(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年3月3日(03.03.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/044451 A1

(51) 国際特許分類:
C25D 3/06 (2006.01)　*C25D 7/00* (2006.01)
C25D 5/48 (2006.01)　*F16F 9/32* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2021/019224

(22) 国際出願日：　2021年5月20日(20.05.2021)

(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 2020-143519　2020年8月27日(27.08.2020)　JP

(71) 出願人: 日立Ａｓｔｅｍｏ株式会社(**HITACHI ASTEMO, LTD.**) [JP/JP]; 〒3128503 茨城県ひたちなか市高場２５２０番地 Ibaraki (JP).

(72) 発明者: 川村　利則 (**KAWAMURA Toshinori**); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目６番６号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 兼元 大 (**KANEMOTO Hiroshi**); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目６番６号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 中野 広(**NAKANO Hiroshi**); 〒3128503 茨城県ひたちなか市高場２５２０番地 日立Ａｓｔｅｍｏ株式会社内 Ibaraki (JP). 星野 彰人(**HOSHINO Akihito**); 〒3128503 茨城県ひたちなか市高場２５２０番地 日立Ａｓｔｅｍｏ株式会社内 Ibaraki (JP).

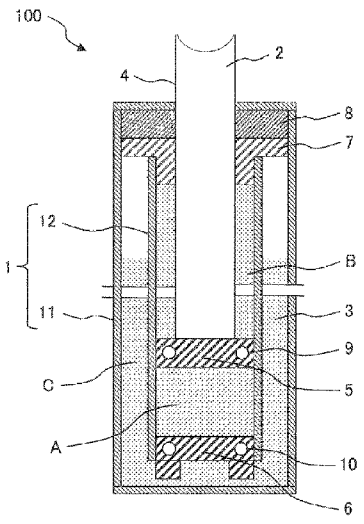
(74) 代理人: ポレール特許業務法人 (**POLAIRE I.P.C.**); 〒1030021 東京都中央区日本橋本石町三丁目３番５号 Tokyo (JP).

WO 2022/044451 A1

(54) **Title:** SHOCK ABSORBER AND MANUFACTURING METHOD FOR SHOCK ABSORBER

(54) 発明の名称： 緩衝器および緩衝器の製造方法

図 1



(57) **Abstract:** Provided is a shock absorber, and a manufacturing method thereof, in which trivalent chromium is used and in which both a high degree of hardness and low friction are achieved at a high level without utilizing hexavalent chromium that can harm the human body and the environment. The shock absorber (100) of the present invention is characterized by being provided with a cylinder (1) in which hydraulic oil (3) is encapsulated, a piston rod (2) which is capable of moving inside the cylinder (1), and an oil seal (8) which is secured to the cylinder (1) and slides with the piston rod (2), and by having, on the surface of the piston rod (2), a hard layer composed mainly of chromium obtained from a trivalent chromium plating bath, wherein the hard layer includes both crystalline and amorphous structures and includes an additive other than chromium.

(57) 要約：人体および環境への影響が懸念される６価クロムを使用せず、３価クロムを用いて、高硬度と低摩擦力とを高いレベルで両立する緩衝器およびその製造方法を提供する。 本発明の緩衝器（１００）は、作動油（３）が封入されたシリンダ（１）と、シリンダ（１）の内部を移動可能なピストンロッド（２）と、シリンダ（１）に固定され、ピストンロッド（２）と摺動するオイルシール（８）と、を備え、ピストンロッド（２）の表面に３価クロムめっき浴から得られたクロムを主成分とする硬質層を有し、該硬質層は、結晶質と非晶質の両方を含み、かつ、クロム以外の添加物を含むことを特徴とする。

［続葉有］

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 緩衝器および緩衝器の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、緩衝器および緩衝器の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 硬質クロムめっき膜は、耐摩耗性、耐食性および摺動性などに優れた特性を有することから、サスペンションロッド、ピストンリングおよびブレーキピストンなどの自動車部品をはじめ、油圧機器のシャフトや印刷機器のグラビアロールなど各種産業分野で広く利用されている。例えば、特許文献１には、ショックアブソーバーの摩擦抵抗の安定化を目的として、シリンダ部材の無い周面にクロムめっき膜やニッケルめっき膜などの表面硬質層を設けたショックアブソーバーが開示されている。

[0003] 従来、硬質クロムめっき膜の形成には、クロム成分として６価クロムを用いた６価クロムめっき浴が用いられてきた。しかしながら、近年６価クロムはＲＥＡＣＨ（Ｒｅｇｉｓｔｒａｔｉｏｎ，　Ｅｖａｌｕａｔｉｏｎ，　Ａｕｔｈｏｒｉｚａｔｉｏｎ　ａｎｄ　Ｒｅｓｔｒｉｃｔｉｏｎ　ｏｆ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ）規制等の環境規制や排水規制において環境高懸念物質として指定されており、その使用削減が世界的に望まれている。そのような背景を受け、６価クロムを用いた硬質クロムめっき膜の代替技術として、毒性の少ない３価クロム化合物を用いた硬質クロムめっき膜の開発が進められている。例えば、特許文献２には、６価クロムめっき浴の代替化を目的に硬質６価クロムめっき膜と同等の硬度や耐摩耗性が得られる硬質３価クロムめっき膜が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭６１－２１４３９号公報

特許文献2：特表２０１０－５４０７８１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 例えば、特許文献１に開示されているサスペンションロッドなどの摺動部品には、硬度と、摩擦力などの摺動性とを高いレベルで両立することが必要である。硬質３価クロムめっき膜は、硬質６価クロムめっきと同等に、めっき後でも８００ＨＶ以上を得られ、更に熱処理を施すことでクロム炭化物が形成されるため１０００ＨＶ以上を得ることが可能であることが知られている。しかしながら、硬度や耐摩耗性以外の特性についてはこれまであまり評価されておらず、サスペンションロッドなどの摺動部品に求められる摩擦力などの摺動性を向上するためには更なる検討が必要である。

[0006] 本発明の目的は、上記事情に鑑み、人体および環境への影響が懸念される６価クロムを使用せず、３価クロムを用いて、高硬度と低摩擦力とを高いレベルで両立する緩衝器および緩衝器の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成するための本発明の一態様は、作動油が封入されたシリンダと、シリンダの内部を移動可能なピストンロッドと、シリンダに固定され、ピストンロッドと摺動するオイルシールと、を備え、ピストンロッドの表面に３価クロムめっき浴から得られたクロムを主成分とする硬質層を有し、該硬質層は、結晶質と非晶質の両方を含み、かつ、クロム以外の添加物を含むことを特徴とする緩衝器である。

[0008] また、上記目的を達成するための本発明の他の態様は、上述した本発明の緩衝器の製造方法において、ピストンロッドの表面に３価のクロムを主成分とする硬質層からなるめっき膜を形成するめっき工程を有し、該めっき工程は、３価クロム塩、カルボン酸、ｐＨ緩衝剤および伝導塩を含み、かつ、ｐＨ≦０．１であるめっき浴中において、陰極電流密度を１００Ａ／ｄｍ^{2}以上として実施することを特徴とする緩衝器の製造方法である。

[0009] 本発明のより具体的な構成は、特許請求の範囲に記載される。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、人体および環境への影響が懸念される６価クロムを使用せず、３価クロムを用いて、高硬度と低摩擦力とを高いレベルで両立する緩衝器および緩衝器の製造方法を提供することができる。

[0011] 上記した以外の課題、構成および効果は、以下の実施形態の説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の緩衝器の一例を示す概略断面図

[図2]実施例１～３および比較例１～２の試験片の摩擦力とクロムめっき膜中の添加物の含有量の関係を示すグラフ

[図3]実施例１～３および比較例１～２の試験片の表面粗さR_zとクロムめっき膜中の添加物含有量の関係を示すグラフ

[図4]実施例１～３および比較例１～２の試験片のクロムめっき膜の結晶化率と添加物含有量の関係を示すグラフ

[図5]実施例２および比較例１～２のＸＲＤ分析結果を示すグラフ

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の一実施形態に係る緩衝器および緩衝器の製造方法について説明する。なお、本発明は、これに限定されて解釈されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識および知見に基づいて、改良を加えることができるものである。

[0014] ［本発明の基本思想］

一般的に、硬質層として使用される６価クロムめっき膜は、めっき浴成分にクロム金属塩以外に添加剤をあまり含まないため、めっき膜中の添加物含有量も少なく結晶質となりやすい。また、クロム金属としての摩擦係数も小さいことから、高硬度で耐摩耗性に優れた硬質めっき膜として広く利用されてきた。

[0015] 一方、硬質６価クロムめっき膜の代替技術として検討されている３価クロムめっき膜は、めっき浴成分として、めっき浴の析出安定性や皮膜硬度を向

上させるために、３価クロム化合物以外に、錯化剤、伝導性塩、ｐＨ緩衝剤および結晶化剤などの種々の添加剤が含まれる。そのため、結晶質である６価クロムめっき膜とは異なり、めっき膜中にクロム以外の炭素、窒素、酸素および水素など多くの添加物を含むため、基本的には非晶質となる。このため、３価クロムめっき膜は、６価クロムめっき膜と比較して、めっき後の研磨加工によって平滑性を向上させることが困難であり、摩擦力に関しては硬質６価クロムめっき膜より高くなることが判明した。

[0016] 本発明者は、３価クロムめっき膜において、高硬度と低摩擦力とを高いレベルで両立することを目指し、鋭意研究を重ねてきた。その結果、硬質３価クロムめっき膜において、非晶質成分と結晶質成分の割合を調整し、クロム以外の添加物を含むことで、めっき膜の表面粗さおよび摩擦力を低減し、緩衝器に好適なめっき膜を得られることを見出した。本発明は、該知見に基づくものである。

[0017] 以下、本発明の緩衝器について詳細に説明する。

[0018] ［緩衝器の概要］

図１は本発明の緩衝器の一例を示す概略断面図である。図１は緩衝器として、自動車用油圧緩衝器を例にしている。図１に示すように、本発明の緩衝器１００は、複筒式であって、底部を有する筒状の外筒１１と外筒１１の内部に外筒１１と同軸に設けられた内筒１２とからなるシリンダ１と、シリンダ１に対して相対的に移動可能なピストンロッド２と、シリンダ１に固定され、ピストンロッド２と摺動するオイルシール８とを備える。内筒１２の内部および内筒１２と外筒１１との間のリザーバ室Ｃには、油圧装置用作動油３と体積補償のためのガスが注入されている。

[0019] ピストンロッド２の表面には、硬質層４を有しており、内筒１２に挿入されたその一端側にはピストン５が固定され、他端はシリンダ１から突出するように配置される。ピストン５の外周部は内筒１２の内面に摺動可能に嵌合する。内筒１２の下端にはボトムバルブ６が固定され、内筒１２の上端にはピストンロッド２を摺動可能にガイドするロッドガイド７が固定される。ロ

ッドガイド７の中央には貫通穴が設けられ、この貫通穴にピストンロッド２が挿入される。外筒１１の上部にはオイルシール８が固定され、オイルシール８を介して外筒１１の内部は密封される。オイルシール８とピストンロッド２とは嵌合し、これにより、オイルシール８は、ピストンロッド２とロッドガイド７との隙間を通って油圧装置用作動油３がシリンダ１の外部に漏れるのを防ぐ。

[0020] 図１からわかる通り、自動車用油圧緩衝器１００においては、ピストン５は内筒１２の内部を油室Ａと油室Ｂとに隔てている。また、ボトムバルブ６は、内筒１２と外筒１１との間のリザーバ室Ｃと油室Ａとを隔てている。ピストン５にはバルブを備えた減衰力発生機構９が設けられている。減衰力発生機構９は、ピストンロッド２が伸長側に移動（ピストンロッド２が図１において上方に移動）する際に、バルブが開いて油室Ａと油室Ｂとの間に断面積の小さな流路を形成し、油圧装置用作動油３の流動を制限することで、所定の減衰力を発生させる。ボトムバルブ６には減衰力発生機構１０が設けられている。減衰力発生機構１０は、ボトムバルブ６に形成された小断面積の流路により構成される。ピストンロッド２の縮小側に移動（ピストンロッド２が図１において下方に移動）する際に、油室Ａ内の油圧装置用作動油３が小断面積の流路を通ってリザーバ室Ｃに流動することで減衰力が発生する。

[0021] ［硬質層］

本発明の硬質層４としては、３価のクロムを主成分とし、結晶質と非晶質の両方を含み、且つ、クロム以外の添加物を含有することを特徴とするめっき膜である。このようなクロムめっき膜質とすることで、めっき後の研磨加工における表面粗さを低減することが可能となり、オイルとの摩擦係数を小さくすることが可能となる。すなわち、平滑で低摩擦係数の硬質３価クロムめっき膜からなる硬質層４をピストンロッド２の表面に備えることで、低摩擦力の自動車用油圧緩衝器１００を実現することができる。

[0022] ［硬質３価クロムめっき膜の添加物］

硬質３価クロムめっき膜は、添加物として、水素、炭素、窒素および酸素

などを含む。

これらは、めっき浴に含まれるカルボン酸塩、ｐＨ緩衝剤および伝導塩などの有機成分に由来と推察される。また、添加物含有量は、めっき処理条件で異なり、特にｐＨと電流密度条件に大きく寄与していることが確認された。この原因は、クロムが析出する際の添加物の取込み性が、電流密度（還元速度）とｐＨ（錯体形成）に影響しているためと推察される。

[0023] めっき膜に含まれる添加物の含有量は、２．３質量％以上４．３質量％以下とすることが好ましい。添加物を２．３質量％以上含有することで、摩擦係数を小さくする効果が得られる。この原因は、添加物が緩衝器中のオイルと化学吸着を生じ、めっき膜表面のオイル保持性が向上するためと推察される。一方で、添加物含有量が増加することで、めっき後の研磨加工後の表面粗さＲｚが増大する傾向が確認された。この原因は、めっき膜に含まれる添加物が研磨加工を阻害し平滑性を低下させるためと推察される。したがって、本発明の硬質３価クロムめっき膜の添加物含有量は、２．３質量％以上４．３質量％以下とすることが好ましい。

[0024] ［硬質３価クロムめっき膜の結晶化率］

硬質３価クロムめっき膜の下記式で求められる結晶化率は、５～２６％であることが好ましい。めっき膜の添加物含有量と相関性が見られ、添加物含有量の増加に伴い結晶化率は低下する傾向が確認された。この原因は、添加物が結晶性を低下させるためと推察される。実験の結果、添加物含有量と結晶化率の相関性から、上述した低摩擦力を得られる硬質３価クロムめっき膜の添加物含有量２．３質量％以上４．３質量％以下における結晶化率は、５～２６％であった。

結晶化率（ピーク積分強度比）＝（結晶質／（結晶質＋非晶質））×１００％…（式１） 上記（式１）の積分強度比は、ＸＲＤ（Ｘ‐ｒａｙ ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ）分析において、２θ：３０～１４０°、結晶質の半値幅：＜３、非晶質の半値幅：≧３として求めた値である。

[0025] ［硬質３価クロムめっき膜の硬度］

硬質３価クロムめっき膜の硬度は、工業用６価クロム（ＪＩＳ（Ｊａｐａｎｅｓｅ Ｉｎｄｕｓｔｒｉａｌ Ｓｔａｎｄａｒｄｓ） Ｈ８６１５）同等の７５０ＨＶ以上が良好であるが、ピストンロッドの耐摩耗性を向上させるためには８００ＨＶ以上が好適である。なお、本発明の硬質３価クロムめっき膜は、めっき後に熱処理を施すことで更なる高硬度化も可能である。

[0026] ［硬質３価クロムめっき膜の表面粗さ］

硬質３価クロムめっき膜の表面粗さ（Ｒｚ）については、０．６μｍ以下が好ましい。

本発明の硬質３価クロムめっき膜は、研磨加工後の表面粗さＲｚを０．６以下とすることで摩擦力を硬質６価クロム以下に低減することが可能である。なお、研磨加工法に特に限定は無いが、研磨フィルムを用いたスーパーフィニュッシュ加工が好適である。

[0027] ［緩衝器の製造方法］

本発明の緩衝器の製造方法は、緩衝器のピストンロッド２に上述した硬質３価クロムめっき膜からなる硬質層４をめっきする。硬質３価クロムめっき膜のめっき浴としては、上述したように、主成分となる３価クロム塩、添加剤として錯化剤、ｐＨ緩衝剤および伝導塩などの成分を含む。３価クロム塩としては、塩化クロム、硫酸クロムおよび塩基性硫酸クロムなどが使用できるが、塩化クロムが特に好ましい。錯化剤としては、カルボン酸塩であるグリシン、ギ酸、シュウ酸および酢酸などが使用できるが、グリシンが特に好ましい。ｐＨ緩衝剤としては、ホウ酸およびクエン酸などが使用できるが、ホウ酸が特に好ましい。伝導塩としては、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウムおよびスルファミン酸アンモニウムなどを使用できるが、塩化アンモニウムが特に好ましい。

[0028] めっき浴のｐＨは、強酸性が良好であり、ｐＨ０．１以下が好適である。ｐＨ４．０以上の場合は、結晶質と非晶質の両方を含んだめっき膜を得ることができない。電流密度としては、高い方が良好であり１００Ａ／ｄｍ^{2}以上が好ましい。電流密度５０Ａ／ｄｍ^{2}以下の場合は、ｐＨ０．１としても結晶

質と非晶質の両方を含んだめっき膜を得ることができない。この原因は、上述したが結晶化率は電流密度（還元速度）とｐＨ（錯体形成）が影響するためと推察する。

[0029] なお、めっき浴温度と撹拌法としては、特に限定はなく、温度は１０～９０℃、撹拌法は、エアおよび撹拌子などを使用できる。また、陽極材については不溶性が良好であり、Ｐｔ、Ｔｉ、Ｉｒおよびカーボンなどが使用できる。

[0030] なお、上記した一実施形態では、ピストンロッド２の表面に硬質３価クロムめっき膜を備えた自動車用油圧緩衝器について説明したが、製品に要求される耐食性の仕様に応じて、ピストンロッド２と硬質３価クロムめっき膜の中間層にニッケルめっき膜を設けた２層構造にすることもできる。また、本発明の硬質３価クロムめっき膜は、ピストンロッド２の表面以外の摺動部にも備えることができる。例えば、ピストン５に対して摺動面となるシリンダ内筒２１の表面に備えても良好である。

実施例

[0031] 上記、ピストンロッド２の表面に硬質３価クロムめっき膜からなる硬質層４を形成し、結晶化率、表面粗さＲｚ、硬度および摩擦力を評価した実施例を以下に説明する。

[0032] ［実施例１～３］

実施例１～３では、添加物分析および結晶化率測定用に、銅板の表面に硬質３価クロムを２０μｍ形成した試験片を作製した。また、硬度測定、研磨加工後の表面粗さ測定および摩擦力評価用に、炭素鋼材のピストロッドの表面にニッケルめっき膜を厚さ１０μｍ形成し、そのニッケルめっき膜の上に硬質３価クロムめっき膜を厚さ１０μｍ形成した試験片を作製した。

[0033] ニッケルめっき膜の形成には、ワット浴を用いた。硬質３価クロムめっき膜の形成には、３価クロム塩、錯化剤、ｐＨ緩衝剤および伝導塩を主成分としためっき浴を用いた。めっき処理条件としては、ｐＨ０．１とし、電流密度１００～４００Ａ／ｄｍ２、温度５０℃とした。陽極材にはＰｔ／Ｔｉを

用いた。なお、ピストンロッド試験片は、めっき加工後に研磨フィルムによるスーパーフィニュッシュ加工を施した。

[0034] ［比較例１］

炭素鋼を基材とし、この基材の表面に硬質６価クロムめっき膜を形成した試験片を作製した。添加物分析および結晶化率測定用に、銅板の表面に硬質３価クロムを２０μｍ形成した試験片を作製した。また、硬度測定、研磨加工後の表面粗さ測定および摩擦力評価用に、炭素鋼材のピストロッドの表面に硬質６価クロムめっき膜を厚さ２０μｍ形成した試験片を作製した。

[0035] 硬質６価クロムめっき膜の形成には、ＨＥＥＦ浴を用いた。めっき処理条件としては、電流密度６０Ａ／ｄｍ^2、温度６０℃とした。陽極材には鉛合金を用いた。なお、ピストンロッド試験片は、めっき加工後に研磨フィルムによるスーパーフィニュッシュ加工を施した。

[0036] ［比較例２］

比較例２は、従来の硬質３価クロムめっき膜を実施例１と同様に試験片を作製した。従来の硬質３価クロムめっき膜の形成には、３価クロム塩、錯化剤、ｐＨ緩衝剤および伝導塩を主成分としためっき浴を用いた。めっき処理条件としては、ｐＨ５．５とし、電流密度４０Ａ／ｄｍ^2、温度５０℃とした。陽極材にはＰｔ／Ｔｉを用いた。なお、ピストンロッド試験片は、めっき加工後に研磨フィルムによるスーパーフィニュッシュ加工を施した。

[0037] ［結晶化率測定］

硬質クロムめっき膜の結晶化率測定には、ＸＲＤ分析を用いた。測定条件は、Ｘ線源Ｃｕ、回折角度２０≦２θ≦１４０°とした。結晶化率の算出法は、３０≦２θ≦１４０°の範囲で求めたピーク積分強度比で、全ピークの積分強度総和に対する結晶質ピークの積分強度総和の割合として求めた（式１参照）。なお、結晶質と非晶質の判別はピークの半値幅で行い、半値幅＜３を結晶質、半値幅≧３を非晶質とした。

結晶化率（ピーク積分強度比）＝（結晶質／（結晶質＋非晶質））×１００…（式１）

[0038] ［添加物分析］

クロムめっき膜中の添加物分析には、グロー放電発光分光分析法（ＧＤ－ＯＥＳ）による半定量分析を用いた。分析条件は、高周波電力３５Ｗ、パルス周波数１００Ｈｚ、ガス種Ａｒとした。

[0039] ［表面粗さ測定］

研磨加工後のめっき膜の表面粗さ測定には、表面触診式の表面粗さ測定機（ティディエス株式会社製、製品名：サーフコム１５００　ＤＸ）を用いた。測定条件は、ＪＩＳ　Ｂ０６３３に従い測定距離４ｍｍとした。

[0040] ［硬度測定］

硬度測定には、ビッカース硬度計を用いた。計測条件は、荷重２５ｇｆ、荷重保持時間１５ｓとした。

[0041] ［摩擦力評価］

ピストンロッドとオイルシールとの摩擦力評価には、微振幅加振器試験を用いた。試験構成は、ピストンロッドとオイルシールのみとし、正立状態とした。試験条件は、ガス及びオイル有、摺動幅±１ｍｍ、周波数１０Ｈｚとした。

[0042] ［特性評価結果］

表１に実施例１～３および比較例１、２の添加物含有量、結晶化率、硬度、研磨加工後の表面粗さおよび摩擦力を示す。

[0043] [表1]

表 1

	めっき浴	添加物含有量（mass%）	主添加物	結晶性	結晶化率（%）	研磨後表面粗さ Rz（μm）	硬度（HV）	摩擦力（N）
実施例1	硬質3価クロム	4.3	H、C、N、O	結晶性、非晶質	5	0.58	894	39.5
実施例2	硬質3価クロム	3.8	H、C、N、O	結晶性、非晶質	10	0.54	886	34.5
実施例3	硬質3価クロム	2.3	H、C、N、O	結晶性、非晶質	26	0.52	827	33.4
比較例1	硬質6価クロム	0.4	H、C、N、O、S	結晶質	100	0.42	974	47.3
比較例2	硬質3価クロム	21.4	H、C、N、O、S	非晶質	0	0.79	919	70.6

[0044] （添加物成分と添加物含有量）

実施例１～３の主な添加物成分は、水素（Ｈ）、炭素（Ｃ）、窒素（Ｎ）

および酸素（Ｏ）であり、添加物含有量は、２．３～４．３質量（ｍａｓｓ）％であった。一方、比較例１および２の主な添加物成分は、水素、炭素、窒素、酸素の他に硫黄（Ｓ）を含み、添加物含有量は、比較例１は０．４質量％、比較例２は２１．４質量％であった。この結果、本発明の硬質３価クロムめっき膜の添加物含有量は、硬質６価クロムめっき膜より多く、従来の３価クロムめっき膜より少ないことが判明した。また、本発明の硬質３価クロムめっき膜の添加物成分は、硬質６価クロムめっき膜と従来の硬質３価クロムめっき膜とは異なり、硫黄成分を含んでいないことが判明した。

[0045] （結晶性と結晶化率）

図５は実施例２および比較例１～２のＸＲＤ分析結果を示すグラフである。図５に示す通り、比較例１ではクロム由来のシャープなピークのみ検出されていることから結晶質であると推察される。なお、（２２２）ピークが顕著となっていることから、優先方位を（１１１）とした配向性を持つと推察される。比較例２では、ブロードなピークのみとなっていることから、非晶質であると推察される。実施例２では、ブロードなピーク以外にクロム由来のシャープなピークが検出されたことから、結晶質と非晶質の両方が含まれていると推察される。また、結晶化率は、実施例１～３は５～２６％、比較例１は１００％、比較例２は０％であった。これらの結果、本発明の硬質３価クロムめっき膜は、硬質６価クロムめっき膜と従来の硬質３価クロムめっき膜とは異なり、結晶質と非晶質の両方を含んだめっき膜であることが判明した。

[0046] （研磨加工後の表面粗さ）

研磨加工後の表面粗さ（R_z）は、実施例１～３は０．５２～０．５８μｍ、比較例１は０．４２μｍ、比較例２は０．７９μｍであった。この結果、本発明の硬質３価クロムめっき膜の研磨加工後の表面粗さ（R_z）は、硬質６価クロムめっき膜よりは高くなるものの、従来の硬質３価クロムめっき膜より低いことが判明した。

[0047] （硬度）

硬度は、実施例１～３は８２７～８９４ＨＶ、比較例１は９７４ＨＶ、比較例２は９１９ＨＶであった。この結果、本発明の硬質３価クロムめっき膜の硬度は、硬質６価クロムめっき膜と従来の硬質３価クロムめっき膜よりはやや低いが、ピストンロッドの耐摩耗性を確保できる８００ＨＶ以上であることを確認した。

[0048] （摩擦力）

摩擦力は、実施例１～３は３３．４～３９．５Ｎ、比較例１は４７．３Ｎ、比較例２は７０．６Ｎであった。この結果、本発明の硬質３価クロムめっき膜の摩擦力は、硬質６価クロムめっき膜と従来の硬質３価クロムめっき膜よりも低い値であることが判明した。

[0049] ［結果の考察］

実施例１～３および比較例１、２の各種特性評価の結果について考察する。図２は摩擦力とクロムめっき膜中の添加物の含有量の関係を示すグラフである。この結果、摩擦力は添加物含有量と相関性が見られ、添加物含有量が約２～３質量％付近で最低値を示していることが確認できる。すなわち、低摩擦力を得るためには添加物含有量に最適値が存在することを示唆している。

[0050] 図３は緩衝器の研磨後の表面粗さR_zとクロムめっき膜中の添加物含有量の関係を示すグラフである。この結果、研磨加工後の表面粗さ（R_z）は、添加物含有量に比例して増大することが確認できる。この図２と図３の結果から、摩擦力は添加物含有量の増加に伴い低下する傾向があるが、一方で添加物含有量が増加すると研磨加工後の表面粗さ（R_z）が増大するため、図２と合わせて、摩擦力関しては添加物含有量に最適値が存在すると推察される。

[0051] なお、添加物含有による摩擦力低減の原因は、添加物がオイルと化学吸着を生じ、めっき膜表面のオイル保持性が向上するためと推察する。また、添加物含有量の増加による研磨加工後の表面粗さの低下の原因は、添加物が研磨加工を阻害し平滑性を低下させるためと推察する。

[0052] 図４はクロムめっき膜の結晶化率と添加物含有量の関係を示すグラフであ

る。この結果から、結晶化率は添加物含有量の増加に伴い低下し、添加物含有量が約５質量％を超えると非晶質となることが判明した。すなわち、添加物含有量５質量％以下の範囲では、結晶化率と添加物含有量に相関性があると推察される。この結果から、従来の硬質６価クロムより低摩擦力を得られる硬質３価クロムめっき膜（添加物含有量２．３～４．３質量％）における結晶化率を求めると、５～２６％であることが確認できる。なお、結晶化率と添加物含有量に相関性が見られる原因は、添加物が結晶性を低下させるためと推察する。

[0053] ［実施例４～５および比較例３～６］

本実施例では、ｐＨの異なる２種類の硬質３価クロムめっき浴を用いて、電流密度を変えた場合のめっき膜の結晶性を検討した。表２に実施例４～５および比較例３～６のめっき処理条件を示す。実施例４、５、比較例３は、グリシンを含むｐＨ０．１のめっき浴とし、電流密度は、４０～４００Ａ／ｄｍ^{2}とした。比較例４～６は、ギ酸を含むｐＨ５．５のめっき浴とし、電流密度は、４０～４００Ａ／ｄｍ^{2}とした。なお、本実験では、基材に銅板を用いた。表２に結果を示す。

[0054] [表2]

表 2

	実施例4	実施例5	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
めっき浴成分	3価クロム塩			3価クロム塩		
	カルボン酸塩			カルボン酸塩		
	伝導塩			伝導塩		
	pH緩衝剤			pH緩衝剤		
pH	0.1			5.5		
電流密度（A/dm^2）	400	100	40	400	100	40
めっき速度（μm/min）	8	4	1	7.6	4.2	1
結晶性	結晶質、非晶質	結晶質、非晶質	非晶質	非晶質	非晶質	非晶質

[0055] この結果、結晶質と非晶質の両方を含むめっき膜を得られたのは、実施例４および５のみであった。すなわち、グリシンを含むｐＨ０．１のめっき浴で電流密度が１００Ａ／ｄｍ^{2}以上でなければ結晶質と非晶質の両方を含むめっき膜が形成できないことが判明した。

[0056] この結果について以下に考察する。従来の硬質３価クロムめっき膜は、添加物含有量が多くなることから非晶質になる傾向がある。また、一般的に高電流密度の方がめっき膜中に添加物は混入しにくいと考えられる。したがって、硬質３価クロムめっき膜においても高電流密度条件の方が添加物含有量は少なくなり、結晶化率は向上すると推察されるが、比較例４～６のギ酸を含むｐＨ５．５のめっき浴では、電流密度１００Ａ／ｄｍ^{2}以上でも非晶質であった。すなわち、結晶化率は、電流密度条件以外にもｐＨとめっき浴の添加剤成分に影響することが示唆された。この原因としては、電流密度はクロムイオンの還元速度因子であり、ｐＨはクロムイオンの錯体形成因子であるためと推察する。

[0057] 以上、説明したように、本発明によれば、人体および環境への影響が懸念される６価クロムを使用せず、３価クロムを用いて、高硬度と低摩擦力とを高いレベルで両立する緩衝器および緩衝器の製造方法を提供できることが実証された。

[0058] なお、本発明は上記した実施例に限定されるものではなく、様々な変形例が含まれる。

上記した実施例は本発明を分かりやすく説明したものであり、必ずしも説明した全ての構成を備えるものに限定されるものではない。また、ある実施例の構成の一部を他の実施例の構成に置き換えることも可能であり、ある実施例の構成に他の実施例の構成を加えることも可能である。また、各実施例の構成の一部について、他の構成の追加・削除・置換をすることも可能である。

符号の説明

[0059] １００…緩衝器、１…シリンダ、２…ピストンロッド、３…油圧装置用作動油、

４…硬質層、５…ピストン、６…ボトムバルブ、７…ロッドガイド、８…オイルシール、９，１０…減衰力発生機構、１１…外筒、１２…内筒、Ａ，Ｂ…油室、Ｃ…リザーバ室。

請求の範囲

[請求項1] 作動油が封入されたシリンダと、

前記シリンダの内部を移動可能なピストンロッドと、

前記シリンダに固定され、前記ピストンロッドと摺動するオイルシールと、を備え、

前記ピストンロッドの表面に３価クロムめっき浴から得られたクロムを主成分とする硬質層を有し、

前記硬質層は、結晶質と非晶質の両方を含み、かつ、前記クロム以外の添加物を含むことを特徴とする緩衝器。

[請求項2] 前記硬質層は、Ｘ線回折測定の測定値のピーク積分強度比と下記（式１）から算出した結晶化率が５～９９％であることを特徴とする請求項１に記載の緩衝器。

結晶化率（ピーク積分強度比％）＝（結晶質／（結晶質＋非晶質））×１００…（式１）

[請求項3] 前記添加物は、水素、炭素、窒素および酸素のうちの少なくとも１つの元素を含み、前記添加物の含有量が０．５質量％以上４．３質量％以下であることを特徴とする請求項１または２に記載の緩衝器。

[請求項4] 前記硬質層のビッカース固さＨＶが８００ＨＶ以上で、かつ、摩擦力が４７．３Ｎ未満であることを特徴とする請求項１から３のいずれか１項に記載の緩衝器。

[請求項5] 前記硬質層の表面粗さＲｚが０．６μｍ以下であることを特徴とする請求項１から４のいずれか１項に記載の緩衝器。

[請求項6] 作動油が封入されたシリンダと、

前記シリンダの内部を移動可能なピストンロッドと、

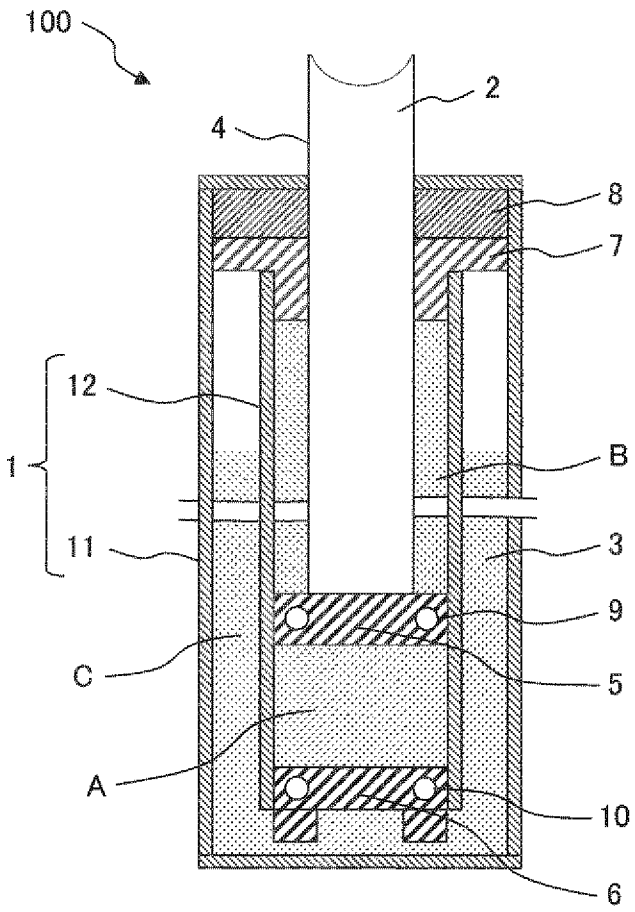
前記シリンダに固定され、前記ピストンロッドと摺動するオイルシールと、を備える緩衝器の製造方法において、

前記ピストンロッドの表面に３価のクロムを主成分とする硬質層からなるめっき膜を形成するめっき工程を有し、

前記めっき工程は、３価クロム塩、カルボン酸、ｐＨ緩衝剤および伝導塩を含み、かつ、ｐＨ≦０．１であるめっき浴中において、陰極電流密度を１００Ａ／ｄｍ^{2}以上として実施することを特徴とする緩衝器の製造方法。

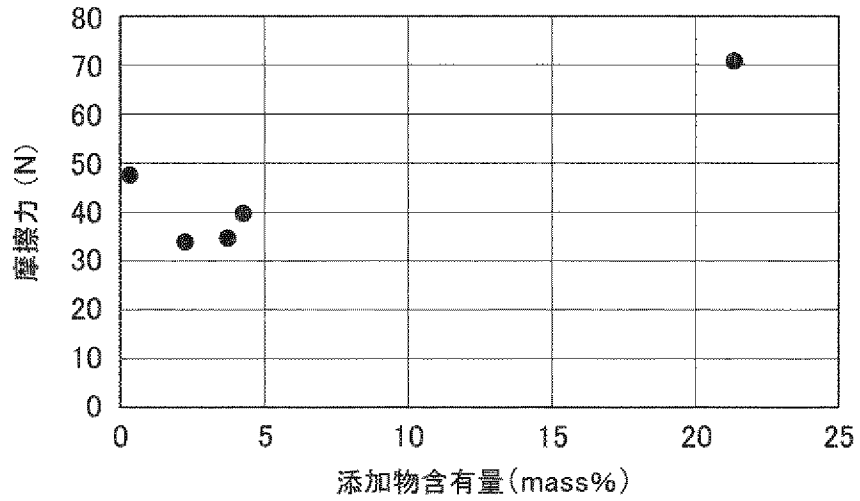
[図1]

図 1


100
2
4
8
7
12
1
B
11
3
9
C
5
A
10
6

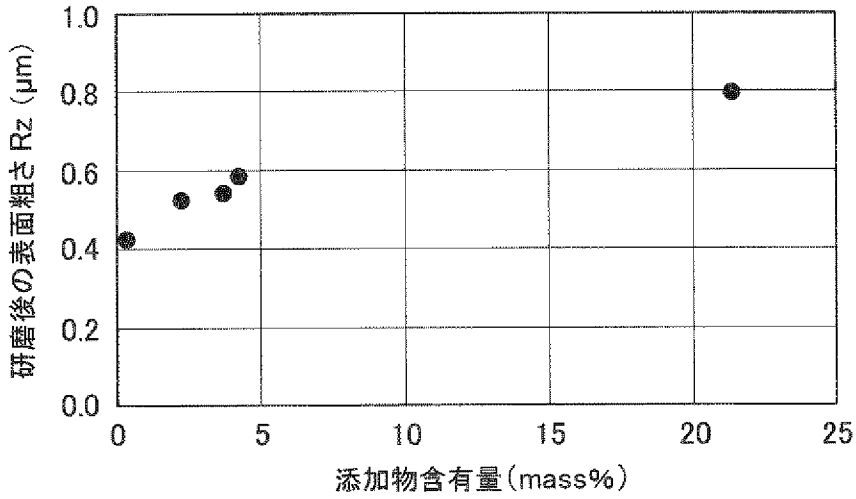
[図2]

図 2


80
70
60
50
40
30
20
10
0
摩擦力（N）
0
5
10
15
20
25
添加物含有量（mass%）

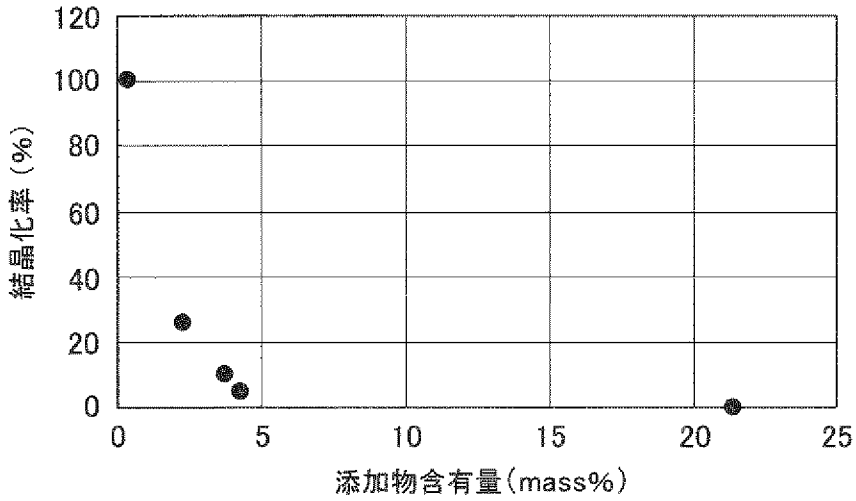
[図3]

図 3


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
研磨後の表面粗さRz（μm）
0
5
10
15
20
25
添加物含有量（mass%）

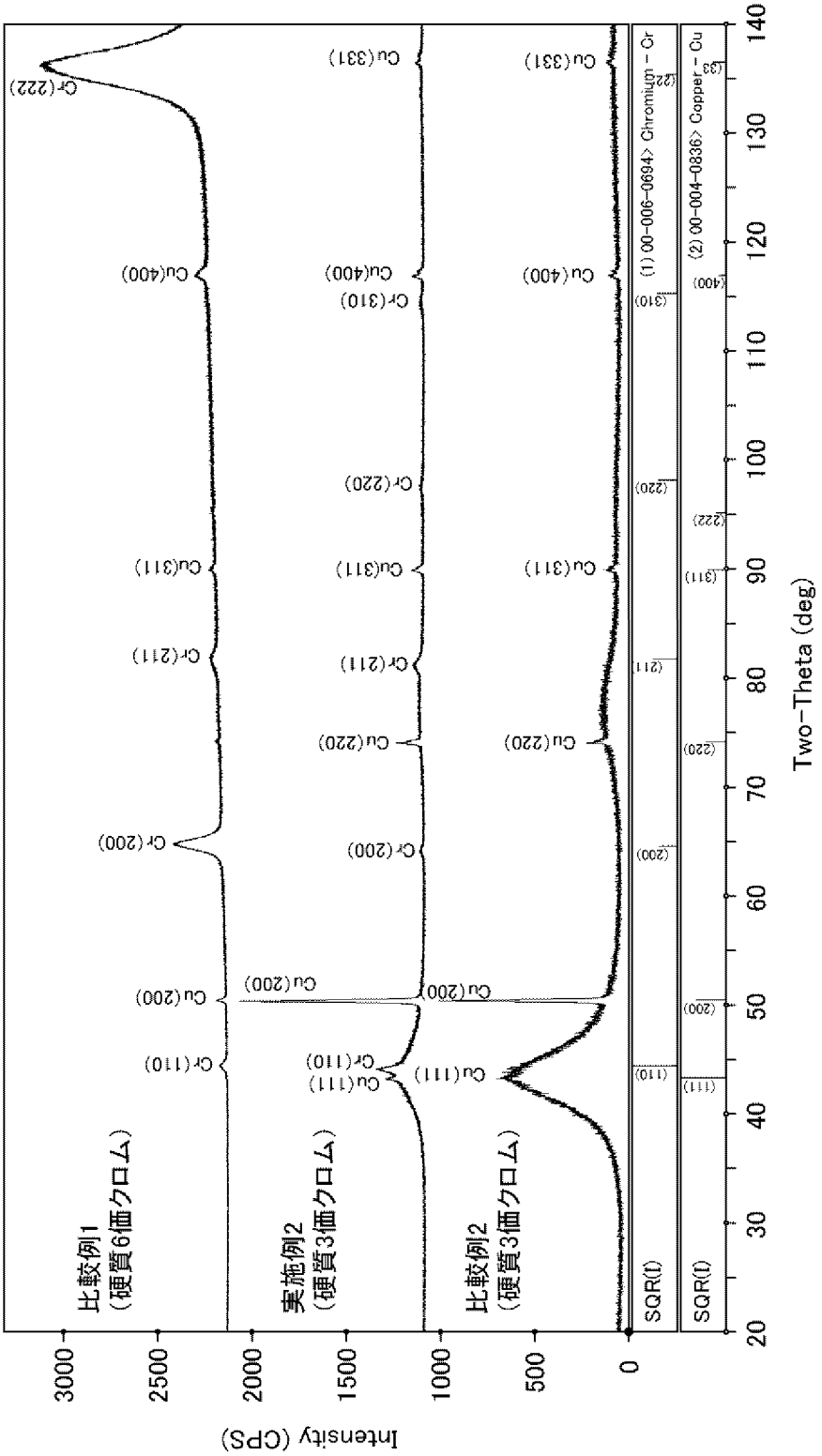
[図4]

図 4


120
100
80
60
40
20
0
結晶化率（%）
0
5
10
15
20
25
添加物含有量（mass%）

[図5]

図 5


比較例1
(硬質6価クロム)
実施例2
(硬質3価クロム)
比較例2
(硬質3価クロム)
Cr(222)
Cu(400)
Cu(331)
Cr(400)
Cr(310)
Cr(220)
Cu(311)
Cr(211)
Cu(220)
Cr(200)
Cu(200)
Cr(110)
Cu(111)
(1) 00-006-0694> Chromium - Cr
(2) 00-004-0836> Copper - Cu
SQR(I)
Intensity (CPS)
Two-Theta (deg)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/019224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C25D3/06(2006.01)i, C25D5/48(2006.01)i, C25D7/00(2006.01)i, F16F9/32(2006.01)i
FI: F16F9/32N, C25D5/48, C25D7/00C, C25D3/06
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.Cl. C25D3/06, C25D5/48, C25D7/00, F16F9/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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	WO 2018/003247 A1 (HITACHI AUTOMOTIVE SYSTEMS LTD.) 04 January 2018 (2018-01-04), paragraphs [0041]-[0043], claim 9, fig. 1	1-6
A	WO 2012/133613 A1 (NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) 04 October 2012 (2012-10-04), paragraphs [0030]-[0049]	1-6
A	WO 2006/043507 A1 (YAMAHA MOTOR CO., LTD.) 27 April 2006 (2006-04-27), paragraphs [0051]-[0056], fig. 2	1-6
A	JP 2000-1789 A (KAWASAKI STEEL CORP.) 07 January 2000 (2000-01-07), paragraphs [0017], [0054]	1-6

☐ 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	Date of mailing of the international search report
13 July 2021	27 July 2021
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/019224

WO 2018/003247 A1	04 January 2018	JP 2018-2844 A	
WO 2012/133613 A1	04 October 2012	(Family: none)	
WO 2006/043507 A1	27 April 2006	US 2008/0274373 A1 paragraphs [0065]-[0072], fig. 2 EP 1845176 A1	
JP 2000-1789 A	07 January 2000	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/019224

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C25D 3/06(2006.01)i; C25D 5/48(2006.01)i; C25D 7/00(2006.01)i; F16F 9/32(2006.01)i
FI: F16F9/32 N; C25D5/48; C25D7/00 C; C25D3/06

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））

C25D3/06; C25D5/48; C25D7/00; F16F9/32

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2018/003247 A1（日立オートモティブシステムズ株式会社）04.01.2018（2018-01-04） 段落００４１－００４３，請求項９，図１	1-6
A	WO 2012/133613 A1（日本化学工業株式会社）04.10.2012（2012-10-04） 段落００３０－００４９	1-6
A	WO 2006/043507 A1（ヤマハ発動機株式会社）27.04.2006（2006-04-27） 段落００５１－００５６，図２	1-6
A	JP 2000-1789 A（川崎製鉄株式会社）07.01.2000（2000-01-07） 段落００１７，００５４	1-6

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
13.07.2021	27.07.2021

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

熊谷　健治 3W 3819

電話番号 03-3581-1101 内線 3367

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/019224

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2018/003247 A1	04.01.2018	JP 2018-2844 A	
WO 2012/133613 A1	04.10.2012	（ファミリーなし）	
WO 2006/043507 A1	27.04.2006	US 2008/0274373 A1 段落００６５－００７２， 図２ EP 1845176 A1	
JP 2000-1789 A	07.01.2000	（ファミリーなし）	