電流密度分布を調査した。実測は困難であるため、有限要素法解析ソフトウェア COMSOL Ver.5.2 を用いて、それぞれの吸引工具における電流密度分布を求めた。3.2.2 項で調べた電解液領域をもとに、図 3.11 のように電極、電解液、工作物を想定し、2次元でモデル化した。2次元電流密度分布フィジックスを使用し、式 (3.2) (3.3) で表される線形化バトラーボルマー式により2次元電流密度分布を求めた。

$$i = i_0 \left(\frac{(\alpha_a + \alpha_c)F}{RT} \right) \eta \quad (3.2)$$

$$\eta = \varphi_{ext} - \varphi_I - E_{eq} \quad (3.3)$$

ここで、 i_0 は交換電流密度、 α_a 、 α_c はそれぞれアノード、カソードの電荷移動係数、 F はファラデー定数、 R は気体定数、 T は絶対温度、 η は活性化過電圧、 φ_{ext} は外部電位、 φ_I は電解液電位、 E_{eq} は平衡電位である。簡略化のために、イオン濃度勾配や気泡、生成物、電

解液流れ等については考慮しておらず，酸化被膜等の影響はない．解析条件は表 3.1 の通りである．平衡電位は腐食電位を参考にした[58, 59]．

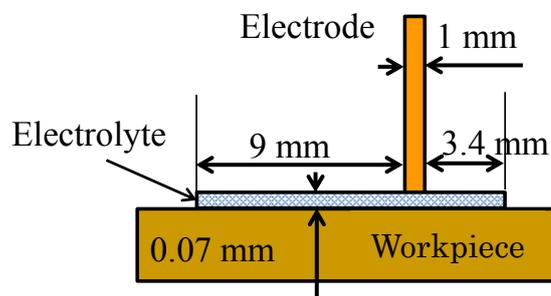


Fig. 3.11 Schematic view of analysis area

Table 3.1 Analysis conditions

Exchange current density	0.2 A/cm ²
Anodic charge transfer coefficient	0.5
Cathodic charge transfer coefficient	0.5
Electric conductivity of electrolyte	15 S/m
Equilibrium potential	0.12 V
Workpiece potential	20 V
Tool potential	0 V
Electrolyte temperature	20 °C

工作物表面の2次電流密度分布解析結果を図 3.12 に示す．電極中心は X 座標 9.5 mm である．電極中心では最も電流密度が高くなり，周囲では急激に減少していることが分かる．右側に示したものは電極中心以降の電流密度を対数で表示したものであるが，電極から離れても電流が流れなくなるのではなく，対数では直線的に徐々に減少していくことが明らかとなった．チタンの場合には電流密度 0.04 mA/cm² 以下のときに酸化被膜の生成が支配的になることも知られており[42]，この極めて小さな電流密度領域において除去加工は生じないものの，酸化被膜は生成されていると予測される．

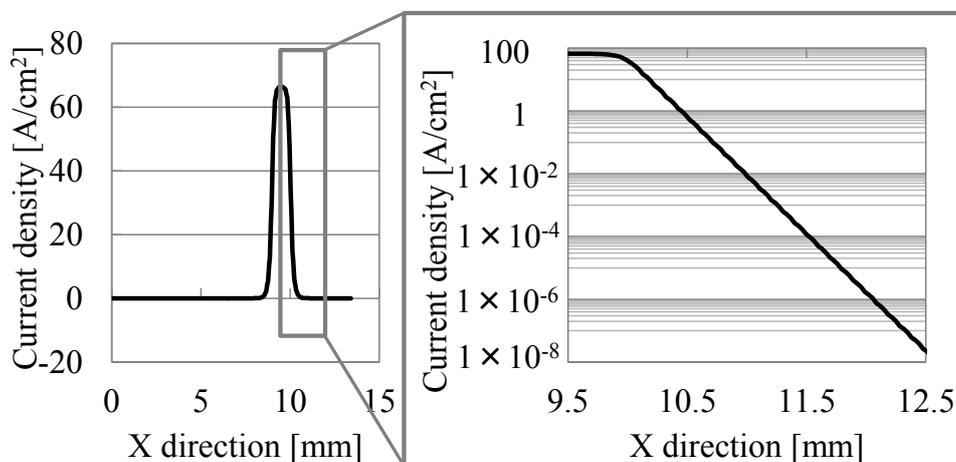


Fig. 3.12 Calculated current distribution on the workpiece under suction tool.

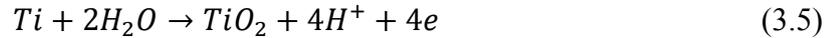
3.3 チタン合金の溶出モデルによる不均一加工現象の原因 説明

3.1 節で述べたように、電解液吸引工具による Ti-6Al-4V の加工では、停止状態での電解加工と走査電解加工の加工特性は異なり、チタン合金は停止状態では加工できるが、全く同じ実験条件下であっても走査電解加工では深さが一定の加工ができない。これは、工作物表面に酸化被膜が形成されていることが原因であると考えられる。電解加工では電流密度が増加するに従って、生じやすい化学反応から順に生じる。チタン合金では酸化被膜の生成がまず起こり、電流密度が増加すると被膜生成と同時に酸素気体の発生が生じ、さらに増加することでそれらに加えて溶出反応が生じる。よって、酸化被膜は低電流密度で効率よく形成されるため[42]、チタン合金の電解加工では電流密度の低い部分に酸化被膜が発生し、その後の材料溶解を妨げる可能性がある。

電解加工は、化学反応に基づいた電解溶出であり、チタンの電解加工の化学反応式を以下に示す、まず、 n 価のチタンの溶解反応は式 (3.4) となる。



チタンの電解加工では、式 (3.5) で表される不働態被膜が形成されるため、加工が困難になり、電圧が上がると膜厚の最大厚さが増加することが知られている[60]。



生成された酸化被膜は内部応力が高いため、被膜に微小な亀裂や穴が発生しやすい。これらの亀裂や穴での陽極反応は、酸化物の生成から、電解質の陰イオンによる可溶性チタン化合物の形成に変化する[17]。また、本研究で使用した塩化ナトリウム水溶液の場合、以下の反応も起こる[43]。



工作物の界面で発生する $TiCl_4$ は不安定で寿命が短いため、電解液が流れると式 (3.6) のように加水分解される。生成された $TiCl_2$ は、式 (3.7) に示すように続いて加水分解される。さらに、上記の反応に加えて、水の電気分解によって酸素と水素が発生することもある。

これらの反応のうち、どの反応が起きやすいかは、電解液の濃度、温度、電流密度の影響を大きく受け、合金の場合はさらに複雑である。そのため、電気化学式を解析して加工工程を解明することは困難であり、実験的検討が重要である。

チタン合金では化学反応が純チタンよりはるかに複雑になるが、低い電流密度での酸化被膜の生成は一般的に知られている。図 3.10 に示したように、工具を工作物上で走査すると、工具電極が加工領域に到達する前に低い電流密度にさらされるため、被膜生成後には酸化被膜の破壊と母材の溶出が発生する。この現象は、型彫り電解加工の加工現象とは異なる。

まず、材料溶出の生じない低い電流密度の影響を調査するために、電気化学測定システム (Bio-Logic 社, VMP3) により被膜の腐食性に関して調査を試みた。本装置では、電解加工とは異なり電解液流れが無く、気体が多く発生すると正確に測定できないため、電圧を大きく増加させることはできない。そのため、電解加工条件とは異なるが、チタン合金および比較のためにニッケル基超合金にて、15 wt%NaClaq 中で平衡電位から電位掃引速度 20mV/min で徐々に電圧を増加させ、電流値の変化を観察した。その結果を図 3.13 に示す。図より、ニッケル基超合金では 0.4 V で腐食が生じ、1.1 V での急激な電流値の増加から孔食腐食が生じることが分かる。すなわち、それ以上の電圧値では電解溶出が生じることとなる。一方で、チタン合金では測定できた範囲 (~2.5 V) において、酸素気体は発生したが、電流値の急激な増加も見られなかったことから、この範囲では腐食は生じることなく、被膜が生成していることは明らかとなった。しかし、被膜の生成や破壊に関する詳細は不明である。

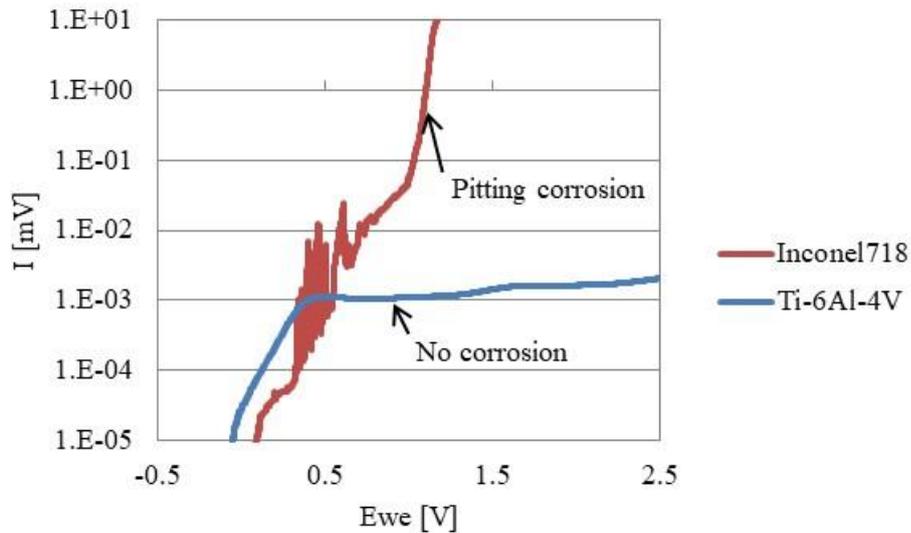


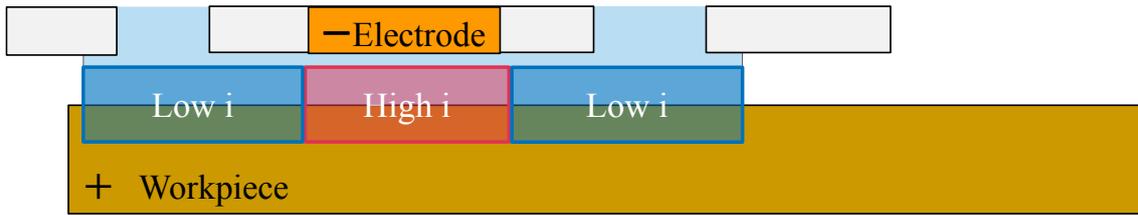
Fig. 3.13 Measurement results of anode polarization curve

また, Chin ら[61]は, 酸化膜の破壊は, 陽極電位と電流密度の増加とともに徐々に発生し, 次に母材が電解液にさらされることを報告しており, Datt ら[62]は, NaNO_3 溶液中のニッケル上の膜の破壊に関する調査では, 材料の溶解が酸化膜の局所的な破壊によって開始されることが示されている. さらに, Wang ら[63]は, NaNO_3 溶液中で円筒形電極を回転させた電解加工での不働態被膜の破壊にかかる時間を報告している. これらの研究は, より高い陽極電位と電流密度下での不働態被膜の破壊には一定の時間が必要であり, 破壊は局所的に発生することを指摘している. このことから, チタン合金の走査電解加工では, 被膜上で微小なクラックが生じ, そこから加工が進行することが予想できるが, 実際にクラックが生じているデータや写真は見つからず, 実際の電解加工痕に対し, 断面や被膜上の SEM による観察でも見られなかった. ここで, 図 3.14 に被膜生成と材料溶出が同時に生じる加工痕底面を SEM で観察した結果を示す. 図より, 加工が生じない被膜上の直接的な観察はできていないが, 加工痕底面にはこのようなクラックが生じていることから, 同様の現象が被膜上でも生じていると考えられる.

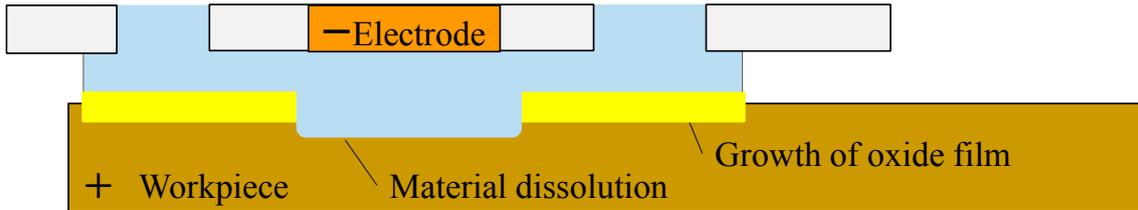


Fig. 3.14 SEM image of the bottom surface of ECM on titanium alloy

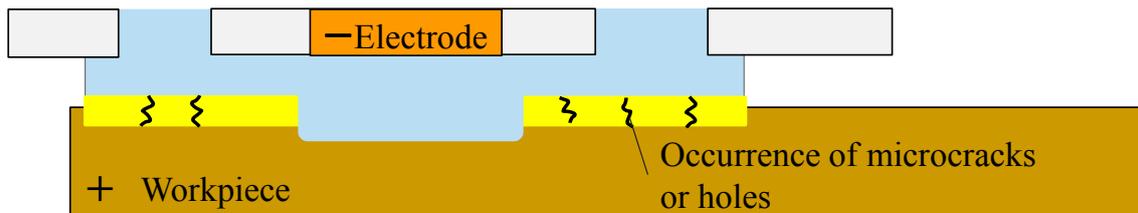
そこで本研究では、上記の考察に基づき、チタン合金の走査電解加工における不均一な溶出現象は、チタン合金の溶出モデルを構築し、説明する。提案するモデルを図 3.15 に示す。図 3.15 (a) に示すように、電圧を印加すると、電流が流れ、電流密度は電極の下で高くなり、電極から離れるほど低くなる。また、電解液が存在しない場所には電流が流れない。すると、図 3.15 (b) に示すように、電流密度の高い領域では材料の溶解が起こり、電流密度の低い工作物表面には酸化被膜が形成される。形成された酸化被膜は内部応力が高いため、膜に微小な亀裂や穴が発生しやすくなる (図 3.15 (c))。図 3.15 (a), (b), (c) は、停止状態においても生じる電解加工のプロセスを示しており、走査電解加工ではこれに加えて、図 3.15 (d) に示すように、成形された酸化被膜上に工具が移動する。そのため、酸化被膜が局所的に破壊され、その箇所での電流の増加によって材料の溶解が生じる。なお、本論文では、電極直下ではなくかつ電解液が存在する領域を低電流密度領域、また工作物が電極直下ではなくかつ電解液が存在する領域にある時間を被膜生成時間と呼ぶ。



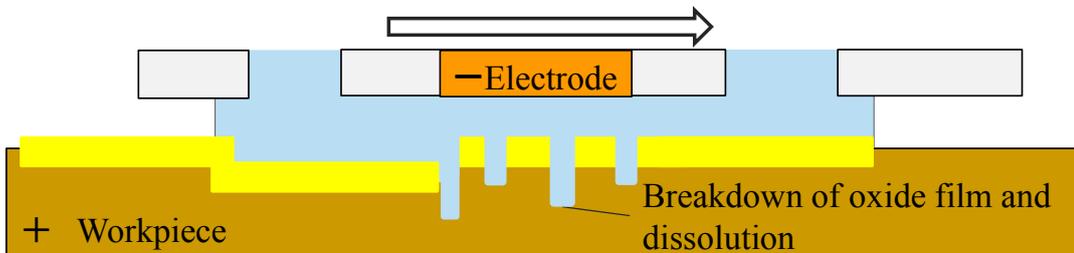
(a) Application of ECM power between electrode and workpiece



(b) Material dissolution under high current density and formation of oxide film under low current density



(c) Occurrence of microcracks or holes on oxide film



(d) Local breakdown of oxide film and occurrence of dissolution

Fig. 3.15 Model to explain uneven dissolution phenomenon in scanning ECM of titanium alloys.

第4章

電圧ピーク値の制御を利用した走査加工の模擬実験による電流密度の影響調査

前節で述べたように吸引工具による走査電解加工では加工点の電流密度が変化していく。3.1節よりチタン合金では電流密度が低いと均一な加工が行われないため、走査電解加工時に低電流密度となることが不均一な加工の原因であると考えられる。そこで本章では、加工前後に低電流密度領域にあることの影響を調査した結果について述べる。

4.1 定電流モードと定電圧モードの比較

2.2節に示したように定電流・定電圧どちらの条件でも走査電解加工で不均一な加工となる。そこで、定電流と定電圧の違いを明確にし、均一な加工により適する加工法を調査した。電極は走査せずにパルス電源を20秒間印加した、0.7A定電流と、20V定電圧との結果を比較する。定電流モードでは極間生じる気泡や生成物の影響で放電が生じるため、30Vに制限電圧を設定する。それぞれの条件での電圧と電流の関係は表4.1のようになる。加工中に極間の見かけの抵抗が変動するため、それに伴い電圧・電流はそれぞれ変動する。電流値と電圧値を測定し、見かけの抵抗値はオームの法則より算出した。電流値はほぼ同じであるが、電圧値には大きな差が見られる。

Table 4.1 Power supply mode and resistance

	Current [A]	Voltage [V]	Virtual resistance [Ω]
Constant current	0.7	28~30	40~43
Constant voltage	0.6~0.7	20	29~33



(a) 0.7A constant current



(b) 20V constant voltage

Fig. 4.1 Photos of machining mark

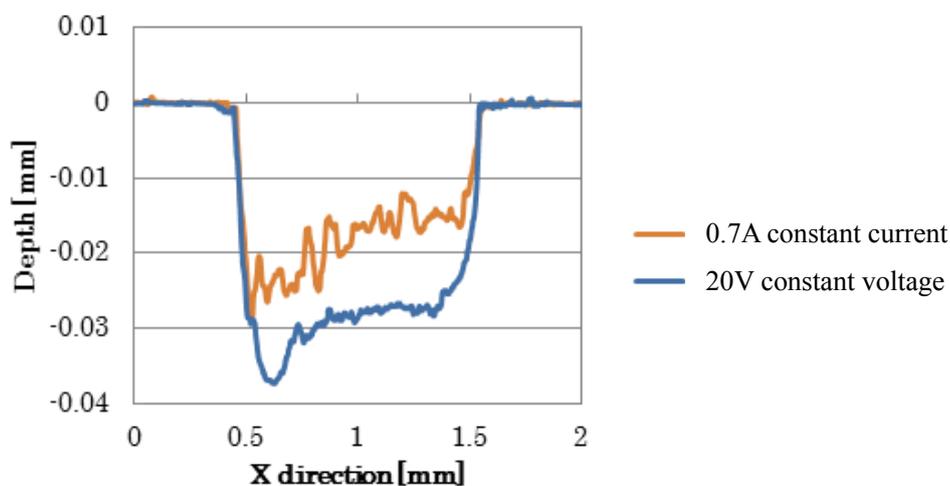


Fig. 4.2 Contour measurement result of machining marks

それぞれの条件での加工痕写真と X 方向すなわち電解液流れ方向の輪郭形状測定結果を図 4.1, 4.2 に示す. 図 4.1 より, 定電流の方は茶色く変色していることが分かる. チタン合金は表面に酸化被膜を生じる材料であり, 陽極酸化で形成される被膜は膜表面で反射した光との干渉作用で発色する[61, 81]. そこで, 定電圧モードでの加工に比べ, 定電流モードでの加工では電極周辺に不働態被膜が生成されやすいと考えられる.

図 4.2 より, どちらの条件でも X+方向に向かって加工量が減少している. これは電解液流れが X 軸+方向であり, 下流に行くほど極間に気泡や反応生成物が多く存在し, 抵抗が大きくなり電流が流れにくくなるためである. また, 2 条件を比較すると, 定電圧モードの方が深く, また, 加工底面が滑らかに加工されている. つまり, 電気量はほぼ変わらないもしくは定電流モードの方が多いにも関わらず, 加工量が少ない. 定電流モードでの加工で不働態被膜が生成されやすいとすると, 被膜の破壊にも電圧が必要となるため, 加工に使用される電気量が少なくなるのではないかと考えられる. そのため, チタン合金の加工には定電圧での加工が適すると言える.

ここで、チタン合金に関しては走査加工を行うと加工表面が不均一になるといった問題があり、その原因としては、電解液を介して電流が流れるため、加工する前後に低電流密度領域にあることにあるのではないかと予測している。つまり電流密度の制御が望ましい。しかし、定電流モードで加工を行うと 30 V 以下に電圧の制限をかけないと放電が生じ、放電が生じない条件では走査させなくても定電圧での加工と比較して加工痕底面が粗くなり加工がまばらになる。そこで本研究では、定電流モードにより電流密度を直接制御するのではなく、定電圧モードを用いて電圧を制御することで電流密度を変化させる。

4.2 電圧ピーク値の立ち上がり時間による走査速度変化の模擬実験

4.2.1 実験条件と実験方法

3.2 節で示したように、走査電解加工ではある地点の電流密度は時間によって変化する。この変化を停止状態で再現するために、印加電圧を徐々に変化させることで電流密度を変化させることを試みた。実験条件を表 4.2 に示す。工作物材料として、チタン合金に加え、比較のため、走査電解加工で均一な加工面が得られるニッケル基超合金も用いた。硝酸ナトリウム水溶液と塩化ナトリウム水溶液を比較すると、塩化ナトリウム水溶液はより活性があり、塩化物イオンはチタンの自己不働態化による酸化物層と化学的に相互作用するため[62, 63, 70]、より溶出が生じやすい塩化ナトリウム水溶液を利用した。

停止状態で走査電解加工時の電流密度の推移を再現するため、図 4.3 に示すような徐々に電流が大きくなり、また小さくなっていくようなパルス波形を生成し、実験に使用した。この波形は台形波を変調波、パルス幅 0.005 s、パルス間隔 0.05 s となる矩形波を搬送波とし、AM 変調によって得た。前述したように 20 V の定電圧で面全体が加工されたことから、最大の電圧を 20 V とした。

この台形波の傾きは図 4.4 に示したように、20 V までの到達時間（ここでは立ち上がり時間と呼ぶ）が 0~50 秒までの 8 パターンに変化させた。台形波の傾きが急であるほどすぐに 20 V に到達するため、走査速度が速い場合に対応し、傾きが緩やかであるほど走査速度が遅い場合に対応している。尚、本実験では 20V が印加される時間は 20 秒間と一定である。走査速度が速ければ 20 V の印加時間も短くなるが、加工量が小さくなるため、測定しやすさを考慮している。これにより、本実験条件では、台形波の傾きが緩やかになるほど、すなわち立ち上がり時間が長いほど電気量は多くなる。

また、一つの加工結果に対し、加工痕の写真を撮影したのち、輪郭形状測定器によって X 方向（電解液流れに沿った方向）に 0.2 mm 間隔で 3 か所測定した。

Table 4.2 Experimental conditions

Electrolyte	15 wt% NaCl _{aq}
Flow rate	33.6 mL/min
Workpiece material	Ti-6Al-4V, Inconel718
Tool material	Brass
Gap width	70 μm
Scanning speed	0.05 mm/s
Power supply	Pulsed constant voltage
Pulse width	0.005 s
Pulse period	0.050 s
Maximum voltage value	20 V

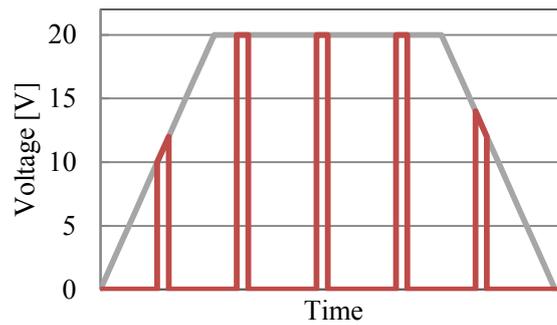


Fig. 4.3 Schematic view of input voltage

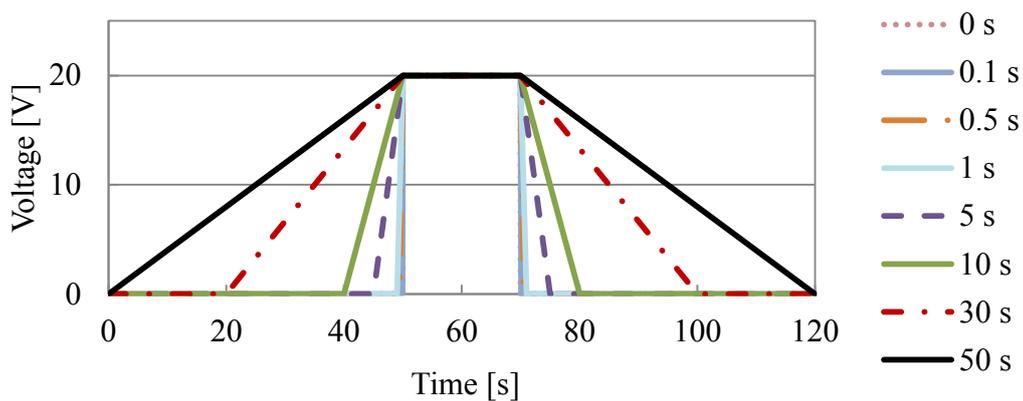


Fig. 4.4 Pattern of the input maximum voltage waveform

4.2.2 実験結果

チタン合金の電解加工痕の輪郭形状測定結果を図 4.5 にニッケル基超合金の輪郭形状測定結果を図 4.6 に示す。また、その測定結果から立ち上がり時間と加工量の関係をまとめたものを図 4.7 に示す。図 4.7 の縦軸は測定結果から奥行き方向の加工幅を 1 mm と仮定して求めた加工量であり、横軸は分かりやすくするため対数で表示してある。また、チタン合金、ニッケル基超合金の加工痕の写真をそれぞれ図 4.8, 4.9 に示す。

図 4.5, 4.6 および 4.7 よりニッケル基超合金では 20 V までの到達時間が長いほど、つまり電気量が多いほど、多く加工され、その関係はほぼ電気量と比例関係にあることがわかる。一方でチタン合金の場合には、立ち上がり時間が 0 秒, 0.1 秒では加工痕底面が滑らかであり、面全体が加工されている。0.5 秒, 1 秒では、面全体が加工されるものの、加工面が粗くなっている。5 秒, 10 秒, 30 秒では、加工される箇所と全くされない箇所が存在し、まばらな加工となった。さらに電気量の多い 50 秒では、チタン合金の加工量も増加するが、加工面は粗くなった。印加電圧の時間の積分値は大きくなっても加工量は減少しているため、立ち上がり時間が長くなる条件では加工が阻害されることが分かる。

図 4.8, 4.9 よりニッケル基超合金では立ち上がり時間によらず加工痕形状は四角形に面全体が加工されている。しかしチタン合金では、立ち上がり時間が短いと細かなスポット状の加工痕であり、立ち上がり時間が長くなるにつれて大きなスポット状となる。また、0 秒, 0.1 秒では加工痕周辺の変色がみられないが、0.5 秒以降の結果では茶色く変色が見られる。これは、不動態被膜が厚くなることによって見られたものであると考えられる。

図 4.10, 4.11 に代表的な加工時の電流と電圧波形を示す。図 4.10 はチタン合金、図 4.12 がニッケル基超合金である。ニッケル基超合金では全条件で電圧の上昇に従って電流も増加する。一方でチタン合金では 0 秒, 0.1 秒では電圧と同時に電流が測定され始めた(図 4.9 (a))。立ち上がり時間がそれ以上長くなると、電圧が増加し始めてもしばらくは測定できるだけの電流が流れず、17 V 程度に到達してから電流が流れ始め、電圧の減少時も 10 V 程度まで下がると電流が測定できなくなる。チタン合金は電圧が印加され始めると不動態被膜が生成され、17 V の電圧が印加されると被膜が破壊されはじめ、破壊された部分から加工が進行していくのではないかと考えられる。そのため、傾きが急な場合には被膜が生成される時間が短く面全体がほぼ均一に加工され、少し緩やかになると被膜が厚くなり、破壊された部分から優先的に加工されるため、加工痕底面が粗くなる。大きなスポット状の加工痕となることも、このためであることが考えられる。50 秒の結果では全体が深く加工されたが、それは被膜が生成される時間も長く厚い被膜が生じるが、加工される時間も長くなるためである。

以上より、チタン合金の不均一加工には、加工が生じるだけの電流密度となる以前に電解液を介して低電流密度領域となることが影響することが明らかとなった。

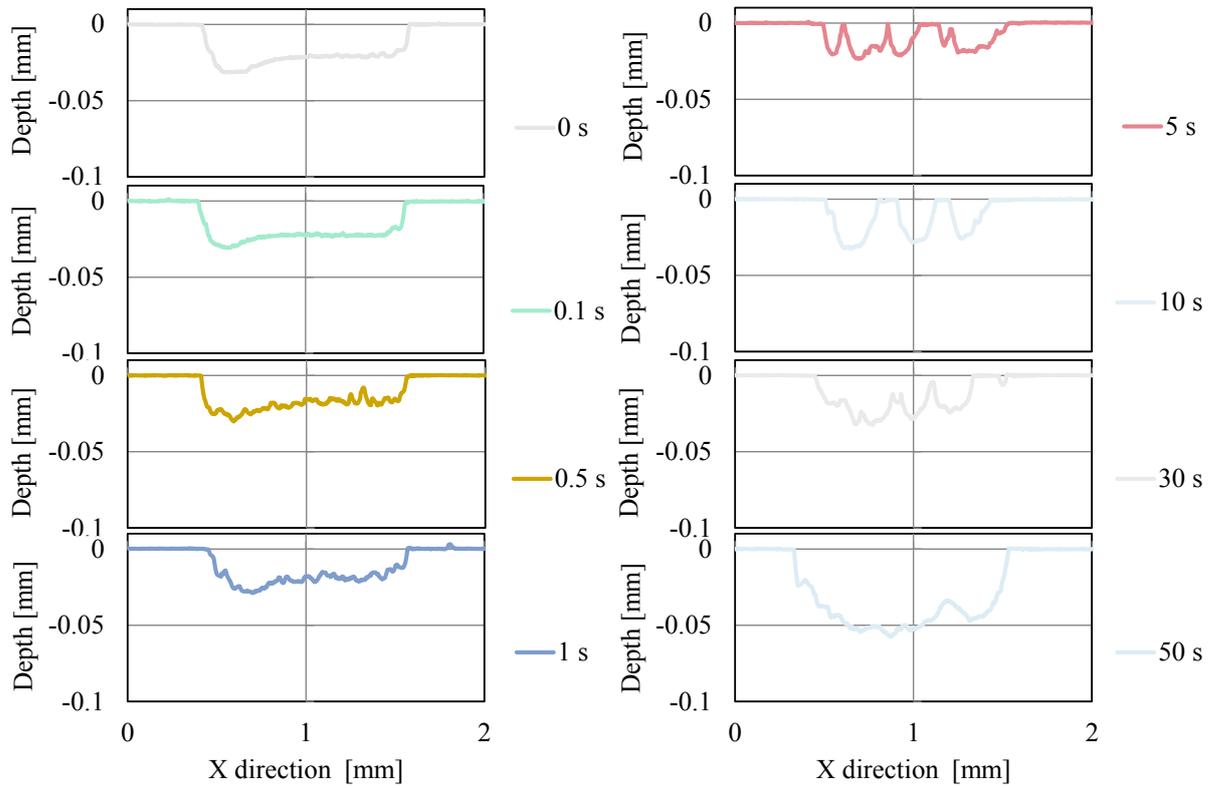


Fig. 4.5 Contour measurement result of machining marks (Ti-6Al-4V)

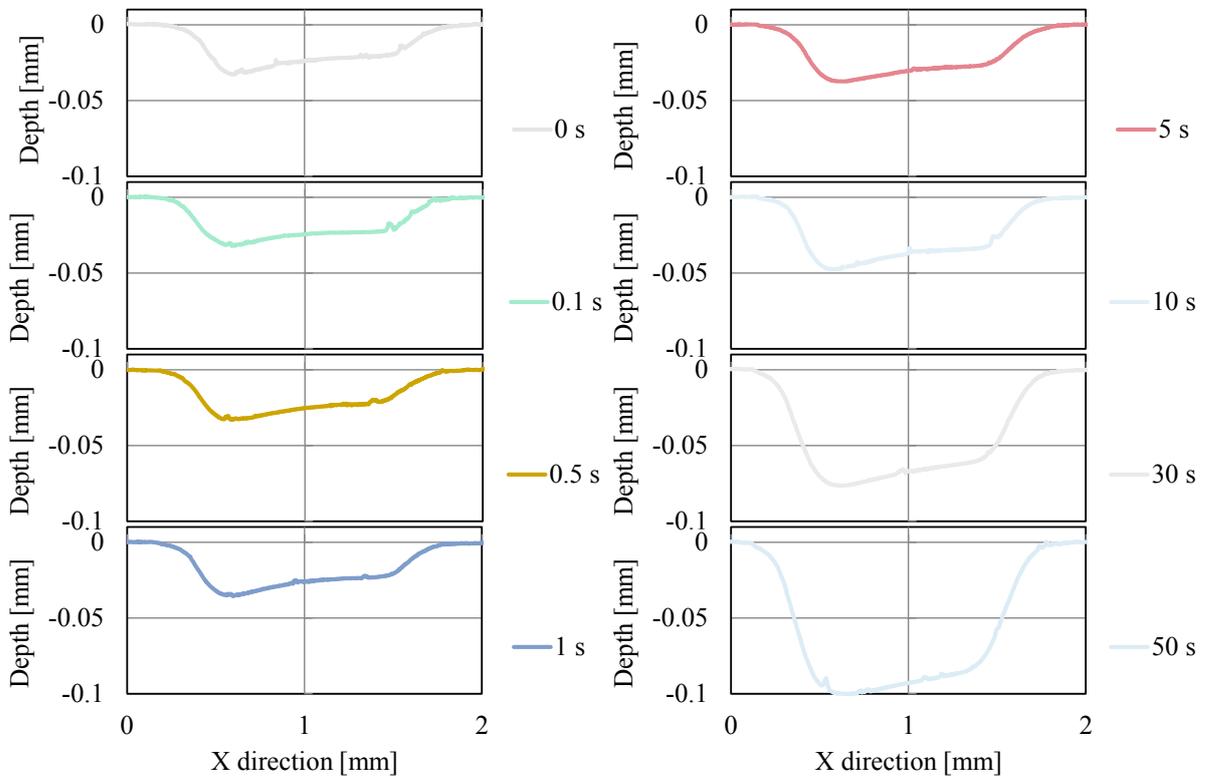


Fig. 4.6 Contour measurement result of machining marks (Inconel718)

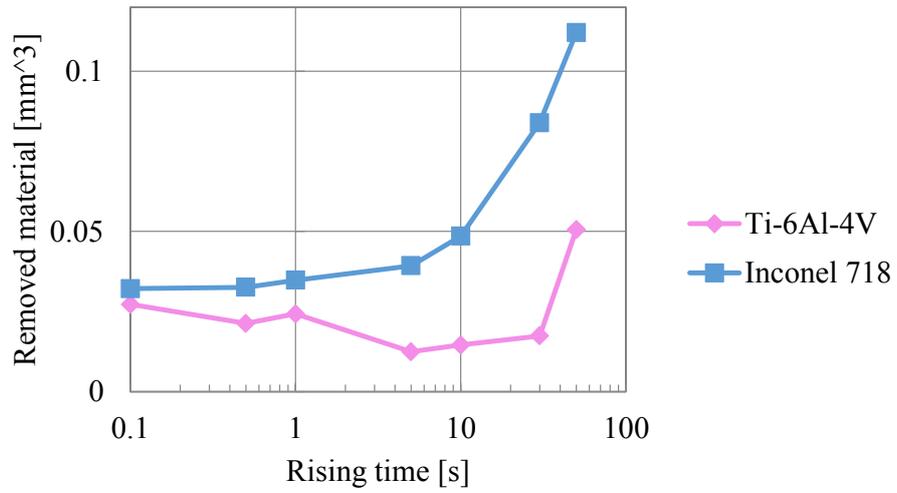


Fig. 4.7 Relationship between rising time and removed material

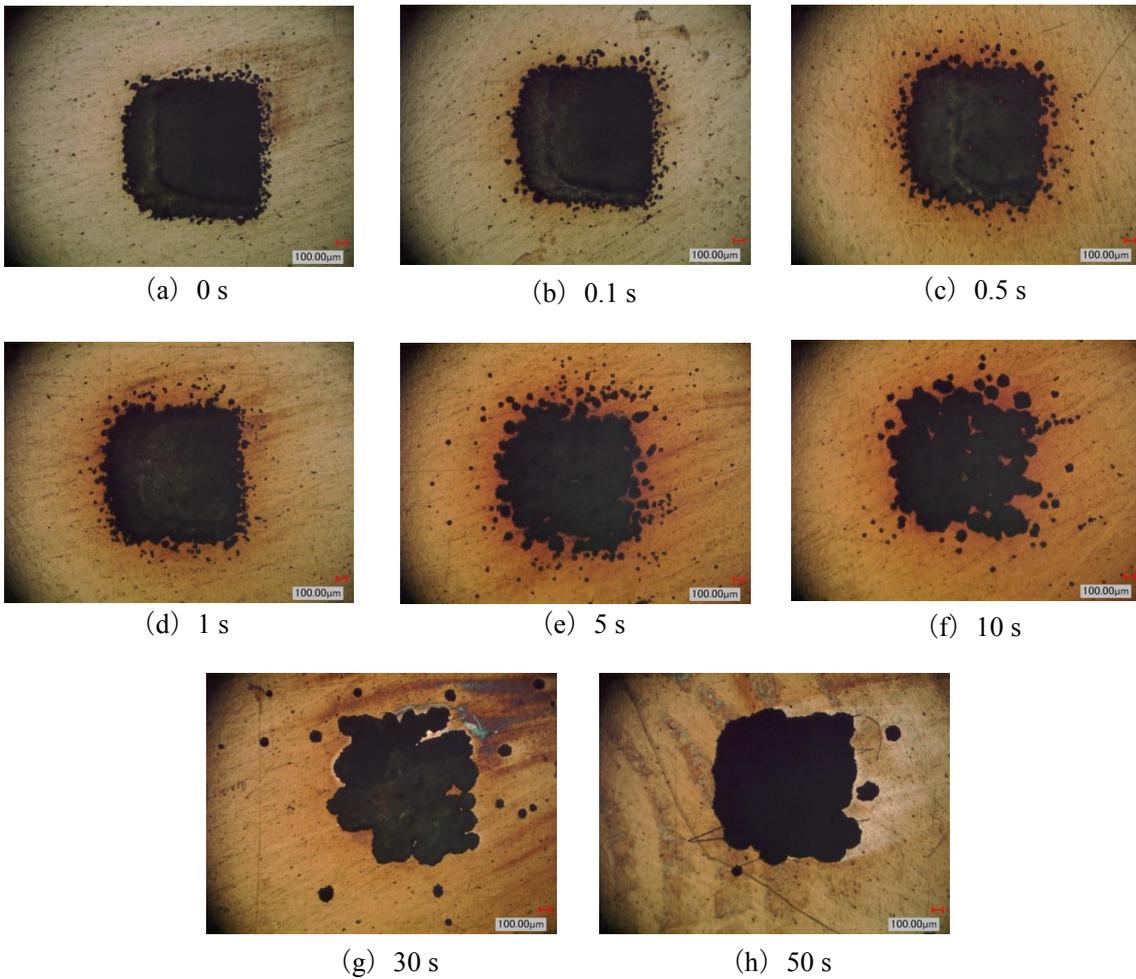


Fig. 4.8 Photos of machining mark (Ti-6Al-4V)

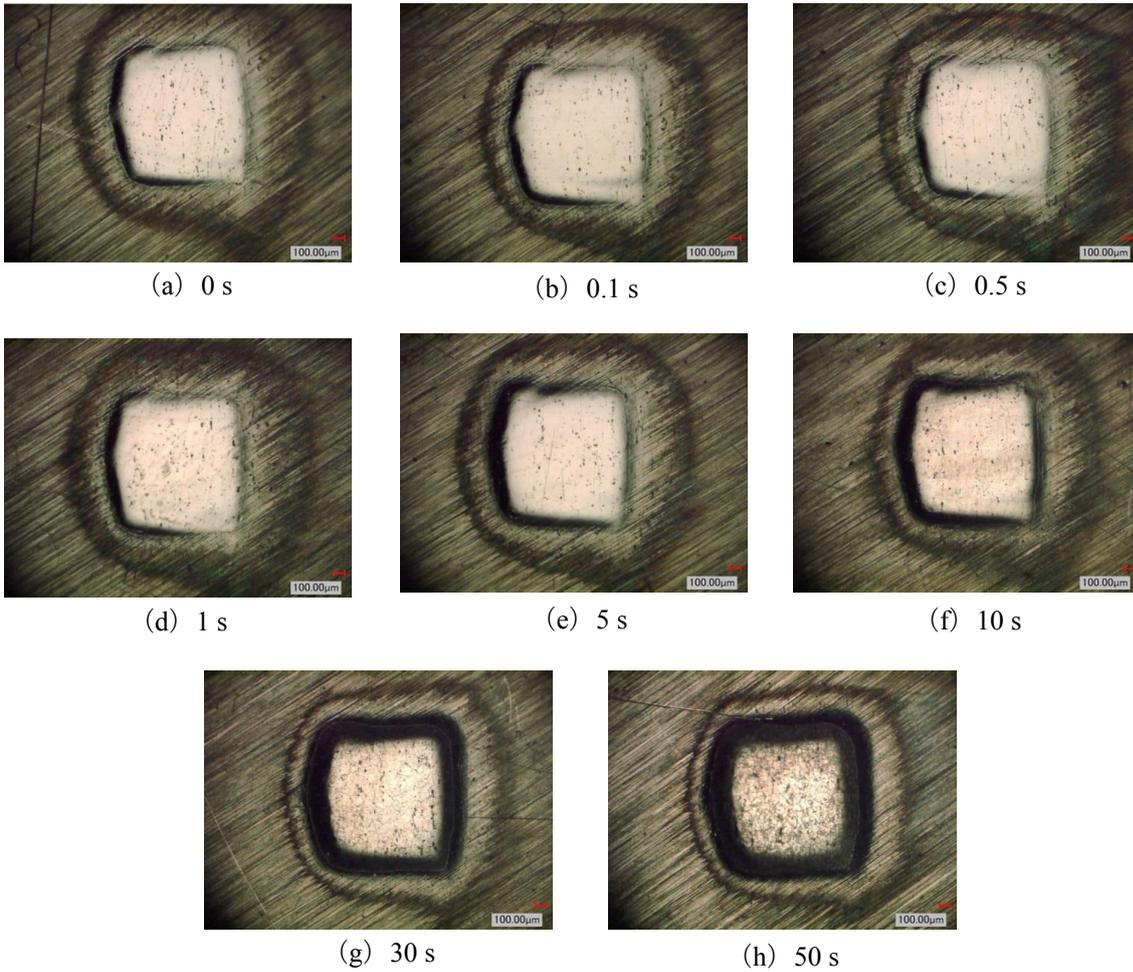


Fig. 4.9 Photos of machining mark (Inconel 718)

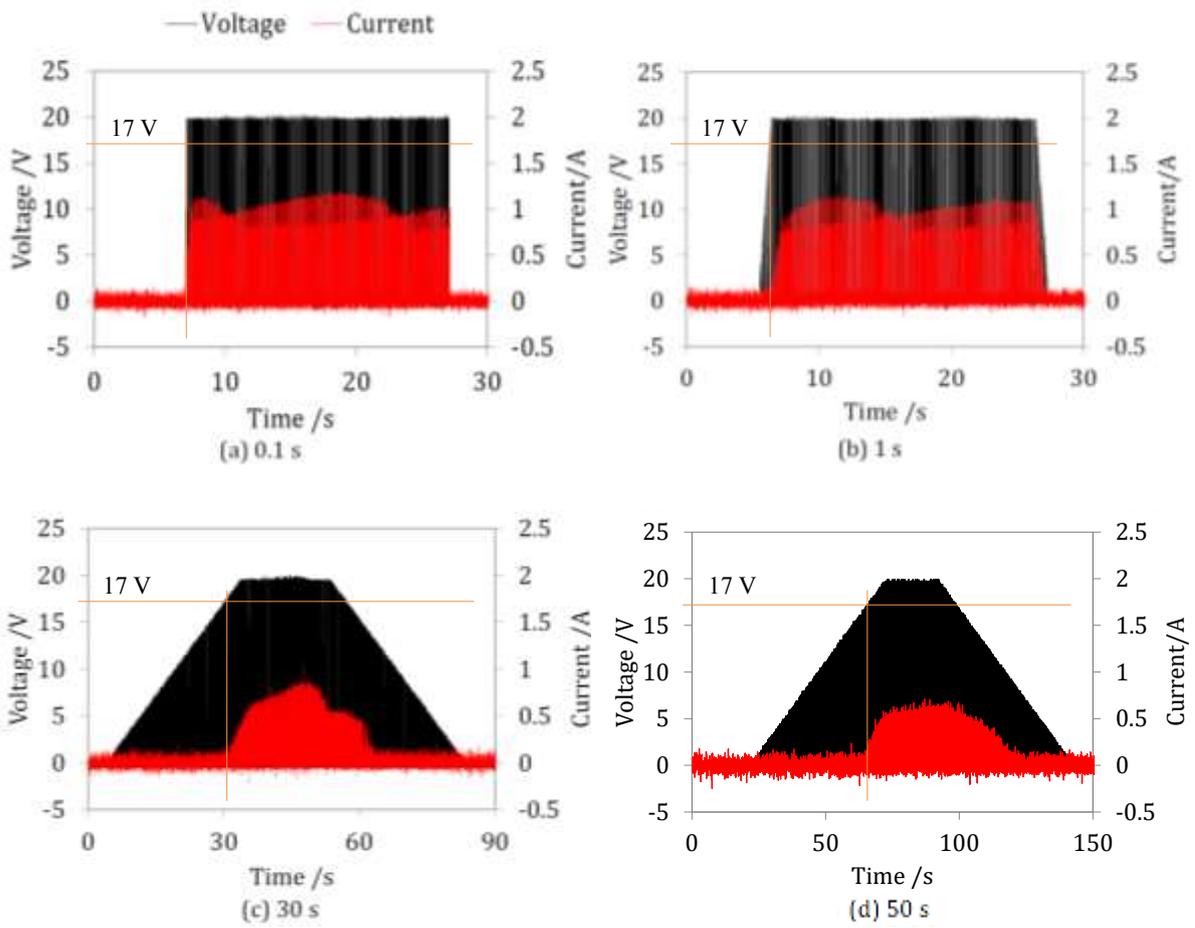


Fig. 4.10 Measured current and voltage waveform (Ti-6Al-4V)

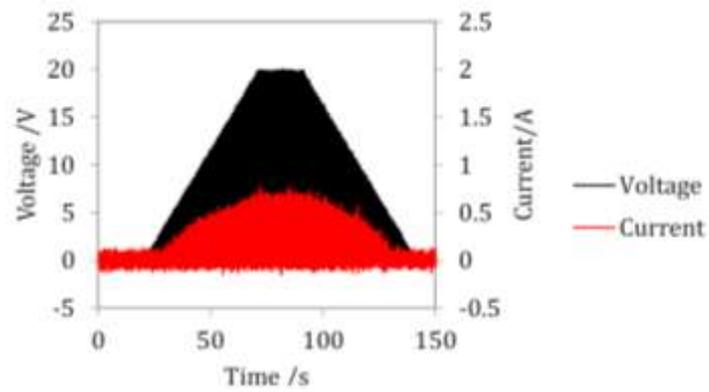


Fig. 4.11 Measured current and voltage waveform (Inconel 718)

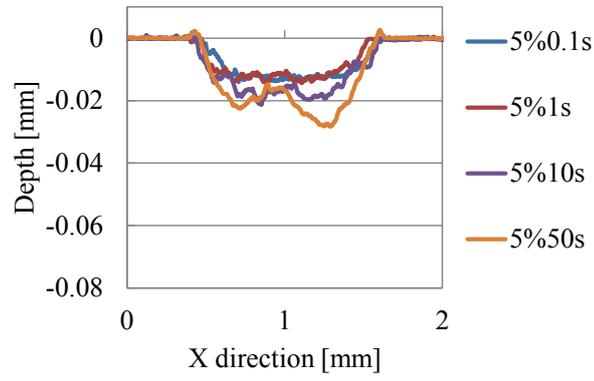
4.2.3 電解液濃度の影響

チタン合金の電解加工において、電圧の立ち上がり時間が短ければ面全体がほぼ均一に加工されることが明らかになり、また、どの立ち上がり時間においても、約 17 V を印加するまでは電流が測定されなかったことから、その電流が測定されない間は不働態被膜が生成され、その後加工が開始されるのではないかと予測した。一方で、電解液濃度は大きくなるほど、電導度も増加する[55]。そこで、電解液濃度を濃くすることで、より低い電圧で加工が始まり、より長い立ち上がり時間でも均一に加工が進行する可能性があると考えられる。

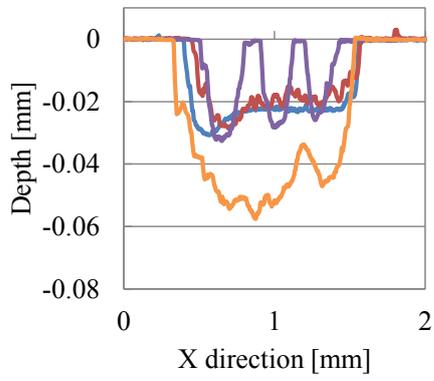
現在までの実験に使用していた電解液の濃度は 15 wt% であり、本実験では新たに 5 wt% と 25 wt% の電解液を作成し実験を行った。その他の実験条件は表 4.2 の通りである。なお、NaCl の溶解度は 25°C で 35.9 g/100 g (26.4 wt%) であるため、常温ではこれ以上の濃度を得ることはできない。走査は行わず、パルス電圧を印加した。印加電圧は前節図 4.5 に示した中から、立ち上がり時間および立ち下がり時間が 0.1, 1, 10, 50 秒の 4 パターンとし、20 V の印加時間は全条件で 20 秒と一定である。

図 4.12 にそれぞれの濃度ごとの輪郭形状の測定結果を立ち上がり時間ごとにまとめたものを示す。図より、電解液濃度が大きくなると加工量も増加するが、どの電解液濃度においても立ち上がり時間が長くなると加工痕底面の凹凸が大きくなり、不均一な加工となることが分かった。5 wt% の条件では、加工量は小さいが、どの立ち上がり時間でもまばらな加工となることがなく、面全体で加工された。これは電導度が小さい影響で不働態被膜の生成がゆっくり行われるためではないかと考えられる。図 4.13 には立ち上がり時間 50 秒の条件での 5 wt% と 25 wt% 濃度における電流電圧波形を示す。図 4.10 より、15 wt% では電流が流れ始める電圧は 17 V であったが、図 4.13 に示した 5 wt% および 25 wt% においても 17 V 程度であり、どの濃度でも変化がないことが分かる。

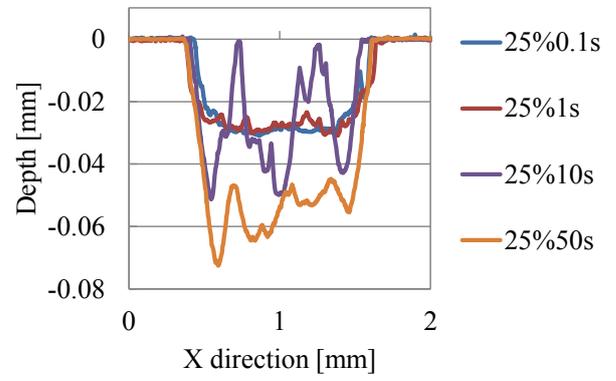
これらの結果より、電解液濃度を濃くすることにより電導度が増加するため、加工されやすくなるが、同時に不働態被膜も生じやすくなることが考えられる。そのためチタン合金の均一加工を目指す上では電解液濃度の影響は小さい。



(a) 5%

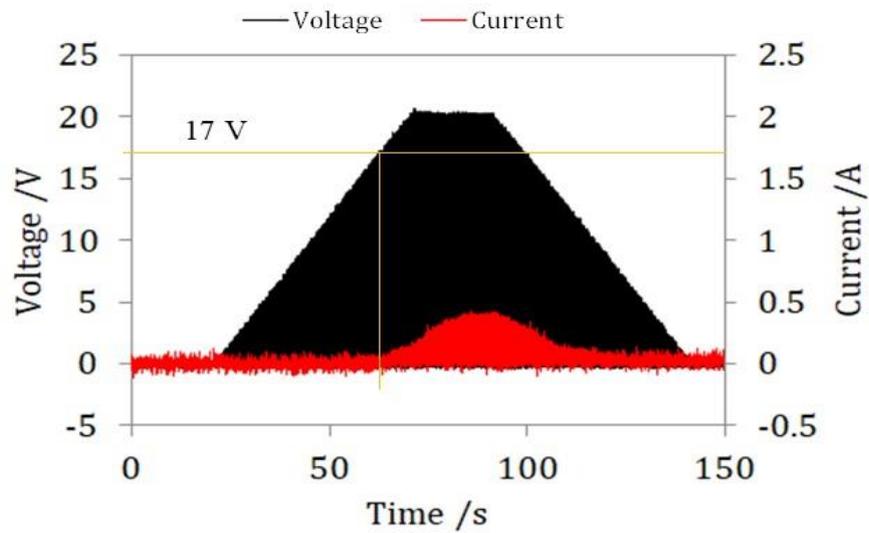


(b) 15%

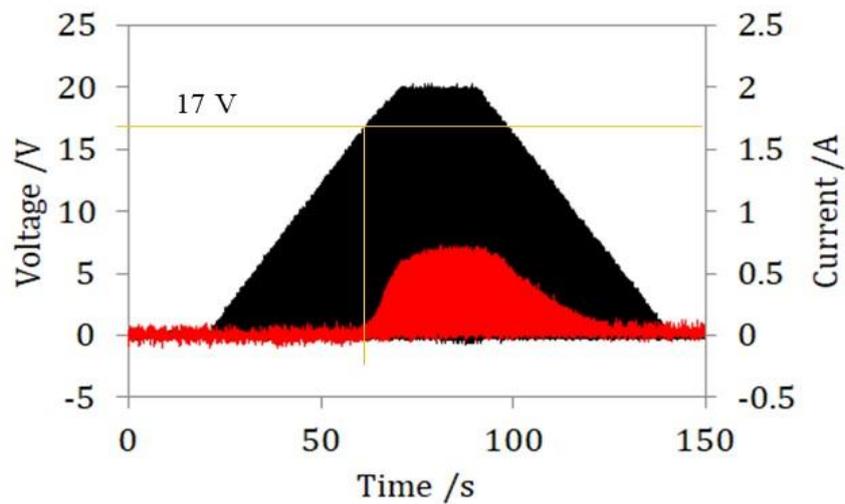


(c) 25%

Fig. 4.12 Effect of electrolyte concentration



(a) 5%



(b) 25%

Fig. 4.13 Measured current and voltage waveform

4.3 走査速度を変化させた走査電解加工の加工痕

走査電解加工中の電流密度の推移は台形波のようになることが考えられ、電流密度が最大になるまでの立ち上がり時間が短いほど良好な加工となった。走査速度が速くなれば一度の走査における低電流密度領域時間を短縮することが可能であるので、本節では走査速度を速くした場合に良好な加工痕が得られるのかを調査する。

4.3.1 実験方法および実験条件

実験条件は表 4.3 であり、20 V のパルス電圧にて加工を行った。チタン合金表面の被膜の影響を確認するために、被膜の影響がほぼない SUS430 を比較対象として同様の実験を行った。走査速度は 3 ~ 900 mm/min まで変化させた。高速では加工時間が短くなり加工量が少なく測定誤差が大きいため、工具を往復させ加工回数をそれぞれ 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 300 回とすることで総加工時間を一定とした。つまり、どの走査速度でもある一点の電極直下にある時間は 20 s であり、理論上の総加工時間は 400 s となる。走査速度が速い条件での手動での電源のオンオフは困難であるため、3 mm/min 以外の複数回加工する条件では、電源供給を開始し設定速度で X 軸+ (右) 方向に 20 mm 走査後、電源供給を行ったまま X 軸- (左) 方向に 20 mm 走査を繰り返した。

電解液吸引工具底面の電解液が介在する領域は図 3.9 に示したように、電極の左右では、左側、すなわち電解液流出口側では 9.0 mm、右の流入口側では 3.4 mm ずつ電流が流れることになる。よって、走査電解加工では電極が 9.0 mm、3.4 mm 移動するのに要する時間が、4.2 節の台形波を用いた実験における立ち上がり、立ち下がり時間に相当する。つまり例えば、90 mm/min に対応する立ち上がり時間はそれぞれ、およそ 5.7 秒、2.6 秒となる。なお、立ち上がり時間が 0.1 秒までは立ち上がり時間の影響がなく均一な加工となったが、使用しているステージの最高速度が 900 mm/min であり、その時の立ち上がり時間はおよそ 0.6 秒、0.3 秒となるため、現在のシステム・工具ではこれ以上短くできない。

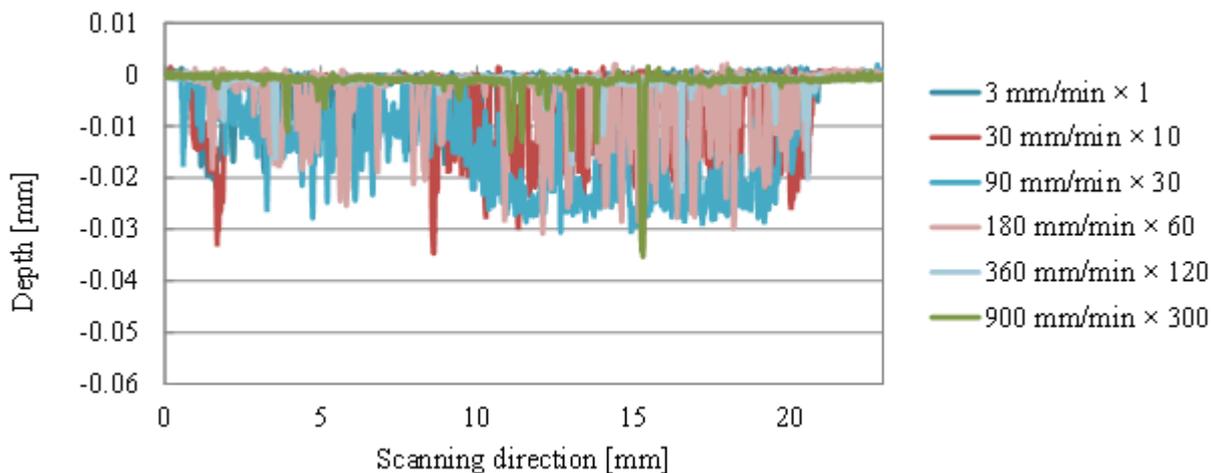
実験中は電流、電圧波形を測定し、加工痕は左端、中央付近、右端といった 3 ヶ所の撮影と、X+方向 (走査方向) に 0.2 mm 間隔で 3 ヶ所ずつ輪郭形状測定器にて測定した。

Table 4.3 Experimental conditions

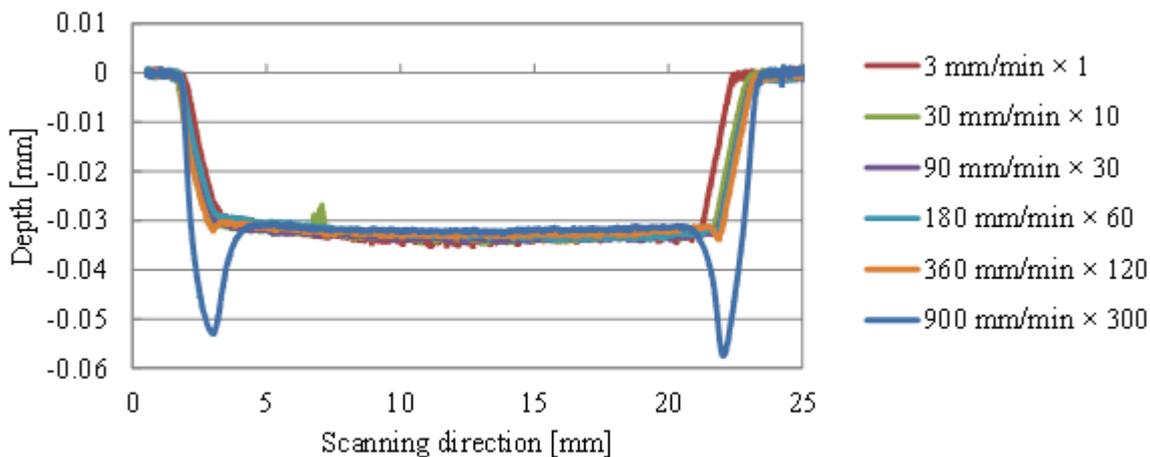
Electrolyte	15 wt% NaClaq
Flow rate	33.6 mL/min
Workpiece material	Ti-6Al-4V, SUS430
Tool material	Brass
Gap width	70 μ m
Scanning speed	3, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 270, 360, 900 mm/min
Power supply	Pulsed constant voltage
Pulse width	0.005 s
Pulse period	0.050 s
Voltage value	20 V

4.3.2 実験結果

図 4.14 に加工痕の測定結果を示す。これは輪郭形状測定による 3 ヶ所の測定のうち、中心のものを抜き出したものである。また、図 4.15 には、全体の加工面積を推定したものを示す。1 つの加工痕につき 3 ヶ所の測定結果からそれぞれ積分により加工面積を求め、その平均値をとった。図 4.15 (b) は、停止した状態での 20 秒の加工結果から加工面積を求め、本実験の加工長さ 20 mm に合わせ 20 倍したものである。つまり、停止加工と走査加工において同様に加工が進行すれば、同程度の値となる。また、ステンレスのみ図 4.16 に表面粗さの測定結果を示す。チタン合金は加工されない場所が多く、加工痕の表面粗さが測定できないため載せていない。さらに、図 4.17 に 90 mm/min および 900 mm/min における加工痕写真を示す。



(a) Ti-6Al-4V



(b) SUS430

Fig. 4.14 Contour shape measuring result of scanning direction

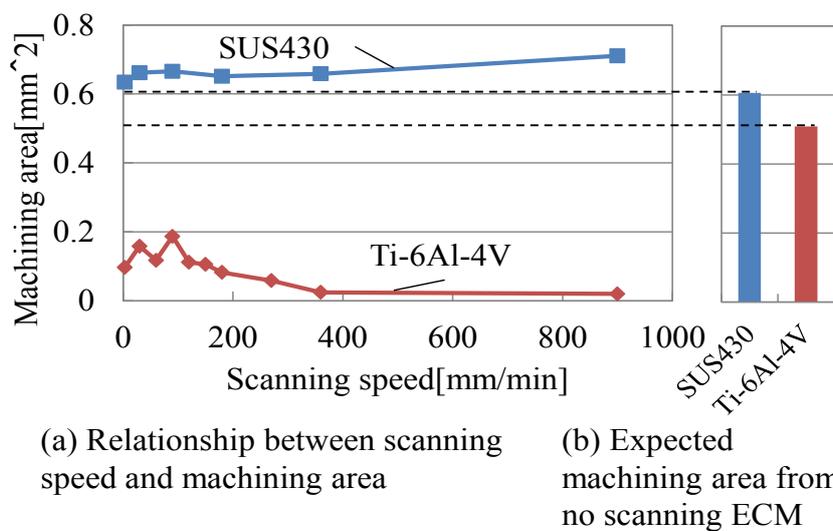


Fig.4.15 Machining cross-section area of X direction

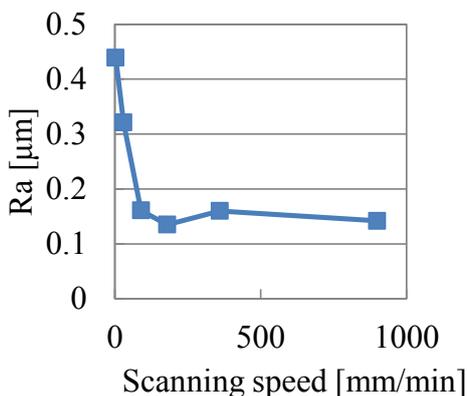
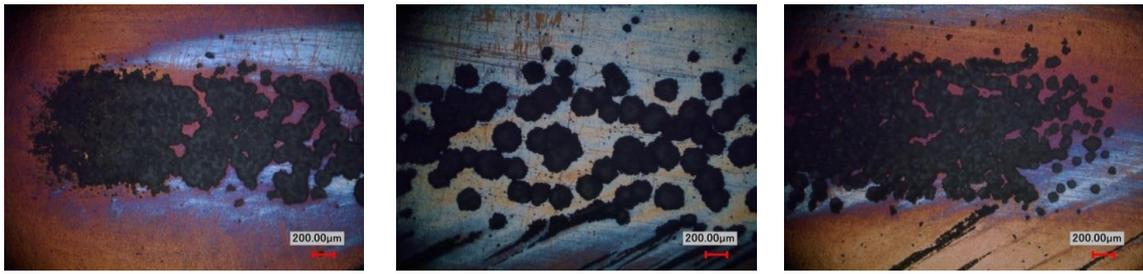
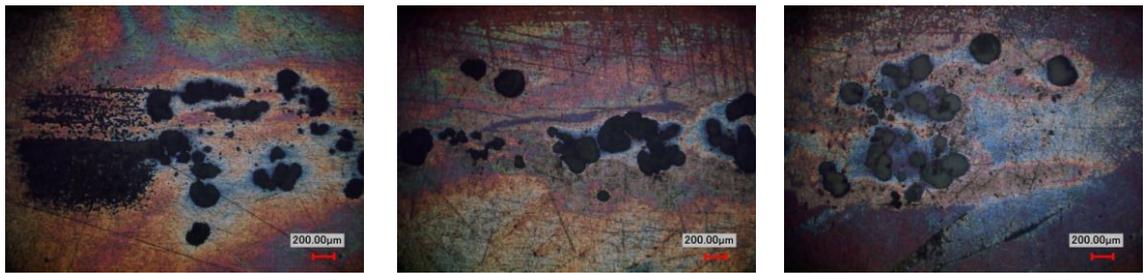


Fig. 4.16 Relationship between scanning speed and surface roughness

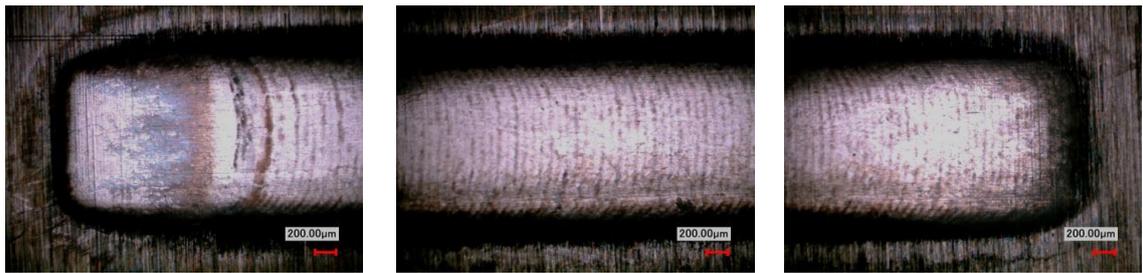
図 4.14 (b) より, SUS430 では走査速度によらず, 加工時間が同じであれば加工深さも等しいという結果が得られた. 停止加工と比較すると加工面積はわずかに増加し, 特に 900 mm/min の条件では両端が大きく加工されているが, 高速になると加減速に時間がかかり加工時間が長くなったことが考えられる. 加減速がないとすると 400 秒で加工が終了するが, 実際の加工にかかった時間は 360 mm/min では 410 秒であったのに対し, 900 mm/min では 456 秒であった. また, 実際に両端での加工時間が長くなるのかを確認するため, 実際のステージの移動速度を計測した. Keyence 社製のレーザ式変位センサを用い, 一定間隔の時間ごとにステージの変位を 1 μm 単位で測定した. 電圧を印加する以外の条件は電極位置や電解液流れ等, 実験時と同様である. 走査速度 3, 90, 270, 900 mm/min の各条件で調査し, それぞれ 20, 1, 1, 0.1 ms ごとに変位を測定した. 図 4.18 に時間に対する変位の測定結果と, その結果から求めた実際のステージの移動速度を示す. 設定した走査速度 3 mm/min の場合では 20 ms ごとに変位を測定しているが, 変位の分解能は 1 μm であるため 20 ms 間のみの移動量から速度を算出すると青線で示したように分かりにくい. そこで, ある 20 ms



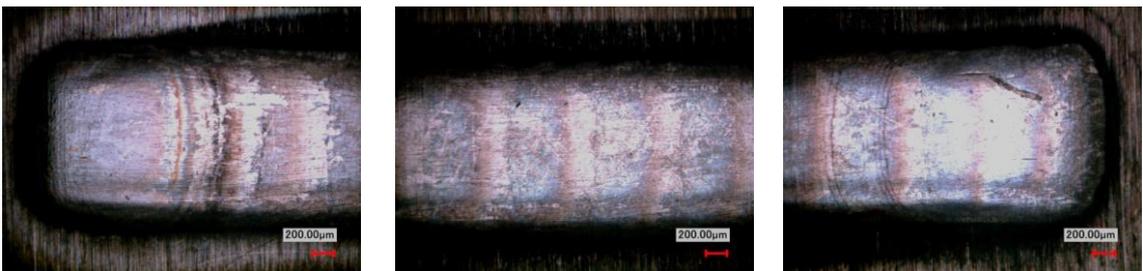
(a) Ti-6Al-4V 90 mm/min



(b) Ti-6Al-4V 900 mm/min



(c) SUS430 90 mm/min



(d) SUS430 900 mm/min

Fig. 4.17 Photograph of machining marks

間の速度を、その 20 ms を含む前後 200 ms 間の平均とし、赤線のように整理した。その他の走査速度についても、10 点の測定データの平均を用いて速度を算出した。また、この速度から、X+20 mm 地点および 0 mm 地点での加減速にかかる距離を求めた結果を表 4.4 に、加減速にかかる時間を表 4.5 に示す。実際の走査電解加工は加工時間を等しくするために走査速度に応じて往復回数が異なるため、表 4.5 の括弧内にそれぞれの合計時間を示した。図および表から、設定した走査速度が速くなるほど加減速に多くの距離が必要となることが

分かる。しかし、ステージの最大送り速度である 900 mm/min においても 1.4 mm 程度であり、走査加工の際には両端以外は設定した通りの送り速度が得られている。また、加減速にかかる時間の合計は 900 mm/min で最大となるため、両端の加工量は増加したと考えられる。このことから、ステンレスにおいては加工時間に対応した加工深さが得られることが確認された。

また、図 4.16 より、走査速度が速いほど表面粗さの向上が見られた。ステンレスの表面粗さについて、SUS304 の電解液ジェット加工において高電流密度下では表面粗さが小さく、低電流密度下では複雑なポーラス状の性状が得られ、また、走査速度を上昇させ低電流密度領域時間を減少させることで表面粗さが向上すると報告されている[64, 65, 66]。吸引工具を用いた走査電解加工においても速度が上昇するにつれて表面粗さが低下しているが、走査速度が速くなる程加工点の電解液領域にある時間が減少し、それに伴い低電流密度領域にある時間も減少することから、表面粗さが低下したと考えられる。合金であるステンレスは各種の元素によって溶出しやすさが異なり、低電流密度領域では均一に溶出しないためである。

Table 4.4 Acceleration and deceleration distance

	3 mm/min	90 mm/min	270 mm/min	900 mm/min
Acceleration distance at X +20 mm [mm]	0.011	0.125	0.482	1.370
Deceleration distance at X +20 mm [mm]	0.019	0.121	0.399	1.178
Acceleration distance at X 0 mm [mm]	0.011	0.130	0.484	1.323
Deceleration distance at X 0 mm [mm]	0.039	0.127	0.398	1.197

Table 4.5 Acceleration and deceleration time

	3 mm/min	90 mm/min	270 mm/min	900 mm/min
Acceleration distance at X +20 mm (total) [s]	0.147	0.153 (2.3)	0.177 (8.0)	0.191 (28.7)
Deceleration distance at X +20 mm (total) [s]	0.182	0.150 (2.3)	0.159 (7.2)	0.173 (26.0)
Acceleration distance at X 0 mm (total) [s]	0.139	0.159 (2.4)	0.178 (8.0)	0.190 (28.5)
Deceleration distance at X 0 mm (total) [s]	0.278	0.154 (2.3)	0.158 (7.1)	0.173 (26.0)

一方でチタン合金は、図 4.14 および図 4.17 から明らかなように、走査する場合でのみ加工がまばらになり、その加工量は図 4.15 より停止状態を大きく下回った。加工量は一定にはならず、90 mm/min でピークとなり、更に走査速度を増加させると大きく低下する。走査速度を速くすることで低電流密度領域時間が短くなり、加工量が増加することが予想されたにもかかわらず、このような結果となった原因について次項にて考察する。

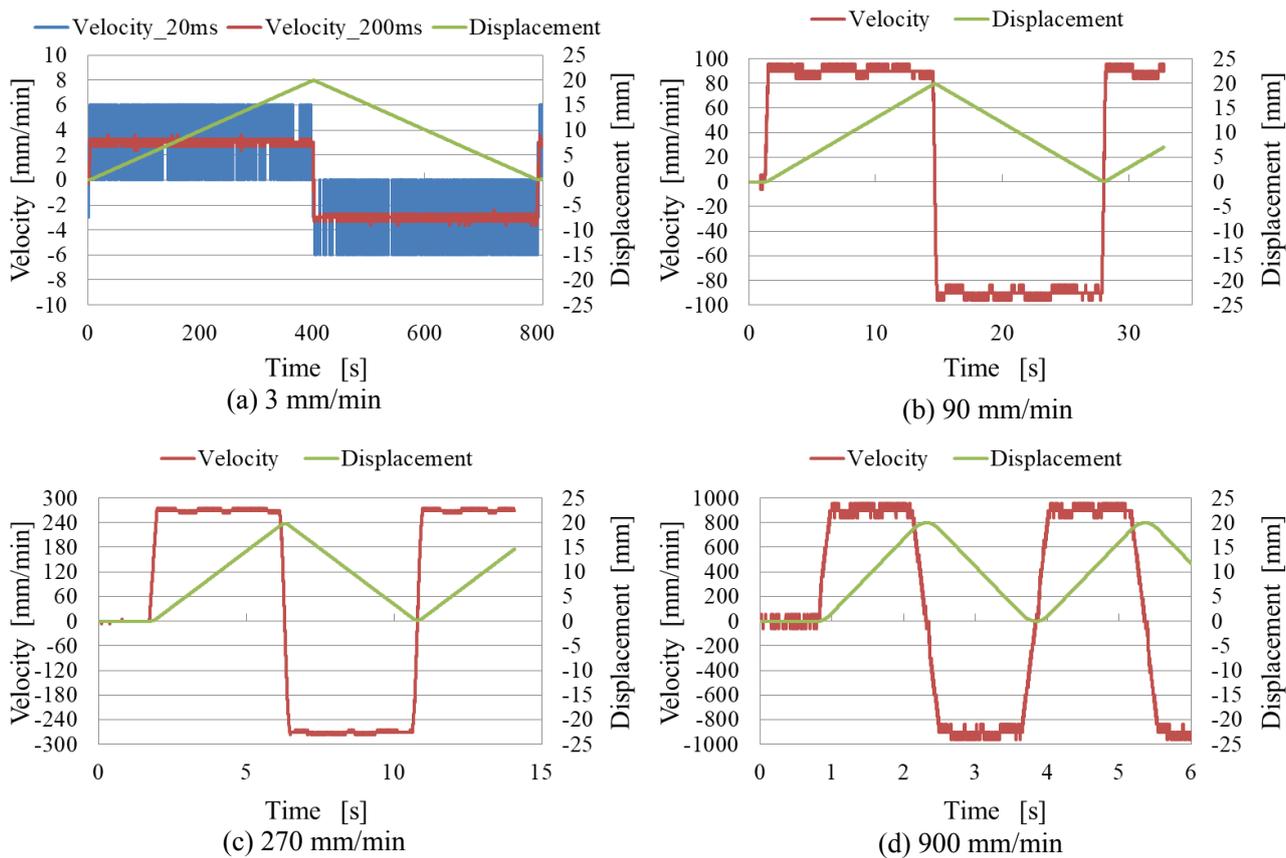


Fig. 4.18 Actual stage movement speed

4.4 走査速度変化の模擬実験による加工量減少の原因究明

チタン合金の走査電解加工において、走査速度が大きくなると被膜生成時間が短くなるにも関わらず、加工量が減少する結果となった。この原因を調査するために、走査を行わず、走査速度の変化を印加電圧の変化で再現する模擬実験を行った。

4.4.1 実験条件と実験方法

前節の実験の目的は、走査速度を高速化することで、低電流密度領域にある時間を短縮し、均一な加工を目指すものであった。しかし、走査速度 90 mm/min までは加工量は増加傾向にあったが、その後は減少する結果となった。そこで、本節では、走査速度の高速化によって加工量が減少する原因について調査することを目的とする。低電流密度時間が長くなると加工がまばらになり、加工量は減少するため、3 ~ 90 mm/min で加工量が増加したのは、速度が速くなるにつれ加工が生じる高電流密度領域に速く到達することが原因であると考えられる。しかし、それ以上の速度では低電流密度領域時間が短縮されるにも関わらず加工量が減少している。実際の走査電解加工では、工具形状は一定であるため、最大電圧となる時間も電極のサイズと走査速度により異なる。そこで、最大電圧にある時間の加工への影響を調査するために、停止状態で電圧印加波形を制御することにより走査電解加工上にある一点の再現を試みた。

本工具を用いた電解加工時の電流密度分布は、図 3.10 にあるように電極下を最大として電極から離れるにつれて減少するものとなっており、本節の実験では 4.2 節と同様に図 4.19 のような台形波を使用した。この波形は、電解液が 1 mm のサイズの電極の左右にそれぞれ 6 mm 広がる場合となる。そのため、立ち上がり時間と立ち下がり時間が 6 秒となるとき、電極下での時間は 1 秒となる。放電が生じないよう定電圧モードを用いているため、

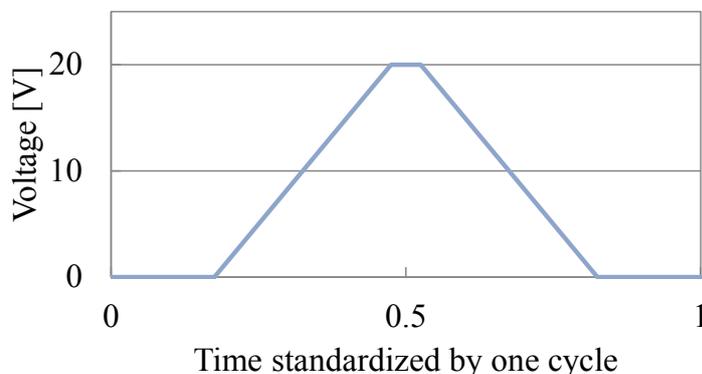


Fig. 4.19 Voltage assumed for scanning ECM

パルス電圧のピーク値を台形波状に変化させる。走査電解加工を繰り返す場合にはこの台形波が繰り返し現れ、図 4.19 中、横軸の 0 から 1 までを 2 回繰り返すことで工具 1 往復となる。この台形波を繰り返す際には一定の間隔で最大電圧が現れることから、工具を往復する場合では加工の中心地点、すなわち加工痕端から 10.5 mm 地点を再現している。4.2 節の実験と同様、この台形波に表 4.2 で示したパルス波を掛け合わせ加工を行った。台形波の周波数を変化させることで、異なる速度の走査電解加工に対応する。実験を行った周波数は 0.0025, 0.025, 0.075, 0.15, 0.225, 0.75 Hz の 6 パターンであり、これはそれぞれ走査速度 3, 30, 90, 180, 270, 900 mm/min に対応し、また、立ち上がり時間は 120, 12, 4, 2, 1.2 秒に対応している。表 4.6 に、これらの設定周波数、立ち上がり時間、20 V の時間、および繰り返し回数を示す。加工時間は全て 400 秒となるため、4.3 節の高速走査電解加工の実験と電圧の印加時間は等しい。工具の走査は行わず、停止状態で行い、その他の実験条件は表 4.2 と同様である。チタン合金の不均一加工の原因が主に立ち上がり時間によるものであるとすると、周波数が大きくなり立ち上がり時間が短くなると、加工量は増加するはずである。

Table 4.6 Correspondence table for the frequency

Frequency	Rise time	Time of 20 V	Number of repetitions
0.0025 Hz	120 s	20 s	1 time
0.025 Hz	12 s	2 s	10 times
0.075 Hz	4 s	0.67 s	30 times
0.15 Hz	2 s	0.33 s	60 times
0.225 Hz	1.2 s	0.2 s	100 times

4.4.2 実験結果

図 4.20 に加工面積の測定結果を 4.3 節の高速走査電解加工の結果と合わせて示す。立ち上がり時間が短いほど均一な加工が得られることから、周波数を増加させることにより、短い立ち上がり時間となれば加工量が増加することが考えられたが、4 秒をピークに減少した。これは走査速度を速くした走査電解加工と同様の傾向であり、本実験ではこの走査電解加工がおおよそ再現できていると言える。図 4.21 に 0.075 Hz と 0.225 Hz での加工開始後 100 秒付近の 1 つの台形波の電流電圧波形を示す。電圧の立ち上がり時には、どちらも電圧に遅れて電流が流れ始め増加していき、電圧の立ち下がり時には、電圧と同時に電流が減少した。電圧が比較的小さい場合において、不動態被膜の生成により、電流がほぼ流れなかったことが考えられる。加工量が多くなった 90 mm/min に相当する 0.075 Hz の加工では、加工量が少ない 270 mm/min 相当の 0.225 Hz の場合と比較すると電流の最大値が大

きい. 0.075 Hz では電流波形も増加し, 一定で推移し, 減少するといった台形波となっているのに対し, 0.225 Hz では電流が一定で推移せず, 三角波となった. 走査速度が高速になると工具の滞在時間が短くなり, 電流が大きくなり, 加工量が減少したと考えられる. このことから, 低電流密度領域で生成された不働態被膜が破壊され加工が進行するためには, 大電流かつ十分な加工時間が必要であると言える. 0.075 Hz の台形波 1 つにおける 20 V の時間は 0.67 秒であるため, 走査電解加工が中の工作物が電極下となる 0.67 時間も秒以上必要となる. 一方, 0.0025Hz と 0.025Hz では, 0.075Hz よりも 20 V の時間が長くなるが, 4.2 節の実験で示したように, 低電流密度となる時間が長いいため加工量が減少したと考えられる.

本実験で使用した吸引工具は電極の大きさに対して流路が長く, また, 工作物に対向する面積が大きいため, 電解液が広範囲に存在する. 前述した台形波の形状は工具形状によって決定される. そのため, チタン合金の均一な加工には, より電解液範囲を限定する工具を用いることで実現できる可能性がある.

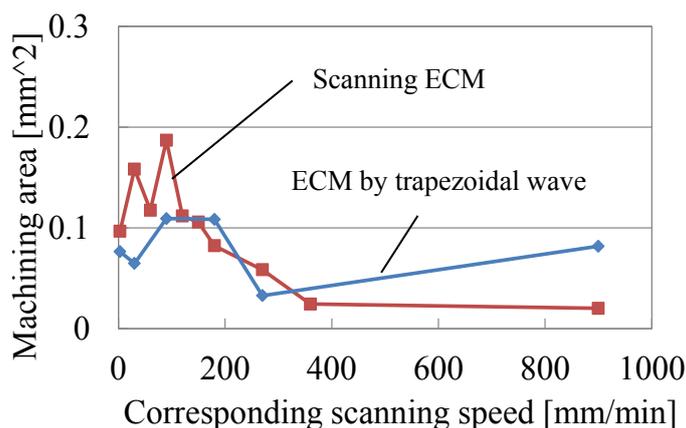
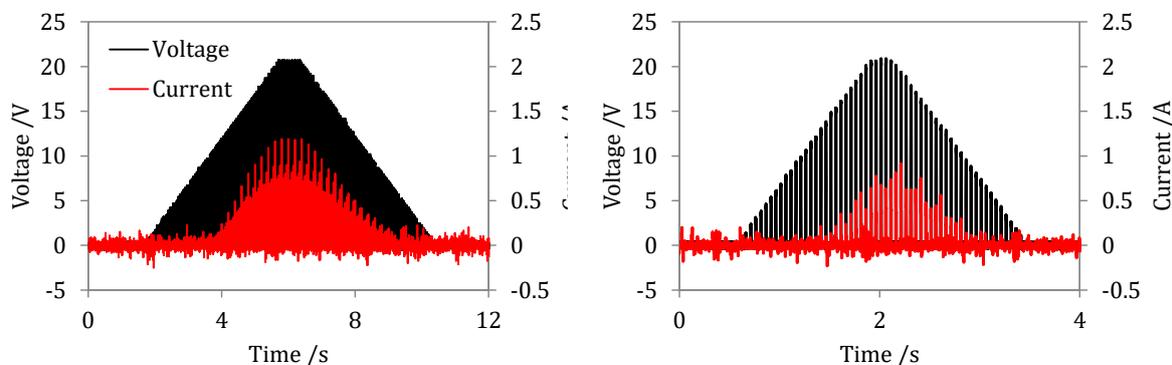


Fig.4.20 Machining area with trapezoid wave voltage



(a) Waveforms correspond to 90 mm/min

(b) Waveforms correspond to 270 mm/min

Fig.4.21 Waveforms of voltage and current with trapezoid wave (one trapezoid wave)

4.5 4章のまとめ

4章では、3章で提案したチタン合金の不均一加工モデルに基づき、加工前の低い電流密度状態にあることが、まばらな加工の原因となるのかをまた、どの程度の低電流密度にある時間が加工に影響を与えるのかを調査した。

停止状態での走査電解加工の再現を試み、チタン合金の走査電解加工において不均一加工が生じる原因について調査した結果、不均一加工の原因は加工前に工作物が低電流密度にさらされることで、被膜が生成され、材料溶出の妨げとなることにあることが明らかとなった。また、被膜の生成を抑制し、除去加工を十分に行うためには、1秒以下の低電流密度時間と、0.67秒以上の加工電圧を印加する時間が必要であることが分かった。

第5章

陽極酸化により生成する不働態被膜の影響

本章では走査電解加工時の不働態被膜の影響を調査するために、陽極酸化により被膜を生成させ、その被膜上で電解加工を行い、加工痕を評価する。1節では被膜生成条件によりどのような影響を与えるのかについて、2節では材料溶出と被膜生成について、3節にはそのようになる原因に関する考察、4節は本章のまとめである。

5.1 不働態被膜上での電解加工

前章では印加電圧を徐々に大きくすることで、最大電圧に至るまでの時間が短いほど加工は均一に行われ、その時間が5秒以上になると加工はまばらになり深い箇所と浅い箇所の生じる不均一な加工となることを述べた。このことから電圧の立ち上がり時間が短い、すなわち低電流密度時間が短いほど不働態被膜の生成が抑制され加工が行われやすくなることが考えられるが、実際の走査電解加工においては、定電圧で行われたため、電流密度の変化は電圧によるものではなく、電極からの距離によるところが大きい。そこで、電圧値は加工電圧と同等で除去加工ではなく不働態被膜を生成させ、その被膜上で電解加工を行うことで、走査電解加工における低電流密度領域の影響を実験的に調査した。

5.1.1 実験方法および共通の実験条件

2.1節で示したように電解液は工具底面に広がっているため、被膜を生成させる電圧印加後にX+方向に移動させ、再度電圧印加を行った。一度目の電圧印加時に電極から離れた電解液介在領域では被膜が生成されるため、これにより、二度目の電圧印加は被膜上で行われる。つまり、一度目の電圧印加は、電極から離れた電解液介在領域に不働態被膜を発生させる目的であり、電圧印加の時間を被膜生成時間、電圧の大きさを被膜生成電圧と呼ぶことにする。また、二度目の電圧印加は、被膜上の加工特性を調べる目的であり、電圧印

加時間を被膜上の加工時間（加工時間と略す），電圧の大きさは被膜上の加工電圧（加工電圧と略す），加えて，2 回の電圧印加の間の移動距離を電極移動距離と呼ぶことにする．被膜生成時間，電極移動距離，被膜生成電圧と加工電圧の影響を調査した．共通する実験条件を表 5.1 に示す．被膜上での電圧印加時間は全条件で 5 秒間とした．被膜生成の電圧印加から電極移動し被膜上加工までの時間は，被膜生成時間 0 秒以外の条件では 10 秒とした．その間電解液は流したままであり，被膜生成から加工まで工作物表面は空气中に触れることはない．工作物は，3 μm のダイヤモンドスラリによるラッピング加工後，超音波洗浄器で洗浄後 24 時間以上空气中に放置したものを使用した．

Table 5.1 Common experimental conditions in this section

Electrolyte	15 wt% NaClaq
Flow rate	0.56 mL/s
Workpiece material	Ti-6Al-4V
Tool material	Brass
Gap width	70 μm
Power supply	Pulsed constant voltage
Pulse width	0.005 s
Pulse period	0.050 s
Machining time on passive film	5 s
Voltage application interval	10 s

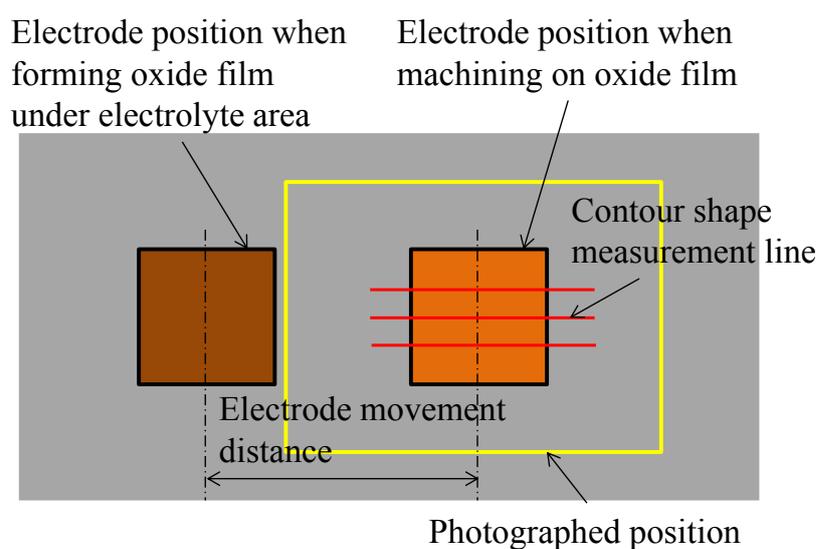


Fig. 5.1 Schematic view of measurement method

加工後の工作物は、図 5.1 のように被膜上の加工痕を光学顕微鏡により撮影し、赤線のように Y 方向 0.2 mm 間隔で X 軸方向に走査する輪郭形状測定を行うこと、また、電流値により、加工痕形状・加工量・電流の立ち上がり時間を評価した。電流の評価方法については次の通りである。電圧印加時の電流波形例を図 5.2 に、そのうち 1 パルスだけを拡大したもの（サンプリング間隔 0.16 ms）を図 5.3 に示す。図 5.2 の 8 秒付近の電圧は被膜を生成させるための電圧印加であり、その後の電圧印加のない 10 秒間で工具を移動し、その後の電圧印加時が被膜上での電解加工となる。図 5.3 より、電流波形は電圧パルス印加と同時に最大になり、その後減少して安定する。最大の電流は 1 点しか測定できていないことから、実験に使用したサンプリングレートでは最大電流の推移を正確に知ることができない。そこで、各パルスを印加後、18 V 以上の電圧がはじめに計測された点を 0 秒として、2.5 ~ 4.8 ms までの測定結果の平均をとることで電流値の推移を評価する。実際にはパルスを印加しているが、本章の以降の図では分かりやすくするためパルスオン時間の電流値のみを抜き出したものを示した。

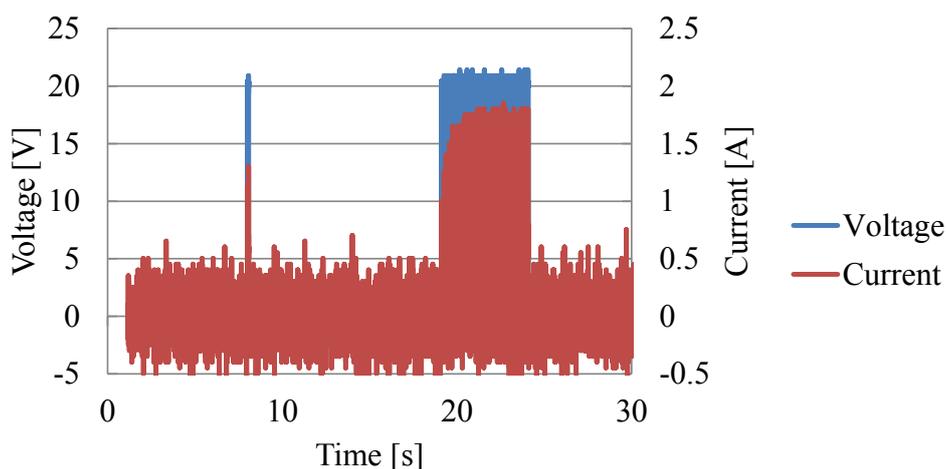


Fig. 5.2 Example of measured current and voltage waveform

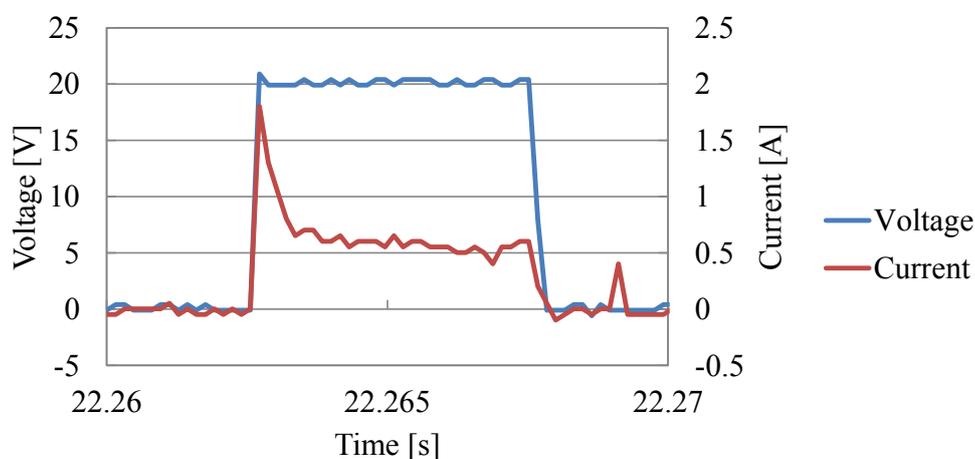


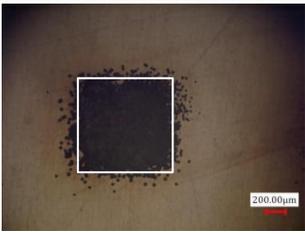
Fig. 5.3 Current and voltage waveform for 1 pulse

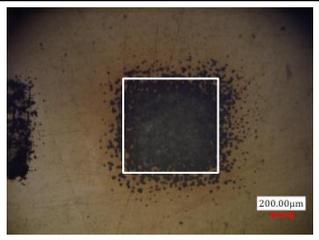
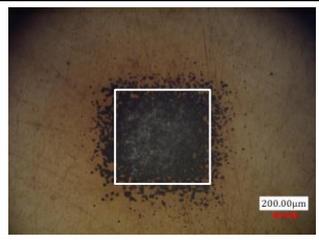
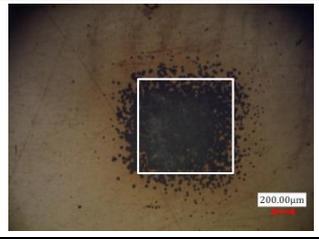
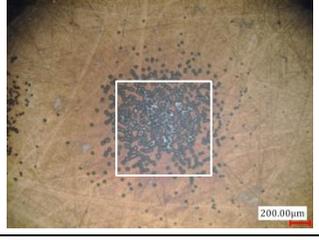
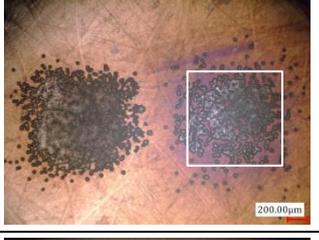
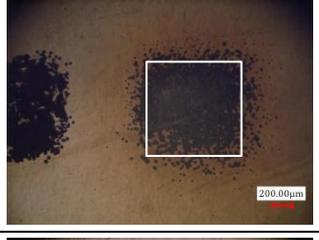
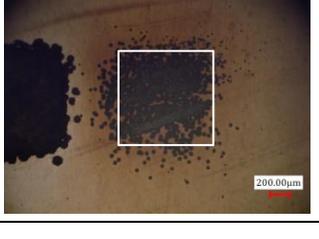
5.1.2 不働態被膜生成時間が加工に与える影響

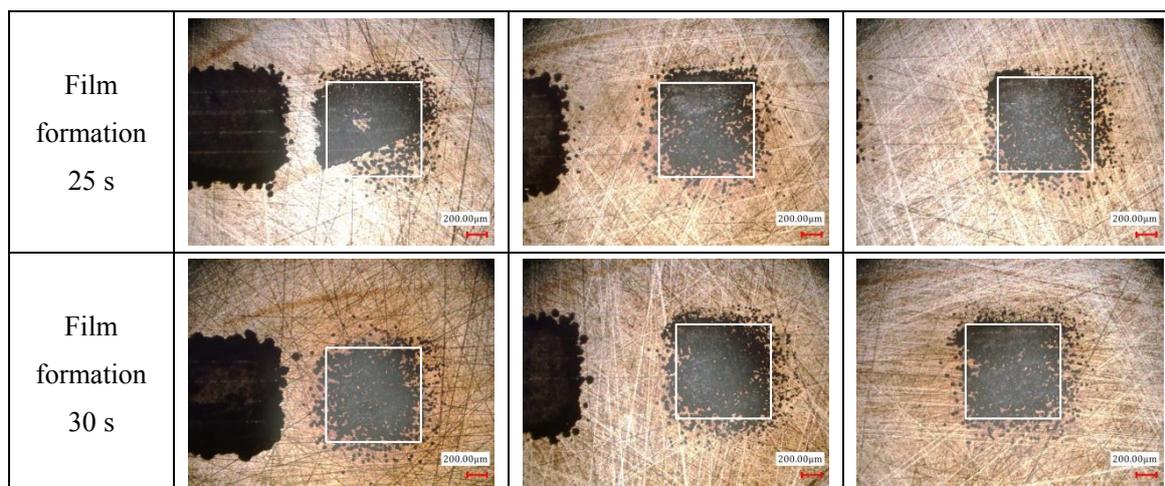
被膜を生成させるための電圧印加時間を 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30 秒と変化させ実験を行った。被膜生成と被膜上での加工はどちらも 20 V とし、電極の移動距離は 1.5, 2.0, 2.5 mm の 3 パターンをそれぞれ行った。電極の幅は 1 mm であり、電極の幅以上に材料は溶出するが、1.5 mm 以上電極を移動させる場合には、除去加工が行われる領域は被ることがない。

表 5.2 に被膜生成時間および電極移動距離ごとの加工痕写真例を示す。白枠はおよそ電極の対向する位置であり、被膜生成時間 0 秒では、全て同様の条件となるためまとめてある。

Table 5.2 Photographs of machining marks for each condition

	Electrode movement distance		
	1.5 mm	2.0 mm	2.5 mm
Film formation 0 s			
Film formation 0.1 s			
Film formation 0.5 s			
Film formation 1 s			

<p>Film formation 2 s</p>			
<p>Film formation 3 s</p>			
<p>Film formation 4 s</p>			
<p>Film formation 5 s</p>			
<p>Film formation 10 s</p>			
<p>Film formation 15 s</p>			
<p>Film formation 20 s</p>			



また、図 5.4 に輪郭形状測定結果より算出した平均加工量を示す。加工量は、まず加工痕を中心とした 2 mm の範囲について、3 か所の X 方向の輪郭形状測定結果からそれぞれ加工断面積を求める平均加工断面積を求めた。次に、Y 方向について、電極幅と加工範囲は等しく 1 mm であると仮定し、平均加工断面積に 1 mm を掛けることにより、加工量とした。アンダーバーは最大値および最小値である。

表 5.2 より、被膜生成時間が長くなると、黒く見える除去加工部分が電極から離れた箇所でも見られるため、加工領域が広がることが分かる。また、被膜生成時間 3 秒程度まではどの電極移動距離においても、解析において電流密度が最も高く電極との対向箇所ではほぼ全面が加工されているが、それ以上被膜生成時間が長くなると、加工がまばらになっている。このことから、被膜生成時間が長くなると、加工領域は広がるものの、加工がまばらに生じるようになることが分かる。また、被膜生成時間が長くなるほど被膜が成長し、加工量は減少すると予測されたが、図 5.4 より、加工量は被膜生成時間が 5 秒ほどまでは徐々に減少し、その後は増加する結果となった。電極移動距離によって加工量減少のピークとなる被膜生成時間は異なり、1.5 mm では 3 秒、2.0 mm では 4 秒、2.5 mm では 5 秒であった。加工量がほぼ等しい 0.1 秒と 30 秒での加工痕形状例を図 5.5 に示す。図より、被膜生成時間 0.1 秒では電極下の全体が加工されているのに対して、30 秒の場合には、加工がまばらになることが分かる。

図 5.6 には、被膜生成のパルスオン時間の平均電流値の推移を示す。また、図 5.7 には被膜生成時間 0.1、0.5、5、15、30 秒の条件における、被膜上加工中のパルスオン時間の平均電流値の推移を示す。図 5.6 には 3 条件のみを示したが、被膜生成時の電流値は、この他の条件においても時間によらず一定であり、時間が長くなっても電流値は増減しないことが分かる。一方で図 5.7 に示した被膜上での電圧印加では、電流値に変化が見られる。被膜生成時間が 0.1 秒の全移動距離 (図 5.7 (a)) と 0.5 秒の 2.5 mm (図 5.7 (b)) の場合には、被膜生成時の電圧変化とほぼ変わらないが、その他の条件ではいずれも電圧印加直後は電流値が小さく、徐々に大きくなり、被膜生成時の電流と同程度まで上昇後、およそ一定の値

で推移している。このことから、被膜の影響は離れるほど小さくなることが予想される。
 図 5.7 (b) の 0.5 秒以外の条件では、電極移動距離による電流値の差はほぼ見られなかった。

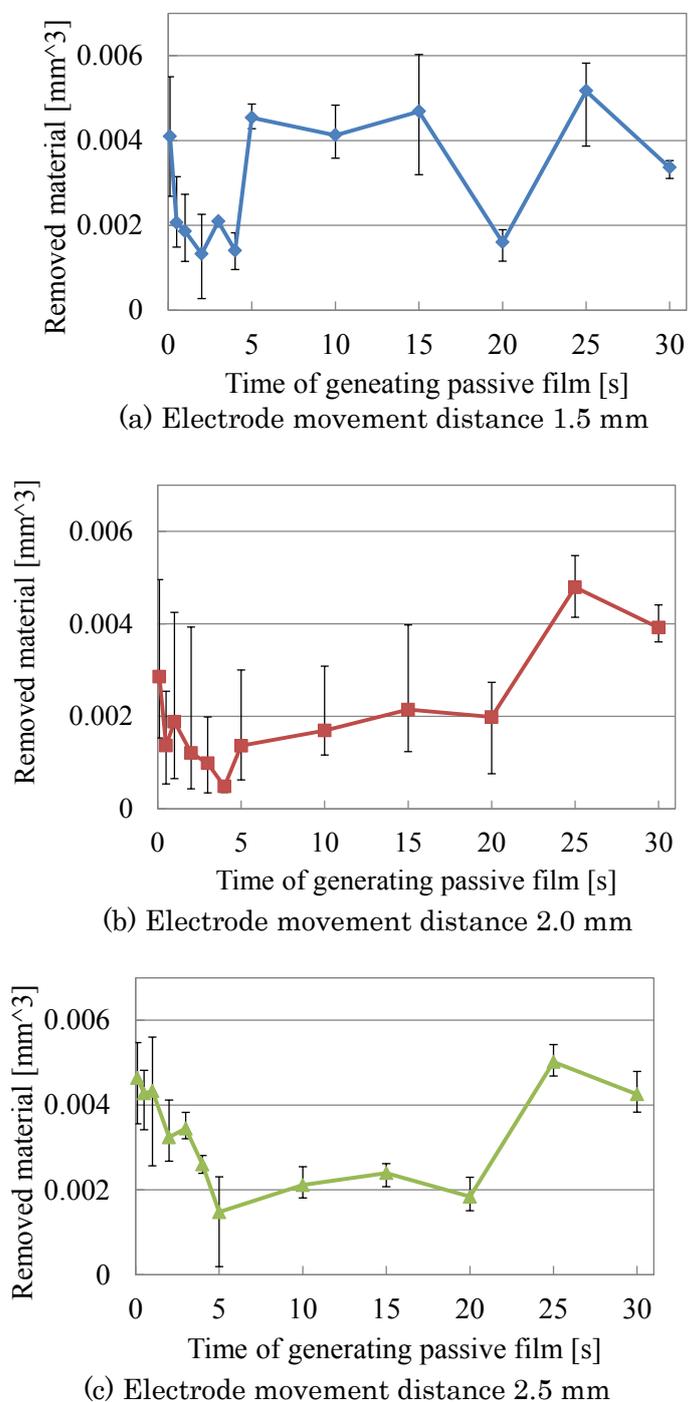


Fig. 5.4 Relationship between film formation time and removed material

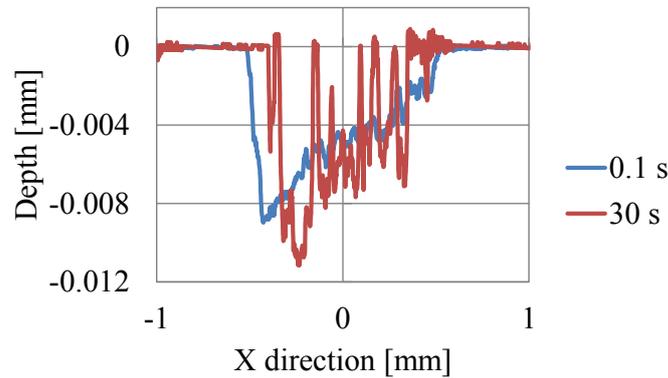


Fig.5.5 Contour shape measurement

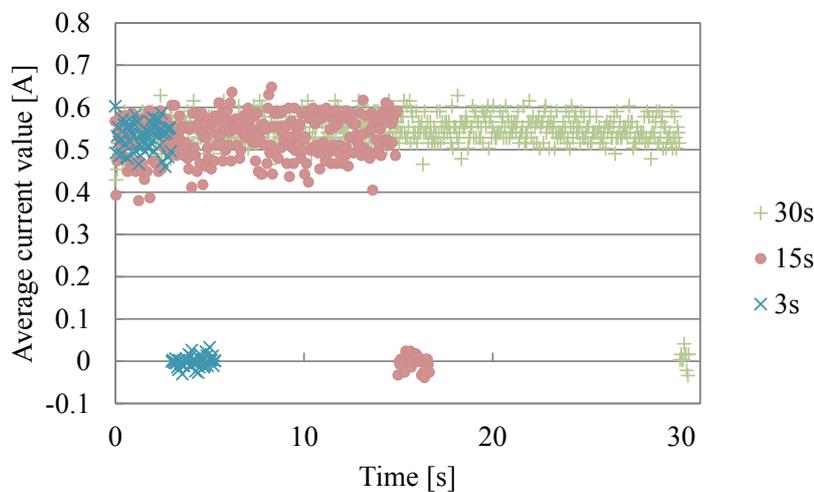


Fig.5.6 Time change of average current value when formed passive film

また、電流の時間変化を評価するために、それぞれの電流の立ち上がり時間を求め、図 5.8 に示す。立ち上がり時間は、図 5.7 のように整理後のデータから電圧印加開始から 3~5 秒後の平均の電流値を算出し、電圧印加開始からその値の 90 %に当たる電流値に初めて到達したときの時間とした。図 5.7 に整理する段階で 1 パルスごとに 1 つの値を取っているため、この時間の分解能は 0.05 秒である。図 5.8 から、被膜生成時間が長くなるほどおよそ立ち上がり時間も長くなる傾向が見られる。安定後の電流値は被膜生成時間や電極移動距離によらず、ほぼ等しいことから、被膜生成時間が長くなるほど 5 秒間の合計の電気量が減少することが考えられる。しかし、加工量は電極移動距離により被膜生成時間 4 秒前後の場合に最も小さくなりその後は増加したため、加工量と電気量は対応していない。一般に電解加工では、ファラデーの法則より、電流効率が同じ場合、全体の加工量は総電流に比例する。そのため、総電流が多い被膜生成時間 0 秒や 0.1 秒の加工量と総電流が小さくなる 25, 30 秒の加工量がほぼ等しくなる場合には、電流効率が異なり、後者の場合電流効率が悪くなることとなる。これは、被膜生成時間が長くなるほど、被膜が破壊されやすい、溶出ではなく脱落が起こりやすいことが原因であると考えられ、5.3 節にて考察する。

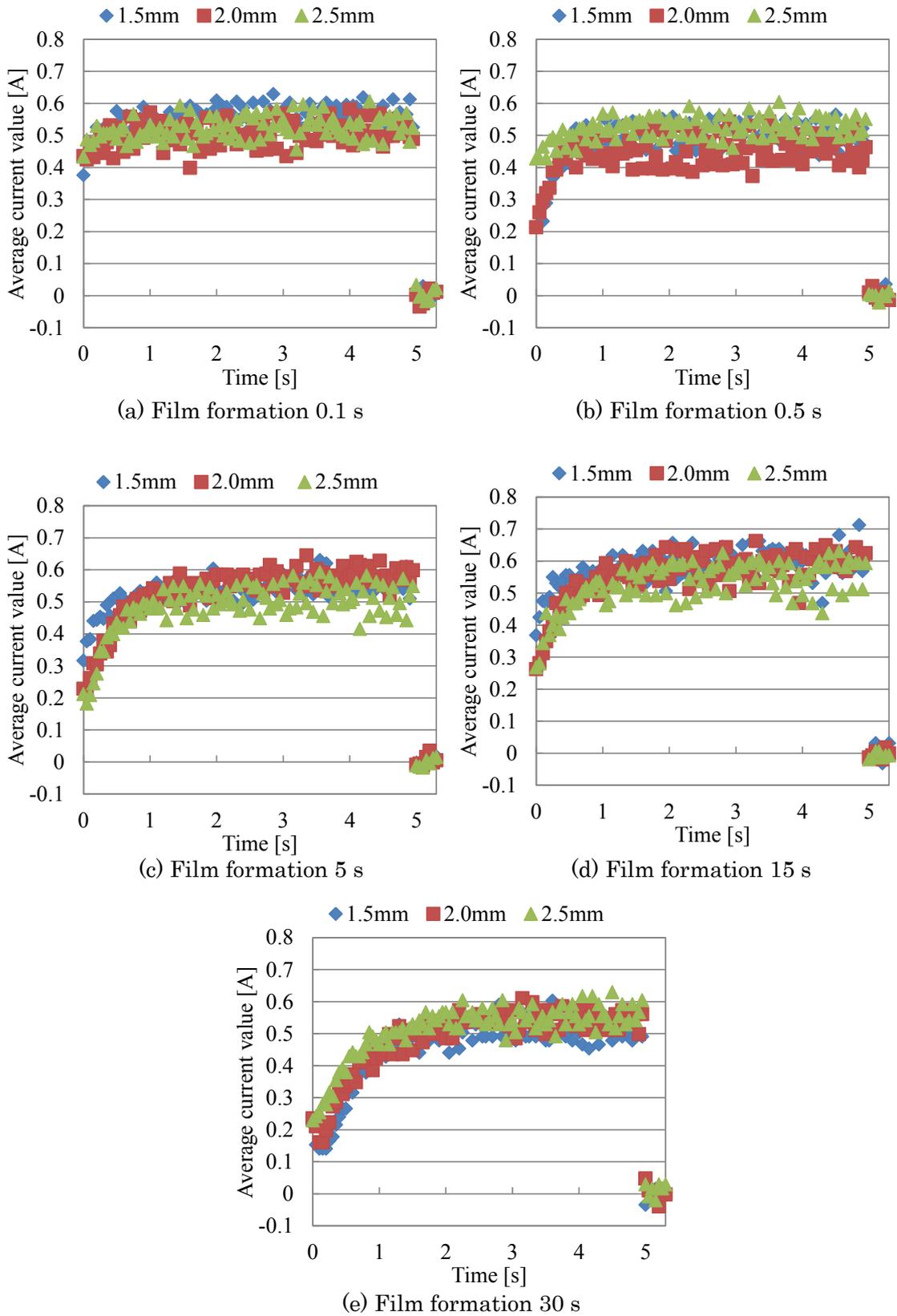


Fig.5.7 Time change of average current value on passive film

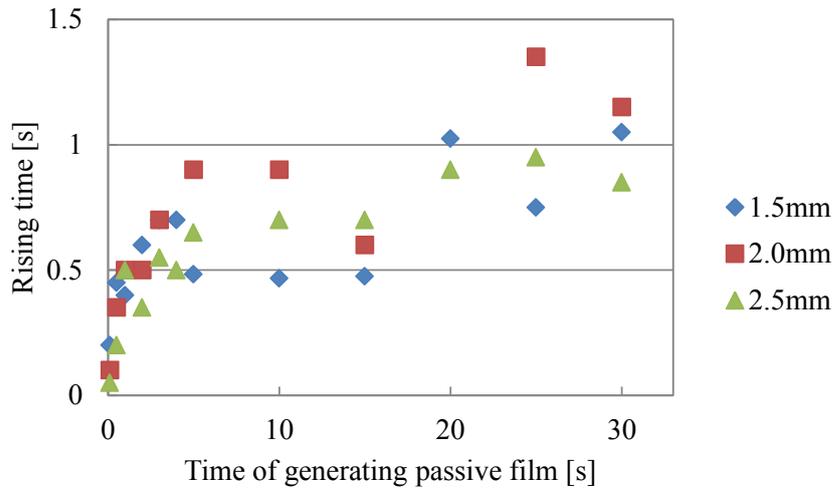


Fig. 5.8 Relationship between film formation time and rising time

また、加工量の減少や被膜上加工での電流値の推移について、ニッケル基超合金を用いて同様の実験を行うことで被膜によるものなのかを実験的に確認した。工作物材料は Inconel718, 印加電圧を 20 V, 電極移動距離を 2.0 mm, 被膜生成時間は 0.1, 1, 5, 10, 30 秒と変化させ、その他の実験条件は表 5.1 と同様である。なお、不働態被膜は生成しないと思われるが、用語を統一するために、電極移動後の加工は被膜上加工と呼ぶ。

加工痕の輪郭形状測定結果を図 5.9 に、被膜生成時間と加工量の関係を図 5.10 に示す。図 5.9 の凡例は被膜生成時間であり、X 軸 0 ~ 2 mm までの左側部分は被膜を生成させたときの加工痕、2 ~ 4 mm の右側が被膜上での加工である。図 5.9, 5.10 より、ニッケル基超合金の場合には被膜生成時間によらず、加工量は変化しないことが分かる。また、チタン合金の場合には、被膜生成時間 0.1 秒と 30 秒の場合には加工量はほぼ等しいが、0.1

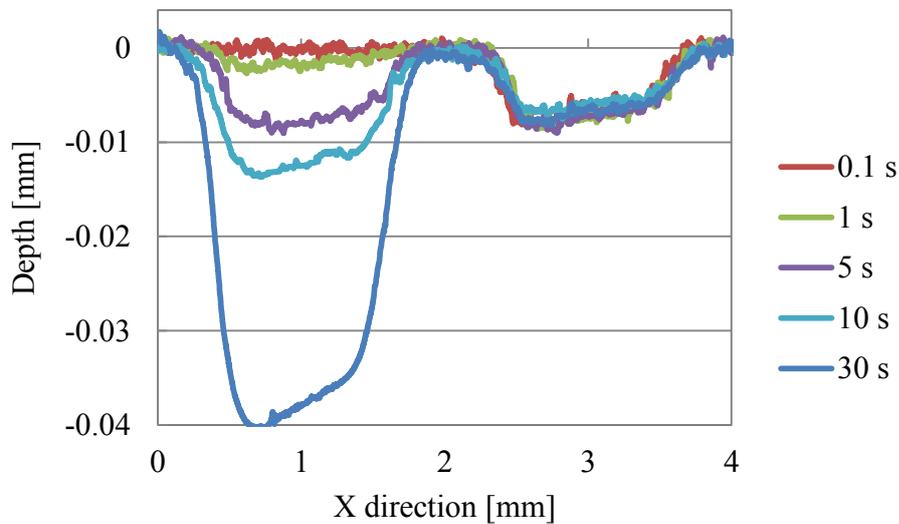


Fig. 5.9 Contour shape measurement results

秒の場合には全体が加工されているのに対して、30 秒の場合には、加工領域が広がり、加工がまばらになった。一方で、ニッケル基超合金では、どの被膜生成時間でも全体が加工され、加工痕形状にも変化が無い。

続いて、図 5.11 には、図 5.7 と同様に求めた被膜上加工中の電流値の変化を示す。図 5.11 は被膜生成時間 10 秒の場合の被膜上加工中の結果であるが、被膜生成時間によらず、どの条件でも同様の結果となり、また被膜生成中の電流値も変化が無かった。チタン合金の場合には被膜生成時間が長くなると、最大で 1.35 秒の電流立ち上がり時間があったが、ニッケル基超合金では全条件で立ち上がり時間は 0 秒であった。ここでの立ち上がり時間は、3～5 秒中の平均電流値の 90%の電流値に初めて到達するまでの時間である。

これらより、チタン合金でのみ生じる現象であり、走査電解加工において加工の妨げとなるのは電解加工前に生成される被膜が原因であると考えられる。

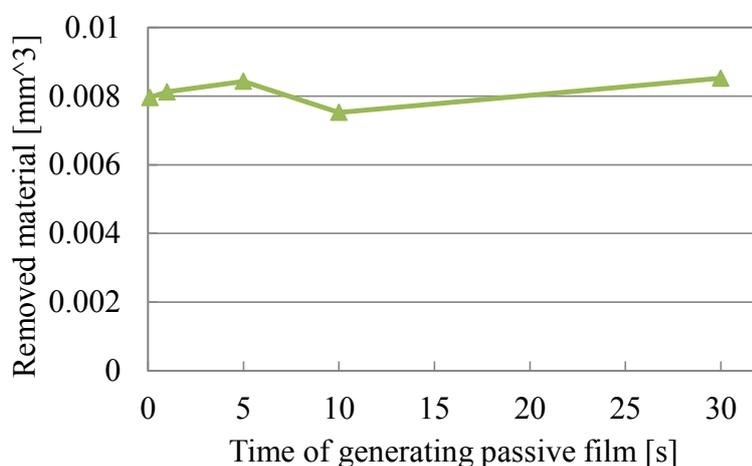


Fig. 5.10 Relationship between film generation time and removal material

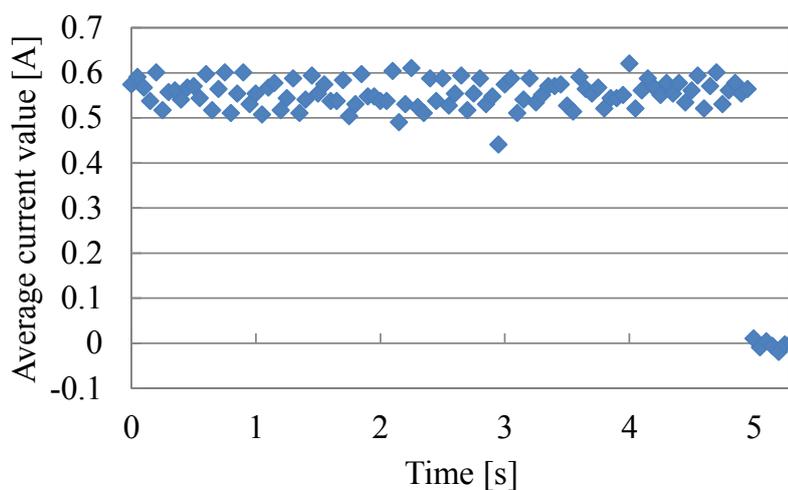


Fig. 5.11 Voltage and current waveform for Inconel718 (film formation 10 s)

5.1.3 不働態被膜生成電圧の影響

被膜生成の印加電圧と被膜上加工の印加電圧について、15 V と 20 V の組み合わせ全 4 パターン、すなわち①被膜生成 15 V - 被膜上加工 15 V、②15 V - 20 V、③20 V - 15 V、④20 V - 20 V とし、電圧によって被膜に差があるかを調査した。被膜生成時間は 1, 3, 5, 10 秒、被膜上加工は全条件で 5 秒とした。図 5.12 にその輪郭形状測定結果から算出した加工量を示す。凡例にある左側の電圧が被膜生成電圧、右側が被膜上での加工電圧である。

図 5.12 より、被膜生成電圧が同一の場合は、被膜上加工電圧が大きいほど、加工量が多くなる事が分かる。また、赤および青線で示された、被膜上加工 20V において被膜生成電圧 15 V と 20 V とを比較すると、被膜生成電圧 15 V の場合には加工量が約 2 倍大きくなる。これは、被膜生成時に生成される被膜が、電圧が低い場合には薄いことが原因だと考えられる。一方で、被膜上加工 15 V の場合には、被膜生成電圧が大きいほど加工量が多くなった。図 5.13 に、前項と同様に被膜上を加工中の平均電流値の推移を示す。図 5.13 より、被膜上加工電圧 15 V の場合には電圧と電流値が上昇し、安定するに至っていない。電流値が安定している場合には被膜破壊や材料溶出、陽極酸化、水素の発生等の反応が安定していることが考えられるが、15 V では 5 秒間では反応が安定しないこととなる。そのため、被膜生成電圧 20 V の場合、局所的に残留応力が大きくなる事が原因で被膜の破壊が比較的されやすく、このような結果が得られたと考えられる。また、緑および青線で示された、15 V の被膜生成電圧について、被膜上加工 15 V と 20 V を比較すると、15 V ではほぼ加工が生じないことから、被膜を破壊するために 15 V 以上のある程度の電圧が必要であると考えられる。

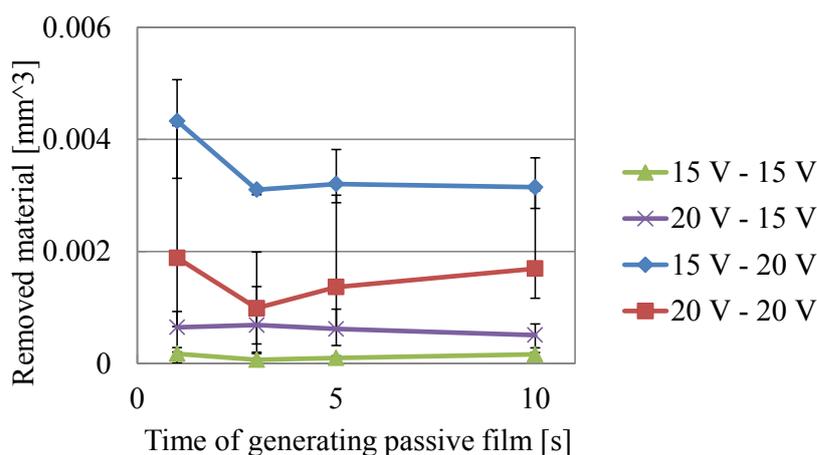


Fig. 5.12 Relationship between applied voltage and removal material

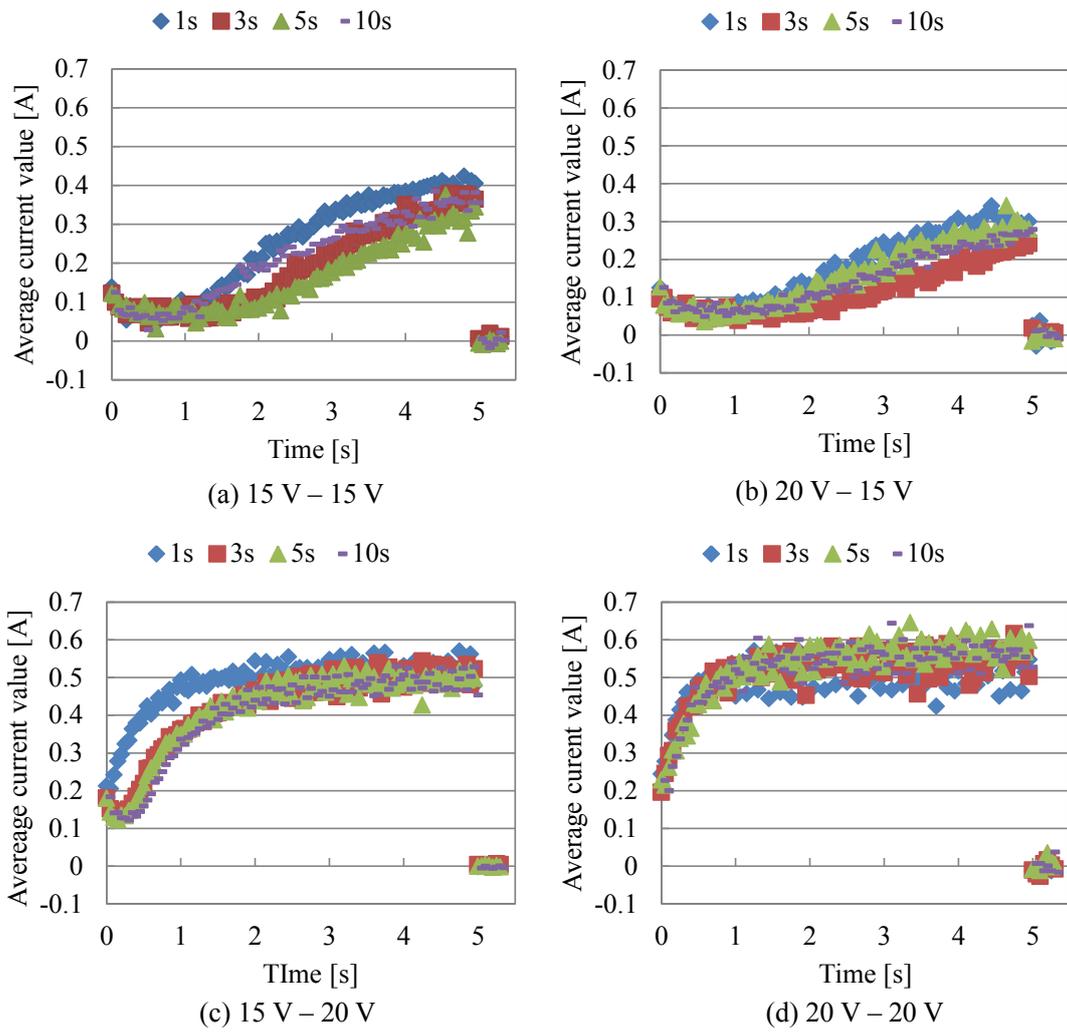


Fig. 5.13 Voltage and current waveform on passive film

5.2 材料溶出と不働態被膜生成の境界域での電解加工特性

前節の実験では被膜上の電解加工について調査したが、走査電解加工では、加工しながら電極を移動するため、被膜生成時と被膜上加工はより近くで、また、同時に生じる。そこで、電流密度が高く材料溶出が生じる箇所と被膜上に同時に電圧を印加することで、その界面での加工特性について調査した。

5.2.1 実験方法および実験条件

被膜を生成するための電圧印加を行い、その後生成した被膜上に工具を移動して電解加工を行った。実験条件を表 5.3 に示す。一定電圧での走査電解加工において被膜生成による加工量の減少が見られるため、本実験は被膜生成のための電圧値と被膜上での電解加工の電圧値は一定であり、十分除去加工が生じる 20 V とした。被膜生成時間を 0~5 秒まで変化させ、移動後の電圧印加時間は 5 秒である。図 5.14 に示したように、使用した工具における電極の幅 1 mm に対して、電極移動距離は 0.5 mm である。工具直下のみで除去加工が生じ、その周囲では不働態被膜が生成されるとすると、0.5 mm 工具を移動するため、電極の半分は被膜生成時に加工が生じる部分を再度加工することとなり、残り半分が生成された被膜上で加工を行うこととなる。被膜生成の電圧印加から被膜上の加工までは、全条件で 10 秒間とし、電解液は流したままである。

Table 5.3 Experimental conditions

Electrolyte	15 wt% NaCl aq
Flow rate	0.56 mL/s
Workpiece material	Ti-6Al-4V
Tool material	Brass
Gap width	70 μ m
Power supply	Pulse constant voltage
Pulse width	0.005 s
Pulse period	0.050 s
Voltage value	20 V
Time of passive film formation	0, 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 s
Machining time on film	5 s
Tool moved distance	0.5 mm

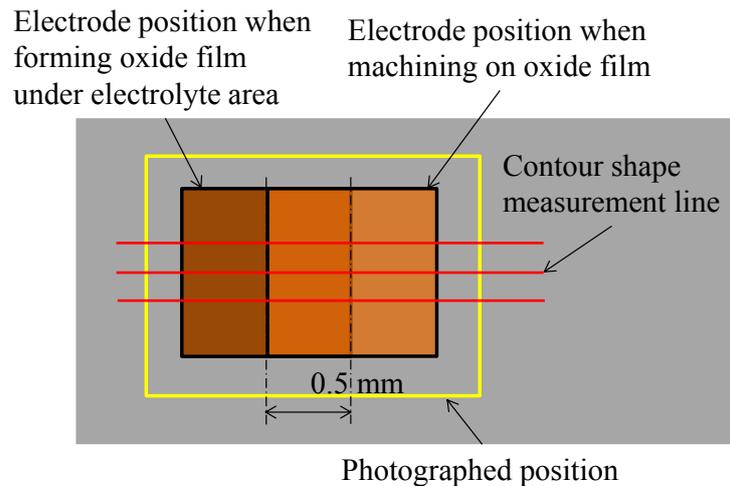


Fig. 5.14 Schematic view of experiments

5.2.2 実験結果

図 5.15 に加工痕の写真, 図 5.16 に加工痕の輪郭形状測定結果から加工量を算出してまとめたものを示す. 図 5.15 の 2 種類の枠線は左側が被膜生成時, 右側が被膜上加工時の電極位置の目安である. また, 図 5.16 の加工量は被膜生成による加工も含まれており, 破線で示した Standard value (基準値) は被膜が生成されないとき同じ電気量で除去される加工量を示す. これは, 被膜を生成させずに工具を停止した状態で 5, 10 および 20 秒の場合の加工量を同様に測定し, 線形に増加することを確認の上, 被膜生成と被膜上加工の合計の加工時間に対応する加工量を直線で示したものである. 加えて, 図 5.17 には, 3 か所の輪郭形状測定の結果から Y 軸方向に同じ箇所の測定結果の平均をとり, 平均の輪郭形状結果としたものを示す. 図 5.17 は 0, 0.1, 2, 5 秒の被膜生成時間の結果であり, 加工がまばらで判別が困難であったため, 測定結果の平均とした.

図 5.15 (a) に示した被膜生成時間がない場合では, 工具底面全域で除去加工が生じている. 一方で, 被膜生成時間がある場合にはその時間によらず, 被膜上での加工量が減少し, 加工がまばらになっている. 図 5.15 (b) 0.1 秒の結果においても被膜の影響が見られることから, 短時間に被膜は生成すると考えられる. また, 図 5.15 (d) や (e), 図 5.17 からは, 被膜生成時に電極直下にあり加工が行われる箇所と被膜生成領域との境目付近では, 特に加工が少ないことが分かる. 3.2.3 項に示した電流密度分布の解析結果より, 電流密度は電極から離れるにつれて減少するため, 境目は加工が生じない範囲では最も高い電流密度となるので, 電流密度が高いほど被膜の影響が大きいといえる.

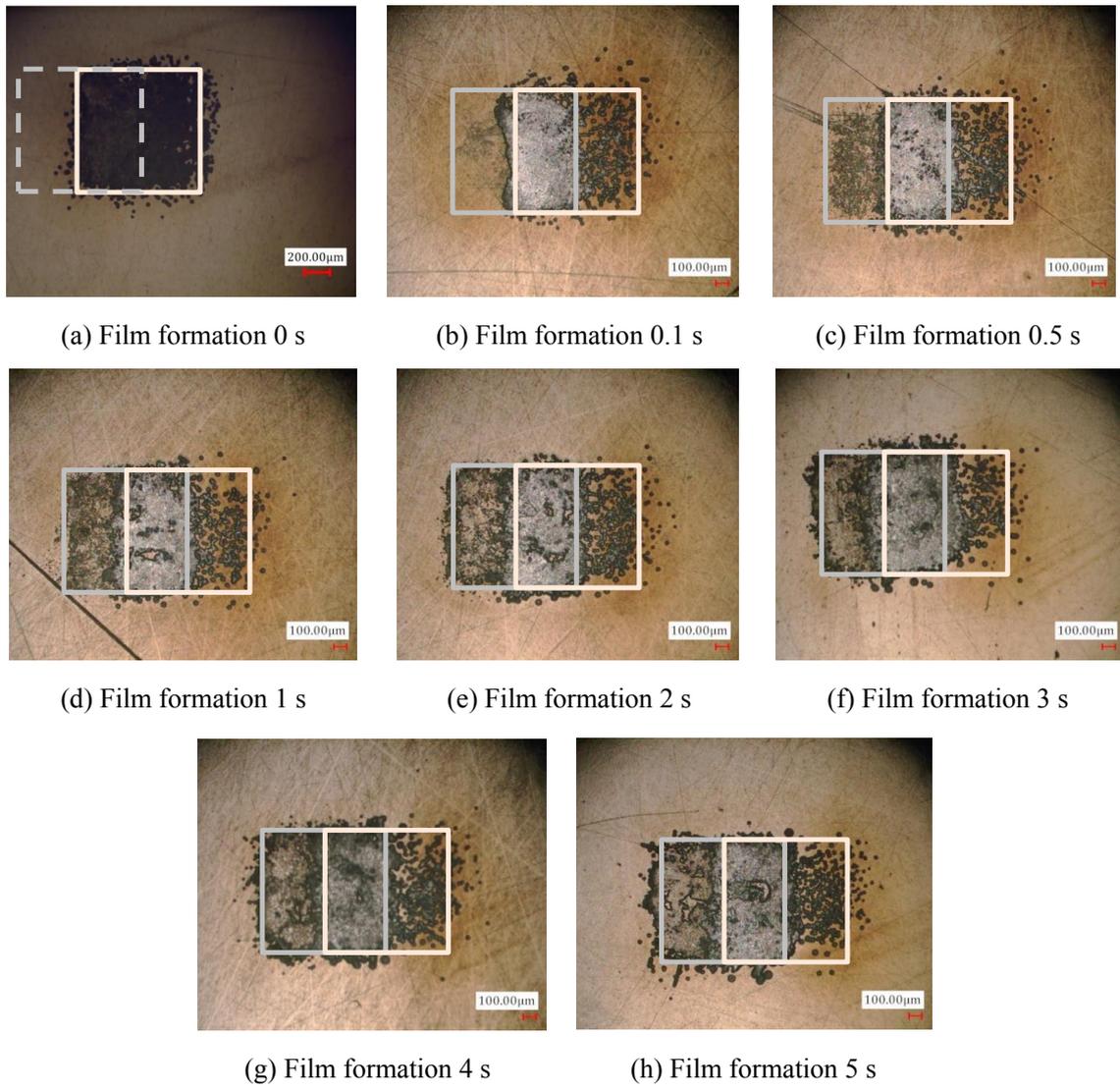


Fig. 5.15 Machining trace photos

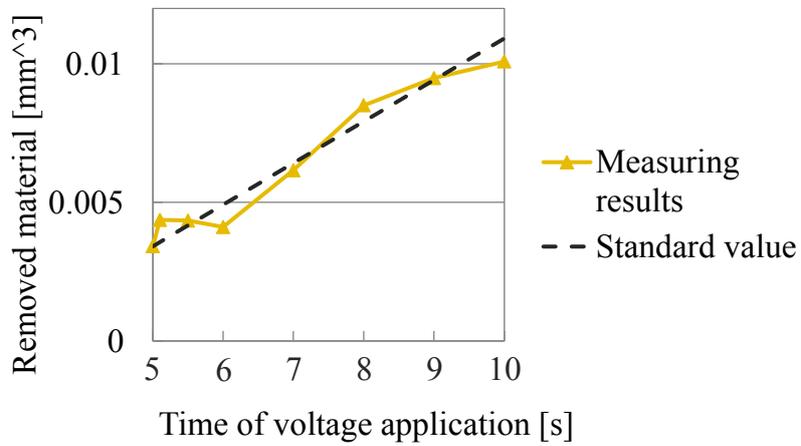


Fig. 5.16 Comparison of standard values and experimental results

図 5.16 より，基準値と本実験の加工量はほぼ一致する．しかし，5.1 節より，被膜生成の電圧印加と被膜上加工が電極幅以上に離れている場合には，加工量は被膜生成により減少し，また，図 5.15 の加工痕写真，図 5.17 の輪郭形状測定結果からも，被膜上では加工がまばらで加工量も少ない．この結果を基に，図 5.18 に被膜生成と材料溶出の境界領域でも加工特性の模式図を示す．図 5.18 に示したように，不働態被膜によって加工が妨げられるが，一度加工された場所では加工が進行しやすいと考えられる．電解加工ではないが，チタン合金の陽極酸化処理によって生成された不働態被膜では，一旦被膜の破壊が生じる

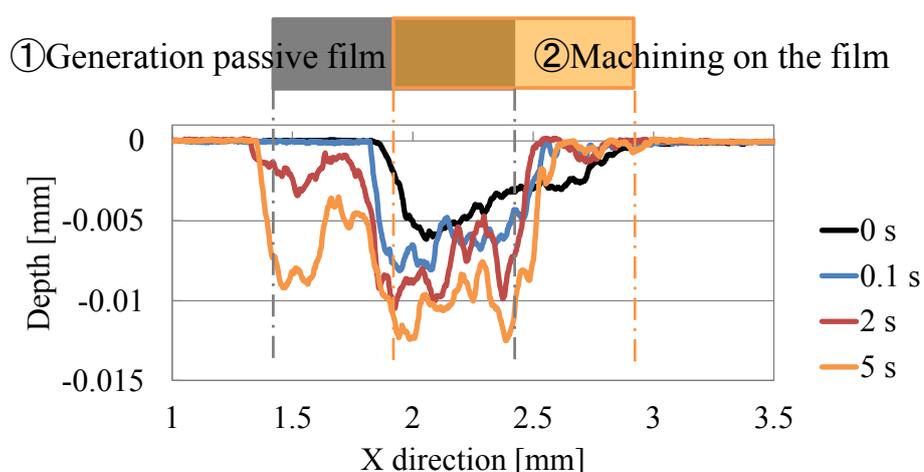


Fig. 5.17 Contour shape measurement results

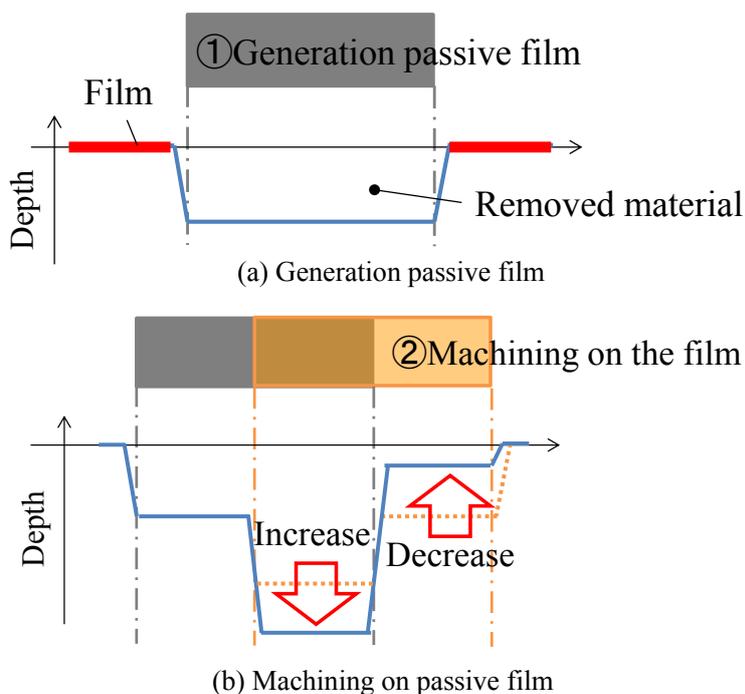


Fig. 5.18 Increase of removing material in places where material elution has occurred

とそこから浸食されることが報告されている[67, 73, 74, 70, 82]. 電解加工では一般に, 極間距離が広くなると電解液抵抗が大きくなり加工量の減少が見られるが, チタン合金の場合には, 不働態被膜によって電流が妨げられる一方, 電流が流れやすい箇所により, 電流が集中して流れ, この影響が極間距離よりも支配的になるためであると考えられる.

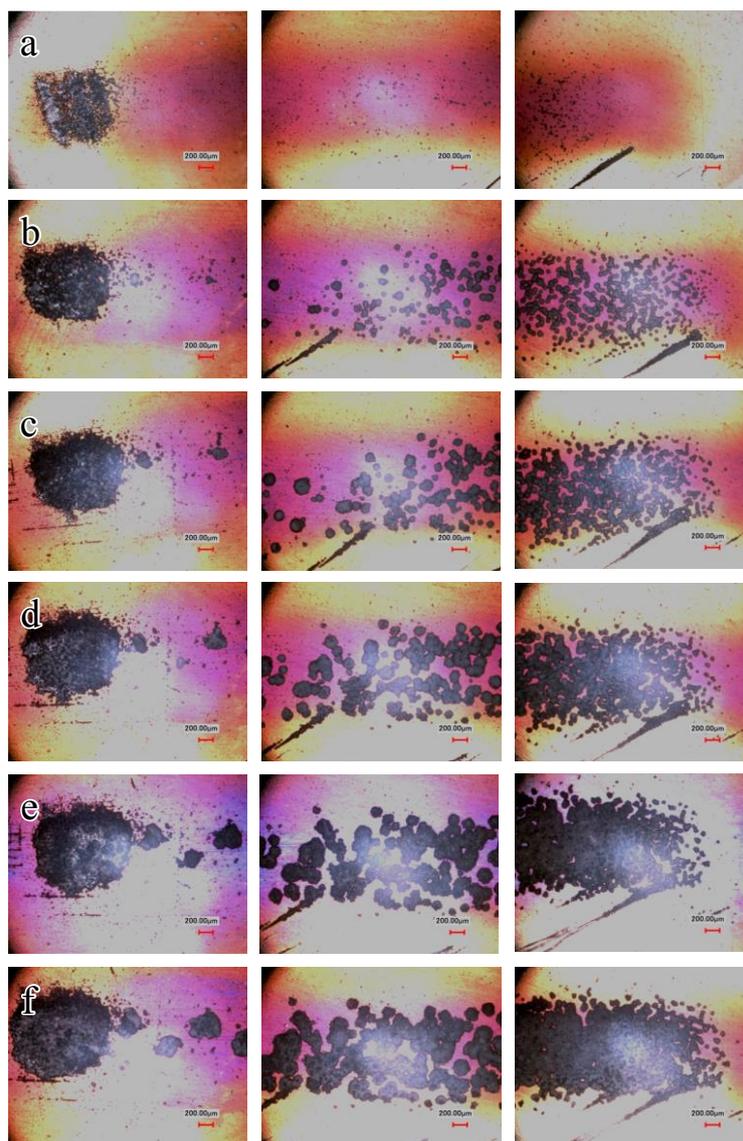


Fig. 5.19 Machining trace photos after (a) 1 processing, (b) 4 repetitions, (c) 7 repetitions, (d) 10 repetitions, (e) 13 repetitions, (f) 15 repetitions

5.3 被膜厚さと材料溶出の関係

陽極酸化により生成される不働態被膜が加工に与える影響を調査してきたが、被膜厚さおよび残留応力から考察する。

5.3.1 被膜厚さ

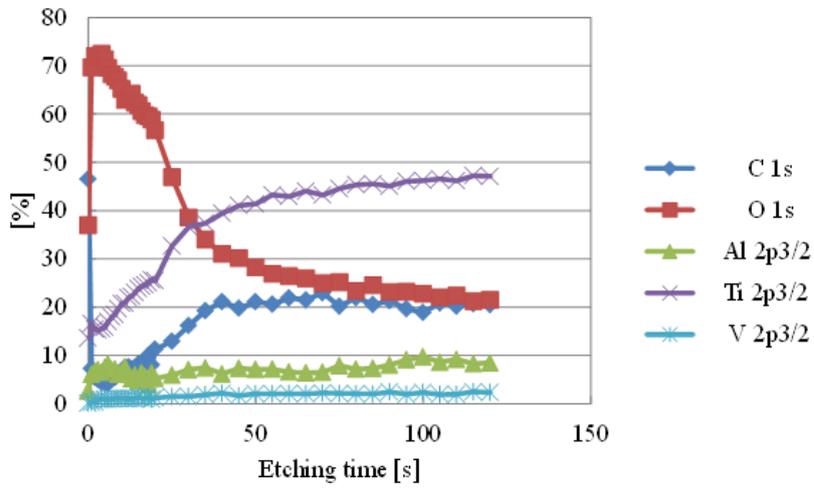
5.1 節の実験において、被膜生成時間が 4 秒前後までは、時間が長くなるほど加工量は減少したが、この原因として、被膜生成時間が長くなることにより被膜厚さが厚くなることが考えられる。そこで、被膜生成時間によって実際に被膜が厚く成長しているのかを調査した。被膜生成後の工作物を切断して電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ 10000 倍にしても明確な境目は観察されなかった。そのため、正確な深さは分からないが、被膜生成時間が異なる試料について比較することで被膜厚さの違いの有無を確認することができる。一般的な元素分析装置である X 線光電子分光分析装置 (XPS) [76]により、デプスプロファイルを行うこととした。

工作物として使用した Ti-6Al-4V の場合には、およそ 90 %がチタンであるため、酸化被膜は主に TiO_2 からなることが予測され[75, 77, 78], 酸素量を比較することで被膜厚さの目安とする。分析する元素は、酸化被膜の厚さを調べるため O, 合金の組成から含有量の多い, Ti, V, Al, チタンの溶解時に一時的に表面で反応すると思われる Cl, 最表面の元素分析で多く見られた C, の 6 種類とした。被膜を生成させ、電極から 2 ~ 3 mm 程離れた、除去加工は生じないが電解液領域にあることで被膜が生成される箇所を XPS (日本電子, JPS-9010TR) によるデプスプロファイルを行った。試料は、空気中などに長時間さらされると表面が変質してしまう可能性があったため、電解加工後の表面を超音波洗浄後エタノールで拭き、すぐにテープで保護した。その上で、放電加工機により分析できる大きさに切断し、分析の直前にテープをはがし、粘着箇所をエタノールで拭きとった。分析は、①未加工面、②5 秒間被膜を生成した面、③30 秒間被膜を生成した面の 3 種類で行った。現在までに行った実験で、②の条件では被膜上での電解加工時の加工量が少なくなり、③の条件では加工量が多くなる結果が得られている。①は比較のために用意した、ラッピング加工の前加工のみ行い電圧は全く印加していないものである。② および③は、工具は動かさずに、表 5.4 に示した条件で 5 秒、30 秒の電圧印加をそれぞれ行い、試料を作成した。エッチングレートは分析結果の変化が安定するまで 1 秒ごと、その後変化がなくなるまで 5 秒ごととした。エッチングは XPS のエッチング機構を用い、Ar イオンビームを加速電圧 500 V, エミッション電流 8.6 mA の条件で行った。エッチング装置のエッチング深さは、 SiO_2 換算で 250 Å/min であり、Ti 単体では 150 ~ 380 Å/min となる。しかし、チタン合金のエッチング量は不明であり、Ti と TiO_2 でも異なるため、具体的なエッチング深さは分からない。

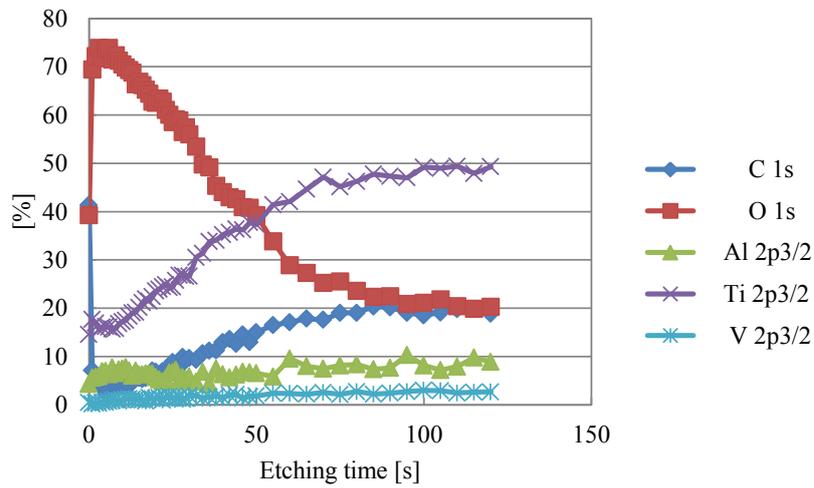
ピーク高さによる半定量計算結果を図 5.20 に示す。Cl の測定データはどの試料においても、ピークが見られなかったため、含まれていないものとして計算した。Ti-6Al-4V の組成を考慮すると、合金内部に実際に 20%程度の C を含有していることは考えにくい。半定量分析のアルゴリズムにより C と同定された X線エネルギーは表面と内部で異なっているため、他の元素とのスペクトルの干渉が生じこのような結果となったと考えられる。しかし、酸素量の変化の傾向をつかむことを目的とした本研究においては問題なく、この結果を用いる。また、図 5.21 に 0 ~ 30 秒までの酸素の結果のみ、3 条件まとめて示す。全ての結果において、最表面には炭素が多い結果となった。電解加工の前加工として、ダイヤモンド砥粒を用いたラッピング加工を行っているため、洗浄後も砥粒が残ってしまいこのような結果となった、もしくはエタノールでの拭きとりのために有機物の残りが生じたと考えられる。図 5.20 より、どの条件でも、表面に近いほど、酸素が多く、深くなるほど酸素は少なくなることが分かる。図 5.20 (a) は電解加工を行っていない面であるが、空気中の酸素と反応し形成された、自然酸化被膜がある。図 5.21 より、(a) 未加工面ではエッチング時間 5 秒、(b) 被膜生成時間 5 秒では 8 秒、(c) 被膜生成時間 30 秒では 26 秒まで値がほぼ変化しないため、この部分が被膜厚さに対応していると言える。そのため、電圧印加時間 30 秒の場合、チタン合金のエッチングレートは不明であるが、 $150 \text{ \AA}/\text{min}$ と仮定した場合は、厚さは 65 \AA であり、 $380 \text{ \AA}/\text{min}$ と仮定した場合は、 165 \AA である。本研究の実験条件においては、不働態被膜の厚さは数十~百数十 \AA オーダーと推定できる。また図 5.20 より、その後は (a) で 40 秒、(b) で 60 秒、(c) で 70 秒程度まで酸素が減少し、それに対応するようにチタンは増加しているため、この間は徐々に TiO_2 が減少し金属のチタンが増加している。この分析結果から、電解加工時の低電流密度領域では酸化被膜が形成されており、被膜生成時間が長いほど被膜が厚くなることが明らかとなった。

Table 5.4 Experimental conditions

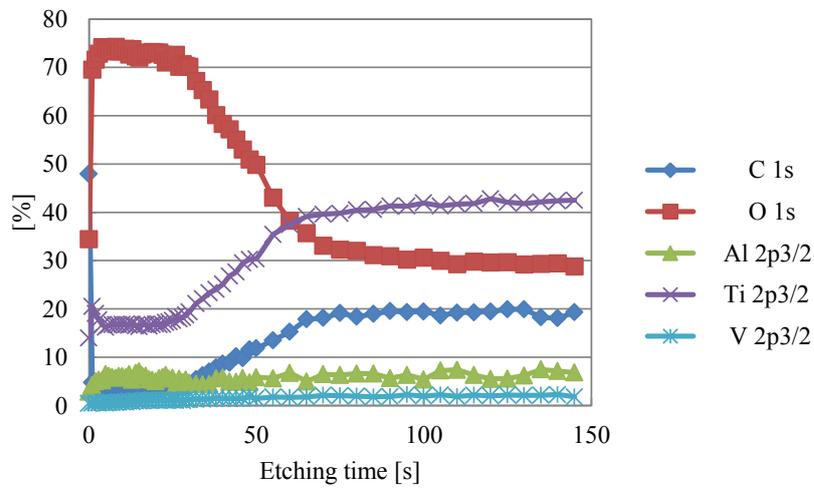
Electrolyte	15 wt% NaClaq
Flow rate	0.56 mL/s
Workpiece material	Ti-6Al-4V
Tool material	Brass
Gap width	70 μm
Power supply	Pulsed constant voltage
Pulse width	0.005 s
Pulse period	0.050 s
Voltage value	20 V
Machining time on passivation film	0, 5, 30 s



(a) Without ECM



(b) 5 s



(c) 30 s

Fig. 5.20 Analysis results

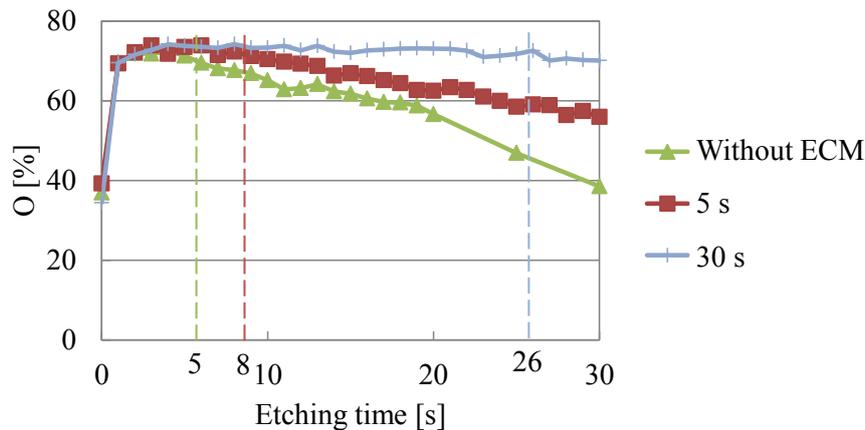


Fig. 5.21 Analysis results of oxygen

5.3.2 被膜の残留応力

前項の結果から、被膜生成時間が長いほど被膜が厚くなることが分かるが、加工量が増加する原因は不明である。そこで、被膜が厚いほど残留応力が大きくなってき裂が生じやすくなり、加工されやすくなることが考えられ[68, 69], 残留応力の測定を行った。被膜の残留応力の測定方法は、X線を利用したものや電子線を利用したものなど様々であるが[79, 80], 前節より被膜は薄いため、最も材料内部への侵入が少ないX線を利用したものとした。測定装置は、ポータブル型X線残留応力測定装置（パルステック社, μ -X360s）である。本装置は、原子により散乱したX線が、入射X線と結晶面がなす角で回折するブラッグの法則を用いたものである。応力による格子面間隔の変化が回折角の変化となりひずみが分かり、ひずみからフックの法則で応力を求めることができる。試料は同様に①未加工面, ②5秒間被膜を生成した面, ③30秒間被膜を生成した面の3種類とした。

前項より被膜厚さは、エッチング深さが $250 \text{ \AA}/\text{min}$ であるとすると、最も厚くても 108 \AA 程度であるが、この装置は深さ 10 \mu m 程度までの残留応力を測定するものである。測定の結果、電解加工を行っていない部分でも試料によって $-40 \sim -500 \text{ MPa}$ (負は圧縮方向の応力) と差が大きいことが分かった。これは、材料を形成する際に生じる残留応力であると考えられ、ラッピング加工により残留応力のある層が徐々に取り除かれていくため、大きな違いがあったのだと考えられる。そこで、一度測定した場所で被膜を生成させ、同様の場所を測定することとした。事前の測定により残留応力がほぼ等しく -60 MPa 程度の複数箇所にそれぞれの条件で電解加工を想定した電圧印加を行い被膜を生成させ、改めて残留応力を測定した。なお、同じ場所で複数回の測定を行い、再現性とばらつきを確認している。よって、 10 \mu m 深さの残留応力が測定されるため、母材と被膜を合わせた残留応力とはなるが、残留応力の変化は正しく測定されていると考えられる。

図 5.22 に残留応力の測定結果を示す。エラーバーは最大値と最小値である。未加工の場合と比べ、電解作用により被膜生成された場所では残留応力の値が大きい。このことより、

被膜は引っ張り方向に応力が働いていることが分かる。また、被膜生成時間が長い方がより違いが大きいことが分かる。これらの残留応力の測定は、数十～数百 Å の被膜厚さ以上の 10 μm 範囲の平均値であるので、実際には被膜部分により大きな力がかかっていることになる。よって、被膜上では、引っ張り方向に力が働き、これが被膜のクラックや孔の発生につながると考えられる。さらにこのクラックや孔が加工されやすいことで、被膜生成時間が 30 秒の場合には被膜が厚くなるのにも関わらず、加工量は増加すると考えられる。

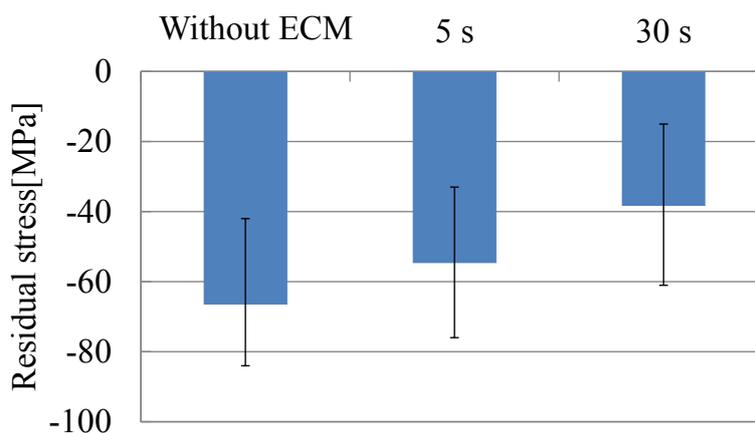


Fig. 5.22 Residual stress

被膜生成によりこのような応力の変化が生じた理由について、TiO₂ の格子面間隔が母材よりも大きい可能性が挙げられる。本研究で使用したチタン合金は Ti-6Al-4V、すなわち α + β 型の二相混合組織であり、熱処理条件等によっても相状態が変化するため正確な格子間隔を求めるのは困難である。そのため、ここでは母材の平均の格子間隔を α 相の面積率をおよそ 80 % [85] と仮定する。α 相は六方最密格子であり、格子定数は a = 2.9503 Å, c = 4.683 Å, 一方、β 相は体心立方格子であり、a = 3.282 ~ 3.294 Å である [86]。残留応力測定機により測定された回折環に不連続な偏りが見られなかったことから、結晶粒は細かく、様々な向きの結晶粒が存在していると思われる。次に、TiO₂ の結晶構造であるが、正方晶系であり、ルチル型の場合には a = 4.594 Å, c = 2.959 Å, アナターゼ型では a = 3.74 Å, c = 9.39 Å である [87]。このことから、二酸化チタンの方が平均的な格子間隔が広く、残留応力が大きくなる方向へ遷移したと考えられる。しかし、一般的なリン酸溶液による陽極酸化処理によって生じる酸化チタンの場合、アモルファス構造をとることもあり [88]、電解加工で生じる不動態被膜に関しても詳しく結晶構造を分析し、残留応力への影響について調査する必要がある。また、A.Mazzarolo ら [42] は、陽極酸化処理に関する酸化チタン膜の成長過程において、酸素イオンが被膜内を移動する過程で電子を失うことで被膜内に酸素気体の空洞が生じる可能性を示しており、本研究においても被膜中に酸素気体の生成や格子欠陥等が生じている可能性も考えられ、更なる研究が必要である。

5.3.3 電解加工における不働態被膜の影響に関する考察

被膜が厚くなることによる加工の妨げとそこに生じるクラックや孔の発生による加工の促進作用はトレードオフの関係にある。5.1 節の実験結果および 5.3 節の結果より、20 V では電極からの距離によって 0.4 ~ 0.5 秒の低電流密度にさらされることにより不働態被膜による加工の妨げが最も大きくなる。それ以上の低電流密度時間があると、被膜の成長に比べて破壊されやすくなる要素が大きくなり、徐々に加工量は増加する。低電流密度における被膜の成長およびクラックや孔の発生は広範囲で行われるため、被膜が成長するほど高電流密度での加工では広範囲にわたって加工が生じることとなる。3.2 節の実験結果も合わせて考察すると、被膜が薄い場合には電流密度が高い箇所が優先的に加工され、低電流密度時間が長い場合には、被膜が厚く破壊が困難になり、一度被膜が破壊され加工が進行している場所で特に加工が進行する。また合わせて、少し離れた場所でも被膜の生成とともにクラックや孔は発生しているため、厚い被膜を破壊するよりもクラックや孔に電流が流れ、そこから加工がなされると考えられる。

5.4 5 章のまとめ

本章では陽極酸化により生成される不働態被膜の影響を調査した。被膜を生成させる条件によって、主に以下のことが明らかとなった。

- 1) 被膜生成時間が長くなるにつれ加工量は減少し、その後加工量は増加する
- 2) 被膜の影響は電極近傍で特に大きくなる
- 3) 被膜生成電圧が高い方が加工量の減少は大きくなる
- 4) 被膜生成時間が長いほど被膜は厚くなるが、引っ張り方向に応力が生じることで、局所的な加工が行われやすくなる

よって、チタン合金の均一な走査電解加工のためには、被膜生成時間を短くすることが肝要である。

また、5.3 節の結果より、3.3 節のモデルで示したように、加工前に低電流密度領域にあることで被膜が厚くなること、および、被膜が厚くなるとクラックや孔が生じ、そこから加工が進行することが裏付けられた。

第6章

走査電解加工実現のための工具設計

本章では、短い低電流密度時間と一定以上の高電流密度時間を両立するための電解液領域の狭い電解液吸引工具を提案する。工具寸法と加工条件の決定方法に関して1節に、提案する工具の構造を2節、提案工具を用いた時の電流密度分布について3節、提案工具による走査電解加工での均一加工の実現について4節、より高品質な加工面を得るための課題について5節に述べる。

6.1 工具寸法と加工条件の決定方法

まず、電流密度、酸化被膜の生成、酸素ガスの発生、工作物の溶出の関係を図6.1に示す。図に示すように、電流密度の範囲は、 I_{f1} 、 I_{f2} 、 I_m の3つに分類できる。電流密度が閾値 i_{f1} よりも低い範囲 I_{f1} では、すべての電流が酸化被膜の形成に消費され、電流密度が閾値 i_{f1} と i_{f2} の間の範囲 I_{f2} では、印加された電流が酸化被膜の生成と酸素気体の発生に消費され、電流密度が閾値 i_{f2} よりも高い範囲 I_m では、酸化被膜の生成と酸素の発生に加えて、材料の溶解が発生する。電流密度分布や閾値 i_{f1} 、 i_{f2} を理論的に求めることは困難であるため、実験的にこれらを特定した上で、以下に示す工具寸法や加工条件を決定するための手法を提案する。

I. 電流密度が材料溶出の閾値 i_{f2} よりも高い領域を実験から明らかにする。

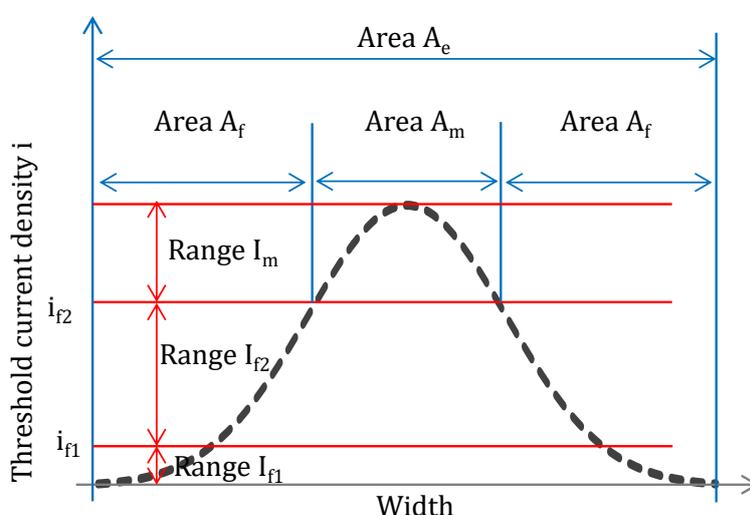
加工が生じる領域を求めるために、工具を停止した状態で加工後に加工痕の形状を測定する。本研究ではデューティ比10%、20Vで20秒間の加工を行い、加工深さが0.001mmよりも大きい領域は、材料溶出閾値 i_{f2} よりも高い電流密度にさらされているとした。この領域を高電流密度領域（図6.1領域 A_m ）と定義する。電解液に接触しているすべての部分に電流が流れるので、電解液が存在し、かつ高電流密度領域以外の領域を低電流密度領域（領域 A_f ）と定義する。

II. 工具の寸法または走査速度を決定する。

チタン合金の走査電解加工を実現するためには、生成された被膜を破壊して母材を溶出するために、高電流密度領域が工作物表面のある点を通過するまでの時間が、ある一定の T_m よりも長いこと、かつ、厚い被膜の生成を避けるために、低電流密度領域がある点を通

過するまでの時間がある一定の T_f よりも短いことが必要であると、前章までに結論付けた。第4章の結果より、極間距離 $70\ \mu\text{m}$ 、電極幅 $1\ \text{mm}$ 、デューティ比 10% 、 $20\ \text{V}$ の条件における Ti-6Al-4V の加工では、 T_m は 0.67 秒、 T_f は 1 秒である。

工具の通過時間は、走査速度と領域 A_m および領域 A_f の大きさによって決まるため、適切な走査速度を選択するか、工具設計によって工具サイズを調整するかを選択が可能である。前章までの実験で使用した吸引工具では、極間距離および電気条件を変更しなければ走査速度の変更では T_m および T_f を同時に満たすことはできないため、これらを満たす新たな工具を設計し、その効果を検証する。



A_e : Whole Area where current flows, determined by the area where electrolyte exists
 A_m : Area where material dissolution as well as oxide film formation and gas generation occur under high current density, determined by observing the machined mark
 A_f : Area where only oxide film formation and gas generation occur due to low current density, determined by $(A_e - A_m)$
 i_{f2} : Threshold current density to dissolve the base material, determined according to the start of material dissolution

Fig. 6.1 Schematics of method to identify the threshold current density and the low and high current density areas

6.2 提案工具の構造

I. 工具構造

従来の工具と比較する必要があるため、電極は従来と同じ真鍮製であり、工作物との対向面は $1 \times 1\ \text{mm}$ の正方形とした。流路をアクリルによって設ける点も同じである。図 6.2 (a) に工具の模式図、(b) に工具底面の電極付近拡大写真を示す。

工具はねじとチューブの他、電極と 2 つの亚克力部品から成る。一枚の亚克力に電極の厚さの溝と、同じ深さで流路を削ってあり、もう一枚の平らな亚克力で蓋をするように構成されている。工具底面は組立後に加工しており、最底面は X 方向に 4 mm、Y 方向に 10 mm の角型で、この面は他に比べ 0.3 mm 低くなっている。従来の工具底面は 19 mm 四方であったので、小さくしたことで電解液の広がりが抑えられる。また、従来は 20 μm 深さの長穴溝を設けることで流路としていたのに対して、本工具は電極も底面と同じ高さにあるため、工作物と通電させることができ、初期間隙の設定が容易になる。組立に際して、電極のねじ固定部が底面から離れた場所であったため、特に下部で漏れが生じやすかった。

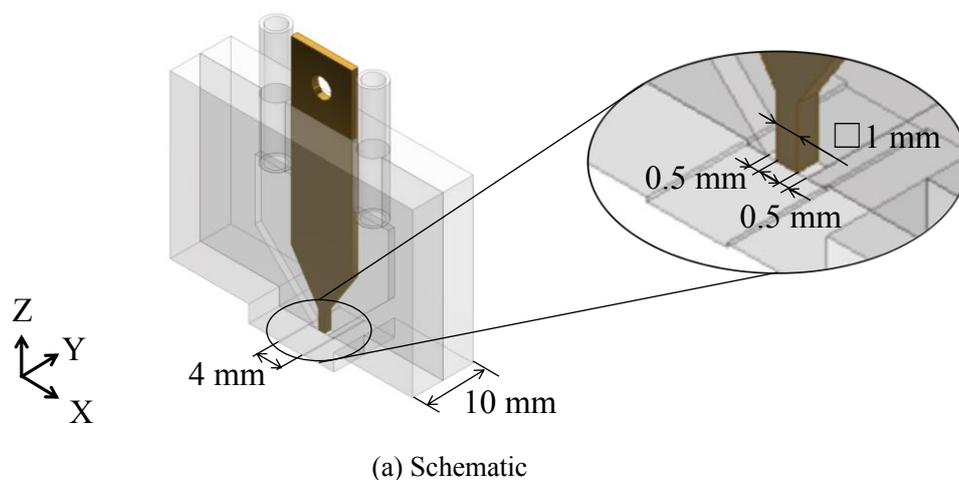


Fig. 6.2 New suction tool

しかし、流路が約 0.5 mm と狭いため粘性のある接着剤による固定は困難であった。そこで、図 6.3 のように、電極にフッ素樹脂であるパイプシールを巻きつけ、接着材スーパーX（セメダイン社製）を片面にのみ薄く塗り、ねじ止めを行った後、漏れが生じやすい下部をバイスで押さえつけた状態で、スーパーX が完全に固まるまで 20 時間程度乾かした。これにより、漏れや塞がりは無くなった。塞がりの有無は水が吸引されることで確認した。漏れは、ポンプで吸引した状態でポンプの吸引側に接続されているチューブを折り流れなくした場合と、工具底面を指で押さえつけた場合との吸引圧力を測定し、どちらも 50 kPa と等しくなったことから確認した。

電解液の漏れを無くするため、フッ素樹脂で電極を覆ったため、正確な流出口・吸引口の大きさを算出できないが、およそ $565\ \mu\text{m} \times 1227\ \mu\text{m}$ と、 $462\ \mu\text{m} \times 1227\ \mu\text{m}$ であり、流出口・吸引口の断面積は従来の 1/10 程度である。また、流入口・流出口の大きさが変化したため、従来の工具とポンプ出力を等しく、極間距離 $70\ \mu\text{m}$ とした場合には電解液流量が従来は 0.56 mL/s であったのに対して、本工具では 0.18 mL/s とおよそ 1/3 となった。

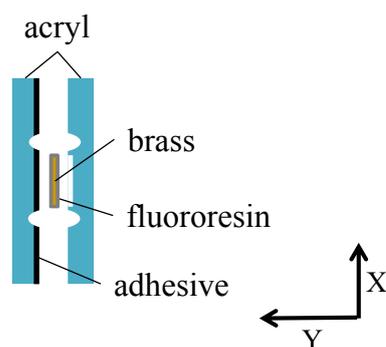


Fig. 6.3 Construction of assembly surface

II. 電解液領域

実際に電解液が存在し電流が流れる領域が狭くなるかを調査した。従来の工具と同様に酸化被膜による変色を観察することによって行った。工具を停止させた状態で、パルス間隔 50 ms、パルス幅 5 ms の 25 V パルス電圧を 5 分間印加し、電解加工後のチタン合金表面を観察し、変色のあった箇所を電解液が存在する範囲であると判断した。観察は光学顕微鏡で行った。最低倍率の 100 倍を用いたが変色領域全体は一度に撮影できない大きさであるため、複数枚の撮影結果を合わせることで調べた。

図 6.4 に顕微鏡により撮影した結果を示す。酸化被膜の影響で変色していることが分かる。この写真より、電解液範囲をおよそ青い線で示した楕円形で表すことができる。この楕円は長径 4.1 mm、短径 3.8 mm である。電極直下以外を低電流密度領域であるとする、X 軸方向に往復で走査する場合では、低電流密度領域が従来工具で 13.4 mm から電極の大きさ 1 mm を引いて 12.4 mm であるのに対して、本工具では 3.1 mm と 1/4 程度に減少する。

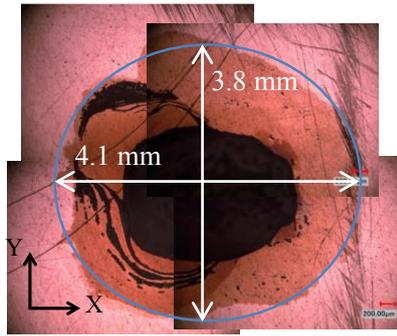


Fig. 6.4 Electrolyte area of new tool

6.3 電流密度解析結果および工作物表面の酸化被膜生成

工具底面に広がる電解液と流入・流出口の概略図を図 6.5 に示す。前章までの走査電解加工では工具の走査は X 軸方向に行われたため、工具電極の中心を通る X 軸断面の電流密度分布を解析する。3.2.3 項で電流密度領域を解析したのと同様に、電解液領域のみを図 6.6 のように変更し、提案工具を用いた場合の工作物表面の 2 次電流密度分布解析を行った。その解析結果を電解液領域が大きい今までの工具の結果と合わせて図 6.7 に示す。なお、比較しやすいよう、縦軸は対数表示してある。

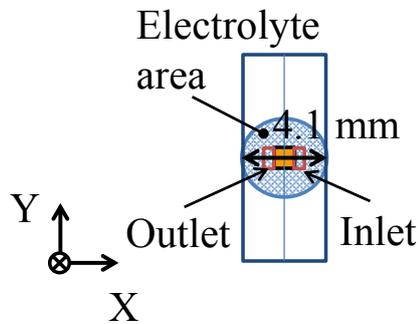


Fig. 6.5 Electrolyte area of new tool

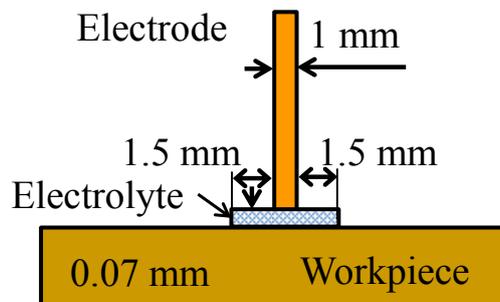


Fig. 6.6 Schematic view of analysis area

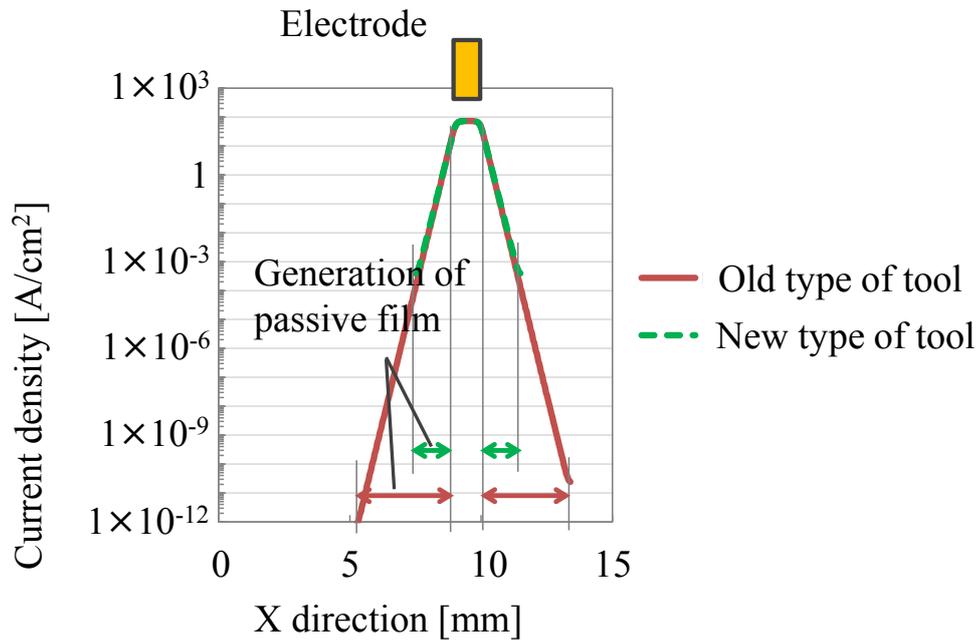


Fig. 6.7 Difference in current density distribution depending on the electrolyte region

6.4 提案工具による均一加工の実現

新たに作製した電解液領域を狭くした吸引工具を用いて走査電解加工を行う。実験条件は表 6.1 である。従来の吸引工具での加工結果との比較のため、できる限り同条件となるようにしたが、流量のみ異なる。提案工具では流路が狭いため、従来工具のおよそ 1/3 の流量であるが、電解加工では一般に、電解液温度の上昇抑制と反応生成物の除去のために十分な電解液流量が必要であることから[9]、この流量の減少によって良好な加工結果得られるようになるとは考えにくい。本工具は電極が底面と同一面上にあるため、工作物と接触させることが可能であるため、吸引圧力ではなく、通電した位置から Z 軸を動作させる方法で初期間隙を 70 μm 以上となるよう設定した。4.3 節にて行った走査電解加工では、90 mm/min の走査速度で加工量が最大であり、大電流が流れる時間を十分確保できると考えられたため、走査速度は 90 mm/min とした。X+方向に 20 mm 走査加工した後、電源は印加したまま X-方向に 20 mm 戻るといった往復の加工を 15 往復行った。

図 6.8 に加工痕の輪郭形状測定結果、図 6.9 に加工痕写真を、図 6.10 に加工全体のレーザ測定結果を、従来の工具での同条件の加工結果と合わせて示す。図 6.8, 6.9, 6.10 より、電解液領域が小さい工具では走査電解加工において、加工がまばらになったり走査に従って加工量が変化したりせず、均一な加工が可能である。加工痕形状はスポット状の加工では

なく、面全体が加工されている。また、新工具で加工した溝底面の表面粗さ測定結果を図 6.11 に示す。従来の工具で加工した面については、図 6.8 および図 6.9 に示すように未加工の部分があり、表面粗さを測定できなかった。図 6.11 より、走査方向に沿った X 方向の表面粗さは、その直角方向である Y 方向の表面粗さよりもかなり小さいことがわかる。これは、工具と工作物の相対的な動きが、走査方向の表面粗さを滑らかにする効果があるためである。

また、図 6.12 に電解液領域から予想される低電流密度時間を示す。90 mm/min で走査する場合を考えると、従来の工具では X+方向への走査時には加工前に低電流密度領域にある時間が 2.6 秒、X-方向への走査時には 5.7 秒と長いのに対して、提案工具では、1.0 秒と短くなる。

Table 6.1 Experimental conditions

Electrolyte	15 wt% NaClaq
Flow rate	10.8 mL/min
Workpiece material	Ti-6Al-4V
Tool material	Brass
Gap width	70 μm
Scanning speed	90 mm/min
Power supply	Pulsed constant voltage
Pulse width	0.005 s
Pulse period	0.050 s
Voltage value	20 V

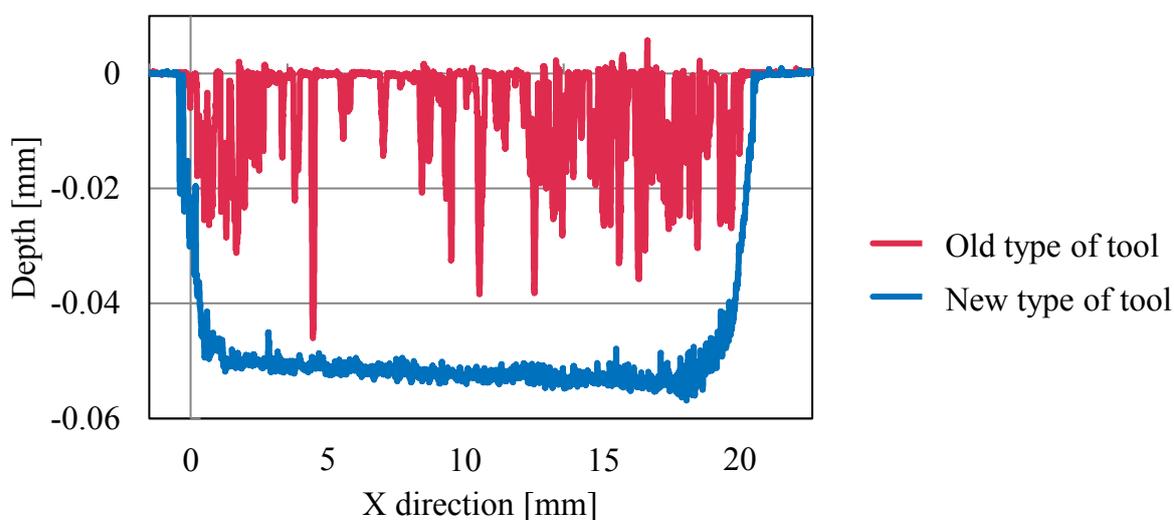
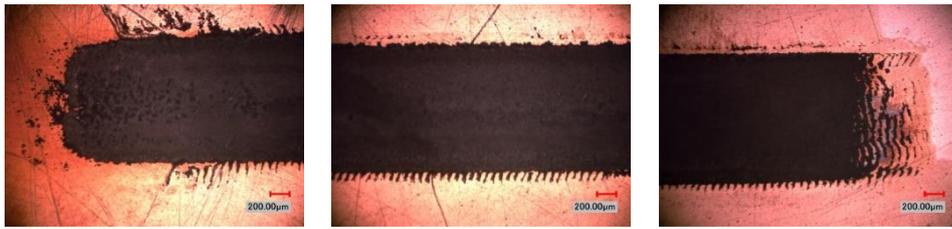
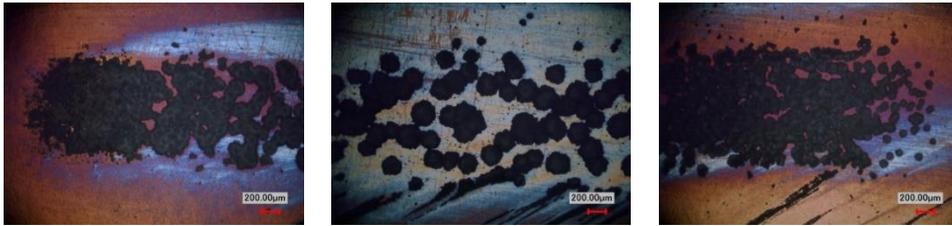


Fig. 6.8 Contour shape measuring result of X direction

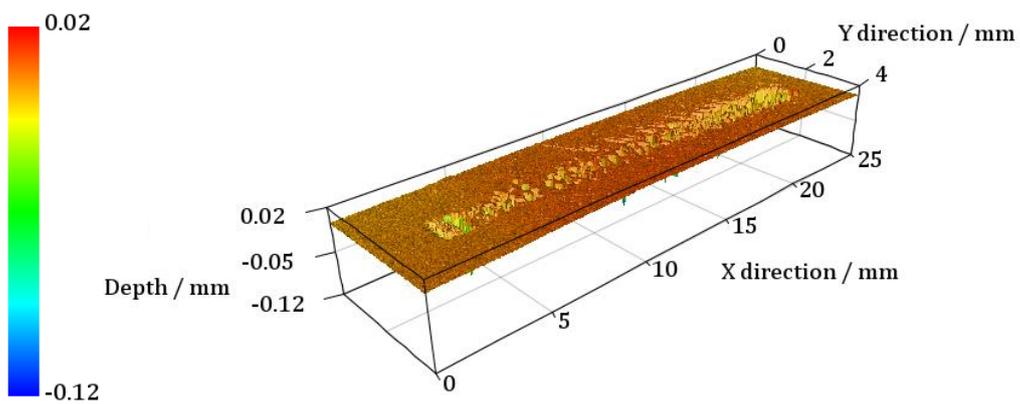


(a) New type of tool

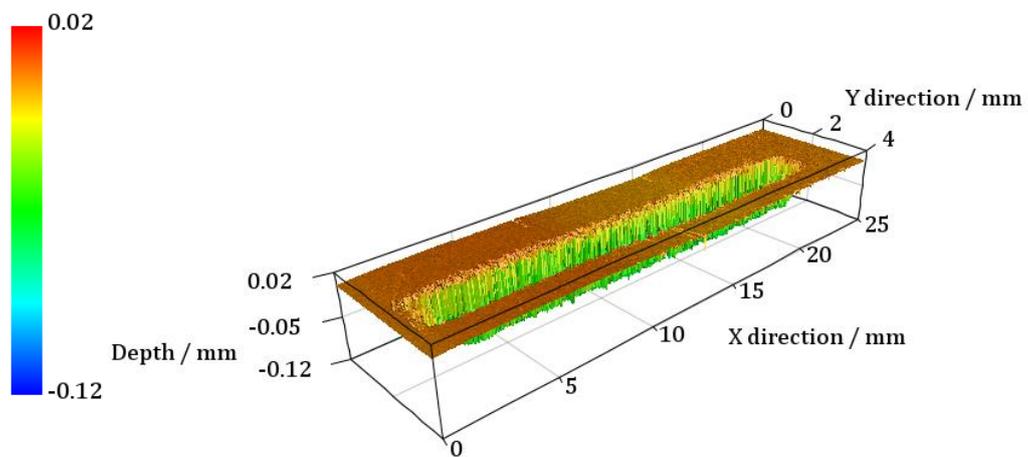


(b) Old type of tool

Fig. 6.9 Photo of machining mark



(a) Old type of tool



(b) New type of tool

Fig. 6.10 Three-dimensional shape of the machined groove

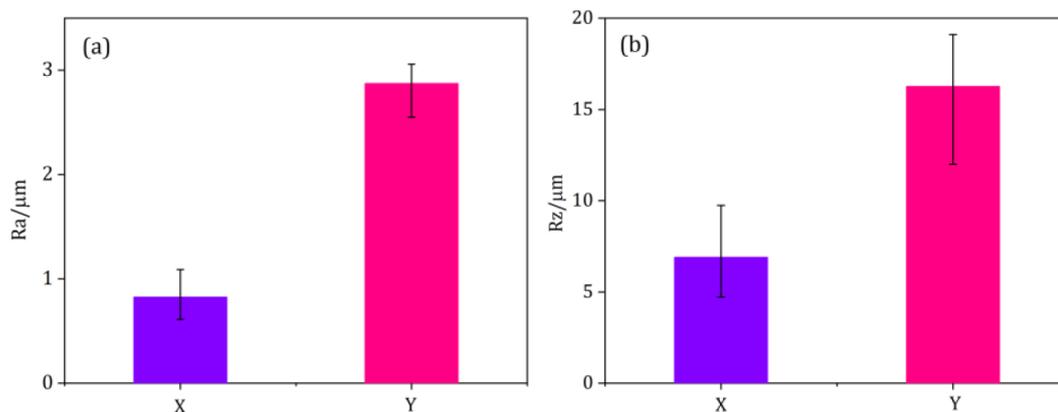


Fig. 6.11 Surface roughness on the bottom surface machined with new type of tool in scanning direction X and its perpendicular direction Y, (a) Ra and (b) Rz

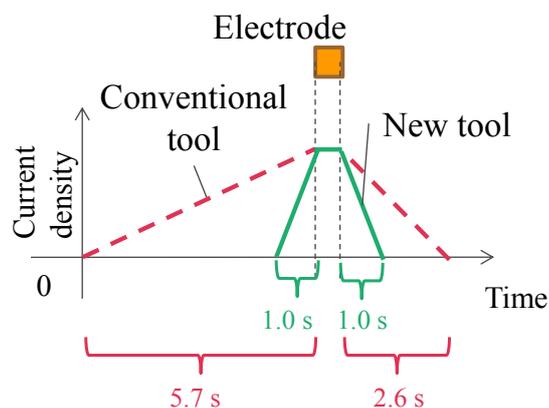


Fig. 6.12 Time in the low current density area

4章で述べた、工具を走査させずに台形波を印加した実験における、台形波の立ち上がり時間が1秒と5秒の結果をそれぞれ図6.13に、5章で述べた、被膜生成時間1、5秒の結果を図6.14に示す。これらの立ち上がり時間、被膜生成時間が図6.11に示した低電流密度領域にある時間に対応している。図6.13、6.14より、被膜生成1秒では面全体が加工され、5秒ではまばらな加工となっていることから、提案工具による加工では、低電流密度領域時間が短くなることで均一な加工となったと言える。

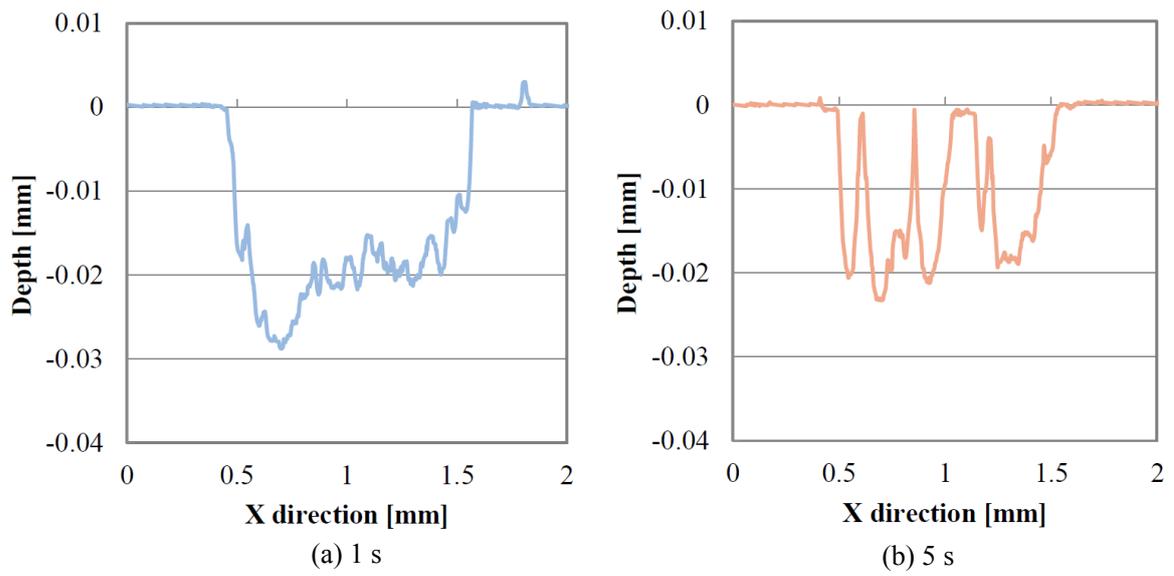


Fig. 6.13 Experiments with different rise times

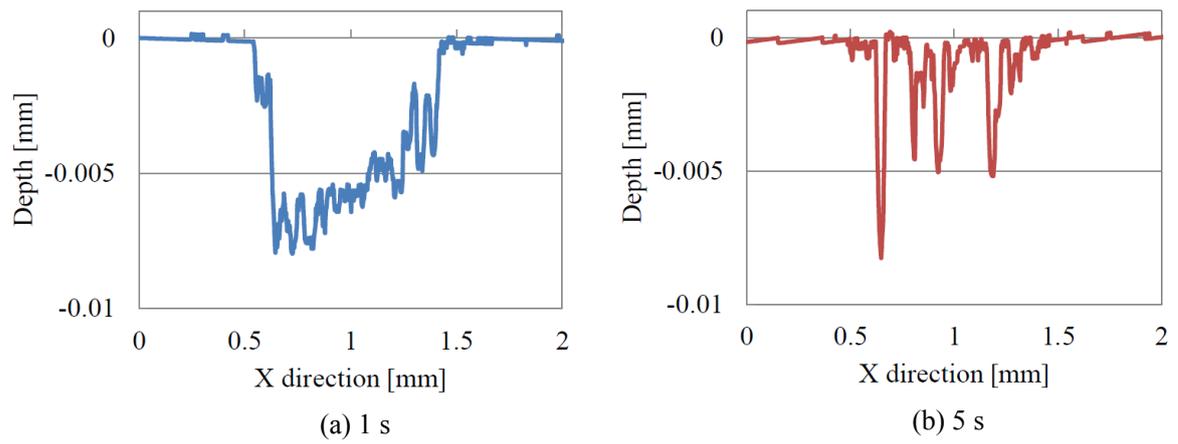


Fig. 6.14 Experiments with different film formed times

6.5 加工面品質の向上に向けて

前節のチタン合金の走査電解加工結果では，加工痕の上下や左端に線状の加工が見られた．図 6.15 に往復させずに提案工具にて前節と同様の条件で一度だけ 90 mm/min で走査電解加工をした加工痕の写真を示す．この線の間隔は前節の結果と等しく，前章で述べたようにチタン合金の走査電解加工では一度加工された箇所から優先的に加工が進行することから，この間隔を狭くすることによってより滑らかな加工面を得られるのではないかと考えられる．そこで，この線状の加工がどのような影響によって生じるのかを調査した．



Fig. 6.15 One-time scanning ECM with new tool

この線の間隔を測定したところ，およそ 0.075 mm であったため，走査速度を考慮すると，これは 1 パルス印加ごとに線が作られると考えられる．そこで，このことを確認するために，パルス間隔および走査速度をそれぞれ変化させて実験を行った．共通する実験条件を表 6.2 に示す．加工量は少なく，輪郭形状測定器では測定できなくなるが，往復で複数回加工を行うとパルスオンになる位置は毎回一定ではなく，印加パルスとの関係が分からないため，一度だけ走査し測定することとした．

Table 6.2 Experimental conditions

Electrode material	Brass
Workpiece material	Ti-6Al-4V
Initial gap	0.07 [mm]
Scanning length	20 [mm]
Duty rate	10 [%]
Electrolyte	15 wt% NaCl aq
Flow rate	0.18 [mL/s]
Applied voltage	20 [V]

パルス間隔を変化させた実験では、走査速度は 1.5 mm/s と一定とし、パルス幅を 1.25, 2.5, 5, 10 ms すなわちパルス間隔を 12.5, 25, 50, 100 ms とした. 図 6.16 に加工痕の写真を, 図 6.17 にパルス間隔と線間隔の関係を示す. 図 6.17 は 16~21 カ所の結果の平均値, エラーバーは最大および最小値であり, 理論値の直線は走査速度から算出した, そのパルス間隔中に工具が移動する長さである. パルス間隔が拡大するのに伴い, 線の間隔も増加しており, 走査速度から算出するとパルス間隔 12.5 ms の場合には 18.75 μm , 25 ms では 37.5 μm , 50 ms では 75 μm , 100 ms では 150 μm であり, 線間隔が大きくなるほど誤差も大きくなるが, パルス間隔に応じた線状の加工痕が得られた. 本実験では加減速の影響を

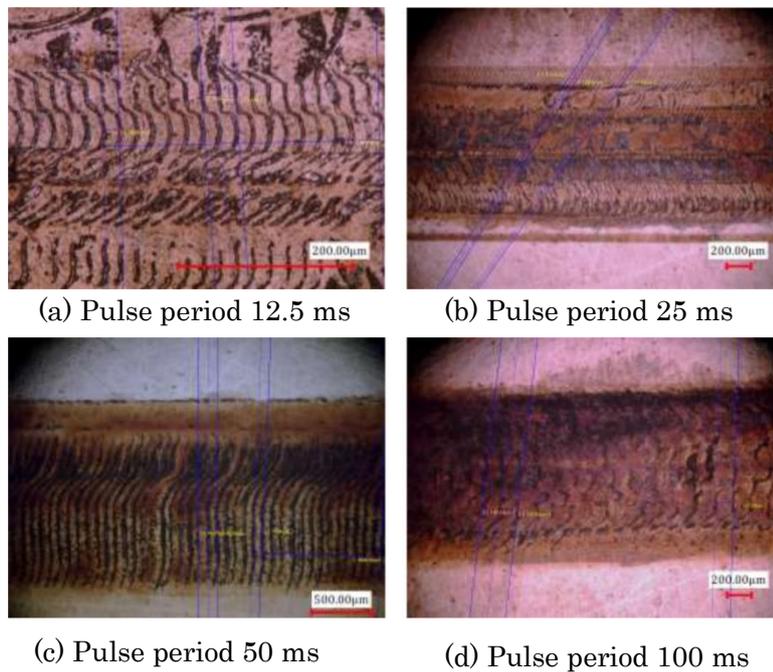


Fig. 6.16 Photos of machining mark

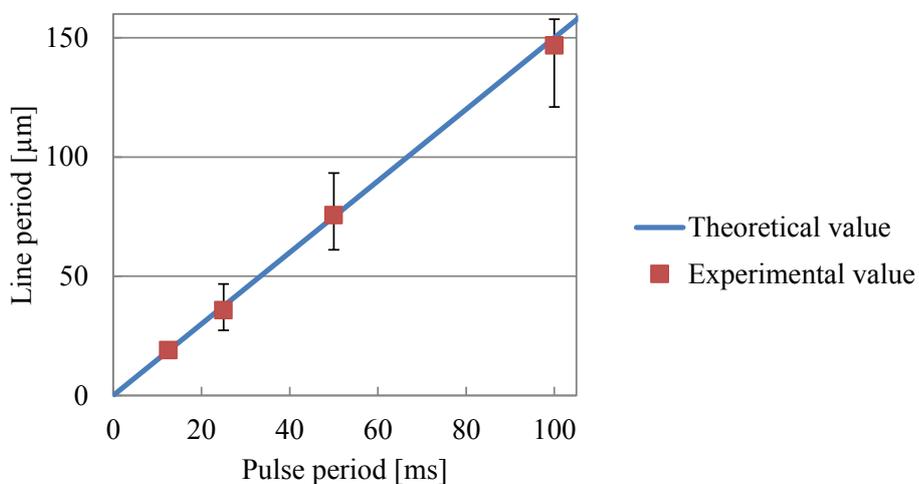
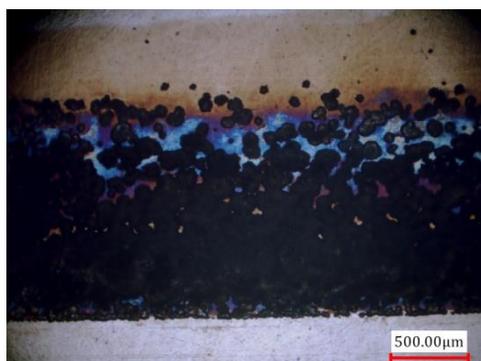


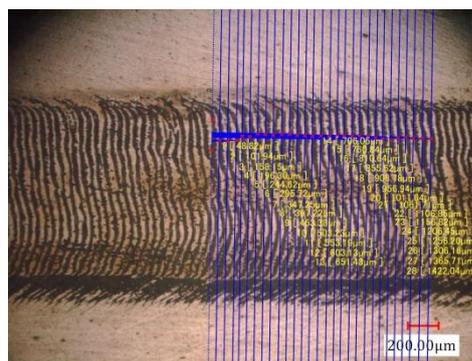
Fig. 6.17 Relationship between pulse period and line period

なくすために、走査開始 1 mm 後に電圧印加を開始し、電源を停止してから走査を終了させているため、加減速の影響はない。直線ではないものの、線状の加工は 1 パルスごとに形成されることが確認された。電解液流れや、電流密度の影響、また被膜の生成により、加工されやすい箇所が異なるため、直線とは異なる形状になることが考えられる。

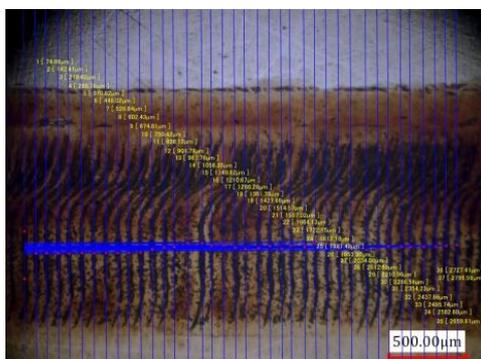
また、走査速度を変化させた実験では、パルス間隔は 50 ms と一定とし、走査速度を 0.12, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 mm/s と変化させた。図 6.18 に加工痕写真、図 6.19 に図 6.17 と同様に求めた線間隔と走査速度の関係を示す。図 6.19 より、走査速度が遅い場合には線が見られず、1.0 mm/s 以上の走査速度ではどの速度でも線状の加工痕が見られた。図 6.18 (a)



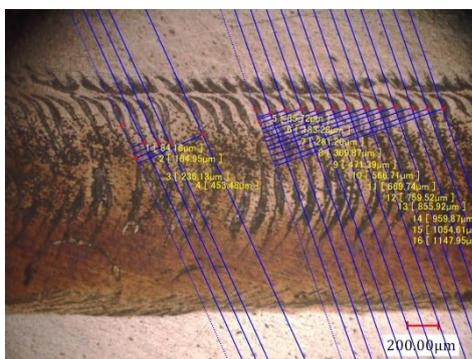
(a) Scanning speed 0.12 mm/s



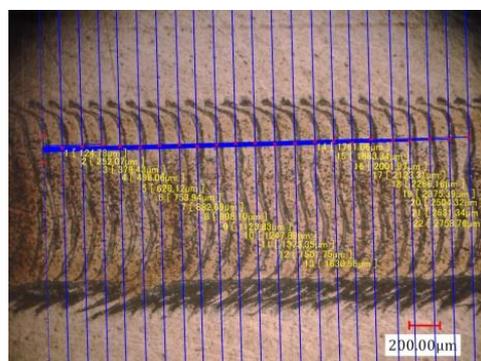
(b) Scanning speed 1.0 mm/s



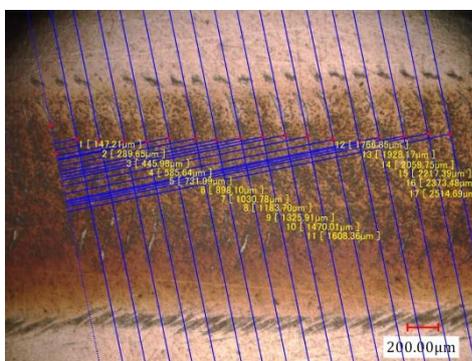
(c) Scanning speed 1.5 mm/s



(d) Scanning speed 2.0 mm/s



(e) Scanning speed 2.5 mm/s



(f) Scanning speed 3.0 mm/s

Fig. 6.18 Photos of machining mark

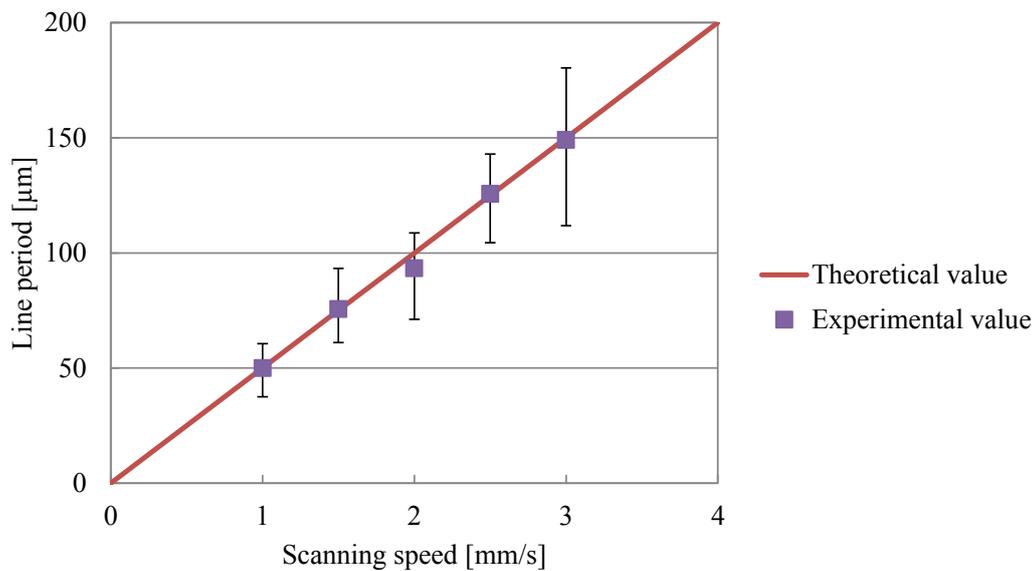


Fig. 6.19 Relationship between scanning speed and line period

に示した走査速度 0.12 mm/s の条件では 1 周期 50 ms で 6 μm 進むはずである。しかし全体にまばらに加工され、加工されない部分は厚い被膜と思われる変色が見られる。そのため、電圧パルス印加時に除去加工が生じ、同時にその周囲に被膜が生成される際に、周囲の 6 μm 以上の幅で十分に加工されにくい厚い被膜が生成されているのではないかと考えられる。

これらより、線間隔はパルス間隔を短くすることおよび走査速度を遅くすること、どちらによっても狭めることができるが、走査速度を遅くすると今までの旧工具から得た実験結果と同様に被膜生成により加工を妨げるため、パルス間隔を短くすることでさらに滑らかな表面を得られる可能性がある。

6.6 6章のまとめ

本章では、前章までに明らかにした結果をもとに、走査電解加工が可能な工具の設計手法を提案した。チタン合金の走査電解加工を実現するためには、生成された被膜を破壊して母材を溶出するために、高電流密度領域が工作物表面のある点を通過するまでの時間が、ある一定の時間よりも長いこと、かつ、厚い被膜の生成を避けるために、低電流密度領域がある点を通過するまでの時間がある一定の時間よりも短いことが必要であると、前章までに結論付けている。また、工具の通過時間は、走査速度と材料溶出が生じる領域および低電流密度にさらされ被膜が生じる領域の大きさによって決まるため、適切な走査速度を選択するか、工具設計によって工具サイズを調整するかを選択が可能である。本研究では工具を新たに作成し、実際に均一な走査電解加工を実現した。よって、本手法により他の被膜が生じやすい材料に対しても走査電解加工が可能な工具を設計できる。

第7章

結論

本研究では、多品種少量生産へと電解加工の適用範囲の拡大できる電解液吸引工具の実用化に向けて、吸引工具による不働態被膜がしやすい材料の走査電解加工を実現することを目的としてきた。

7.1 本論文のまとめ

第2章では本研究の電解液吸引工具と加工システムについて、また、走査電解加工特性について述べた。電解液吸引工具は電解液の飛散・露出がない点で優れており、物理的に電流が流れる領域を制限するため、加工精度の向上が期待される。また、ステンレスおよびニッケル基超合金では均一な加工が得られ、走査速度を制御することによって吸引工具は深さの変化する形状創成が可能であることが確認された。一方で、吸引工具によるチタン合金の走査電解加工は、加工がまばらになり不均一な加工となる問題がある。

第3章では、チタン合金の走査電解加工における不均一加工現象のモデルを示した。まず、実際の電解液領域を観察し、解析によって電流密度分布を調べた。その結果、電極から離れた箇所でも酸化被膜は生成されだろうと予想された。走査した場合にのみ不均一加工となることから、加工前の低電流密度領域で生成される不働態被膜が均一な加工を妨げると予測される。そこで、本研究ではチタンの溶出モデルを以下のように示した。まず、電圧を印加すると、電流が流れ、電流密度は電極の下で高くなり、電極から離れるほど低くなる。また、電解液が存在しない場所には電流が流れない。すると、電流密度の高い領域では材料の溶解が起こり、電流密度の低い工作物表面には酸化被膜が形成される。形成された酸化被膜は内部応力が高いため、膜に微小な亀裂や穴が発生しやすくなる。停止状態においても生じる電解加工のプロセスに加え、走査電解加工では、成形された酸化被膜上に工具が移動する。そのため、酸化膜が局所的に破壊され、その箇所での電流の増加によって材料の溶解が生じる。

第 4 章では、停止状態での走査電解加工の再現を試み、チタン合金の走査電解加工において不均一加工が生じる原因について調査した。その結果、不均一加工の原因は加工前に工作物が低電流密度にさらされることで、被膜が生成され、材料溶出の妨げとなることにあることが明らかとなった。被膜の生成を抑制し、除去加工を十分に行うためには、1 秒以下の低電流密度時間と、0.67 秒以上の加工電圧を印加する時間が必要である。

第 5 章では陽極酸化により生成される不働態被膜の影響を調査した。被膜を生成させる条件によって、被膜生成時間が長くなるにつれ加工量は減少し、その後加工量は増加することが明らかとなった。この加工量に与える被膜の影響は、特に電極近傍で特に大きくなり、また、被膜生成電圧が高い方が加工量の減少は大きくなった。被膜厚さおよび被膜の残留応力を調査することにより、被膜生成時間が長いほど被膜は厚くなること、また、被膜では引っ張り方向に応力が生じることによってクラックや孔が生じ、局所的な加工が行われることが明らかとなった。これらの結果より、チタン合金の均一な走査電解加工のためには、被膜生成時間を短くすることが肝要である。

第 6 章では、これまでの結果を受け、走査電解加工が可能な工具の設計手法について提案した。チタン合金の走査電解加工を実現するためには、生成された被膜を破壊して母材を溶出するために、高電流密度領域が工作物表面のある点を通過するまでの時間が、ある一定の時間よりも長いこと、かつ、厚い被膜の生成を避けるために、低電流密度領域がある点を通過するまでの時間がある一定の時間よりも短いことが必要であると、前章までに結論付けている。また、工具の通過時間は、走査速度と材料溶出が生じる領域および低電流密度にさらされ被膜が生じる領域の大きさによって決まるため、適切な走査速度を選択するか、工具設計によって工具サイズを調整するかの選択が可能である。本章では被膜生成時間を短く、かつ十分は加工時間を得るために、電解液の介在する領域を狭くする新しい工具を新たに作成し、実際に均一な走査電解加工を実現した。よって、本手法により他の被膜が生じやすい材料に対しても走査電解加工が可能な工具を設計できる。また、パルス間隔を短くすることでさらに滑らかな表面を得られる可能性がある。

7.2 今後の展望

- ・電解液吸引工具を用いた 3 次元の形状創成加工

第 6 章では、吸引工具を用いた走査電解加工により、均一深さの溝加工を実現した。しかし、2・3 次元的な形状創成は行われておらず、吸引工具の走査電解加工の実用化のためにはこれを実現する必要がある。

第 2 章にて、ニッケル基超合金やステンレスのように走査速度に応じた加工深さが得られる材料では、走査速度の制御によって深さの変化するような形状創成加工を実現している。しかし、チタン合金の場合には、均一な加工のために走査速度には制限がある。そこで、①ステージの移動と電源供給を連動することで場所による加工回数の制御や、②溝加工が実現できる走査速度の幅を詳しく調査し、速度と深さの関係を利用した走査速度の制御によって、チタン合金の走査電解加工による形状創成加工が実現できると考えられる。

- ・その他の不働態被膜が生成しやすい材料への電解加工

本研究では、不働態被膜が生成しやすい材料としてチタン合金、中でも Ti-6Al-4V を対象としているが、不働態被膜を生成しやすく電解加工が困難なその他の材料（耐食性 WC など）においても、吸引工具による均一な走査電解加工を実現する。本研究で得た通り、被膜の破壊に十分な高電流密度にある時間と被膜の生成を抑制できる低電流密度の被膜生成時間を求めることによって、不働態被膜が生成しやすいどのような材料においても走査電解加工が可能な工具を作成できるであろう。

- ・複合加工

吸引工具は電解液の飛散がなく、小型の電源で使用できるため、マシニングセンタ等の既存装置に組み込み、加工変質層の除去や表面の微細加工に利用できる可能性がある。そのために、現在の装置のように下面だけでなく、側面や上面の電解加工が可能か、どの程度の曲面に対応できるのか、電解液流れが確保されるか否か電解液の漏れは生じないかを確認する必要がある。また、より複雑な表面へも対応可能となるよう、工具形状の工夫等が今後の課題である。

- ・表面性状の向上

本研究の提案工具を用いた走査電解加工では、電解加工条件によって得られる鏡面は得られおらず、特に走査方向に表面粗さが粗いため、表面性状の向上が求められる。そのために、まず、第 6 章で示したように、パルス間隔を短くすることでさらに滑らかな表面を得られる可能性がある。また、電解加工では電流密度が高いほど良い表面性状となるため、ポンプ出力の増大や工具の大きさ変更により電解液流量を増加すれば、電圧の増大が見込め、それに伴って電流密度を大きくすることが可能となる。

参考文献

- [1] E. Uhlmann, B. Mullany, D. Biermann, K.P. Rajurkar, T. Hausotte, E. Brinksmeier, Process chains for high-precision components with micro-scale features, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 65, 2 (2016) 549-572
- [2] 新谷一博, 加藤秀治, 前田隆夫, 藤村善雄, 山本明, インコネル 718 材加工における CBN 工具の摩耗特性, 精密工学会誌, 58, 10 (1992) 1685-1690
- [3] A. Pramanik, Problems and solutions in machining of titanium alloy, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 70 (2014) 919-928.
- [4] 長谷川 良栄, 航空機用工具と適用事例, 精密加工学会誌, 75, 8 (2009) 955-956
- [5] K.K. Saxena, J. Qian, D Reynaerts, A review on process capabilities of electrochemical micromachining and its hybrid variants, *International Journal of Machine Tools & Manufacture* 127 (2018) 28-56.
- [6] B. Bhattacharyya, J. Munda, M. Malapati, Advancement in electrochemical micro-machining, *International Journal of Machine Tools & Manufacture* 15 (2004) 1577-1589.
- [7] G.X. Liu, Y.J. Zhang, S.Z. Jiang, J.W. Liu, G.K. Gyimah, H.P. Luo, Investigation of pulse electrochemical sawing machining of micro-inner annular groove on metallic tube, *International Journal of Machine Tools & Manufacture* 102 (2016) 22-34.
- [8] F. Klocke, A. Klink, D. Veselovac, D. Keith, S. Leung, M. Schmidt, J. Schilp, G. Levy, J. Kruth, Manufacturing technology turbomachinery component manufacture by application of electrochemical, electro-physical and photonic processes, *CIRP Annals*, 63, 2 (2014) 703-726.
- [9] 佐藤 敏一, 電解加工と化学加工, 朝倉書店 (1973)
- [10] R. Schuster, V. Kirchner, P. Allongue, G. Ertl, Electrochemical Micromachining, *Science*, 289, 5476 (2000) 98-101
- [11] Y. Li, Y. Zheng, G. Yang, L. Peng, Localized electrochemical micromachining with gap control, *Sensors and Actuators A*, 108 (2003) 144-148
- [12] B. H. Kim, C. N. Chu, Review on Recent Research in Electrochemical Machining Using Ultra Short Pulses, *International Journal of Electrical Machining*, 12 (2007) 1-7
- [13] A.R. Mount, K.L. Eley, D. Clifton, Theoretical analysis of chronoamperometric transients in electrochemical machining and characterization of titanium 6/4 and inconel 718 alloys, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 (2000) 447-455.
- [14] Y. Tang, Z. Xu, The Electrochemical Dissolution Characteristics of GH4169 Nickel

- Base Super Alloy in the Condition of Electrochemical Machining, *International Journal of Electrochemical Science*, 13 (2018) 1105-1119.
- [15] Kohei Otake, et al. : Experimental investigation on machining characteristics of difficult-to-machine materials with Electrochemical Mechanical Polishing, *Proceedings of The 8th International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21st Century (LEM21)* (2015).
- [16] K. Endo, W. Natsu, Proposal and Verification of Electrolyte Suction Tool with Function of Gap-width Detection, *International Journal of Electrical Machining* 19 (2014) 34-39.
- [17] A. D. Davydov, T. B. Kabanova, V. M. Volgin, Electrochemical Machining of Titanium. Review1, *Russian Journal of Electrochemistry*, 9, 53 (2017) 941-965.
- [18] 佐藤 敏一, 電解加工技術の展望—電解研磨・研削・加工を中心に—, 実務表面技術, 3Ⅲ, 9 (1986) 346-352
- [19] 杉江他曾宏, 電解加工および放電加工の基礎と応用, 表面技術, 55, 8 (2004) 529-534
- [20] J. McGeough, Principles of Electrochemical Machining, 1974.
- [21] J.F. Wilson: Practice and theory of electrochemical machining, John wiley & Sons, Inc. (1971).
- [22] K. P. Rajurkar, D. Zhu, J. A. McGeough, J. Kozak, A. De Silva, New Developments in Electro-Chemical Machining, *Annals of the CIRP*, 48, 2 (1999) 567-579.
- [23] W. Natsu, T. Ikeda, M. Kunieda, Generating complicated surface with electrolyte jet machining, *Precision Engineering* 31 (2007) 33-39.
- [24] A. Marlin, C. Eckarta, N. Lehnerta, M. Hackert-Oschätzchena, A. Schuberta, Generation of Defined Surface Waviness on Tungsten Carbide by Jet Electrochemical Machining with Pulsed Current, *3rd CIRP Conference on Surface Integrity (CIRP CSI)* 45 (2016) 231-234.
- [25] J. Mitchell-Smith, A. Speidel, A. T. Clare, Transitory electrochemical masking for precision jet processing techniques, *Journal of Manufacturing Processes* 31 (2018) 273-285.
- [26] S. Niu¹, N. Qu, S. Fu, X. Fang, H. Li, Investigation of inner-jet electrochemical milling of nickel-based alloy GH4169/Inconel718, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 93 (2017) 2123–2132
- [27] 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 (1993) 693-699.
- [28] S. Kai, H. Sai, M. Kunieda, H. Izumi, Study on Electrolyte Jet Cutting, *5th CIRP Conference on High Performance Cutting*, 1 (2012) 627-632.

- [29] 米田康治, 国枝正典, 電解液ジェット加工における加工形状シミュレーション, 電気加工学会誌, 29, 62 (2010) 1–8
- [30] W. Natsu, S. Ooshiro, M. Kunieda, Research on Generation of Three-Dimensional Surface with Micro Electrolyte Jet Machining, *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology* 1 (2008) 27-34.
- [31] M. Hackert-Oschätzchen, A. Martina, G. Meichsnerb, M. Zineckera, A. Schuberta, Microstructuring of carbide metals applying jet electrochemical machining, *Precision Engineering* 3 (2013) 621–634.
- [32] N. Qu, X. Fang, W. Li, Y. Zeng, D. Zhu, Wire electrochemical machining with axial electrolyte flushing for titanium alloy, *Chinese Journal of Aeronautics*, 26, 1 (2013) 224-229
- [33] F. Klocke, T. Herrig, A. Klink, Evaluation of Wire Electrochemical Machining With Rotating Electrode for the Manufacture of Fir Tree Slots, <https://doi.org/10.1115/GT2018-76910>
- [34] K. Yamamura, Fabrication of ultra precision optics by numerically controlled local wet etching, *CIRP Ann. - Manuf. Technol.* 1 (56) (2007) 541–544.
- [35] K. Yamamura, Development of numerically controlled local wet etching, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 3 (2007) 158–161.
- [36] G. Liu, Y. Zhang, W. Natsu, Influence of electrolyte flow mode on characteristics of electrochemical machining with electrolyte suction tool, *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 142 (2019) 66-75.
- [37] H. Li, C. Gao, G. Wang, N. Qu, D. Zhu, A Study of Electrochemical Machining of Ti-6Al-4V in NaNO₃ solution, *Scientific Reports* (2016).
- [38] Z. Xu, X. Chen, Z. Zhou, P. Qin, D. Zhu, Electrochemical machining of high23 temperature titanium alloy ti60, *18th CIRP Conference on Electro Physical and Chemical Machining (ISEM)* (2016) 125-130.
- [39] F. Klocke, M. Zeis, A. Klink, D. Veselovac, Experimental Research on the Electrochemical Machining of Modern Titanium- and Nickel-based Alloys for Aero Engine Components, *17th CIRP Conference on Electro Physical and Chemical Machining (ISEM)* 6 (2013) 368-372.
- [40] F. Klocke, T. Herrig, M. Zeis, A. Klink, Experimental Research on the Electrochemical Machinability of selected γ -TiAl alloys for the manufacture of future Aero Engine Components, *15th Machining Innovations Conference for Aerospace Industry* (2015) 50-54.
- [41] Y. Wang, N. Qu, Effect of Breakdown Behavior of Passive Films on the Electrochemical Jet Milling of Titanium Alloy TC4 in Sodium Nitrate Solution

- International Journal of Electrochemical Science*, 14 (2019) 1116-1131.
- [42] A. Mazzarolo, M. Curioni, A. Vicenzo, P. Skeldon, G. E. Thompson, Anodic growth of titanium oxide: Electrochemical behaviour and morphological evolution, *Electrochimica Acta* 75 (2012) 288-295.
- [43] A. Speidel, J. Mitchell-Smith, D. A. Walsh, M. Hirsch, A. Clare, Electrolyte Jet Machining of Titanium Alloys using Novel Electrolyte Solutions, *Procedia CIRP* 42 (2016) 367-372.
- [44] 萩原浩, 山下暉夫, 松田朝夫, チタン陽極酸化皮膜の電気的特性とその解析, 電気学会雑誌 (1963) 62-70
- [45] M. Weinmann, M. Stolpe, O. Weber, R. Busch, H. Natter, Electrochemical dissolution behaviour of Ti90Al6V4 and Ti60Al40 used for ECM applications, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19 (2015), 485-495.
- [46] D. Baehre, A. Ernst, K. Weißhaar, H. Natter, M. Stolpe, R. Busch, Electrochemical dissolution behavior of titanium and titanium-based alloys in different electrolytes, *Procedia CIRP*, 42(2016), 137-142.
- [47] Y. He, H. Xiao, W. Gan, Q. Yu, F. Yin, The Electrochemical Dissolution Behavior Research of Titanium Alloy under Different Electrolyte, 68(2018), 751-756.
- [48] Y. Wang, Z. Xu, A. Zhang, Anodic characteristics and electrochemical machining of two typical γ -TiAl alloys and its quantitative dissolution model in NaNO₃ solution, *Electrochimica Acta*, 331(2020), 135429.
- [49] W. Liu, S. Ao, Y. Li, Z. Liu, H. Zhang, S. M. Manladan, Z. Luo, Z. Wang, Effect of anodic behavior on electrochemical machining of TB6 titanium alloy. *Electrochimica Acta*, 233(2017), 190-200.
- [50] M. Hackert, G. Meichsner, A. Schubert, Generating micro geometries with air assisted jet electrochemical machining, European Society for Precision Engineering and Nanotechnology, *Proceedings of the 10th Anniversary International Conference of the European Society for Precision Engineering and Nanotechnology*, (2008) 420–424.
- [51] C. Guo, J. Qian, D. Reynaerts, Electrochemical machining with scanning micro electrochemical flow cell (SMEFC). *Journal of Materials Processing Technology*, 247(2017) 171–183.
- [52] X. Wang, N. Qu, X. Fang, Reducing stray corrosion in jet electrochemical milling by adjusting the jet shape, *Journal of Materials Processing Technology*, 264(2019),240-248.
- [53] A. Sato, W. Natsu, Proposal and Verification of Area-limited Electroplating with Suction Tool, *International Journal of Electrical Machining*, 20 (2015) 37-43.

- [54] 神田基, 佐治孝, 各種水溶液中における鉄の電解加工, 金属表面技術, 24, 12, (1973) 687-692
- [55] 能戸 幸一, 硝酸ソーダ水溶液による電解加工の研究_電解液温度と加工間隙の関係, 精密機械 43 , 9 (1997) 88
- [56] C. Chen, J. Chen, C. Chao, Electrochemical characteristics of surface of titanium formed by electrolytic polishing and anodizing, *Journal of Materials Science*, 40 (2005) 4053 – 4059
- [57] Z. Xu, X. Chen, Z. Zhou, P. Qin, D. Zhu, Electrochemical machining of high-temperature titanium alloy ti60, *18th CIRP Conference on Electro Physical and Chemical Machining (ISEM XVIII)* (2016) 125-130.
- [58] R. Winston Revie, Uhlig's Corrosion Handbook, Third Edition, John Wiley & Sons (2002)
- [59] H. Song, M. Kim, G. Jung, M. Vang, Y. Park, The effects of spark anodizing treatment of pure titanium metals and titanium alloys on corrosion characteristics, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2007) 8738–8745.
- [60] 北山司郎, 志田善明, 村山順一郎, チタンの陽極酸化に及ぼす表面状態の影響, 鉄と鋼, 77, 7 (1991) 1198-1205
- [61] D.T. Chin, K.W. Mao, Transpassive dissolution of mild steel in NaNO₃ electrolytes, *Journal of Applied Electrochemistry*, 4(1974), 155–161.
- [62] M. Datta, D. Landolt, Film breakdown on nickel under transpassive dissolution conditions in sodium nitrate solutions, *Journal of Electrochemistry Society*, 124, 4 (1977) 483–489.
- [63] D. Wang, Z. Zhu, B. He, Y. Ge, D. Zhu, Effect of the breakdown time of a passive film on the electrochemical machining of rotating cylindrical electrode in NaNO₃ solution, *Journal of Materials Processing Technology*, 239 (2017) 251–257.
- [64] Y. Sul, C. B. Johansson, Y. Jeong, T. Albrektsson, The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes, *Medical Engineering & Physics*, 23 (2001) 329–346.
- [65] Y. He, J. Zhao, H. Xiao, W. Lu, W. Gan, F. Yin, Z. Yang, Electrochemical Machining of Titanium Alloy Based on NaCl Electrolyte Solution, *International Journal of Electrochemical Science*, 13 (2018) 5736-5747.
- [66] J. Bannard, On the electrochemical machining of some titanium alloys in bromide electrolytes, *Journal of Applied Electrochemistry*, 6 (1976) 477-483
- [67] D. Cliftona, R. M. ount, D. J. Jardine, R. Roth, Electrochemical machining of gamma titanium aluminide intermetallics, *Journal of Materials Processing Technology*, 108, 3 (2001) 338-348.

- [68] T. Kawanaka, S. Kato, M. Kunieda, J. W. Murray, A. T. Clare, Selective Surface Texturing Using Electrolyte Jet Machining, *Procedia of 2nd CIRP Conference on Surface Integrity* (CSD), 13 (2014) 345-349.
- [69] 川中拓磨, 国枝正典, 電解液ジェット加工による任意形状鏡面仕上げ, 2015年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集 (2015) 59-60
- [70] T. Kendall, P. Bartolo, D. Gillen, C. Diver, A review of physical experimental research in jet electrochemical machining, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 105 (2019) 651–667.
- [71] 岡田達弘, 不働態皮膜の局部的破壊と孔食-動力学的過程, *Boshoku Gijutsu*, 36 (1987) 383-392
- [72] W. Wang¹, Y. Lin, Y. Wang, X. Yu, J. Rong, Y. Zhang, J. Feng, A Facile Strategy for the Growth of an Anodic Oxidation Film of the Ti₁₃Nb₁₃Zr Alloy Driven by Residual Stress, *International Journal of Electrochemical Science*, 14 (2019) 2224 – 2239
- [73] Sami A. Ajeel, Residual Stress on Titanium Substrate Prepared By Anodization Technique, *Wulfenia Journal*, 21, 4 (2014) 498-502
- [74] A.C. Alves, F. Wenger, P. Ponthiaux, J.P. Celis, A.M. Pinto, L.A. Rocha, J.C.S. Fernandes, Corrosion mechanisms in titanium oxide-based films produced by anodic treatment, *Electrochimica Acta*, 234 (2017) 16-27.
- [75] G. S. Frankel, Pitting Corrosion of Metals A Review of the Critical Factors, *Journal of the Electrochemical Society*, 145, 6 (1998) 2186-2198.
- [76] J. Xing, Z. Xia, J. Hu, Y. Zhang, L. Zhong, Growth and Crystallization of Titanium Oxide Films at Different Anodization Modes, *Journal of The Electrochemical Society*, 160, 6 (2013) 239-246.
- [77] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. St. C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn, *Applied Surface Science*, 257 (2010) 887–898.
- [78] D. Velten, V. Biehl, F. Aubertin, B. Valeske, W. Possart, J. Breme, Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization, *Journal of Biomedical Materials Research*, 59, 1 (2002)18-28.
- [79] V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M. Y. Perrin, M. Aucouturier, Structure and Physicochemistry of Anodic Oxide Films on Titanium and TA6V Alloy, *Surface and Interface Analysis*, 27 (1999) 629-637.
- [80] 田中啓介, 表面処理層の内部応力, 表面技術, 43, 7 (1992) 624–629
- [81] 小山田仁子, 山本渡, めっき被膜の応力測定法, 表面技術, 54, 4 (2007) 213-218

- [82] Z. Liu, X. Liu, U. Donatus, G. E. Thompson, P. Skeldon, Corrosion Behaviour of the Anodic Oxide Film on Commercially Pure Titanium in NaCl Environment, *International Journal of Electrochemical Science*, 9 (2014) 3558 – 3573.
- [83] R. Diao, J. Rong, X. Wang, Y. Yao, Z. Zhan, X. Yu, Surface Analysis and Electrochemical Corrosion Behavior of Anodic Oxide Films on Pure Titanium, *International Journal of Electrochemical Science*, 13 (2018) 7765 – 7777.
- [84] J. Bannard, Effect of surface finish obtained by electrochemical machining on the fatigue life of some titanium alloys, *Journal of Applied Electrochemistry*, 4 (1974) 229-234
- [85] 戸梶恵郎, 小川武史, 大矢耕二, Ti-6Al-4V 合金の疲労挙動に及ぼす組織の影響, 材料, 42, 473 (1993) 169-175
- [86] 木村啓造, チタン, 軽金属, 18, 6 (1968), 350
- [87] 有限会社クリスタルベース、製品情報、酸化物結晶、TiO₂(Rutile) / TiO₂ (Anatase)、<https://crystalbase.co.jp/products/index54.html>

謝辞

本研究に取り組むに当たってご指導いただいた夏 恒 教授に深く感謝いたします。どんな時でも優しく相談に乗ってくださり、冗談を交えながら様々な意見を下さったことで、このような論文をまとめるに至りました。満期退学後も親身にご対応いただき、大変助かりました。ありがとうございました。

東京農工大学桑原教授，笹原教授，中本准教授，花崎准教授には博士論文審査員として大変お世話になりました。研究に関する貴重なアドバイスもいただき、このように論文とすることが叶いました。花崎准教授には特別計画研究もご指導いただき、新たな側面から研究を見直す良い経験となりました。ありがとうございました。

特任助教の小玉先生，また，先輩そして特任助教としてお世話になりました李さんにも感謝の意を表します。お忙しい中相談に乗ってくださったり，時折いただく鋭い質問は理解を深め，研究の方針を決めるうえでも大きな助けとなりました。ありがとうございました。同じく，夏研究室の皆さまにも感謝の意を表します。留学生や先輩方は毎日朝早くから夜遅くまで熱心に活動しており，いつでも楽しそうに過ごしていたことが印象的です。研究室生活の中での疑問や相談に乗って頂けたことで，非常に充実した研究室生活を送ることができました。また，後輩の皆さまのおかげで退屈しない楽しい日々を過ごすことができました。ありがとうございました。

ものづくり工房の皆様には，加工のみならず設計の相談にも乗っていただき，大変助けられました。いつも楽しく，時には厳しく，お話をしてくださり，安全に工場が使用できました。ありがとうございました。

最後に，私の研究生活を精神面，経済面で支援して下さった父，母，妹に感謝します。

多くの方々の支えによって研究をこのような形でまとめることができました。お世話になった全ての方々に感謝の意を表します。ありがとうございました。