

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年5月28日 (28.05.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/066418 A1

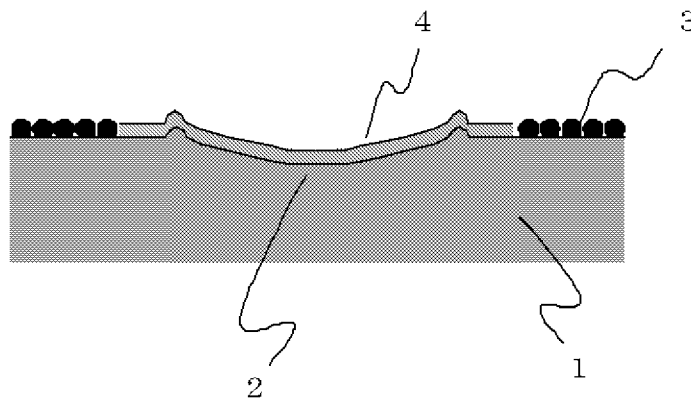
- (51) 国際特許分類:
C23C 26/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/003133
- (22) 国際出願日: 2008年10月31日 (31.10.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2007-299141
2007年11月19日 (19.11.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱電機株式会社 (MITSUBISHI ELECTRIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中野善和 (NAKANO, Yoshikazu) [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: 高橋省吾, 外(TAKAHASHI, Shogo et al.); 〒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 知的財産センター内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE FOR DISCHARGE SURFACE TREATMENT AND METAL FILM FORMED USING THE ELECTRODE

(54) 発明の名称: 放電表面処理用電極およびそれを用いて成膜された金属被膜

[図1]



(57) Abstract: This invention provides an electrode for discharge surface treatment, which can form a zinc film having a high coverage using a zinc material having a low melting point. A zinc-based powder formed of at least one of a pure metallic zinc powder and a metallic zinc powder of which the surface has been oxidized, and not less than 5% by volume and not more than 90% by volume, based on the zinc-based powder, of a zinc oxide powder are evenly distributed followed by compression molding to produce an electrode for discharge surface treatment having a porosity of not less than 10% by volume and not more than 55% by volume. The electrode is used for forming a zinc film.

(57) 要約: 融点の低い亜鉛材料において、被覆率の高い亜鉛被膜を形成することができる放電表面処理用電極を得るものである。純金属亜鉛粉末および表面が酸化された金属亜鉛粉末の少なくとも一方からなる亜鉛系粉末と、この亜鉛系粉末に対して5体積%以上90体積%以下の酸化亜鉛粉末とを均一に分布させて圧縮成形し、気孔率を10体積%以上55体積%以下の範囲とした放電表面処理用電極を作製し、この放電表面処理用電極を用いて亜鉛被膜を形成する。



WO 2009/066418 A1



(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), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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

明 細 書

放電表面処理用電極およびそれを用いて成膜された金属被膜

技術分野

[0001] この発明は、導電性を有する電極と被加工物との間にパルス状の放電を発生させ、このパルス状の放電エネルギーによって被加工物表面に電極材料あるいは電極材料が放電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電極に関するものである。

背景技術

[0002] 放電表面処理によって被加工物の表面に耐磨耗性の被膜を形成することにより、耐磨耗性や摺動性を向上させることができる。例えば、亜鉛金属粉末を成形した粉末成形体を電極とし、この電極と被加工物との間にパルス状の放電を発生させて被加工物の表面に亜鉛被膜をまばらに形成させることで、クラックのない被膜を形成できる方法が開示されていた（例えば、特許文献1参照）。また、可塑性の高い絶縁性の有機バインダと可塑性の低い導電性有機材料粉末と亜鉛粉末とを混合することにより、電極強度と比抵抗を改善した放電表面処理用電極が開示されていた（例えば、特許文献2参照）。

[0003] 特許文献1：特開2006-124742号公報（3頁、図8）

特許文献2：特開2007-70712号公報（11頁、図4）

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 放電表面処理における電極と被加工物との間の放電はアーク放電であり、このアーク放電のアーク柱の中心温度は、2000K～8000Kとなる。従来の金属亜鉛の粉末で構成された放電表面処理用電極を用いて亜鉛被膜を形成しても、亜鉛の融点が低いために、被膜形成時にアーク柱の中心付近では亜鉛が溶融または気化状態となって亜鉛が付着せず、アーク柱の外周部のみ付着してまばらな被膜になり、被覆率を高くできないという問題があった。そのため、亜鉛被膜が本来もつところの耐久性が十分に確保できていな

かった。

- [0005] この発明は、上述のような課題を解決するためになされたもので、被覆率の高い亜鉛などの低融点金属の被膜を形成することができる放電表面処理用電極を得るものである。

課題を解決するための手段

- [0006] この発明に係る放電表面処理用電極においては、純金属の低融点金属粉末および表面が酸化された低融点金属粉末の少なくとも一方からなる低融点金属系粉末と、この低融点金属の酸化物粉末とを均一に分布させて圧縮成形したものである。
- [0007] また、この発明に係る放電表面処理用電極においては、純金属亜鉛粉末および表面が酸化された金属亜鉛粉末の少なくとも一方からなる亜鉛系粉末と、この亜鉛系粉末に対して5体積%以上90体積%以下の酸化亜鉛粉末とを均一に分布させて、気孔率を10体積%以上55体積%以下の範囲で圧縮成形したものである。
- [0008] さらに、この発明に係る放電表面処理用電極においては、純アルミニウム粉末および表面が酸化されたアルミニウム粉末の少なくとも一方からなるアルミニウム系粉末と、このアルミニウム系粉末に対して5体積%以上70体積%以下の酸化アルミニウム粉末とを均一に分布させて、気孔率を10体積%以上50体積%以下の範囲で圧縮成形したものである。

発明の効果

- [0009] この発明は、純金属の低融点金属粉末にこの低融点金属より融点の高い同じ低融点金属の金属酸化物粉末を加えたことにより、アーク柱の中心付近では金属酸化物が還元されて金属被膜となるので、被覆率の高い金属被膜が得られる。

図面の簡単な説明

- [0010] [図1]この発明を実施するための実施の形態1における亜鉛被膜の断面模式図である。
- [図2]この発明を実施するための実施の形態2における亜鉛被膜の特性図であ

る。

[図3]この発明を実施するための実施の形態3における亜鉛被膜の特性図である。

[図4]この発明を実施するための実施の形態4における亜鉛被膜の特性図である。

[図5]この発明を実施するための実施の形態5における亜鉛被膜の特性図である。

[図6]この発明を実施するための実施の形態6における亜鉛被膜の特性図である。

[図7]この発明を実施するための実施の形態7におけるアルミニウム被膜の特性図である。

[図8]この発明を実施するための実施の形態8におけるアルミニウム被膜の特性図である。

[図9]この発明を実施するための実施の形態9におけるアルミニウム被膜の特性図である。

[図10]この発明を実施するための実施の形態10におけるアルミニウム被膜の特性図である。

符号の説明

- [0011] 1 基材
2 放電痕
3 亜鉛粒子
4 亜鉛層

発明を実施するための最良の形態

[0012] 実施の形態1.

この発明を実施するための実施の形態1における放電表面処理用電極は、次の工程によって作製した。平均粒径が約 $3\mu\text{m}$ の純金属亜鉛粉末 7.0g と、平均粒径が約 $0.5\mu\text{m}$ の酸化亜鉛粉末 5.6g とを、例えばV型混合機を用いて均一に混合し、この混合粉末を所定のプレス圧でプレス成形して

直径約 10 mm で高さ約 25 mm の円柱状の放電表面処理用電極を作製した。本実施の形態における放電表面処理用電極は、気孔率 20 体積%で、純金属亜鉛粉末に対して酸化亜鉛粉末が 50 体積%である。

[0013] 本実施の形態における円柱状の放電表面処理用電極と被加工物であるクロムモリブデン鋼の基材との間に、オープン電圧約 300 V、周波数約 200 kHz のパルス電圧を印加することによりパルス状の放電を発生させて、基材の表面に亜鉛被膜を形成した。基材の表面に形成された亜鉛被膜は、円柱状の電極の断面とほぼ同じ大きさの直径約 10 mm の丸型である。

[0014] 図 1 は、本実施の形態の放電表面処理用電極を用いて形成した亜鉛被膜の断面模式図である。基材 1 の表面には、放電によって基材の一部が溶融した放電痕 2 が形成されており、電極材料の純金属亜鉛が基材側に移動して付着した亜鉛粒子 3 は、放電痕 2 の外周部に堆積する。放電痕 2 の表面には、亜鉛層 4 が形成されている。この亜鉛層 4 が形成される理由は、次のように予想している。電極と基材間との間の放電発生の際、酸化亜鉛の融点は基材であるクロムモリブデンの融点よりも高いので、放電痕 2 が形成される領域では酸化亜鉛は溶融しないが基材が溶融する温度範囲になる。この温度範囲では、金属亜鉛は蒸発してしまうが、酸化亜鉛は基材に付着する。付着した直後の温度環境下でこの酸化亜鉛は、加工油の分解炭素や、基材の成分元素であるクロムで還元されて金属亜鉛となる。なぜなら、クロムは亜鉛より酸化されやすく、このときの還元反応は吸熱反応であるために、放電痕 2 近傍の基板に付着した部分の温度は金属亜鉛が気化しない程度まで低下するからである。このようなメカニズムで亜鉛層 4 が形成されると予想される。

[0015] 上述のように、本実施の形態の放電表面処理用電極を用いて亜鉛被膜を形成すると、放電痕にも亜鉛層を形成することができるので、被覆率の高い亜鉛被膜を形成することができる。

[0016] なお、本実施の形態においては、基材としてクロムモリブデン鋼を用いたが、それ以外の基材、例えば、SKS、SKD と呼ばれる合金工具鋼、SKH と呼ばれる高速度工具鋼、SNCM と呼ばれるニッケルクロムモリブデン

鋼、SCRと呼ばれるクロム鋼などを用いることもできる。

[0017] また、本実施の形態においては、純金属亜鉛粉末を用いたが、純金属亜鉛粉末は表面が酸化されている場合があり、そのような粉末を用いても同様な効果がある。以後、純金属亜鉛粉末および表面が酸化された金属亜鉛粉末の少なくとも一方からなる粉末を亜鉛系粉末と記載する。

[0018] 実施の形態2.

実施の形態2における放電表面処理用電極は、亜鉛系粉末と酸化亜鉛粉末との混合比を変えたものである。放電表面処理用電極の製造方法は実施の形態1と同様であり、気孔率は20体積%とした。亜鉛系粉末に対する酸化亜鉛粉末の構成比(体積%)を変化させた放電表面処理用電極を作製し、実施の形態1と同様にクロムモリブデン鋼の基材の表面に亜鉛被膜を形成し、この被膜の亜鉛被覆率を測定した。亜鉛被覆率(面積%)は、電子プローブマイクロアナライザを用いて、被膜の $100 \times 100 \mu\text{m}$ の領域の面分析により、分析領域に対する亜鉛反応が検知された領域の面積比で求めた。

[0019] 図2は、本実施の形態における電極の酸化亜鉛構成比(体積%)と被膜の亜鉛被覆率(面積%)との関係を示した特性図である。横軸が0体積%のときは亜鉛系粉末のみで放電表面処理用電極を作製した場合に相当し、100体積%のときは酸化亜鉛粉末のみで放電表面処理用電極を作製した場合に相当する。図2からわかるように、亜鉛系粉末に対して酸化亜鉛粉末が5体積%以上であれば、従来の亜鉛系粉末のみで作製された放電表面処理用電極を用いて形成された亜鉛被膜(図2における0体積%)よりも被覆率が高くなる。とくに、酸化亜鉛構成比が50体積%のときには、被覆率が約90面積%と、これまでに得られなかった高い被覆率を実現できる。

[0020] また、図2における酸化亜鉛構成比が90体積%を越えた網掛け部分Aでは、電極の電気抵抗が $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上と極端に高くなるので、成膜時の放電が不安定になり、被覆率が著しく低下する。以上の結果から、亜鉛系粉末に対して酸化亜鉛粉末が5体積%以上90体積%以下で従来よりも高い被覆率の亜鉛被膜が得られる。さらには、亜鉛被覆率が40面積%以上となる

10体積%以上90体積%以下が好ましい。

[0021] なお、本実施の形態においては、気孔率を20体積%と一定としているが、気孔率が10~55体積%の範囲においても同様な効果が得られ、酸化亜鉛粉末の構成比が5~90体積%の範囲で被覆率の高い亜鉛被膜が得られる。

[0022] 実施の形態3.

実施の形態3における放電表面処理用電極は、亜鉛系粉末の平均粒径を変えたものである。亜鉛系粉末の平均粒径を、1.5~8 μ mの範囲で変化させた。亜鉛系粉末としては、表面が酸化された純金属亜鉛粉末を用いた。放電表面処理用電極の製造方法は実施の形態1と同様であり、酸化亜鉛粉末の平均粒径は0.5 μ mであり、気孔率は20体積%とし、亜鉛系粉末に対する酸化亜鉛粉末の構成比(体積%)は50体積%と一定として放電表面処理用電極を作製した。さらに、実施の形態1と同様にクロムモリブデン鋼の基材の表面に亜鉛被膜を形成し、この被膜の亜鉛被覆率を測定した。

[0023] 図3は、本実施の形態における電極の亜鉛系粉末の平均粒径と被膜の亜鉛被覆率(面積%)との関係を示した特性図である。亜鉛系粉末の平均粒径が5.0 μ m以下の範囲で被膜の亜鉛被覆率が50面積%以上となる。亜鉛系粉末の平均粒径が5.0 μ mを超えると、放電の際に放電表面処理用電極の先端と基材の表面との間隔が一定にならず放電が不安定になって被膜にムラができやすくなり亜鉛被覆率は低下するが、従来の亜鉛系粉末のみで作製された放電表面処理用電極を用いて形成された亜鉛被膜(実施の形態2における図2の酸化亜鉛構成比0体積%)の亜鉛被覆率よりも高い30面積%以上となる。なお、亜鉛系粉末の平均粒径が小さくなるほど酸化されやすくなるので、亜鉛系粉末の平均粒径が3.0 μ m以下の領域では、その影響により電極の電気抵抗が高くなり、放電が不安定になる傾向が若干ではあるが強くなるため、亜鉛被覆率は低下傾向となる。

[0024] なお、本実施の形態においては、平均粒径が0.5 μ mの酸化亜鉛粉末を用いたが、平均粒径が0.2~5 μ mの酸化亜鉛粉末を用いた場合でも同様

な結果となり、亜鉛系粉末の平均粒径が $5.0\ \mu\text{m}$ 以下で亜鉛被覆率が50面積%以上の亜鉛被膜が得られた。

[0025] 実施の形態4.

実施の形態4における放電表面処理用電極は、亜鉛系粉末に対して酸化亜鉛粉末の構成比を50体積%としたときに、気孔率を変化させたものである。放電表面処理用電極の製造方法は実施の形態1と同様であり、プレス成形時のプレス圧力を調整して気孔率を変化させた放電表面処理用電極を作製した。本実施の形態において作製した放電表面処理用電極の気孔率は、5~55体積%の範囲である。さらに、気孔率を変化させて作製した放電表面処理用電極を用いて、実施の形態1と同様にクロムモリブデン鋼の基材の表面に亜鉛被膜を形成し、亜鉛被覆率を測定した。

[0026] 図4は、本実施の形態における電極の気孔率（体積%）と被膜の亜鉛被覆率（面積%）との関係を示した特性図である。気孔率が10体積%より小さい網掛け部分Bでは、成膜時の放電が不安定になり、被覆率が著しく低下する。また、気孔率が55体積%を超えた網掛け部分Cでは、気孔率が高すぎて、放電表面処理用電極の形状を維持することが困難となり、使用が困難になる。図4からわかるように、気孔率が10体積%以上55体積%以下であれば、従来の亜鉛系粉末のみで作製された放電表面処理用電極を用いて形成された亜鉛被膜よりも被覆率が高くなる。

[0027] なお、本実施の形態においては、酸化亜鉛粉末の構成比を50体積%と一定にしているが、構成比が5~90体積%の範囲でも同様な効果が得られ、気孔率が10~55体積%の範囲で被覆率の高い亜鉛被膜が得られる。

[0028] 実施の形態5.

実施の形態5における放電表面処理用電極は、平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ 亜鉛系粉末に対して酸化亜鉛粉末の平均粒径を変化させたものである。酸化亜鉛粉末の平均粒径は $0.05\sim 20\ \mu\text{m}$ の範囲で変化させた。なお、亜鉛系粉末に対する酸化亜鉛粉末の構成比は50体積%と一定とした。放電表面処理用電極の製造方法は実施の形態1と同様であり、気孔率が20体積%で一定となる

ようにプレス成形時のプレス圧力を調整して放電表面処理用電極を作製した。さらに、これらの酸化亜鉛粉末の平均粒径を変化させて作製した放電表面処理用電極を用いて、実施の形態1と同様にクロムモリブデン鋼の基材の表面に亜鉛被膜を形成し、亜鉛被覆率を測定した。

[0029] 図5は、本実施の形態における電極の酸化亜鉛粉末の平均粒径 (μm) と被膜の亜鉛被覆率 (面積%) との関係を示した特性図である。図5からわかるように、酸化亜鉛粉末の平均粒径を $5\mu\text{m}$ 以下にすることで、放電時の酸化亜鉛の溶融が十分行われ、放電痕の領域の亜鉛層が十分に成長することで高い亜鉛被覆率が得られる。また、酸化亜鉛粉末の平均粒径を $0.2\mu\text{m}$ 以上にすることで、亜鉛系粉末および酸化亜鉛粉末の接触抵抗が減少して放電表面処理用電極の電氣的導通が良好となるため放電が安定するので、高い亜鉛被覆率を確保することができる。

[0030] なお、本実施の形態においては、放電表面処理用電極の気孔率を20体積%と一定にしているが、気孔率が10~55体積%の範囲でも同様な効果が得られる。さらには、亜鉛系粉末の平均粒径を $3\mu\text{m}$ としたが、平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の亜鉛系粉末を用いても同様な効果が得られる。

[0031] 実施の形態6.

実施の形態6における放電表面処理用電極は、実施の形態5の放電表面処理用電極において、原料となる酸化亜鉛粉末として、0.5wt%のアルミニウムが添加された酸化亜鉛粉末を用いたものである。平均粒径 $3\mu\text{m}$ の亜鉛系粉末に対して、アルミニウムが添加された酸化亜鉛粉末の平均粒径 $0.05\sim 20\mu\text{m}$ の範囲で変化させた。放電表面処理用電極の製造方法は実施の形態5と同様であり、気孔率が20体積%で一定となるようにした。

[0032] 図6は、本実施の形態におけるアルミニウムが添加された酸化亜鉛の平均粒径 (μm) と亜鉛被覆率 (面積%) との関係を示した特性図である。図6からわかるように、酸化亜鉛粉末にアルミニウムが添加されているので、放電表面処理電極の電氣的導通が良好となって放電が安定し、酸化亜鉛粉末の平均粒径が $0.05\sim 5\mu\text{m}$ の範囲でより高い亜鉛被覆率を確保することが

できる。酸化亜鉛の平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以上の場合には、放電の際に放電表面処理用電極の先端と基材の表面との間隔が一定にならず、放電が不安定となって亜鉛被膜が形成されにくくなってしまふ。

[0033] なお、本実施の形態においては、酸化亜鉛粉末として $0.5\text{wt}\%$ のアルミニウムが添加された酸化亜鉛粉末を用いたが、これに限るものではなく、添加量が $0.1\sim 5\text{wt}\%$ の範囲であれば、亜鉛被膜に混入するアルミニウムは亜鉛被膜としての特性を落とさない程度となる。

[0034] さらに、本実施の形態においては、アルミニウムを添加した酸化亜鉛を用いたが、添加する金属としては、ホウ素やゲルマニウムなど、放電表面処理電極の電気的導通を向上させるものを用いることができる。

[0035] 実施の形態7.

実施の形態7における放電表面処理用電極は、低融点金属としてアルミニウムを選択し、亜鉛を用いた実施の形態2と同様に、アルミニウム粉末と酸化アルミニウム粉末との混合比を変えたものである。放電表面処理用電極の製造方法は実施の形態1と同様であり、気孔率は 20 体積%とした。アルミニウム粉末に対する酸化アルミニウム粉末の構成比（体積%）を変化させた放電表面処理用電極を作製し、機械構造用炭素鋼（例えばSC材）の基材の表面にアルミニウム被膜を形成し、この被膜のアルミニウム被覆率を測定した。アルミニウム被覆率（面積%）の測定方法は実施の形態2と同様である。

[0036] 図7は、本実施の形態における電極の酸化アルミニウム構成比（体積%）と被膜のアルミニウム被覆率（面積%）との関係を示した特性図である。横軸が 0 体積%のときはアルミニウム粉末のみで放電表面処理用電極を作製した場合に相当し、 100 体積%のときは酸化アルミニウム粉末のみで放電表面処理用電極を作製した場合に相当する。図7からわかるように、アルミニウム粉末に対して酸化アルミニウム粉末が 5 体積%以上であれば、従来のアルミニウム粉末のみで作製された放電表面処理用電極を用いて形成されたアルミニウム被膜（図7における 0 体積%）よりも被覆率が高くなる。とくに

、酸化アルミニウム構成比が40体積%のときには、被覆率が約90面積%と、これまでに得られなかった高い被覆率を実現できる。

[0037] また、図7における酸化アルミニウム構成比が70体積%を越えた網掛け部分Dでは、電極の電気抵抗が100Ω・cm以上と極端に高くなるので、成膜時の放電が不安定になり、被覆率が著しく低下する。以上の結果から、アルミニウム粉末に対して酸化アルミニウム粉末が5体積%以上70体積%以下で従来よりも高い被覆率のアルミニウム被膜が得られる。さらには、アルミニウム被覆率が40面積%以上となる10体積%以上60体積%以下が好ましい。

[0038] なお、本実施の形態においては、気孔率を20体積%と一定としているが、気孔率が10～50体積%の範囲においても同様な効果が得られ、酸化アルミニウム粉末の構成比が5～70体積%の範囲で被覆率の高いアルミニウム被膜が得られる。

[0039] 実施の形態8.

実施の形態8における放電表面処理用電極は、アルミニウム粉末の平均粒径を変えたものである。アルミニウム粉末の平均粒径を、0.5～5μmの範囲で変化させた。アルミニウム粉末としては、表面が酸化された純金属アルミニウム粉末を用いた。放電表面処理用電極の製造方法は実施の形態1と同様であり、酸化アルミニウム粉末の平均粒径は0.5μmであり、気孔率は20体積%とし、アルミニウム系粉末に対する酸化アルミニウム粉末の構成比（体積%）は40体積%と一定として放電表面処理用電極を作製した。さらに、実施の形態7と同様に機械構造用炭素鋼（例えばSC材）の基材の表面にアルミニウム被膜を形成し、この被膜のアルミニウム被覆率を測定した。

[0040] 図8は、本実施の形態における電極のアルミニウム粉末の平均粒径と被膜のアルミニウム被覆率（面積%）との関係を示した特性図である。アルミニウム粉末の平均粒径が3.0μm以下の範囲で被膜のアルミニウム被覆率が50面積%以上となる。アルミニウム粉末の平均粒径が3.0μmを超える

と、放電の際に放電表面処理用電極の先端と基材の表面との間隔が一定にならず放電が不安定になって被膜にムラができやすくなりアルミニウム被覆率は低下するが、従来のアルミニウム粉末のみで作製された放電表面処理用電極を用いて形成されたアルミニウム被膜（実施の形態7における図7の酸化アルミニウム構成比0体積%）のアルミニウム被覆率よりも高い30面積%以上となる。なお、アルミニウム粉末の平均粒径が小さくなるほど酸化されやすくなるので、アルミニウム粉末の平均粒径が1.0 μm 以下の領域では、その影響により電極の電気抵抗が高くなり、放電が不安定になる傾向が若干ではあるが強くなるため、アルミニウム被覆率は低下傾向となる。

[0041] なお、本実施の形態においては、平均粒径が0.5 μm の酸化アルミニウム粉末を用いたが、平均粒径が0.2~2 μm の酸化アルミニウム粉末を用いた場合でも同様な結果となり、アルミニウム粉末の平均粒径が3.0 μm 以下でアルミニウム被覆率が50面積%以上のアルミニウム被膜が得られた。

[0042] 実施の形態9.

実施の形態9における放電表面処理用電極は、アルミニウム粉末に対して酸化アルミニウム粉末の構成比を40体積%としたときに、気孔率を変化させたものである。放電表面処理用電極の製造方法は実施の形態1と同様であり、プレス成形時のプレス圧力を調整して気孔率を変化させた放電表面処理用電極を作製した。本実施の形態において作製した放電表面処理用電極の気孔率は、5~50体積%の範囲である。さらに、気孔率を変化させて作製した放電表面処理用電極を用いて、実施の形態7と同様にSC材の基材の表面にアルミニウム被膜を形成し、アルミニウム被覆率を測定した。

[0043] 図9は、本実施の形態における電極の気孔率（体積%）と被膜のアルミニウム被覆率（面積%）との関係を示した特性図である。気孔率が10体積%より小さい網掛け部分Eでは、成膜時の放電が不安定になり、被覆率が著しく低下する。また、気孔率が50体積%を超えた網掛け部分Fでは、気孔率が高すぎて、放電表面処理用電極の形状を維持することが困難となり、使用

が困難になる。図9からわかるように、気孔率が10体積%以上50体積%以下であれば、従来のアルミニウム粉末のみで作製された放電表面処理用電極を用いて形成されたアルミニウム被膜よりも被覆率が高くなる。

[0044] なお、本実施の形態においては、酸化アルミニウム粉末の構成比を40体積%と一定にしているが、構成比が5~70体積%の範囲でも同様な効果が得られ、気孔率が10~50体積%の範囲で被覆率の高いアルミニウム被膜が得られる。

[0045] 実施の形態10.

実施の形態10における放電表面処理用電極は、平均粒径1 μ mのアルミニウム粉末に対して酸化アルミニウム粉末の平均粒径を変化させたものである。酸化アルミニウム粉末の平均粒径は0.05~5 μ mの範囲で変化させた。なお、アルミニウム粉末に対する酸化アルミニウム粉末の構成比は40体積%と一定とした。放電表面処理用電極の製造方法は実施の形態1と同様であり、気孔率が20体積%で一定となるようにプレス成形時のプレス圧力を調整して放電表面処理用電極を作製した。さらに、これらの酸化アルミニウム粉末の平均粒径を変化させて作製した放電表面処理用電極を用いて、実施の形態7と同様にSC材の基材の表面にアルミニウム被膜を形成し、アルミニウム被覆率を測定した。

[0046] 図10は、本実施の形態における電極の酸化アルミニウム粉末の平均粒径(μ m)と被膜のアルミニウム被覆率(面積%)との関係を示した特性図である。図10からわかるように、酸化アルミニウム粉末の平均粒径を2 μ m以下にすることで、放電時の酸化アルミニウムの溶融が十分行われ、放電痕の領域のアルミニウム層が十分に成長することで高いアルミニウム被覆率が得られる。また、酸化アルミニウム粉末の平均粒径を0.2 μ m以上にすることで、アルミニウム粉末および酸化アルミニウム粉末の接触抵抗が減少して放電表面処理用電極の電氣的導通が良好となるため放電が安定するので、高いアルミニウム被覆率を確保することができる。

[0047] なお、本実施の形態においては、放電表面処理用電極の気孔率を20体積

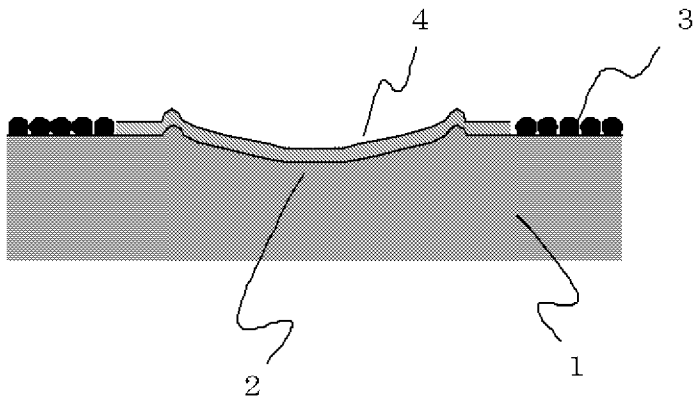
%と一定にしているが、気孔率が10～50体積%の範囲でも同様な効果が得られる。さらには、アルミニウム粉末の平均粒径を1 μ mとしたが、平均粒径が3 μ m以下のアルミニウム粉末を用いても同様な効果が得られる。

請求の範囲

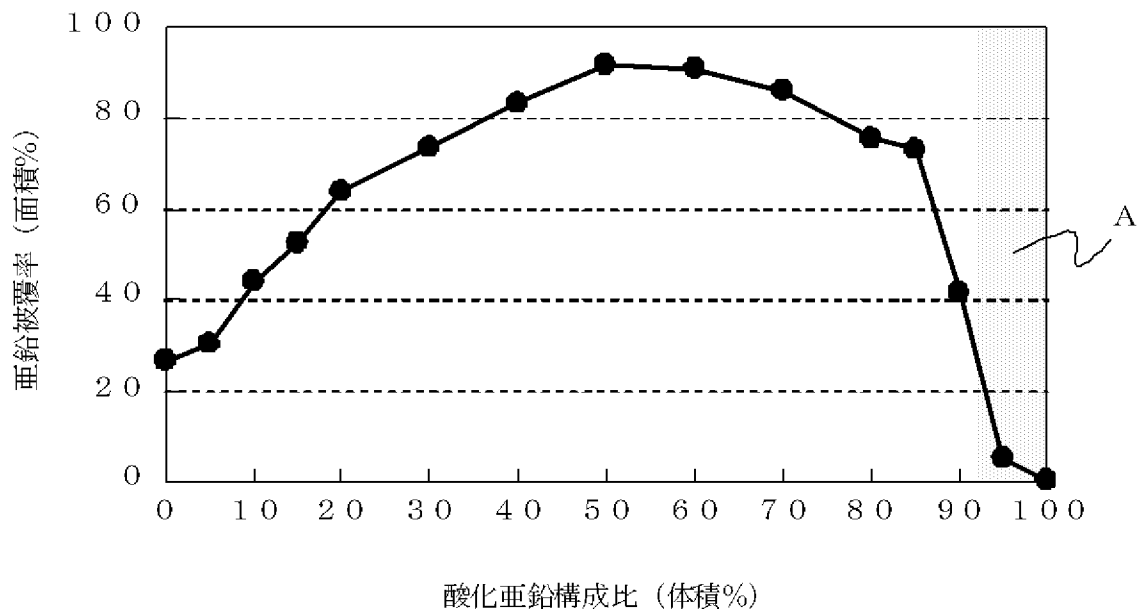
- [1] 純金属の低融点金属粉末および表面が酸化された低融点金属粉末の少なくとも一方からなる低融点金属系粉末と、この低融点金属の酸化物粉末とを均一に分布させて圧縮成形されたことを特徴とする放電表面処理用電極。
- [2] 低融点金属は、亜鉛またはアルミニウムの少なくともいずれかであることを特徴とする請求項 1 記載の放電表面処理用電極。
- [3] 純金属亜鉛粉末および表面が酸化された金属亜鉛粉末の少なくとも一方からなる亜鉛系粉末と、
この亜鉛系粉末に対して 5 体積%以上 90 体積%以下の酸化亜鉛粉末とを含み、
気孔率が 10 体積%以上 55 体積%以下の範囲で圧縮成形されたことを特徴とする放電表面処理用電極。
- [4] 亜鉛系粉末の平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 以下であり、酸化亜鉛粉末の平均粒径が $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 3 記載の放電表面処理用電極。
- [5] 酸化亜鉛粉末が、アルミニウム、ガリウムおよびホウ素からなる群のすくなくとも 1 種類の元素を含有することを特徴とする請求項 3 記載の放電表面処理用電極。
- [6] 純アルミニウム粉末および表面が酸化されたアルミニウム粉末の少なくとも一方からなるアルミニウム系粉末と、
このアルミニウム系粉末に対して 5 体積%以上 70 体積%以下の酸化アルミニウム粉末とを含み、
気孔率が 10 体積%以上 50 体積%以下の範囲で圧縮成形されたことを特徴とする放電表面処理用電極。
- [7] アルミニウム系粉末の平均粒径が $3 \mu\text{m}$ 以下であり、酸化アルミニウム粉末の平均粒径が $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $2 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 6 記載の放電表面処理用電極。
- [8] 請求項 1 記載の放電表面処理用電極と基材との間のパルス放電によって、前

記基材の表面に成膜された金属被膜。

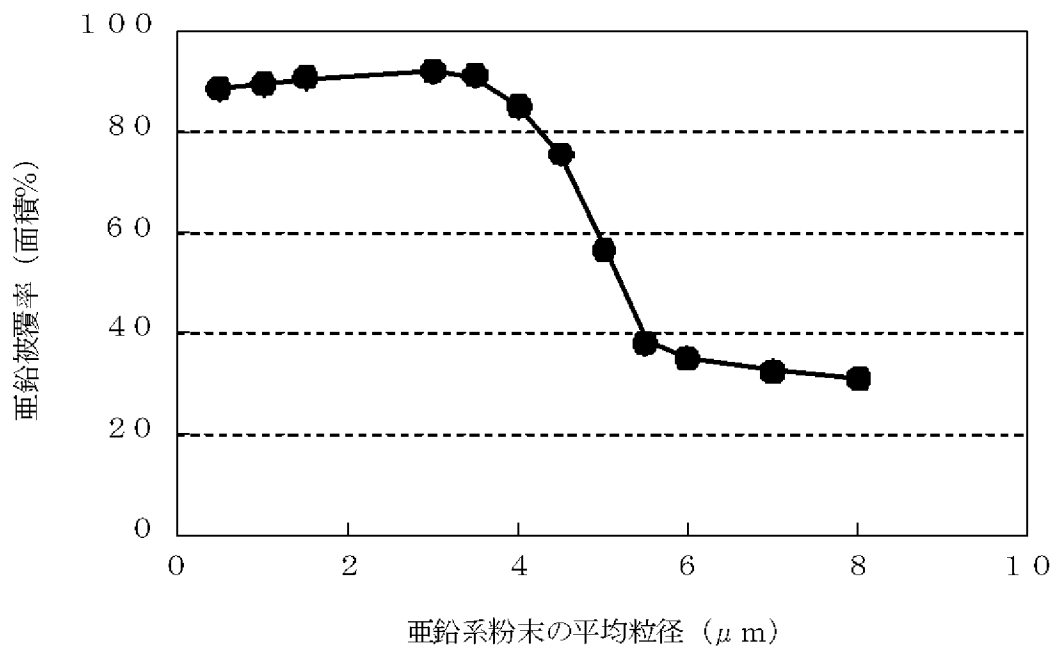
[図1]



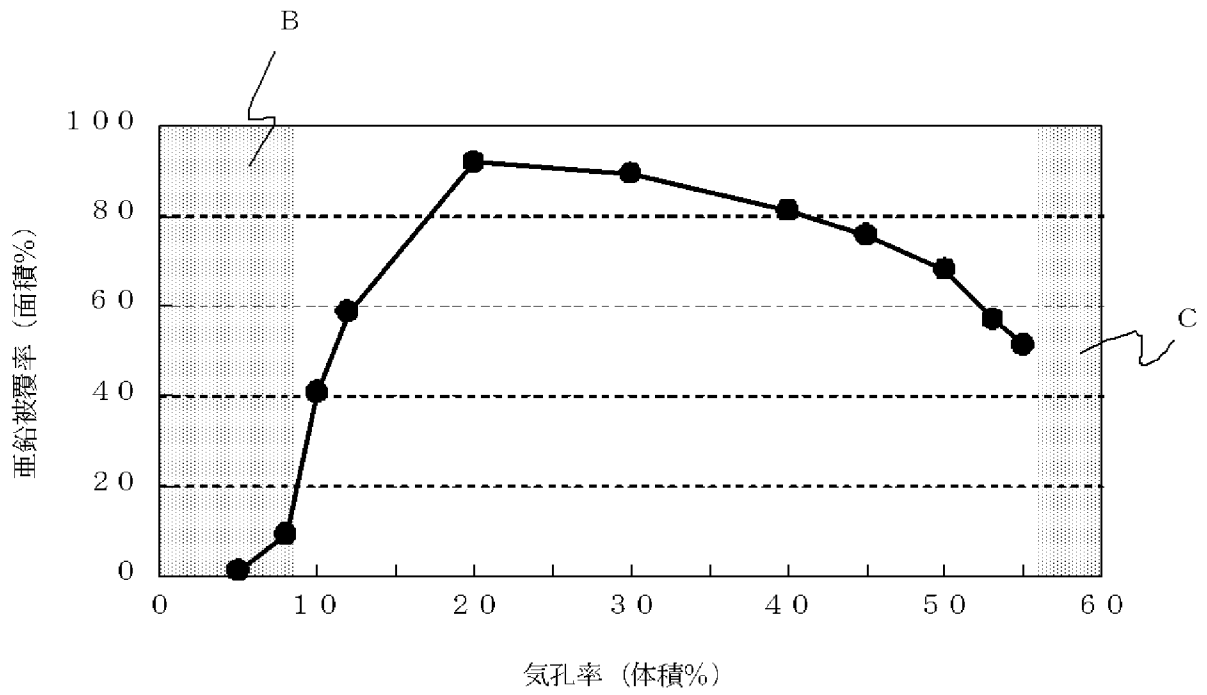
[図2]



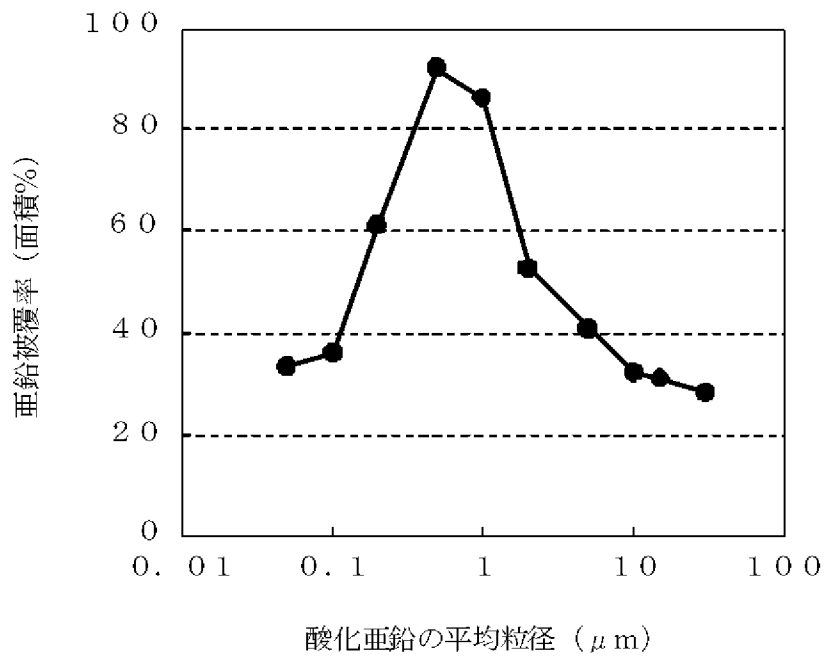
[図3]



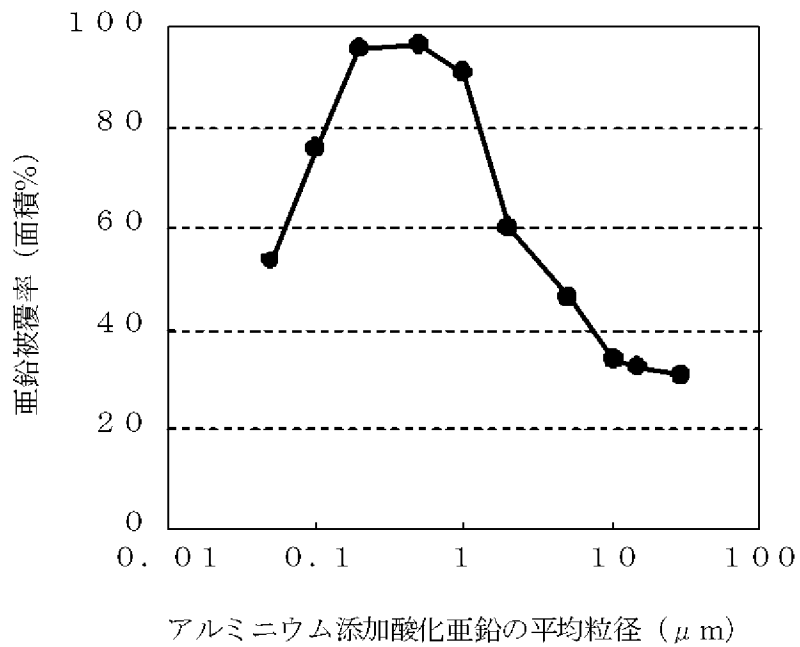
[図4]



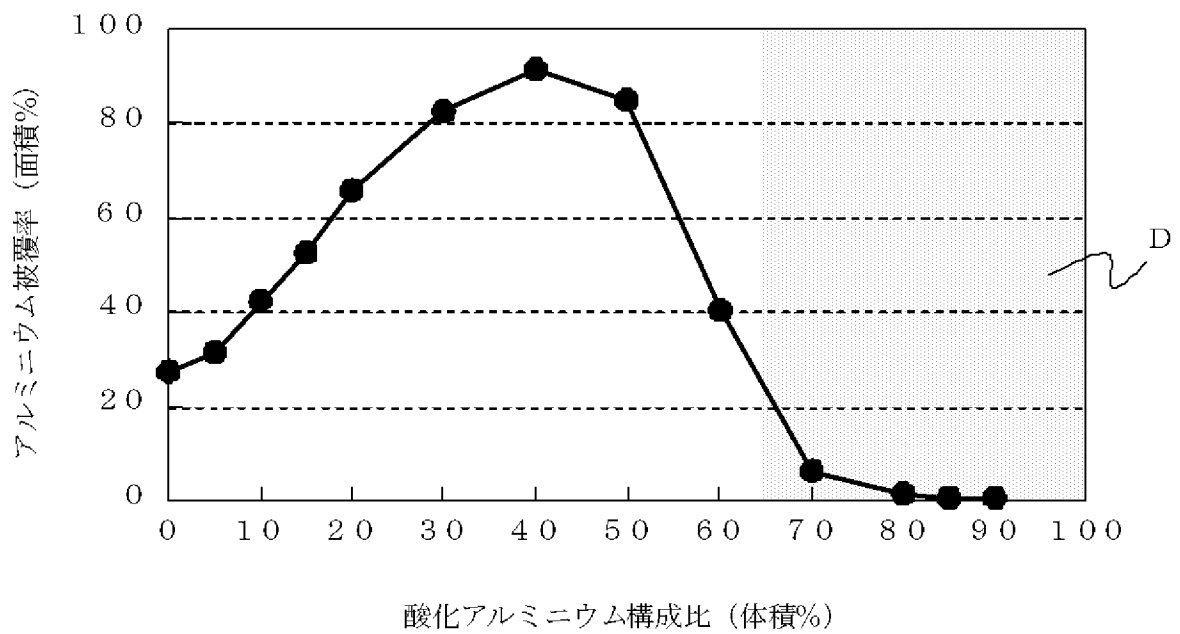
[図5]



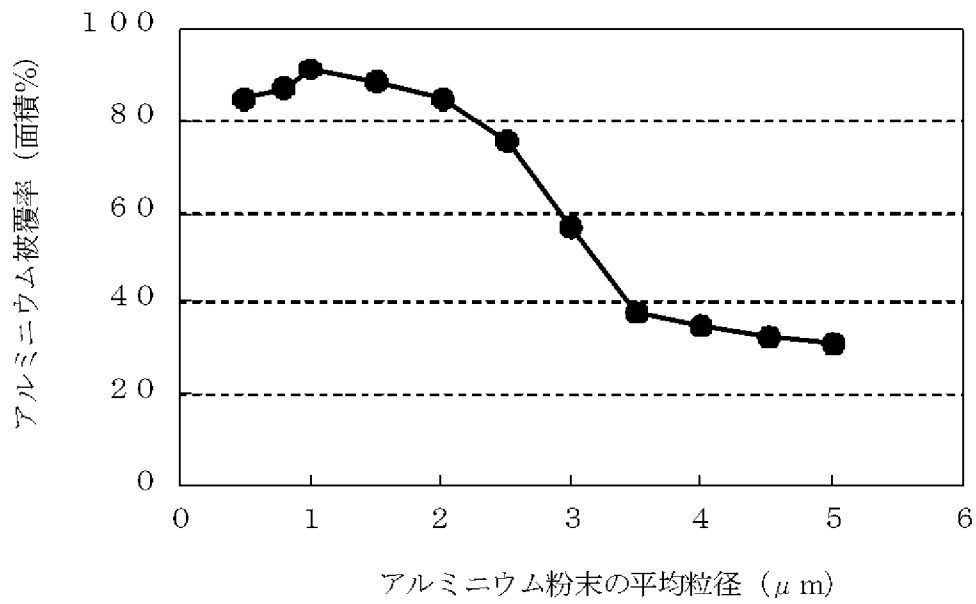
[図6]



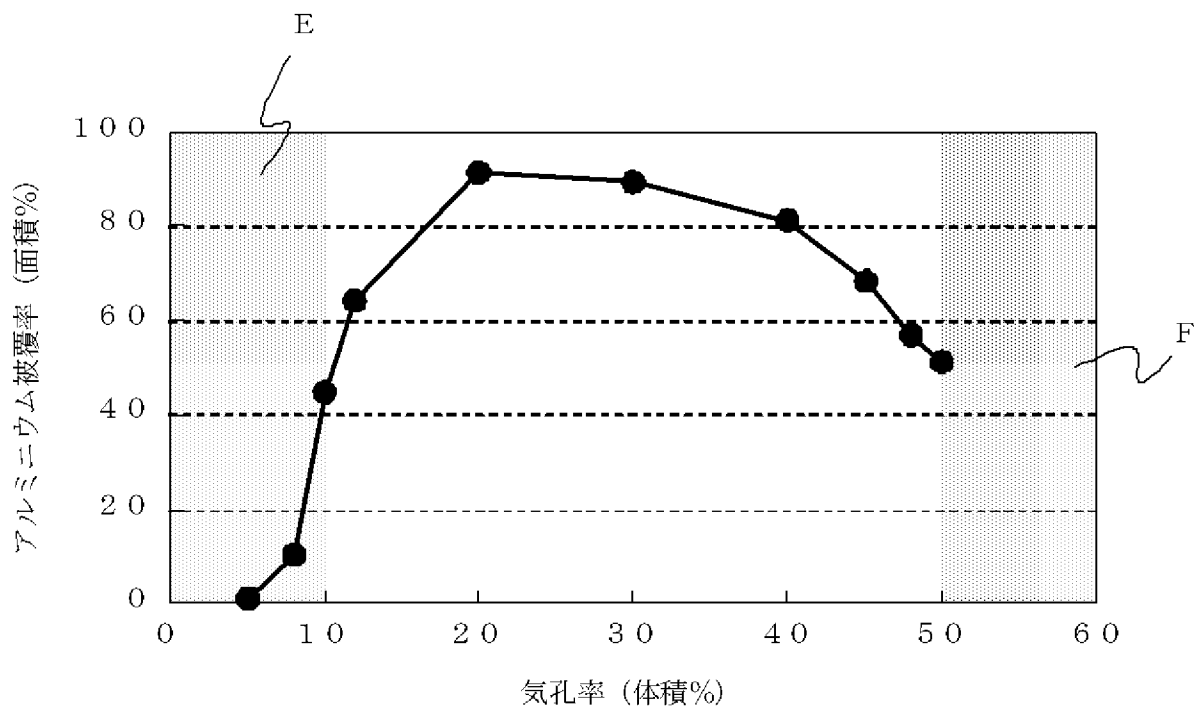
[図7]



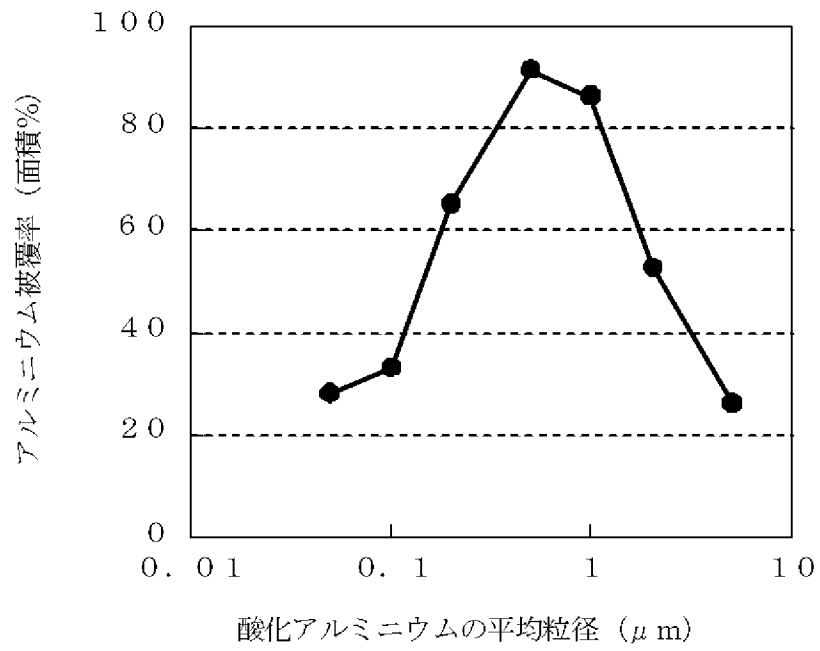
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/003133

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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	WO 2004/108989 A1 (Mitsubishi Electric Corp.), 16 December, 2004 (16.12.04), Claims 8 to 10; page 21, line 22 to page 22, line 18 & US 2006/0081462 A1 & EP 1630255 A1 & CA 2525761 A & KR 10-2006-0038385 A & CN 1798873 A & TW 279272 B	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 14 November, 2008 (14.11.08)	Date of mailing of the international search report 25 November, 2008 (25.11.08)
---	--

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 (IPC))

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 (IPC))

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	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008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	WO 2004/108989 A1 (三菱電機株式会社) 2004. 12. 16, 請求の範囲 8-10、第21ページ第22行~第22ページ第18 行 & US 2006/0081462 A1 & EP 1630255 A1 & CA 2525761 A & KR 10-2006-0038385 A & CN 1798873 A & TW 279272 B	1-8

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、一般的な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

14. 11. 2008

国際調査報告の発送日

25. 11. 2008

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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