

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 1 月 24 日 (24.01.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/010263 A1(51) 国際特許分類:
C23C 26/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/314189

(22) 国際出願日: 2006 年 7 月 18 日 (18.07.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱電機株式会社 (MITSUBISHI ELECTRIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 3 号 Tokyo (JP). 石川島播磨重工業株式会社 (ISHIKAWAJIMA-HARIMA HEAVY INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 後藤 昭弘 (GOTO, Akihiro) [JP/JP]; 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 3 号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP). 寺本 浩行 (TERAMOTO, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 3 号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP). 中村 和司 (NAKAMURA, Kazushi) [JP/JP]; 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 3 号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 酒井 宏明 (SAKAI, Hiroaki); 〒1006019 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号 霞が関ビルディング 酒井国際特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

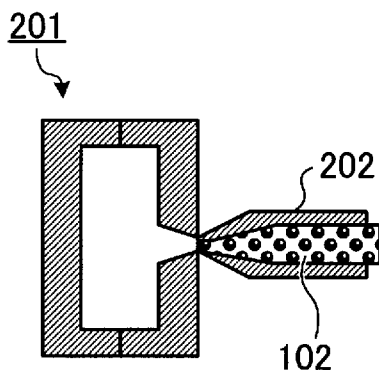
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ELECTRODE FOR DISCHARGE SURFACE TREATMENT AND METHOD OF DISCHARGE SURFACE TREATMENT

(54) 発明の名称: 放電表面処理用電極の製造方法および放電表面処理方法



(57) Abstract: A process for producing an electrode for discharge surface treatment that is employed in a discharge surface treatment in which providing an electrode of molded powder obtained by molding of a metal powder or metal compound powder or ceramic powder, pulsed discharge is induced between the electrode and a work in a processing liquid or gas so that by the discharge energy, the work surface is provided with a coating of electrode material or a coating of substance resulting from reaction of the electrode material by the pulsed discharge energy. The process comprises feeding under pressure a mixture having plasticity obtained by mixing a metal powder or metal compound powder or ceramic powder with a binder into a die corresponding to electrode contour to thereby obtain a molded form and heating the molded form so as to remove binder components, thereby achieving production of an intended electrode.

(57) 要約: 金属粉末または金属の化合物の粉末またはセラミックスの粉末を成形した成形粉体を電極として、加工液中または気中において前記電極とワークとの間にパルス状の放電を発生さ

せ、そのエネルギーによりワーク表面に前記電極の材料からなる被膜または前記電極の材料が前記パルス上の放電のエネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理に用いられる放電表面処理用電極の製造方法であって、金属粉末または金属の化合物の粉末またはセラミックスの粉末とバインダとを混合した可塑性を有する混合体を、電極形状に対応した型に圧入することにより成形体を形成し、さらに加熱処理を施してバインダの成分を除去した電極を作製する。

WO 2008/010263 A1

明 細 書

放電表面処理用電極の製造方法および放電表面処理方法

技術分野

- [0001] 本発明は、金属粉末、金属の化合物の粉末または導電性のセラミックの粉末を成形した成形粉体を電極として、加工液中または気中において電極とワークとの間にパルス状の放電を発生させ、そのエネルギーによりワーク表面に電極の材料からなる被膜または電極の材料がパルス状の放電のエネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理方法と、これに用いられる放電表面処理用電極の製造方法に関するものである。

背景技術

- [0002] 従来、加工液中において電極とワークとの間にパルス状の放電を発生させ、そのエネルギーによりワーク表面に電極の材料からなる被膜または電極の材料がパルス状の放電のエネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成する液中放電加工法によって被加工物表面をコーティングして、耐食性、耐磨耗性を高める技術が提案されている(たとえば、特許文献1参照)。
- [0003] 特許文献1において示される技術は、電極材料として炭化物を形成しないもしくは形成しにくい金属材料をバインダであるワックスと混合し、これを金型に入れ、所定のプレス圧でパンチすることにより、圧縮成形された電極を製造するものである。
- [0004] 特許文献1:国際公開第2004/011696号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、プレスにより圧縮成形する方法では、プレスによる圧力を均一にするために直方体、円柱等の単純形状の電極形成に限られてしまう。このため、特定の部品の特定の場所への被膜形成を行う場合のように、ある程度、形状を持った部分への処理のためには、単純形状で形成された電極を後加工し、所定の形状にする必要がある。このように、単純形状の電極を必要な形状に加工する場合には、加工のためのコストが増加する、加工を行った際に電極の材料が無駄になる、という問題があ

る。

- [0006] 本発明は、上記に鑑みてなされたものであって、複雑な形状の放電表面処理用電極を後加工を行うことなく安価に製造することが可能な放電表面処理用電極の製造方法、およびこの製造方法により製造された電極を用いた放電表面処理方法を得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 上述した課題を解決し、目的を達成するために、本発明にかかる放電表面処理用電極の製造方法は、金属粉末または金属の化合物の粉末またはセラミックの粉末を成形した成形粉体を電極として、加工液中または気中において電極とワークとの間にパルス状の放電を発生させ、そのエネルギーによりワーク表面に電極の材料からなる被膜または電極の材料がパルス上の放電のエネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理に用いられる放電表面処理用電極の製造方法であって、金属粉末または金属の化合物の粉末またはセラミックの粉末とバインダとを混合して可塑性を有する混合体を作製する混合工程と、混合体を電極形状に対応した型に圧入することにより成形して成形体を作製する成形工程と、成形体を加熱してバインダの成分を除去する除去工程と、を含むことを特徴とする。

発明の効果

- [0008] 本発明にかかる放電表面処理用電極の製造方法は、電極粉末同士の結合が強くなることができるため、形状が複雑な小さい放電表面処理用電極を後加工を行うことなく、容易に効率良く製造することができる、という効果を奏する。また、後加工を行うことなく放電表面処理用電極を製造できるため、後加工によるコストの増加がなく、また、後加工による電極材料が無駄が生じず、放電表面処理用電極を安価に製造することができる、という効果を奏する。

図面の簡単な説明

- [0009] [図1]図1は、本発明の実施の形態1にかかる放電表面処理用電極の製造方法を説明するための図である。

[図2-1]図2-1は、本発明の実施の形態1にかかる放電表面処理用電極の製造方法を説明するための図である。

[図2-2]図2-2は、本発明の実施の形態1にかかる放電表面処理用電極の製造方法を説明するための図である。

[図2-3]図2-3は、本発明の実施の形態1にかかる放電表面処理用電極の製造方法を説明するための図である。

[図3]図3は、本発明の実施の形態1において放電表面処理を行う放電表面処理装置の概略構成を示す模式図である。

[図4-1]図4-1は、放電表面処理時における放電のパルス条件の一例を示す図であり、放電時の電極とワークとの間にかかる電圧波形を示す図である。

[図4-2]図4-2は、放電表面処理時における放電のパルス条件の一例を示す図であり、放電時に流れる電流の電流波形を示す図である。

[図5]図5は、放電表面処理時における放電のパルス条件の一例を示す図である。

[図6]図6は、鋼材からなるワークに炭化チタン(TiC)被膜を形成した場合の断面の状態の一例を示す画像である。

[図7]図7は、融合層の厚みと被膜の密着力との関係を示す特性図である。

[図8]図8は、融合層の厚みと母材の変形量との関係を示す特性図である。

[図9]図9は、被加工物である鋼材からなるワークにコバルト(Co)合金の被膜を形成した場合の断面の状態の一例を示す画像である。

[図10]図10は、押し出し成形機の原理を説明するための図であり、押し出し成形機の一部を断面図として示した模式図である。

符号の説明

- [0010] 101 容器
 102 混合体
 201 金型
 202 ノズル
 203 圧粉体(圧縮成形体)
 301 電極
 302 ワーク
 303 加工液

304 放電表面処理用電源

305 アーク柱

400 成形機

401 ホッパー

402 ダイス

403 スクリュー

発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下に、本発明にかかる放電表面処理用電極の製造方法および放電表面処理方法の実施例を図面に基づいて詳細に説明する。なお、本発明は以下の記述により限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において適宜変更可能である。

実施の形態1.

[0012] 図1および図2-1～図2-3は、本発明の実施の形態1にかかる放電表面処理用電極の製造方法を説明するための図である。実施の形態1にかかる放電表面処理用電極の製造方法は、金属粉末、金属の化合物の粉末または導電性のセラミックの粉末を成形した成形粉体を電極として、加工液中または気中において電極とワークとの間にパルス状の放電を発生させ、そのエネルギーによりワーク表面に電極の材料からなる被膜または電極の材料がパルス状の放電のエネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理方法に用いる放電表面処理用電極の製造方法である。

[0013] このような放電表面処理方法に用いる本実施の形態1にかかる放電表面処理用電極の製造方法は、電極材料となる粉末とバインダとを混合して可塑性を有する混合体を作製し、ノズルを用いてこの混合体を所定の形状の割り型からなる金型に圧入することにより圧縮成形体を形成し、さらに加熱処理を施すことにより放電表面処理用電極とするものである。以下において、上述した放電表面処理用電極の製造の各工程について図1および図2-1～図2-3を用いて詳細に説明する。

[0014] <混合体形成工程>

まず、電極の材料となる粉末(以下、電極粉末と呼ぶ)とバインダとを容器101内に

において混合して可塑性を有する混合体102を作製した。電極粉末としては、粒径約3 μm 程度の炭化チタン(TiC)粉末と粒径約10 μm 程度の水素化チタン(TiH_2)粉末とを重量比=9:1の割合で混合した粉末を使用した。なお、水素化チタン(TiH_2)粉末は粒径が約10 μm 程度であるが、脆いために粉末を混合する過程で粉砕されて炭化チタン(TiC)粉末と同程度以下の粒径になる。また、電極粉末に混合するバインダとしては、パラフィンワックスとポリエチレンとを、約1:1の体積比で混合したものをを用いた。

[0015] 電極粉末とバインダとの混合は、電極粉末とバインダとを約1:1の体積比で加え、ブレンダーで数時間から20時間程度連続して混練することにより行った。このとき、混練は、まずパラフィンワックスとポリエチレンとを約150℃～200℃の温度に加熱して熔融状態にしておき、これに電極粉末を10分～30分程度の時間をかけて徐々に添加して行った。この混練の際に、バインダに対してステアリン酸などの界面活性剤を粉末の重量の数%程度添加すると、電極粉末の凝集を防ぐ効果が得られた。以上により、電極粉末とバインダとの混合体102が作製される。

[0016] <圧粉体形成工程>

つぎに、混合体102を用いて圧粉体(圧縮成形体)を形成した。圧粉体を形成するには、まず混合体102を成形機(図示せず)に導入した。そして、図2-1に示すように成形機に接続されたノズル202に導入し、このノズル202を用いて図2-2に示すように混合体102を所定の形状の割り型からなる金型201に圧入した。圧入の際には、50MPa～200MPa程度で混合体102を金型201に圧入することで、混合体102を金型201内において圧縮成形する。

[0017] 金型201に圧入された混合体102は、該金型201内で上記の圧力を加えたままの状態数十秒～数十分程度の時間冷却される。これにより、バインダがゲル化して崩れにくくなり、金型201から成形体として取り出すことが可能になる。その後、図2-3に示すように、金型201を分解して圧粉体(圧縮成形体)203を取り出した。

[0018] <加熱処理工程>

この圧粉体(圧縮成形体)203は、放電表面処理用の電極の元になるものではあるが、以下の理由により、このままでは放電表面処理用電極としては使用できる状態に

はない。

[0019] (1)電極粉末の結合状態が弱く、通電が十分に行えない。また、電極粉末の結合状態が弱い場合、強度が弱く、すぐに崩れてしまう。

(2)バインダ成分が多く含まれているため、被膜中に不純物が混入するおそれがある。

[0020] そこで、電極粉末間の結合を強くするために、またバインダ成分を抜くために、圧粉体(圧縮成形体)203を加熱処理して、該圧粉体(圧縮成形体)203を放電表面処理用電極として使用できる状態にする加熱処理工程を実施する。

[0021] なお、本実施の形態における加熱処理工程は、一般的な金属射出成形における焼結のように粉末を溶融させて成形体の密度を上げるものではなく、放電表面処理において被膜となる電極粉末の姿が残った状態で、電極粉末同士が接触する部分での結合が強くなる程度の状態にすることを目的としている。

[0022] 電気抵抗では、四短針法で測定した電気抵抗を $1.0 \times 10^{-3} \Omega$ 以上 $3.0 \times 10^{-2} \Omega$ 未満程度とすると、放電表面処理用電極としての性能を満足することが実験からわかっている。したがって、四短針法で測定した電気抵抗を $1.0 \times 10^{-3} \Omega$ 以上 $3.0 \times 10^{-2} \Omega$ 未満程度とするように加熱処理を行う。また、この加熱処理工程では、バインダの割合が多い場合には圧粉体(圧縮成形体)203の収縮が多少生じる場合があるが、通常はほとんど生じない。

[0023] この加熱処理は、真空炉中で圧粉体(圧縮成形体)203の温度を $100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 程度までに2時間くらいの時間をかけて昇温しながらパラフィンワックスを除去する。さらに、圧粉体(圧縮成形体)203の温度を $400^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ まで約1時間程度の時間をかけて昇温しながらポリエチレンを除去する。

[0024] この加熱処理において、水素化チタン(TiH_2)は水素を放出し、チタン(Ti)となる。そして、該チタン(Ti)がバインダ(結合材)としての働きをし、電極粉末同士を結合する働きをしている。ここで、ポリエチレンなどのバインダとの違いを説明すると、ポリエチレンなどのバインダは加熱前の状態で粉末と粉末とをつなぐ役割を果たし、チタン(Ti)はポリエチレンなどのバインダが無くなった後に、炭化チタン(TiC)のような硬い粉末同士をつなぐ役割を果たす。

- [0025] その後、さらに圧粉体(圧縮成形体)203の温度を昇温させて900℃～1100℃の範囲の温度で1時間～2時間保持した後、真空炉のヒーターを切り、真空炉内で酸化防止のための自然冷却を行った。
- [0026] なお、上述した加熱処理温度は、電極粉末の状態や圧縮成形の圧力などの諸条件により変化する。圧粉体(圧縮成形体)203の密度(空間も含む圧粉体(圧縮成形体)203の体積と重量とから計算される密度)が高い場合には、低めの温度が適切な加熱処理温度となり、この密度が低い場合には、高めの温度が適切な加熱処理温度となる傾向が確認された。これは、密度が高い場合には電極粉末同士が密着した状態になっているので電極粉末同士の接触面積が大きく、低い温度でも粉末間の結合状態が強くなり易いためである。
- [0027] 特許文献1に示されるように、従来はプレスにより電極材料を圧縮成形することが多かった。しかしながら、本実施の形態に示すように金型に電極材料を圧入することで圧縮成形を行うことにより、以下のような効果が得られる。
- [0028] すなわち、プレスによる圧縮成形の場合には、投入した電極材料の混合体をパンチにより所定の圧力で圧縮するため、混合体の投入量に応じて圧縮後の形状が変化する(放電表面処理により被膜を形成するための電極の固さはある特定範囲となることから、プレスによる圧力は所定範囲内で一定となる)。したがって、電極材量の投入量を正確に管理しなくてはならない。
- [0029] それに対して、本実施の形態に示すように金型に電極材料の混合体を圧入する場合は、電極材量の投入量を意識しなくても、圧入圧力を制御することで金型形状に応じた電極が所定の硬さで圧縮成形されるため、電極の成形が容易である。
- [0030] なお、上記においては、炭化チタン(TiC)と水素化チタン(TiH_2)との2種類の電極粉末に、バインダとしてパラフィンワックスとポリエチレンとを加えた場合について説明したが、他の電極粉末やバインダを用いた場合でも、これらの混合体を金型へ圧入して成形を行うことにより、上述した場合と同様に容易に放電表面処理用電極の製造を行うことが可能である。
- [0031] たとえば、バインダの成分はパラフィンワックスやポリエチレンだけに限るものではなく、パラフィンワックス以外にも、ステアリン酸やステアリン酸亜鉛などのワックス類でも

良い。また、ポリエチレン以外にも、ポリプロピレン、アクリル系樹脂などの熱可塑性樹脂、あるいは、ゾルーゲルの可逆反応を示す物質であれば寒天などのタンパク質系物質でも良い。また、寒天などは水溶性の物質であるが、水溶性の物質でも良い。

[0032] また、電極粉末もこれに限るものではなく、水素化チタン(TiH_2)の代わりに、たとえばコバルト(Co)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)などのような金属を用いても良い。また、これらの金属よりは成形性が落ちるが、他の金属、タングステン(W)、モリブデン(Mo)、クロム(Cr)などを用いても良い。また、炭化チタン(TiC)の代わりに、たとえば炭化タングステン(WC)、炭化クロム、炭化バナジウム、炭化モリブデン、炭化ニオブ、炭化珪素などの炭化物セラミックスを用いて良く、また導電性のセラミックスであれば、窒化チタン(TiN)、硼化チタン(TiB_2)、などを用いても良い。導電性のセラミックスで無い場合でも、混合する金属が導電性を持ち、電極となったときに導電性が得られる割合で混合すればよい。もちろん、金属単体あるいは混合したものでも良い。

[0033] ただし、炭化物セラミックスでないセラミックスは、油中での放電表面処理に使用した場合には被膜中の成分が電極材料そのものではなく、炭化物が混合した成分になる。これらの硬質物質を主成分とした被膜の場合には、緻密な被膜を形成する場合には、被膜厚さは $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 程度になる。これよりも厚い被膜を形成できる場合には、被膜がポーラスな状態になっている。

[0034] また、厚い緻密な被膜を形成するためには、形成された被膜中に炭化物にならない金属成分が30%程度以上含まれることが必要であり、そのためには炭化物を形成しないもしくは形成しにくい金属材料、たとえばコバルト(Co)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)などが電極材料中に体積比で40%程度以上含まれていることが好ましい。

[0035] ただし、炭化物を形成する材料であっても炭化物を形成する反応のしやすさには差がある。たとえば、クロム(Cr)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)などは炭化物を形成する材料ではあるが、放電表面処理においては完全には炭化物になるわけではなく、クロム(Cr)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)の金属のまま被膜中に残る量も多いため、緻密な厚膜を形成することができる材料である。

[0036] 材料による炭化物の形成しやすさは、エリンガム図などで容易に知ることができる。また、炭化物を比較的作り易い材料であるモリブデン(Mo)でも、粉末の粒径を 1μ

m以下程度の微粒にして電極を形成すると、比較的小さな放電の条件で電極を崩して溶融させることができるため、緻密な厚膜を形成させることができる。

- [0037] つぎに、電極材料の粒径について説明する。本実施の形態では、電極粉末としては、粒径約 $3\mu\text{m}$ 程度の炭化チタン(TiC)粉末と粒径約 $10\mu\text{m}$ 程度の水素化チタン(TiH_2)粉末とを使用した。これには以下のような理由がある。放電表面処理においては、粒径の範囲にいくつかの有意な境界が存在することが発明者らの研究により見出された。
- [0038] 1つ目の境界は、粒径 $10\mu\text{m}$ 近傍である。粒径が $10\mu\text{m}$ 程度以上になると、安定して放電を発生させることが困難になり、被膜の形成そのものが困難になる。したがって、粒径を $10\mu\text{m}$ 程度以下とすることにより、確実に安定して放電を発生させることが可能な放電表面処理用電極を作製することができる。
- [0039] 2つ目の境界は、 $3\mu\text{m}$ 近傍である。プレスや本実施の形態のような圧入のような粉末材料の圧縮成形において、粒径が $3\mu\text{m}$ 程度以下になると、均一に圧縮された成形体を作りやすくなることが見出された。電極の圧縮が均一に行えないと、電極の密度または硬さの差により被膜が均一に形成できなくなる。このため、均一な被膜の形成のためには、平均粒径が $3\mu\text{m}$ 程度以下であることが必要である。ただし、電極中の一部には $3\mu\text{m}$ 程度よりも大きな粉末が混ざっていてもよく、適度に大きな粒径の粉末が混ざっていることは、電極の密度を上げたい場合には有効である。
- [0040] 3つ目の境界は、粒径 $1\mu\text{m}$ 近傍である。被膜を形成するためには、電極材料である粉末を溶融させる必要があるが、粉末の粒径が大きいほど粉末を溶融させるのに必要な放電パルスのエネルギーは大きくなる。しかしながら、パルス放電のエネルギーが大きくなると電極から供給される材料の単位が大きくなることになり、その結果被膜に空隙が増えるという問題がある。このことから、緻密な被膜を形成するためには、小さな粉末を小さなエネルギーの放電パルスで溶融させることが好ましく、このためには粒径を $1\mu\text{m}$ 程度以下にすることが好ましい。
- [0041] また、成形圧も本実施の形態では 50MPa ～ 200MPa 程度の圧力で行ったが、この圧力は、圧入する混合体の状態により範囲が変わるため、この範囲に限るものではない。たとえば、バインダの量が少ないなどの理由により電極粉末とバインダとの混

合体の粘度が高い場合には圧力を高くする方が良く、たとえば100MPa～300MPa程度が適切な圧力となる。

[0042] 一方、バインダの量が多いなどの理由により混合体の粘度が低い場合には、圧力が低くても成形は可能になり、たとえば30MPa～100MPa程度が適切な圧力となる。ただし、バインダの量が多い場合には、後の加熱の工程で収縮などの問題が生じる場合がある。

[0043] つぎに、本実施の形態にかかる放電表面処理用電極の製造方法により製造した電極を用いた放電表面処理について説明する。本実施の形態における放電表面処理用電極は、単純な形状の部品や金型の処理にも使用できるが、主に特定の形状を有した複雑な形状の部品や小さな部品への処理に用いて好適である。

[0044] そこで、本実施の形態では、電気絶縁性のある液中または気中にて電極と被加工物との間にパルス状の放電を発生させ、その放電エネルギーにより局部的に熱を加えながら被加工物(母材)と電極材料を溶融しつつ電極の材料を母材に移行させることで、部品の変形がなく強い密着力の被膜を形成させる。

[0045] 以下、被処理材(ワーク)上に被膜を形成する放電表面処理方法について説明する。本実施の形態において放電表面処理を行う放電表面処理装置の概略構成を示す模式図を図3に示す。図3に示すように本実施の形態にかかる放電表面処理装置は、上述した炭化チタン(TiC)粉末と水素化チタン(TiH_2)粉末とからなる電極301と、加工液303である油と、電極301とワーク302とを加工液中に浸漬させる、または電極301とワーク302との間に加工液303を供給する加工液供給装置(図示せず)と、電極301とワーク302との間に電圧を印加してパルス状の放電(アーク柱305)を発生させる放電表面処理用電源304とを備えて構成されている。なお、図3においては、放電表面処理用電源304とワーク302との相対位置を制御する駆動装置などの本発明に直接関係のない部材は記載を省略している。

[0046] この放電表面処理装置によりワーク表面に被膜を形成するには、電極301とワーク302とを加工液303の中で対向配置し、加工液303中において放電表面処理用電源304から電極301とワーク302との間にパルス状の放電を発生させる。そして、パルス状の放電の放電エネルギーにより電極材料の被膜をワーク表面に形成し、また

は放電エネルギーにより電極材料が反応した物質の被膜をワーク表面に形成する。極性は、電極301側がマイナス、ワーク302側がプラスの極性を使用する。図3に示すように放電のアーク柱305は電極301とワーク302との間に発生する。

[0047] このような条件で作製された圧粉体電極を用いて放電表面処理を行い、被膜を形成した。放電表面処理を行う場合の放電のパルス条件の一例を図4-1と図4-2に示す。図4-1と図4-2は、放電表面処理時における放電のパルス条件の一例を示す図であり、図4-1は、放電時の電極とワークとの間にかかる電圧波形を示し、図4-2は、放電時に流れる電流の電流波形を示している。

[0048] 図4-1に示されるように時刻 t_0 で両極間に無負荷電圧 u_i がかけられるが、放電遅れ時間 t_d 経過後の時刻 t_1 に両極間に電流が流れ始め、放電が始まる。このときの電圧が放電電圧 u_e であり、このとき流れる電流がピーク電流値 i_e である。そして時刻 t_2 で両極間への電圧の供給が停止されると、電流は流れなくなる。

[0049] 時刻 $t_2 - t_1$ がパルス幅 t_e である。この時刻 $t_0 \sim t_2$ における電圧波形を、休止時間 t_o において繰り返して両極間に印加する。つまり、この図4-1に示されるように、放電表面処理用電極とワークとの間に、パルス状の電圧を印加させる。

[0050] 本実施の形態においては放電表面処理時の放電パルスの電氣的な条件は、図4-2に示すような電流波形が矩形波状の条件の場合には、ピーク電流値 $i_e = 2A \sim 10A$ 、放電持続時間(放電パルス幅) $t_e = 5 \mu s \sim 20 \mu s$ が適切な条件であるが、この範囲は上記電極の崩れやすさにより前後する場合がある。また、放電のパルスにより電極をよりよく崩すためには、図5に示すように放電パルスの期間中に幅が狭くピークが高い電流を加えた波形が有効であることがわかってきた。ここで、図5においては、電極マイナスの電圧を横軸上(正)として記載してある。

[0051] このような電流波形を使用すると、図8に示すような高いピークの波形の電流により電極を崩し、図5に示すような低いピークの幅の広い波形の電流により溶融を進めることができ、ワーク302に被膜を速い速度で形成することが可能である。この場合、高いピークの波形の部分は電流値が $10A \sim 30A$ 程度が適切であり、低いピークの幅の広い波形の部分の電流は電流値が $2A \sim 6A$ 程度、放電持続時間(放電パルス幅)が $4 \mu s \sim 20 \mu s$ 程度が適切であった。低いピークの幅の広い波形の部分の電流が

2Aより低いと、放電のパルスを継続することが難しくなり、途中で電流が途切れるパルス割れの現象が多くなるようになる。

[0052] そして、このようにして形成された被膜は、図6に示すように母材と被膜の境界に材料の組織が傾斜的に変化する融合層（傾斜組織層）を形成している。図6は、鋼材からなるワークに炭化チタン（TiC）被膜を形成した場合の断面の状態の一例を示す画像である。

[0053] 図6においては、A-A線が炭化チタン（TiC）被膜形成前のワーク（母材）表面のおおよその位置である。また、S-S線が炭化チタン（TiC）被膜形成後のワーク表面の位置である。炭化チタン（TiC）被膜は、S-S線とB-B線との間の領域Cに形成されている。したがって、融合層は、A-A線とB-B線との間の領域である。

[0054] また、図6におけるラインL-Lに沿ってFe-K α とTi-K α について線分析を行った結果を重ねて示す。

[0055] 図6において曲線I（Fe-K α ）は、鉄の含有量相当を示すものであり、この位置が高いほど鉄の含有量が多い。また、I（Ti-K α ）は、チタンの含有量相当を示すものであり、この位置が高いほどチタンの含有量が多い。

[0056] 図6より、ワークの表面ほどチタン（Ti）元素が多く、徐々に母材である鉄（Fe）が増えてくることがわかる。また、ワークの最表面近くでTi-K α の強度が下がっているのは、試験片のエッジのだれによるものであり、実際には最表面ではTiは多くなっている。

[0057] なお、発明者らの実験によると、この融合層の厚みは、放電表面処理におけるパルス放電のエネルギーの大きさにより決まり、パルス放電のエネルギーが小さいと薄く、パルス放電のエネルギーが大きいと厚くなることがわかった。そして、融合層の厚みが薄すぎる場合には被膜の密着力が弱くなり、またパルス放電のエネルギーが大きすぎて融合層の厚みが20 μ m程度を超える場合には被膜の表面の面粗さが粗くなり、しかも被膜にクラックが多く発生することがわかった。

[0058] 本実施の形態における放電表面処理と他の技術と比較してみても、溶射などのような密着力の弱い被膜には、このような融合層がほとんど見られない。また、PVD（物理蒸着）やCVD（化学蒸着）でも融合層は、1 μ m程度の薄いものであることから、溶

射やPVDなどでは、被膜が容易に剥離する。なお、CVDでは、融合層(拡散層)はPVDよりは厚いが、母材が高温になるため、母材の変形が大きくなる。

- [0059] 本実施の形態におけるパルス放電を用いた技術でも、パルス放電のエネルギーを大きくして融合層の厚みを厚くしていくと、クラックが生じ、母材の変形も大きくなる。しかしながら、実験により、融合層の厚みの範囲が数 μm ～20 μm 程度であることが、被膜の密着力が強く、母材に変形やクラックを生じさせないための最適な条件であることがわかった。
- [0060] 図7に、融合層の厚みと被膜の密着力との関係を示す。また、図8に、融合層の厚みと母材の変形量との関係を示す。図7に示すように傾斜組織である融合層の厚みが1 μm 以下である場合には母材と被膜との界面の密着強度が弱く、界面から被膜が剥離しやすいことがわかった。また、融合層の厚みが厚くなるにつれて徐々に密着強度が強くなり、融合層の厚みが10 μm 以上になると、界面での剥離は見られなくなることがわかった。なお、ここでいう密着強度は、たとえば被膜の引っ張り試験で求められる値を無次元化したものである。
- [0061] また、図8に示すように、傾斜組織である融合層の厚みが20 μm ～30 μm 程度以上になると急激に母材の変形が大きくなることがわかった。したがって、被膜の密着力が強く、母材の変形の問題が生じないためには、被膜の融合層の厚みが数 μm ～30 μm の範囲にあることが必要である。
- [0062] このような被膜を形成するためのパルス条件は、ピーク電流値が30A以下、パルス幅が200 μs 以下であることが必要であり、より好ましくは、ピーク電流値が20A以下、パルス幅が20 μs 以下が良い。この範囲の条件では、母材の表面を20 μm 程度の厚みで熔融させるため、結果として被膜の融合層の厚みが数 μm から30 μm の範囲になる。
- [0063] なお、ここでいうピーク電流値は、放電パルスの中でのピーク電流の平均値である。つまり、電流波形が図4-2のように矩形波の場合には、矩形波状の電流値がピーク電流値そのものになるが、図5のように電流波形中の一部に高いピークの部分がある場合には、その電流パルスの時間中の電流値の平均値である。
- [0064] 放電表面処理では、電流波形中の一部に高いピークの部分を設けることで、被膜

形成の性能を上げることができる場合があることが発明者らの研究で明らかになっている。具体的には、電流波形の先頭に高い電流を流すと、電極をよく崩すことができ、その結果、成膜速度を上昇させることができる。したがって、複雑形状の小さな部品などへの処理には、先頭に高い電流を流し、ピーク電流値が30A以下、パルス幅が200 μ s以下の電気条件により被膜を形成することが適している。

[0065] 以上において説明したように、本実施の形態によれば、電極粉末同士の結合が強くなるため、形状が複雑な小さい放電表面処理用電極を提供することが可能である。また、形状が複雑な小さい放電表面処理用電極を、後加工を行うことなく、容易に効率良く製造することが可能である。また、本実施の形態によれば、後加工を行うことなく放電表面処理用電極を製造できるため、後加工によるコストの増加がなく、また、後加工による電極材料が無駄が生じず、放電表面処理用電極を安価に製造することが可能である。

[0066] そして、本実施の形態にかかる放電表面処理用電極を用いて放電表面処理を行うことにより、部品との密着力が強い被膜を形成することができる。これにより、放電表面処理で形成した被膜と部品との密着力が強く、熱歪みや割れを発生させない放電表面処理用電極を提供することが可能である。

[0067] 実施の形態2.

上述した実施の形態1では、炭化チタン(TiC)粉末と水素化チタン(TiH_2)粉末に、パラフィンワックスとポリエチレンとからなるバインダを加えて混合体を作製した場合について説明したが、実施の形態2では、「クロム(Cr)25重量%、ニッケル(Ni)10重量%、タングステン(W)7重量%、残コバルト(Co)」の比率で配合された金属を溶解して作製された粒径約1 μ mのコバルト(Co)合金粉末からなる電極材料に、パラフィンワックスとポリエチレンとを約1:1の体積比で混合したバインダを加えて混合体を作製し、放電表面処理用電極を作製した。

[0068] なお、本実施の形態にかかる放電表面処理用電極は、上記の混合体を用いて放電表面処理用電極を作製したこと以外は、混合体の混練、金型への圧入工程(圧入条件)、圧縮成形圧入後の加熱工程の条件に関しては、上述した実施の形態1と同様であり、製造された電極を用いての放電表面処理における電気条件、被膜特性も

略同様である。

- [0069] 本実施の形態にかかる放電表面処理用電極を用いた放電表面処理により、被加工物である鋼材からなるワークにコバルト(Co)合金の被膜を形成した場合の断面の状態の一例を図9に示す。図9に示すように、母材と被膜の境界に材料が傾斜的に変化する融合層を形成されている。図9においては、E-E線がコバルト(Co)合金被膜形成前のおおよそのワーク(母材)表面の位置である。また、融合層は、F-F線とG-G線との間の領域である。
- [0070] なお、発明者らの実験によると、この融合層の厚みは、放電表面処理におけるパルス放電のエネルギーの大きさにより決まり、パルス放電のエネルギーが小さいと薄く、パルス放電のエネルギーが大きいと厚くなることがわかった。そして、融合層の厚みが薄すぎる場合には被膜の密着力が弱くなり、またパルス放電のエネルギーが大きすぎて融合層の厚みが20 μ m程度を超える場合には被膜の表面の面粗さが粗くなり、しかも被膜にクラックが多く発生することがわかった。
- [0071] 本実施の形態では、電極材料として、「クロム(Cr)25重量%、ニッケル(Ni)10重量%、タングステン(W)7重量%、残コバルト(Co)」の比率で配合された金属を溶解して作製された粒径約1 μ mのコバルト(Co)合金粉末を使用した。電極材料もこの合金に限るものではない。具体的には、他の組成のコバルト(Co)合金粉末を用いても良く、また、ニッケル(Ni)合金粉末、鉄(Fe)合金粉末などを用いても良い。
- [0072] しかしながら、厚い緻密な被膜を形成するためには、形成された被膜中に炭化物を形成しない金属成分が30%程度以上含まれることが必要であり、そのためには炭化物を形成しにくい金属材料であるコバルト(Co)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)などが電極材料中に体積比で40%程度以上含まれていることが好ましい。もちろん、これらの金属のみの場合あるいは混合物でも良い。
- [0073] ただし、炭化物を形成する材料であっても炭化物を形成する反応のしやすさには差がある。たとえば、クロム(Cr)などは炭化物を形成する材料ではあるが、放電表面処理においては完全には炭化物になるわけではなく、クロム(Cr)の金属のまま被膜中に残る量も多いため、緻密な厚膜を形成することができる材料である。たとえば、モリブデン(Mo)、タングステン(W)などは、単体の金属粉でも厚膜を形成することがで

きる。材料による炭化物の形成しやすさは、エリンガム図などで容易に知ることができる。

- [0074] また、バインダの成分はパラフィンワックスやポリエチレンだけに限るものではなく、パラフィンワックス以外にも、ステアリン酸やステアリン酸亜鉛などのワックス類でも良い。また、ポリエチレン以外にも、ポリプロピレン、アクリル系樹脂などの熱可塑性樹脂、あるいは、ゾルーゲルの可逆反応を示す物質であれば寒天などのタンパク質系物質でも良い。また、寒天などは水溶性の物質であるが、水溶性の物質でも良い。
- [0075] つぎに、電極材料の粒径について説明する。本実施の形態では、粒径約 $1\ \mu\text{m}$ のコバルト(Co)合金粉末を使用した。これには以下のような理由がある。放電表面処理においては、粒径の範囲にいくつかの有意な境界が存在することが発明者らの研究により見出された。
- [0076] 1つ目の境界は、粒径 $10\ \mu\text{m}$ 近傍である。粒径が $10\ \mu\text{m}$ 程度以上になると、安定して放電を発生させることが困難になり、被膜の形成そのものが困難になる。したがって、粒径を $10\ \mu\text{m}$ 程度以下とすることにより、確実に安定して放電を発生させることが可能な放電表面処理用電極を作製することができる。
- [0077] 2つ目の境界は、 $3\ \mu\text{m}$ 近傍である。プレスや本実施の形態のような圧入のような粉末材料の圧縮成形において、粒径が $3\ \mu\text{m}$ 程度以下になると、均一に圧縮された成形体を作りやすくなることが見出された。電極の圧縮が均一に行えないと、電極の密度または硬さの差により被膜が均一に形成できなくなる。このため、均一な被膜の形成のためには、平均粒径が $3\ \mu\text{m}$ 程度以下であることが必要である。ただし、電極中の一部には $3\ \mu\text{m}$ 程度よりも大きな粉末が混ざっていてもよく、適度に大きな粒径の粉末が混ざっていることは、電極の密度を上げたい場合には有効である。
- [0078] 3つ目の境界は、粒径 $1\ \mu\text{m}$ 近傍である。被膜を形成するためには、電極材料である粉末を溶融させる必要があるが、粉末の粒径が大きいほど粉末を溶融させるのに必要な放電パルスのエネルギーは大きくなる。しかしながら、パルス放電のエネルギーが大きくなると電極から供給される材料の単位が大きくなることになり、その結果被膜に空隙が増えるという問題がある。このことから、緻密な被膜を形成するためには、小さな粉末を小さなエネルギーの放電パルスで溶融させることが好ましく、このために

は粒径を1 μ m程度以下にすることが好ましい。

- [0079] また、成形圧も実施の形態1と同様に50MPa～200MPa程度としたが、この圧力は、圧入する混合体の状態により範囲が変わるため、この範囲に限るものではない。たとえば、バインダの量が少ないなどの理由により電極粉末とバインダとの混合体の粘度が高い場合には圧力を高くする方が良く、たとえば100MPa～300MPa程度が適切な圧力となる。
- [0080] 一方、バインダの量が多いなどの理由により混合体の粘度が低い場合には、圧力が低くても成形は可能になり、たとえば30MPa～100MPa程度が適切な圧力となる。ただし、バインダの量が多い場合には、後の加熱の工程で収縮などの問題が生じる場合がある。
- [0081] 以上において説明した本実施の形態においても、実施の形態1の場合と同様に電極粉末同士の結合が強くすることができるため、形状が複雑な小さい放電表面処理用電極を提供することが可能である。また、実施の形態1の場合と同様に、形状が複雑な小さい放電表面処理用電極を、後加工を行うことなく、容易に効率良く製造することが可能である。また、本実施の形態によれば、後加工を行うことなく放電表面処理用電極を製造できるため、後加工によるコストの増加がなく、また、後加工による電極材料が無駄が生じず、放電表面処理用電極を安価に製造することが可能である。
- [0082] そして、本実施の形態にかかる放電表面処理用電極を用いて放電表面処理を行うことにより、実施の形態1の場合と同様に部品との密着力が強い被膜を形成することができる。これにより、放電表面処理で形成した被膜と部品との密着力が強く、熱歪みや割れを発生させない放電表面処理用電極を提供することが可能である。
- [0083] 実施の形態3.
- 上述した実施の形態においては、電極粉末とバインダ等を混合した混合体を金型内に圧入して電極粉末の成形を行う場合について説明したが、金型に圧入するだけでなく、所定の形状の口が開いた金型に圧入することで、所定の形状の断面形状を有する圧粉体(圧縮成形体)を押し出すことができる。金型に混合体を入れたままの状態にするか押し出すかの違いはあるが、基本的には同じ原理である。そして、実施の形態1の場合と同様に、押し出された圧粉体(圧縮成形体)に加熱処理を施して成

形体の強度を高めて放電表面処理用電極とする。

[0084] たとえば、図10に示すような押し出し成形機400を用いて圧粉体(圧縮成形体)を押し出すことができる。図10は、押し出し成形機の原理を説明するための図であり、押し出し成形機の一部を断面図として示した模式図である。図10に示すような押し出し成形機400を用いる場合には、ホッパー401から混合体を押し出し成形機400内に導入し、スクリュー403を回転させることにより所定の形状の断面形状を有する圧粉体(圧縮成形体)404をダイス402の先端から押し出すことができる。ここで、ダイス402の先端の開口形状は、電極形状に対応した形状とされている。

[0085] 本実施の形態にかかる放電表面処理用電極の製造方法においては、以上の成形方法以外の工程については、実施の形態1と同様にして放電表面処理用電極を製作することができる。

[0086] 以上のような本実施の形態にかかる放電表面処理用電極の製造方法においても、実施の形態1の場合と同様に電極粉末同士の結合が強くすることができるため、小さい放電表面処理用電極を提供することが可能である。また、実施の形態1の場合と同様に、小さい放電表面処理用電極を、後加工を行うことなく、容易に効率良く製造することが可能である。また、本実施の形態によれば、後加工を行うことなく放電表面処理用電極を製造できるため、後加工によるコストの増加がなく、また、後加工による電極材料が無駄が生じず、放電表面処理用電極を安価に製造することが可能である。

[0087] そして、本実施の形態にかかる放電表面処理用電極を用いて放電表面処理を行うことにより、実施の形態1の場合と同様に部品との密着力が強い被膜を形成することができる。これにより、放電表面処理で形成した被膜と部品との密着力が強く、熱歪みや割れを発生させない放電表面処理用電極を提供することが可能である。

産業上の利用可能性

[0088] 以上のように、本発明にかかる放電表面処理用電極の製造方法は、複雑な形状の放電表面処理用電極を製造する場合に有用である。

請求の範囲

- [1] 金属粉末または金属の化合物の粉末またはセラミックの粉末を成形した成形粉体を電極として、加工液中または気中において前記電極とワークとの間にパルス状の放電を発生させ、そのエネルギーによりワーク表面に前記電極の材料からなる被膜または前記電極の材料が前記パルス上の放電のエネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理に用いられる放電表面処理用電極の製造方法であって、
- 前記金属粉末または金属の化合物の粉末またはセラミックの粉末とバインダとを混合して可塑性を有する混合体を作製する混合工程と、
- 前記混合体を電極形状に対応した型に圧入することにより成形して成形体を作製する成形工程と、
- 前記成形体を加熱して前記バインダの成分を除去する除去工程と、
- を含むことを特徴とする放電表面処理用電極の製造方法。
- [2] 前記バインダが、ワックス類、熱可塑性樹脂、またはこれらの混合物であること
- を特徴とする請求項1に記載の放電表面処理用電極の製造方法。
- [3] 前記成形体を形成する粉末が、炭化物を形成しないもしくは形成し難い金属材料を40体積%以上含むこと
- を特徴とする請求項1に記載の放電表面処理用電極の製造方法。
- [4] 前記炭化物を形成しないもしくは形成し難い金属材料が、コバルト、ニッケルおよび鉄からなる群より選択される少なくとも1種以上の金属材料であること
- を特徴とする請求項3に記載の放電表面処理用電極の製造方法。
- [5] 前記成形体を形成する粉末として、粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の粉末を用いること
- を特徴とする請求項1に記載の放電表面処理用電極の製造方法。
- [6] 前記成形体を形成する粉末として、粒径が $3\mu\text{m}$ 以下の粉末を用いること
- を特徴とする請求項1に記載の放電表面処理用電極の製造方法。
- [7] 前記成形体を形成する粉末として、粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の粉末を用いること
- を特徴とする請求項1に記載の放電表面処理用電極の製造方法。
- [8] 金属粉末または金属の化合物の粉末またはセラミックの粉末を成形した成形粉体

を電極として、加工液中または気中において前記電極とワークとの間にパルス状の放電を発生させ、そのエネルギーによりワーク表面に前記電極の材料からなる被膜または前記電極の材料が前記パルス上の放電のエネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理に用いられる放電表面処理用電極の製造方法であって、

前記金属粉末または金属の化合物の粉末またはセラミックの粉末とバインダとを混合して可塑性を有する混合体を作製する混合工程と、

前記混合体を電極形状に対応した開口形状を有する型を用いて押出成形により成形して成形体を作製する成形工程と、

前記成形体を加熱して前記バインダの成分を除去する除去工程と、

を含むことを特徴とする放電表面処理用電極の製造方法。

- [9] 前記バインダが、ワックス類、熱可塑性樹脂、またはこれらの混合物であること
を特徴とする請求項8に記載の放電表面処理用電極の製造方法。

- [10] 前記成形体を形成する粉末が、炭化物を形成しないもしくは形成し難い金属材料
を40体積%以上含むこと

を特徴とする請求項8に記載の放電表面処理用電極の製造方法。

- [11] 前記炭化物を形成しないもしくは形成し難い金属材料が、コバルト、ニッケルおよび
鉄からなる群より選択される少なくとも1種以上の金属材料であること
を特徴とする請求項10に記載の放電表面処理用電極の製造方法。

- [12] 前記成形体を形成する粉末として、粒径が10 μ m以下の粉末を用いること
を特徴とする請求項8に記載の放電表面処理用電極の製造方法。

- [13] 前記成形体を形成する粉末として、粒径が3 μ m以下の粉末を用いること
を特徴とする請求項8に記載の放電表面処理用電極の製造方法。

- [14] 前記成形体を形成する粉末として、粒径が1 μ m以下の粉末を用いること
を特徴とする請求項8に記載の放電表面処理用電極の製造方法。

- [15] 金属粉末または金属の化合物の粉末またはセラミックの粉末を成形した成形粉体
を電極として、加工液中または気中において前記電極とワークとの間にパルス状の
放電を発生させ、そのエネルギーによりワーク表面に前記電極の材料からなる被膜ま

たは前記電極の材料が前記パルス上の放電のエネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理方法であって、

前記ワークとの境界に材料の組織が傾斜的に変化する傾斜組織層を $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の厚みで有する前記被膜を形成すること
を特徴とする放電表面処理方法。

- [16] 前記電極として、前記金属粉末または金属の化合物の粉末またはセラミックの粉末とバインダとを混合した可塑性を有する混合体を、電極形状に対応した型に圧入することにより成形体を形成し、さらに加熱処理を施して前記バインダの成分を除去した電極を用いること

を特徴とする請求項15に記載の放電表面処理方法。

- [17] 前記バインダが、ワックス類、熱可塑性樹脂、またはこれらの混合物であること
を特徴とする請求項16に記載の放電表面処理方法。

- [18] 前記成形体を形成する粉末が、炭化物を形成しないもしくは形成し難い金属材料を40体積%以上含むこと

を特徴とする請求項16に記載の放電表面処理方法。

- [19] 前記炭化物を形成しないもしくは形成し難い金属材料が、コバルト、ニッケルおよび鉄からなる群より選択される少なくとも1種以上の金属材料であること

を特徴とする請求項18に記載の放電表面処理方法。

- [20] 前記成形体を形成する粉末として、粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の粉末を用いること
を特徴とする請求項16に記載の放電表面処理方法。

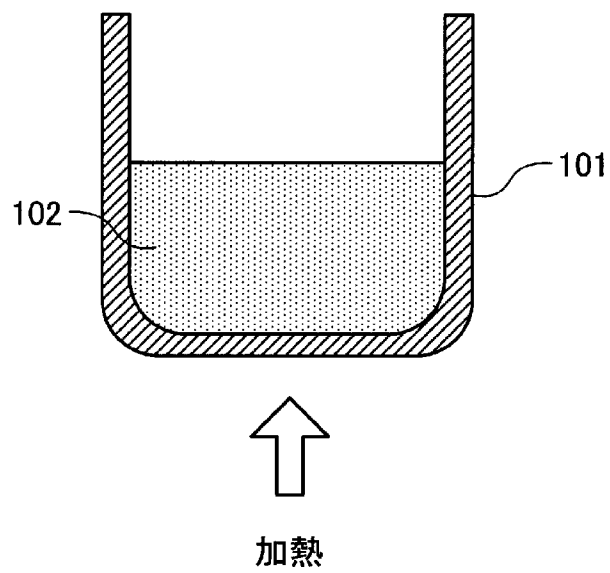
- [21] 前記成形体を形成する粉末として、粒径が $3\mu\text{m}$ 以下の粉末を用いること
を特徴とする請求項16に記載の放電表面処理方法。

- [22] 前記成形体を形成する粉末として、粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の粉末を用いること
を特徴とする請求項16に記載の放電表面処理方法。

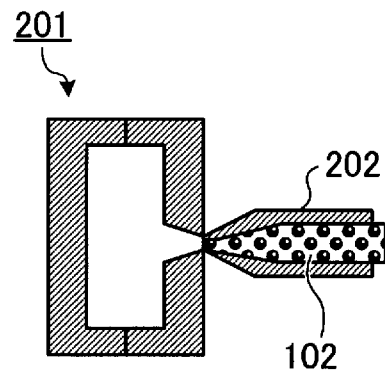
- [23] 前記電極として、前記金属粉末または金属の化合物の粉末またはセラミックの粉末とバインダとを混合した可塑性を有する混合体を、電極形状に対応した開口形状を有する型を用いて押出成形により成形体を形成し、さらに加熱処理を施して前記バインダの成分を除去した電極を用いること

- を特徴とする請求項15に記載の放電表面処理方法。
- [24] 前記バインダが、ワックス類、熱可塑性樹脂、またはこれらの混合物であること
を特徴とする請求項23に記載の放電表面処理方法。
- [25] 前記成形体を形成する粉末が、炭化物を形成しないもしくは形成し難い金属材料
を40体積%以上含むこと
を特徴とする請求項23に記載の放電表面処理方法。
- [26] 前記炭化物を形成しないもしくは形成し難い金属材料が、コバルト、ニッケルおよび
鉄からなる群より選択される少なくとも1種以上の金属材料であること
を特徴とする請求項25に記載の放電表面処理方法。
- [27] 前記成形体を形成する粉末として、粒径が $10\text{ }\mu\text{ m}$ 以下の粉末を用いること
を特徴とする請求項23に記載の放電表面処理方法。
- [28] 前記成形体を形成する粉末として、粒径が $3\text{ }\mu\text{ m}$ 以下の粉末を用いること
を特徴とする請求項23に記載の放電表面処理方法。
- [29] 前記成形体を形成する粉末として、粒径が $1\text{ }\mu\text{ m}$ 以下の粉末を用いること
を特徴とする請求項23に記載の放電表面処理方法。
- [30] 前記パルス状の放電の放電条件が、パルス幅 $200\text{ }\mu\text{ s}$ 以下、ピーク電流値 30 A 以
下であること
を特徴とする請求項15に記載の放電表面処理方法。

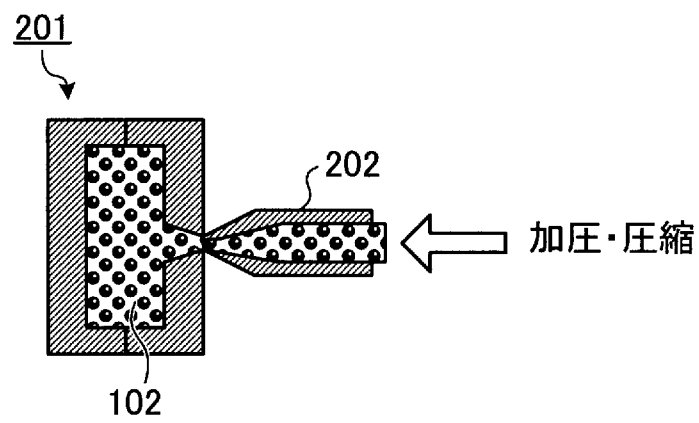
[図1]



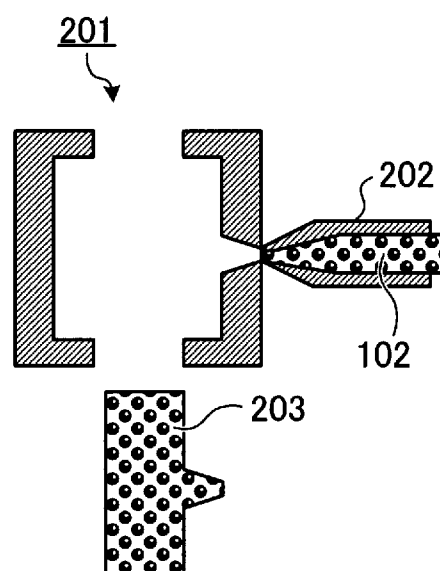
[図2-1]



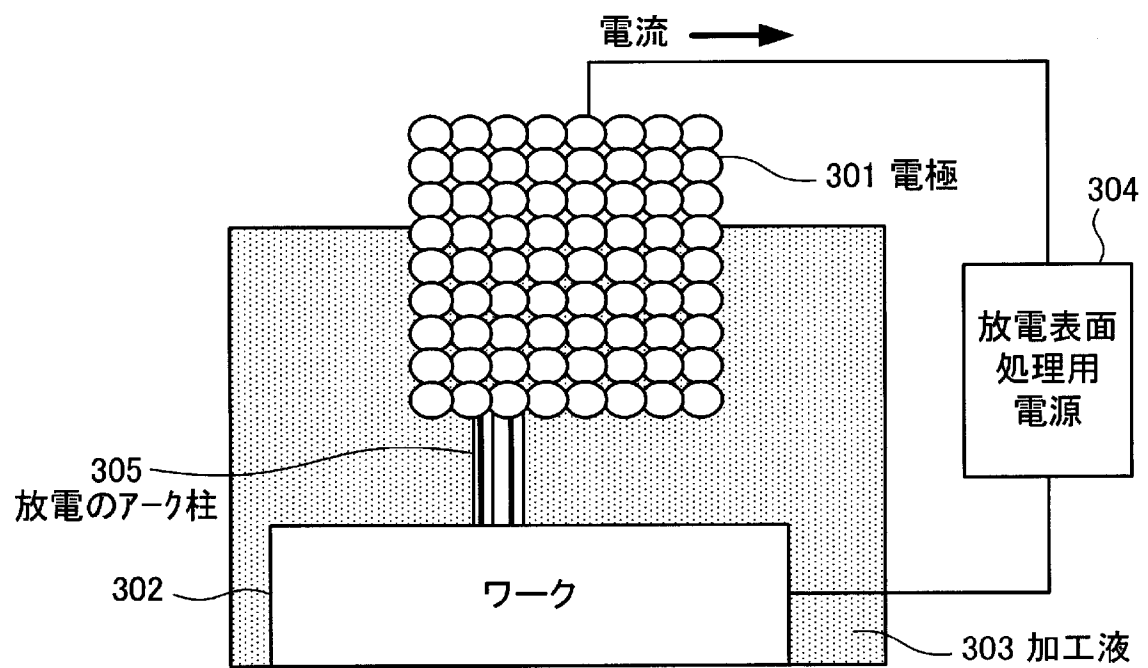
[図2-2]



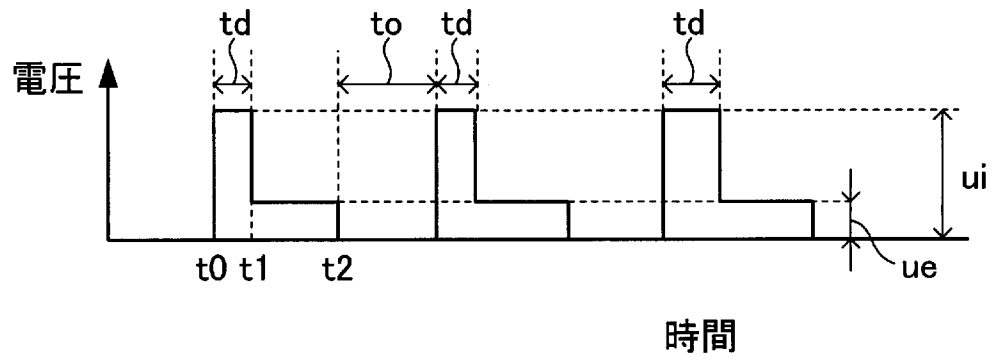
[図2-3]



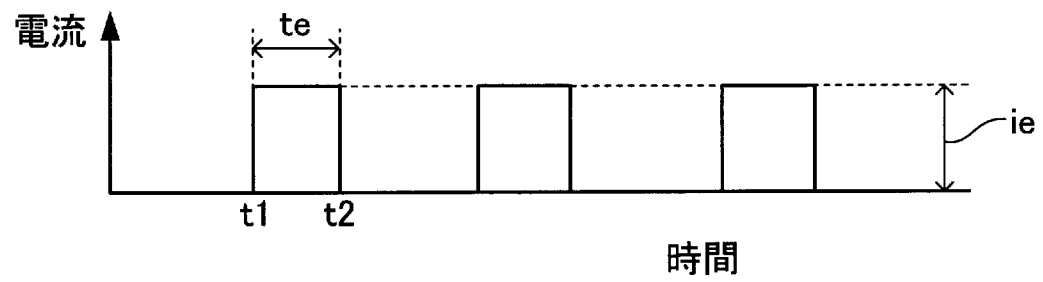
[図3]



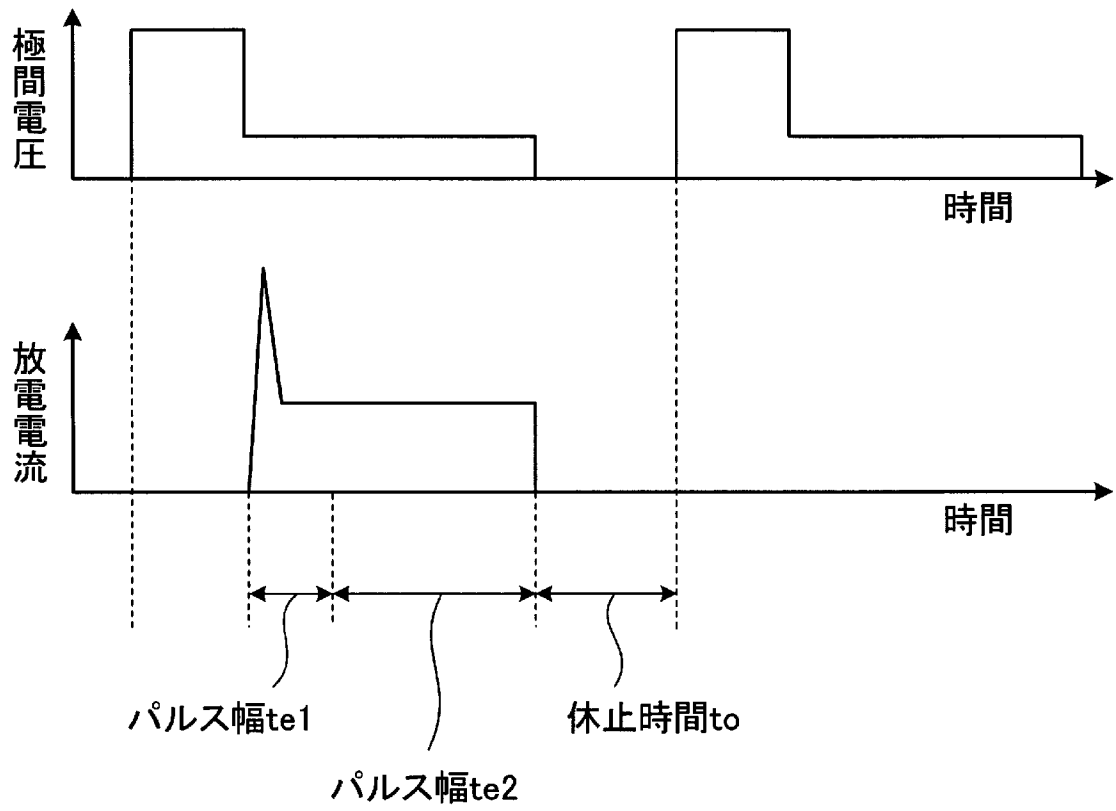
[図4-1]



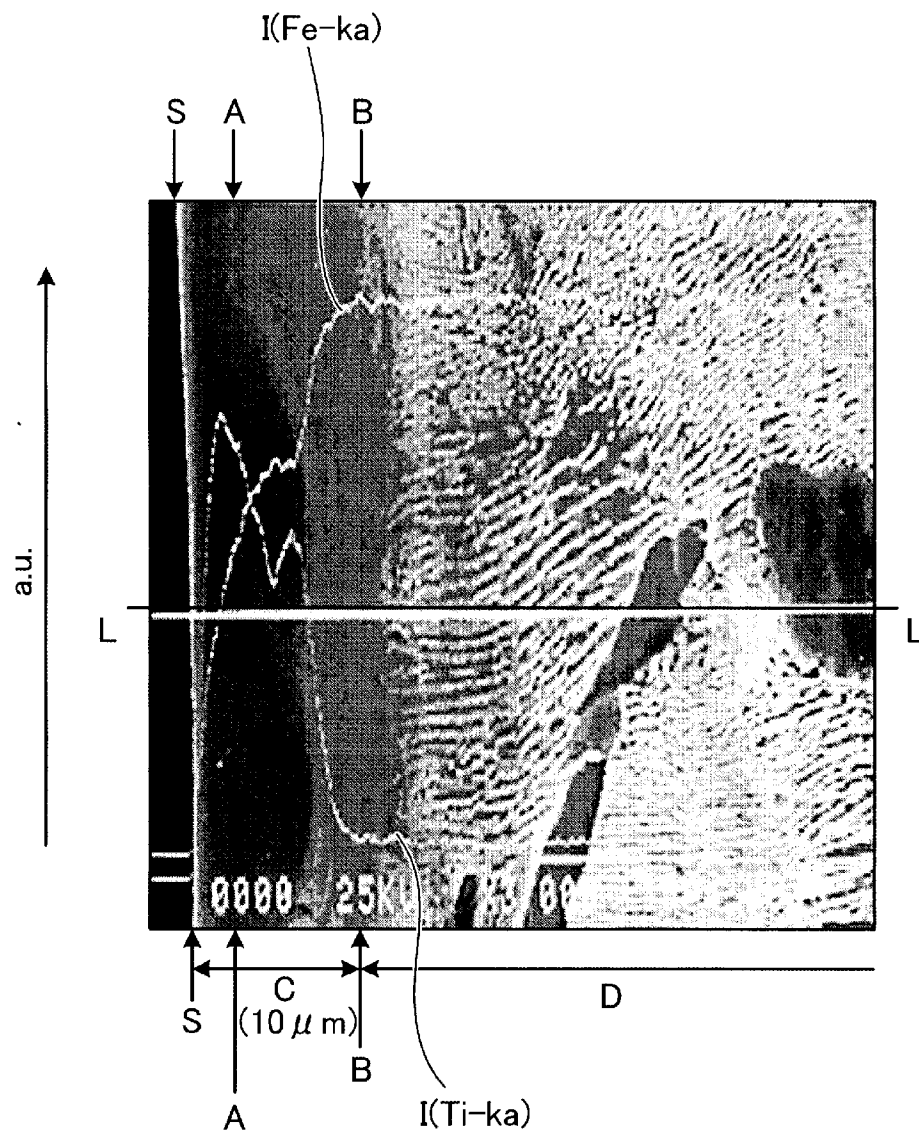
[図4-2]



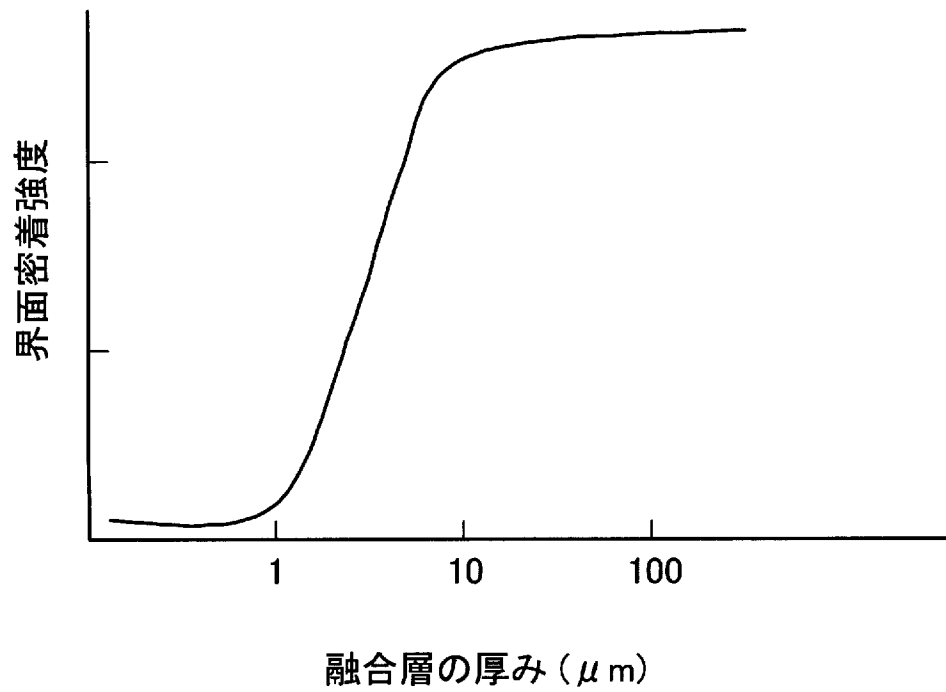
[図5]



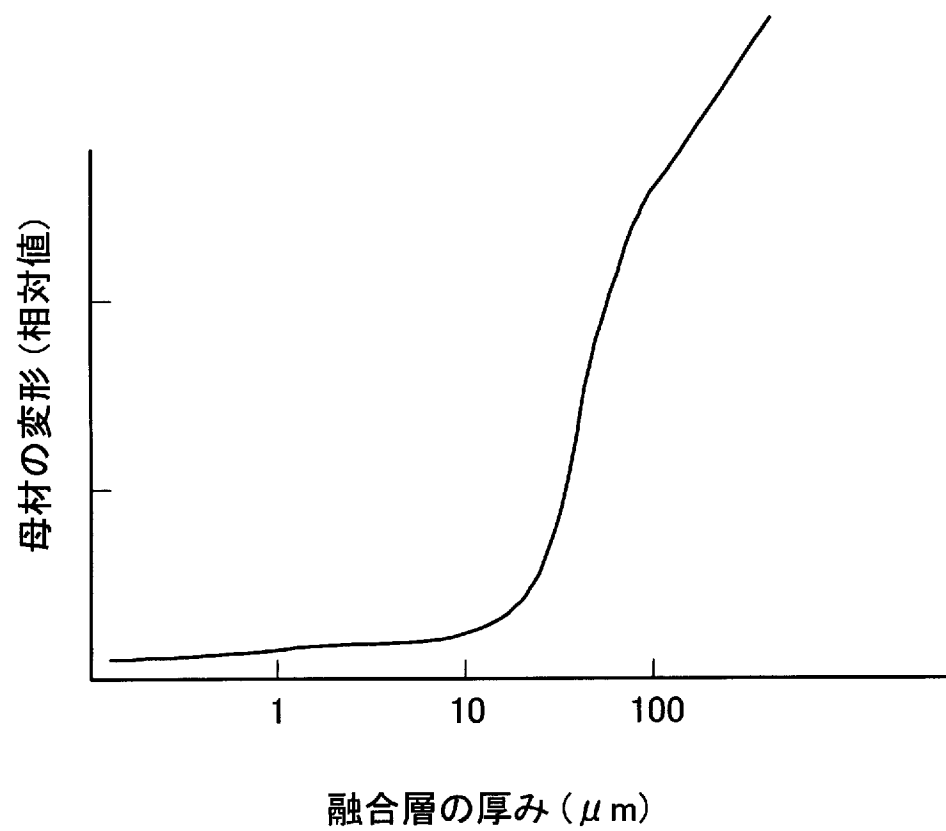
[図6]



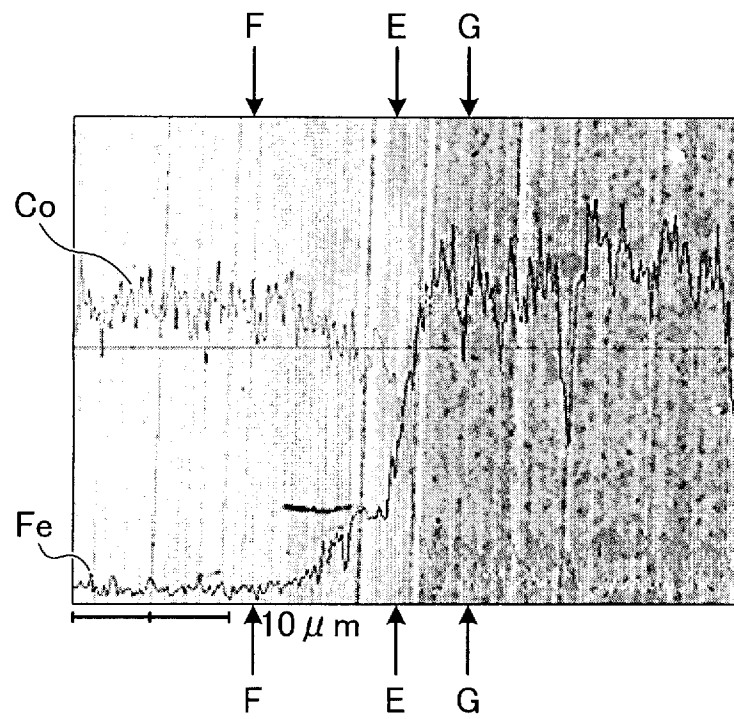
[図7]



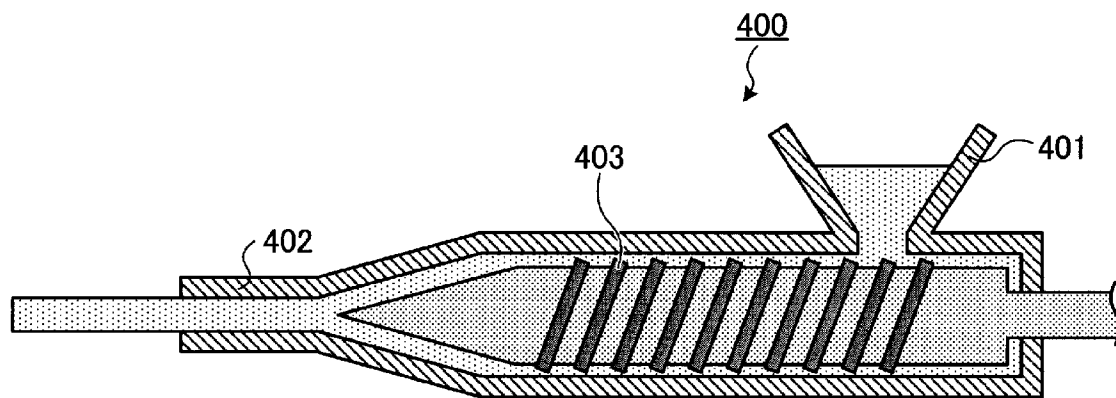
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/314189

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C26/00(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)

C23C26/00

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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	JP 2004-137576 A (Mitsubishi Electric Corp.), 13 May, 2004 (13.05.04), Par. Nos. [0013] to [0026]; Fig. 1	1-4, 8-11, 15-19, 23-26, 30
<u>Y</u>	(Family: none)	<u>5-7, 12-14,</u> <u>20-22, 27-29</u>
Y	WO 2001/005545 A1 (Mitsubishi Electric Corp.), 25 January, 2001 (25.01.01), Page 6, lines 6 to 8; page 7, lines 21 to 22 & US 6935917 B1	5-7, 12-14, 20-22, 27-29

☐ 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
16 October, 2006 (16.10.06)

Date of mailing of the international search report
24 October, 2006 (24.10.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

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. C23C26/00(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. C23C26/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 請求の範囲の番号
X	JP 2004-137576 A（三菱電機株式会社）2004.05.13, 【0013】-【0026】，【図1】（パテントファミリーなし）	1-4, 8-11, 15- 19, 23-26, 30
<u>Y</u>		<u>5-7, 12-14,</u> <u>20-22, 27-29</u>
Y	WO 2001/005545 A1（三菱電機株式会社）2001.01.25, 第6頁第6行～第8行，第7頁第21行～第22行 & US 6935917 B1	5-7, 12-14, 20-22, 27-29

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

16.10.2006

国際調査報告の発送日

24.10.2006

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100-8915
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）

馳平 憲一

4E

3232

電話番号 03-3581-1101 内線 3425