

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年12月16日 (16.12.2004)

PCT

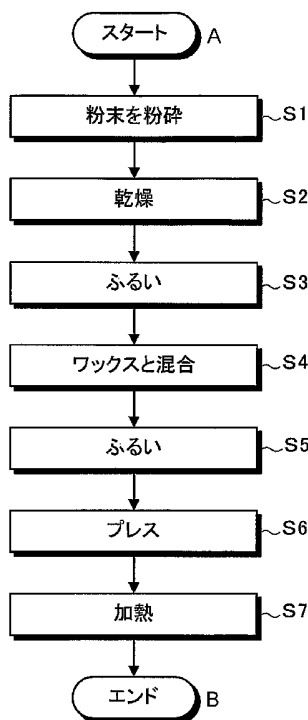
(10) 国際公開番号
WO 2004/108989 A1

- | | | | |
|---------------|-------------------------|-----------------------------|--|
| (51) 国際特許分類: | C23C 26/00, B22F 5/00 | (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 DENKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目2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]; 〒1008182 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 Tokyo (JP). |
| (21) 国際出願番号: | PCT/JP2004/001471 | (72) 発明者; および | |
| (22) 国際出願日: | 2004年2月12日 (12.02.2004) | (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2番3号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP). 秋吉 雅夫 (AKIYOSHI, Masao) [JP/JP]; 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社 |
| (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2003-158897 | 2003年6月4日 (04.06.2003) | JP | |
| 特願2003-160507 | 2003年6月5日 (05.06.2003) | JP | |
| 特願2003-166012 | 2003年6月11日 (11.06.2003) | JP | |

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE FOR DISCHARGE SURFACE TREATMENT, AND METHOD FOR MANUFACTURING AND STORING THE SAME

(54) 発明の名称: 放電表面処理用電極及びその製造方法並びにその保管方法



A...START
 S1...REDUCE TO POWDER
 S2...DRY
 S3...SIEVE
 S4...MIX WITH WAX
 S5...SIEVE
 S6...PRESS
 S7...HEAT
 B...END

(57) Abstract: A metal powder, a metal compound powder or a conductive ceramic powder is compressed and molded into a green compact. Using the green compact as an electrode, pulse discharge is caused between the electrode and a work in a treatment liquid or in the air. The discharge energy helps to form a coating film of the electrode material or that of the substance produced through the reaction with the electrode material causing by the discharge energy. The electrode for discharge surface treatment is characterized in that the sizes of the granules in the green compact where the metal powder, metal compound powder, or conductive ceramic powder in the green compact agglomerates is smaller than the distance between the electrode and the work.

(57) 要約: 金属粉末または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圧縮成形した圧粉体を電極として、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において、圧粉体中に含まれる金属粉末または金属の化合物の粉末または導電性のセラミックの粉末が凝集した粉末塊の大きさが、電極とワークとの間の距離より小さいことを特徴とする。

WO 2004/108989 A1



内 Tokyo (JP). 松尾 勝弘 (MATSUO, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒4620823 愛知県名古屋市北区東大曾根町上五丁目 1071 番地 菱電工機エンジニアリング株式会社内 Aichi (JP). 落合 宏行 (OCHIAI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒1008182 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 石川島播磨重工業株式会社内 Tokyo (JP). 渡辺 光敏 (WATANABE, Mitsutoshi) [JP/JP]; 〒1008182 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 石川島播磨重工業株式会社内 Tokyo (JP). 古川 崇 (FURUKAWA, Takashi) [JP/JP]; 〒1008182 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 石川島播磨重工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 酒井 宏明 (SAKAI, Hiroaki); 〒1000013 東京都千代田区霞ヶ関三丁目 2 番 6 号 東京倶楽部ビルディング 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, HR, HU,

ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, 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。

明 細 書

放電表面処理用電極及びその製造方法並びにその保管方法

5 技術分野

この発明は、放電表面処理技術に関するものであり、詳しくは、金属粉末または金属の化合物の粉末、もしくは、セラミックスの粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として用いて、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技術に関するものである。

背景技術

航空機用ガスタービンエンジンのタービンブレードなどの表面には、高温環境下での強度と潤滑性を持った材料をコーティングあるいは肉盛りする必要がある。高温環境下でCr（クロム）やMo（モリブデン）が酸化されて酸化物となることで潤滑性を発揮することがわかってきていることから、Co（コバルト）をベースとし、CrやMoを含んだ材料を溶接・溶射などの方法で被膜を厚く盛り上げていく。

ここで、溶接とは、ワークと溶接棒との間の放電により溶接棒の材料をワークに溶融付着させる方法であり、溶射とは、金属材料を溶かした状態にし、スプレー状にワークに吹き付け皮膜を形成させる方法である。

しかしながら、この溶接・溶射の何れの方法も人手による作業であり、熟練を要するため、作業をライン化することが困難であり、コストが高くなるという問題がある。また、特に溶接は、熱が集中してワークに入る方法であるため、厚みの薄い材料を処理する場合や、単結晶合金・一方向凝固合金など方向制御合金のように割れやすい材料では、溶接割れが発生しやすく歩留まりが低いという問題

もある。

一方、その他の表面処理技術としては、例えば放電加工による表面処理技術も確立している（例えば、特許文献1参照）。

特許文献1

- 5 国際公開第99/58744号パンフレット

特許文献2

日本特許第3227454号公報

特許文献3

特開平5-148615号公報

- 10 ところで、放電表面処理による厚膜の形成では、電極側からの材料の供給と、その供給された材料のワーク表面での熔融およびワーク材料との結合の仕方と、が被膜性能に最も影響を与える。この電極材料の供給に影響を与えるのが電極の強度、すなわち硬さである。特許文献1に示された電極の製造方法では、電極にある程度の硬さを持たせつつ放電による電極材料の供給を抑え、供給された材料
- 15 を十分熔融させることによりワーク表面に硬質セラミックス被膜を形成している。しかし、形成される被膜は、10 μ m程度までの薄膜に限定される。

このため、上述したような高温環境下での強度と潤滑性が必要とされるような用途などの、緻密で比較的厚い被膜（100 μ mのオーダー以上の厚膜）の形成を行うことはできなかった。

- 20 また、従来の放電表面処理では、セラミックス製粉末を圧縮形成した圧粉体電極を用いて、部品や金型の耐摩耗性を向上するためにTiC（炭化チタン）などの硬質材料の被膜を形成していた。そして、このような放電表面処理に用いられる電極は、セラミックス製粉末をプレスにより圧縮成形した後、加熱して製造していた（例えば、特許文献2参照）。

- 25 近年、潤滑性や耐食性を有する金属被膜を放電表面処理で形成することへの要求が高まっている。ここで、潤滑性や耐食性を有する金属被膜を放電表面処理により形成するためには、平均粒径3 μ m以下の金属粉末を用いて電極を製造する

必要があることが発明者の実験によって明らかになってきた。

しかしながら、平均粒径 $3 \mu\text{m}$ 以下の金属粉末は、分子間力や静電気力の作用により、粉末と粉末の引き合う力強くなり、凝集して大きな固まりになりやすい。このような大きな固まりを有した圧粉体電極を用いて放電表面処理を行った場合、
5 その大きな固まりがワーク表面に堆積し、短絡や放電不安定を引き起こすだけでなく、被膜の表面粗さを低下させるという問題がある。

ここで、特許文献2に記載の発明は、粉末と粉末の引き合う力が弱いセラミックス粉末を対象としているため、粉末にパラフィンを混合させた後も、粉末が凝集した大きな固まりにはなりにくい。すなわち、特許文献2に記載の発明では、
10 金属粉末の凝集についての対処は施されていない。

また、従来の金属電極製造においても、金属粉末をプレスにより成形した後、完全に金属を溶かすまで加熱することにより、圧粉体とは異なる電極製造技術も同様に確立している。しかし、この場合も金属を溶かすことから金属粉末の凝集
15 についての対処は施されていない。

また、従来の電極の製造方法では、大気中で市販のセラミックス製粉末をそのままプレスにより圧縮成形した後、加熱して電極を製造していた（例えば、特許
20 文献2参照）。この電極に使用されるセラミックスは、酸化温度が高いため平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 程度の乾燥した粉末を大気中に放置しても酸化が進まない。このため、平均粒径が数 μm のセラミックス粉末が市販されており、成形も容易であった。

また、その他にも、平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 程度のWC（タングステンカーバイド）とCo（コバルト）とを用いて膜厚が数 $10 \mu\text{m}$ の厚い被膜層を形成する放電表面処理方法が開示されている（例えば、特許文献3参照）。WCやCoは、Ti
25 Cと同様に酸化しにくい金属である。酸化しにくい金属としては、Coの他にはNi（ニッケル）なども挙げられる。このように、セラミックス、WC等からなる電極を用いてワーク表面に硬質セラミックス被膜を形成する技術は従来技術により実現されている。

上述したように近年、例えば高温環境下での潤滑性や耐食性を有する金属被膜を放電表面処理で形成させる要求が高まってきている。また、金属部品の補修や寸法の補正に、放電表面処理による金属や合金の厚い被膜の適用が求められている。また、上述したように、放電表面処理で金属や合金の被膜を形成させるため
5 には、平均粒径 $3 \mu\text{m}$ 以下の粉末を用いて電極を製造する必要があることが本件発明者らによって明らかになってきた。

しかしながら、市場において、粒径 $3 \mu\text{m}$ 以下の金属や合金粉末は酸化しにくい材質しか流通しておらず、様々な材質の放電表面処理用電極の粉末を入手できないという問題があった。

10 例えば、軽量で高強度であり、更に高温での耐酸化性を有する Ti は、ジェットエンジンのコンプレッサーなどに使用されている。Ti の固溶体(固まり)は、大気中で表面がわずかに酸化されるだけで、内部は Ti のままである。しかし、Ti が粉末では、粉末の粒径を数 μm まで小さくすると、体積に対する表面積の影響が増大し、粉末表面の酸化による熱が粒子内部まで伝播し、粉末の内部まで
15 酸化してしまう。酸化されると粉末は導電性を失い、放電表面処理用の電極には使えなくなる。これは、電極が通電性を持たなければ、放電を発生できないためである。また、Ti の粉末の酸化は爆発的に進む虞もある。このため、上述したように放電表面処理用電極の製造に適した平均粒径の粉末は、入手が困難であり、たとえ入手できたとしても従来の方法では放電表面処理用電極を製造できない。

20 本発明は上記に鑑みてなされたものであって、安定して被膜を形成可能な放電表面処理技術を確立することを目的とするものである。

すなわち、本発明は、緻密な厚膜を形成することができる放電表面処理用電極およびその製造方法、並びに放電表面処理用電極の保管方法を得ることを目的とする。

25 また、本発明は、金属粉末を圧粉体電極として使用する放電表面処理において、面粗さを低下させること無く安定した放電を行わせて厚膜が形成可能な放電表面処理用電極およびその製造方法を得ることを目的とする。

また、本発明は、放電表面処理で金属被膜を形成するために、酸化しやすい金属の粉末、或いは酸化しやすい金属を含んだ合金粉末からも容易に放電表面処理用電極が製造できる放電表面処理用電極の製造方法およびこれにより製造される放電表面処理用電極を得ることを目的とする。

5 発明の開示

本発明にかかる放電表面処理用電極にあつては、金属粉末または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圧縮成形した圧粉体を電極として、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前記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において、圧粉体中に含まれる金属粉末または金属の化合物の粉末または導電性のセラミックの粉末が凝集した粉末塊の大きさが、電極とワークとの間の距離より小さいことを特徴とする。

また、本発明にかかる放電表面処理用電極にあつては、金属粉末または金属の化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、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に用いられる放電表面処理用電極において、金属粉末または金属の化合物の粉末が大気中で揮発する液体中で微細化され、さらに完全に乾燥されない状態で圧縮成型されてなることを特徴とする。

また、本発明にかかる放電表面処理用電極にあつては、金属粉末または金属の化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、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に用いられる放電表面処理用電極において、大気中で揮発する液体中で微細化した金属粉末または金属

の化合物の粉末を加圧状態で乾燥しながら圧縮成形されてなることを特徴とする。

また、本発明にかかる放電表面処理用電極にあつては、金属粉末または金属の化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、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に用いられる放電表面処理用電極において、液体中で微細化した後、乾燥雰囲気中の酸素量を調整して乾燥して粉末の表面だけを酸化させた金属粉末または金属の化合物の粉末を圧縮成形されてなることを特徴とする。

10 また、本発明にかかる放電表面処理用電極にあつては、金属粉末または金属の化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、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に用いられる放電表面
15 処理用電極において、ワックス中で微細化した金属粉末または金属の化合物の粉末が圧縮成形されてなることを特徴とする。

また、本発明にかかる放電表面処理用電極にあつては、金属粉末または金属の化合物の粉末、またはセラミックスの粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、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放電表面処理に用いる放電表面処理用電極であつて、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を圧縮成形した圧粉体の内部空間に、油または放電表面処理
20 に使用する加工液を侵入させたことを特徴とする。

25 また、本発明にかかる放電表面処理用電極にあつては、金属粉末または金属の化合物の粉末、またはセラミックスの粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、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放電表面処理に用いる放電表面処理用電極であって、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を圧縮成形した圧粉体を加熱処理した後、該圧粉体の内部空間に油または放電表面処理に使用する加工液を侵入させたことを特徴とする。

また、本発明にかかる放電表面処理用電極の製造方法にあつては、金属粉末または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圧縮成形した圧粉体を電極として、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つて、圧粉体中に含まれる金属粉末または金属の化合物の粉末または導電性のセラミックの粉末が凝集した粉末塊の大きさが、電極とワークとの間の距離より小さくなるように選別または分解する選別・分解工程と、選別または分解された粉末を圧縮成形する成形工程と、を含むことを特徴とする。

また、本発明にかかる放電表面処理用電極の製造方法にあつては、金属粉末または金属の化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、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に用いられる放電表面処理用電極の製造方法であつて、金属粉末または金属の化合物の粉末を揮発性溶液中で微細化する工程と、微細化した金属粉末または金属の化合物の粉末を完全に乾燥させずに圧縮成形する工程と、上記揮発性溶液を揮発させる工程と、を含むことを特徴とする。

また、本発明にかかる放電表面処理用電極の製造方法にあつては、金属粉末または金属の化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、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前記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を液体中で微細化する工程と、微細化した金属粉末または金属の化合物の粉末を完全に乾燥させずに圧縮成形する工程と、微細化した金属粉末または金属の化合物の粉末から液体を除去する工程と、を含むことを特徴とする。

また、本発明にかかる放電表面処理用電極の製造方法にあつては、金属粉末または金属の化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、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前記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を液体中で微細化する工程と、微細化した金属粉末または金属の化合物の粉末を乾燥させる工程と、乾燥させた金属粉末または金属の化合物の粉末を圧縮成形する工程と、を含むことを特徴とする。

また、本発明にかかる放電表面処理用電極の製造方法にあつては、金属粉末または金属の化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、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を揮発性溶液中で微細化する工程と、微細化した金属粉末または金属の化合物の粉末を不活性なガス雰囲気中で乾燥させる工程と、乾燥させた金属粉末または金属の化合物の粉末を徐酸化する工程と、徐酸化した金属粉末または金属の化合物の粉末を圧縮成形する工程と、を含むことを特徴とする。

また、本発明にかかる放電表面処理用電極の製造方法にあつては、金属粉末または金属の化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、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前記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をワックス中で微細化する工程と、微細化した金属粉末または金属の化合物の粉末を圧縮成形する工程と、を含むことを特徴とする。

また、本発明にかかる放電表面処理用電極の製造方法にあつては、金属粉末または金属の化合物の粉末、またはセラミックスの粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、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放電表面処理に用いる放電表面処理用電極の製造方法であつて、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を圧縮成形して圧粉体を形成する工程と、圧粉体の内部空間に、油または放電表面処理に使用する加工液を侵入させる工程と、を含むことを特徴とする。

また、本発明にかかる放電表面処理用電極の製造方法にあつては、金属粉末または金属の化合物の粉末、またはセラミックスの粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、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放電表面処理に用いる放電表面処理用電極の製造方法であつて、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を圧縮成形して圧粉体を形成する工程と、圧粉体を加熱処理する工程と、加熱処理後の圧粉体の内部空間に、油または放電表面処理に使用する加工液を侵入させる工程と、を含むことを特徴とする。

また、本発明にかかる放電表面処理用電極の保管方法にあつては、金属粉末または金属の化合物の粉末またはセラミックスの粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として用いて、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放電表面処理に用いる放電表面処理用電極の保管方法であって、放電表面処理用電極を油または放電表面処理に使用する加工液中に浸して保存することを特徴とする。

また、本発明にかかる放電表面処理用電極の保管方法にあつては、金属粉末または金属の化合物の粉末またはセラミックスの粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として用いて、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放電表面処理に用いる放電表面処理用電極の保管方法であつて、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の酸化を防ぐ非酸化雰囲気中で放電表面処理用電極を保存することを特徴とする。

15 図面の簡単な説明

第1図は、放電表面処理装置における放電表面処理の概略を示す図であり、第2図は、放電表面処理用電極の製造プロセスを示すフローチャートであり、第3図は、粉末を成形する際の成形器の状態を模式的に示す断面図であり、第4図は、ふるいの工程を省略して製造した場合の電極の断面写真であり、第5図は、ふるいにかけて製造した場合の電極の断面写真であり、第6図は、放電表面処理時の極間の電流波形と電圧波形の一例を示すグラフであり、第7図は、ふるいをかけたステライト粉末を用いて作製した電極を使用して放電表面処理を行って形成した被膜の様子を示す写真であり、第8図は、ふるいのメッシュサイズと被膜厚さとの関係を示す図であり、第9図は、メッシュサイズが0.5mmのふるいを用いて製造した電極による被膜の表面写真であり、第10図は、平均粒径が数 μm の酸化し難い金属粉末やセラミックス粉末から放電表面処理用電極を製造する場合のフローチャートであり、第11図は、平均粒径が数十 μm の酸化され難い金

属粉末から放電表面処理用電極を製造する場合のフローチャートであり、第12図は、平均粒径が数十 μm の酸化し易い金属粉末から放電表面処理用電極を製造する場合のフローチャートであり、第13図は、放電表面処理で形成された被膜の状態を示す写真であり、第14図は、この発明にかかる他の放電表面処理用電極の製造プロセスを示すフローチャートであり、第15図は、粉末を成形する際の成形器の状態を模式的に示す断面図であり、第16図は、放電表面処理装置により放電表面処理を行なう様子の概念図であり、第17A図は、放電時の電極301とワーク302の間にかかる電圧波形（極間電圧波形）を示しており、第17B図は、放電時に放電表面処理装置に流れる電流の電流波形を示しており、そして、第18図は電極を加工液に浸す時間により電極の重量が増加していく様子を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、この発明にかかる放電表面処理用電極およびその製造方法、並びにその保管方法の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。なお、この発明は、以下の記述に限定されるものではなく、この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。また、添付の図面においては、理解の容易のため、各部材における縮尺が異なる場合がある。

実施の形態1.

実施の形態1および後述する実施の形態2では、安定した放電を行うことにより、被膜の面粗さを低下させることなく膜厚の厚い被膜を堆積させることを可能とする放電表面処理用電極およびその製造方法について説明する。

最初に、この発明で用いられる放電表面処理方法とその装置の概要について説明する。なお、ここで説明する概要は、この明細書において共通である。第1図は、放電表面処理装置における放電表面処理の概略を示す図である。放電表面処理装置1は、被膜14を形成したい被加工物（以下、ワークという）11と、ワーク11の表面に被膜14を形成させるための放電表面処理用電極12と、ワー

ク 1 1 と放電表面処理用電極 1 2 とに電氣的に接続され両者間にアーク放電を起
こさせるために両者に電圧を供給する放電表面処理用電源 1 3 と、を備えて構成
される。放電表面処理を液中で行う場合には、ワーク 1 1 と放電表面処理用電極
1 2 のワーク 1 1 と対向する部分が灯油などの油系の加工液 1 5 で満たされるよ
うに加工槽 1 6 がさらに設置される。また、放電表面処理を気中で行う場合には
、ワーク 1 1 と放電表面処理用電極 1 2 とは処理雰囲気中に置かれる。なお、第
1 図と以下の説明では、加工液中で放電表面処理を行う場合を例示する。また、
以下では、放電表面処理用電極を単に電極と表記することもある。さらに、以下
では、放電表面処理用電極 1 2 とワーク 1 1 との対向する面の間の距離のことを
10 極間距離という。

つぎに、このような構成の放電表面処理装置 1 における放電表面処理方法につ
いて説明する。放電表面処理は、たとえば、被膜 1 4 を形成したいワーク 1 1 を
陽極とし、被膜 1 4 の供給元となる金属やセラミックスの平均粒径 1 0 n m ~ 数
 μ m の粉末を成形した放電表面処理用電極 1 2 を陰極とし、これらの電極を加工
15 液 1 5 中で両者が接触しないように図示しない制御機構によって極間距離を制御
しながら、両者間に放電を発生させる。

放電表面処理用電極 1 2 とワーク 1 1 との間に放電が発生すると、この放電の
熱によりワーク 1 1 および電極 1 2 の一部は溶融される。ここで、電極 1 2 の粒
子間結合力が適当な場合には、放電による爆風や静電気力によって溶融した電極
20 1 2 の一部（以下、電極粒子という）2 1 が電極 1 2 から引き離され、ワーク 1
1 表面に向かって移動する。そして、電極粒子 2 1 がワーク 1 1 表面に到達する
と、再凝固し被膜 1 4 となる。また、引き離された電極粒子 2 1 の一部が加工液
1 5 中や気中の成分 2 2 と反応したもの 2 3 もワーク 1 1 表面で被膜 1 4 を形成
する。このようにして、ワーク 1 1 表面に被膜 1 4 が形成される。

25 しかし、電極 1 2 の粉末間の結合力が強い場合には、放電による爆風や静電気
力では電極 1 2 がはぎ取られず、電極材料をワーク 1 1 へ供給することができな
い。すなわち、放電表面処理による厚い被膜の形成の可否は、電極 1 2 側からの

材料の供給とその供給された材料のワーク 1 1 表面での溶融およびワーク 1 1 材料との結合の仕方に影響される。そして、この電極材料の供給に影響を与えるのが、電極 1 2 の硬度、すなわち硬さである。

ここで、放電表面処理に用いられる放電表面処理用電極 1 2 の製造方法について説明する。第 2 図は、放電表面処理用電極の製造プロセスを示すフローチャートである。最初に、ワーク 1 1 に形成したい被膜 1 4 の成分を有する金属やセラミックスの粉末を粉砕する（ステップ S 1）。複数の成分から成る場合には、所望の比率となるようにそれぞれの成分の粉末を混合して粉砕する。たとえば、市場に流通している平均粒径数十 μm の金属、金属化合物またはセラミックスの球形粉末を、ボールミル装置などの粉砕機で平均粒径 3 μm 以下に粉砕する。粉砕を液体中で行ってもよいが、この場合には、液体を蒸発させて粉末を乾燥させる（ステップ S 2）。乾燥後の粉末は、粉末と粉末とが凝集して大きな塊を形成しているため、この大きな塊をバラバラにするるとともにつぎの工程で使用するワークスと粉末とを十分に混合させるために、ふるいにかける（ステップ S 3）。たとえば、凝集した粉末が残っているふるいの網の上にセラミックス球または金属球を乗せて網を振動させると、凝集してできた塊は振動のエネルギーや球との衝突によってバラバラとなり、網の目を通過する。この網の目を通過した粉末だけが以下の工程で使用される。具体的には、凝集した塊を含んだ粉末を極間距離より小さいメッシュサイズを有する網の上に置く。

ここで、このステップ S 3 で粉砕した粉末をふるいにかけることについて説明する。放電表面処理において、放電を発生させるために放電表面処理用電極 1 2 とワーク 1 1 の間に印可される電圧は、通常 80 V ~ 300 V の範囲である。この範囲の電圧を電極 1 2 とワーク 1 1 との間に印可すると、放電表面処理中の電極 1 2 とワーク 1 1 の間の距離は 0.3 mm 程度となる。上述したように、放電表面処理においては、両極間に生じるアーク放電によって、電極 1 2 を構成する凝集した塊はその大きさのまま電極 1 2 から離脱する。ここで、塊の大きさが極間距離以下（0.3 mm 以下）であれば、極間に塊が存在しても、つぎの放電を

発生させることができる。また、放電は距離の近い箇所が発生するため、塊のあるところで放電が起こり、放電の熱エネルギーや爆発力で塊を細かく砕くことができる。

しかし、電極12を構成する塊の大きさが極間距離以上（0.3mm以上）あると、放電によってその塊が電極12からそのままの大きさを離脱し、ワーク11上に堆積したり、電極12とワーク11の間の加工液15に満たされた極間を漂ったりする。前者のように大きな塊が堆積すると、放電は電極12とワーク11の距離の近いところで発生するため、その部分で放電が集中し、その他の場所で放電を発生できなくなり、被膜14をワーク11表面に均一に堆積できない。

また、この大きな塊は、放電の熱によっては完全に溶融することができない。そのため、被膜14は非常に脆く、手で削れるほどのものとなる。また、後者のように大きな塊が極間を漂うと電極12とワーク11の間を短絡させ、放電を発生できなくなる。つまり、被膜14を均一に形成しかつ安定した放電を得るためには、粉末が凝集することによって形成される、極間距離以上の大きさの塊が、電極12を構成する粉末に存在してはならない。この粉末の凝集は、金属粉末や導電性セラミックスの場合に起こり易く、非導電性の粉末の場合には起こり難い。また粉末の平均粒径を小さくするほど粉末の凝集は起こり易い。したがって、このような粉末の凝集によって生成される塊による放電表面処理中の弊害を防ぐために、ステップS3での凝集した粉末をふるいにかける工程が必要となる。以上の趣旨によって、ふるいを行う際には極間距離よりも小さいサイズの網の目を使用する必要がある。

その後、後の工程でのプレスの際に粉末内部へのプレスの圧力の伝わりを良くする場合には、必要に応じて粉末にパラフィンなどのワックスを重量比で1%～10%程度混合する（ステップS4）。粉末とワックスとを混合すると、成形性を改善することができるが、粉末の周囲が再び液体で覆われることになるので、その分子間力や静電気力の作用によって凝集し、大きな塊を形成してしまう。そこで、再び凝集した塊をバラバラにするためにふるいにかける（ステップS5）

。ここでのふるいのかけ方は上述したステップS 3での方法と同様である。

ついで、得られた粉末を圧縮プレスで成形する（ステップS 6）。第3図は、粉末を成形する際の成形器の状態を模式的に示す断面図である。下パンチ104を金型（ダイ）105に形成されている孔の下部から挿入し、これらの下パンチ5
104と金型（ダイ）105で形成される空間に上記ステップS 5でふるいにか
けられた粉末（複数の成分から成る場合には粉末の混合物）101を充填する。
その後、上パンチ103を金型（ダイ）105に形成されている孔の上部から挿
入する。そして、加圧器などでこのような粉末101が充填された成形器の上パ
ンチ103と下パンチ104の両側から圧力をかけて粉末101を圧縮成形する
10。以下では、圧縮成形された粉末101を圧粉体という。このとき、プレス圧力
を高くすると電極12は硬くなり、低くすると電極12は柔らかくなる。また、
電極材料の粉末101の粒径が小さい場合には電極12は硬くなり、粉末101
の粒径が大きい場合には電極12は軟らかくなる。

その後、成形器から圧粉体を取り出され、真空炉または窒素雰囲気炉で加熱
15して導電性を有する電極が得られる（ステップS 7）。加熱の際に、加熱温度を
高くすると電極12は硬くなり、加熱温度を低くすると電極12は軟らかくなる。
また、加熱することで、電極12の電気抵抗を下げることもできる。そのため、
ステップS 4でワックスを混合しないで圧縮成形した場合でも加熱することには
意味がある。これによって、圧粉体における粉末間の結合が進行し、導電性を有
20する放電表面処理用電極12が製造される。

なお、上述したステップS 1の粉砕工程を省略した場合、すなわち平均粒径数
十 μ mの粉末をそのまま使用した場合や、ステップS 3のふるいの工程を省略し
0.3mm以上の大きな塊が混在する場合でも、放電表面処理用電極12を成形
できるが、その電極12は、表面の硬度が高く、中心部の硬度が低いという硬さ
25のばらつきを持つので好ましくない。また、このような電極12では、放電によ
り中心部は消耗されるが、表面付近は消耗されず、ワーク11表面への堆積加工
が進まなくなる点でも好ましくない。すなわち、電極12の外周部は硬いために

、電極材料が供給されず、ワーク 1 1 表面の除去加工になるが、反対に電極 1 2 の中心部は脆いため、処理開始後すぐに消耗される。その結果、電極 1 2 表面は、外周部が飛び出し、中心部がくぼんだ形状となり、放電は、極間距離の小さい外周部のみで発生するのでワーク 1 1 表面の除去加工が進行して、堆積加工がで
5 きなくなる。

また、酸化され難い C o や N i (ニッケル)、これらの合金、または酸化物やセラミックスの平均粒径 3 μ m 以下の粉末は市場に流通していることが多いので、このような粉末を用いる場合には、上述したステップ S 1 の粉砕工程とステップ S 2 の乾燥工程を省略することができる。

10 以下、具体的な実施例に基づいてこの発明をより詳細に説明する。

まず、800℃以下の温度では酸化し難い材料であるステライト粉末(Co合金、平均粒径50 μ mの)を、振動ミルで平均粒径が1.5 μ mになるまで粉砕し、その後乾燥させた。なお、ここで使用したステライトは、Cr(クロム)25 wt%、Ni(ニッケル)10 wt%、W(タングステン)7 wt%、C(炭素)0.5 wt%、残りCo、の組成で構成されている。
15

また、上記の構成のステライトに代えて、Mo(モリブデン)28 wt%、Cr17 wt%、Si(珪素)3 wt%、残りCo、または、Cr28 wt%、Ni5 wt%、W19 wt%、残りCo、の構成を有するステライトを用いても良い。

20 ふるいをかけない粉末とかけた粉末それぞれで電極を製造した。プレス時に用いた金型の寸法は、直径：18.2 mm、長さ：30.5 mmである。このような金型を使用して所定のプレス圧力でステライト粉末を圧縮成形した後、加熱を行った。

上述した放電表面処理用電極の製造プロセスのうち、乾燥後のふるいの工程(ステップS3)及びパラフィン混合後のふるいの工程(ステップS5)を省略して製造した場合の電極の断面写真(拡大倍率：35倍)を第4図に示す。
25

また、乾燥過程で凝集した粉末を分解するため、メッシュサイズ0.15 mm

のふるいで微細化し、パラフィン混合後、さらにメッシュサイズ0.3 mmのふるいで再び微細化して製造した場合の電極の断面写真を第5図に示す。

まず、第4図に示した電極に関して考察すると、白く見える箇所が大きな塊で、それらが多数混在している。そして、この白い箇所をピンで引っ掻くと白く見え
5 ていた箇所が塊として離脱する。

一方、第5図の電極に関して考察すると、第4図のような塊は存在しないことがわかる。

これらの電極を用いて、ピーク電流値 $i_e = 5 \text{ A} \sim 20 \text{ A}$ 、放電持続時間（放電パルス幅） $t_e = 4 \mu\text{s} \sim 100 \mu\text{s}$ 程度の様々な放電のパルス条件で、放電
10 表面処理を行った。極性は、電極側がマイナスの極性、ワーク側がプラスの極性として使用した。

その結果、ふるいをかけたステライト粉末を使用して作製した電極を用いた放電表面処理では、5分程度の処理時間で、いずれの放電のパルス条件でも0.1 mm程度の膜厚の被膜を形成することができた。それに対して、ふるいをかけて
15 いないステライト粉末を使用して作製した電極を用いた放電表面処理では、短絡が発生して放電が不安定になり、加工が進まず、堆積加工を行うことができなかった。

これにより、上述したように、放電によってステライト粉末の大きな塊が電極からそのままの大きさを離脱し、その大きな塊がワーク上に堆積、または、電極
20 とワークの間の加工液に満たされた極間を漂うことに起因する不具合が発生していることが確認できた。

第6図に放電表面処理時の極間の電流波形と電圧波形の一例を示す。第6図に上の波形Vが電圧で、下の波形Iが電流である。また、縦軸において右端に記載されている1の下線が0 A、3の下線が0 Vを示している。横軸は100 ms /
25 div、縦軸は上が50 V / div、下が5 A / divである。図の略中央から左側に示された波形W1は、電圧が印加されて電流を発生できたときの波形である。また、図の略中央から右側に示された波形W2では、電流波形は変化がある

が、電圧波形に変化がない。電圧が印加できない状態で電流が流れた場合には極間は短絡しているため、図の略中央から右側の波形を示す状態は、短絡状態であると判断できる。

5 なお、乾燥後にふるいにかけて、凝集した塊を分解し、パラフィン混合後のふるい工程を省略して作製した電極を用いて放電表面処理を行った場合も、上記と同様の結果となった。

10 また、ふるいをかけてステライト粉末の大きな塊をなくして作製した電極を用いて、他の加工条件（放電のパルス条件）で加工（放電表面処理）を行った場合においても安定して放電でき、5分間の加工（放電表面処理）で0.1 mm程度の膜厚の被膜を形成することができた。

15 ふるいをかけたステライト粉末を用いて作製した電極を使用して放電表面処理を行って形成した被膜の様子を第7図に示す。ここで、使用した加工条件（放電のパルス条件）は、ピーク電流 $i_e = 12 \text{ A}$ 、放電持続時間 $t_e = 64 \mu\text{s}$ である。極間が短絡した場合には大きな塊がワーク上に堆積したり、被膜に穴があいたりする。しかしながら、第7図においては被膜に凹凸が観察されず、該被膜が安定した放電で形成されたことがわかる。

20 この実施の形態1によれば、金属やセラミックスなどの粉末を用いて電極を圧縮成形する際に、粉末が凝集して形成される大きな塊、具体的には放電表面処理時における電極とワーク間の距離以上の大きさを有する塊を含まない放電表面処理用電極が製造される。これによって、その大きな塊が放電表面処理中にワーク上に堆積したり、極間をただよったりすることが無くなるので、安定した放電を得ることができる。その結果、表面のなめらかな厚い被膜を得ることができる。

25 なお、平均粒径が $3 \mu\text{m}$ 以下の粉末を市場から直接入手し、電極を製造する場合には、上述した乾燥工程（ステップS2）とその後のふるい工程（ステップS3）が不要である。また、水アトマイズ法などで作られた粉末は球形をしており、パラフィンを混合せずとも圧縮整形時の成形性が高い。したがって、このような粉末を用いて電極を作製する場合には、パラフィン混合工程（ステップS4）と

その後のふるい工程（ステップS5）は不要である。

実施の形態2.

実施の形態2では、平均粒径が1mmのCo粉末を用いて、ふるいのメッシュサイズと被膜厚さの関係を調査した。

- 5 ここでは、ふるい後の粉末を用い、金型の寸法は直径：18.2mm、長さ：30.5mmとし、所定のプレス圧力で圧縮成形した後、加熱して製造した電極を用いた。なお、加工条件は実施の形態1と同様であり、加工時間は10分とした。

10 ふるいのメッシュサイズと被膜厚さとの関係を第8図に示す。第8図における被膜厚さは、被膜上の5点で測定した被膜厚さの平均値である。第8図より、メッシュサイズが0.3mmを超えると加工時間に対する被膜厚さが減少し、メッシュサイズが0.5mm以上の場合には被膜を堆積できなかつたことがわかる。

15 これは、メッシュサイズが0.3mmを超えると、放電で溶かせない程度の大きな塊が極間に現れ始め、短絡や放電の不安定を引き起こしたために、放電回数が減少し、被膜厚さが減少したと考えられる。これは、実施の形態1で上述したように、電極とワークの極間距離から推察される。

20 メッシュサイズが0.5mmのふるいを用いて製造した電極による被膜の表面写真を第9図に示す。第9図より、ステライト粉末の大きな塊により極間が短絡し、大きな電流が流れたことにより被膜に小さな突起状の粒Aが付着しているように見えることがわかる。

そして、放電は電極とワークとの距離の近い部分で発生するため、その突起状の部分以外の部分では放電が発生せず、被膜を形成できないと考えられる。

25 この実施の形態2によれば、ふるいのメッシュサイズを電極とワークとの間の距離である0.3mm以下とすることで、安定した放電を得、厚い被膜を堆積できる。

実施の形態3.

実施の形態3および後述する実施の形態4、5では、放電表面処理で金属被膜

を形成するために用いられる、酸化し易い金属の粉末または酸化し易い金属を含んだ合金の粉末からなる放電表面処理用電極およびその製造方法について説明する。

5 放電表面処理の原理については実施の形態1において詳細に説明したのでここでは省略する。

つぎに、放電表面処理用電極の製造方法について説明する。まず、酸化し難い金属粉末やセラミックス粉末を電極材料として用いた放電表面処理用電極の製造方法について説明する。第10図は、放電表面処理用電極の製造プロセスを示すフローチャートである。

10 最初に、ワークに形成したい被膜の成分を有する金属、金属化合物またはセラミックスの粉末を購入する（ステップS11）。ここで、これらの粉末は市場に流通している平均粒径が数 μ m程度の酸化し難い金属やセラミックスの球形粉末である。

15 そして、後の工程でのプレスの際に粉末内部へのプレスの圧力の伝わりを良くするために、必要に応じて金属粉末や金属化合物の粉末、セラミックスの粉末にパラフィンなどのワックスを重量比で1%~10%程度混合する（ステップS12）。

20 粉末とワックスとを混合すると、成形性を改善することができるが、粉末の周囲が再び液体で覆われることになるので、その分子間力や静電気力の作用によって凝集し、大きな塊を形成してしまう。そこで、再び凝集した塊をバラバラにするためにふるいにかける（ステップS13）。

ついで、得られた粉末を圧縮プレスで圧縮成形する（ステップS14）。粉末の圧縮成形は、上述した実施の形態1において説明した要領で成形器を用いて行う。以下では、圧縮成形された粉末の固まりを圧粉体という。

25 その後、成形器から圧粉体を取り出され、真空炉または窒素雰囲気炉で加熱して導電性を有する電極を製造する（ステップS15）。加熱の際に、加熱温度を高くすると電極は硬くなり、加熱温度を低くすると電極は軟らかくなる。また、

加熱することで、電極の電気抵抗を下げることもできる。そのため、ステップS 12でワックスを混合しないで圧縮成形した場合でも加熱することには意味がある。これによって、圧粉体における粉末間の結合が進行し、導電性を有する放電表面処理用電極が製造される。

- 5 酸化し難い金属粉末やセラミックス粉末を電極材料として用いた放電表面処理用電極は、以上のような方法で製造することができる。

しかし、酸化し難い金属粉末やセラミックス粉末のすべてについて、平均粒径が数 μm の粉末として市場に流通しているわけではない。また、酸化し易い金属粉末は、平均粒径が10 μm 以上のものしか市場に流通していない。一般的に、
10 粉末の粒子径が小さくなると、粒子の体積に対する表面積比が増加し、すなわち熱容量が小さくなり、粉末はエネルギーに対してとても敏感になる。このため、たとえば酸化し易い金属粉末の周囲に酸素がある場合には粉末は内部まで一気に酸化されてしまい、導電性や延性などの金属としての性質を失ってしまう。さらに、粉末の酸化が爆発的に進む虞もある。そのため、市場に流通している酸化し易い
15 金属粉末の平均粒径は10 μm 以上の大きなものとなっている。ここで、酸化し易い金属としては、Cr（クロム）やAl（アルミニウム）やTi（チタン）などが挙げられる。しかし、このような酸化し易い金属の粉末を電極材料として用いた場合でも、圧縮成形により固めて電極とすれば、電極の表面は酸化されるが内部はそれほど酸化されない。また、粉末の酸化が爆発的に進むことがなくなる。

- 20 そこで、市販されている平均粒径数十 μm の酸化され難い金属粉末を電極材料として用いた放電表面処理用電極の製造方法について、第11図のフローチャートを参照しながら説明する。まず、市販されている平均粒径数十 μm の酸化され難い金属粉末をボールミル装置などの粉砕機を用いて、揮発性の高いアセトンなどの溶剤中で平均粒径が3 μm 以下になるまで粉砕する（ステップS21）。その後、溶剤を蒸発させて粉末を乾燥させる（ステップS22）。乾燥後の粉末は、
25 粉末と粉末とが凝集して大きな塊を形成しているため、この大きな塊をバラバラにするとともにつぎの工程で使用するワックスと粉末とを十分に混合させるため

に、ふるいにかける（ステップS 2 3）。

その後、後の工程でのプレスの際に粉末内部へのプレスの圧力の伝わりを良くするために、必要に応じて粉末にパラフィンなどのワックスを重量比で1%~10%程度混合する（ステップS 2 4）。粉末とワックスとを混合すると、成形性を改善することができるが、粉末の周囲が再び液体で覆われることになるので、その分子間力や静電気力の作用によって凝集し、大きな塊を形成してしまう。そこで、再び凝集した塊をバラバラにするためにふるいにかける（ステップS 2 5）。

ついで、得られた粉末を圧縮プレスで圧縮成形する（ステップS 2 6）。粉末の圧縮成形は、上述した実施の形態1において説明した要領で成形器を用いて行う。以下では、圧縮成形された粉末の固まりを圧粉体という。

その後、成形器から圧粉体を取り出され、真空炉または窒素雰囲気炉で加熱して導電性を有する電極を製造する（ステップS 2 7）。加熱の際に、加熱温度を高くすると電極は硬くなり、加熱温度を低くすると電極は軟らかくなる。また、加熱することで、電極の電気抵抗を下げることもできる。そのため、ステップ14でワックスを混合しないで圧縮成形した場合でも加熱することには意味がある。これによって、圧粉体における粉末間の結合が進行し、導電性を有する放電表面処理用電極が製造される。

市販されている平均粒径数十 μm の酸化され難い金属粉末を電極材料として用いた放電表面処理用電極は、以上のような方法で製造することができる。

しかしながら、酸化し易い金属粉末を用いてこの製造方法で電極を製造した場合には、上述した乾燥工程において金属粉末が酸化してしまうので、この製造方法をそのまま酸化し易い金属粉末を用いた電極の製造に適用することはできない。

第12図は、この発明にかかる放電表面処理用電極の製造プロセスを示すフローチャートである。市販されている酸化し易い金属粉末の平均粒径は、数十 μm である。

まず、市販されている平均粒径数十 μm の酸化し易い金属粉末をボールミル装

置などの粉砕機を用いて、揮発性を有するアルコール中や溶剤中（以下、溶媒と呼ぶ）で平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下になるまで粉砕する（ステップS31）。

粉砕後、金属粉末および溶媒を容器に移して固液分離を行う。具体的には、電極粉末、すなわち金属粉末を溶媒中で沈降させて分離し、上澄みの溶媒を除去して、金属粉末のみを得る。（ステップS32）。この時点の金属粉末は、溶媒を十分に含んでいるため、酸化されない。

ついで、得られた金属粉末を乾燥させることなくそのままの状態ですべてを圧縮プレスで圧縮成形する（ステップS33）。以下では、圧縮成形された粉末の固まりを圧粉体という。粉末の圧縮成形は、上述した実施の形態1において説明した要領で成形器を用いて行う。なお、この発明においては、プレスで圧力を加えた状態で、金属粉末が電極の形をなすまでしばらく放置し、溶媒を揮発させる。アセトンなどの沸点の低いものを溶媒に用いた場合は、数分もあれば溶媒はすべて揮発する。

また、この工程では圧粉体が形状を保てる程度に溶媒が乾燥すればよいため、溶媒をすべて揮発させる必要はない。したがって、圧粉体がある程度まで乾燥して形状を保てるようになれば、溶媒が全て乾燥する前に圧粉体を成形器から抜き取ることも可能である。

金属粉末は表面に酸化膜がないと粉末と粉末とが金属結合するため、金属粉末を電極材料として用いた場合は、ある程度強度を有する電極を成形することができる。また、酸化し易い金属粉末でも、固めると粉末の内部までは酸化されない。これは、金属粉末が周囲の多数の金属粉末と結合し、表面積に対する体積比が大きくなり（見かけ上、粒径が大きくなったことと同じである）、金属粉末が酸化するときの熱に対して鈍感になっているためである。

また、電極（圧粉体）を乾燥させると、溶媒が占めていた部分、すなわち電極における金属粉末と金属粉末との間にわずかな空間が形成される。この空間体積は非常に小さく、ここに存在する酸素もわずかであるため、金属粉末の酸化は表面のみの酸化でとどまる。

そして、一旦、金属粉末の表面に酸化膜が形成されると、金属粉末は、化学的に極めて安定な状態（エントロピーの高い状態）になる。このため、酸化膜が形成された金属粉末が大気中に曝されても、その内部は酸化されない。したがって、上記のステップS 3 1～ステップS 3 3を実行することにより、金属粉末の酸化
5 を表面のみの酸化でとどめることができる。

その後、真空炉または窒素雰囲気炉で加熱して導電性を有する電極を製造する（ステップS 3 4）。圧粉体をプレス中に完全に乾燥させなかった場合でも、この加熱工程で溶媒がすべて揮発する。

以上のような方法で、市販されている平均粒径数十 μ mの酸化し易い金属粉末
10 を電極材料として用いた放電表面処理用電極を製造することができる。

上述した製造方法において、プレス時に金型を適度（溶媒の沸点程度）に加熱することにより、溶媒の揮発時間を短縮できる。例えば、アセトンを溶媒として用いた場合には、金型を60℃程度に加熱すればよい。金型を300℃～1000℃などの高い温度に加熱した場合には、金属粉末を熔融させたり、金属粉末の
15 結合を進めすぎてしまったりするが、この程度の温度であれば、問題は生じない。

また、金属粉末をプレスする段階で溶媒をすべて揮発させた場合でも、酸化し易い金属粉末からなる圧粉体は固まった状態にある。このため、圧粉体を構成している金属粉末は前述したように周囲の多数の金属粉末と結合し、表面積に対する体積比が大きくなり（見かけ上、粒径が大きくなったことと同じ）、金属粉末
20 が酸化するときの熱に対して鈍感になっており、粉末の内部まで酸化されない。

もし成形性の悪い金属粉末を用いる場合には、プレスによる圧縮成形を行う前のアセトンやエタノールを含んだ金属粉末にワックスを混ぜる。プレスの際に粉末内部へのプレスの圧力の伝わりを良くするために粉末にパラフィンなどのワックスを重量比で1%から10%程度混合すると成形性を改善することができる。
25 ただし、ワックスを用いる場合には、アセトンなどはワックスを溶かす場合があるため、エタノールなどのアルコールを粉砕時に用いた方がよい。

アセトンやエタノールを含んだ金属粉末にワックスを混ぜた後、ふるいにかけて

る。得られた粉末を上記と同様に圧縮プレスで圧縮成形し、真空炉または窒素雰囲気
 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000

また、ワックス中で金属粉末を粉砕すればアルコールなどを使用しなくてもよ
 5 い。しかし、ボールミルなどによる粉砕にワックスを用いた場合、ワックスは一
 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000

次に、揮発する溶媒の例を表1に示す。

表1

物質	沸点
HEX	110.6
HEP	139.1
MEK	79.6
カヌー	67
イソ	99.2
ベン	80.1
ア	56
エ	78
プロ	97.2
ブ	128.8

表1に示した溶媒はこの発明に使用できる溶媒の一例である。したがって、こ
 15 の発明においては、沸点が100℃前後のものであり、粉砕時に使用する容器や
 プレスを腐食しないものであればいずれの溶媒も使用することができる。ただし、
 環境に配慮すると、エタノールなどのアルコール類が好ましい。

また、沸点が60℃付近のものは、揮発が早いので、プレス時の揮発時間を短

くできる。ただし、工程と工程の間の作業を迅速にやる必要がある。作業に時間を要する場合は、なるべく沸点の高いものがよいが、揮発時間も長くなる。

次に、酸化し易い金属としてCr（クロム）を用いて放電表面処理用電極を製造した例について説明する。一般的に市販されているCr粉末の平均粒径は10
5 μm 程度である。その粉末をまず振動式ボールミル装置で粉砕した。粉砕条件を表2と表3に示す。

表2

ボール材質	ZrO ₂
直径	$\phi 1/2$

表3

ポット材質	ZrO ₂
ポット容積	3.6L
粉末方法	湿式
原料投入量	1kg
溶媒	エタノール

振動式ボールミル装置におけるボールと容器の材質はZrO₂とし、ボールサイ
10 ズは1/2インチとした。3.6Lの容器にCr粉末を1kg入れ、エタノールで容器内を満たし、容易器を振動させ、Cr粉末の粉砕を行った。その結果、Cr粉末の平均粒径を2.0 μm まで小さくすることができた。

ついで、粉砕後のCr粉末をエタノールと一緒に取り出し、Cr粉末をエタノール中で沈殿させた。1時間程度でCr粉末が沈殿し、Cr粉末とエタノールと
15 を分離することができた。その後、上澄みのエタノールを除去し、エタノールを多量に含んだCr粉末を得た。

つぎに、得られたCr粉末を約32g取り、圧縮成形した。金型は、直径：1
8.2mm、長さ：30.5mmの寸法のものを使用した。このような金型を用いてCr粉末に所定のプレス圧力をかけた状態で約5分間保持すると、エタノール
20 ルが蒸発し、Cr粉末の圧粉体は形状を保つ程度に硬くなった。

そして、この圧粉体を真空炉で所定の加熱温度で約4時間加熱して導電性を有する電極を製造した。エタノールは加熱中に完全に蒸発して、電極から除去された。

5 以上の工程により、Cr粉末の内部まで酸化させることなく、Cr粉末の酸化を表面のみの酸化でとどめた状態で、導電性を有するCr電極を製造することができた。

つぎに、このCr粉末を電極材料に用いて製造した放電表面処理用電極を使用して堆積加工（放電表面処理）を行った。加工条件は、ピーク電流値 $i_e = 12 \text{ A}$ 、放電持続時間（放電パルス幅） $t_e = 8 \mu\text{s}$ 程度とした。3分間加工（放電表面
10 処理）を行った結果、厚さ約1mmの被膜を形成することができた。この放電表面処理で形成された被膜の写真を第13図に示す。第13図に示す写真においては膜厚が1mm程度の厚膜が形成されている。また、被膜表面は、放電の集中や短絡が起こった様子は観察されず、安定した放電を発生していたと考えられる。

15 なお、酸化し易い金属であるTiやAlなどでも上述したCrの場合と同様の結果が得られた。

この実施の形態3によれば、粒径 $3 \mu\text{m}$ 以下の酸化し易い金属粉末を用いた場合であっても、金属粉末の内部まで酸化させることなく、金属粉末の酸化を表面のみの酸化でとどめた状態で放電表面処理用電極を製造することができるようになった。これにより、放電表面処理用電極の電極材料として、酸化し易い金属を
20 選定することが可能となり、酸化し易い金属であるTiやAlやCrなどの厚い被膜を、酸化されていない状態で放電表面処理で形成することが可能となった。

なお、酸化されていない被膜は、高温環境下で酸化することにより、耐摩耗性、耐熱性を有し、その被膜特性から、転用される技術分野が広がる。

実施の形態4.

25 実施の形態4では、この発明にかかる他の放電表面処理用電極の製造方法について説明する。第14図は、この発明にかかる他の放電表面処理用電極の製造プロセスを示すフローチャートである。市販されている酸化し易い金属粉末の平均

粒径は、約10 μm である。

まず、市販されている平均粒径約10 μm の酸化し易い金属粉末をボールミル装置などの粉砕機を用いて、揮発し易いアセトン中で平均粒径が3 μm 以下になるまで粉砕する（ステップS41）。

- 5 そして、粉砕後の金属粉末を窒素雰囲気または不活性ガス雰囲気で乾燥させる。ついで、わずかに大気を取り入れながら、粉末表面だけを酸化させる（ステップS42）。酸化し易い金属粉末が酸素に曝されると、該金属粉末は当然酸化する。しかし、金属粉末の内部まで酸化できるほど酸素が周囲にない場合には、金属粉末の酸化は粉末の表面で留まる。一旦、金属粉末の表面に酸化膜が形成されると、
- 10 金属粉末は、化学的に極めて安定な状態（エントロピーの高い状態）になる。このため、酸化膜が形成された金属粉末が大気中に曝されても、その内部は酸化されない。このように、金属粉末に酸化膜を形成する処理を徐酸化処理という。

- 金属粉末を一気に大気に触れさせると、酸化が金属粉末中心まで進んでしまう。金属粉末の内部が酸化されると、該金属粉末は導電性を失い、プレスや加熱を施
- 15 しても放電可能な電極にはならない。しかしながら、金属粉末の酸化が粉末表面のみであれば、プレスにより粒子と粒子が押しつけられて酸化膜が破られ、金属粉末と金属粉末とが金属結合することができる。したがって、金属粉末の酸化が粉末表面のみであれば、導電性を有する電極を製造することができる。なお、後述する加熱工程でも、金属粉末と金属粉末との金属結合を進めることができる。

- 20 乾燥後の金属粉末は、粉末と粉末とが凝集し、大きな塊を形成していることがある。プレスの際に粉末内部へのプレスの圧力の伝わりを良くするために、プレスを行う前の粉末にパラフィンなどのワックスを重量比で1%~10%程度混入すると金属粉末の成形性を改善することができる。そこで、パラフィンなどのワックスと金属粉末とが良く混合するように乾燥後の金属粉末をふるいにかけて、
- 25 金属粉末の凝集状態を解除する（ステップS43）。

 その後、プレスの際に粉末内部へのプレスの圧力の伝わりを良くするために、必要に応じて金属粉末にパラフィンなどのワックスを重量比で1%~10%程度

混合する（ステップS 4 4）。粉末とワックスとを混合すると、成形性を改善することができるが、粉末の周囲が再び液体で覆われることになるので、その分子間力や静電気力の作用によって凝集し、大きな塊を形成してしまう。そこで、再び凝集した塊をバラバラにするためにふるいにかける（ステップS 4 5）。

- 5 ついで、得られた金属粉末を圧縮プレスで圧縮成形する（ステップS 4 6）。粉末の圧縮成形は、上述した実施の形態1において説明した要領で成形器を用いて行う。以下では、圧縮成形された粉末の固まりを圧粉体という。

その後、成形器から圧粉体を取り出され、真空炉または窒素雰囲気炉で加熱して導電性を有する電極を製造する（ステップS 4 7）。

- 10 以上のような方法で、市販されている平均粒径約10 μm の酸化し易い金属粉末を電極材料として用いた放電表面処理用電極を製造することができる。

- 次に、酸化し易い金属としてCr（クロム）を用いて、上述した製造方法により放電表面処理用電極を製造した例について説明する。一般的に市販されているCr粉末の平均粒径は10 μm 程度である。その粉末をまず振動式ボールミル装置で粉砕した。粉砕条件は上述した実施の形態3の場合と同様であり、表1と表2
- 15 2とに示した条件と同様の条件で行った。すなわち、ボールと容器の材質はZrO₂とし、ボールサイズは1/2インチとした。3.6Lの容器にCr粉末を1kg入れ、溶媒としてアセトンで容器内を満たし、容器を振動させ、Cr粉末の粉砕を行った。その結果、Cr粉末の平均粒径を2.0 μm まで小さくすることが
- 20 できた。

- ついで、粉砕後のCr粉末を容器に入れて乾燥装置内に置き、その容器の周囲を温度約10°Cのチラー水で冷却しながら乾燥させた。乾燥させたCr粉末は約1kgである。さらに乾燥させたCr粉末を約100Lの容器内の底面に均一に広げた。容器内は最初に窒素で充満させ、その後、大気を0.2L/minずつ
- 25 容器内に入れ、窒素と大気との体積割合を9:1とした。そして、この状態で容器内温度を60°Cに保ち、約5時間放置した。このようにして、粉砕したCr粉末の表面をわずかに酸化させた。すなわち、粉砕したCr粉末の表面を徐酸化し

た。

C r 粉末の圧縮成形時に、プレス圧を低くすると、製造された放電表面処理用電極の電気抵抗は10 k Ω程度となり、該放電表面処理用電極を用いて放電表面処理を行っても放電ができない。しかし、圧縮成形時のプレス圧をある程度のプレス圧にするとC r 粉末の酸化膜が破れ、製造された電極の電気抵抗は10程度まで低下する。

金属粉末の表面に酸化膜を形成させると、その金属粉末は化学的に安定であるため、通常のセラミックスと同じように取り扱いが容易になる。化学的に安定した金属粉末であれば、従来と同様の製造方法により放電表面処理用電極を成形することができる。

しかし、酸化物は一般的に非導電性であるため、加熱やプレスで金属粉末の酸化膜を破らなければ、導電性を有する放電表面処理用電極は製造することができない。金属粉末の酸化膜を破らずに製造した放電表面処理用電極、すなわち導電性を有さない放電表面処理用電極は、当然ながら放電を発生できない。そこで、圧縮成形時に所定の圧力で金属粉末の酸化膜を破ることにより、金属粉末と金属粉末とが金属結合することできる。その結果、製造された電極は導電性を有し、放電を発生することができるため、放電表面処理が可能となる。

その後、乾燥過程で凝集したC r 粉末を分解するため、メッシュサイズが0.15 mmのふるいでC r 粉末を微細化した。そして、微細化したC r 粉末にパラフィン重量比で8%混合し、メッシュサイズが0.05 mmのふるいで再び微細化した。

つぎに、得られたC r 粉末を約32 g取り、圧縮成形した。金型は、直径：18.2 mm、長さ：30.5 mmの寸法のものを使用した。そして、この圧粉体を真空炉で所定の加熱温度で所定の時間加熱して導電性を有する電極を製造した。

以上の工程により、C r 粉末の内部まで酸化させることなく、C r 粉末の酸化を表面のみの酸化でとどめた状態で、導電性を有するC r 電極を製造することができた。

つぎに、このCr粉末を電極材料に用いて製造した放電表面処理用電極を使用して堆積加工（放電表面処理）を行った。加工条件は、ピーク電流値 $i_e = 12 \text{ A}$ 、放電持続時間（放電パルス幅） $t_e = 8 \mu\text{s}$ 程度とした。3分間加工（放電表面処理）を行った結果、厚さ約1mmの被膜を形成することができた。被膜表面は、
5 放電の集中や短絡が起こった様子は観察されず、安定した放電を発生していたと考えられる。

以上においては、酸化され易い金属の粉末を用いて放電表面処理用電極を製造する場合について説明したが、高温環境下で潤滑性や耐食性を持つCo合金の粉末も、平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の場合には、酸化され易い金属を含んでいると酸化
10 される。そこで、酸化され易い金属を含んだ平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の合金粉末を用いて放電表面処理用電極を製造する場合も、この発明を適用することにより、合金粉末の内部まで酸化させることなく、合金粉末の酸化を表面のみの酸化でとどめた状態で、導電性を有する放電表面処理用の合金電極を製造することができる。

15 以上において説明したように、この実施の形態4によれば、粒径 $3 \mu\text{m}$ 以下の酸化し易い金属粉末を用いた場合であっても、金属粉末の内部まで酸化させることなく、金属粉末の酸化を表面のみの酸化でとどめた状態で放電表面処理用電極を製造することができるようになった。これにより、放電表面処理用電極の電極材料として、酸化し易い金属を選定することが可能となり、酸化し易い金属であるTiやAlやCrなどの厚い被膜を、酸化されていない状態で放電表面処理で
20 形成することが可能となった。

また、この実施の形態4によれば、粉末の粉碎後に徐酸化処理を行っているため、酸化し易い金属粉末の表面に酸化膜が形成され、化学的に安定した金属粉末を得られる。その結果、セラミックスと同じように取り扱いが容易になる。そして、化学的に安定した金属粉末であれば、酸化し易い金属粉末であっても、従来
25 と同様の方法で放電表面処理用電極を製造することができるという効果を奏する。
実施の形態5.

実施の形態5では、ワックス中で微細化した粉末を用いて放電表面処理用電極を製造する方法について説明する。

ボールミル装置などの粉砕容器の側面に電熱線を巻き、容器の内壁の温度が60℃～80℃となるように電熱線への入力を調節する。沸点が100℃以上のアルコール（プロパノールまたはブタノール）を容器に入れる。次に粉砕する粉末に対し、重量比で5wt%～10wt%のワックスを容器に入れる。ワックスには、融点が50℃程度のものを用いる。容器内を攪拌しながら、ワックスを十分に溶かした後、粉砕用のジルコニア製ボールと粉砕する粉末を容器内に投入する。それぞれの投入量は実施の形態3と同じにする。溶融したワックスの動粘度は、アルコールの動粘度の約3倍で、溶媒のボールに及ぼす抵抗力が大きくなる。アルコールと同じ時間で粉砕するためには、振動数を多少大きくする必要がある。

所望の粒径まで粉砕した後、振動を停止する。次にアルコールの沸点程度になるように電熱線への入力を上げ、アルコールを揮発させる。この際、ワックスの引火点230℃以下になるように注意する必要がある。アルコールを完全に揮発させ（投入した粉末とワックスの重量は既知）加熱を終了する。加熱を終了すると、温度の低下によりワックスが凝固を始める。この際、粉末とワックスをかき混ぜながら凝固させる。温度を室温程度まで低下させた後は、実施の形態4の第14図のステップS45のふるい工程以降と同じ工程を経て、電極を完成させる。

この実施の形態5によれば、ワックス中で粉砕することでアルコールを乾燥させてもワックスが粉末を覆い、粉末が大気と触れないので、酸化しない粉末を得ることができる。また、実施の形態4の製造方法と比較してふるい工程を省略することができる。

実施の形態6.

まず、この実施の形態において、緻密な厚膜を放電表面処理により形成するための概念について説明する。

従来の放電表面処理においては、Ti等の電極材料を油中での放電により化学

反応させ、TiC（炭化チタン）といった硬質の炭化物被膜を形成していた。このため、放電表面処理に用いる電極には、炭化物を成形し易い材料が多く含まれていた。

そして、放電表面処理が進むにつれて、工作物（ワーク）表面の材質が変化し、
5 それにともない、熱伝導や融点などの特性が変化していた。例えば鋼材に放電表面処理を施す場合では、放電表面処理が進むにつれて工作物（ワーク）表面の材質は鋼材からセラミックスであるTiCに変わる。そして、これにともない、熱伝導や融点などの特性が変化していた。

このような被膜形成の過程において、電極材質の成分に炭化し難い材料を添加
10 することにより、被膜を厚く形成できることが発明者の実験により見出された。これは、炭化し難い材料を電極に加えることで、炭化物にならずに金属の状態のままで被膜に残る材料が増えることによる。これが、被膜を厚く盛り上げるのに重要な意味を持つ。

以下に、上記のような厚膜形成が可能な放電表面処理用電極の一例を挙げる。
15 なお、以下に示す加熱処理の温度は、発明者の実験により得られたものである。

（1）Co粉末を圧縮成形し、さらに加熱処理を行って製造した放電表面処理用電極

Co粉末の粒径が4 μ m～5 μ m程度である場合は、圧縮成形後の加熱処理の温度は400 $^{\circ}$ C～600 $^{\circ}$ C程度がよい。Co粉末の粒径が1 μ m程度である場合は、
20 圧縮成形後の加熱処理の温度は100 $^{\circ}$ C～300 $^{\circ}$ C程度がよい。Co粉末の粒径が1 μ mよりもさらに小さい場合は、圧縮成形後の加熱処理の温度は200 $^{\circ}$ C以下でよい、または、場合によっては不要である。

（2）Co等の炭化物を作り難い材料の合金粉末を圧縮成形し、さらに加熱処理を行って製造した放電表面処理用電極

25 Cr（クロム）25重量%、Ni（ニッケル）10重量%、W（タングステン）7重量%などを含んだCoベースの合金粉末（粒径1 μ m～3 μ m）を圧縮成形し、さらに加熱処理を行って製造した放電表面処理用電極も緻密な厚膜が可能

である。圧縮成形後の加熱処理の温度は、材料の違いからC o粉末の場合よりは高い温度が好ましく、700℃～900℃程度がよい。

以上2つの放電表面処理用電極の例を挙げたが、放電表面処理により厚膜を形成するための電極は、炭化し難い材料を所定量（たとえば、40体積%以上）含むなど一定の条件を満たせばよいことがわかっており、他にも多くのものがある。

その他、電極材料として例えばF e（鉄）を使用し、F e（鉄）100%の材料から形成された放電表面処理用電極、または、鋼の材料から形成された放電表面処理用電極は放電表面処理において厚膜形成が可能である。また、その他にもN i（ニッケル）から形成された放電表面処理用電極なども、放電表面処理において厚膜形成が可能である。

また、炭化物を形成する材料でも、粉末の粒形を1μm以下の微粉末にして放電表面処理用電極を製造すると、放電表面処理の際の電極材料の炭化が抑制され、厚膜が形成できる場合があることが発明者の研究によりわかった。このような材料には、たとえば、C r（クロム）、M o（モリブデン）などがある。

さて、以上のような放電表面処理により厚膜を形成する技術においては、形成された被膜の膜厚にばらつきが生じる場合があることが発明者の研究によりわかった。以下にその例を挙げて説明する。

C r（クロム）25重量%、N i（ニッケル）10重量%、W（タングステン）7重量%などを含んだC oベースの合金粉末（粒径1μm～3μm）を圧縮成形し、さらに800℃の温度で加熱処理を行って放電表面処理用電極を製造した。そして、この放電表面処理用電極を用いて、放電表面処理を行い、N i合金のワークに被膜の形成を行った。以下において具体的に説明する。

まず、放電表面処理用電極を作製した。第15図は、粉末を成形する際の成形器の状態を模式的に示す断面図である。下パンチ203を金型（ダイ）204に形成されている孔の下部から挿入し、これらの下パンチ203と金型（ダイ）204で形成される空間にC r（クロム）25重量%、N i（ニッケル）10重量%、W（タングステン）7重量%などを含んだC oベースの合金粉末201を充填し

た。

その後、上パンチ202を金型（ダイ）204に形成されている孔の上部から挿入した。そして、加圧器などでこのような合金粉末201が充填された成形器の上パンチ202と下パンチ203の両側から圧力をかけて合金粉末201を圧縮成形した。以下では、圧縮成形された合金粉末201を圧粉体という。このとき、プレス圧力を高くすると電極の硬さは硬くなり、低くすると電極は柔らかくなる。また、電極材料の合金粉末201の粒径が小さい場合には電極の硬さは硬くなり、合金粉末201の粒径が大きい場合には電極の硬さは軟らかくなる。

その後、成形器から圧粉体を取り出し、真空炉で800℃の温度で加熱して導電性を有する圧粉体電極、すなわち放電表面処理用電極を製造した。

圧縮成形の際に合金粉末201の内部への圧力の伝わりを良くするために、合金粉末201にパラフィンなどのワックスを混入すると合金粉末201の成形性を向上させることができる。しかし、ワックスは絶縁性物質であるため、電極中に大量に残ると、電極の電気抵抗が大きくなるため放電性が悪化する。

そこで、合金粉末201にワックスを混入した場合にはワックスを除去することが好ましい。ワックスの除去は、圧粉体を真空炉に入れて加熱することにより行うことができる。また、圧粉体を加熱することにより、圧粉体の電気抵抗を下げる、圧粉体の強度を増加させる、などの他の効果も得られるため、ワックスを混入しない場合でも圧縮成形後に加熱することは意味がある。

つぎに、このように製造された圧粉体電極を用いて放電表面処理を行い、Ni合金のワークに被膜の形成を行った。上記の工程で製作された厚膜形成用の放電表面処理用電極を用いた放電表面処理装置により放電表面処理を行なう様子の概念図を第16図に示す。第16図では、パルス状の放電が発生している様子を示している。

第16図に示す放電表面処理装置は、上述した放電表面処理用電極301（以下、単に電極301と称する場合がある。）と、電極301とNi合金のワーク

302とを覆う加工液303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る。なお、第16図では、極間距離、すなわち電極301とワーク302との距離を制御するためのサーボ機構、加工液303を貯留する貯留槽などはこの発明とは直接関係しないので省略している。

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中で対向配置する。そして、加工液303中において、放電表面処理用電源304を用いて電極301とワーク302との間にパルス状の放電を発生させる。具体的には、電極301とワーク302との間に電圧を印加し、放電を発生させる。放電のアーク柱305は第16図に示すように電極301とワーク302との間に発生する。

そして、電極301とワーク302との間に発生させた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、あるい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側がマイナスの極性、ワーク302側がプラスの極性として使用する。

このような構成を有する放電表面処理装置において、放電表面処理を行う場合の放電のパルス条件の一例を第17A図と第17B図とに示す。第17A図と第17B図は、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、第17A図は、放電時の電極301とワーク302の間にかかる電圧波形（極間電圧波形）を示し、第17B図は、放電時に放電表面処理装置に流れる電流の電流波形を示している。電圧値と電流値は第17A図、第17B図の矢印の向き、すなわち縦軸の上方向を正としている。また、電圧値は、電極301側がマイナスの極性、ワーク302側がプラスの極性電極とした場合を正としている。

第17A図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 I 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。

時刻 $t_2 - t_1$ を放電パルス幅 t_e という。この時刻 $t_0 \sim t_2$ における電圧波形を、休止時間 t_o をおいて繰り返して両極間に印加する。つまり、この第17A図に示されるように、電極301とワーク302との間に、パルス状の電圧を印加させる。

この実施の形態で使用した放電のパルス条件は、ピーク電流値 $i_e = 10 \text{ A}$ 、放電持続時間（放電パルス幅） $t_e = 8 \mu\text{s}$ 、休止時間 $t_o = 16 \mu\text{s}$ 、処理時間10分である。また、電極面積（すなわち処理の面積）は直径18mmの円（電極の断面積）の面積に相当する。

上記の構成および条件において放電表面処理を行うことにより緻密な厚膜を形成することができた。しかしながら、同一条件で同一時間処理を行っても、処理を行なう毎に形成される被膜の膜厚が異なるという問題が発生した。具体的には、新品の電極301を使用した場合の被膜の盛り上がり量（膜厚）は約 $150 \mu\text{m}$ であったのに対して、一度使用した同一の電極301で数日後に放電表面処理を行なった場合には、形成された被膜の膜厚は約 $100 \mu\text{m}$ であった。

これは、同一部品に連続して被膜を形成する場合など、同一条件で加工を行ったとしても、形成される被膜の膜厚が場合により異なると処理の自動化の上で都合が悪い。すなわち、被膜の膜厚が管理できないため、被膜を予め厚めに形成しておき、その後に余分な被膜を除去するという工程が必要になる。これは、処理時間・コストの面で不利になる。

以上のような被膜の膜厚のばらつきの原因を調査したところ、被膜の膜厚のばらつきの原因は、放電表面処理に使用する加工液である油が電極内の空間に侵入することであると判明した。放電表面処理用電極は粉末材料を圧縮成形して作られているため、その内部に空間が多い状態になっている。そして、電極体積の数10%が空間であり、この空間が放電表面処理により被膜を形成する上で重要な役割を果たす。

たとえば、電極内部の空間が多すぎる場合には電極の強度が弱くなるため放電

のパルスにより電極材料の供給が正常に行なわれなくなり、放電の衝撃により電極が広い範囲で崩れるなどの現象が生じる。一方、空間が少なすぎ場合には電極材料が強固に密着しすぎるため放電のパルスによる電極材料の供給が少なくなる現象が生じ、厚膜の形成ができなくなる。

- 5 このように放電表面処理用電極内の空間は被膜形成の上で重要な役割を果たすが、一方で、放電表面処理用電極内に空間があるために被膜の膜厚にばらつきが生じることが発明者の実験により見出された。すなわち放電表面処理用電極が新品の時には該電極内の空間が空隙のままの状態であるのに対して、放電表面処理に使用する時間が長くなるに従い、電極内の空間に加工液である油が侵入して該
- 10 空間が油で満たされた状態になる。

ここで、放電表面処理用電極内の空間が加工液で満たされると以下のような効果が現れてくる。

- (1) 電極内の空間にある加工液の粘りで電極の強度が増す
- (2) 電極内の空間に加工液があることにより放電表面処理の際に電極を冷却
- 15 する作用が増す
- (3) 電極内の空間に加工液が侵入した後に加工液が蒸発すると加工液中の粘性の強い、すなわち、気化し難い材料のみが電極内に残り、電極の強度が増す

- 20 以上の3つの効果により、放電表面処理の際の放電により電極が過度に消耗することが防止され、緻密な被膜を形成し易くする。しかし、一方で上述した(3)の効果は時間とともに変化し、被膜の膜厚のばらつきの原因にもなる。このため、電極を使用するたびに、すなわち、電極を加工液に浸す時間が長くなるたびに、同一条件で同一時間の放電表面処理を行っても被膜がより緻密になり、被膜厚さが減少していく。

- 25 そこで、この実施の形態は、成形した放電表面処理用電極を加工液に浸して該電極内の空間を予め加工液で満たすことで放電表面処理時の被膜の膜厚のばらつきを抑えることを特徴とするものである。

すなわち、この発明にかかる放電表面処理用電極の製造方法は、粉末材料、すなわち金属粉末、金属の化合物の粉末またはセラミックスの粉末を圧縮成形して圧粉体を形成した後に、該圧粉体内の空間に、油または放電表面処理に用いる加工液を侵入させることにより放電表面処理用電極とするものである。圧粉体を形成するまでの工程は、上述した放電表面処理用電極の製造工程と同様とすることができる。

そして、この発明にかかる放電表面処理用電極は、上記の方法により作製されたものであり、放電表面処理に用いる前に予め放電表面処理用電極内の空間に油または放電表面処理に用いる加工液が侵入しているものである。

10 このような圧粉体電極すなわち放電表面処理用電極を用いて放電表面処理により被膜を形成する場合、放電表面処理用電極の空隙に油または加工液を満たした状態で放電表面処理を行うこととなるため、新品の電極、所定時間経過後の電極においても、加工のバラツキを最小限に抑えることができる。

第18図は電極を加工液に浸す時間により電極の重量が増加していく様子を示している。ここで、電極の重量の増加量は、該電極内に侵入した加工液の量である。第18図より概略、2時間から3時間で電極内の空間に加工液が侵入すると考えられる。

以下、具体的な実施例に基づいてこの発明をより詳細に説明する。

20 Cr (クロム)、Ni (ニッケル)、W (タングステン) などを含んだCoベースの合金粉末 (粒径 $1\ \mu\text{m}$ ~ $3\ \mu\text{m}$) を圧縮成形して 800°C で加熱処理を行った後、30時間加工液に浸した電極を用いて放電表面処理をNi合金のワークに行なった。なお、電極面積 (すなわち処理の面積) が $18\ \text{mm}$ の電極を用いて、ピーク電流値を $10\ \text{A}$ とし、パルス幅を $8\ \mu\text{s}$ とし、休止時間を $16\ \mu\text{s}$ とする放電パルス条件で10分間処理を行った。

25 この結果、新品の電極を使用した場合の盛り上がり量 (膜厚) は約 $100\ \mu\text{m}$ 、7日後に同一条件で処理を行なった場合も約 $100\ \mu\text{m}$ であり、被膜の厚さのばらつきをほとんど解消することができた。

なお、MoやMoを含む合金の粉末、FeやFeを含む合金の粉末またはNiの粉末を用いて製造した放電表面処理用電極でも上記と同様の結果を得ることができた。

この実施の形態6によれば、製造した圧粉体電極すなわち放電表面処理用電極
5 を放電表面処理に使用する加工液に予め浸漬しておき、圧粉体電極の空隙に該加工液を満たした状態で放電表面処理を行うので、新品の電極、所定時間経過後の電極においても、加工のバラツキを最小限に抑えることができる。

実施の形態7.

実施の形態6では、電極の製造の段階について説明したが、この実施の形態で
10 は、電極の保管方法について説明する。

放電表面処理用電極（圧粉体電極）を保管する際に、該電極を空气中で保管すると電極の空間に侵入した加工液が蒸発してしまう。このため、放電表面処理による被膜のばらつきを無くすためには、電極の保管も加工液と同様の油中に行なうことが好ましい。電極への加工液の侵入は数時間で完了する。しかし、その後、
15 電極を空气中で保管すると、加工液中の蒸発し易い成分は蒸発し、蒸発し難い成分は電極中に残る。これが電極材料の粉末の結合強度に影響を与え、さらには該電極で放電表面処理を行った際に形成される被膜の状態に影響を与える。このため、電極の保管も加工液中で行うことが好ましい。

すなわち、電極の保管を加工液と同様の油中に行なうことにより、電極中に侵入した加工液の蒸発に起因して放電表面処理における被膜のばらつきを無くすことができるという効果を奏する。

しかしながら、電極中に侵入した加工液が蒸発するには、数日の時間がかかるので、実際に加工（放電表面処理用）を行う度に電極を空气中に配置するような場合には特に問題がなかった。例えば、自動化のため、ツールチェンジャーに電極を設置するような場合には、電極中に侵入した加工液が蒸発する時間内に電極
25 を設置するのであれば、特に油に浸しておく必要はなく、空气中に放置しておいてもよい。

この実施の形態 7 によれば、放電表面処理用電極を油中に保管することで、電極の硬さの経時変化を防ぐことができるだけでなく、電極材料の酸化を防止することが可能である。また、酸化し易い電極材料が電極中に含まれている場合には、長期間空気中で保管すると電極材料の酸化が進み、電極品質さらには形成された被膜の品質に影響を及ぼす。したがって、電極を油中で保管することは、電極材料の酸化を防止し、電極品質および該電極を用いた放電表面処理により形成された被膜の品質を安定させる効果がある。

実施の形態 8.

上述した実施の形態 7 では、電極に加工液が侵入することによる被膜形成に与える影響について言及したが、前述のように電極を加工液に浸すことは電極材料の酸化を防止する上でも効果がある。

電極材料の酸化が進むと電極の粉末材質がセラミックス化して緻密な被膜の形成が難しくなる場合がある。電極材料の酸化を防ぐためには、電極を加工液に浸す方法以外に、電極を真空パック中や、ヘリウムやアルゴンなどの不活性ガス（希ガス）または窒素のような不活性なガス中に保管することも効果がある。ただし、これらの場合には、材料の酸化を防止する効果はあるが、電極中に加工液が十分侵入することで得られる効果が得られないのはもちろんである。

この実施の形態 8 によれば、放電表面処理用電極を真空中または不活性なガス中に保管することで、電極の粉末材質の酸化を防止することができる。その結果、長時間経過後の電極でも、緻密な被膜を形成することができる。

以上説明したように、この発明によれば、面粗さを低下させることなく安定した放電を行わせ、厚い被膜を堆積させることが可能な表面処理を実現できる放電表面処理用電極を製造することができるという効果を有する。

また、この発明によれば、酸化し易い金属粉末を用いて製造過程で酸化することなく電極を製造でき、放電表面処理により厚い金属の被膜を形成することができるという効果を有する。

さらに、この発明によれば、放電表面処理用電極を使用することで、放電表面

処理により被膜をばらつきなく形成することができるという効果を有する。

産業上の利用可能性

- 5 以上のように、本発明にかかる放電表面処理用電極は、被加工物表面に被膜を形成する表面処理関連産業に用いられるのに適しており、特に被加工物表面に厚膜を形成する表面処理関連産業に用いられるのに適している。

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導電性のセラミックの粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、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において、
- 5
- 前記圧粉体中に含まれる前記金属粉末または金属の化合物の粉末または導電性のセラミックの粉末が凝集した粉末塊の大きさが、前記電極とワークとの間の距離より小さいことを特徴とする放電表面処理用電極。
- 10
2. 前記粉末塊の大きさが、0.3 mm以下であること特徴とする請求の範囲第1項に記載の放電表面処理用電極。
- 15
3. 前記金属粉末または金属の化合物の粉末または導電性のセラミックの粉末の平均粒径が3 μ m以下であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の放電表面処理用電極。
- 20
4. 前記金属の化合物の粉末がC o合金粉末であることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項に記載の放電表面処理用電極。
5. 前記C o合金粉末がステライト粉末であることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の放電表面処理用電極。
- 25
6. 金属粉末または金属の化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、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に用いられる放電表面処理用電極において、

5 前記金属粉末または金属の化合物の粉末が大気中で揮発する液体中で微細化され、さらに完全に乾燥されない状態で圧縮成型されてなることを特徴とする放電表面処理用電極。

7. 金属粉末または金属の化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、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に用いられる放電表面処理用電極において、

10 大気中で揮発する液体中で微細化した前記金属粉末または金属の化合物の粉末を加圧状態で乾燥しながら圧縮成形されてなることを特徴とする放電表面処理用電極。

8. 金属粉末または金属の化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、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に用いられる放電表面処理用電極において、

20 液体中で微細化した後、乾燥雰囲気中の酸素量を調整して乾燥して粉末の表面だけを酸化させた前記金属粉末または金属の化合物の粉末を圧縮成形されてなることを特徴とする放電表面処理用電極。

25

9. 前記金属粉末または金属の化合物の粉末が、大気中で酸化しやすい金属の粉末または酸化しやすい金属を主成分とする合金の粉末であることを特徴とする

請求の範囲第6項～第8項に記載の放電表面処理用電極。

10. 前記大気中で酸化しやすい金属が、Cr、TiまたはAlであることを特徴とする請求の範囲第9項に記載の放電表面処理用電極。

5

11. 金属粉末または金属の化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、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

10 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において、

ワックス中で微細化した前記金属粉末または金属の化合物の粉末が圧縮成形されてなることを特徴とする放電表面処理用電極。

12. 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圧縮

15 成形した圧粉体を電極として、加工液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に用いる放電表面処理用電極であつて、

20 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圧縮成形した圧粉体の内部空間に、油または放電表面処理に使用する加工液を侵入させたことを特徴とする放電表面処理用電極。

13. 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圧縮

25 成形した圧粉体を電極として、加工液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に用いる放電表面処理用電極であつて、

- 5 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圧縮成形した圧粉体を加熱処理した後、該圧粉体の内部空間に油または放電表面処理に使用する加工液を侵入させたことを特徴とする放電表面処理用電極。

1 4. 前記金属粉末または金属の化合物の粉末の平均粒径が $3 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 2 項または第 1 3 項に記載の放電表面処理用電極。

10

1 5. 前記金属粉末または金属の化合物の粉末が、C o 粉末、または C r もしくは N i もしくは W を含有する C o ベースの C o 合金であることを特徴とする請求の範囲第 1 2 項～第 1 4 項に記載の放電表面処理用電極。

- 15 1 6. 前記電極の材料として、炭化し難い材料を 4 0 体積%以上含むことを特徴とする請求の範囲第 1 2 項～第 1 5 項に記載の放電表面処理用電極。

1 7. 金属粉末または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圧縮成形した圧粉体を電極として、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つて、

20

前記圧粉体中に含まれる前記金属粉末または金属の化合物の粉末または導電性のセラミックの粉末が凝集した粉末塊の大きさが、前記電極とワークとの間の距離より小さくなるように選別または分解する選別・分解工程と、

25

前記選別または分解された粉末を圧縮成形する成形工程と、

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。

- 1 8. 前記選別・分解工程において、所定の大きさの目幅を有するふるいを用いて前記粉末塊を選別することを特徴とする請求の範囲第 1 7 項に記載の放電表面処理用電極の製造方法。
- 5
- 1 9. 前記篩の目幅が 0. 3 mm 以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 8 項に記載の放電表面処理用電極の製造方法。
- 10
- 2 0. 前記選別・分解工程の前に、前記金属粉末または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粉砕する粉砕工程を有することを特徴とする請求の範囲第 1 7 項～第 1 9 項に記載の放電表面処理用電極の製造方法。
- 15
- 2 1. 前記粉砕工程において、平均粒径 3 μ m 以下に粉砕することを特徴とする請求の範囲第 2 0 項に記載の放電表面処理用電極の製造方法。
- 2 2. 前記粉砕工程において、ミル装置を用いて粉末を粉砕することを特徴とする請求の範囲第 2 0 項または第 2 1 項に記載の放電表面処理用電極の製造方法。
- 20
- 2 3. 前記粉砕工程を溶液中で行い、
前記粉砕工程後に、粉砕した粉末を乾燥する乾燥工程と、
乾燥工程で乾燥した粉末をふるいにかける工程と、
を有することを特徴とする請求の範囲第 2 0 項～第 2 2 項に記載の放電表面処理用電極の製造方法。
- 25
- 2 4. 前記選別・分解工程と前記成形工程との間に、
前記選別・分解工程で選別または分解された粉末と、ワックスとを混合する工

程と、

ワックスを混合した粉末をふるいにかける工程と、

を有することを特徴とする請求の範囲第17項～第24項に記載の放電表面処理用電極の製造方法。

5

25. 金属粉末または金属の化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、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

10 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を揮発性溶液中で微細化する工程と、

前記微細化した前記金属粉末または金属の化合物の粉末を完全に乾燥させずに

圧縮成形する工程と、

上記揮発性溶液を揮発させる工程と、

15 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。

26. 前記金属粉末または金属の化合物の粉末を成形する工程において、所定の圧力で上記前記金属粉末または金属の化合物の粉末をプレスすることを特徴とする請求の範囲第25項に記載の放電表面処理用電極の製造方法。

20

27. 前記揮発性溶液を揮発させる工程において、上記前記金属粉末または金属の化合物の粉末をプレスした状態を保ちながら前記揮発性溶液を揮発させることを特徴とする請求の範囲第26項に記載の放電表面処理用電極の製造方法。

25 28. 前記微細化した前記金属粉末または金属の化合物の粉末を圧縮成形した後に加熱する工程を有することを特徴とする請求の範囲第25項に記載の放電表面処理用電極の製造方法。

29. 前記金属粉末または金属の化合物の粉末として、大気中で酸化しやすい金属の粉末または酸化しやすい金属を主成分とする合金の粉末を用いることを特徴とする請求の範囲第25項～第28項に記載の放電表面処理用電極の製造方法。

5

30. 前記大気中で酸化しやすい金属として、Cr、TiまたはAlをもちいること特徴とする請求の範囲第29項に記載の放電表面処理用電極の製造方法。

31. 前記揮発性溶液として、アルコール類または有機溶剤を用いることを特徴とする請求の範囲第25項～第28項に記載の放電表面処理用電極の製造方法。

10

32. 金属粉末または金属の化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、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を液体中で微細化する工程と、
前記微細化した前記金属粉末または金属の化合物の粉末を完全に乾燥させずに圧縮成形する工程と、

15

前記微細化した前記金属粉末または金属の化合物の粉末から前記液体を除去する工程と、

20

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。

33. 金属粉末または金属の化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、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

25

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を液体中で微細化する工程と、
前記微細化した前記金属粉末または金属の化合物の粉末を乾燥させる工程と、
前記乾燥させた金属粉末または金属の化合物の粉末を圧縮成形する工程と、
5 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。

3 4. 金属粉末または金属の化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、
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
10 電極の材料が前記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を揮発性溶液中で微細化する工程と、
前記微細化した前記金属粉末または金属の化合物の粉末を不活性なガス雰囲気
で乾燥させる工程と、
15 前記乾燥させた金属粉末または金属の化合物の粉末を徐酸化する工程と、
上記徐酸化した金属粉末または金属の化合物の粉末を圧縮成形する工程と、
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。

3 5. 前記上記徐酸化した金属粉末または金属の化合物の粉末を圧縮成形する
20 際に、徐酸化により前記金属粉末または金属の化合物の粉末に形成された酸化膜
を破り、該粉末が金属結合する圧力を印加することを特徴とする請求の範囲第3
4項に記載の放電表面処理用電極の製造方法。

3 6 金属粉末または金属の化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、
25 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をワックス中で微細化する工程と、
前記微細化した前記金属粉末または金属の化合物の粉末を圧縮成形する工程と、
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。

5

37. 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圧縮成形した圧粉体を電極として、加工液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に用いる放電表面処理用電極の製造方法であって、

10

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圧縮成形して圧粉体を形成する工程と、

15

前記圧粉体の内部空間に、油または放電表面処理に使用する加工液を侵入させる工程と、

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。

20

38. 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圧縮成形した圧粉体を電極として、加工液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に用いる放電表面処理用電極の製造方法であって、

25

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圧縮成形して圧粉体を形成する工程と、

前記圧粉体を加熱処理する工程と、

前記加熱処理後の圧粉体の内部空間に、油または放電表面処理に使用する加工

液を侵入させる工程と、

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。

39. 前記金属粉末または金属の化合物の粉末として、平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下の粉末を用いることを特徴とする請求の範囲第37項または第38項に記載の放電表面処理用電極の製造方法。

40. 前記金属粉末または金属の化合物の粉末として、Co粉末、またはCrもしくはNiもしくはWを含有するCoベースのCo合金を用いることを特徴とする請求の範囲第37項～第39項に記載の放電表面処理用電極の製造方法。

41. 前記電極の材料として、炭化し難い材料を40体積%以上含有させることを特徴とする請求の範囲第37項～第40項に記載の放電表面処理用電極の製造方法。

15

42. 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圧縮成形した圧粉体を電極として用いて、加工液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に用いる放電表面処理用電極の保管方法であって、

20

前記放電表面処理用電極を油または放電表面処理に使用する加工液中に浸して保存することを特徴とする放電表面処理用電極の保管方法。

43. 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圧縮成形した圧粉体を電極として用いて、加工液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

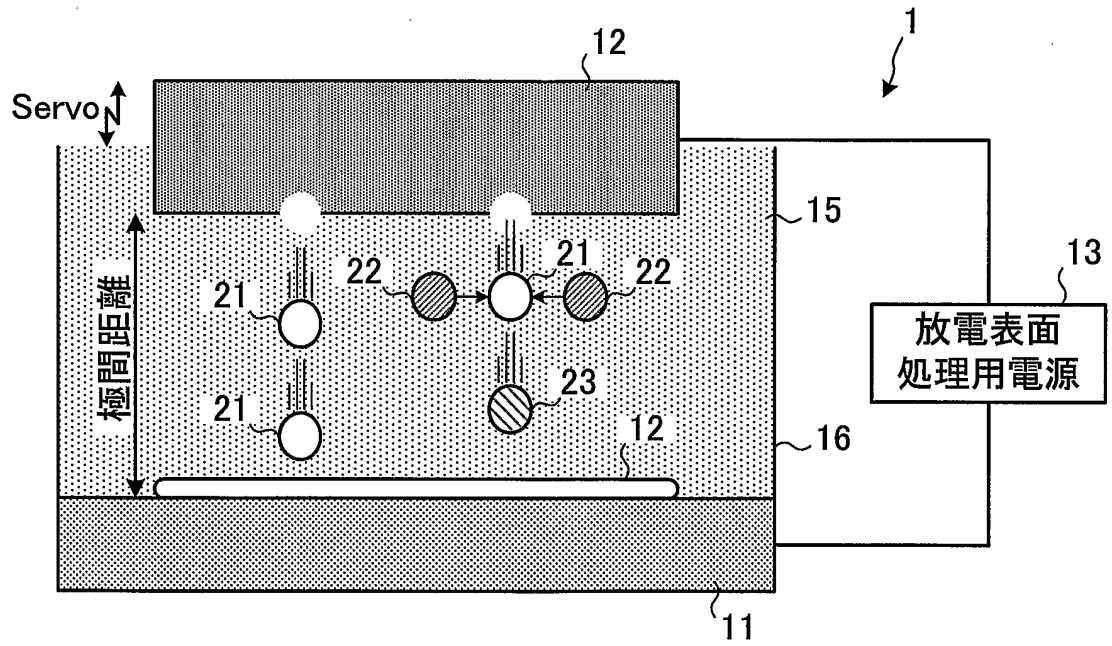
25

からなる被膜または前記電極の材料が前記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に用いる放電表面処理用電極の保管方法であって、

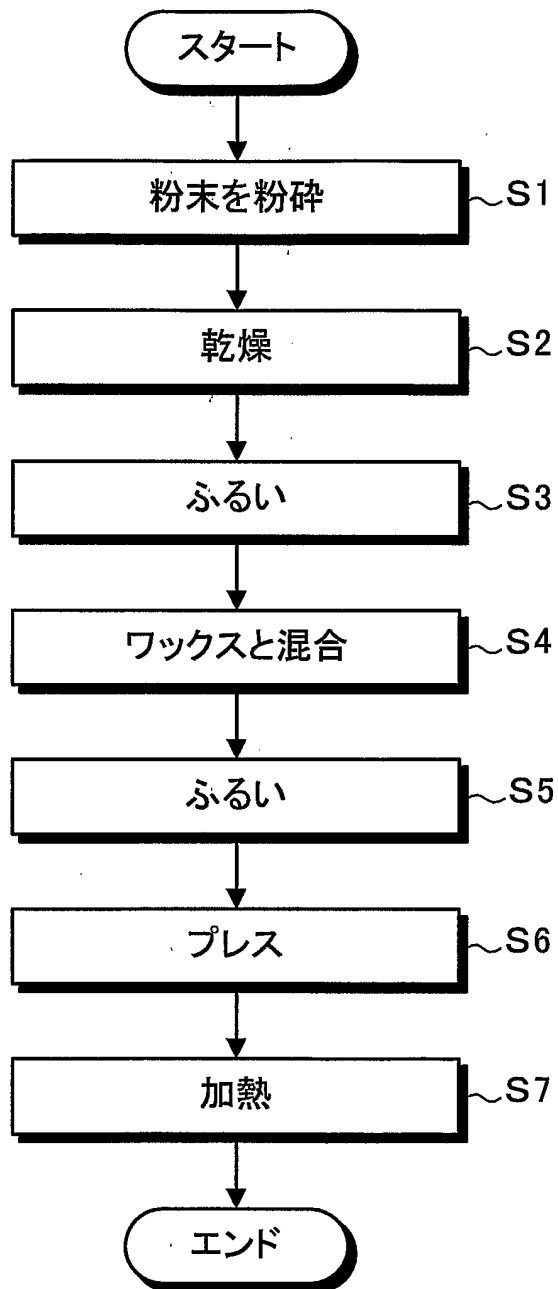
5 前記金属粉末または金属の化合物の粉末またはセラミックスの粉末の酸化を防ぐ非酸化雰囲気中で前記放電表面処理用電極を保存することを特徴とする放電表面処理用電極の保管方法。

4 4. 前記非酸化雰囲気が、真空雰囲気または不活性なガス雰囲気であること特徴とする請求の範囲第 4 3 項に記載の放電表面処理用電極の保管方法。

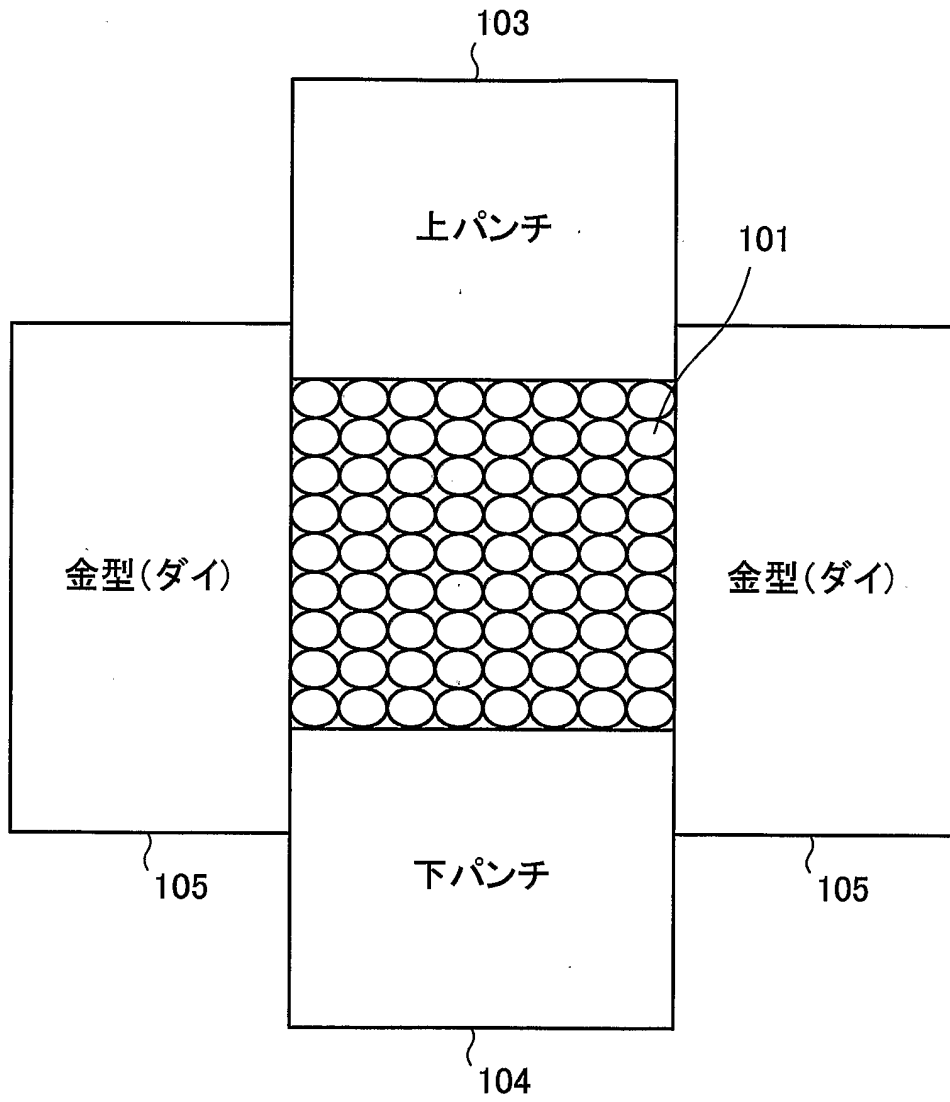
第1図



第2図



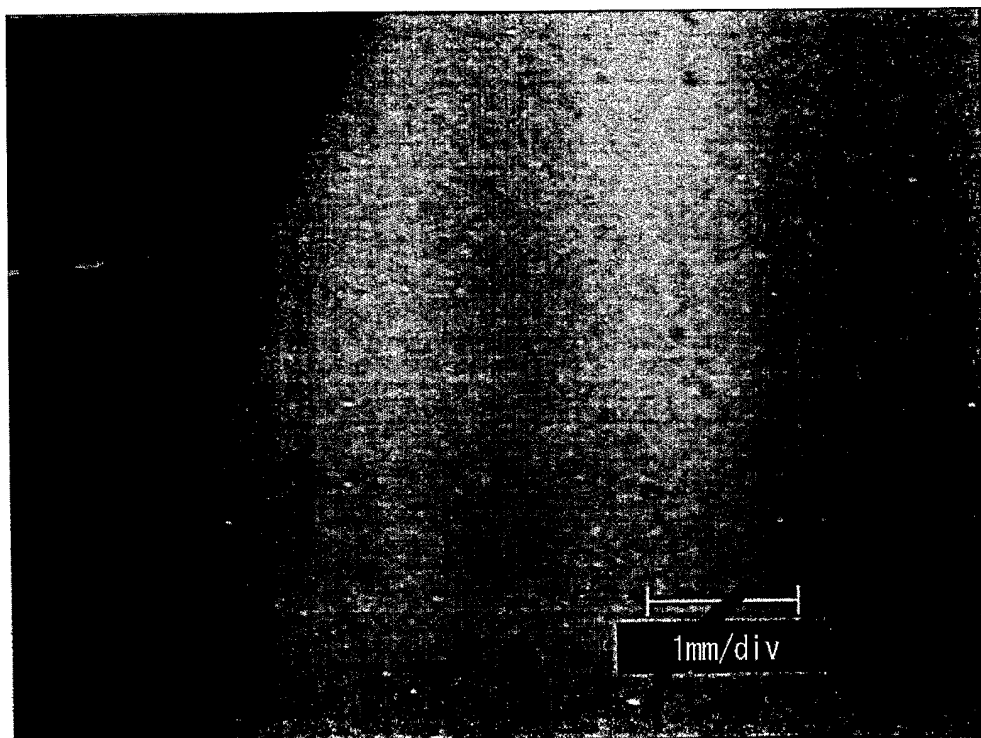
第3図



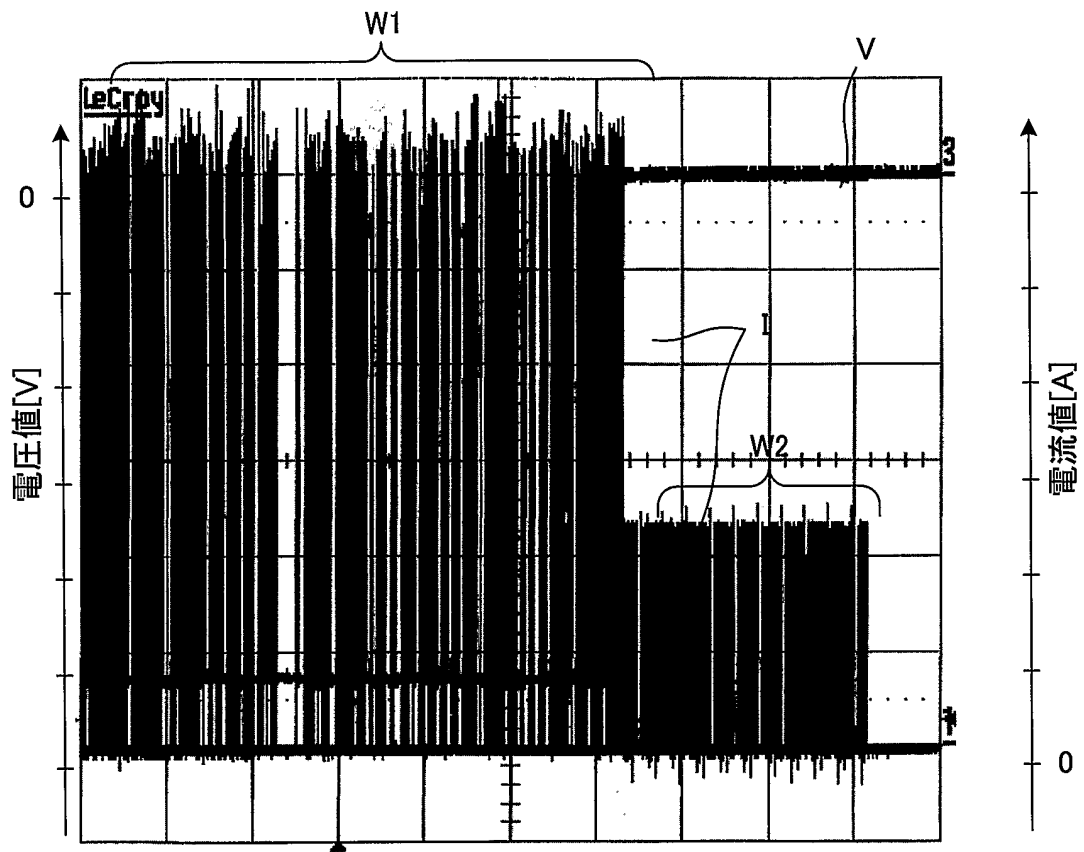
第4図



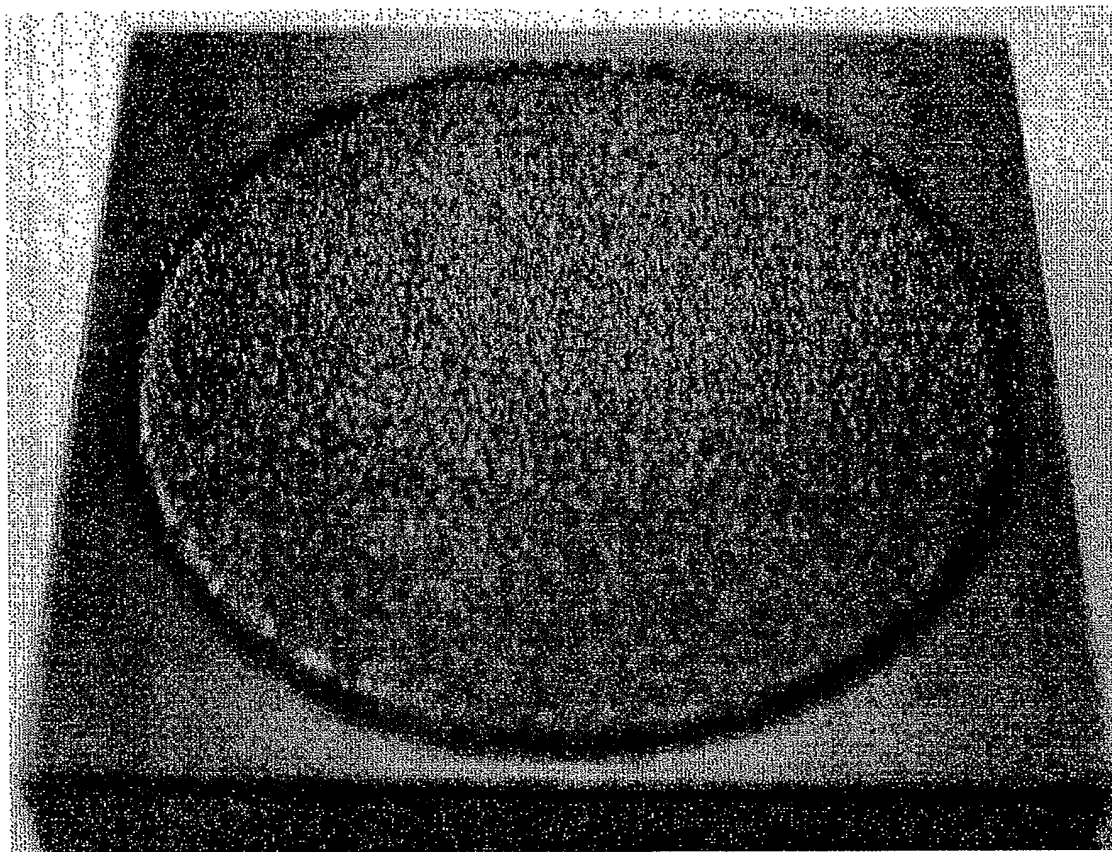
第5図



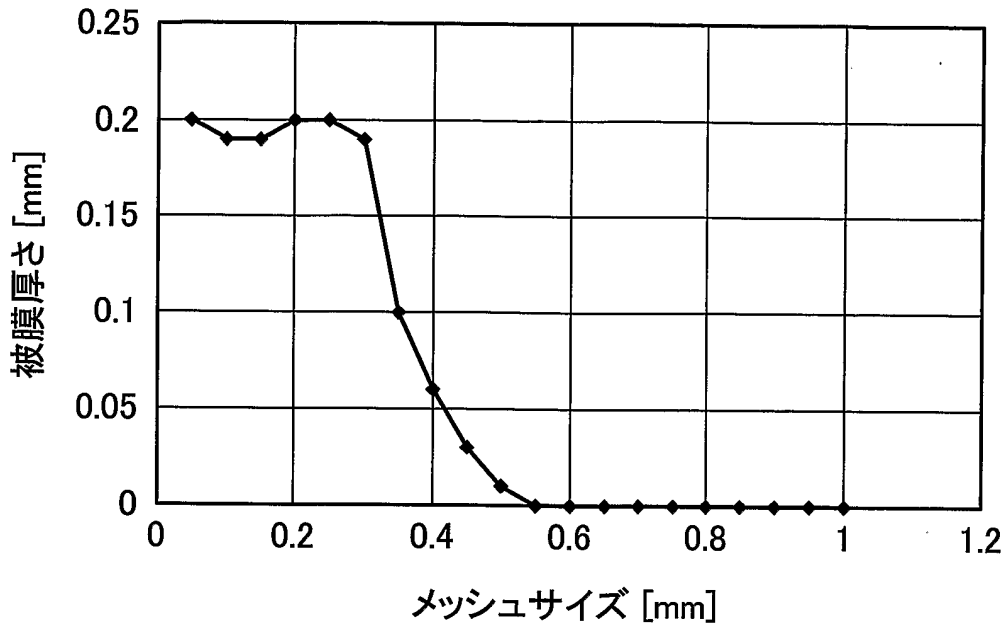
第6図



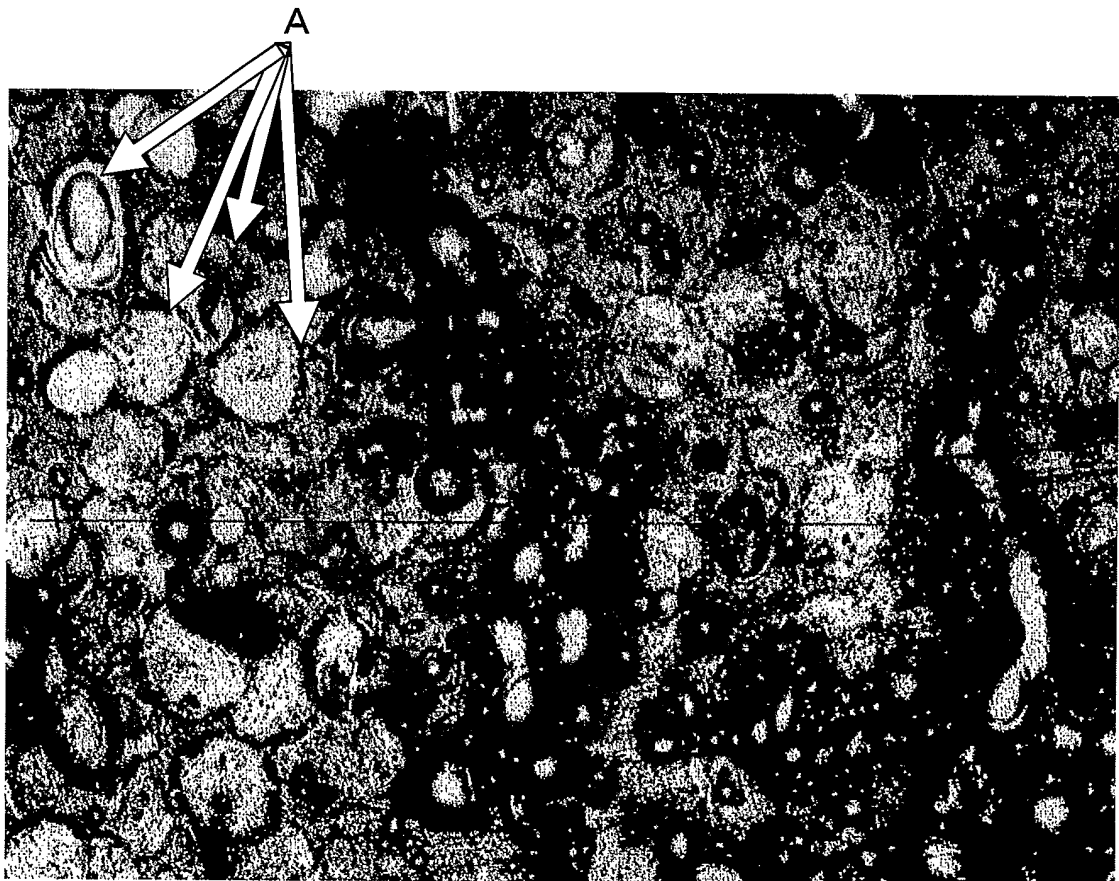
第7図



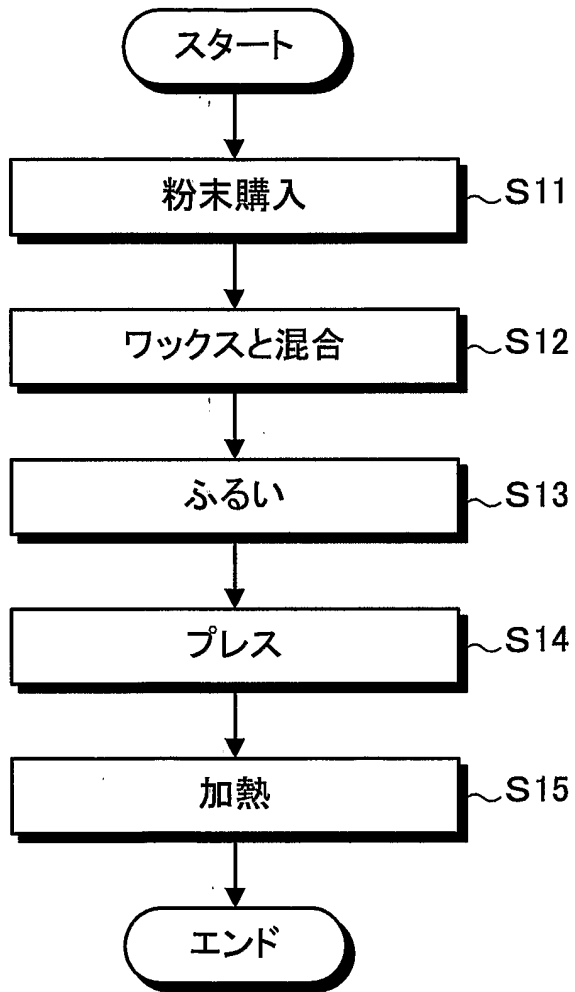
第8図



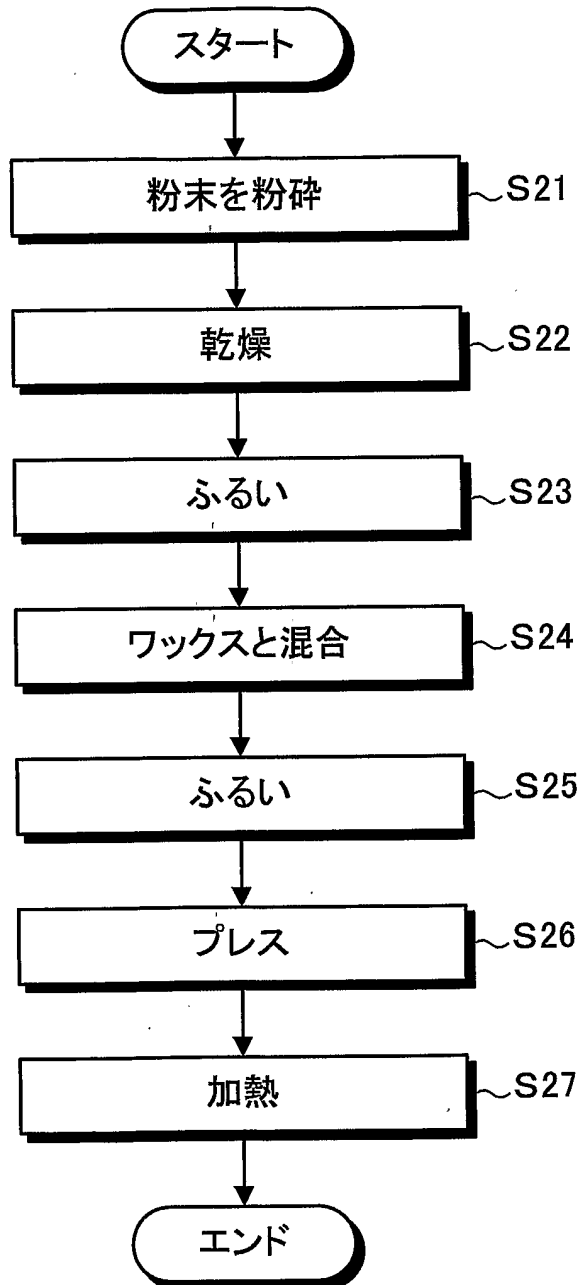
第9図



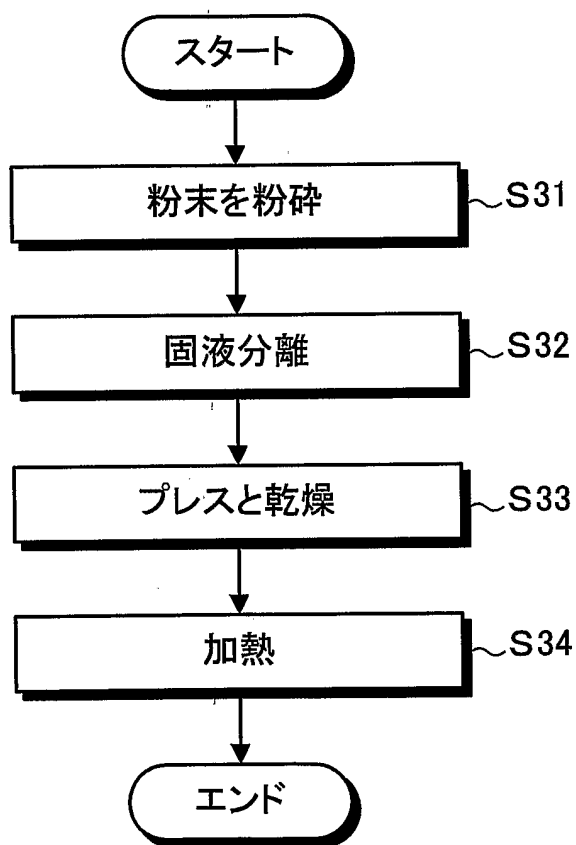
第10図



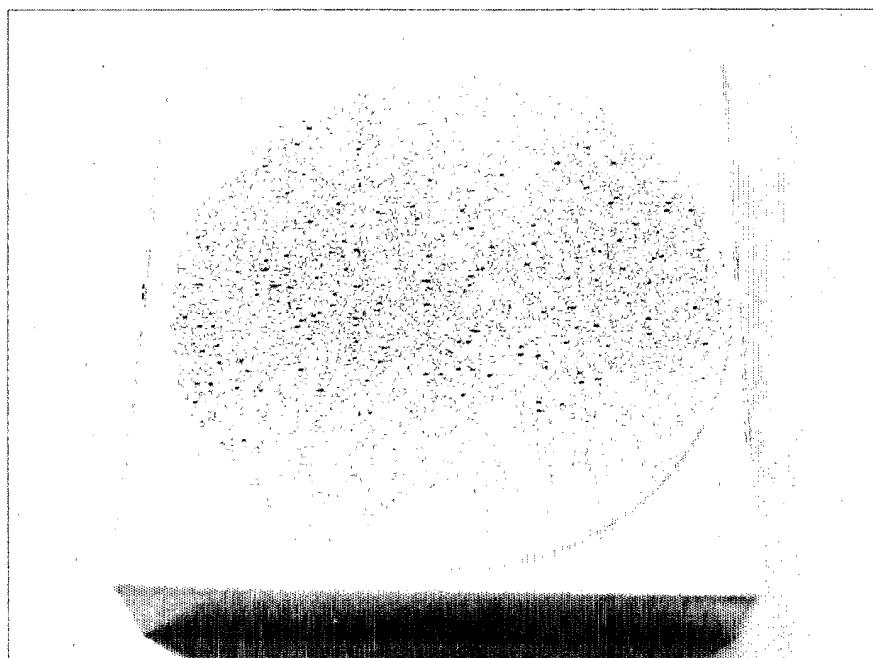
第11図



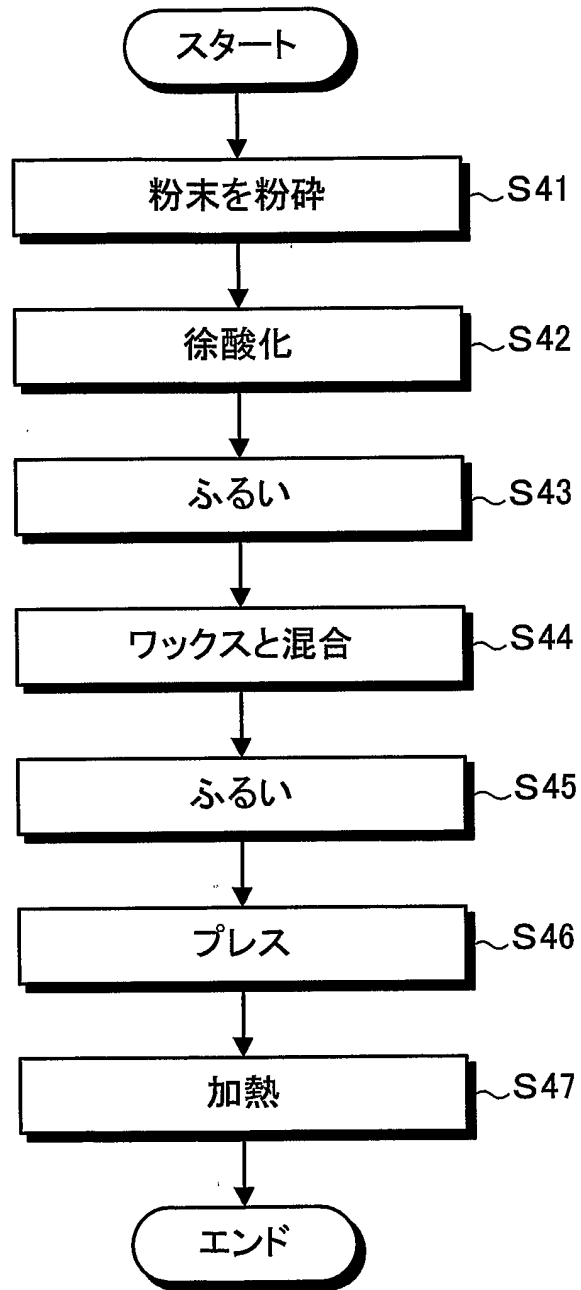
第12図



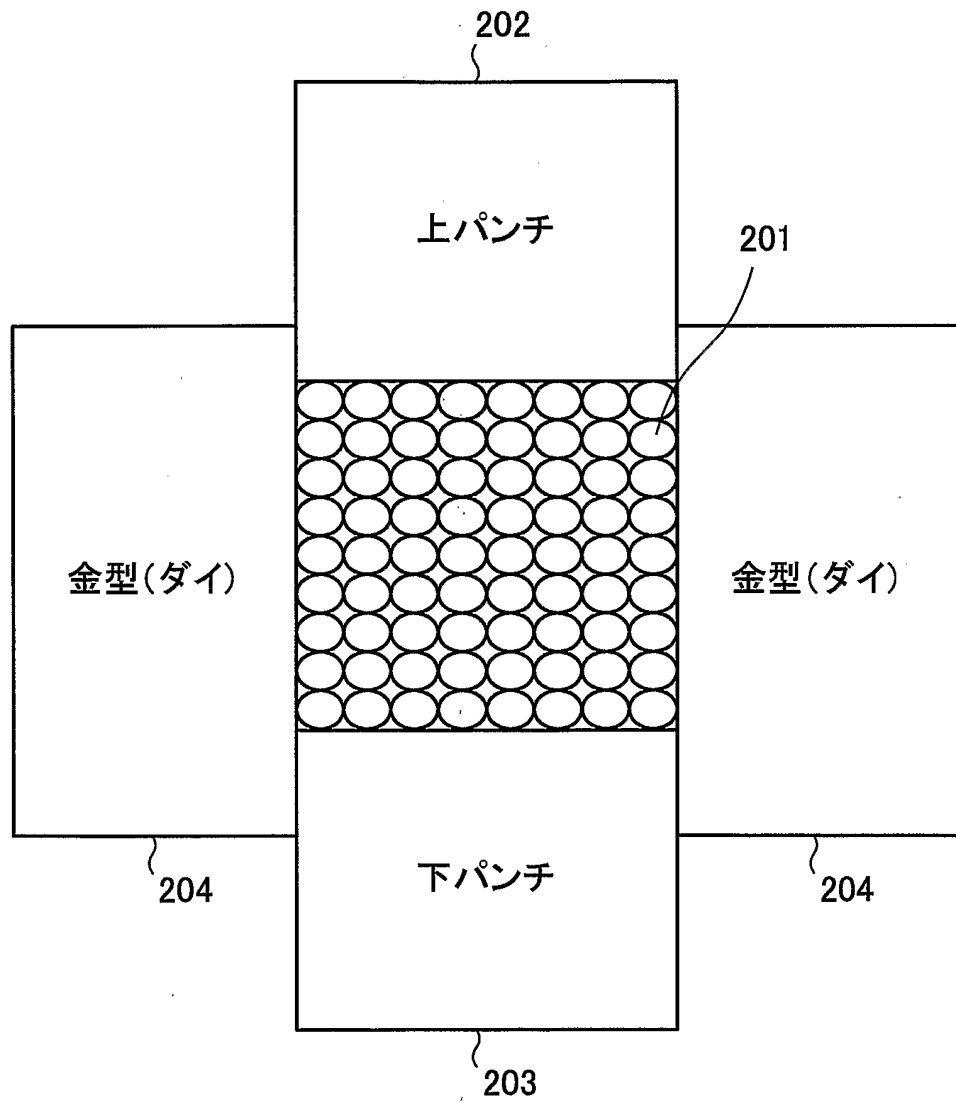
第13図



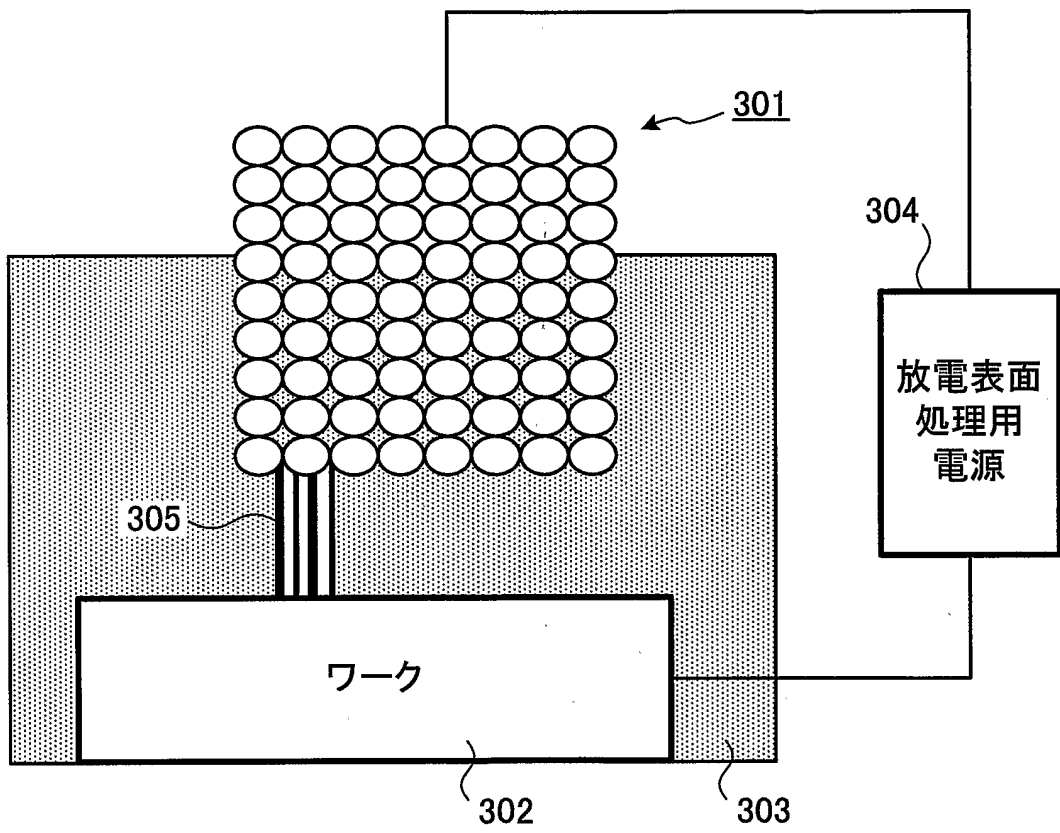
第14図



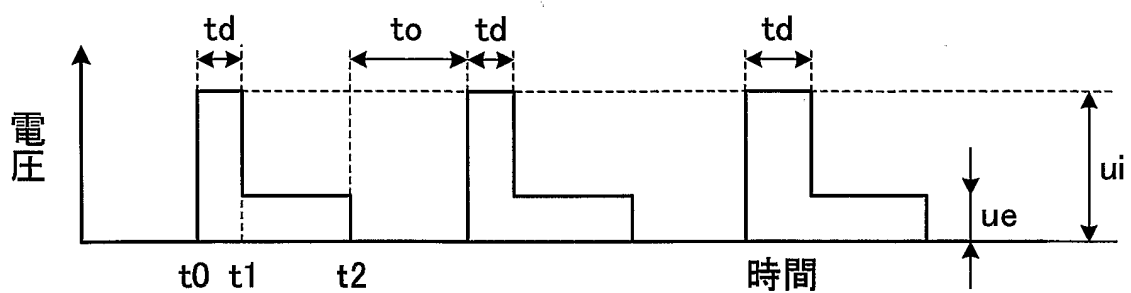
第15図



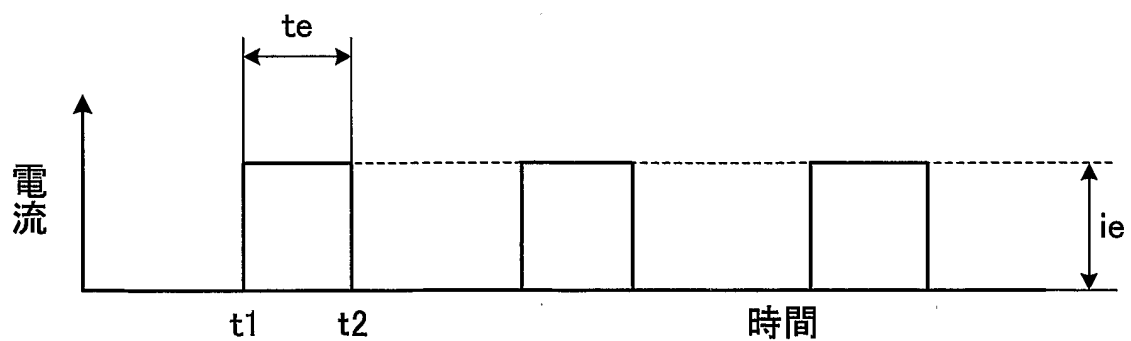
第16図



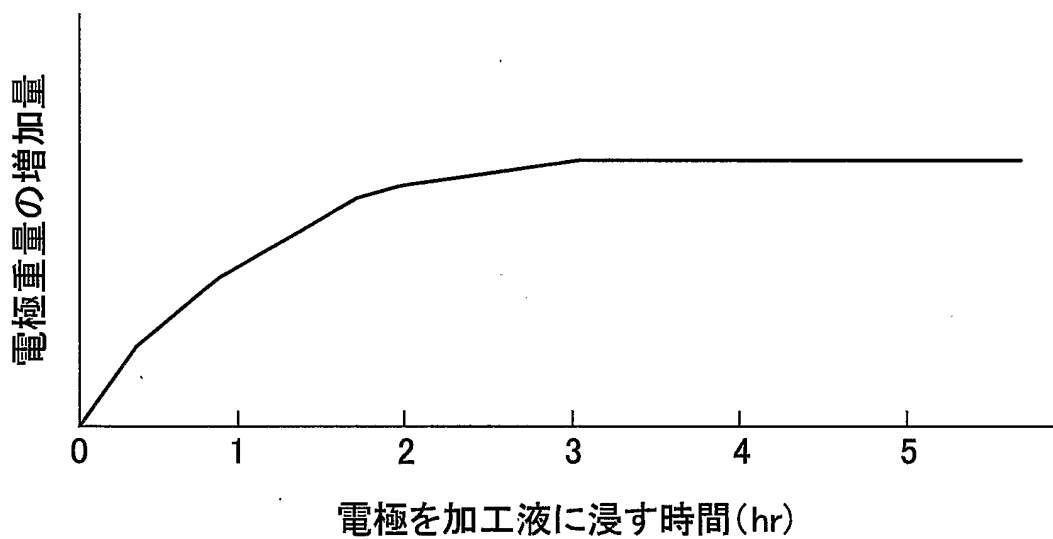
第17A図



第17B図



第18図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001471

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C23C26/00, B22F5/00

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)
Int.Cl⁷ 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	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

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.
A	JP 11-229159 A (Mitsubishi Electric Corp.), 24 August, 1998 (24.08.98), Claim 3, Par. Nos. [0019], [0020] (Family: none)	1-44
A	JP 2000-096105 A (Ishifuku Metal Industry Co., Ltd.), 04 April, 2000 (04.04.00), Full text (Family: none)	1-44
A	JP 07-197275 A (Research Development Corp. of Japan), 01 August, 1995 (01.08.95), Par. Nos. [0018] to [0024], [0032] (Family: none)	1-44

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
11 May, 2004 (11.05.04)

Date of mailing of the international search report
25 May, 2004 (25.05.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001471

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3227454 B2 (Mitsubishi Electric Corp.), 31 August, 2001 (31.08.01), Column 14, line 30 to column 20, line 35 & WO 99/58744 A1 & US 06602561 B Column 8, line 44 to column 14, line 60	1-44
A	JP 05-148615 A (Research Development Corp. of Japan), 15 June, 1993 (15.06.93), Full text (Family: none)	1-44

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C26/00, B22F5/00

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 (IPC))

Int. Cl⁷ 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 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003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
A	JP 11-229159 A (三菱電機株式会社) 1998.08.24, 【請求項3】, 【0019】, 【0020】 (ファミリーなし)	1-44
A	JP 2000-096105 A (石福金属興業株式会社) 2000.04.04, 全文 (ファミリーなし)	1-44
A	JP 07-197275 A (新技術事業団) 1995.08.01, 【0018】~【0024】, 【0032】 (ファミリーなし)	1-44

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

11.05.2004

国際調査報告の発送日

25.5.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 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)
 長者 義久

4E 3232

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C (続き). 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
A	JP 3227454 B2 (三菱電機株式会社) 2001.08.31, 第14欄第30行~第20欄第35行 & WO 99/58744 A1 & US 06602561 B, 第8欄第44行~第14欄第60行	1-44
A	JP 05-148615 A (新技術事業団) 1993.06.15, 全文 (ファミリーなし)	1-44