

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4862013号
(P4862013)

(45) 発行日 平成24年1月25日 (2012. 1. 25)

(24) 登録日 平成23年11月11日 (2011. 11. 11)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 5 D 15/02 (2006. 01)

C 2 5 D 15/02 F

C 2 5 D 7/00 (2006. 01)

C 2 5 D 15/02 L

F 0 2 F 1/00 (2006. 01)

C 2 5 D 7/00 C

F 0 2 F 1/00 G

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2008-148373 (P2008-148373)
 (22) 出願日 平成20年6月5日 (2008. 6. 5)
 (65) 公開番号 特開2009-293086 (P2009-293086A)
 (43) 公開日 平成21年12月17日 (2009. 12. 17)
 審査請求日 平成21年1月26日 (2009. 1. 26)

(73) 特許権者 000005326
 本田技研工業株式会社
 東京都港区南青山二丁目1番1号
 (74) 代理人 100077665
 弁理士 千葉 剛宏
 (74) 代理人 100116676
 弁理士 宮寺 利幸
 (74) 代理人 100142066
 弁理士 鹿島 直樹
 (74) 代理人 100126468
 弁理士 田久保 泰夫
 (74) 代理人 100149261
 弁理士 大内 秀治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合メッキ処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属相中に S i C 粒子が共析した複合メッキ膜をワークの表面に形成する複合メッキ処理方法であって、

S i C 粒子に対して酸洗浄を行うことにより、該 S i C 粒子に含まれる酸素を 1 . 1 重量 % 以下とする工程と、

前記 S i C 粒子をメッキ浴中に 1 0 ~ 2 5 0 g / リットルの割合で懸濁する工程と、

前記メッキ浴を用いてワークにメッキを施し、S i C 粒子が 0 . 5 ~ 5 重量 % の割合で含まれる複合メッキ膜を形成する工程と、

を有することを特徴とする複合メッキ処理方法。

10

【請求項 2】

請求項 1 記載の処理方法において、フッ素イオンの濃度が 0 . 4 ~ 2 % であるフッ素イオンを含む酸性溶液を使用して前記酸洗浄を行うことを特徴とする複合メッキ処理方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載の処理方法において、前記酸洗浄が終了した S i C 粒子に対して洗浄を行うことで該 S i C 粒子の表面に付着した界面活性剤を 0 . 3 重量 % 以下とした後、該 S i C 粒子を前記メッキ浴に懸濁することを特徴とする複合メッキ処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

20

本発明は、前処理が施された S i C 粒子を原材料として複合メッキ膜を形成する特徴とする複合メッキ処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

内燃機関を構成するシリンダブロックにおいては、一般的に、ピストンが往復動作するシリンダ内にシリンダスリーブが挿入される。ここで、シリンダスリーブの内周壁には、特許文献 1 に記載されるように、ピストンの摺接に対して耐摩耗性を確保するべく、複合メッキ膜が形成されることがある。勿論、シリンダの内壁に複合メッキ膜を直接形成し、シリンダスリーブを挿入しないこともある。なお、複合メッキ膜とは、例えば、N i 等の金属相中にセラミックス粒子が共析されて形成されたメッキ皮膜である。

10

【0003】

セラミックス粒子としては、近年、S i C 粒子が多用されている（例えば、特許文献 2 参照）。この場合、複合メッキ処理は、S i C 粒子が懸濁されたメッキ浴中にシリンダスリーブを浸漬し、この状態で電気メッキないし無電解メッキを行うことにより、金属相中に S i C 粒子が分散した複合メッキ膜がシリンダスリーブの内周壁の表面に形成される。

【0004】

【特許文献 1】特開平 1 1 - 3 5 0 1 9 5 号公報

【特許文献 2】特公平 1 - 1 6 7 6 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0005】

耐摩耗性に優れたシリンダスリーブを得るためには、複合メッキ膜中に共析した S i C 粒子を 0 . 5 ~ 5 重量 % 程度にする必要がある。従って、メッキ浴中には、この量の S i C 粒子が共析可能となる量の S i C 粒子を懸濁させなければならない。

【0006】

ところで、例えば、S i C 粒子の原産地が異なると、メッキ浴への懸濁量を同一としても、共析量にバラツキが生じることがある。勿論、共析量が少ない S i C 粒子を用いて複合メッキ処理を行う場合、メッキ浴への懸濁量を多くしなければならない。

【0007】

しかしながら、多量の S i C 粒子をメッキ浴に懸濁すると、電気メッキでは、電析が起る限界電流密度が小さくなる。換言すれば、電流密度を大きくすることができなくなり、結局、複合メッキ膜の成膜速度が小さくなるという不具合が生じる。

30

【0008】

本発明は上記した問題を解決するためになされたもので、S i C 粒子のメッキ浴への懸濁量を少なくしながら、S i C 粒子が十分に共析した複合メッキ膜を得ることが可能な複合メッキ処理方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記の目的を達成するために、本発明は、金属相中に S i C 粒子が共析した複合メッキ膜をワークの表面に形成する複合メッキ処理方法であって、

40

S i C 粒子に対して酸洗浄を行うことにより、該 S i C 粒子に含まれる酸素を 1 . 1 重量 % 以下とする工程と、

前記 S i C 粒子をメッキ浴中に 1 0 ~ 2 5 0 g / リットルの割合で懸濁する工程と、

前記メッキ浴を用いてワークにメッキを施し、S i C 粒子が 0 . 5 ~ 5 重量 % の割合で含まれる複合メッキ膜を形成する工程と、

を有することを特徴とする。

【0010】

このように、酸素量が 1 . 1 重量 % 以下に低減された S i C 粒子を懸濁させてメッキ処理を行った場合、その懸濁量が 1 0 ~ 2 5 0 g / リットルと比較的少量であっても、S i C 粒子の共析量が 0 . 5 ~ 5 重量 % である複合メッキ膜を得ることが可能となる。

50

【0011】

すなわち、この場合、メッキ浴中のSiC粒子の懸濁量が少ないので、電気メッキを行う場合、電流密度を大きくすることができる。これにより複合メッキ膜の成膜速度が大きくなるので、複合メッキ膜を効率よく形成することができる。しかも、SiC粒子の懸濁量が10～250g/リットルであるので、複合メッキ膜中のSiC粒子の共析量を0.5～5重量%と比較的多くすることも可能である。

【0012】

なお、酸洗浄を行うための液の好適な例としては、フッ素イオンの濃度が0.4～2%であるフッ素イオンを含む酸性溶液を挙げることができる。

【0013】

また、前記酸洗浄が終了したSiC粒子に対して洗浄を行い、これにより該SiC粒子の表面に付着した界面活性剤を0.3重量%以下とした後に、該SiC粒子を前記メッキ浴に懸濁することが好ましい。この場合、酸洗浄を行う場合のみに比して複合メッキ膜中のSiC粒子の共析量が多くなる。換言すれば、この場合、メッキ浴へのSiC粒子の懸濁量を少なくしたとしても、SiC粒子の共析量が0.5～5重量%である複合メッキ膜を得ることが容易となる。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、SiC粒子に対して酸洗浄を行うことで該SiC粒子に含まれる酸素量を1.1重量%以下に低減した後、このSiC粒子を用いてメッキ処理を行うようにしている。このような前処理が施されたSiC粒子を用いた場合、メッキ浴へのSiC粒子の懸濁量が10～250g/リットルと比較的少量であっても、SiC粒子の共析量が0.5～5重量%である複合メッキ膜を容易に得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明に係る複合メッキ処理方法につき好適な実施の形態を挙げ、添付の図面を参照して詳細に説明する。

【0016】

上記したように、例えば、原産地が異なるSiC粒子を使用した場合、メッキ浴への懸濁量が同一であっても、複合メッキ膜中の共析量が異なることがある。この理由につき、本発明者らは、SiC粒子の平均粒径等の物理的因子や、表面電位（ゼータ電位）等の電気化学的因子につき様々な検討を行った結果、平均粒径が略同等であり、しかも、複合メッキ処理時の物理的条件も同一であることから、電気化学的因子の方が共析量に及ぼす影響が大きいと推察した。

【0017】

この推察の下、共析量が多くなるSiC粒子と、共析量が少なくなるSiC粒子につき、X線光電子分光（XPS）分析を行ったところ、図1及び図2に示すスペクトルがそれぞれ得られた。なお、以下においては、共析量が多くなるSiC粒子を第1粒子、共析量が少なくなるSiC粒子を第2粒子と表記することもある。

【0018】

この図1及び図2のスペクトル中、結合エネルギーが100～105eVである範囲を拡大して図3に併せて示す。この図3から、第2粒子の102～104eVにおけるピーク強度が、第1粒子に比して若干大きいことが分かる。

【0019】

図3には、Si-O結合のスペクトル及びSiO₂のスペクトルが併せて示されている。これらのスペクトルに基づき、本発明者らは、第2粒子の102～104eVにおけるピーク強度が高い理由は、第2粒子の表面に、第1粒子に比して多くのSi酸化物が存在するためであると考えた。

【0020】

また、図示しないが、Si元素につきピーク強度を確認したところ、第2粒子では、第

10

20

30

40

50

1 粒子に比してブロードとなっていることが確認された。このことも、第 2 粒子に多くの S i 酸化物が存在することを支持する。

【 0 0 2 1 】

以上の分析結果から、本発明者らは、第 2 粒子の表面に存在する S i 酸化物がゼータ電位に影響を及ぼし、その結果、第 2 粒子を用いた場合には共析量が少なくなると考えた。

【 0 0 2 2 】

本発明者らは、上記とは別に、ゼータ電位に対しては、S i C 粒子の表面に付着した物質もまた影響を及ぼすと推察し、第 1 粒子と第 2 粒子につき走査型電子顕微鏡 (S E M) 観察を行った。その結果、第 2 粒子の表面には、第 1 粒子に比して多くの付着物が存在することが認められた。

10

【 0 0 2 3 】

S i C 粒子の製造過程には、得られた S i C 粒子を平均粒径に応じて分級する工程が含まれることがある。この場合、平均粒径に応じた正確な分級を迅速に実施するべく、該 S i C 粒子に陰イオン系界面活性剤が添加される。本発明者らは、このことから、付着物は陰イオン系界面活性剤であると推察した。

【 0 0 2 4 】

図 4 及び図 5 は、それぞれ、第 1 粒子及び第 2 粒子の熱重量 (T G) 測定結果である。なお、T G 測定は、室温から 3 5 0 までの温度範囲で行い、昇温速度は一定である。

【 0 0 2 5 】

図 4 及び図 5 から諒解されるように、第 1 粒子では重量変化がほとんど認められないが (図 4 参照)、第 2 粒子では、およそ 3 2 0 において重量が減少している (図 5 参照)。S i C の融点は約 2 6 0 0 であり、従って、第 2 粒子における重量減少は、該第 2 粒子の表面に付着した物質が熱分解を起こしたことによるものである。

20

【 0 0 2 6 】

その一方で、本発明者らは、第 2 粒子に対して水洗処理を施し、洗浄液を採取した。この洗浄液は、若干黄色に呈色していた。

【 0 0 2 7 】

また、洗浄液を濾過した後、濾液に対して吸光度分析を行ったところ、比較的低波長である 3 0 0 n m 近傍にピークが出現した。

【 0 0 2 8 】

30

以上の T G 測定結果及び吸光度分析結果から、第 2 粒子の表面に付着した物質は、低融点であり且つ水溶性である有機化合物である。何故なら、無機化合物は概して高融点であり、また、水に対して難溶性であるものが多いからである。

【 0 0 2 9 】

そして、上記した通り、S i C 粒子の製造過程で添加される有機化合物は主に陰イオン系界面活性剤であるから、第 2 粒子の表面に付着した物質は、陰イオン系界面活性剤である。

【 0 0 3 0 】

以上の見地に基づき、本発明者らは、S i C 粒子から酸化物を除去して酸素量を低減するとともに、さらに、陰イオン系界面活性剤を除去することにより S i C 粒子の共析量が向上すると予測した。

40

【 0 0 3 1 】

そこで、本実施の形態においては、S i C 粒子に対して前処理を施す。すなわち、本実施の形態に係る複合メッキ処理方法は、S i C 粒子に対して酸洗浄を行う第 1 工程と、酸洗浄が終了した S i C 粒子に対して洗浄を行う第 2 工程と、洗浄が終了した S i C 粒子をメッキ浴に懸濁する第 3 工程と、複合メッキ膜を形成する第 4 工程とを有する。

【 0 0 3 2 】

第 1 工程においては、S i C 粒子に対して酸洗浄を施す。すなわち、S i C 粒子を酸性溶液によって洗浄する。この酸洗浄により、S i C 粒子に含まれる酸素を 1 . 1 重量 % 以下とする。後述するように、メッキ浴に対する懸濁量が 1 5 0 g / リットルであるとき、

50

複合メッキ膜中のSiC粒子の共析量は、諸条件が同一である場合、酸素が0.6重量%となるまで3.5重量%前後と略一定であるが、0.6重量%を超えると低下し始め、1.2重量%になるとSiC粒子の懸濁量を250gとしても共析量が0.5重量%を下回ようになるからである。なお、上記から諒解されるように、この酸素は、SiOないしSiO₂の状態で存在する。

【0033】

SiC粒子の酸洗浄に用いる酸性溶液は、特に限定されるものではないが、SiC粒子の酸素を効率よく低減することが可能であることから、フッ素イオンを含む酸性溶液が好適である。フッ素イオンを発生させるフッ素化合物としては、溶液中でフッ化水素を生じるホウフッ化アンモン、ホウフッ化水素酸、フッ化アンモニウムの溶液が挙げられる。

10

【0034】

なお、フッ素イオンの濃度は、0.4～2%の範囲内が好ましい。フッ素イオンの濃度が0.4%未満、特に0.3%以下であると、酸素量を低減するために45時間を超える時間を要するようになり、不経済である。また、フッ素イオンの濃度が2%を超える場合、フッ化水素が残留した状態のSiC粒子がメッキ浴に懸濁されることになるので、その結果、メッキ処理装置を構成する電極等が消耗する傾向がある。フッ素イオンの最も好ましい濃度は1%であり、この場合、SiC粒子の酸素量を0.6重量%まで低減するのに要する時間は約14時間である。

【0035】

図6は、酸洗浄が施された後の第2粒子のXPS測定結果である。この図6と図1及び図2とを対比することにより、酸洗浄によって102～104eVにおけるピーク強度が小さくなり、そのピーク形状が第1粒子と略形状となること、換言すれば、酸素量が低減されたことが分かる。

20

【0036】

酸洗浄では、陰イオン系界面活性剤を除去することは容易ではない。そこで、次に、第2工程において、陰イオン系界面活性剤を除去する。

【0037】

通常、陰イオン系界面活性剤の除去は、陰イオン系界面活性剤が付着した物質に対して焼成処理を施すことによって実施される。しかしながら、SiC粒子に対して焼成処理を行うと、表面が酸化してしまう。これを回避するべく、本実施の形態においては、洗浄を行う。洗浄液は、陰イオン系界面活性剤を溶解することが可能な溶媒であればよく、特に限定されるものではないが、分級の効率化のために使用される陰イオン系界面活性剤が水溶性であることから、ハンドリングが容易で且つ安価な水を使用することが好ましい。

30

【0038】

この洗浄により、SiC粒子の表面に付着した陰イオン系界面活性剤が希釈される。なお、陰イオン系界面活性剤の残留量を0.3重量%以下とすれば、SiC粒子のメッキ浴への懸濁量が10～250g/リットルの場合に、複合メッキ膜中のSiC粒子の共析量を0.5～5重量%とすることができる。

【0039】

この洗浄では、酸洗浄の際にSiC粒子に付着した酸（例えば、フッ化水素）も希釈される。従って、メッキ処理装置が消耗する懸念も払拭される。

40

【0040】

以上の第1工程及び第2工程により、SiC粒子に対する前処理が終了する。なお、第1工程と第2工程は連続的に行うようにしてもよいし、第1工程が終了したSiC粒子を乾燥した後に第2工程を行うようにしてもよい。第1工程が終了したSiC粒子を、一旦保管するようにしてもよい。

【0041】

次に、前処理が施されたSiC粒子を用いて複合メッキ処理を行う。すなわち、第3工程において、前記SiC粒子をメッキ浴中に懸濁する。ここで、SiC粒子の懸濁量は、メッキ浴1リットルに対して10～250gとする。懸濁量をこのように設定することに

50

より、S i C 粒子の共析量が 0 . 5 ~ 5 重量%である複合メッキ膜を効率よく得ることができる。

【 0 0 4 2 】

なお、懸濁量が 1 0 g / リットル未満では、複合メッキ膜中の S i C 粒子の共析量が 0 . 5 重量%未満となる。一方、2 5 0 g / リットルを超えると、電気メッキを行う場合、電析が起こる限界電流密度が小さくなるため、複合メッキ膜の成膜速度が小さくなる。

【 0 0 4 3 】

メッキ浴は、複合メッキ膜の金属相となる金属イオンを含む。この種の金属イオンの好適な例としては、N i イオン、C u イオン、Z n イオン、S n イオン等が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

そして、このように S i C 粒子が懸濁され、且つ上記したような金属イオンを含むメッキ浴に対してワーク、例えば、シリンダスリーブを浸漬し、第 4 工程において、複合メッキ処理を実施する。すなわち、例えば、メッキ浴に浸漬された電極を介して通電を行い、電気メッキ処理を行う。

【 0 0 4 5 】

なお、電気メッキ処理で金属相を N i とする場合、例えば、硫酸ニッケル濃度、ホウ酸濃度がそれぞれ 4 1 5 g / リットル、3 5 g / リットルであり、さらに、アサヒライト N 1 1 が 3 2 . 5 m l / リットル添加されたメッキ浴を 6 0 とする一方、初期の液流量、電流密度を 3 0 リットル / 分、3 2 A / c m²とし、7 0 秒経過後に液流量、電流密度を 3 0 リットル / 分、6 4 A / c m²として噴流高速メッキを行うようにすればよい。この場合において、電極としては、孔径が 2 m m、孔数が 1 6 9 個、内径が 2 5 m m である筒型電極を用いればよく、その回転数は、例えば、5 r p m に設定される。

【 0 0 4 6 】

この電気メッキ処理により、前記金属イオンを源として形成される金属相中に S i C 粒子が共析した複合メッキ膜が前記ワークの表面に形成される。ここで、本実施の形態においては、上記した通り、S i C 粒子のメッキ浴への懸濁量が 1 0 ~ 2 5 0 g / リットルに設定されている。このため、複合メッキ膜中の S i C 粒子の共析量が 0 . 5 ~ 5 重量%となる。

【 0 0 4 7 】

このように、本実施の形態によれば、S i C 粒子のメッキ浴への懸濁量を 1 0 ~ 2 5 0 g / リットルと少なくした場合であっても、0 . 5 ~ 5 重量%の S i C 粒子を含む複合メッキ膜を効率よく得ることができる。

【 0 0 4 8 】

ここで、共析量が多い第 1 粒子、共析量が少ない第 2 粒子（未処理）及び処理済第 2 粒子を用いて複合メッキ膜を形成した結果を、S i C 粒子の懸濁量と、複合メッキ膜中の S i C 粒子の共析量との関係として図 7 に示す。この図 7 から、未処理の第 2 粒子では、第 1 粒子と同等量で懸濁しても共析量が 0 . 5 重量%未満となっていたのに対し、上記した前処理が施された第 2 粒子では、共析量が第 1 粒子を用いた場合と略同等となることが明らかである。

【 0 0 4 9 】

また、図 8 は、酸洗浄（第 1 工程）後に S i C 粒子に残留した酸素量と、複合メッキ膜中における S i C 粒子の共析量との関係を示すグラフである。すなわち、各複合メッキ膜は、残留酸素量が種々異なる S i C 粒子を用いて形成されたものである。なお、S i C 粒子のメッキ浴への懸濁量は、1 5 0 g / リットルで一定である。

【 0 0 5 0 】

この図 8 に示されるように、複合メッキ膜中の S i C 粒子の共析量は、酸素量が 0 . 6 重量%までは 3 . 5 重量%前後で略一定であるが、1 . 1 重量%を超える酸素が残留した場合、0 . 5 重量%未満となる。この場合、耐摩耗性等が低減したものとなる。

【 0 0 5 1 】

これら図 7 及び図 8 から、上記の前処理を施すことによって、複合メッキ膜中の S i C

10

20

30

40

50

粒子の共析量を向上させることが可能となることが諒解される。

【 0 0 5 2 】

なお、上記した実施の形態は、第 2 工程で陰イオン系界面活性剤を希釈する場合を例示して説明したが、界面活性剤は陰イオン系のものに限定されるものではない。また、第 2 工程は割愛するようにしてもよい。

【 0 0 5 3 】

さらに、ワークはシリンダスリーブに特に限定されるものではなく、S i C 粒子の共析量が 0 . 5 ~ 5 重量 % であることが必要なワークであれば如何なるものであってもよい。例えば、上記に従って、シリンダの内壁に複合メッキ膜を形成するようにしてもよい。

【 0 0 5 4 】

さらにまた、複合メッキ処理は、電気メッキ処理に特に限定されるものではなく、無電解メッキ処理であってもよい。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 5 】

【図 1】複合メッキ膜中の S i C 粒子の共析量が多くなる S i C 粒子（第 1 粒子）の X P S 分析スペクトルである。

【図 2】複合メッキ膜中の S i C 粒子の共析量が少なくなる S i C 粒子（第 2 粒子）の X P S 分析スペクトルである。

【図 3】図 1 及び図 2 のスペクトル中、1 0 2 ~ 1 0 4 e V の範囲を拡大したスペクトルである。

【図 4】前記第 1 粒子の T G 測定結果である。

【図 5】前記第 2 粒子の T G 測定結果である。

【図 6】酸洗浄が施された後の前記第 2 粒子の X P S 分析スペクトルである。

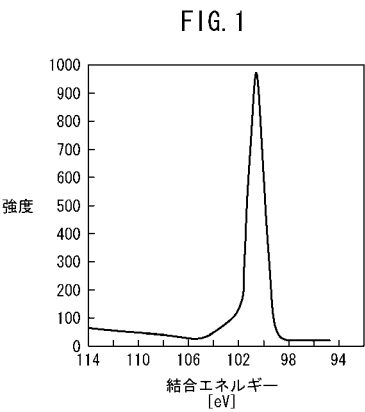
【図 7】前記第 1 粒子、前記第 2 粒子（未処理）及び処理済第 2 粒子のメッキ浴への懸濁量と、複合メッキ膜中の S i C 粒子の共析量との関係を示すグラフである。

【図 8】酸洗浄（第 1 工程）後に残留した酸素量と、複合メッキ膜中における S i C 粒子の共析量との関係を示すグラフである。

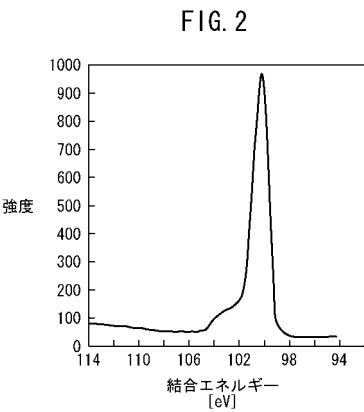
10

20

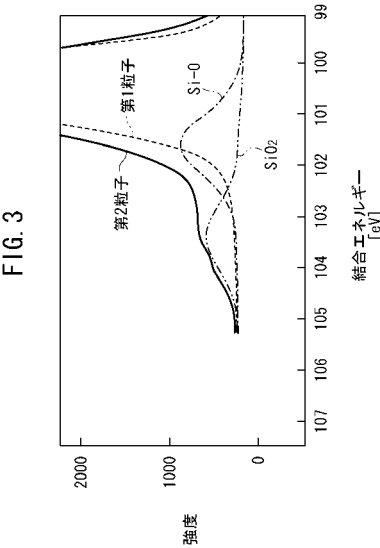
【 図 1 】



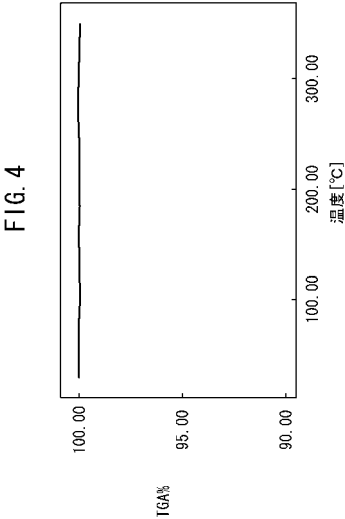
【 図 2 】



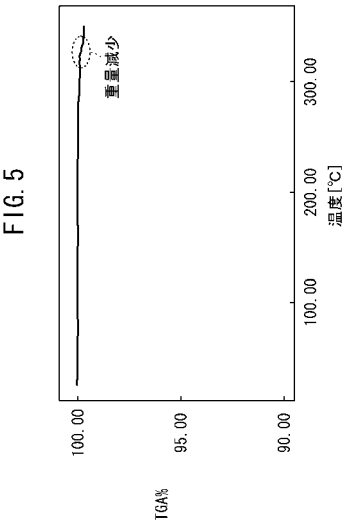
【 図 3 】



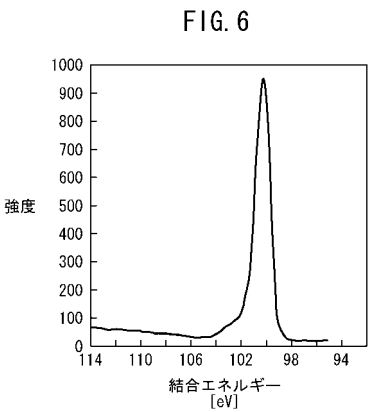
【 図 4 】



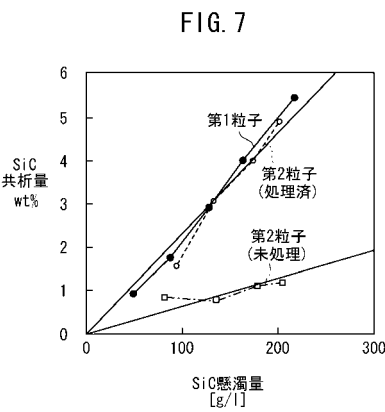
【 図 5 】



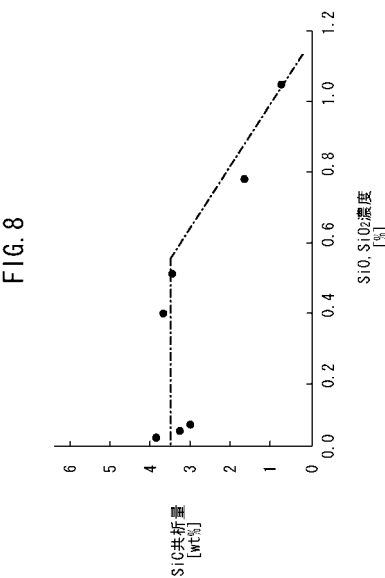
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

- (72)発明者 高田 亮太郎
栃木県芳賀郡芳賀町芳賀台 6 番地 1 ホンダエンジニアリング株式会社内
- (72)発明者 鈴木 真由美
栃木県芳賀郡芳賀町芳賀台 6 番地 1 ホンダエンジニアリング株式会社内
- (72)発明者 小川 義光
栃木県芳賀郡芳賀町芳賀台 6 番地 1 ホンダエンジニアリング株式会社内

審査官 祢屋 健太郎

- (56)参考文献 特開昭 5 7 - 0 7 1 8 1 2 (J P , A)
特開昭 5 9 - 0 0 9 1 9 9 (J P , A)
特開平 0 6 - 3 3 0 3 9 2 (J P , A)
特開昭 5 5 - 0 8 0 7 1 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 1 B 3 1 / 3 6
C 2 5 D 7 / 0 0 , 1 5 / 0 2
F 0 2 F 1 / 0 0