

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 10 月 1 日(01.10.2015)



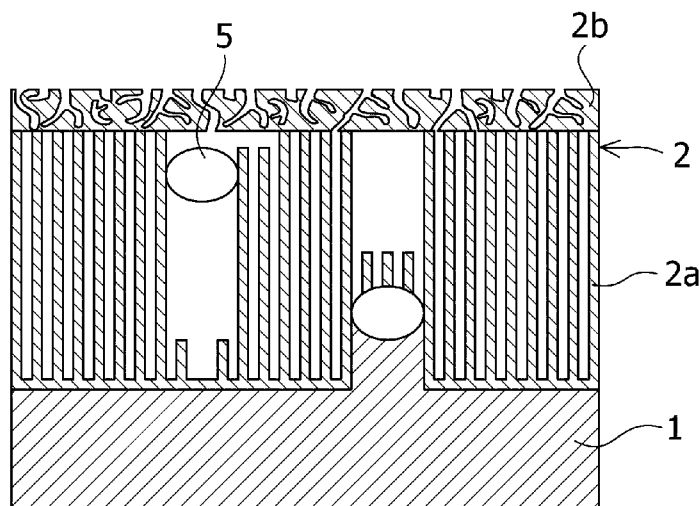
(10) 国際公開番号
WO 2015/147164 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 11/12 (2006.01) F02F 3/10 (2006.01)
C25D 11/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/059367
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 26 日(26.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-065955 2014 年 3 月 27 日(27.03.2014) JP
特願 2015-041335 2015 年 3 月 3 日(03.03.2015) JP
- (71) 出願人: スズキ株式会社(SUZUKI MOTOR CORPORATION) [JP/JP]; 〒4328611 静岡県浜松市南区高塚町 3 0 0 番地 Shizuoka (JP).
- (72) 発明者: 村上 春彦(MURAKAMI, Haruhiko); 〒4328611 静岡県浜松市南区高塚町 3 0 0 番地 スズキ株式会社内 Shizuoka (JP). 藤田 昌弘(FUJITA, Masahiro); 〒4328611 静岡県浜松市南区高塚町 3 0 0 番地 スズキ株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 奥山 尚一, 外(OKUYAMA, Shoichi et al.); 〒1000014 東京都千代田区永田町 2 丁目 1 3 番 5 号赤坂エイトワンビル 7 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: ANODIZING METHOD, AND STRUCTURE OF INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(54) 発明の名称: 陽極酸化処理方法及び内燃機関の構造



(57) Abstract: The present invention provides a method for anodizing an aluminum material and a structure of an internal combustion engine, said material having both high good insulation properties and high corrosion resistance, high durability and high impact resistance, and excellent water-repelling and oil-repelling functionality. The present invention is provided with a step for forming a second anodized film (2b) by subjecting an aluminum material (1) to electrolysis with a direct current superimposed on an alternating current, and a step for forming, after the aforementioned step, a first anodized film (2a) by subjecting the aluminum material (1) to DC electrolysis. The second anodized film (2b) is formed on the first anodized film (2a).

(57) 要約: 高い断熱性と高い耐食性とを両立し、また高い耐久性および耐衝撃性を有し、且つ撥水および撥油機能が高いアルミニウム系材料の陽極酸化処理方法及び内燃機関の構造を提供する。アルミニウム系材料 1 に交直重量電解を印加して第二の陽極酸化皮膜 2 b を形成する工程と、前記工程の後に、アルミニウム系材料 1 に直流電解を印加して第一の陽極酸化皮膜 2 a を形成する工程とを備え、第一の陽極酸化皮膜 2 a 上に第二の前記陽極酸化皮膜 2 b を形成する。



WO 2015/147164 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：陽極酸化処理方法及び内燃機関の構造

技術分野

[0001] 本発明は、陽極酸化処理方法及び内燃機関の構造に関し、特に、アルミニウム及びアルミニウム合金に対する陽極酸化処理の方法及びそれを備えた内燃機関の構造に関する。本出願は、2014年3月27日に出願した日本国特願2014-065955号及び2015年3月3日に出願した日本国特願2015-041335に基づく優先権を主張し、これらに記載された全ての記載内容を援用する。

背景技術

[0002] 従来より、アルミニウム及びアルミニウム合金（以下、アルミニウム系材料という。）の耐食性を向上させる方法として、アルミニウム系材料の表面に多孔質の陽極酸化皮膜を形成する陽極酸化処理がある。電解条件による所も大きい、主に直流電解にて形成される陽極酸化皮膜の多孔質層は、一般的に規則正しく孔が配列される。このため、耐食性を低下する一因となっている。陽極酸化皮膜の耐食性を向上させるため、陽極酸化処理の後に、孔を塞ぐ封孔処理等が行われている。

[0003] このような陽極酸化処理として、アルミニウム系材料の表面に第1の通電により第1のアルマイト膜を形成した後、第1の通電の通電量より大きい通電量の第2の通電により第2のアルマイト膜を形成し、平滑性を高める方法が開示されている（特許文献1）。また、リン酸電解液を用い、初期時の電圧を20V以下とし、その後、処理電圧を上昇させて、最終的な電圧を初期時の処理電圧の5倍以上とすることにより、耐食性を高めた陽極酸化皮膜を形成する方法が開示されている（特許文献2）。

[0004] また、陽極酸化皮膜の空孔率を高くし、且つ厚い膜厚の陽極酸化皮膜を形成して、熱伝導率を低下させ、燃費を向上させる方法が開示されている（特許文献3）。直流電解を印加して、陽極酸化皮膜を形成する中空セルのそれ

それぞれが隣接する中空セルと結合する結合領域と、3以上の隣接する中空セル間に中空セル同士が結合していない非結合領域を備えた陽極酸化皮膜を形成する。その後、沸騰水、水蒸気による処理または薄膜をコーティングして気孔を塞ぐ技術が開示されている（特許文献4）。また、交流成分を有する電源を用いて、正の電圧を印加する工程と、電荷を除去する工程とを繰り返し、アルミニウム系材料の近傍に緻密な陽極酸化皮膜を形成する技術が開示されている（特許文献5）。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2009-256778号公報
特許文献2：特開2000-109996号公報
特許文献3：特開2010-249008号公報
特許文献4：特開2012-46784号公報
特許文献5：特開2006-83467号公報

発明の概要

- [0006] このような陽極酸化処理では、陽極酸化皮膜の成長過程において、規則正しい気孔が形成される。特に、アルミニウム合金等の不純物元素が含まれているアルミニウム系材料では、不純物元素の周囲で陽極酸化皮膜が成長し難いため、気孔が形成されやすい。アルミニウム系材料近傍の陽極酸化皮膜が緻密であると、比較的気孔が少ないため、断熱性が低くなる。また、陽極酸化皮膜の表面において複数の円筒状の気孔が存在していると、高い断熱性と耐食性との両立することはできない。さらに、所望の空孔率及び膜厚を得るために陽極酸化処理を長時間行う必要があり、陽極酸化皮膜の形成速度が遅くなり、皮膜の形成効率が悪い。
- [0007] このような陽極酸化皮膜を内燃機関の構造、例えばピストン等に利用する場合、前記陽極酸化皮膜には、燃焼時の衝撃に耐え得る非常に高い耐久性及び耐衝撃性、並びに内燃機関の構造、例えば内燃機関用ピストンのヘッド面への燃料付着や未燃物を防ぐための撥水機能及び撥油機能が要求されている

。また、陽極酸化皮膜を燃焼室の構造に適用するために、皮膜の成膜後に開気孔を塞ぐ必要がある。さらに、所定の空孔率及び膜厚の陽極酸化皮膜を短時間で形成させ、皮膜形成効率を向上させる必要がある。

[0008] 前記課題に照らして、本発明は、高い断熱性と高い耐食性とを両立し、また高い耐久性及び耐衝撃性を有し、且つ撥水及び撥油機能が高く、さらに皮膜形成効率が良いアルミニウム系材料の陽極酸化処理方法及び内燃機関の構造を提供することを目的とする。

[0009] 本発明に係る陽極酸化皮膜の処理方法の一態様は、アルミニウム系材料に交直重畳電解を印加して第二の陽極酸化皮膜を形成する工程と、前記工程の後に、前記アルミニウム系材料に直流電解を印加して第一の陽極酸化皮膜を形成する工程とを備え、前記第一の陽極酸化皮膜上に第二の前記陽極酸化皮膜を形成する。

[0010] また、本発明に係る内燃機関の構造の一態様は、内燃機関の燃焼室を構成するアルミニウム系材料の表面に第一の陽極酸化皮膜と、前記第一の陽極酸化皮膜の表面に第二の陽極酸化皮膜とを少なくとも備え、前記第一の陽極酸化皮膜がその内部に前記第二の陽極酸化皮膜より多くの気孔を有する。

[0011] 本発明によれば、高い断熱性と高い耐食性とを両立し、また高い耐久性及び耐衝撃性を有し、且つ撥水及び撥油機能が高く、さらに皮膜形成効率が良いアルミニウム系材料の陽極酸化処理方法及び内燃機関の構造を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本発明に係る陽極酸化処理方法及び内燃機関の構造について、陽極酸化皮膜を概略的に示す断面図である。

[図2]図2は、本発明に係る陽極酸化処理方法及び内燃機関の構造について、陽極酸化皮膜の処理方法に使用される陽極酸化処理装置を概略的に示す構成図である。

[図3]図3（a）～図3（c）は、本発明に係る陽極酸化処理方法及び内燃機関の構造について、実施例の耐食性試験の結果を示す写真である。

[図4]図4は、本発明に係る陽極酸化処理方法及び内燃機関の構造について、実施例の結果を示す断面写真である。

[図5]図5(a)～図5(c)は、本発明に係る陽極酸化処理方法及び内燃機関の構造について、実施例の結果を示す表面及び断面写真である。

[図6]図6(a)及び図6(b)は、本発明に係る陽極酸化処理方法及び内燃機関の構造について、実施例の結果を示す断面写真である。

発明を実施するための形態

[0013] [陽極酸化皮膜及び内燃機関の構造の実施の形態]

本発明に係る内燃機関の構造を構成する陽極酸化皮膜の一実施の形態について、添付図面を参照してさらに詳細に説明する。図1は、本実施の形態の陽極酸化皮膜2を示す概略的な断面図である。図1に示すように、陽極酸化皮膜2は、アルミニウム系材料1の表面に備えられている。なお、アルミニウム系材料1が不純物及び／又は添加物としてシリコンを含むアルミニウム合金の場合、シリコン5が陽極酸化皮膜表面により内包されている。

[0014] アルミニウム系材料1は、陽極酸化皮膜2で被覆されるその対象物である。本実施の形態での「アルミニウム系材料」は、アルミニウムの他、シリコン、銅等の合金成分を含むアルミニウム合金又はそれらを含むアルミ展伸材、アルミ鋳造材、アルミダイカスト材(ADC)等のアルミニウム合金を意味する。より具体的には、前記アルミニウム合金は、AC4、AC8、AC8A、AC9等のAC材、ADC10～ADC14等のADC材、A1000～A7000等である。アルミニウム系材料1は、部品等に加工したアルミニウム部材を含む。アルミニウム系材料1は、陽極酸化皮膜2に対して、高い耐衝撃性、耐久性、断熱性、撥水性、撥油性等を要求する内燃機関の構造、例えば燃焼室に使用されることが好ましい。本実施の形態の陽極酸化皮膜2であれば、前記した要求性能を満たすことができる。なお、本実施の形態において内燃機関に要求される「断熱性」とは、内燃機関の燃焼室にて燃焼部から外側且つ／又は外側から燃焼部への熱を断熱する性能及び／又は機能を意味している。

- [0015] アルミニウム系材料 1 は、不純物及び／又は添加物を含有してもよい。前記不純物及び／又は添加物としては、シリコン（S i）、銅（C u）、マグネシウム（M g）、亜鉛（Z n）、鉄（F e）、錫（S n）、マンガン（M n）、ニッケル（N i）、チタン（T i）等が挙げられる。これら不純物及び／又は添加物は、アルミニウム系材料に対して 8 質量％以上 30 質量％以下であることが好ましい。不純物及び／又は添加物によっても陽極酸化皮膜 2 に気孔が形成されるため、陽極酸化皮膜 2 の断熱性に寄与することができる。なお、本実施の形態では、不純物として、アルミニウム系材料 1 の铸造性や耐摩耗性等を高めるために添加されるシリコン 5 を例示している。
- [0016] 陽極酸化皮膜 2 は、第一の陽極酸化皮膜 2 a と第二の陽極酸化皮膜 2 b とを備えている。陽極酸化皮膜 2 は、第一の陽極酸化皮膜 2 a 及び第二の陽極酸化皮膜 2 b との二層構造により、アルミニウム系材料 1 に対して断熱性、耐食性、耐久性、耐衝撃性、撥水性、撥油性等の複数の機能を付与している。
- [0017] 第一の陽極酸化皮膜 2 a は、直流電解を印加することによりアルミニウム系材料 1 の表面上に設けられた多孔質の皮膜である。第一の陽極酸化皮膜 2 a は、規則正しい配向性を有する。このため、第二の陽極酸化皮膜 2 b と比較して、多くの気孔（第一の気孔）を有している。すなわち、気孔の大きさ、数及び／又は分布の点において、第一の陽極酸化皮膜 2 a は粗であり、第二の陽極酸化皮膜 2 b は密である。また、前記第一の気孔は、シリコン 5 等の存在によっても形成されている。
- [0018] 第一の陽極酸化皮膜 2 a は、その表面及び内部に数多く存在する第一の気孔内の空気の熱伝導率が低いため、第二の陽極酸化皮膜 2 b よりも断熱性が高い。また、第一の陽極酸化皮膜 2 a は、耐食性を有し、腐食させる要因となる物質をアルミニウム系材料 1 まで到達することを防ぐことができる。したがって、第一の陽極酸化皮膜 2 a は、アルミニウム系材料 1 に対して高い断熱性及び耐食性を付与し、且つ、第二の陽極酸化皮膜 2 b と共働することにより信頼性の高い断熱性能を付与している。

[0019] 第二の陽極酸化皮膜 2 b は、交直重畳電解を印加してアルミニウム系材料 1 の表面上に設けられた多孔質の皮膜であり、複数の気孔（第二の気孔）を有している。また、前記第二の気孔は、シリコン 5 等の存在によっても形成されている。第二の陽極酸化皮膜 2 b は、ランダム配向に起因した緻密性を有している。すなわち、第二の陽極酸化皮膜 2 b は、アルミニウム系材料 1 の表面に対してランダムな方向に成長した配向性を持たない陽極酸化皮膜である。このため、第二の陽極酸化皮膜 2 b は、第一の陽極酸化皮膜 2 a と比較して、腐食させる要因となる物質、例えば水がアルミニウム系材料 1 まで到達することを防ぐことができ、耐食性が高い。より具体的には、前記第二の気孔がランダムな方向を向いているため、一方向の圧力下にて腐食の原因となる水が一度に多くの孔に浸入することも防止できる。なお、「緻密」とは、気孔の大きさ、数（分布）が他の陽極酸化皮膜と比較して小さい又は少ないことを意味している。

[0020] 第二の陽極酸化皮膜 2 b は、第一の陽極酸化皮膜 2 a の蓋として第一の陽極酸化皮膜 2 a の気孔を塞ぐことなく覆うことで、第一の陽極酸化皮膜 2 a の断熱性を向上させることができる。また、第二の陽極酸化皮膜 2 b により、腐食させる要因となる物質をアルミニウム系材料 1 まで到達することを防ぐことができる。すなわち、第二の陽極酸化皮膜 2 b は、高い耐食性をアルミニウム系材料 1 に付与するとともに、第二の陽極酸化膜 2 b の断熱性を向上させている。また、第二の陽極酸化皮膜 2 b は、高い耐食性の他に、密度及び硬さが高く、且つ、表面粗さが小さい。表面粗さが小さいということは、第二の陽極酸化皮膜 2 b の表面が平滑であることを意味している。このため、陽極酸化皮膜 2 を内燃機関の構造、例えば内燃機関用ピストンに使用した場合、燃焼時の衝撃に耐え得る耐久性及び耐衝撃性を陽極酸化皮膜 2 に付与するとともに、燃料の付着及び未燃物の固着を防止することができる。

[0021] 第一の陽極酸化皮膜 2 a と第二の陽極酸化皮膜 2 b とは、同一の薬液成分の陽極酸化処理浴にて形成されることが好ましく、略同一の温度条件下で形成されることがより好ましい。この場合、第一の陽極酸化皮膜 2 a と第二の

陽極酸化皮膜 2 b との成分が略同等となる。このため、第一の陽極酸化皮膜 2 a と第二の陽極酸化皮膜 2 b との接続部（境界部）を連続的に形成することができる。これにより、第一の陽極酸化皮膜 2 a と第二の陽極酸化皮膜 2 b との接続部が一体的で強固となる。その結果、第一の陽極酸化皮膜 2 a の第一の気孔が後述する封孔処理により塞がれることを防いで、断熱性の低下を防ぐことができる。また、陽極酸化皮膜同士の密着性不良又は剥がれ等の発生を防ぐことができる。さらに、第一の陽極酸化皮膜 2 a と第二の陽極酸化皮膜 2 b とは、アルミニウム系材料 1 に対して、信頼性の高い耐久性能及び耐衝撃性能を付与している。

[0022] 第一の陽極酸化皮膜 2 a 及び第二の陽極酸化皮膜 2 b を形成する陽極酸化処理液（薬液）としては、硫酸（ H_2SO_4 ）、シュウ酸（ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ）、リン酸（ H_3PO_4 ）、クロム酸（ H_2CrO_4 ）等の酸性浴、水酸化ナトリウム（ NaOH ）、リン酸ナトリウム（ Na_3PO_4 ）、フッ化ナトリウム（ NaF ）等の塩基性浴のいずれを用いてもよい。陽極酸化皮膜 2 を表面に生成するアルミニウム系材料 1 は、特定の陽極酸化浴を使用した場合には限定されないものの、実用的な観点より、硫酸が好ましい。リン酸浴であれば、第一の陽極酸化皮膜 2 a の気孔の大きさや数（分布）を電解条件により多くすることができる。

[0023] 陽極酸化皮膜 2 の膜厚は、 $50\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下とすることができ、その下限は $100\mu\text{m}$ であることが好ましい。 $100\mu\text{m}$ 以上であれば、燃費を向上するとともに、陽極酸化皮膜 2 の摺動性・耐久性・断熱性を向上できる。また、その上限は $300\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $200\mu\text{m}$ がさらに好ましい。この範囲内であれば、比較的短時間で、陽極酸化皮膜 2 を形成することができる。

[0024] 第一の陽極酸化皮膜 2 a の膜厚は、第二の陽極酸化皮膜 2 b の膜厚よりも厚ければよく、例えば、少なくとも $25\mu\text{m}$ 以上である。より具体的には、その下限は $50\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。この範囲であれば、陽極酸化皮膜 2 の断熱性をより向上す

ることができる。また、その上限は400 μm 以下であることが好ましく、300 μm 以下であることがより好ましく、200 μm 以下であることがさらに好ましい。これらの範囲内であれば、断熱性と耐久性を向上できるという効果を有する。

[0025] 第一の陽極酸化皮膜2aの空孔率は、その下限が25%以上、より好ましくは30%であることが好ましい。25%以上、より好ましくは30%以上であれば、燃費を向上させるとともに、第二の陽極酸化皮膜2bとの共働した断熱性を、陽極酸化皮膜2に付与することができる。また、その上限は、強度を低下しない程度とすればよい。より具体的には、その上限は、75%以下であることが好ましく、60%以下がより好ましく、50%以下がさらに好ましい。これらの範囲であれば、陽極酸化皮膜2の強度を適切な範囲として、高い耐久性を有する陽極酸化皮膜2を得ることができる。なお、「空孔率」とは、皮膜中の気孔の体積割合を意味する。

[0026] 第二の陽極酸化皮膜2bの膜厚は、その下限が10 μm 以上であることが好ましい。10 μm 以上であれば、その下に直流電解法により第一の陽極酸化皮膜2aを形成しても、皮膜焼けを起こすことなく、電解初期から終了まで、安定して高い電圧を印加できる。さらに、皮膜の形成速度を早くし、皮膜の形成効率を向上できる。また、その上限は200 μm 以下であることが好ましく、150 μm 以下であることがより好ましく、100 μm 以下であることがさらに好ましい。これらの範囲であれば、耐食性、耐久性、耐衝撃性を向上でき、付着物を防止できるという効果を有する。

[0027] 本実施の形態の陽極酸化皮膜は、内燃機関の構造、例えば内燃機関の燃焼室を構成することができる。内燃機関の燃焼室とは、例えばピストン、シリンダ及びシリンダヘッドで囲まれた部分である。より具体的には、ピストンの上面と、シリンダと、シリンダヘッドの底面とに囲まれる部分である。これらのうち、アルミニウム系材料を用いる部品であるピストン及びシリンダヘッドに本実施の形態の陽極酸化皮膜2を適応すれば、耐久性及び断熱性を向上することができる。このようなシリンダは、エンジンブロックに鋳鉄製

のシリンダスリーブを鋳込むことにより形成できる。その他、例えば、シリンダスリーブを使用しないスリーブレスの内燃機関の場合、シリンダブロックのボア内面がシリンダとなる。したがって、ボア内面に本実施の形態の陽極酸化皮膜 2 を使用すれば、耐久性、断熱性、摺動性等を向上することができる。ボア内面に陽極酸化皮膜 2 を使用する場合は、合わせてめっき皮膜や溶射皮膜を形成してもよい。

[0028] 例えば、陽極酸化皮膜 2 を内燃機関の燃焼室、例えば内燃機関用ピストンに使用した場合、第二の陽極酸化皮膜 2 b がヘッド面に備えられているため、ヘッド面への燃料の付着及び未燃物の固着を防止することができる。その結果、デポジット付着によるエンジン不調の発生を防止することができる。さらに、第一の陽極酸化皮膜 2 a は第二の陽極酸化皮膜 2 b よりも気孔率が高い（密度が低い）ことより硬さが低い皮膜となる。逆に、第二の陽極酸化皮膜 2 b の硬さは第一の陽極酸化皮膜 2 a よりも気孔率が低い（密度が高い）ことより高くなる。第一の陽極酸化皮膜 2 a よりも第二の陽極酸化皮膜 2 b が最表面にある方が表面粗さは小さくなり、即ち、熱を受ける面積が小さい皮膜となり、断熱性に対して有利に働く。第一の陽極酸化皮膜 2 a と第二の陽極酸化皮膜 2 b の相乗効果により、強度が高く信頼性の高い断熱性を有する陽極酸化皮膜 2 及びそれを備えた内燃機関用ピストンを得ることができる。

[0029] また、陽極酸化皮膜 2（第一の陽極酸化皮膜 2 a 及び第二の陽極酸化皮膜 2 b）には、必要に応じて、第一の陽極酸化皮膜 2 a の気孔を強塩基性の溶液で封孔する封孔処理を行うことができる。第一の陽極酸化皮膜 2 a、第二の陽極酸化皮膜 2 b 及び／又はそれらを備えたアルミニウム系材料 1 に対して封孔処理を行った場合、前記第一気孔及び第二の気孔が強塩基処理液に起因した図示しない生成物により封孔された第一の陽極酸化皮膜及び第二の陽極酸化皮膜を得ることができる。これにより、第一の陽極酸化皮膜及び第二の陽極酸化皮膜アルミニウム系材料 1 に対する耐食性をさらに向上させることができる。前記封孔処理については後述する。

[0030] なお、陽極酸化皮膜形成工程を経た陽極酸化皮膜 2 は、前記した封孔処理等の防錆処理を行わなくても、十分に高い耐熱性及び耐食性を備えている。このため、前記封孔処理、洗浄処理、修復処理、塗装処理等の処理を行うこともできるが、前記封孔処理を省略することもできる。陽極酸化皮膜 2 に対して封孔処理を行うことにより、封孔処理の実施の要否は、要求される機能に応じて、適宜選択することができる。この場合、工数の削減が可能となり、製造コストを低減することができる。

[0031] [陽極酸化皮膜の処理方法の実施の形態]

以上の構成を備える陽極酸化皮膜について、その作動形態を説明することにより、陽極酸化皮膜の処理方法の一実施の形態について添付図面を参照してさらに詳細に説明する。

[0032] 図 2 は、陽極酸化皮膜 2 の処理方法に使用される陽極酸化処理装置 10 の概要を示す構成図である。陽極酸化処理装置 10 は、陽極酸化処理液を収容する電解浴槽 11 と、陽極酸化処理液に浸漬した陽極 12 及び一対の陰極 13 と、導電線 14 と、電源 15 とを備えている。一対の陰極 13 は、陽極 12 を中心にして、電解浴槽 11 内で互いに対向するように配置されている。陽極 12 及び一対の陰極 13 は、導電線 14 を介して電源 15 に連結している。また、陽極酸化処理装置 10 は、陽極 12、一対の陰極 13 及び導電線 14 を介して電源 15 により直流電解及び交直重畳電解を印加するように構成されている。

[0033] 陽極酸化処理装置 10 は、陽極酸化処理液を攪拌可能な図示しない攪拌措置を備えていることが好ましい。これにより、発生する泡等による局所的な焼けを防ぐとともに、陽極酸化皮膜 2 の均一な成長を補助することができる。また、一対の陰極 13 の各々は、陽極 12 となるアルミニウム系材料 1 の表面積の 20 倍以上の表面積を陽極酸化処理液中に浸漬するよう構成されていることが好ましい。これにより、均一な陽極酸化皮膜 2 を得ることができる。

[0034] 陽極酸化皮膜形成工程として、陽極酸化処理液中にアルミニウム系材料 1

を陽極 1 2 として、チタン (Ti) を陰極 1 3 としてそれぞれ配置する。陽極酸化処理液を電気分解することにより、アルミニウム系材料 1 の表面近傍に酸化アルミニウムを主成分とした陽極酸化皮膜 2 を形成する。前記陽極酸化皮膜 2 により、アルミニウム系材料 1 には耐食性、耐摩耗性等の機能を付与される。なお、陰極 1 3 の材料は、陰極 1 3 として機能する材料であればよく、チタンの他に、カーボン板、アルミニウム板、ステンレス板等を用いることができる。

[0035] 第一の陽極酸化皮膜形成工程として、アルミニウム系材料 1 に交直重畳電解を印加することにより、第二の陽極酸化皮膜 2 b を形成する。すなわち、第一の陽極酸化皮膜形成工程は、直流電流に交流電流を重畳させた交直重畳電解法により実施する（以下、交直重畳電解法ともいう。）。本工程では、第二の陽極酸化皮膜 2 b を、アルミニウム系材料 1 の表面上を主に含む表面近傍に形成する。第二の陽極酸化皮膜 2 b は、交直重畳電解を印加してアルミニウム系材料 1 の表面近傍に設けられた多孔質の皮膜であり、複数の気孔（第二の気孔）を有している。第二の陽極酸化皮膜 2 b は、ランダム配向に起因する緻密性を有している。したがって、腐食の要因となる物質をアルミニウム系材料 1 まで通過しにくくすることができるため、耐食性が高く、硬さが高く 且つ、表面粗さが小さい（表面が平滑である）。なお、「緻密」とは、気孔の大きさ、数（分布）が他の陽極酸化皮膜と皮膜して小さい又は少ないことを意味している。

[0036] 第一の陽極酸化皮膜形成工程にて形成する第二の陽極酸化皮膜 2 b は、第一の陽極酸化皮膜 2 a の蓋として第一の陽極酸化皮膜 2 a の気孔を塞ぐことなく覆うことで、第一の陽極酸化皮膜 2 a の断熱性を維持、向上させることができる。また、第二の陽極酸化皮膜 2 b により、腐食させる要因となる物質をアルミニウム系材料 1 まで到達することを防ぐことができる。すなわち、第二の陽極酸化皮膜 2 b は、高い耐食性をアルミニウム系材料 1 に付与するとともに、陽極酸化皮膜 2 の断熱性を向上させる。

[0037] 第二の陽極酸化皮膜形成工程として、第一の陽極酸化皮膜形成工程の後に

、第二の陽極酸化皮膜 2 b を有する前記アルミニウム材料 1 に直流電解を印加することにより、第一の陽極酸化皮膜 2 a を形成する（以下、直流電解法ともいう。）。本工程では、第二の陽極酸化皮膜 2 b を、アルミニウム系材料 1 の表面近傍に形成する。すなわち、第一の陽極酸化皮膜 2 a は、第二の陽極酸化皮膜 2 b とアルミニウム系材料 1 の間に形成される。第一の陽極酸化皮膜 2 a は、配向性を有するため、第二の陽極酸化皮膜 2 b よりも多くの気孔（第一の気孔）を有している。すなわち、気孔の大きさ、数及び／又は分布の点において、第一の陽極酸化皮膜 2 a は粗であり、第二の陽極酸化皮膜 2 b は密である。また、前記第一の気孔は、シリコン 5 等の存在によっても形成される。

[0038] 第二の陽極酸化皮膜形成工程により形成する第一の陽極酸化皮膜 2 a の表面及び内部には、第一の気孔が多く存在する。第一の気孔内の空気は、熱伝導率が低いため、第一の陽極酸化皮膜 2 a は、第二の陽極酸化皮膜 2 b よりも断熱性が高い。また、第一の陽極酸化皮膜 2 a も、酸化アルミニウムに起因する耐食性を有し、腐食させる要因となる物質をアルミニウム系材料 1 まで到達することを防ぐことができる。第一の陽極酸化皮膜 2 a は、アルミニウム系材料 1 に対して耐食性を付与するとともに、第二の陽極酸化皮膜 2 b との相乗効果により信頼性の高い断熱性を付与することができる。

[0039] 第一の陽極酸化皮膜形成工程と第二の陽極酸化皮膜形成工程は、目的に応じて、異なる陽極酸化処理液又は温度により実施することができるが、同一の薬液成分の陽極酸化処理液にて実施されることが好ましく、さらに同一の温度で実施されることがより好ましい。この場合、第一の陽極酸化皮膜 2 a と第二の陽極酸化皮膜 2 b との成分が略同等となるため、第一の陽極酸化皮膜 2 a と第二の陽極酸化皮膜 2 b とを連続的に形成することができる。これにより、直流電解による陽極酸化皮膜 2 a と交直重畳電解による陽極酸化皮膜 2 b との接続部が一体的で強固となる。その結果、後述する封孔処理により、直流電解による陽極酸化皮膜の気孔を塞ぐ虞をなくし、断熱性の低下を防ぐことができる。また、陽極酸化皮膜同士の密着性不良又は剥がれ等の発

生を防ぐことができる。これにより、高い耐久性を得ることができる。

[0040] 陽極酸化処理液としては、硫酸 (H_2SO_4)、シュウ酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)、リン酸 (H_3PO_4)、クロム酸 (H_2CrO_4) 等の酸性浴、水酸化ナトリウム (NaOH)、リン酸ナトリウム (Na_3PO_4)、フッ化ナトリウム (NaF) 等の塩基性浴のいずれを用いてもよい。後述する封孔処理の対象となる陽極酸化皮膜 2 を表面に生成するアルミニウム系材料 1 は、特定の陽極酸化浴を使用した場合には限定されないものの、実用的な観点より、酸性浴が好ましく、硫酸がより好ましい。

[0041] 陽極酸化処理液の温度は、第一の陽極酸化皮膜 2 a 及び第二の陽極酸化皮膜 2 b が形成可能な温度であればよい。より具体的には、陽極酸化処理液の温度は、 5.0°C 以上 30°C 以下が好ましく、 10°C 以上 20°C 以下がより好ましい。前記範囲内であれば、例えば、硬質皮膜法等の 0°C 程度までの冷却を行う成膜を不必要としつつ、所定の硬さを有する第一の陽極酸化皮膜 2 a と第二の陽極酸化皮膜 2 b との両方の形成を陽極酸化処理により可能することができる。また、第一の陽極酸化皮膜 2 a と第二の陽極酸化皮膜 2 b との接続部の連続性を向上させて、一体的で強固な陽極酸化皮膜 2 を得ることができる。

[0042] 第一の陽極酸化皮膜形成工程での交直電流の周波数は、 5kHz 以上 20kHz 以下が好ましく、 10kHz 以上 20kHz 以下がより好ましい。また、正極の電圧は 12V 以上 70V 以下が好ましく、負極の電圧は -10V 以上 0V 以下が好ましい。前記範囲内であれば、皮膜厚さの均一性を向上させて、耐食性、撥水性及び撥油性の部位によるバラツキの少ない第二の陽極酸化皮膜 2 b を得ることができる。なお、通電時間は、特に限定されず、実用的な時間で実施可能である。

[0043] 第一の陽極酸化皮膜形成工程で使用する陽極酸処理液の酸成分の濃度は、その下限が 100g/L 以上であることが好ましい。また、その上限は、皮膜焼けが生じない程度であればよい。より具体的には、その上限は 600g/L 未満あることが好ましく、 500g/L 以下がより好ましい。この範囲

内であれば、アルミニウム系材料 1 の溶解速度を皮膜の形成速度を超えないよう制御できるため、第二の陽極酸化皮膜 2 b の表面に皮膜焼けによる変色が生じる可能性を低減できる。

[0044] 第二の陽極酸化皮膜形成工程での直流電解の電流密度は、その下限が $1 \text{ A} / \text{dm}^2$ 以上であることが好ましく、 $4 \text{ A} / \text{dm}^2$ 以上がより好ましく、 $8 \text{ A} / \text{dm}^2$ 以上がさらに好ましく、 $10 \text{ A} / \text{dm}^2$ 以上が最も好ましい。この範囲であれば、皮膜の空孔率を向上するとともに、皮膜の形成速度を早くして、皮膜の形成効率を向上できる。また、その上限は、皮膜焼けが生じない程度であればよい。より具体的には、その上限は $80 \text{ A} / \text{dm}^2$ 以下であることが好ましく、 $50 \text{ A} / \text{dm}^2$ 以下がより好ましく、 $40 \text{ A} / \text{dm}^2$ 以下がさらに好ましい。この範囲であれば、皮膜の形成効率を向上しながらも、陽極酸化皮膜の表面に皮膜焼けを生じる可能性を低減できる。

[0045] 第二の陽極酸化皮膜形成工程で使用する陽極酸化処理液の酸成分の濃度は、その下限が $10 \text{ g} / \text{L}$ 以上であることが好ましい。酸成分の濃度が低い程、皮膜の空孔を大きくすることができる。また、その上限は、皮膜焼けが生じない程度であればよい。より具体的には、その上限は $100 \text{ g} / \text{L}$ 未満であることが好ましく、 $50 \text{ g} / \text{L}$ 以下がより好ましく、 $25 \text{ g} / \text{L}$ 以下がさらに好ましい。これらの範囲内であれば、形成した陽極酸化皮膜の表面に皮膜焼けによる凹凸や変色を生じさせることなく均一な膜厚を形成し、さらに均一な皮膜の形成効率や空孔率を向上できる。また、酸成分の濃度が $100 \text{ g} / \text{L}$ 以上であると、アルミニウムの表面に印加される電圧の電圧値が 25 V 程度と低くなり、皮膜の形成速度が低下する可能性がある。

[0046] 第二の陽極酸化皮膜形成工程では、一定の電流密度を印加している。ここで、陽極酸化皮膜が形成されるアルミニウムの表面に加わる電圧は、陽極酸化皮膜の主成分である酸化アルミニウムの抵抗のため、陽極酸化皮膜が形成されていくにつれて大きくなる。そのため、電圧値を一定に制御するのは難しいものの、電解処理の始まりから終わりまでに印加される電圧の電圧値が常に 40 V 以上であれば、第一の陽極酸化皮膜 2 a の空孔率を 25% 以上と

することができるため、好ましい。但し、電解処理の始まりの初期段階では、電圧が安定しないため、40Vよりも低くなる可能性がある。

[0047] 封孔処理工程として、一般的な封孔処理を適用することができる。前記封孔処理としては、強塩基性封孔浴、沸騰水封孔、ニッケル塩封孔等が挙げられる。

本実施の形態では、封孔処理工程として、封孔液を、陽極酸化皮膜2の表面に付着させることにより、陽極酸化皮膜2の気孔を、封孔液に浸透させる。封孔液は、陽極酸化皮膜2の気孔に侵入して気孔中にて化合物を形成する。特に封孔液は、主に第二の陽極酸化皮膜2bの第二の気孔に侵入して化合物を形成する。これにより、陽極酸化皮膜2の断熱性を向上させることができる。封孔処理工程は、陽極酸化皮膜2を有する対象物に処理液を塗布やスプレーし、又は、対象物を処理液に浸漬し、空气中で保持してから水洗及び乾燥して行うことが好ましい。また、陽極酸化皮膜2を有する対象物や処理液に浸漬し、0.5分以上で処理液から取り出し、水洗及び乾燥することが好ましい。塗布やスプレーによる封孔処理方法は、部分的に封孔処理することができる。このため、大型部品を処理する場合、処理の上で、大型部品を浸漬するための大型の槽を不必要とすることができる。

[0048] 封孔処理工程の際、第二の陽極酸化皮膜2bが第一の陽極酸化皮膜2aの蓋となり、第一の気孔を塞ぐことなく覆っている。したがって、封孔処理の際に、多くの第一の気孔を封孔することなく、第一の陽極酸化皮膜2aの断熱性の低下を防止することができる。また、第一の陽極酸化皮膜2aと第二の陽極酸化皮膜2bとの接続部が一体的に強固に形成されている。したがって、封孔処理により、断熱性及びその信頼性を低下することを防止しつつ、耐食性を向上することができる。

[0049] なお、陽極酸化処理形成工程を経た陽極酸化皮膜2は、前記した封孔処理等の防錆処理を行わなくても、十分に高い耐熱性及び耐食性を備えている。このため、封孔処理、洗浄処理、修復処理、塗装処理等の後処理のうちの封孔処理を省略することもできる。陽極酸化皮膜2に対して封孔処理を行うこ

とにより、封孔処理の実施の要否は、要求される機能に応じて、適宜選択することができる。封孔処理を実施する場合は、陽極酸化皮膜2の耐食性を向上させることができる。封孔処理を実施しない場合は、工数の削減が可能となり、製造コストを低減することができる。よって、製造コストの低減した陽極酸化皮膜により内燃機関の構造を構成することができる。

[0050] [本実施の形態の解決した課題と作用効果]

例えば、直流電解法により形成された陽極酸化皮膜には、陽極酸化皮膜の表面からアルミニウム系材料近傍まで貫通している気孔が存在する。このため、気孔を通じて、アルミニウム系材料近傍まで熱が進入してしまう。したがって、アルミニウム系材料との熱伝導が起こる。その結果、断熱性が低いという問題がある。また、水分を含む燃料又は腐食物質などが存在すると、陽極酸化皮膜は燃料又は物質を吸収することができない。このため、前記燃料又は前記物質は、アルミニウム系材料近傍まで貫通している気孔を通過してアルミニウム系材料に達してしまう。その結果、耐食性が低下するという問題がある。また、アルミニウム系材料の近傍を緻密な陽極酸化皮膜とする場合、直流電解により形成した陽極酸化皮膜よりも気孔が少ない。その結果、直流電解法の陽極酸化皮膜よりも断熱性が低くなるという問題がある。

[0051] 特に、内燃機関の構造、例えば内燃機関用ピストン（特にヘッド面）等に陽極酸化皮膜が使用される場合には、該陽極酸化皮膜には燃焼時の爆発圧、噴射圧、熱膨張、熱収縮の繰り返し応力に耐える非常に高い耐久性及び耐衝撃性が要求されている。しかし、直流の陽極酸化皮膜は密度が低いため、硬さが低く、内燃機関用ピストンの使用においては耐え難く、陽極酸化皮膜が破損してしまう懸念がある。さらに、直流の陽極酸化皮膜は表面粗さが粗いため、撥水、撥油機能が低い。したがって、内燃機関用ピストンのヘッド面への燃料の付着及び未燃物の固着が生じる。その結果、デポジット付着により、エンジンが不調となるという問題がある。例えば、直流電解法のみにより形成された陽極酸化皮膜では、陽極酸化皮膜の表面において複数の円筒状の気孔が存在しているため、断熱性及び耐食性の向上を期待することはでき

ない。

[0052] また、陽極酸化皮膜の気孔を封孔処理で防ぐ場合、大幅に気孔を塞ぐ虞があるため、陽極酸化皮膜の断熱性が低下するという問題がある。さらに、陽極酸化処理とは異なる成分の処理液で封孔処理が行われているため、封孔処理した部分と陽極酸化皮膜との密着性不良又は剥がれ等の虞がある。すなわち、陽極酸化皮膜の耐久性が低下する虞があるという問題がある。さらにまた、封孔処理工程は、陽極酸化処理の工程の後に、異なる工程として処理される。したがって、工程間の移動中に、形成された内部の気孔が閉塞する虞がある。これにより、耐熱性が低下するという問題がある。さらに工程数及び管理項目を増加させて、生産コストが高くなるという問題がある。

[0053] さらに、空孔率が25%以上、且つ膜厚が50 μm 以上、特に空孔率が30%程度、且つ膜厚が100 μm 程度の陽極酸化皮膜を得るためには、2時間以上陽極酸化処理を行う必要がある。例えば、前述した特開2010-249008号公報（特許文献3）の例には、30%の空孔率で、100 μm の膜厚を有する皮膜を形成するために、4時間という長時間の処理が必要であることが記載されている。このため、陽極酸化皮膜の形成速度が遅く、陽極酸化皮膜の形成効率が悪いという問題がある。

[0054] さらにまた、上記要件を満たすために、高い電圧を印加すると、アルミニウム系材料1の電流の分布にバラつきが発生し、その局所的な電流集中による皮膜焼けによって黒色上の斑点が生じ、皮膜の表面が荒れる。このため、陽極酸化皮膜とアルミニウム系材料との界面が平坦ではなく、膜厚が不均一となる問題がある。また、印加可能な電圧の大きさが限定されていた。

[0055] これに対して、本実施の形態によれば、アルミニウム系材料1側に直流電解にて形成した高い断熱性を有する第一の陽極酸化皮膜2aを備えて、且つ、第一の陽極酸化皮膜2aの外周側に交直重畳電解にて形成した高い耐食性を有する第二の陽極酸化皮膜2bを備えるように構成している。このため、交直重畳電解にて形成した第二の陽極酸化皮膜2bが、直流電解にて形成した第一の陽極酸化皮膜2aの外周を覆う蓋として機能し、第一の陽極酸化皮

膜 2 a のナノレベル及びマイクロレベルの第一の気孔を塞ぐことなく覆う。これにより、高い断熱性と高い耐食性とが両立した陽極酸化皮膜 2 を得ることができる。

[0056] また、第一の陽極酸化皮膜 2 a が第二の陽極酸化皮膜 2 b よりも多くの気孔を備えるため、アルミニウム系材料 1 の断熱性を向上できる。結果的に、内燃機関の燃焼室に用いることにより、燃費を向上できる。また、第一の陽極酸化皮膜 2 a は、その気孔によって表面の硬さや平滑性が低下してしまうものの、第一の陽極酸化皮膜 2 a の表面に気孔が少ない第二の陽極酸化皮膜 2 b を有しているため、アルミニウム系材料 1 の表面は緻密で平滑にできる。結果的に耐久性や摺動性を求められる内燃機関の燃焼室に用いることに適している。

[0057] さらに、交直重畳電解により形成した密度及び硬さが高い第二の陽極酸化皮膜 2 b を、陽極酸化皮膜 2 の上層に位置するように構成している。このため、陽極酸化皮膜 2 を、内燃機関の構造、例えば内燃機関用ピストンに使用した場合、燃焼時の爆発圧、噴射圧、熱膨張、熱収縮の繰り返し応力に耐え得る高い耐久性及び耐衝撃性を備えた陽極酸化皮膜 2 を得ることができる。また、第二の陽極酸化皮膜 2 b がヘッド面に備えるように構成することができる。その結果、内燃機関用ピストンの使用に耐え得る陽極酸化皮膜 2 を得ることができる。

[0058] さらにまた、交直重畳電解により形成した第二の陽極酸化皮膜 2 b の表面粗さが小さい。すなわち、第二の陽極酸化皮膜 2 b の表面の平滑性が高い。このため、第二の陽極酸化皮膜 2 b 及びそれを上層として備えた陽極酸化皮膜 2 は、高い撥水性及び撥油性を有し、かつ、表面積が小さいことにより熱を受け難い。したがって、陽極酸化皮膜 2 を内燃機関の構造、例えば内燃機関用ピストンに使用した場合、第二の陽極酸化皮膜 2 b がヘッド面に備えられているため、ヘッド面への燃料の付着及び未燃物の固着を防止することができる。すなわち、デポジット (Deposit) が付着することによるエンジン不良の発生を防ぐことができる。

[0059] また、本実施の形態によれば、第一の陽極酸化皮膜形成工程にて交直重畳電解により形成された第二の陽極酸化皮膜 2 b は、緻密な皮膜であり、且つ、強度が強い皮膜である。このため、交直重畳電解を印加する工程の後の、直流電解を印加する工程において、低濃度の処理液を用い、高い電流密度を印加しても、第二の陽極酸化皮膜 2 b の表面に皮膜焼けによる凹凸や変色を生じさせることなく、皮膜の形成速度を増加することができる。これにより、均一な膜厚の皮膜の形成効率を向上できる。また、例えば、第一の陽極酸化皮膜 2 a の空孔率を 25 % 以上とし、且つ陽極酸化皮膜 2 の膜厚を前述した $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上、さらには空孔率を 30 % 程度とし、且つ陽極酸化皮膜 2 の膜厚を $100\text{ }\mu\text{m}$ 程度の厚さとするための陽極酸化処理を、10 分程度という比較的短時間で行うことができる。

[0060] また、第一の陽極酸化皮膜 2 a を形成する第二の陽極酸化皮膜形成工程の電流密度の範囲を 1 A/dm^2 以上としている。これにより、アルミニウム系材料 1 の表面に 40 V 以上の高い電圧を印加することができ、第一の陽極酸化皮膜 2 a の空孔率を向上できる。また、皮膜の形成速度を早くして、皮膜の形成効率を向上できる。さらに、第一の陽極酸化皮膜 2 a を形成する第二の陽極酸化皮膜形成工程の際に印加する直流電解の電流密度は 80 A/dm^2 以下としている。これにより、アルミニウム系材料 1 の表面に加わる電圧を適切に制御することができ、第二の陽極酸化皮膜 2 b の表面に皮膜焼けによる凹凸や変色が生じることを防ぎながら、第一の陽極酸化皮膜 2 a の空孔率を向上することができる。

[0061] さらに、第一の陽極酸化皮膜 2 a を形成する第二の陽極酸化皮膜形成工程での処理液の酸成分の濃度を 10 g/L 以上として、第一の陽極酸化皮膜 2 a を形成する。これにより、アルミニウム系材料 1 の表面でアルミニウムの溶解が起こるため、第一の陽極酸化皮膜 2 a を形成でき、かつ皮膜の形成効率を向上できる。例えば、アルミニウム系材料 1 の表面でアルミニウムの溶解が起こらない状態では、アルミニウム系材料 1 の表面に局所的に大きな電圧が加わり、表面温度が上昇してしまう。このため、第二の陽極酸化皮膜 2

bの表面に皮膜焼けによる凹凸や変色が生じてしまう可能性がある。また、前記処理液の酸成分の質量／体積濃度（g／L）を100g／L未満としている。これにより、第二の陽極酸化皮膜2bの表面に皮膜焼けによる凹凸や変色を生じさせることなく、第一の陽極酸化皮膜2aの空孔率を向上することができる。

[0062] さらにまた、第二の陽極酸化皮膜2bを形成する第一の陽極酸化皮膜形成工程で使用する第一の陽極酸化処理液の酸成分の濃度を100g／L以上としている。これにより、アルミニウム系材料1の表面でアルミニウムが溶解し、アルミニウム系材料1の表面に第二の陽極酸化皮膜2bを形成できる。その結果、皮膜の形成効率をより向上することができる。また、質量／体積濃度を600g／L未満としている。これにより、アルミニウム系材料1の表面でアルミニウムの溶解速度を皮膜形成の速度以上とならないように適切に制御でき、アルミニウム系材料1の表面に第二の陽極酸化皮膜2bを形成できる。

[0063] また、本実施の形態によれば、第一の陽極酸化皮膜2aの空孔率を25%以上とすることができる。その結果、皮膜中にナノレベル及びマクロレベルの空孔を多く存在させて、第一の陽極酸化皮膜2aの断熱性を向上することができる。単にアルミニウム系材料の表面に第一の陽極酸化皮膜2aを形成するのみの手法では、空孔率25%以上とすることは困難である。しかしながら、第一の陽極酸化皮膜2aと第二の陽極酸化皮膜2bを組み合わせることにより、空孔率25%以上を達成することができる。さらに、第一の陽極酸化皮膜2aの空孔率を75%以下とすることにより、適切な強度を有する陽極酸化皮膜2を形成し、高い耐久性が求められる内燃機関の燃焼室に用いることができる。

[0064] さらに、第二の陽極酸化皮膜2bの膜厚を10μm以上としている。これにより、第一の陽極酸化皮膜2aを形成する際に、局所的に大きな電圧が加わることを防ぐことができ、皮膜焼けを起こすことなく電解初期から終了まで安定して40V以上の高い電圧を印加することができる。その結果、空孔

率25%以上の皮膜を得ることができる。10 μ m未満であると、直流電解法による第一の陽極酸化皮膜2aを形成した際に、表面に斑点が生じ、溶解等が生じる虞がある。さらに、第一の陽極酸化皮膜2aを形成する際に、高い電流密度を加えても皮膜焼けを防ぐことができ、且つ皮膜の形成速度を早くし、均一な皮膜の形成効率を向上できる。また、第二の陽極酸化皮膜2bの膜厚を200 μ m以下としている。これにより、陽極酸化皮膜2の形成時間をさらに短縮し、且つ第二の陽極酸化皮膜2bに適切な摺動性・耐久性を付与できる。その結果、内燃機関の燃焼室により好適な陽極酸化皮膜2を得ることができる。

[0065] さらにまた、第一の陽極酸化皮膜2aの膜厚を第二の陽極酸化皮膜2bの膜厚よりも厚く、且つ、第一の陽極酸化皮膜2aと第二の陽極酸化皮膜2bとを合わせた膜厚を50 μ m以上としている。これにより、第一の陽極酸化皮膜2aによる断熱性と第二の陽極酸化皮膜2bによる耐久性・摺動性をアルミニウム系材料1に付与することができる。また、第一の陽極酸化皮膜2aと第二の陽極酸化皮膜2bとを合わせた膜厚を500 μ m以下としている。これにより、陽極酸化皮膜2を形成するための時間を短縮するとともに、陽極酸化皮膜2に適切な断熱性・耐久性を付与できる。その結果、陽極酸化皮膜2を内燃機関の燃焼室に好適に使用することができる。

[0066] さらにまた、本実施の形態によれば、第一の陽極酸化皮膜2aの成分と第二の陽極酸化皮膜2bとの成分が略同等であり、且つ、第一の陽極酸化皮膜2aと第二の陽極酸化皮膜2bとが連続的に形成されている。これにより、直流電解により形成した第一の陽極酸化皮膜2aと交直重畳電解により形成した第二の陽極酸化皮膜2bとの接続部を一体的で強固にすることができる。その結果、第一の陽極酸化皮膜2aの数多くの第一の気孔が塞がれることを防止して、第一の陽極酸化皮膜2aが有する高い断熱性の低下を防ぐことができる。また、陽極酸化皮膜同士の密着性不良又は剥がれ等の発生を防ぐことができる。これにより、信頼性の高い断熱性及び耐久性を得ることができる。

[0067] [他の実施の形態]

なお、前述した実施の形態では、第一の陽極酸化皮膜 2 a 及び第二の陽極酸化皮膜 2 b とからなる二層構造を有する陽極酸化皮膜 2 を例示したが、本発明はこれに限定されない。例えば、交直重畳電解処理による第二の陽極酸化皮膜形成工程と直流電解処理による第一の陽極酸化皮膜形成工程とを交互に繰り返すことにより、第一の陽極酸化皮膜 2 a と第二の陽極酸化皮膜とを交互に多層設けることができる。この場合、前述した実施の形態よりも、優れた断熱性及び耐食性を陽極酸化皮膜に対して付与することができる。

[0068] また、前述した実施の形態では、アルミニウム系材料を内燃機関の構造に適用に使用することを例示したが、本発明はこれに限定されない。アルミニウム系材料としては、船外機用オイルパン、ギヤケース、プロペラ等の船外機用部品が挙げられる。船外機は、装着式の船舶の推進システムであり、海水や潮風と接触することから、船外機を構成する部品には、高い耐食性が要求されている。例えば、オイルパンは、エンジンオイルを貯蔵するとともに、走行風によりエンジンオイルを冷却する機能も有しており、海水や潮風と直接接触する必要がある。このため、高い耐食性が要求されている。本発明のアルミニウム系材料に形成する陽極酸化皮膜は、十分な耐食性を有することから、船外機用部品としても用いることができる。

実施例

[0069] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明することにより、本発明の効果を明らかにする。本発明に係る陽極酸化処理方法及び内燃機関の構造は、以下の実施例によって制限されない。

[0070] [試験例 1]

アルミニウム系材料として、アルミニウム合金 (AC8A) を試験片として用いた。AC8A を使用に対して直流電解法により陽極酸化を行い、11 ~ 21 μm の陽極酸化皮膜を形成した。陽極酸化処理は、20℃、濃度 200 g/L の硫酸浴中で、1.5 A/dm²、20 分間処理を行なった。作製した直流電解陽極酸化層からなる一層の陽極酸化皮膜を有する試験片を、試験

例 1 の試験片とした。

[0071] [試験例 2]

アルミニウム系材料として、アルミニウム合金 (AC8A) を試験片として用いた。AC8A に対して交直重畳電解法により陽極酸化を行い、 $16 \sim 18 \mu\text{m}$ の皮膜を形成した。陽極酸化処理は 20°C 、濃度 200 g/L の硫酸浴中で、 10 kHz 、正極 25 V 、負極 -2 V 、 10 分間処理を行なった。作製した交直重畳電解陽極酸化層からなる一層の陽極酸化皮膜を有する試験片を、試験例 2 の試験片とした。

[0072] [試験例 3]

アルミニウム系材料として、アルミニウム合金 (AC8A) を試験片として用いた。AC8A に対して、交直重畳電解法により陽極酸化処理し皮膜を形成した。陽極酸化処理は 20°C 、濃度 200 g/L の硫酸浴中で、 10 kHz 、正極 25 V 、負極 -2 V 、 7 分間処理を行なった。その後、直流電解法により陽極酸化処理し皮膜を形成した。陽極酸化処理は 20°C 、濃度 200 g/L の硫酸浴中で、 1.5 A/dm^2 、 10 分間処理を行なった。膜厚は $17 \sim 22 \mu\text{m}$ であった。作製した直流電解陽極酸化層と交直重畳電解陽極酸化層からなる二層構造の陽極酸化皮膜を有する試験片を、試験例 3 の試験片とした。

[0073] <密度、硬さ、表面粗さの評価>

試験例 1～3 の試験片の各々に対して、密度 (g/cm^3)、硬さ (HV) 及び表面粗さ (Ra) を測定及び算出し、その値を検討した。気孔率に関する密度 (g/cm^3) の測定は、アルミニウム合金の密度を予め重さと体積により測定した後、皮膜を形成した試験片重量とアルミニウム合金の厚さ分の重量との差から陽極酸化皮膜の重量を算出し、陽極酸化皮膜の厚さと面積から密度を計算した。なお、密度が高いとは気孔率が低いことを示す。硬さ (HV) はピッカース硬さ計により測定した。また、表面粗さ (Ra) は表面粗さ計により測定した。試験例 1～3 の試験片の密度、硬さ、表面粗さの値を表 1 に示す。なお、試験例 3 の試験片は硬さの異なる二層構造であるため

、硬さは測定しなかった。

[0074] [表1]

表 1

	試験例 1	試験例 2	試験例 3
層構造	一層	一層	二層
密度 [g/cm ³]	1.59	2.22	1.95
硬さ [HV]	366	412	—
表面粗さ [Ra]	3.2	1.2	1.5

[0075] 表 1 より、試験例 1 と試験例 2 とを比較すると、試験例 2 のほうが、試験例 1 よりも表面粗さは低く、密度は高かった。この結果より、交直重畳電解により形成した陽極酸化皮膜のほうが、直流電解により形成した陽極酸化皮膜よりも高い撥水性、撥油性、耐衝撃性を有し、且つ、断熱性の向上に寄与することがわかった。また、直流電解により形成した陽極酸化皮膜のほうが、交直重畳電解により形成した陽極酸化皮膜よりも高い断熱性を有することがわかった。

[0076] 試験例 1 と試験例 3 とを比較すると、試験例 3 の試験片のほうが、試験例 1 よりも表面粗さは低く、密度は高かった。この結果より、交直重畳電解陽極酸化層を上層として直流電解陽極酸化層を下層とする二層構造の陽極酸化皮膜のほうが、一層構造の直流電解陽極酸化層の陽極酸化皮膜よりも高い撥水性、撥油性、耐衝撃性を有していることがわかった。また、二層構造の陽極酸化皮膜は、高い断熱性と耐衝撃性とを両立させていることがわかった。これらの機能は、二層構造の陽極酸化皮膜を内燃機関の構造、特に内燃機関の燃焼室に適用した場合に、実使用に耐え得る高い耐衝撃性を示し、燃焼前後の付着物の低減効果及び耐食性の向上に効果を発揮することが期待される。

[0077] <耐食性試験>

耐食性試験は、試験例 1 ～ 3 の試験片の各々に対して、J I S Z 2 3 7 1（国際規格：I S O 9 2 2 7）に規定される塩水噴霧試験を 1 0 0 0 時間かけて行い、乾燥後その腐食度合いを目視で比較した。なお、耐食性を評価

した試験片は、試験例 1 ～ 3 で作製した試験片から切り出し、周囲をマスキングした。試験例 1 の試験片に対する耐食性試験の結果を図 3 (a) に示し、試験例 2 の試験片に対する耐食性試験の結果を図 3 (b) に示し、試験例 3 の試験片に対する耐食性試験の結果を図 3 (c) に示す。

[0078] 図 3 (a) 及び図 3 (b) に示すように、試験例 1 と試験例 2 とを比較すると、試験例 1 よりも試験例 2 の試験片のほうが、アルミニウム合金の露出又は錆の発生部位が少なかった。この結果より、直流電解により形成した陽極酸化皮膜よりも交直重畳電解により形成した陽極酸化皮膜の方が、耐食性が高いことがわかった。

[0079] 図 3 (a) 及び図 3 (c) に示すように、試験例 1 と試験例 3 とを比較すると、試験例 1 よりも試験例 3 の試験片のほうが、アルミニウム合金の露出又は錆の発生部位が少なかった。この結果より、交直重畳電解陽極酸化層を上層として直流電解陽極酸化層を下層とする二層構造の陽極酸化皮膜を有する試験例 3 の試験片の方が、一層構造の交直重畳電解により形成した陽極酸化皮膜の方よりも耐食性が高いことがわかった。

[0080] 図 3 (b) 及び図 3 (c) に示すように、試験例 2 と試験例 3 とを比較すると、試験例 2 よりも試験例 3 の試験片の方が、アルミニウム合金の露出又は錆の発生部位が少なかった。この結果より、交直重畳電解陽極酸化層を上層として直流電解陽極酸化層を下層とする陽極酸化皮膜を有する試験例 3 の試験片の方が、一層の交直重畳電解により形成した陽極酸化皮膜の方よりも耐食性が高いことがわかった。

[0081] 図 4 は、前記耐食試験を実施した後、試験例 3 で成膜した試験片に対して光学顕微鏡を用いて撮影した断面写真である。図 4 では、陽極皮膜中の破線より紙面上の層が交直重畳電解により形成した皮膜を示し、破線より紙面下の層が直流電解により形成した皮膜を示し、矢印を用いて陽極酸化皮膜中の主な気孔部分を示している。

[0082] 図 4 に示すように、試験例 3 で作製した試験片では、陽極酸化層の上層に交直重畳電解処理された第二の陽極酸化層が形成され、陽極酸化層の下層に

直流電解処理された第一の陽極酸化層が形成されていた。すなわち、試験例 3 の試験片では二層構造の陽極酸化皮膜が形成されていることを確認した。また、二層構造の陽極酸化皮膜はアルミニウム合金の上に形成されていることを確認した。

[0083] 下層の直流電解陽極酸化層では、シリコンの存在により皮膜が形成され難く、形成されない箇所が気孔となっていた。下層の直流電解処理皮膜においてはマイクロレベルの気孔が存在しており、上層の交直重畳電解処理皮膜にはその気孔が存在しなかった。また、皮膜中のシリコンの周辺にはマイクロレベルの気孔は見られず、皮膜はしっかりとシリコンの周辺を覆っていることが確認された。

[0084] [試験例 4]

アルミニウム系材料として、空孔率を定量化しやすくするために、シリコンが混入していない純度が 99.999 のアルミニウム（純アルミニウム）を用いた。アルミニウム系材料に対して、電流密度を一定とし、直流電解法の処理条件を変えて、膜厚 $24\ \mu\text{m}$ ～ $60\ \mu\text{m}$ の陽極酸化皮膜を形成した。処理条件を変えて形成した各皮膜を試験例 4 の試験片（No. 1 ～ 5）とした。処理条件は、温度 20°C 、濃度 $10\ \text{g/L}$ ～ $200\ \text{g/L}$ の範囲の硫酸浴、 $8\ \text{A/dm}^2$ ～ $32\ \text{A/dm}^2$ の範囲の電流密度、10 分間の処理時間とした。なお、濃度 $100\ \text{g/L}$ ～ $200\ \text{g/L}$ での初期電圧は $18.5\ \text{V}$ ～ $25\ \text{V}$ であり、それよりも低い濃度ではその初期電圧は増加した。

[0085] <皮膜性状の評価 I>

試験例 4 の各試験片（No. 1 ～ 5）に対して、光学顕微鏡を用いて表面及び断面を観察し、その皮膜性状を評価した。各試験片の皮膜焼け、変色及び凹凸の有無について観察した。

[0086] 図 5（a）に作製した No. 1 ～ 5 のうちの No. 2 の皮膜の表面写真を示し、図 5（b）に No. 4 の皮膜の表面の写真を示し、図 5（c）に No. 2 の皮膜の断面の写真を示す。断面写真は、樹脂に皮膜が形成された基材を埋込み、その表面を研磨することにより観察した。図 5（a）に示すよう

に、皮膜の表面に示される色の濃い部分が、皮膜焼けが発生した箇所である。No. 2の皮膜の皮膜焼けが確認された。これに対して、図5 (b) に示すように、No. 4の皮膜は、均一な色であり、このような皮膜焼けが生じていなかった。また、図5 (c) に示すように、皮膜の断面にて凹凸が確認された。凹凸や変色があると皮膜表面は不均質となり、燃料の付着、未燃物の固着を防止することができない。さらに、孔が形成されることにより断熱性に対して不利に働く。

[0087] 他の試験片に対しても同様に表面及び断面観察を行った。なお、表面観察により、皮膜焼けによる凹凸又は変色のない試験片を「良好」とし、皮膜焼けによる凹凸又は変色のある試験片を「不良」と評価した。また、皮膜性状が良好な試験片に対しては、電子顕微鏡を用いてセル径と孔径を測定することにより、その空孔率(%)を算出した。空孔率は次のように算出した。1つの陽極酸化皮膜を有する試験片の断面写真を撮影し、測定箇所を無作為に3ヶ所選択した。セル・空孔を略円筒と仮定した場合、この円筒の中心付近を通る線で縦方向に割れたセルを1ヶ所の測定箇所につき3つ選択し、陽極酸化皮膜の厚さの略真ん中付近のセルと空孔の直径を測定した。測定した直径からセルの体積と空孔の体積を計算し、空孔率(%)を算出した。この計算を9ヶ所行い、それぞれ算出した空孔率の平均値を、陽極酸化皮膜の空孔率とした。膜厚が非常に薄い皮膜については、空孔率を測定しなかった。各試験片 (No. 1～5) の評価結果を下記表2に示す。

[0088]

[表2]

表 2

No.	濃度 [g/L]	電圧 [V]	電流密度 [A/dm ²]	時間 [min.]	膜厚 [μm]	皮膜性状
						空孔率 (%)
1	10	—	8	10	—	不良
						—
2	25	—	8	10	—	不良
						—
3	25	—	32	10	—	不良
						—
4	100	—	8	10	24	良好
						8%
5	200	—	8	10	32	良好
						11%

[0089] 結果より、No. 1～3の試験片のように、直流電解処理の際の処理液の濃度を低くした場合は、印加電圧が高くなるため、形成した皮膜の空孔率が高くなる可能性があるものの、皮膜焼けを生じることがわかった。また、No. 4～5の試験片のように、直流電解処理の際の処理液の濃度を高くした場合は、皮膜に皮膜焼けは生じないものの、膜厚形成速度が遅く、空孔率も低いことがわかった。

[0090] [試験例 5]

アルミニウム系材料として、試験例 4 と同様の純アルミニウムを用いた。アルミニウム系材料に対して、電流密度を一定とし、交直重畳電解法の処理条件を変えて陽極酸化皮膜を形成した。処理条件を変えた複数の試験片を試験例 5 の試験片 (No. 1～6) とした。処理条件は、温度が 20℃、濃度 10 g/L～200 g/L の範囲の硫酸浴、1 kHz～12 kHz の範囲の周波数、正極の電圧 20 V～28 V、負極の電圧 -2 V、1～5 分間の処理時間とした。形成できた皮膜の膜厚は、1 μm～70 μm の範囲であった。

[0091] <皮膜性状の評価 I I>

試験例 5 の各試験片 (No. 1～6) に対して、皮膜性状の評価 I と同様

にして、その皮膜性状を評価した。なお、膜厚が非常に薄い皮膜は、皮膜性状を評価しなかった。また、本例で形成した交直重畳電解法による皮膜の空孔率は低いため、算出しなかった。評価結果を表3に示す。

[0092] [表3]

表 3

No.	濃度 [g/L]	周波数 [kHz]	電圧 [V]	時間 [min]	膜厚 [μ m]	皮膜性状
1	10	10	20	5	—	—
2	25	10	25	2	1	不良
3	100	10	25	5	70	良好
4	200	1	20	5	20	良好
5	200	12	25	1	7	良好
6	200	12	28	5	45	良好

[0093] 結果より、No. 1～2の試験片のように、交直重畳電解処理の際の処理液の濃度を低くした場合は、皮膜の形成が困難となることがわかった。また、No. 3～6の試験片のように、交直重畳電解処理の際の処理液の濃度を高くした場合は、厚い膜厚の皮膜を形成しやすいものの、緻密な皮膜であるため、空孔率は低かった。

[0094] [試験例6]

アルミニウム系材料として、試験例4～5と同様の純アルミニウムを用いた。アルミニウム系材料に対して、試験例5のように交直重畳電解法により緻密な皮膜を形成した後、試験例4のように直流電解法により陽極酸化処理し皮膜を形成した。陽極酸化皮膜の処理条件を変えて複数の試験片を作製した。作製した各試験片を試験例6の試験片（No. 1～14）とした。

[0095] <皮膜性状の評価ⅠⅠⅠ>

試験例6の各試験片（No. 1～14）に対して、皮膜性状の評価Ⅰ～ⅠⅠと同様にして、その皮膜性状及び空孔率を評価した。処理条件及び評価結果を表4に示す。なお、膜厚が非常に薄い皮膜は、皮膜性状を評価しなかった。また、本例で形成した皮膜のうち、皮膜性状の悪い皮膜の空孔率は、算

出しなかった。

[0096] [表4]

表 4

No.	層構造	濃度 [g/L]	周波数 [kHz]	電圧 [V]	電流密度 [A/dm ²]	時間 [min.]	膜厚 [μm]	皮膜性状
								空孔率 (%)
1	二層目	200	12	25		2	24	良好
	一層目	25	(直流)		32	10	126	30%
2	二層目	100	12	25		5	48	良好
	一層目	25	(直流)		32	10	109	30%
3	二層目	200	12	25		2	22	良好
	一層目	10	(直流)		32	10	96	30%
4	二層目	200	12	25		1.5	14	良好
	一層目	10	(直流)		8	10	37	25
5	二層目	500	12	25		2	31	良好
	一層目	25	(直流)		32	10	107	31%
6	二層目	200	12	25		1.5	14	良好
	一層目	15	(直流)		16	10	52	30%
7	二層目	200	12	25		2	—	不良
	一層目	5	(直流)		32	10	—	—
8	二層目	600	12	25		2	—	不良
	一層目	25	(直流)		32	10	—	—
9	二層目	700	12	25		2	—	不良
	一層目	25	(直流)		32	10	—	—
10	二層目	200	12	25		2	20	良好
	一層目	100	(直流)		8	10	24	21%
11	二層目	50	12	25		2	—	不良
	一層目	25	(直流)		32	10	—	—
12	二層目	80	12	25		2	—	不良
	一層目	25	(直流)		32	10	—	—
13	二層目	200	1	25		5	9.5	良好
	一層目	200	(直流)		16	10	40	20%
14	二層目	200	12	25		1	8	不良
	一層目	25	(直流)		32	10	—	—

[0097] 結果より、No. 1～6の試験片では、第一の陽極酸化皮膜と第二の陽極

酸化皮膜とを組み合わせることにより、皮膜性状が良好で、且つ空孔率25%以上の値を達成できることがわかった。これにより、第一の陽極酸化皮膜の断熱性を向上できることがわかった。さらに、空孔率が75%以下の第一の陽極酸化皮膜を形成することができた。したがって、皮膜の強度が適切であり、高い耐久性が要求される内燃機関の構造、特に内燃機関の燃焼室に採用した場合に、効果を発揮することが期待される。

[0098] No. 1～6の試験片を比較すると、第一の陽極酸化皮膜を形成するための直流電解法の電流密度は、 4 A/dm^2 以上がより好ましく、 8 A/dm^2 以上がさらに好ましいことがわかった。また、直流電解法の電流密度は、 40 A/dm^2 以下がさらに好ましく、 32 A/dm^2 以下が特に好ましいことがわかった。これらの範囲であれば、10分間と短時間で皮膜を形成してその形成効率を向上しながらも、陽極酸化皮膜の表面に皮膜焼けが生じる可能性を低減できることがわかった。

[0099] No. 1、3及び7の試験片を比較すると、第一の陽極酸化皮膜を形成するための第二の陽極酸化皮膜形成工程では、処理液の酸成分の濃度は 10 g/L 以上が好ましいことがわかった。さらに、No. 1、10及び13の試験片を比較すると、処理液の酸成分の濃度は 100 g/L 未満が好ましく、 25 g/L 以下がさらに好ましいことがわかった。これらの範囲であれば、皮膜性状が良好であって均一な膜厚を有し、且つ皮膜の空孔率が25%以上、より好ましくは30%以上の陽極酸化皮膜を、短時間で形成できることがわかった。

[0100] No. 1及び11～12の試験片を比較すると、第二の陽極酸化皮膜を形成するための第一の陽極酸化皮膜形成工程では、処理液の酸成分の濃度は 100 g/L 以上が好ましく、 80 g/L を超えることがより好ましいことがわかった。さらに、No. 1、5、8～9及び11～12の試験片を比較すると、第一の陽極酸化皮膜形成工程では、処理液の酸成分の濃度は 600 g/L 未満好ましく、 500 g/L 以下がより好ましいことがわかった。これらの範囲であれば、皮膜性状が良好であって均一な膜厚を有し、且つ皮膜の

空孔率が25%以上、より好ましくは30%以上の陽極酸化皮膜を、短時間で形成できることがわかった。

[0101] 第一の陽極酸化皮膜の空孔率について、表1の結果より、短時間、例えば10分間程度で直流電解法により皮膜を形成すると、1%~8%、高くても15%程度の空孔率を有する陽極酸化皮膜しか得ることができない。これに対して、No. 1~6の試験片では、10分程度と非常に短時間で、空孔率が25%以上の陽極酸化皮膜を形成できた。この陽極酸化処理に要した時間は11.5分~15分であり、1.5分~5分の処理で第二の陽極酸化皮膜を形成し、10分の処理で第一の陽極酸化皮膜を形成であった。しかしながら、No. 14の試験片のように、交直重畳電解法による皮膜を1分で処理した場合、その後の直流電解皮膜を形成すると、皮膜焼けが生じている。このように、電解条件にもよるがある一定の膜厚が必要であることがわかった。No. 1~6及び14の試験片を比較すると、第一の陽極酸化皮膜の膜厚が10 μ m以上であれば、皮膜焼けを防げることがわかった。

[0102] No. 1~6と7~14の試験片を比較すると、膜厚が51 μ m~157 μ mの範囲の皮膜であれば、皮膜性状が良好であり、且つ25%以上の高い空孔率を有していた。結果より、第一の陽極酸化皮膜の膜厚を第二の陽極酸化皮膜の膜厚よりも厚くし、且つ、第一の陽極酸化皮膜と第二の陽極酸化皮膜とを合わせた膜厚が50 μ m以上とすることが好ましいことがわかった。

[0103] 図6(a)に、試験例6のNo. 1の試験片の断面写真を示す。また、図6(b)に、図6(a)の直流電解法により形成した陽極酸化皮膜の破断面を示す。No. 1の皮膜は、濃度200g/Lの硫酸浴で、12kHzの周波数、25Vの交直重畳電解法により皮膜を形成した後、濃度25g/Lの硫酸浴で、32A/dm²の電流密度にて直流電解法により形成した陽極酸化皮膜である。直流電解法のための単層皮膜では、不均一な膜厚となったのに対して、予め交直重畳電解法による皮膜を形成した後、直流電解法で皮膜を作製することで均一な膜厚が得られた。また、この試験片の直流電解法による皮膜の空孔率は、通常の硫酸浴では15%程度であるが、25%以上であっ

た。均一な膜厚の理由は、交直重畳電解法によって形成した一定の膜厚を持つ皮膜により局所的な電流集中が妨げられ、皮膜焼けを起こすことなく、硫酸浴としては高い40～50Vの電圧が印加されたためである。このように、二層構造を有する皮膜では、初期から終わりまで40V以上の高い電圧を安定的に印加することができることがわかった。

産業上の利用可能性

[0104] 本発明に係る陽極酸化処理方法及び内燃機関の構造によれば、高い断熱性と高い耐食性とを両立し、また高い耐久性及び耐衝撃性を有し、且つ撥水及び撥油機能が高く、さらに皮膜形成効率が良いアルミニウム系材料を得ることができる。

符号の説明

[0105] 1：アルミニウム系材料、2：陽極酸化皮膜、2a：第一の陽極酸化皮膜（直流電解陽極酸化層）、2b：第二の陽極酸化皮膜（交直重畳電解陽極酸化層）、5：シリコン、10：陽極酸化処理装置、11：電解浴槽、12：陽極、13：一対の陰極、14：導電線、15：電源

請求の範囲

- [請求項1] アルミニウム系材料に交直重畳電解を印加して第二の陽極酸化皮膜を形成する工程と、
- 前記工程の後に、前記アルミニウム系材料に直流電解を印加して第一の陽極酸化皮膜を形成する工程と
- を備え、
- 前記第一の陽極酸化皮膜上に第二の前記陽極酸化皮膜を形成する陽極酸化処理方法。
- [請求項2] 前記第二の陽極酸化皮膜を形成する工程の高周波電流の周波数が、
5 k H z 以上 2 0 k H z 以下であり、正極の電圧が 1 2 V 以上 7 0 V 以下であり、負極の電圧が - 1 0 V 以上 0 V 以下である請求項 1 に記載の陽極酸化処理方法。
- [請求項3] 前記第一の陽極酸化皮膜を形成する工程の電流密度が、 $1 \text{ A} / \text{d m}^2$ 以上 $8 0 \text{ A} / \text{d m}^2$ 以下である請求項 1 又は 2 に記載の陽極酸化処理方法
- [請求項4] 前記第一の陽極酸化皮膜を形成する工程で使用する陽極酸化処理液が、 $1 0 \text{ g} / \text{L}$ 以上 $1 0 0 \text{ g} / \text{L}$ 未満の酸濃度である請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の陽極酸化処理方法。
- [請求項5] 前記第二の陽極酸化皮膜を形成する工程で使用する陽極酸化処理液が、 $1 0 0 \text{ g} / \text{L}$ 以上 $6 0 0 \text{ g} / \text{L}$ 未満の酸濃度である請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の陽極酸化処理方法。
- [請求項6] 前記第二の陽極酸化皮膜を形成する工程の後に、前記第一の陽極酸化皮膜の気孔を強塩基性の溶液で封孔する工程をさらに備えている請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の陽極酸化処理方法。
- [請求項7] 内燃機関の燃焼室を構成するアルミニウム系材料の表面に第一の陽極酸化皮膜と、前記第一の陽極酸化皮膜の表面に第二の陽極酸化皮膜とを少なくとも備え、
- 前記第一の陽極酸化皮膜がその内部に前記第二の陽極酸化皮膜より

多くの気孔を有する内燃機関の構造。

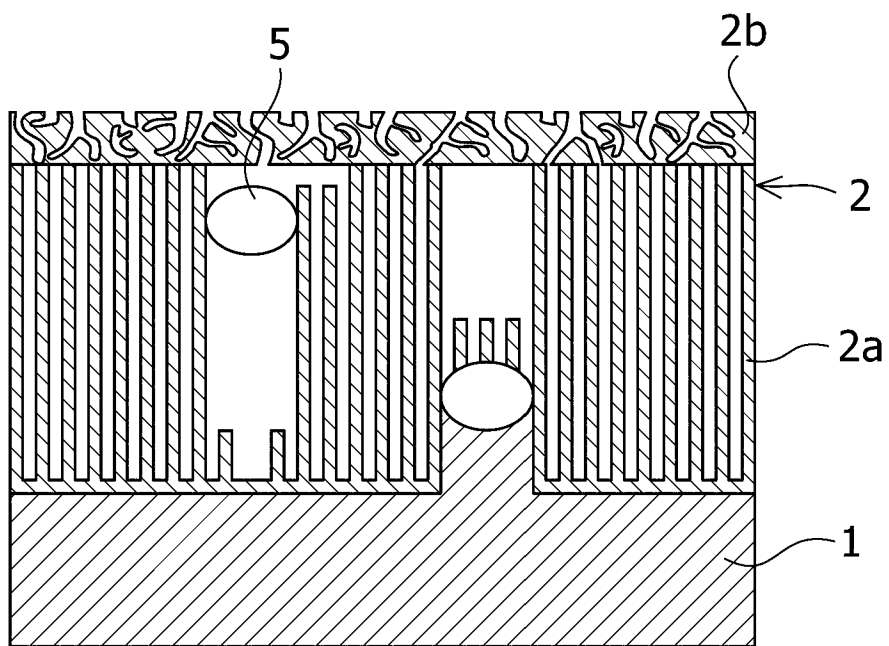
[請求項8] 前記第一の陽極酸化皮膜の空孔率は25%以上75%以下である請求項7に記載の内燃機関の構造。

[請求項9] 前記第二の陽極酸化皮膜の膜厚は10 μ m以上100 μ m以下である請求項7または8に記載の内燃機関の構造。

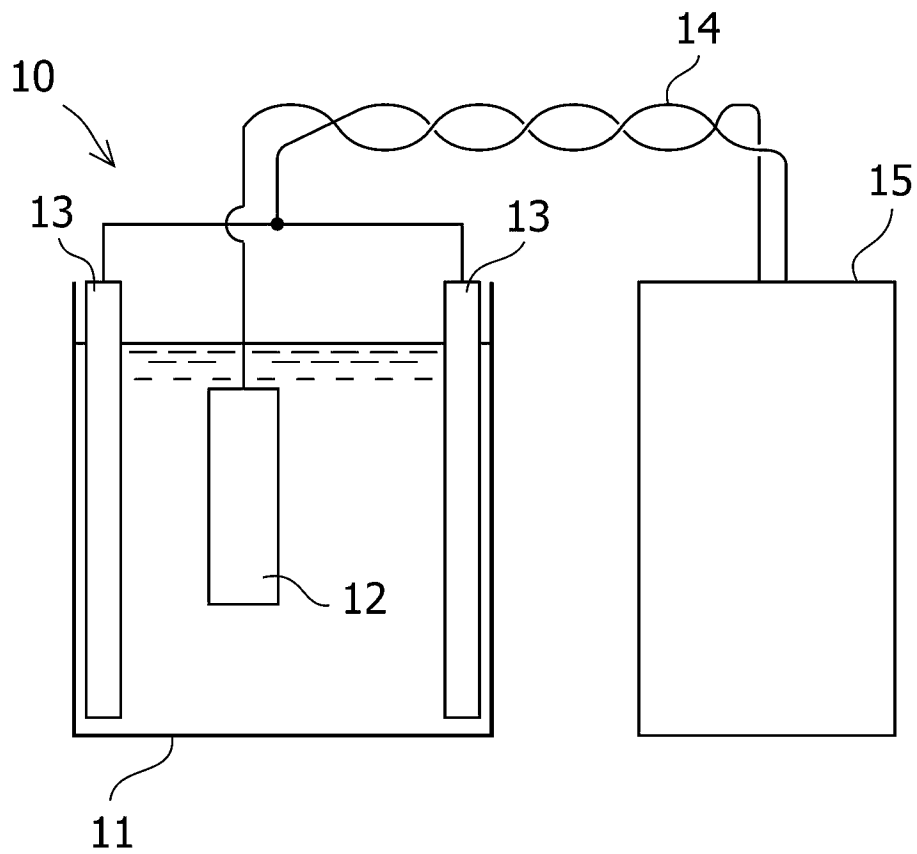
[請求項10] 前記第一の陽極酸化皮膜と前記第二の陽極酸化皮膜とを合わせた皮膜の膜厚が50 μ m以上500 μ m以下である請求項7～9のいずれか一項に記載の内燃機関の構造。

[請求項11] 前記第一の陽極酸化皮膜が、直流電解を印加して得られ、第二の陽極酸化皮膜が、交直重畳電解を印加して得られる請求項7～10のいずれか一項に記載の内燃機関の構造。

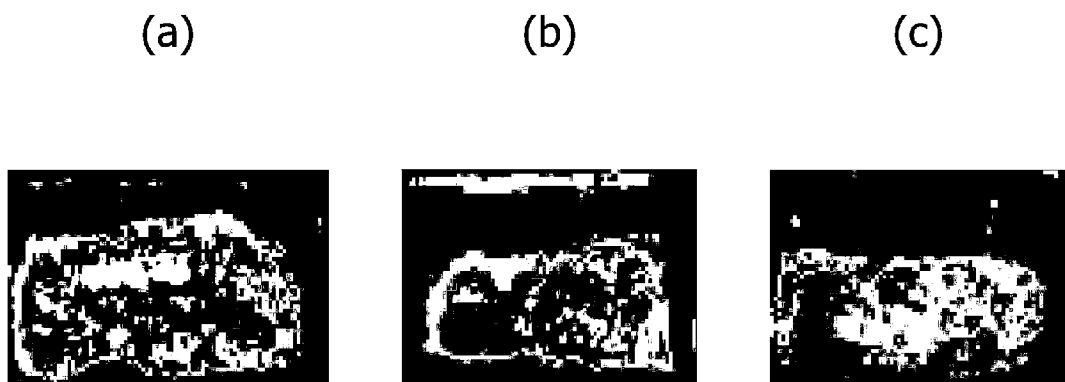
[図1]



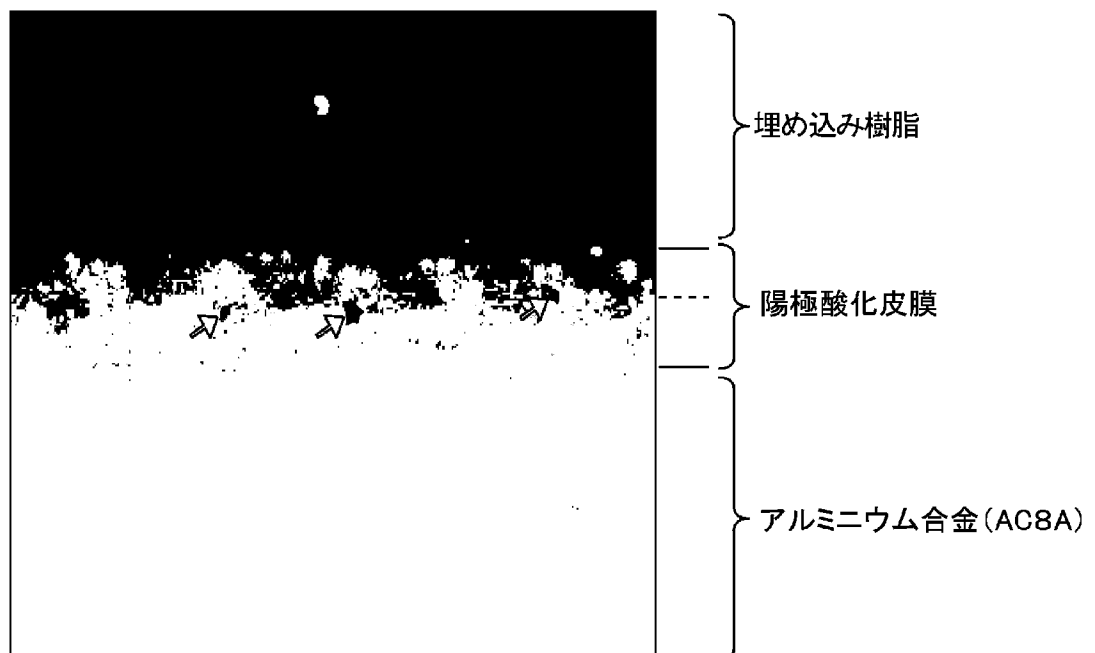
[図2]



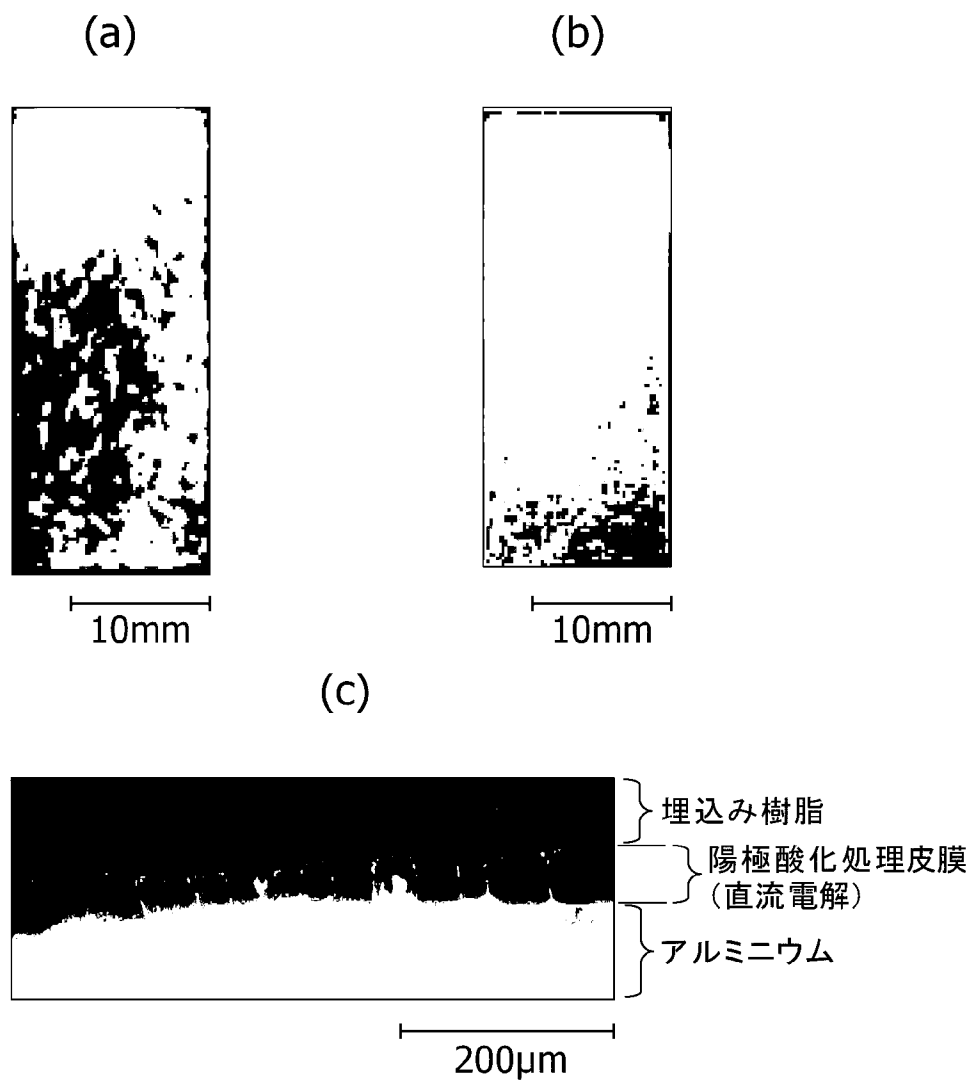
[図3]



[図4]

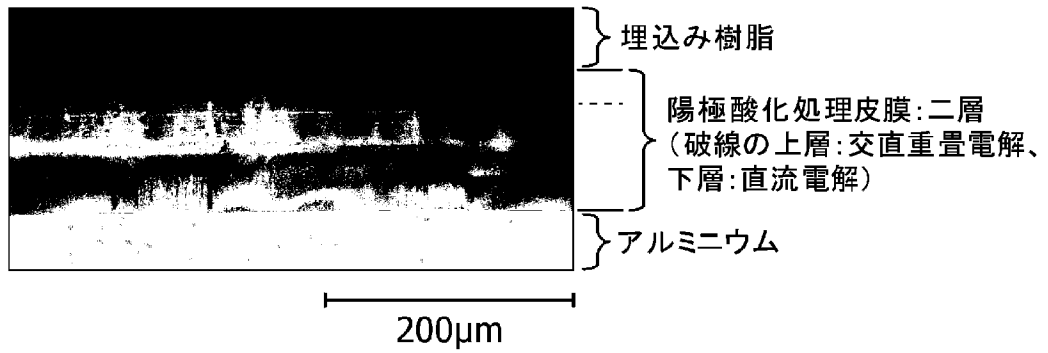


[図5]

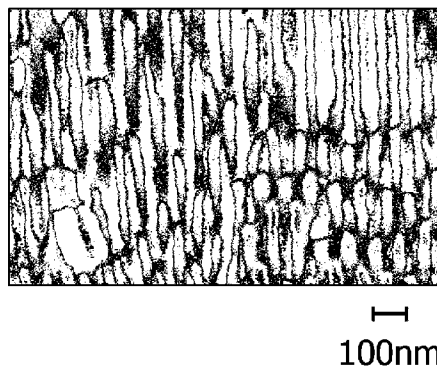


[図6]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059367

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D11/12(2006.01)i, C25D11/04(2006.01)i, F02F3/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25D11/12, C25D11/04, F02F3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 6-81195 A (Nippon Aluminium Co., Ltd.), 22 March 1994 (22.03.1994), entire text (Family: none)	1, 3-4 2, 5-11
A	JP 2009-235539 A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 15 October 2009 (15.10.2009), (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 June 2015 (23.06.15)

Date of mailing of the international search report
30 June 2015 (30.06.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C25D11/12(2006.01)i, C25D11/04(2006.01)i, F02F3/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C25D11/12, C25D11/04, F02F3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 6-81195 A（株式会社日本アルミ）1994.03.22, 全文（ファミリーなし）	1, 3-4 2, 5-11
A	JP 2009-235539 A（アイシン精機株式会社）2009.10.15, （ファミリーなし）	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

3 0 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

瀧口 博史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

4 E

3 0 3 2