

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4828672号
(P4828672)

(45) 発行日 平成23年11月30日 (2011.11.30)

(24) 登録日 平成23年9月22日 (2011.9.22)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 5 D 11/02 (2006.01)

C 2 5 D 11/02

請求項の数 6 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平11-75650	(73) 特許権者	511121665
(22) 出願日	平成11年3月19日 (1999.3.19)		パイオニア メタル フィニッシング, リ
(65) 公開番号	特開平11-315396		ミティド ライアビリティ カンパニー
(43) 公開日	平成11年11月16日 (1999.11.16)		アメリカ合衆国, ウィスコンシン 543
審査請求日	平成18年3月20日 (2006.3.20)		04, グリーン ベイ, グローブ アベニ
審判番号	不服2010-2090 (P2010-2090/J1)		ユ 486
審判請求日	平成22年1月29日 (2010.1.29)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	09/046388		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成10年3月23日 (1998.3.23)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 物体の陽極酸化処理のための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミニウム構成部分を陽極酸化する方法において、構成部分を提供し、
 構成部分を電解溶液中に配置し、そして
 溶液と構成部分に複数のパルスを適用する、
 各工程を含む構成部分の電気的処理法であって、1 ～ 5 秒間の継続期間を有する前記パルスが少なくとも第 1 強度部分、第 2 強度部分、及び第 3 強度部分を含むパターンを持ち、強度の順序が第 3 強度 < 第 1 強度 < 第 2 強度であること、パルスパターンが、
第 1 強度部分、次に第 2 強度部分、次に第 3 強度部分の順序の繰り返し、
第 1 強度部分と第 2 強度部分の繰り返し、次いで第 3 強度部分の順序の繰り返し、
第 1 強度部分、次に第 2 強度部分、次に第 1 強度部分、次に第 3 強度部分の順序の繰り返し、
又は、第 1 強度部分、次に第 2 強度部分、次に第 1 強度部分、次に第 2 強度部分、次に第 1 強度部分、次に第 3 強度部分の順序の繰り返し
を含むこと、全ての強度部分が同じ極性であること、およびパルスの第 1 強度部分の継続期間が第 2 強度部分及び第 3 部強度部分のうちの少なくとも 1 つの継続期間とは異なること
を特徴とする構成部分の電気的処理方法。

【請求項 2】

パルスが電流パルスであり、複数のパルスを適用する工程が、
 第 1 強度部分の間、一定の電流強度を提供し、

10

20

第 2 強度部分の間、一定の電流強度を提供し、そして
第 3 強度部分の間、一定の電流強度を提供する、
ことを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

第 1、第 2 及び第 3 強度のうちの少なくとも 1 つが一定ではない請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

複数のパルスを適用する工程が、4 つの部分を持つパルスパターンを適用する工程を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

異なるパルスパターンを持つ少なくとも 1 つの追加のパルスを適用する工程を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

複数のパルスを適用する工程が、第 1、第 2 及び第 3 強度が漸次変化する工程を含む請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は広くは、金属パーツのコーティングの電気的な形成技術に関する。より詳しくは、反応媒体（電解質）中の溶解金属イオンの金属基材（カソード）へのカソード堆積、又は金属基材（アノード）の付着性セラミックコーティング（酸化物フィルム）へのアノード転化、による金属基材のコーティングの電気的な形成に関する。

【0002】

【従来技術】

多くの金属構成部分又はパーツは最終的な表面処理を必要とすることが周知である。そのような表面処理は、パーツの一又はそれ以上の性質、例えば耐熱性、防食性、耐摩耗性、硬度、導電性、潤滑性を改良して、又は単に見かけ上の価値を増加させて、パーツの機能性及び寿命を増加させる。

【0003】

典型的に表面処理を行うパーツの 1 つの例は、燃焼機関で使用するアルミニウムのピストンヘッドである。（ここで使用する場合アルミニウム構成部分とは、アルミニウム合金を包含するアルミニウムを少なくとも部分的に含む。）そのようなピストンは燃料領域に接触し、従って比較的高温のガスに曝される。アルミニウムは高い内部応力に曝され、それは結果として金属構造の歪み又は構造の変化をもたらす、及びパーツの機能性と寿命に好ましくない影響を与えることがある。陽極酸化コーティングの形成（陽極酸化処理）が、アルミニウムピストンが不十分な働きをする危険性を減らすことがよく知られている。従って、多くのアルミニウムピストンヘッドは陽極酸化処理をされる。

【0004】

ピストンヘッドを陽極酸化処理することには欠点がある。交番電流又は電圧による従来の陽極酸化処理は、陽極酸化コーティングを適用することによって初期アルミニウム表面の表面粗さを増加させる。表面粗さの増加は、アルミニウム合金及び処理条件に依存して 400 % の大きさにもなることがある。燃焼機関の排気中の VOC（揮発性有機化合物）の量は陽極酸化処理したアルミニウムピストンの表面仕上げに関係し、より大きい表面粗さは燃焼効率を低下させる。これは、より多くの割合の有機化合物がより容易に微細キャビティに捕らえられることがあるからである。従って、陽極酸化処理によって常には提供されないなめらかな表面が必要とされる。

【0005】

金属アルミニウムをセラミックコーティング（酸化アルミニウム又はアルミナ）に転化させる典型的な従来技術の電力供給は、通常 3 ~ 4 A / dm² の直流電流を印加する。典型的に、20 ~ 25 μ m の膜厚さは 30 ~ 40 分後に達成される。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

従来の陽極酸化処理は典型的に硫酸を含む酸電解質、硫酸とシュウ酸を混合した電解質にアルミニウムをさらすことを含む。陽極酸化処理は一般に、比較的低い処理温度、例えば - 5 ~ + 5 で、1 2 ~ 1 5 体積 % の硫酸を含む電解質中において行う。より高い濃度と温度は通常、形成速度をかなり低下させる。また、形成電圧はより高い温度では低下し、これは酸化物フィルムの緻密さと技術的特性に好ましくない影響を与える。

【 0 0 0 7 】

(比較的) 低温とかなり高い電流密度で陽極酸化処理を行うことは、コーティング性能の緻密さと技術的な品質を高める (高い硬度と耐摩耗性) 。陽極酸化処理はかなりの量の熱を発生させる。一部の熱は、アルミニウム陽極酸化処理の発熱する性質の結果である。しかしながら、熱の大部分は陽極酸化処理をするアルミニウムの抵抗によって発生する。典型的に反応の分極は大きく、合金を作る元素組成と処理条件に依存して例えば 1 5 ~ 3 0 V である。所定の典型的な電流密度では、合計の熱の発生の 8 0 ~ 9 5 % が抵抗熱である。

10

【 0 0 0 8 】

電解質は酸性であるので、酸化アルミニウムを化学的に溶解する。従って、コーティング (酸化アルミニウム) の実質の形成は、アルミニウムの酸化アルミニウムへの電氣的な転化と形成された酸化アルミニウムの化学的な溶解のバランスに依存している。

【 0 0 0 9 】

化学的な溶解の速度は熱で増加する。従って、合計の熱の発生はこの釣り合いに影響を与える重要な要素であり、陽極酸化コーティングの最終的な品質を決定することに寄与する。熱は発生量域からバルク液体に向かって、電解質に接するアルミニウムパーツの過熱を避ける速度で発散させるべきである。形成と溶解の釣り合いが適切に競合 (s t r u c k) せず、溶解が優勢の場合、酸化物膜は合金を電解質にさらす孔を発展させてることがある。これはしばしば従来技術の陽極酸化処理方法で起こり、「燃焼現象 (b u r n i n g p h e n o m e n a) 」として知られる。

20

【 0 0 1 0 】

従来技術では、アルミニウム表面で発生する熱を、アルミニウムの酸化が起こる電解質の空気攪拌又は機械攪拌によって発散させて、所望の釣り合いに達することを助長する。

【 0 0 1 1 】

熱を発散させるもう 1 つの他の仕方は、アルミニウム表面に向かって電解質を噴霧することによる (米国特許第 5 5 3 4 1 2 6 号明細書及び米国特許第 5 0 3 2 2 4 4 号明細書) 。発生領域のために熱を移動させる電解質を、アルミニウム表面に向かって 9 0 度の角度で噴霧して、そしてアルミニウム表面から対称的に発散させる。

30

【 0 0 1 2 】

熱を発散させるもう 1 つの他の仕方は、アルミニウム基材上に電解液をポンプ送りすることである (米国特許第 5 1 7 3 1 6 1 号明細書) 。電解液はアルミニウム基材に対して平行に移動し、アルミニウム基材のより低い部分から表面全体に移動させ、熱を最終的にアルミニウム表面から発散させる。

【 0 0 1 3 】

ウォールジェット法 (w a l l j e t p r o c e s s) に基づく電気化学的解析 (陽極酸化処理ではない) 技術の定常状態輸送機構は、加工電極を回転させること、又は静止している電極に向かって 6 0 ~ 7 0 度の角度で流れを送ることのいずれかによって達成することができる。定常状態を必須要件として、反応媒体のジェット流れを 6 0 ~ 7 0 度の角度にすることによって電気化学的解析が行える。加工電極に対して直交するジェット流れの定常状態は、ウォールジェット電気化学解析にあまりふさわしくない。前記発明者は、この情報が電氣的方法に適用されていることを意識していないと思われる。

40

【 0 0 1 4 】

米国特許第 5 0 3 2 2 4 4 号、5 5 3 4 1 2 6 号及び 5 1 7 3 1 6 1 号明細書で説明される方法において、基材表面で起こる電荷輸送反応の推進力は、直流電流であった。米国特

50

許第5032244号明細書で、反応媒体は硫酸、又は硫酸とシュウ酸の組み合わせの溶液であった。電解質の配合は硫酸が180g/lであり、処理温度は+5であった。50A/dm²の電流密度が、3分間で65μmの厚さを持つコーティングを生じた。得られたコーティングのマイクロ硬度は200~300H_vであった。

【0015】

第2の方法は、同じ電流密度で10g/lのシュウ酸の添加を含む。60μmを超える厚さを持ち、及び400H_vを越えるマイクロ硬度を持つコーティングが5分間で得られた。

【0016】

陽極酸化処理後に、典型的にアルミニウムパーツを洗浄してそして乾燥する。前記特許明細書の3つ全てで、陽極酸化処理、洗浄及び乾燥のいずれをも同じ処理チャンパーで行う。いくつかのチャンパーは少なくとも2つのアルミニウムパーツを持つ(米国特許第5534126号又は同5173161号明細書を参照)。他のものはそれぞれの容器に1つのパーツを持つ(米国特許第5032244号明細書を参照)。

10

【0017】

従来のパッチ式陽極酸化処理は、方形波の交番電流又は電位を使用している。これは、直流電流による陽極酸化処理と比べて、より高い電流密度で陽極酸化処理を行うことを可能にする。パルス陽極酸化処理は、膜を形成している間の大きい電流又は電圧を伴う期間と、熱を発散させている間の小さい電流又は電圧を伴う期間の定期的な交番によって特徴付けられる(米国特許第3857766号明細書)。この技術は高い形成速度の期間(パルス期間)の後で「回復効果(recovery effect)」を利用して、続く小さい形成速度を持つ期間(パルス期間)の間に熱が発散することを可能にし、及び次のパルスの間に電流が増加する前にコーティングの欠陥を修理する。より大きい強度とより小さい強度の電流の相対的な継続期間は、酸化物の形成と熱の発散の相対的な量を決定する。単純なパルスパターンの中のそのようなタイプは、米国特許第3857766号明細書又は「Anodic oxidation of Al Utilizing Current Recovery Effect、ヨコハマ、Plating and Surface Finishing、1982、69、No. 7、62~65」に見ることができる。

20

【0018】

米国特許第3983014号明細書(発明の名称「Anodizing Means And Techniques」、1976年9月28日発行、発明者Newmanら)は、もう1つの他のタイプのパルスパターンを開示する。Newmanによって説明されるパルスパターンは、大きい正の電流の部分、次に電流がゼロの部分、次に小さい負の電流の部分、次に再び電流がゼロの部分を持つ。パルスの部分のそれぞれは、サイクルの1/4を示す。従って、サイクルの初めの1/4の間、電流は大きい正の値を持つ。サイクルの次の1/4の間、ゼロ(0)の電流が提供される。3つ目の1/4のサイクルの間、電流は小さい負の値を持つ。サイクルの最後の1/4の間、ゼロの電流が提供される。

30

【0019】

もう1つの従来技術のパルスパターンは、1985年5月14日にLochらに発行された米国特許第4517059号明細書で説明される。Lochらは、比較的大きい正の電流と比較的小さい負の電流の間で交番している方形波のパルスパターンを開示する。パルスの正と負の部分の期間を制御して陽極酸化処理を制御する試みで使用する。

40

【0020】

1983年11月8日にヨシダらに発行された米国特許第4414077号明細書は、直流電流に重ね合わせるパルスの列(train)を説明する。パルスは、直流電流のそれと反対向きで複数である。

【0021】

他の従来技術の方法は、陽極酸化処理電流(すなわち、安定電位(potentiostatic)パルス)を発生させるために使用する電圧母線に印加する正弦曲線電圧波又は

50

その一部を使用する。しかしながら、そのような従来技術の系は、陽極酸化処理工程を制御するために電流パルスを利用しない。そのような従来技術の系の例は、「Anodizing Method」と名付けられ1979年5月1日にSchaeffelに発行された米国特許第4152221号明細書、「Forward-Reverse Pulse Cycling Pulse Anodizing And Electroplating Process」と名付けられ1977年9月6日にElcoらに発行された米国特許第4046649号明細書、及び「Forward-Reverse Pulse Cycling Anodizing And Electroplating Process Power Supply」と名付けられ1976年8月17日にElcoらに発行された米国特許第3975254号明細書で見出すことができる。

10

【0022】

【発明が解決しようとする課題】

前記従来技術の方法のそれぞれは何らかのパルスを利用するが、低い不良率を維持しながら適切な硬度と厚さを提供しなかった。更に、そのような従来技術の系は比較的遅く、陽極酸化処理工程を完了するのに比較的長い期間を要する。

【0023】

それぞれの期間の時間は、従来技術ではアルミニウム基材に依存して典型的に1~100秒の範囲である。従来技術は、パルスパターン（パルス電流、パルス継続期間、パルス電流とパルス継続期間）と陽極酸化処理工程の結果の関係を説明しない。（前記ヨコガマを参照）。従って、最良のパルス条件は試行錯誤によって決定されている。パルス陽極酸化処理したアルミニウムのコーティングの品質は、従来技術に従って直流電流で作られた陽極酸化コーティングよりも一般に優れている（「Surface Treatment with Pulse Current, Dr. Jean Rasmussen, December 1994」を参照されたい）。

20

【0024】

【課題を解決するための手段】

高い形成電圧と最少の操作で処理時間を減少させて、所望の品質と一貫性のコーティングを得る陽極酸化処理の方法と装置が望ましい。方法と装置は好ましく製造費用を減少させ、内部及び外部の環境への電解質の影響を減少させる閉ループ処理設計を持つ。方法は、陽極酸化処理される構成部分の近くから好ましく熱を取り除く。

30

【0025】

本発明の1つの局面によれば、アルミニウム構成部分を陽極酸化処理する方法は電解溶液中にアルミニウム構成部分を配置することによって始める。その後、いくつかのパルスを溶液と構成部分に適用する。それぞれのパルスは、第1強度を持つ部分、第2強度を持つ部分、及び第3強度を持つ部分を含むパターンによって作られる。第3強度は第1及び第2強度よりも小さく、3つ全ての強度は同じ極性のものである。

【0026】

1つの態様によれば、第3強度は第1及び第2強度よりも実質的に小さい。もう1つの他の態様では、第3強度を実質的にゼロにする。

【0027】

異なる態様は、第1及び第2強度の交番と、この交番に続く第3強度を含むパルスパターンを持つ。もう1つの他の態様は、第1強度部分、次に第2強度部分、次に第1強度部分、そして次に第3強度部分を持つパルスパターンを提供する。更にもう1つの他の態様は、第1強度部分、次に第3強度部分、次に第3強度部分を持つパルスパターンを含む。

40

【0028】

異なる態様は、実質的に一定の第1、第2及び第3強度を持つパルスパターンを含む。もう1つの他の選択肢は、第1、第2及び第3強度の少なくとも1つが一定ではない。

【0029】

もう1つの他の態様は、第1強度部分の継続期間とは異なる第2及び第3部分の少なくとも1つの継続期間を持つ。選択肢は、第1強度部分、次に第3強度部分、次に第2強度部

50

分の順番でこれらの部分を適用することを含む。もう1つの他の変更は、4又はそれ以上の異なる強度を持つパルスパターンを含む。

【0030】

異なるパルスパターンを持つ少なくとも1つの追加のパルスを適用する追加の工程は、選択肢の態様に含まれる。強度間の移行はある態様では速く、ある別の態様では遅い。

【0031】

本発明の第2の面によれば、アルミニウム構成部分を陽極酸化処理するための装置は、構成部分の少なくとも一部を配置する反応チャンバーを含む。反応チャンバーは反応液体又は電解質を保持することができる。輸送チャンバーは反応チャンバーとの流体の連絡を持つ。流体は輸送チャンバーから、構成部分に向いている複数の入り口を通して反応チャンバーに入る。流体は帰還路を流れ、流体が反応チャンバーから輸送チャンバーに戻るようになる。

10

【0032】

1つの選択肢では、流体貯蔵容器を提供する。貯蔵容器は輸送チャンバーとの液体の連絡を持ち、帰還路が流体貯蔵容器を含む。流体貯蔵容器と輸送チャンバーの間のポンプは、流体を輸送チャンバーにポンプ送りし、それによって流体を入り口に通し構成部分に向かう様々な複数のジェットで構成部分にあてる。

【0033】

反応チャンバーは実質的に環状の断面を持ち、一方で輸送チャンバーは様々な選択肢を持つ。輸送チャンバーは反応チャンバーと実質的に同軸を有してよい。

20

【0034】

1つの態様では、流体は15～90度の角度で構成部分に向けて送られる。もう1つの他の態様では、流体は60～70度の角度で構成部分に向けて送られる。

【0035】

もう1つの他の態様では、反応チャンバーは実質的に垂直で、及び少なくとも1つの側壁と少なくとも1つの底部の壁を持つ。入り口は側壁にあり、実質的に水平に流体が反応チャンバーに入るようにする。反応チャンバーは、入り口の下方に少なくとも1つの出口を持つ。出口は底部の壁にあってよい。

【0036】

もう1つの他の態様では、側壁は輸送チャンバーを伴う一般的な壁である。また、選択肢では、反応チャンバーは取り外し可能な部分を伴う上部を持つ。該上部は、そこに構成部分を取り付けて、構成部分の一部が反応チャンバーに入り及び一部が反応チャンバーの上に出るようにする。1つの選択肢では、入り口は構成部分の少なくとも一部と同じ高さである。

30

【0037】

様々な選択肢において、機械的に又は空気式で構成部分を取り付けられた位置に保持する。

【0038】

もう1つの他の態様では、入り口はカソードで構成部分はアノードであり、それによって電流がカソードとアノードの間を流れる。

40

【0039】

本発明の他の主な特徴と利点は、当業者が以下の図、詳細な説明及び請求の範囲を検討すれば明らかになるであろう。

【0040】

【発明の実施の形態】

本発明の少なくとも1つの態様を詳細に説明する前に、本発明はその適用が、以下の説明で挙げられ又は図で説明される構成の詳細及び構成部分の配置に限定されないことを理解すべきである。本発明は他の態様でよく、又は様々な方法で実施若しくは遂行することができる。また、ここで使用される表現及び用語は説明を目的とするものであって、限定に関するものではないことを理解すべきである。同様な参照番号を使用して同様な構成部分

50

を示す。

【0041】

本発明は特定の陽極酸化処理工程、及びアルミニウムパーツを固定して電解質を送られる特定の固定物を参照して説明するが、初めに、他のプロセスパラメータ、例えば代替りの材料若しくは溶液、又は他の装置を使用して本発明を実施してもよいことを理解すべきである。

【0042】

ここで説明する工程と装置は一般に、図1のブロック線図によって示される。陽極酸化処理は、処理容器100（後により詳細に説明する）で行う。加工電極102（すなわち陽極酸化処理するパーツ）を容器100の部分である反応容器104に配置する。陽極酸化処理したパーツ102を洗浄タンク110に移動した後で、ここで、圧力ポンプ114によって洗浄液貯蔵容器112からポンプ送りし、一連の噴霧ノズル118を通して洗浄チャンバー116に入れる脱イオン水で加工電極を洗浄する。洗浄水は、洗浄液出口119を通して洗浄チャンバー116から去り、洗浄液貯蔵容器112に戻る。洗浄の間、加工電極又はパーツ102は所定の位置に機械的に保持する。洗浄の後で、加工電極102を乾燥容器120に輸送し、ここで、それをいくつかの乾燥入り口124を通して乾燥容器120にポンプ送出するヒーター122からの高温空気によって乾燥する。

【0043】

選択肢は、複数の工程を単一の容器で行うこと又は品質の制御の測定をするときに構成部分を検査するステーション（例えば乾燥容器120の後に）を設けることを含む。検査は既知の技術、例えばニューラルネットワーク解析を使用して自動的に行うことができる。

【0044】

ここで図2を参照して、処理容器100と関係する構成部分の区分の概略図が、外側の円筒状輸送チャンバー201と内側の反応容器104を含むことを示す。反応媒体（電解質溶液）は、圧力ポンプ203によって、処理容器100の下に配置された媒体貯蔵容器202から、いくつかの入り口流路205を通して、輸送チャンバー201に輸送する。選択肢は、他の形状のチャンバー、並びに他の箇所にある入り口と出口を含む。

【0045】

輸送経路201及び反応容器104は、不活性な材料で作られた下部206及び逆電極（counter electrode）である上部の電気化学的に活性な部分207からなる内部の壁によって分離されている。あるいは、壁全体が電極でよい。反応媒体は、一連の反応容器入り口210を通り、逆電極207を通り、反応容器104に入る。反応媒体は、構成部分、アルミニウム基材、又は加工電極102の表面に対して特定の角度で反応容器104に入る。構成部分に対する角度は15～90度、好ましくは60～70度の範囲である。

【0046】

反応媒体は、反応容器出口212を通り反応容器104から出て、媒体貯蔵容器202に戻る。内側の壁（部分206と207を含む）、及び外側の壁213は、底の壁214に固定する。壁206、213及び214は不活性な材料、例えばポリプロピレンを含む。反応容器104は、不活性な材料、例えばポリプロピレンで作られた可動式の上蓋によって閉じられており、上蓋は覆いの蓋219と、加工電極102を配置する取り付け固定具220を含む。取り付け固定具220は、交換可能で、陽極酸化処理する特定のパーツ又は加工電極102のために特に設計される。

【0047】

加工電極102の上部は空気に曝されて、処理の間に加工電極102に蓄積する熱の発散を促進する。加工電極102は、取り付けの後で加工電極102に押しつける電氣的な接触230によって典型的な整流器（以下で説明するように制御する）に接続する。

【0048】

加工電極102でのコーティングの選択的な形成は、加工電極102の下部の面に接触し、ゴムのマスク226を保持する不活性な上部ジグ225からなる上部マスクによって確

10

20

30

40

50

実にされる。上部マスクは、不活性な材料を含むいくつかの調節可能な留め具 228 によって取り付け固定具 220 に取り付けられる。

【0049】

取り付け固定具 220 に取り付けられた加工電極 102 を図 3 でより詳細に示す。加工電極 102 はゴムの O - リング 301 によって上部マスク、詳しくはゴムのマスク 226 に向かって押しつけられて所定の位置に固定される。ゴムの O - リング 301 は取り付けリング 303 によって上部マスクに向かって機械的に押しつけられる。加工電極 102 はゴムの O - リング 301 への圧力を解放し、上部マスクから離れるように取り付け O - リング 302 を動かすことによって取り外す。

【0050】

図 4 は、空気式の取り付けの設計を示し、ここでは圧縮空気をポンプ送出して、いくつかの空気入り口 402 を通して圧縮タンク 401 に入れることによって、O - リング 301 を加工電極 102 に押しつける。圧力弁 403 を開くことによって加工電極 102 にかかる圧力を解放し、それによって加工電極 102 を取り外すことができる。

【0051】

反応生成物（熱）が金属基材（加工電極）から取り去られる様式で、反応媒体を逆電極の孔を通して金属基材に向けて噴霧する。図 10 は反応チャンバー 104 の上面図を示す。複数の入り口 1001 が示され、これらは 60 ~ 70 度の角度にされている。取り付け及びマスク装置は、少なくとも 1 つの反応の電位が高い期間と反応の電位がない、低い又は負の期間の定期的な交番によって特徴付けられる直流電流又は電圧の特に設計された調整を適用することによって、高速度で金属基材にコーティングを選択的に形成することを可能にする。

【0052】

ここまでで説明した装置は、いくつかの有利な（必要ではないが）特徴を持っている。第 1 に、容器の下バルク溶液から反応チャンバーを通り貯蔵容器に戻る反応媒体の流れのために、処理容器を提供する。第 2 に、反応媒体をある角度で加工電極に向かって輸送して、加工電極から熱が素早く発散されるようにする。第 3 に、取り付けは簡単に使用でき及び経済的であり、空気に曝されている加工電極の上部から熱が発散することを可能にする。第 4 に、熱に加えて反応生成物を金属基材（加工電極）表面から取り去る様式で、反応媒体を逆電極の孔を通して金属基材に向けて噴霧する。

【0053】

前記装置に加えて、本発明の方法が使用する反応媒体は硫酸溶液、又は硫酸とシュウ酸のような適当な有機酸の混合物を含む。硫酸の濃度は 1 体積 % ~ 50 体積 % の範囲であるが、好ましくは 10 体積 % ~ 20 体積 % である。硫酸電解質に加える 1 又はそれ以上の有機酸の濃度範囲は 1 体積 % ~ 50 体積 % であるが、好ましくは 10 体積 % ~ 15 体積 % である。加工電極 102 はアノード（整流器の正極に接続する）として機能するアルミニウムピストン（例えば、アルミニウム 1295 又は 1275）であり、逆電極 201 はカソード（整流器の陰極に接続する）として機能するアルミニウム 6062（又はチタン）である。構成部分は他の材料で作ることができる。

【0054】

電解質は反応容器の下貯蔵容器に蓄えて、-10 ~ +40、好ましくは +10 ~ +25 の範囲の適切な処理温度まで冷却する。電解質を 4 L P M（リットル / 分）~ 100 L P M、好ましくは 30 L P M ~ 50 L P M の流量で反応チャンバーにポンプ送出し、そして貯蔵容器に戻す。

【0055】

電解質の流れの方向はアルミニウム表面に向かい、熱の発生領域から熱が輸送する。定常状態の熱の発散は、アルミニウム基材表面に対して 15 ~ 90 度、好ましくは 60 ~ 70 度の角度で反応媒体を噴霧することによって達成する。

【0056】

電解質を外側の環状の入り口チャンバー内で反応箇所まで輸送し、そしてアルミニウムピ

10

20

30

40

50

ストンに向けて逆電極を通す。逆電極は反応チャンバーへの 1 ~ 50、好ましくは 8 ~ 12 の輸送入り口を含み、アルミニウム A A 6 0 6 2、又は他の材料（例えばチタンのようなもの）で作られている。逆電極は整流器に接続されて、カソード（陰極）として機能する。

【 0 0 5 7 】

ピストン表面に特定の角度で向かう電解質のジェット流れは、発生領域からの定常状態の熱を発散を達成する。更に、電解質が反応チャンバーのより低い部分にはいると熱の発散は重力作用的に促進される。電解質は反応チャンバーの底部の出口で反応チャンバーを去り、反応チャンバーの下貯蔵容器に戻る。

【 0 0 5 8 】

ピストンクラウンのマスキングを確実にするために、ピストンを取り付け固定具に取り付け、そして上部マスクに向かって押しつける。ピストンは、ゴムの O - リングからの圧力によって所定の位置を保持する。O - リングにかかる圧力は、図 3 に示すように機械的なもの、又は図 4 のように空気式のもののいずれかである。その後ピストンをアノード（陽極）として整流器に接続する。

【 0 0 5 9 】

陽極酸化処理の後で、ピストンへの電氣的な接触を取り外し、及び O - リングをゆるめて圧力を取り除く。そしてピストンを洗浄容器に輸送し、その後高温空気で乾燥する。

【 0 0 6 0 】

好ましい態様のパルス電流パターンの設計は、非常に高い電流密度（好ましくは $50 \text{ A} / \text{dm}^2$ 超）、高い電流密度（好ましくは $4 \text{ A} / \text{dm}^2$ 超）、及び低い電流密度（好ましくは $4 \text{ A} / \text{dm}^2$ 未満）の期間の定期的な交番である。個々の電流密度の継続期間は 0.1 秒 ~ 40 秒の範囲であるが、好ましくは 1 秒 ~ 5 秒である。繰り返されるパルスサイクルの最終的な数は、酸化物層の特定の公称厚さによって決定される。

【 0 0 6 1 】

パルス間の期間の継続期間、すなわち、新しい電流状態のための気孔の底部での新しい安定状態に必要な移行時間は、パルスと小休止の電流の差に関係する。2つの電流密度の大きな差は、回復効果の 100% の利用のために必要な時間を減少させる。また、陽極酸化処理溶液の温度を高めることは、回復効果のための移行時間を増加させる。大量のケイ素（7重量%）を含む鋳造アルミニウムのバッチ式陽極酸化処理の間の回復効果のための移行時間は、処理条件に依存して 10 ~ 25 秒である。

【 0 0 6 2 】

従来の直流電流バッチ式陽極酸化処理のほぼ 2 倍の速さである $25 \mu\text{m} / \text{分}$ 程度の形成速度は、特に処理温度が従来の陽極酸化処理の典型的な範囲を超える（ $> +5$ ）場合に、パルス電流密度の大きな差を必要とする。発明者は、高められた処理温度（ $+10 \sim +15$ ）及び硫酸の濃度（17体積%）と組み合わせた 3つの電流密度の定期的な交番を持つパルスパターンは、結果として 1 分未満で $25 \mu\text{m}$ の厚さのコーティングをもたらすことを学んだ。以下の表 2 は様々な実験データを示す。陽極酸化処理電解質の温度と硫酸の量は、従来技術の陽極酸化処理の最大の値よりも一般に大きい。

【 0 0 6 3 】

本発明に従ってパルス調整したパルスパターン（1 サイクル）の一例を図 5 に示す。それぞれのサイクルは、中間の電流密度 501 及び高い電流密度 502 の交番、続いて低い（又はゼロの）電流密度 503 の時間を含む。このパターンを、陽極酸化コーティングの最終的な厚さが達成されるまで何度か繰り返す。

【 0 0 6 4 】

パルスパターンの平均電流が形成速度を決定する。直流電流条件下とパルス調整電流でバッチ処理したアルミニウムピストンの形成速度、表面粗さ及びマイクロ硬度の比較を表 1 に示す。

【 0 0 6 5 】

【 表 1 】

10

20

30

40

50

表 1

	直流電流		パルス	
温 度 (°C)	0	1 5	1 5	
硫 酸 (体積%)	1 3	1 7	1 7	
電流密度 (A / d m ²)	2 4	2 5	2 5	
形成速度 (μ m / 分)	失 敗	失 敗	2 2 . 4	10
表面荒さ (μ m)	適用不可	適用不可	2 . 2	
微小硬度 (H V _{0.025})	適用不可	適用不可	2 1 7	

【 0 0 6 6 】

表 1 に示すように発明者は、本発明のパルス電流法でのように回復効果が利用できるならば、アルミニウムピストンのバッチ式陽極酸化処理が高い電流密度 ($> > 3 \text{ A / d m}^2$) で行えることを学んだ。直流電流陽極酸化処理の間の熱の発生は酸化物膜の形成と分解の釣り合いを阻害し、結果としてコーティングの破壊をもたらす(燃焼現象)。パルス陽極酸化処理したピストンの低いマイクロ硬度は、バッチ処理の多くの熱の発生と熱の不十分な除去の結果である。

20

【 0 0 6 7 】

図 6 は、形成速度が様々なパルスパターン(図 5 のパターンに従う)の平均電流密度に依存すること、及び形成速度が 7 ~ 13 の処理温度に実質的に依存しないことを示す。

【 0 0 6 8 】

直流電流を使用する従来のバッチ式陽極酸化処理では、表面粗さは処理時間と電流密度と共に増加する。パルス期間と休止期間を含むパルスデザイン(2つのレベルのパルスパターン)では、 R_a として測定される表面粗さは平均電流密度と共に増加する。しかしながら、2つのパルスと休止期間を含むパルス設計(図 5 のそのような3つのレベルのパルスパターン)では、表面粗さは平均電流密度に依存しない。これは、表面粗さ対 2 及び 3 レベルのパルスための電流密度を図に記入した図 7 のグラフに示される。3 レベルのパルスパターンの表面粗さは、陽極酸化処理の前の $1.6 \mu\text{m}$ から陽極酸化処理の後の $2.2 \mu\text{m}$ に変化し、それは約 38% の増加である。実験のパルスデザインは以下の表 2 に示され、一般に 2 つの相対的に大きい電流の部分(例えば 3.3 A / d m^2)を持つパルスパターンを含み、及び第 3 部分は実質的により小さい電流の部分(例えば、 $1/2$ 未満及び好ましくは約 $1/10$)を持つ。電解質は、17 体積%の硫酸を含んでいた。

30

【 0 0 6 9 】

【表 2】

表 2

- 1) 20 A/dm^2 で10秒、 2 A/dm^2 で5秒を 15°C で3回繰り返す。
- 2) 26 A/dm^2 で10秒、 2 A/dm^2 で5秒を 15°C で3回繰り返す。
- 3) 33 A/dm^2 で10秒、 2 A/dm^2 で5秒を 15°C で3回繰り返す。
- 4) 33 A/dm^2 で5秒、 53 A/dm^2 で2秒、 33 A/dm^2 で3秒、
 2 A/dm^2 で5秒を 15°C で3回繰り返す。 10
- 5) 33 A/dm^2 で2秒、 53 A/dm^2 で2秒、 33 A/dm^2 で1秒、
 53 A/dm^2 で2秒、 33 A/dm^2 で3秒、 2 A/dm^2 で5秒を 7°C
で3回繰り返す。
- 6) 33 A/dm^2 で2秒、 53 A/dm^2 で2秒、 33 A/dm^2 で1秒、
 53 A/dm^2 で2秒、 33 A/dm^2 で1秒、 53 A/dm^2 で2秒、
 2 A/dm^2 で5秒を 7°C で3回繰り返す。
- 7) 33 A/dm^2 で2秒、 59 A/dm^2 で2秒、 33 A/dm^2 で1秒、
 59 A/dm^2 で2秒、 33 A/dm^2 で1秒、 59 A/dm^2 で2秒、
 2 A/dm^2 で5秒を 7°C で3回繰り返す。 20

1) ～ 3) は比較例を、4) ～ 7) は実施例を示す。

【0070】

選択肢は、より少数の繰り返し、異なる強度の順番を変えること、他のパルスパターンと異なる1つのパルスパターンを持つこと、及び小さい電流の部分でゼロの電流を印加することを含む。

【0071】

電解質をピストンヘッドに向かって垂直に噴霧する米国特許第5534126号及び5032244号明細書の処理の方法に従って、直流電流で陽極酸化処理したピストンの形成速度と表面粗さを図8及び9に示す。これらの従来技術の方法によって提供される粗さと形成速度は、本発明によって提供される粗さと形成速度程は良くない。従来技術の形成速度は、硫酸電解質中の電流密度と共に増加する。また、シュウ酸を添加することによって形成速度はわずかに増加する。表面粗さは、電流密度と共に及びシュウ酸を添加することによって増加する。 10 g/l のシュウ酸を含む硫酸電解質中における 20 A/dm^2 での陽極酸化処理は、 $24\text{ }\mu\text{m}$ の酸化物コーティングを90秒間で作る。表面粗さは $2.64\text{ }\mu\text{m}$ である。電流密度を 30 A/dm^2 に上昇させると、形成速度が増加して、1分間で $23\text{ }\mu\text{m}$ のコーティングが作られるが、表面粗さは $3.01\text{ }\mu\text{m}$ に増加する。比較のために挙げると、0及び 3 A/dm^2 での従来直流電流陽極酸化処理の後のピストンの表面粗さは $2.66\text{ }\mu\text{m}$ である。 30 40

【0072】

本発明に多くの変更をすることができるが、それらはまだなお、ここで意図される本発明の範囲に含まれる。従って、構成部分から熱を発散させる固定物を提供し、及び陽極酸化処理をより素早く及び/又は前記の目的と利点を完全に満たす所望の性質を持つように、陽極酸化処理電流をパルスパターンで提供する構成部分を陽極酸化処理するための方法と装置が本発明の方法に従って提供されたことは明らかである。本発明をその特定の態様に関して説明したが、多くの選択肢、修飾及び変更が当業者に理解されることは明白である。従って、本発明の本質と広い範囲に含まれるそのような全ての選択肢、修飾及び変更を 50

包含することを意図する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は本発明を実施する一般的な方法のブロック線図である。

【図 2】図 2 は本発明を実施する処理容器の断面概略図である。

【図 3】図 3 は好ましい態様に従って、取り付け固定物に取り付けられた加工電極の断面概略図である。

【図 4】図 4 は好ましい態様に従って、取り付け固定物に取り付けられた加工電極の断面概略図である。

【図 5】図 5 は本発明に従う電流パルスパターンを示すグラフである。

【図 6】図 6 は 2 つの温度での形成速度対電流密度を示すグラフである。

10

【図 7】図 7 は 2 及び 3 のレベルのパルスパターンでの表面粗さ対平均電流密度を示すグラフである。

【図 8】図 8 は 2 つの従来技術の方法での形成速度対平均電流密度、及び形成速度対シュウ酸濃度を示すグラフである。

【図 9】図 9 は 2 つの従来技術の方法での表面粗さ対平均電流密度、及び表面粗さ対シュウ酸濃度を示すグラフである。

【図 10】図 10 は本発明の好ましい態様の入り口を持つ反応チャンバーの外側の壁の上上面図である。

【符号の説明】

1 0 0 ... 処理容器

20

1 0 2 ... 加工電極

1 0 4 ... 反応容器

1 1 0 ... 洗浄タンク

1 1 2 ... 洗浄液貯蔵容器

1 2 0 ... 乾燥容器

1 2 2 ... ヒーター

2 0 2 ... 媒体貯蔵容器

2 0 3 ... 圧力ポンプ

2 2 6 ... ゴムのマスク

3 0 1 ... ゴムの O - リング

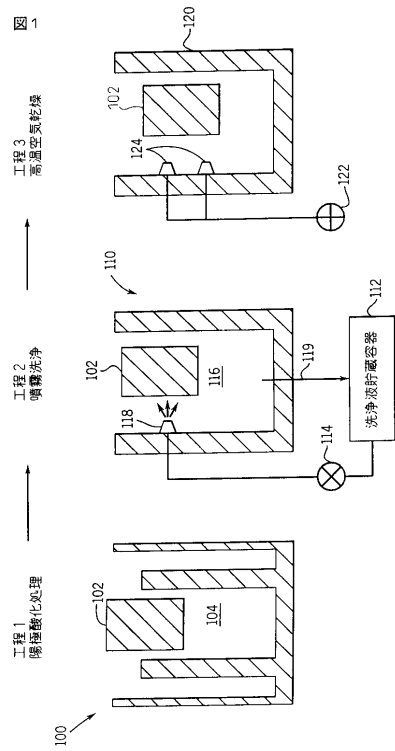
30

3 0 3 ... 取り付けリング

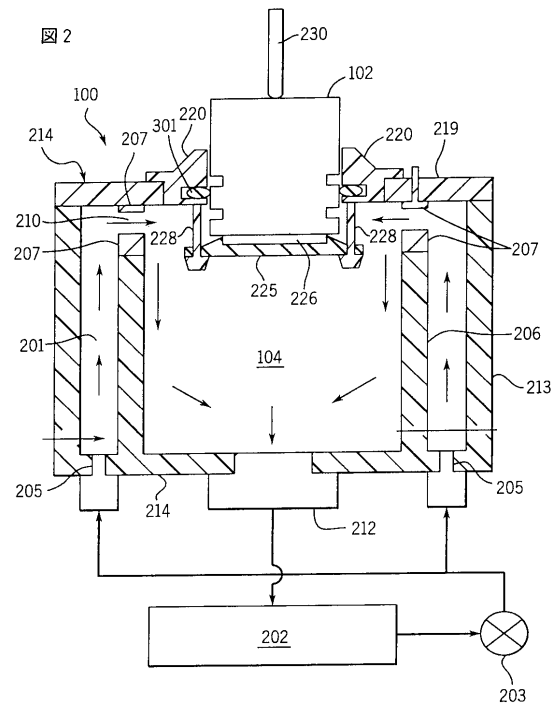
4 0 3 ... 圧力弁

1 0 0 1 ... 入り口

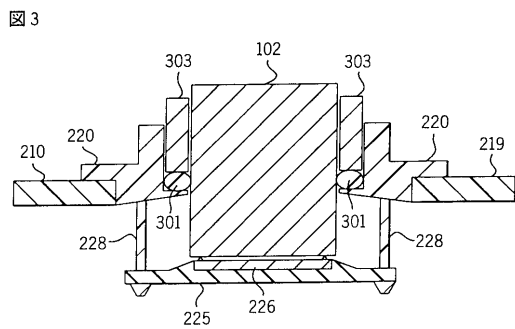
【 図 1 】



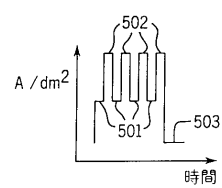
【 図 2 】



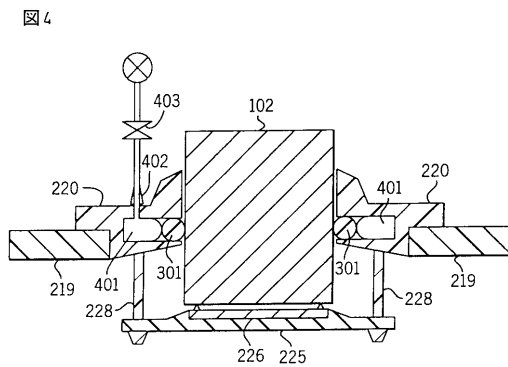
【圖 3】



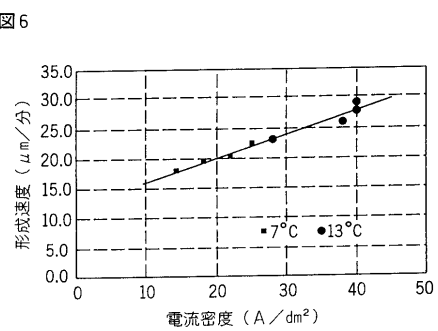
【 図 5 】



【 図 4 】

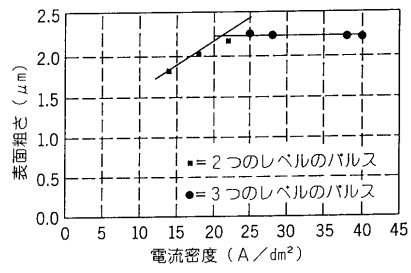


【 図 6 】



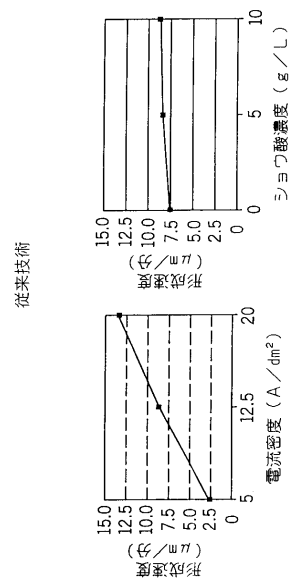
【図 7】

図 7



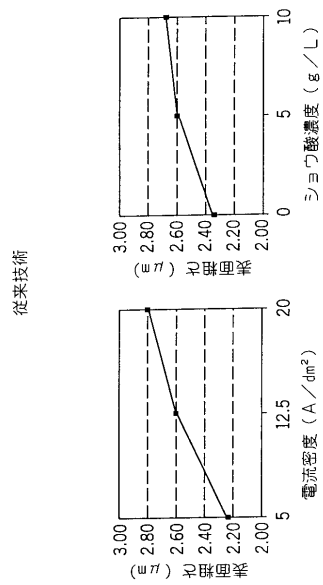
【図 8】

図 8



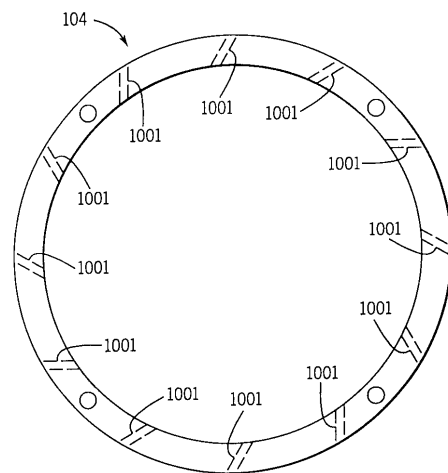
【図 9】

図 9



【図 10】

図 10



フロントページの続き

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 ヤン ラスムッセン

アメリカ合衆国, ウィスコンシン 5 4 2 2 7 , マリベル, シティー ロード ティー 1 5 8 1
6

合議体

審判長 藤原 敬士

審判官 川端 修

審判官 鈴木 正紀

(56)参考文献 特開平07-301935(JP, A)

特開昭53-058935(JP, A)

特開昭52-103336(JP, A)

特開平04-198497(JP, A)

特開平09-217200(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25D 11/00-11/38