

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3931003号
(P3931003)

(45) 発行日 平成19年6月13日(2007.6.13)

(24) 登録日 平成19年3月16日(2007.3.16)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 T 13/20 (2006.01)

H O 1 T 13/20 E

C 2 3 F 1/00 (2006.01)

C 2 3 F 1/00 1 O 3

C 2 5 D 7/00 (2006.01)

C 2 5 D 7/00 G

H O 1 T 21/02 (2006.01)

H O 1 T 21/02

請求項の数 9 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平11-240206
 (22) 出願日 平成11年8月26日(1999.8.26)
 (65) 公開番号 特開2001-68250(P2001-68250A)
 (43) 公開日 平成13年3月16日(2001.3.16)
 審査請求日 平成15年7月3日(2003.7.3)

前置審査

(73) 特許権者 000004547
 日本特殊陶業株式会社
 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
 (74) 代理人 100095751
 弁理士 菅原 正倫
 (72) 発明者 佐倉 明生
 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
 日本特殊陶業株式会社内

審査官 井上 茂夫

(56) 参考文献 特開平07-022154(JP, A)
 特開平08-236263(JP, A)
 特開平10-055874(JP, A)
 特公昭47-2003(JP, B1)
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スパークプラグの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

中心電極と、その中心電極の外側に設けられた絶縁体と、前記絶縁体の外側に設けられた主体金具と、前記中心電極との間に火花放電ギャップを形成するように、これと対向する形で配置された接地電極とを備え、前記火花放電ギャップに対応する位置において少なくとも前記接地電極側に高融点金属チップを溶接することにより放電面を有する貴金属発火部を形成したスパークプラグの製造方法であって、

筒状の前記主体金具の一方の開口部に前記接地電極の基端側が取り付けられた金具組立体を用意し、その金具組立体の主体金具と接地電極との外面に一括して、亜鉛を主成分とする亜鉛系メッキ層を形成する亜鉛系メッキ層形成工程と、

その亜鉛系メッキ層が形成された金具組立体に対し、前記主体金具外面の亜鉛系メッキ層は除去しつつ、前記接地電極の亜鉛系メッキ層のうち、少なくとも電極先端部に形成されているものを剥離除去する剥離工程と、

その剥離工程の終了後、剥離により露出した下地電極材料面に前記高融点金属チップを溶接する溶接工程と、

を含み、

前記剥離工程において、金具組立体を挿入可能な組立体挿入口が複数孔設された保持板を用意し、当該保持板の前記組立体挿入口に前記金具組立体を挿入して前記保持板によって前記金具組立体を支持した後、基端部が所定長さだけ液面上方に露出し、残余の先端部が剥離液中に位置するように、前記亜鉛系メッキ層の形成された前記接地電極を剥離液中

10

20

に浸漬して、その浸漬部分において前記亜鉛系メッキ層の剥離除去することを特徴とするスパークプラグの製造方法。

【請求項 2】

前記亜鉛系メッキ層の形成された接地電極を酸性剥離液中に浸漬することにより、前記亜鉛系メッキ層を無電解剥離する請求項 1 記載のスパークプラグの製造方法。

【請求項 3】

前記酸性剥離液として、硝酸、塩酸、硫酸及び有機酸の少なくとも 1 種を含有するものが使用される請求項 2 記載のスパークプラグの製造方法。

【請求項 4】

前記酸性剥離液として、硝酸と塩酸とを混合した酸液を使用する請求項 3 記載のスパークプラグの製造方法。

【請求項 5】

前記スパークプラグは、前記接地電極が側方に曲げ返され、その曲げ返された接地電極の先端部と前記中心電極の先端部との間に前記火花放電ギャップが形成されるものであり、

かつ前記金具組立体として、曲げ前の接地電極が前記主体金具の軸線方向に直線的に延びるように取り付けられたものが使用され、その金具組立体を前記接地電極の取り付けられている側が下向きとなるように保持して、該接地電極の先端部を前記剥離液中に浸漬する請求項 1 ないし 4 いずれか 1 項に記載のスパークプラグの製造方法。

【請求項 6】

前記高融点チップは Pt を主成分とするものが使用され、前記溶接を抵抗溶接により行う請求項 5 記載のスパークプラグの製造方法。

【請求項 7】

前記亜鉛系メッキ層の上にクロメート層を形成するクロメート処理工程を含み、そのクロメート処理工程を前記剥離工程の終了後に行う請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載のスパークプラグの製造方法。

【請求項 8】

中心電極と、その中心電極の外側に設けられた絶縁体と、前記絶縁体の外側に設けられた主体金具と、前記中心電極との間に火花放電ギャップを形成するように、これと対向する形で配置された接地電極とを備えたスパークプラグの製造方法であって、

筒状の前記主体金具の一方の開口部に前記接地電極の基端側が取り付けられた金具組立体を用意し、その金具組立体の主体金具と接地電極との外面に一括して、亜鉛を主成分とする亜鉛系メッキ層を形成し、金具組立体を挿入可能な組立体挿入口が複数孔設された保持板を用意し、当該保持板の前記組立体挿入口に亜鉛系メッキ層が形成された金具組立体を挿入して前記保持板によって前記金具組立体を支持した後、前記金具組立体の接地電極の基端部を所定長さだけ液面上方に露出し、残余の先端部が剥離液中に位置するように前記亜鉛系メッキ層の形成された前記接地電極を剥離液中に浸漬して、その浸漬部分において前記亜鉛系メッキ層の剥離除去して、金具組立体の主体金具と接地電極の基端部外面とに亜鉛系メッキ層を形成し、かつ接地電極の前記基端部を除く残余の部分には前記亜鉛系メッキ層を形成せず、下地電極材料面を露出させた状態となし、

その前記亜鉛系メッキ層の形成された金具組立体の前記下地電極材料面を含めた外面全体をクロメート処理液に浸漬して、前記亜鉛系メッキ層の上にクロメート処理を施すことを特徴とするスパークプラグの製造方法。

【請求項 9】

前記接地電極の、前記亜鉛系メッキ層の下地をなす下地電極材料層が Ni 基耐熱合金又は Fe 基耐熱合金により構成されている請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載のスパークプラグの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

10

20

30

40

50

本発明は内燃機関用のスパークプラグとその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

内燃機関、例えば自動車用等のガソリンエンジンの点火に使用されるスパークプラグは、中心電極の外側に絶縁体が、さらにその外側に主体金具が設けられ、中心電極との間に火花放電ギャップを形成する接地電極がその主体金具に取り付けられた構造を有する。そして、主体金具の外周面に形成された取付ねじ部により、エンジンのシリンダヘッドに取り付けて使用される。ところで主体金具は一般に炭素鋼等の鉄系材料で構成され、その表面には防食のために、亜鉛メッキが施されることが多い。また、防食性能を高めるために、亜鉛メッキ層の表面にさらにクロメート処理することも行われている。

10

【 0 0 0 3 】

ところで、主体金具に上記のような亜鉛メッキを施すには、いわゆるバレルメッキ処理を用いるのが、生産性向上の点で有効である。しかしながら、主体金具には上記の通り接地電極を抵抗溶接等により取り付ける必要があるが、その取付けをバレルメッキ後に行うと、亜鉛系メッキ層（あるいはクロメート層）の介在により溶接不良を起こしやすい。また、溶接部において亜鉛系メッキ層の破損が生ずるため、耐食性が低下する問題がある。従って、一般には、メッキ前に主体金具に接地電極を取り付けておき、その後、その接地電極が一体化された主体金具に、バレルメッキ等にて亜鉛メッキあるいはその後続くクロメート処理を行うようにしている。

【 0 0 0 4 】

20

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の方法では、主体金具に一体化された接地電極の表面にも亜鉛系メッキ層やクロメート層が形成されてしまい、例えば火花ギャップの形成予定面に絶縁性のクロメート層が形成されると、放電性能に悪影響が及ぶ欠点がある。また、近年、耐火花消耗性向上のために、中心電極と接地電極の火花ギャップに対応する位置に、PtやIr等の高融点金属を主体とするチップを溶接して発火部を形成したスパークプラグも普及している。しかし、接地電極側にこのような高融点金属チップを溶接する際に、上記のような亜鉛メッキ層やクロメート層が形成されていると溶接不良の原因となり、チップ剥離等の不具合につながる。

【 0 0 0 5 】

30

そこで、貴金属チップを溶接する接地電極の先端側表面には、亜鉛メッキ層を形成せずに電極下地表面を露出させ、ここに高融点金属チップを溶接することが行われている。そして、電極下地表面を露出させる方法として従来は、接地電極の先端部をゴムチューブ等で覆ってメッキ液と接触しないようにし、該先端部への亜鉛メッキ層の形成を阻止する方法が採用されているが、この方法はゴムチューブの装着等が面倒で自動化も困難であり、甚だ能率が悪い欠点がある。また、メッキ処理に関与しない接地電極の先端部分には、ゴムチューブ装着等のハンドリングを行う際に、油分や汚れ等の付着が起こりやすい。このような状態で高融点金属チップを溶接すると接合強度が損なわれ易く、チップ剥離等の不具合を生ずる場合がある。

【 0 0 0 6 】

40

本発明の課題は、主体金具と接地電極とを一体化した形で、接地電極先端部以外の部分に亜鉛メッキ層を効率的に形成することができるスパークプラグの製造方法と、それにより得られるスパークプラグであって、高融点金属チップを溶接した際にその接合強度が損なわれにくく、ひいてはチップ接合により形成された発火部の剥離等の不具合を生じにくいスパークプラグとを提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】

上記の課題を解決するために、本発明のスパークプラグの製造方法は、中心電極と、その中心電極の外側に設けられた絶縁体と、絶縁体の外側に設けられた主体金具と、中心電極との間に火花放電ギャップを形成するように、これと対向する形で配置された接地電極

50

とを備え、火花放電ギャップに対応する位置において少なくとも接地電極側に高融点金属チップを溶接することにより放電面を有する貴金属発火部を形成したスパークプラグの製造方法において、筒状の主体金具の一方の開口部に接地電極の基端側が取り付けられた金具組立体を用意し、その金具組立体の主体金具と接地電極との外面に一括して、亜鉛を主成分とする亜鉛系メッキ層を形成する亜鉛系メッキ層形成工程と、その亜鉛系メッキ層が形成された金具組立体に対し、接地電極の亜鉛系メッキ層のうち、少なくとも電極先端部に形成されているものを剥離除去する剥離工程と、その剥離工程の終了後、剥離により露出した下地電極材料面に高融点金属チップを溶接する溶接工程とを含むことを特徴とする。

【 0 0 0 8 】

なお、本明細書にて、「主成分」（「主体」あるいは「主に」等も同義）とは、着目している物質において、含有率の最も高い成分を意味する。

【 0 0 0 9 】

上記の方法によれば、主体金具に接地電極の基端側を取り付けた金具組立体の外面に一括して亜鉛系メッキ層を形成し、その後、電極先端側に形成されている亜鉛系メッキ層を剥離除去し、その剥離により露出した下地電極材料面に高融点金属チップを溶接して発火部を形成するようにしている。すなわち、従来のように、接地電極先端部にメッキ層を形成しないためのゴムチューブ等によるマスキングが不要となるので、高融点金属の発火部を接地電極に形成するタイプのスパークプラグを極めて高能率にて製造することが可能となる。また、亜鉛系メッキ層の剥離後は、マスキング処理が介在しない分、汚れや油分等の付着も生じにくくなり、また、剥離処理により下地電極材料の表層部が適度に除去されてさらに浄化が進む効果も期待できる。その結果、高融点金属チップの溶接強度が高められ、発火部剥離等の不具合が生じにくくなる。

【 0 0 1 0 】

剥離工程としては、イオンエッチングやショットブラストといった物理的な除去方法も可能であるが、亜鉛系メッキ層の形成された接地電極を剥離液に浸漬することにより、亜鉛系メッキ層を化学的に剥離除去する方法を採用すれば、能率をさらに高めることができる。また、剥離液によるエッチング効果により、下地電極材料面の清浄化もさらに進みやすくなる。

【 0 0 1 1 】

このような化学的な剥離除去方法としては、具体的には、亜鉛系メッキ層の形成された接地電極を酸性剥離液中に浸漬することにより、亜鉛系メッキ層を無電解剥離する方法を例示できる。このような酸性剥離液として、硝酸、塩酸、硫酸及び有機酸の少なくとも1種を含有するものが、亜鉛系メッキ層の剥離・除去効果に優れるので、本発明に効果的に使用することができる。とりわけ、硝酸と塩酸とを混合した酸液は、亜鉛系メッキ層の剥離効果に優れるばかりでなく、Ni系金属材料（例えばNi基耐熱合金等のNi合金）やFe基耐熱合金などで下地電極材料が構成されている場合に、下地を痛めにくく変色等も生じにくい。また、処理後の下地金属材料面の、高融点金属チップに対する溶接性も良好である。

【 0 0 1 2 】

接地電極の先端側の亜鉛系メッキ層のみを剥離する方法としては、金具組立体を挿入可能な組立体挿入口が複数孔設された保持板を用意し、当該保持板の前記組立体挿入口に前記金具組立体を挿入して前記保持板によって前記金具組立体を支持した後、基端部が所定長さだけ液面上方に露出し、残余の先端部が剥離液中に位置するように接地電極を剥離液中に浸漬して、その浸漬部分においてのみ亜鉛系メッキ層の剥離を行う方法が合理的である。これによれば、接地電極の剥離液に対する浸漬深さを調整するのみで、先端側の所期の長さによって亜鉛系メッキ層の剥離を行うことができる。

【 0 0 1 3 】

例えば、スパークプラグが、接地電極が側方に曲げ返され、その曲げ返された接地電極の先端部と中心電極の先端部との間に火花放電ギャップが形成されるタイプのものである場

10

20

30

40

50

合には、具体的に下記のような方法が有効である。すなわち、金具組立体として、曲げ前の接地電極が主体金具の軸線方向に直線的に延びるように取り付けられたものが使用され、その金具組立体を接地電極の取り付けられている側が下向きとなるように保持して、該接地電極の先端部を剥離液中に浸漬する。この方法によれば、剥離液の液面高さを一定に維持すれば、主体金具の高さ方向の保持位置を治具等により固定とする形で、常に一定の長さの亜鉛系メッキ層の剥離領域を簡単に形成できる利点がある。

【 0 0 1 4 】

次に、接地電極側の高融点チップとしては、Ptを主成分とするPt系金属チップを使用すれば、溶接を抵抗溶接により簡単に行うことができる。また、亜鉛系メッキ層の剥離により形成される下地金属材料側の溶接面（露出面）は、酸剥離により活性化するので、抵抗溶接の際にチップと下地金属材料との間の相互拡散が進行しやすくなり、得られる発火部の溶接強度が大幅に高められる。このような効果は、下地金属材料がNi系金属（例えばNi基耐熱合金等のNi合金）やFe基耐熱合金等で構成されている場合に特に顕著である。

10

【 0 0 1 5 】

例えば、接地電極の下地電極材料層がNiを主体とするNi系金属あるいはFeを主体とするFe系金属にて構成される場合、上記の製法により、以下のような本発明特有のスパークプラグが得られる。すなわち、該スパークプラグは、

中心電極と、その中心電極の外側に設けられた絶縁体と、絶縁体の外側に設けられた主体金具と、中心電極との間に火花放電ギャップを形成するように、これと対向する形で配置された接地電極とを備え、

20

主体金具の外面と、該主体金具に接合される接地電極の基端部外面とが、亜鉛を主成分とする亜鉛系メッキ層と、その亜鉛系メッキ層の表面を覆うクロメート層とを含む亜鉛クロメート層により覆われるとともに、接地電極の先端部には、Niを主体とするNi系金属又はFeを主体とするFe系金属にて下地電極材料層の露出部が形成されており、かつ、下地電極材料層の露出部の、火花放電ギャップに対応する位置において接地電極側に、Ptを主成分とするPt系金属チップを溶接することにより貴金属発火部が形成されており、

かつ、貴金属発火部と接地電極との接合界面に対応して形成される拡散層の平均的な厚さが10 μm以上であることを特徴とする。

30

【 0 0 1 6 】

すなわち、チップと下地金属材料との間の相互拡散が進行しやすくなることで、貴金属発火部と接地電極との接合界面に対応して形成される拡散層の平均的な厚さが10 μm以上確保され、発火部の接合強度が大幅に高められる。その結果、高負荷運転時等においてもチップ剥離等の不具合が生じにくくなる。

【 0 0 1 7 】

次に、主体金具の耐食性を一層高めるためには、亜鉛系メッキ層の上にクロメート層を形成するクロメート処理工程を行うことが有効である。そして、該方法は、接地電極側に高融点金属からなる発火部を形成するか否かに拘わらず実施可能であり、これに対応する本発明のスパークプラグの製法は、

40

その中心電極の外側に設けられた絶縁体と、絶縁体の外側に設けられた主体金具と、中心電極との間に火花放電ギャップを形成するように、これと対向する形で配置された接地電極とを備えたスパークプラグの製造方法において、

筒状の主体金具の一方の開口部に接地電極の基端側が取り付けられた金具組立体を用意し、その金具組立体の主体金具と接地電極の基端部外面とに一亜鉛を主成分とする亜鉛系メッキ層を形成し、かつ接地電極の基端部を除く残余の部分には亜鉛系メッキ層を形成せず、下地電極材料面を露出させた状態となし、

その亜鉛系メッキ層の形成された金具組立体の下地電極材料面を含めた外面全体をクロメート処理液に浸漬して、亜鉛系メッキ層の上にクロメート処理を施すことを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

50

また、上記製法により、以下のような本発明特有の構成を有するスパークプラグが実現できる。すなわち、該スパークプラグは、中心電極と、その中心電極の外側に設けられた絶縁体と、絶縁体の外側に設けられた主体金具と、中心電極との間に火花放電ギャップを形成するように、これと対向する形で配置された接地電極とを備え、

主体金具の外面と、該主体金具に接合される接地電極の基端部外面とが、亜鉛を主成分とする亜鉛系メッキ層と、その亜鉛系メッキ層の表面を覆うクロメート層とを含む亜鉛クロメート層により覆われるとともに、接地電極の先端部には下地電極材料層の露出部が形成されており、

その亜鉛クロメート層においてクロメート層は、亜鉛系メッキ層の接地電極の軸線方向端面を覆う形態にて形成されていることを特徴とする。

10

【0019】

この場合、上記のクロメート処理工程を剥離工程の終了後に行うことが望ましい。例えば剥離液への浸漬による化学的な解剥離を行う場合、クロメート処理工程の終了後に剥離工程を行おうとすると、形成されるクロメート層が保護膜となって、亜鉛系メッキ層の剥離が却って困難になる場合がある。また、クロメート層形成後に剥離を行った場合、図6(d)に示すように、下地金属材料の露出面(140a)と、残留している層(141, 142)との境界位置には、亜鉛系メッキ層141の端面が露出してしまい、亜鉛系メッキ層の腐食が進行しやすくなる場合がある。しかしながら、亜鉛系メッキ層141の剥離後にクロメート処理を行えば、図6(c)に示すように、亜鉛系メッキ層(141)の端面も含めてクロメート層(142)により被覆することができ、耐食性を一層高めることができる。

20

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態に付き、図面に示す実施例を参照して説明する。図1及び図2は、本発明に係るスパークプラグの一実施例を示す。該スパークプラグ100は、筒状の主体金具1、先端部21が突出するようにその主体金具1の内側に嵌め込まれた絶縁体2、先端に形成された高融点金属発火部31を突出させた状態で絶縁体2の内側に設けられた中心電極3、及び主体金具1に一端が溶接等により結合されるとともに他端側が側方に曲げ返されて、その側面が中心電極3の先端部と対向するように配置された接地電極4等を備えている。また、接地電極4には上記高融点金属発火部31に対向するPt系金属発火部(これも、高融点金属発火部の一つとみなす)32が形成されており、それら高融点金属発火部31と、Pt系金属発火部32との間の隙間が火花放電ギャップgとされている。

30

【0021】

なお、本明細書でいう「発火部」とは、接合された被固着部材のうち、溶接による組成変動の影響を受けていない部分(例えば、溶接により接地電極ないし中心電極の材料と合金化した部分を除く残余の部分)を指すものとする。

【0022】

絶縁体2は、例えばアルミナあるいは窒化アルミニウム等のセラミック焼結体により構成され、その内部には自身の軸方向に沿って中心電極3を嵌め込むための貫通孔6を有している。貫通孔6の一方の端部側に端子金具13が挿入・固定され、同じく他方の端部側に中心電極3が挿入・固定されている。また、該貫通孔6内において端子金具13と中心電極3との間に抵抗体15が配置されている。この抵抗体15の両端部は、導電性ガラスシール層16, 17を介して中心電極3と端子金具13とにそれぞれ電氣的に接続されている。

40

【0023】

主体金具1は、炭素鋼等の金属により円筒状に形成されており、スパークプラグ100のハウジングを構成するとともに、その外周面には、プラグ100を図示しないエンジンブロックに取り付けるためのねじ部7が形成されている。なお、1eは、主体金具1を取り付ける際に、スパナやレンチ等の工具を係合させる工具係合部であり、六角状の軸断面形

50

状を有している。他方、主体金具 1 の後方側開口部内面と、絶縁体 2 の外面との間には、フランジ状の突出部 2 e の後方側周縁と係合するリング状の線パッキン 6 2 が配置され、そのさらに後方側にはタルク等の充填層 6 1 を介してリング状のパッキン 6 0 が配置されている。そして、絶縁体 2 を主体金具 1 に向けて前方側に押し込み、その状態で主体金具 1 の開口縁をパッキン 6 0 に向けて内側に加締めることにより加締め部 1 d が形成され、主体金具 1 が絶縁体 2 に対して固定されている。

【 0 0 2 4 】

また、主体金具 1 のねじ部 7 の基端部には、ガスケット 3 0 がはめ込まれている。このガスケット 3 0 は、炭素鋼等の金属板素材を曲げ加工したリング状の部品であり、ねじ部 7 をシリンダヘッド側のねじ孔にねじ込むことにより、主体金具 1 側のフランジ状のガスシール部 1 f とねじ孔の開口周縁部との間で、軸線方向に圧縮されてつぶれるように変形し、ねじ孔とねじ部 7 との間の隙間をシールする役割を果たす。

10

【 0 0 2 5 】

次に、主体金具 1 の下地層（例えば炭素鋼）4 0 外面全体には防食のための亜鉛メッキ層 4 1（亜鉛系メッキ層）が形成され、そのさらに外側がクロメート層 4 2 で覆われて、亜鉛クロメート層が形成されている。また、ガスケット 3 0 の外面にも、同様に亜鉛メッキ層 4 5 とクロメート層 4 6 とからなる亜鉛クロメート層が形成されている。そして、図 1 に示すように、主体金具 1 側の亜鉛メッキ層 4 1 とクロメート層 4 2 とは、接地電極 4 の基端部までを覆っており、該接地電極 4 の残余の先端側は、下地金属材料 1 4 0 の表面が露出する形となっている。そして、クロメート層 1 4 2 は、亜鉛メッキ層 1 4 1 の接地電極 4 の軸線方向端面を覆う形態にて形成されている。

20

【 0 0 2 6 】

主体金具 1 及びガスケット 3 0 の亜鉛メッキ層及びクロメート層は、いずれも同一の方法によって形成されるものであり、以下、主体金具 1 側で代表させて説明を行う。亜鉛メッキ層 4 1 は、公知の電解亜鉛メッキ法により形成されるものであり、厚さは、例えば 3 ~ 10 μm 程度とされる。この厚さが 3 μm 未満では耐食性を十分に確保できなくなる場合がある。逆に、10 μm を超える膜厚は耐食性確保という観点においては過剰スペックであり、またメッキ時間も長くなって製造能率が低下するので、コストアップにつながる。

【 0 0 2 7 】

一方、クロメート層 4 2 は、一般に使用される黄色クロメート被膜を用いてもよいが、黄色クロメート被膜は、クロム成分の一部が六価クロムの形で含有されていることが災いして、環境保護に対する関心が地球規模で高まりつつある近年では次第に敬遠されるようになってきている。この観点においてクロメート層は、含有されるクロム成分の 95 重量%以上が三価クロムである三価クロム系クロメート層を使用することが望ましい。

30

【 0 0 2 8 】

クロメート層 4 2 を三価クロム系クロメート被膜とする場合、例えばユニクロ等と通称される光沢クロメート被膜、あるいは青色クロメート被膜層等の従来の三価クロム系クロメート被膜の場合、その形成膜厚が最大で 0 . 1 μm 程度と薄いため、スパークプラグの主たる使用環境において主体金具に対し十分な耐食性と耐熱性が確保できない場合がある。そこで、クロメート層 4 2 の膜厚を 0 . 2 μm 以上に確保することにより、三価クロムが主体のクロメート被膜の防食性能が大幅に向上し、主体金具に腐食に対する耐久性を十分に付与することができるようになる。また、温度が上昇しやすく酸のアタック等も受けやすいスパークプラグ特有の環境においても、主体金具 1 の耐食性を十分に維持することができるようになる。クロメート層 4 2 の膜厚が 0 . 2 μm 未満では、防食性能と耐熱性を十分に確保できなくなる。また、膜厚が 0 . 5 μm を超えると、層にクラックを生じたり（例えば組付け等における加工時）、あるいは層の脱落等が生じやすくなって、却って防食性能が損なわれることにつながる。クロメート層 4 2 の膜厚は、望ましくは 0 . 3 ~ 0 . 5 μm とするのがよい。また、クロメート層 4 2 は、六価クロムを実質的に含有しないものとなっていることが望ましい。

40

【 0 0 2 9 】

50

次に、中心電極 3 及び接地電極 4 は、上記の亜鉛クロメート層の下地をなす金属材料として、Ni 又は Fe を主成分とする耐熱合金にて構成されている。例えば、Ni 又は Fe を主成分とする耐熱合金としては、次のようなものが使用可能である。

1 Ni 基耐熱合金：本明細書では、Ni を 40 ~ 85 重量% 含有し、残部の主体が、Cr、Co、Mo、W、Nb、Al、Ti 及び Fe の 1 種又は 2 種以上からなる耐熱合金を総称する。具体的には、次のようなものが使用できる（いずれも商品名；なお、合金組成については、文献（改訂 3 版金属データブック（丸善）；p 138）に記載されているので、詳細な説明は行わない）：

ASTROLOY、CABOT 214、D-979、HASTELLOY C22、HASTELLOY C276、HASTELLOY G30、HASTELLOY S、HASTELLOY X、HAYNES 230、INCONEL 587、INCONEL 597、INCONEL 600、INCONEL 601、INCONEL 617、INCONEL 625、INCONEL 706、INCONEL 718、INCONEL X750、KSN、M-252、NIMONIC 75、NIMONIC 80A、NIMONIC 90、NIMONIC 105、NIMONIC 115、NIMONIC 263、NIMONIC 942、NIMONIC PE11、NIMONIC PE16、NIMONIC PK33、PYROMET 860、RENE 41、RENE 95、SSS 113MA、UDIMET 400、UDIMET 500、UDIMET 520、UDIMET 630、UDIMET 700、UDIMET 710、UDIMET 720、UNITEP AF2-1 DA6、WASPALLOY。

【0030】

2 Fe 基耐熱合金：本明細書では、Fe を 20 ~ 60 重量% 含有し、残部の主体が、Cr、Co、Mo、W、Nb、Al、Ti 及び Ni の 1 種又は 2 種以上からなる耐熱合金を総称する。具体的には、次のようなものが使用できる（いずれも商品名；なお、合金組成については、文献（改訂 3 版金属データブック（丸善）；p 138）に記載されているので、詳細な説明は行わない）；

A-286、ALLOY 901、DISCALOY、HAYNES 556、INCOLOY 800、INCOLOY 801、INCOLOY 802、INCOLOY 807、INCOLOY 825、INCOLOY 903、INCOLOY 907、INCOLOY 909、N-155、PYROMET CTX-1、PYROMET CTX-3、S-590、V-57、PYROMET CTX-1、16-25-6、17-14CuMo、19-9DL、20-Cb3。

【0031】

なお、本実施例では中心電極 3 及び接地電極 4 とともに INCONEL 600 を使用している（ただし、内部に熱引き向上用の Cu 系金属層を挿入してもよい）。その概略組成は、Ni : 76 重量% - Cr : 15.5 重量% - Fe : 8 重量% である。

【0032】

次に、中心電極 3 側の高融点金属発火部 31（ひいては、それを形成するためのチップ 31'）は、Ir、Rh、Pt、W、Re 及び Ru のいずれかを主成分とする高融点金属、例えば Ir を主成分とする高融点金属を主体に構成されている。これらの高融点金属の使用により、中心電極の温度が上昇しやすい環境下においても、発火部の耐消耗性を良好なものとすることができる。また、上記のような耐熱合金に対する溶接性も良好である。他方、接地電極側の Pt 系金属発火部 32（ひいては、それを形成するためのチップ 32'）は、Pt 単体の他、Pt - Ni 合金（例えば Pt - 1 ~ 30 重量% Ni 合金）、Pt - Ir 合金、Pt - Ir - Ni 合金等にて構成される。Pt 系金属発火部 32 は、亜鉛クロメート層に覆われない下地金属材料層 140 の露出表面（下地金属材料面）に、Pt 系金属チップ 32' を抵抗溶接により接合して形成したものである。

【0033】

なお、高融点金属発火部 31 を Ir を主体に構成する場合、Ir が高温域において酸化・揮発しやすい性質を有しているため、そのまま発火部に使用すると、火花消耗よりも酸化・揮発による消耗が問題となる欠点がある。そこで、高融点金属発火部を、Ir を主成分として、Pt、Rh、Ru、Pd 及び Re の 1 種または 2 種以上を添加した Ir 合金を主体に構成することで、このような Ir の酸化揮発を効果的に抑制することができ、発火部の耐消耗性を良好なものとすることができる。

【0034】

上記スパークプラグ 100 の製造方法について説明する。

まず、主体金具 1 への亜鉛クロメート層の形成を以下のようにして行う。主体金具 1 には

10

20

30

40

50

、その取付ねじ部 7 側の開口部に接地電極 4 の基端側を溶接により取り付け、金具組立体 W としておく。この段階で接地電極 4 は曲げ加工前であり、主体金具 1 の軸線方向に直線的に延びた状態となっている。これに、図 3 に示すパレルメッキ装置 199 を用いてパレルメッキにより亜鉛メッキを施す。パレルメッキ装置 199 においては、壁面が網や穴開き板等により液通に構成された保持容器 202 内に、複数の金具組立体 W がバラ積み状態で挿入され、メッキ層 200 内の亜鉛メッキ浴 L1 内に浸漬される。また、メッキ浴 L1 中には対向電極 203 が配置される。モータ 201 により保持容器 202 を水平な回転軸線周りに回転駆動しながら、保持容器 202 内の通電電極 205 を介して、金具組立体 W と対向電極 203 との間で直流電源 204 により通電すれば、金具組立体 W は接地電極 4 を含むその外面全面に亜鉛メッキが施されることとなる。パレルメッキは、上記のような回転パレルメッキの他、揺動パレルメッキを採用することも可能である。

10

【0035】

上記のように亜鉛メッキを施すと、図 6 (a) に示すように、亜鉛メッキ層 141 は、接地電極 4 の全面、すなわち下地金属材料層 140 の全面に形成される。図 2 に示すように、接地電極 4 の先端部へは、貴金属チップ、例えば Pt 系金属チップ 32' が溶接されて発火部 32 が形成されるが、亜鉛メッキ層 141 が形成されたままであると、溶接部に亜鉛が溶け込んで発火部 32 の接合強度が大きく低下することにつながる。そこで、接地電極 4 に形成された亜鉛メッキ層 141 は、図 5 に示す工程にて、その先端側の部分だけが剥離される。

【0036】

20

この装置は、剥離液、例えば塩酸と硝酸とを含有する酸性剥離液 L3 が収容された剥離槽 210 を有する。剥離槽 210 の上面開口部は、組立体挿入口 212a が孔設された保持板 212 により塞がれている。そして、その組立体挿入口 212a には、接地電極 4 が下となるように組立体 W のねじ部 7 が軸線方向に挿入され、ガスシール部 1f において組立体挿入口 212a の内縁部に支持される。他方、剥離槽 210 の剥離液供給口 214 からは、ポンプ 213 により図示しない剥離液タンクより剥離液 L3 が供給される。そして、槽内に設けられた液面センサ 211 により液面レベルが検出されるとともに、液面レベルが低下した場合は、センサ 211 の検出信号を参照して制御部 212 がポンプ 213 を作動させ、剥離液 L3 の液面 SH の高さが一定に維持される。

【0037】

30

これにより、各組立体 W は保持板 212 により高さ方向の位置が固定され、その接地電極 4 は、基端側の一定長さを液面 SH の上方に突出させた状態にて、先端側が剥離液 L3 中に浸漬される。これにより、図 6 (b) に示すように、浸漬部分の亜鉛メッキ層 141 が溶解・剥離される。このとき、下地金属材料層 140 の露出表面 140a も酸によるエッチングを受けて活性化される。

【0038】

剥離液 L3 として、例えば硝酸と塩酸との水溶液を使用する場合、剥離効果を過不足なく生じさせるためには、硝酸の配合量は 10 ~ 30 重量%、塩酸の配合量は 20 ~ 30 重量%とするのがよい。また、塩酸の配合量 WHCl (重量%) と硝酸の配合量 WHNO3 (重量%) との比 WHCl / WHNO3 は 0.5 ~ 4 程度とすることが、剥離後の下地金属材料層の仕上がり状態を良好とする上で望ましい。

40

【0039】

なお、主体金具 1 のねじ部 7 の開口端面から液面 SH までの高さは、例えば 1 mm 以上となるように調整するのがよい。該高さが 1 mm 未満では、僅かな液面揺れが発生しただけで剥離液 L3 が主体金具 1 の端面に接触し、主体金具 1 側の望まざる部分まで亜鉛メッキ層 141 が剥離されたり、あるいは仮に剥離液 L1 が仮に接触しなくとも、酸成分を含んだ蒸気の影響を受けやすくなるので、耐食性確保の点で望ましくない。

【0040】

亜鉛メッキ層 141 の剥離が終了すればこれを一旦洗浄・乾燥し、クロメート処理を行う。この実施例では、図 4 に示すクロメート処理槽 200 (図 3 との共通の部分には同一の

50

符号を付与している)を用い、ここにクロメート処理液 L2を満たしてバレル方式にて処理を行っている。ただし、行うクロメート処理は非電解型のものであり、通電を行うための電極や電源は設けられていない(なおし、電解クロメート処理を行うことも可能であり、この場合は図3と同様の装置構成を採用すればよい)。

【0041】

クロメート処理液 L3としては、三価クロム塩と、三価クロムに対する錯化剤とを配合したものを用いることにより、一般的なクロメート処理法では困難な緻密で厚膜の三価クロム系クロメート層を形成することが可能となり、ひいては0.2~0.5 μmの三価クロム系のクロメート層を容易に形成できる。このようなクロメート処理液については、ドイツ公開特許公報DE19638176A1号に詳細が開示されている。以下に、その概略を説明する。

10

【0042】

前述の通り、クロメート層の形成過程は、処理浴中において下地金属(例えば亜鉛)の酸化溶出がまず起こり、その溶出した下地金属成分と、クロメートイオンを含有する溶液とが反応して、三価クロムが水酸基あるいは酸素のブリッジによってポリマー状の錯体を形成して下地金属表面上にゲル状に沈殿・堆積する機構が主体になっているというのが定説である。この場合、クロメート層が成長するためには、下地金属の溶出と、溶出した下地金属と浴中のクロメートイオンとの反応・堆積とが並行して進まなければならない。しかしながら、クロメート層がある程度堆積すると、浴液との界面を介した不均一反応である下地金属層の溶出反応が妨げられ、層の成長は停滞する。

【0043】

20

前記したドイツ公開特許公報の開示内容によれば、層の厚膜化を図るには、下地金属の溶解と、溶解した下地金属成分と三価クロムとの反応による層沈殿との速度を大きくしつつ、堆積したクロメート層の逆溶解の速度をなるべく小さくすることが重要である。そして、上記の方法では、適当な錯化剤を浴中に添加して三価クロムを錯体化することにより層沈殿が促進され、厚膜化が可能になると考えられる。

【0044】

錯化剤としては、各種キレート剤(ジカルボン酸、トリカルボン酸、オキシ酸(水酸基ジカルボン酸あるいは水酸基トリカルボン酸等:例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、アセレイン酸、セバシン酸、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、アスコルビン酸等)を用いることが有効であるが、他の錯化剤を用いてもよい。使用可能な錯化剤については、前記ドイツ特許公報に記載されている通りである。

30

【0045】

また、層厚さを大きくするには、クロメート処理浴の温度を20~80 程度に昇温することも有効である。浴温が20 未満では、昇温による層厚さ増大の効果がほとんど見込めず、80 以上では浴からの水分の蒸発が激しいため浴条件の制御が困難となる。また、クロメート浴への被処理物(主体金具、ガasketなど)の浸漬時間は20~80秒とするのがよい。浸漬時間が20秒未満になるとクロメート層の形成膜厚を十分に確保できなくなる場合がある。他方、浸漬時間が80秒を超えると、形成されたクロメート層が厚くなり過ぎ、層にクラックを生じたり(例えば組付け等における加工時)、あるいは層の脱落等が生じやすくなり、却って防食性能が損なわれる場合がある。

40

【0046】

他方、下地金属の溶解促進を図るには、沈殿形成された層の再溶解が激しくならない範囲にて、クロメート処理液のpHを下げることを有効である。望ましいpHの範囲は、例えば1.5~3程度である。また、沈殿形成された層の再溶解を抑制するには、層中にニッケル、コバルトあるいは銅などの再溶解しにくい水酸化物を層に組み込むことが有効である。この目的のため、クロメート処理浴中に、上記金属の化合物を溶解・配合することができる。

【0047】

他方、本発明者らがさらに検討を重ねた結果、クロメート層中のナトリウム成分の含有量

50

が2～7重量%となるように、所定量のナトリウム塩（例えば、硝酸ナトリウムなど）をクロメート処理浴中に配合することで、緻密なクロメート層を厚膜に形成することが一層容易となることが判明した。その詳細な機構については不明であるが、ナトリウムイオンがクロメート層中に取り込まれると、クロメート層の処理浴中への再溶解がより起こりにくくなるためではないかと推測される。クロメート層中のナトリウム成分の含有量が2～7重量%の範囲を外れると、クロメート層の厚膜を0.2 μm以上に確保するのが困難となる場合がある。なお、クロメート処理層中のナトリウム成分の含有量は、より望ましくは2～6重量%とするのがよい。

【0048】

なお、ガスケット30に対して亜鉛クロメート層を形成する場合も、上記工程において主体金具1（あるいは組立体W）をガスケットに置き換えることにより、剥離処理を行わない点を除いては全く同様の方法が適用できる。

【0049】

さて、上記のクロメート処理においては、図4に示すように、組立体Wは亜鉛メッキ層141が剥離された接地電極4の先端側表面を含めて、その全面がクロメート処理液に浸漬される。しかしながら、図6(c)に示すように、クロメート層142が形成されるのは、亜鉛との置換反応が進行可能な亜鉛メッキ層141の表面のみであり、下地金属材料の露出表面140aにはクロメート層の形成はほとんど進行しない。他方、亜鉛メッキ層141においては、その端面でもクロメート層の形成が進行し、最終的に亜鉛メッキ層141は端面も含めてクロメート層142により覆われ、露出部がほとんど生じなくなる。これが、スパークプラグ使用時の亜鉛メッキ層141の腐食進行を抑制する上で有利であることはいうまでもない。

【0050】

次に、図2に戻り、発火部31、32の形成方法の一例を説明する。これら発火部31、32の形成は、主体金具1への絶縁体2あるいは中心電極3を組み付ける前にそれぞれ完了させておく。まず、中心電極側高融点金属発火部31であるが、中心電極3の先端面に発火部31の構成高融点金属からなるチップ（例えば円板状のもの）を位置決めした後、環状の溶接ビード10を形成することにより、チップを中心電極3に接合して発火部31となす。

【0051】

一方、接地電極4側のPt系金属発火部32は、次のようにして形成する。まず、図7に示すように、中心電極3側の発火部31に対応する位置において接地電極4の側面に同様の位置決め凹部4aを形成する。そして、例えばPt系金属ロッドを放電加工等により輪切りにしたり、あるいはPt系金属板の打抜き加工により形成された円板状のPt系金属チップ（以下、単にチップともいう）32'を位置決め凹部4bに嵌め入れる。続いて、接地電極4とチップ材32'を通電電極150、150により挟持し、図示しない溶接電源により通電することで、層状の拡散層（溶接部）32aを形成する。

【0052】

接地電極4の側面に発火部32を形成する場合、チップ32'をレーザー溶接にて接合してもよいのであるが、横方向に伸びる電極4にチップ32'を位置決めした状態で、レーザービーム発生部と電極4とを、チップ32'の周方向に相対回転させる必要があるため、幾分面倒である。しかしながら、Pt系金属を発火部の材質として採用すれば、Ir等と比較すれば低融点であるため、抵抗溶接等の簡易な溶接方法を採用しても十分な接合強度を達成できる。

【0053】

また、中心電極3側を負とする極性で使用する一般的なスパークプラグでは、中心電極3の先端部に形成された発火部は31温度上昇しやすく、火花放電に由来する正イオンのアタックも非常に受けやすいため消耗しやすいが、接地電極4側の発火部32は、これに比べれば温度上昇が小さく正イオンのアタックも受けにくいので、中心電極3側の発火部31ほどには消耗は進行しにくい。従って、接地電極4側の発火部32は、Pt系金属でも

10

20

30

40

50

耐消耗性レベルは十分であり、抵抗溶接を採用しても剥離等の問題はほとんど生じない。さらに、Pt系金属は加工性も良好で、発火部形成のための金属部材の製造も容易である。

【0054】

さて、このようにして形成した発火部32は、亜鉛メッキ141層の剥離により形成される下地金属材料側の露出表面140aが酸剥離により活性化するので、抵抗溶接の際にチップ32'と下地金属材料層140との間の相互拡散が進行しやすい。その結果、発火部32と接地電極4との接合界面に対応して形成される拡散層32aの平均的な厚さを大きくすること、具体的にはこれを10μm以上確保できるようになり、発火部32の接合強度を大幅に高めることができる。

10

【0055】

なお、拡散層32aの厚さは以下のように定義する。まず、図7(b)に示すように、発火部32と下地金属材料層140との接合部に対し、その発火面32aと直交する断面を取り、該断面上にて発火面32bと直交する向きに分析ラインを設定する。そして、その分析ラインに沿って電子線微小分析(Electron Probe Micro Analysis: EPMA)により、発火部32の主成分たるPtと、下地金属材料層140の主成分、ここではNiとの、特性X線強度分布の線分析プロファイル測定する。なお、得られた線分析プロファイルは、ノイズ除去のために波長1μm未満の微小な強度変動成分をフィルタリングにより除去しておくことが望ましい。

【0056】

20

次に、図8に示すように、発火部32中の平均的なPt特性X線の強度を I_{Pt1} 、同じくNi特性X線の強度を I_{Ni2} とする一方、下地金属材料層140の平均的なNi特性X線の強度を I_{Ni1} 、同じくPt特性X線の強度を I_{Pt2} とする。次に、上記分析ラインに沿って得られたPt及びNiの各線分析プロファイルを、縦軸を特性X線強度 I 、横軸を分析ラインに沿って測定した距離 x にて表される座標平面上にて表す。Ni線分析プロファイル PF_{Ni} と、 $I = I_{Ni1} - 0.01(I_{Ni1} - I_{Ni2})$ を表す直線との交点の x 座標を x_1 、同じくPt線分析プロファイル PF_{Pt} と、 $I = I_{Pt2} + 0.01(I_{Pt} - I_{Pt2})$ を表す直線との交点の x 座標を x_2 として、 $(x_1 + x_2) / 2 = x_{m1}$ として定める。また、同様にしてPt線分析プロファイル PF_{Pt} と、 $I = I_{Pt1} - 0.01(I_{Pt} - I_{Pt2})$ を表す直線との交点の x 座標を x_3 、Ni線分析プロファイル PF_{Ni} と、 $I = I_{Ni2} + 0.01(I_{Ni1} - I_{Ni2})$ を表す直線との交点の x 座標を x_4 として、 $(x_3 + x_4) / 2 = x_{m2}$ として定める。そして、拡散層の厚さ t は、 $t = |x_{m1} - x_{m2}|$ にて定義する。なお、分析ラインの設定位置により t の測定値が変動する場合は、分析ラインの位置を変えながら複数点の測定を行い、それらの平均的な値として求めることが望ましい。

30

【0057】

発火部31及び32の形成が終了すれば、主体金具1に対し絶縁体2及び中心電極3等を組み付け、さらに発火部31と発火部32とが図2に示す位置関係で互いに対向するように、接地電極4に曲げ加工を施せば、図1に示すスパークプラグ100が完成する。

【0058】

【実験例】

40

以下、本発明の効果を確認するために以下の実験を行った。まず、接地電極4の素材としてINCONEL 600の線材(1.5mm×2.8mmの角状断面)を用意し、長さ14mmに切断した。一方、JIS G 3539に規定された冷間圧造用炭素鋼線SWCH8Aを素材として用い、図1に示す形状の主体金具1を冷間鍛造により製造した。なお、主体金具1のねじ部7の呼び径は14mmであり、軸方向長さは約19mmとした。次いで、これに上記のINCONEL 600の線材を抵抗溶接により接合して、図3に示す組立体Wを作成した。そして、その組立体Wに対し、図3のパレルメッキ装置により、公知のアルカリシアン化物浴を用いた電解亜鉛メッキ処理を施し、膜厚約6μmの亜鉛メッキ層を形成した。

【0059】

次に、剥離液として表1に示す各種組成にて硝酸あるいは塩酸を含有した水溶液を用意し

50

、図5に示す方法により接地電極4から亜鉛メッキ層を剥離した。ただし、主体金具1のねじ部7の開口端面から液面SHまでの高さは1mmとし、浸漬時間は120秒とした。

【0060】

亜鉛メッキ層の剥離が終了した組立体Wは洗浄後、図4に示す装置を用いてクロメート処理を行った。ただし、クロメート処理浴は、脱イオン水に対し1リットル当り、塩化クロム(III)($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を50g、硝酸コバルト(II)($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)を3g、硝酸ナトリウム(NaNO_3)を100g、マロン酸31.2gの割合で溶解することにより建浴し、ヒータにより液温60に保持するとともに、浴のpHを苛性ソーダ水溶液の添加により2.0に調整した。またクロメート処理液への浸漬時間は60秒とし、水洗・乾燥後、80の温風により乾燥した。形成されたクロメート層の膜厚をSEMにより測定したところ、約0.30 μm であり、図6(c)に示すように亜鉛メッキ層141の端面部分も、クロメート層142にて覆われていることを確認した。なお、比較のため、亜鉛メッキ層の剥離を行わない試験品も合わせて作成した(表1：試験品2)。

【0061】

次いで、接地電極4の先端部(露出表面)にPtチップ(直径1.5mm、厚さ0.2mm)を、図7(a)に示す抵抗溶接により接合し、発火部32を形成した。ただし、溶接条件は、通電電極150, 150間の加圧荷重を40kgf、二次電流を1kAとした。なお、比較のため、亜鉛クロメート処理を施す前の組立体についても、接地電極4へのチップの溶接を行った(表1：試験品1)。

【0062】

こうして発火部32を形成した組立体の評価を以下のようにして行った。まず、クロメート処理後の接地電極4の外観について、特に亜鉛メッキ層の剥離境界部分を目視観察し、大きな変色が観察されたものを、変色がほとんど観察されなかったものを、変色が全く観察されなかったものとして評価した。

【0063】

また、耐食性については、JISH8502に規定されたメッキの耐食性試験方法における「5.中性塩水噴霧試験方法」を48時間まで行った。評価は、亜鉛メッキ層の腐食に由来する白錆が、その亜鉛クロメート層の全面積のおよそ10%以上現われたものを×、白錆びの発生はあったが、面積率が10%未満であったものを、白錆びの発生が認められなかったものとした。

【0064】

また、溶接性については、バーナーにより接地電極4を最高到達温度が900となる用に2分加熱した後、室温にて1分放冷するサイクルを1000回繰返し、断面組織を光学顕微鏡にて観察することにより、チップ剥離が生じていたものを×、剥離が特に認められなかったものとして評価した。

【0065】

【表1】

10

20

30

	剥離液組成 (重量%)		外観	塩水噴霧	溶接性
	HNO ₃	HCL			
1 *	めっきなし		—	—	—
2 *	剥離なし		◎	◎	×
3	30	0	△	◎	◎
4	0	30	△	◎	◎
5	25	25	○	◎	◎
6	15	30	◎	◎	◎

*は本発明の範囲外であることを示す。
#は、クロメート処理後に剥離を行ったもの。

【 0 0 6 6 】

この結果を見てもわかる通り亜鉛メッキ層を酸剥離した後クロメート処理したものについては、いずれも塩水噴霧試験及び溶接性ともに優れた結果を示している。特に、剥離液として硝酸 / 塩酸水溶液を用いたものは外観も良好である。これに対し、メッキなし、あるいは接地電極 4 のメッキ剥離を行わずにチップ溶接したもの（試験品 1、2）は、溶接性が良好でないことがわかる。

【 0 0 6 7 】

なお、試験品 1 及び試験品 6 について、拡散層 3 2 a の厚さを図 8 を用いて既に説明した方法により測定した（ただし、電子プローブスポット径は 1 μm とした）。その、E P M A による線分析プロファイルを図 9 に示す。（a）は、本発明品である試験品 6 のプロファイルを示しており、拡散層の厚さ t は約 22 μm であった。これに対し、（b）は、比較例品である試験品 1 のプロファイルを示しており、拡散層の厚さ t は 10 μm 程度と小さいことがわかる。なお、溶接前において、両試験品の接地電極の溶接予定表面の炭素存在量を X 線光電子分光法により測定したところ、試験品 6 の表面炭素存在量は試験品 1 の 1 / 4 以下であることがわかった。これは、メッキ剥離に伴い、接地電極 4 の下地金属材料層 1 4 0 の表面炭素存在量が減少して活性化され、抵抗溶接時の P t 系金属チップ 3 2' との間の相互拡散が促進されたためであると考えられる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施例たるスパークプラグを示す縦半断面図。

10

20

30

40

50

【図 2】図 1 の要部を示す縦断面図。

【図 3】バレルメッキによる電解亜鉛メッキの工程説明図。

【図 4】バレル法によるクロメート処理の工程説明図。

【図 5】剥離工程の説明図。

【図 6】本発明での亜鉛クロメート層の形成過程を、従来工程と対比させて説明する図。

【図 7】抵抗溶接により接地電極に発火部を形成する方法を示す工程説明図。

【図 8】拡散層の厚さの定義を示す図。

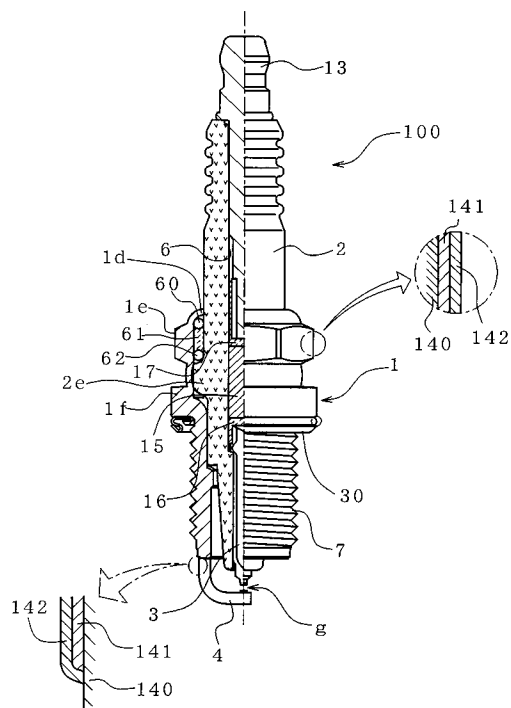
【図 9】E P M A 線分析プロファイルによる拡散層厚さの測定例を示す図。

【符号の説明】

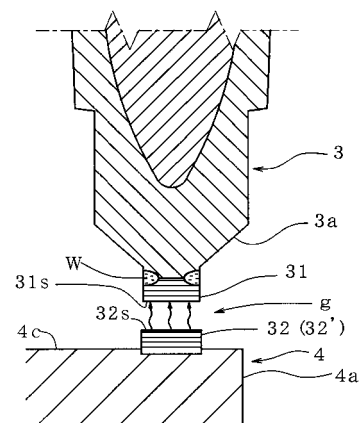
- 1 主体金具
- 2 絶縁体
- 3 中心電極
- 4 接地電極
- 30 ガスケット
- 41, 45 亜鉛メッキ層
- 42, 46 クロメート層
- 100 スパークプラグ

10

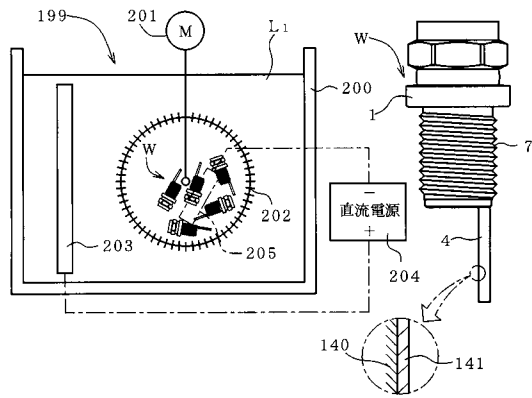
【図 1】



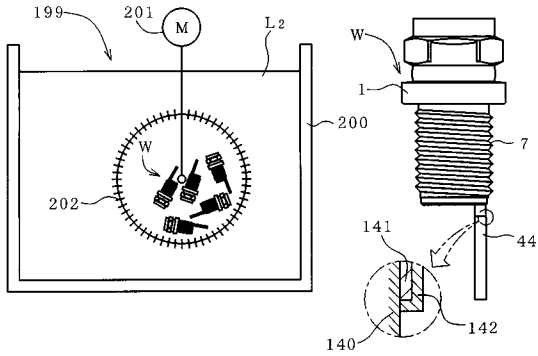
【図 2】



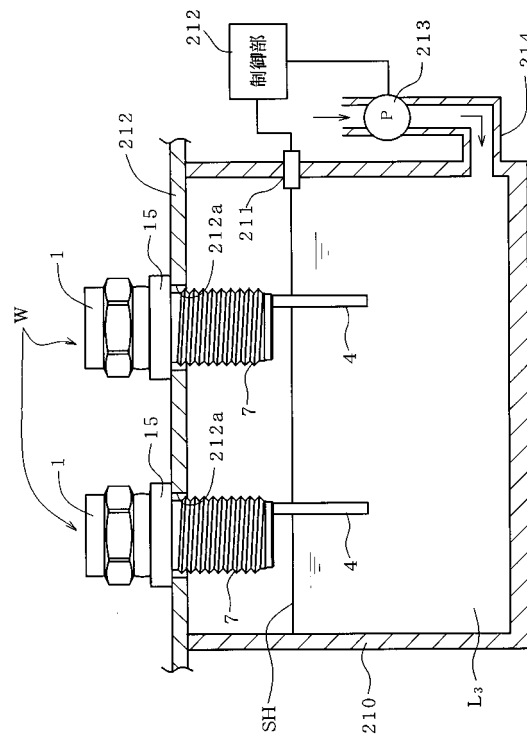
【図 3】



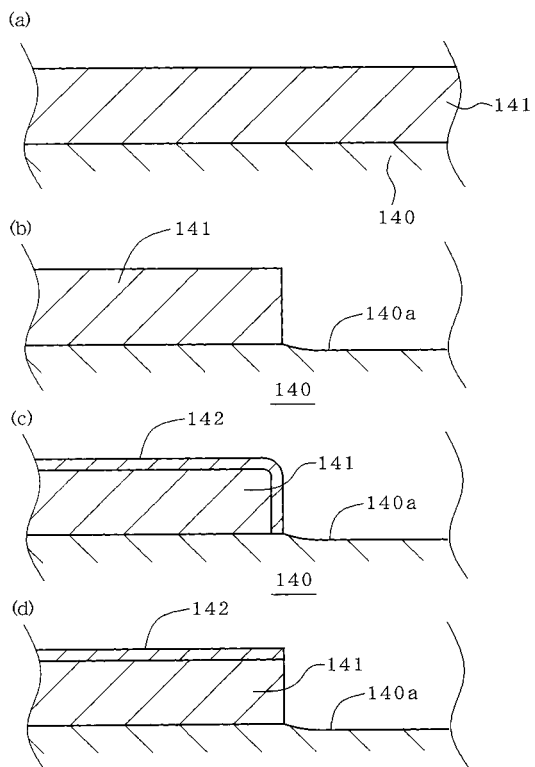
【図 4】



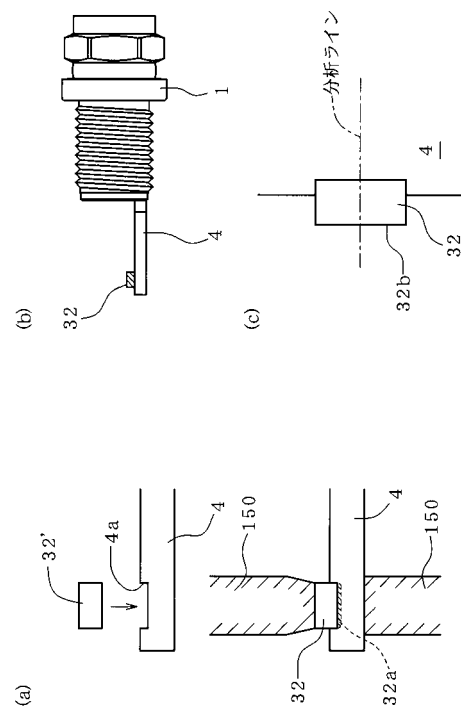
【図 5】



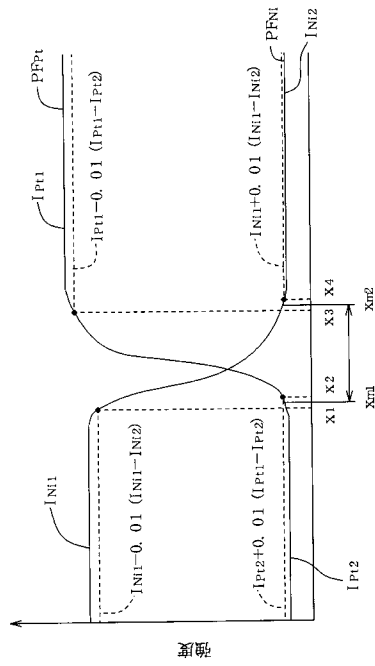
【図 6】



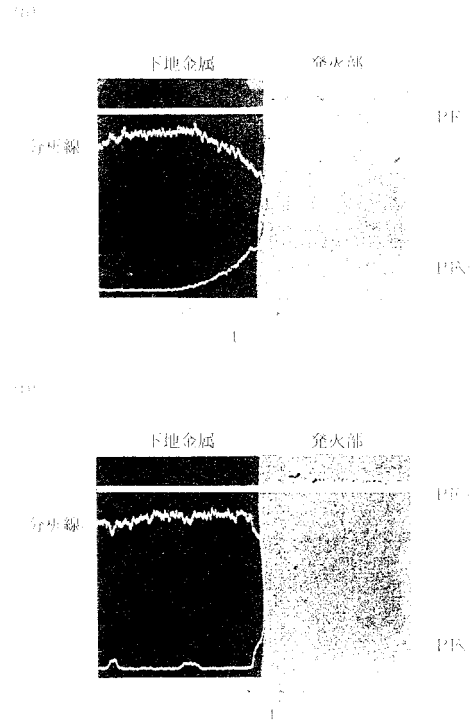
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

H01T 13/20

C23F 1/00

C25D 7/00

H01T 21/02