

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-371377
(P2002-371377A)

(43) 公開日 平成14年12月26日 (2002. 12. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
C 2 3 C 26/00		C 2 3 C 26/00	M 4 E 0 6 8 J 4 K 0 2 4
B 2 3 K 26/00		B 2 3 K 26/00	G 4 K 0 4 4
C 2 3 C 24/08		C 2 3 C 24/08	B
C 2 5 D 5/26		C 2 5 D 5/26	F

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-180387(P2001-180387)

(22) 出願日 平成13年6月14日 (2001. 6. 14)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成13年5月22日～23日 社団法人日本熱処理技術協会開催の「第52回 (平成13年春季) 日本熱処理技術協会講演大会」において文書をもって発表

(71) 出願人 500494204

鈴鹿工業高等専門学校長
三重県鈴鹿市白子町

(72) 発明者 兼松 秀行

三重県鈴鹿市桜島町5丁目3番地の1

(72) 発明者 増尾 嘉彦

愛知県安城市住吉町2-5-52

(72) 発明者 沖 猛雄

愛知県津島市天王通り3-39

(74) 代理人 100072051

弁理士 杉村 興作 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 すず-亜鉛合金膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 すずと亜鉛とを完全に合金化させることにより、長期間安定して高い耐食性などの諸機能を保持することのできる、すず-亜鉛合金膜を製造する方法を提供する。

【解決手段】 所定の基板上に、すず層と亜鉛層とをそれぞれ順次に析出させて、前記すず層と前記亜鉛層とからなる多層膜を形成する。次いで、この多層膜にレーザ光を照射することにより、前記すず層を構成するすず元素を前記亜鉛層中に拡散させて、すず-亜鉛合金膜を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 所定の基板上に、すず層と亜鉛層とをそれぞれ順次に析出させて、前記すず層と前記亜鉛層とからなる多層膜を形成した後、この多層膜にレーザ光を照射することにより、すず-亜鉛合金膜を製造することを特徴とする、すず-亜鉛合金膜の製造方法。

【請求項2】 前記レーザ光を、 $50\text{W}/\text{cm}^2 \sim 500\text{W}/\text{cm}^2$ の強度で前記多層膜に照射することを特徴とする、請求項1に記載のすず-亜鉛合金膜の製造方法。

【請求項3】 前記レーザ光の照射時間が、 $5 \sim 60$ 秒であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のすず-亜鉛合金膜の製造方法。

【請求項4】 前記多層膜は、前記亜鉛層と前記すず層とがこの順に積層されてなることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一に記載のすず-亜鉛合金膜の製造方法。

【請求項5】 前記すず層の厚さが $10 \sim 50\ \mu\text{m}$ であり、前記亜鉛層の厚さが $10 \sim 50\ \mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一に記載のすず-亜鉛合金膜の製造方法。

【請求項6】 前記すず層及び前記亜鉛層は、電気メッキ法により析出させることを特徴とする、請求項1～5のいずれか一に記載のすず-亜鉛合金膜の製造方法。

【請求項7】 前記すず-亜鉛合金膜は、すず及び亜鉛からなる固溶体及び共晶合金の少なくとも一方を含むことを特徴とする、請求項1～6のいずれか一に記載のすず-亜鉛合金膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、すず-亜鉛合金膜の製造方法に関し、詳しくは耐食用として好適に用いることのできるすず-亜鉛合金膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】すず-亜鉛合金膜は、耐食用カドミウムめっき膜の代替としてここ数年注目されてきた。カドミウムめっき膜自体は優れた耐食性を具えており、現在においては、航空機材料などに用いられている。しかしながら、カドミウムは、環境に有害な元素として、その使用については、現在も規制が比較的厳しく、今後においてもその規制が強化される方向にある。この意味から、代替めっき膜としてのすず-亜鉛合金膜の重要性は今後ますます増すと考えられる。

【0003】従来の技術においては、このすず-亜鉛膜を水溶液からの合金電析を用いて製造する。そのため、二つの異なる金属の電析を、同一の電位で可能ならしめねばならず、様々な工夫が要求されていた。また、使用される化学種も限定され、さらには、環境性に反するような添加剤なども必要とされていた。

【0004】さらに、水溶液中からの電析によって得た

合金膜は、熱的に非平衡な相を含む場合があり、前記合金膜を使用する際の摩擦や加熱などによって前記非平衡相が他の安定相へ移行する場合が生じ、使用中において前記合金膜の特性が変化してしまう場合が生じていた。このため、前記合金膜に対して所定の目的で付与していた機能が使用中において変化してしまい、目的とする機能性を十分に得ることができないという問題もあった。

【0005】また、特開平01-165791号公報には、鋼板の表面に亜鉛及びすずを所定量メッキした後加熱処理を施し、前記すずを前記亜鉛中に溶融拡散させて、すず-亜鉛合金膜を作製する技術が記載されている。しかしながら、この技術では、前記合金膜中で亜鉛が濃度勾配を有するようになるため、すずと亜鉛とを完全に合金化させることができない。このため、上述したように、使用中においてその特性が変化してしまい、目的とする機能性を十分に発揮することができないという問題があった。

【0006】本発明は、すずと亜鉛とを完全に合金化させることにより、長期間安定して高い耐食性などの諸機能を保持することのできる、すず-亜鉛合金膜を製造する方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成すべく、本発明は、所定の基板上に、すず層と亜鉛層とをそれぞれ順次に析出させて、前記すず層と前記亜鉛層とからなる多層膜を形成した後、この多層膜にレーザ光を照射することにより、すず-亜鉛合金膜を製造することを特徴とする、すず-亜鉛合金膜の製造方法に関する。

【0008】本発明者らは、熱的に非平衡な相を含まないとともに、均一かつ完全に合金化させた安定なすず-亜鉛合金膜を得るべく鋭意検討を実施した。その結果、前記合金膜を構成すべき元素であるすず及び亜鉛からなる各層を積層させて多層膜を形成した後、この多層膜にレーザ光を照射することによって前記各層間で拡散を生じさせることにより、目的とするすず-亜鉛合金膜が得られることを見出した。

【0009】本発明の方法によれば、レーザ照射によるすず元素及び亜鉛元素の短時間での拡散を通じて前記合金膜を製造するため、熱的に非平衡な相の生成を回避して、均一かつ完全に合金化させたすず-亜鉛合金膜を、極めて短時間に作製することができる。したがって、前記合金膜に当初付与した耐食性などの諸機能を長時間に亘って維持することができるとともに、製造時間短縮によってランニングコストを低減することができる。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を発明の実施の形態に基づいて詳細に説明する。本発明においては、すず層と亜鉛層とからなる多層膜を形成した後、この多層膜にレーザ光を照射することが必要である。レーザ光の強度は、 $50\text{W}/\text{cm}^2 \sim 500\text{W}/\text{cm}^2$ であることが好

ましく、さらには $150\text{W}/\text{cm}^2 \sim 250\text{W}/\text{cm}^2$ であることが好ましい。これによって、すず層を構成するすず元素と亜鉛層を構成する亜鉛元素との拡散を、良好な制御性の下に、より効果的に行うことができる。

【0011】レーザ光強度が上記範囲を超えると、すず元素が蒸発したり、すず元素と亜鉛元素との拡散が瞬時に行われたりすることによって、すず元素と亜鉛元素との拡散を良好な制御性の下に実施できず、目的とするすず-亜鉛合金を得ることができない場合がある。また、レーザ光強度が上記範囲未満の場合においては、すず元素と亜鉛元素との拡散に長時間を要し、本発明の効果を十分に発揮できない場合がある。

【0012】また、レーザ光の照射時間は、レーザ光強度、すず層及び亜鉛層の厚さ、並びに目的とする合金化の度合いなどに応じて、任意に設定することができる。しかしながら、レーザ光の照射時間は、5～60秒であることが好ましく、さらには10～60秒であることが好ましい。

【0013】これによって、上記レーザ光強度やすず層及び亜鉛層の厚さなどに大きく依存することなく、前記すず層を構成するすず元素と前記亜鉛層を構成する亜鉛元素との拡散を良好な制御性の下に実施することができる。また、上記照射時間は、極めて短く、目的とするすず-亜鉛合金膜を極めて短時間で作製できることが分かる。

【0014】特に、上記のような強度範囲にあるレーザ光を、上記照射時間の範囲内で、すず層と亜鉛層とからなる多層膜に照射すると、この多層膜はすずの融点である232以上、沸点である2623未満の温度に容易に加熱される。これによって、すず層が溶解して液相となり、この液相が前記亜鉛層を構成する亜鉛粒子の間隙などに速やかに拡散する。したがって、合金度合いの高いすず-亜鉛合金膜を比較的短時間で簡易に形成することができる。

【0015】上記のようなレーザ光を出力するレーザ光源としては、He-Neレーザ、CO₂レーザ及びエキシマレーザなどの気体レーザや、Nd:YAGレーザなどの固体レーザなどを用いることができる。

【0016】また、すず層と亜鉛層とからなる多層膜において、これら層の積層順序は特に限定されるものではないが、前記亜鉛層と前記すず層とがこの順に積層されていることが好ましい。

【0017】前記多層膜がすず層上に亜鉛層が積層された構成を有するとすると、最初に所定の基板にすず層を例えば電析によって形成した後、前記すず層上に例えば硫酸亜鉛浴のような強酸性浴を用いて亜鉛層を形成する。したがって、この亜鉛層を形成する間に、前記すず層は前記強酸性浴に長時間浸漬されることになり、その結果、すず層が溶解してその厚さを大きく減じてしま

う。

【0018】このため、このような多層膜を用いてすず-亜鉛合金膜を形成すると、合金膜中に占めるすずの量が減少し、得られる安定相の種類も限定されてしまう。したがって、所望のすず含有量を得たい場合には、減じられる厚さを考慮してその分の厚さを補い、比較的厚いすず層を形成する必要がある。

【0019】一方、上記のような好ましい態様にしたがって、前記多層膜を亜鉛層及びすず層をこの順に積層して形成する場合においては、上述のようにすず層が強酸性浴によってその厚さを減じられることがないため、すず層の形成をより簡易に行うことができる。

【0020】また、前記多層膜を構成するすず層の厚さは、10～50 μm であることが好ましく、同じく亜鉛層の厚さは、10～50 μm であることが好ましい。これによって、後のレーザ光照射によって各種の安定な相からなるすず-亜鉛合金膜を得ることができる。また、上記のような厚さのすず層及び亜鉛層は、例えば、電析によって上記各層を形成する場合の、形成条件の変動幅をある程度許容することができる。すなわち、すず層及び亜鉛層を形成する際の電析条件が、前記各層の形成中に若干変動したとしても、上記厚さの範囲内にほぼ収めることができる。

【0021】上記すず層及び亜鉛層は、所定の基板上に析出させることによって形成するが、その形成手段は特に限定されない。しかしながら、操作性が簡易であること、及び厚い層を比較的短時間で形成することができることから、電界メッキ法を用いた電析によって形成することが好ましい。

【0022】すず層を電界メッキ法によって形成する場合、硫酸酸性浴、メタノスルホン酸浴、テトラフルオロホウ酸などの酸性浴やアルカリ浴などの電気メッキ浴を好ましくは用いることができる。一方、亜鉛層を電界メッキ法によって形成する場合、硫酸亜鉛及び塩化亜鉛を主成分とする電気メッキ浴などを用いることができる。

【0023】以上のような工程を経ることによって、熱的に非平衡な相を含まず、均一に合金化された安定なすず-亜鉛合金膜を形成することができる。そして、特に、前記合金膜が安定相として、すず及び亜鉛の固溶体並びに共晶合金の少なくとも一方を含むことが好ましい。これによって、合金膜の特性、その結果として合金膜に付与される機能性を長時間保持することができる。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例において具体的に示す。

(実施例1) 基板として板厚2mmの純鉄を用い、これを4.2%ホウフッ化水素酸18ml、44.6%ホウフッ化すず2ml、ポリエチレングリコール(分子量2000)15mgを含む総量300mlのフルオロホウ酸

浴中に浸漬し、 1 A/dm^2 の電流密度で5分間定電流電解することによって、前記純鉄上にすず層を厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ に電析させた。

【0025】次いで、表面に前記すず層を有する前記純鉄を、塩化亜鉛 137 g 、ホウ酸 10 g 、塩化ナトリウム 5 g 、及び硫酸アルミニウムを含む総量 300 ml の亜鉛メッキ浴中に浸漬し、このメッキ浴を 40°C に加熱するとともに、 20 A/dm^2 の電流密度で5分間電析し、前記すず層上に亜鉛層を厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ に電析させて、前記すず層と前記亜鉛層とからなる多層膜を形成した。この際、最初に析出した厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ のすず層が前記亜鉛メッキ浴中で溶解し、数 μm の厚さに減じられることが確認された。

【0026】次いで、 CO_2 レーザ源よりレーザ光を出力させるとともに、カライドスコープにより前記レーザ光を均一にし、前記多層膜の表面に前記レーザ光を $100\text{ W/cm}^2\sim 300\text{ W/cm}^2$ の強度で $20\text{ 秒}\sim 60\text{ 秒}$ 間照射して、すず-亜鉛合金膜を作製した。

【0027】図1は、このようにして作製したすず-亜鉛合金膜のX線回折パターンを示す図である。図1(a)は、レーザ光強度が 100 W であり、照射時間が 60 秒 の場合のX線回折パターンを示し、図1(b)は、レーザ光強度が 200 W であり、照射時間が 60 秒 の場合のX線回折パターンを示し、図1(c)は、レーザ光強度が W であり、照射時間が 20 秒 の場合のX線回折パターンを示している。

【0028】図1から明らかなように、いずれの場合においてもすずと亜鉛とに基づく回折ピークのみが観察され、すず-亜鉛合金に起因した回折ピークが観察されないことから、本実施例で作製した合金膜中には、すず及び亜鉛が固溶体及び共晶からなる混晶の状態が存在していることが分かる。

【0029】したがって、本実施例によって、熱的に非平衡な相を含まないとともに、均一かつ完全に合金化させたすず-亜鉛合金膜を極めて短時間で作製できることが分かる。なお、同様の結果は、走査型電子顕微鏡に組み込まれた電子線マイクロアナライザによっても観察された。

【0030】(実施例2)基板として板厚 2 mm の純鉄を用い、これを塩化亜鉛 137 g 、ホウ酸 10 g 、塩化ナトリウム 5 g 、硫酸アルミニウム 10 g を含む総量が 300 ml の亜鉛メッキ浴中に浸漬し、 20 A/dm^2 の電流密度で5分間電析し、前記純鉄基板上に亜鉛層を厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ に電析させた。

【0031】次いで、 42% ホウフッ化水素酸 18 ml 、 44.6% ホウフッ化すず 2 ml 、ポリエチレング

リコール(分子量 2000) 15 mg を含む総量 300 ml のフルオロホウ酸浴中に浸漬し、 1 A/dm^2 の電流密度で5分間定電流電解し、すず層を厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ に電析させ、亜鉛層及びすず層がこの順に積層された多層膜を形成した。次いで、実施例1と同様にして、前記 CO_2 レーザ源より強度 $100\text{ W/cm}^2\sim 300\text{ W/cm}^2$ のレーザ光を $20\text{ 秒}\sim 60\text{ 秒}$ 間照射し、すず-亜鉛合金膜を作製した。

【0032】図2は、このようにして作製したすず-亜鉛合金膜のX線回折パターンを示す図である。図2(a)は、レーザ光強度が 100 W であり、照射時間が 60 秒 の場合のX線回折パターンを示し、図2(b)は、レーザ光強度が 200 W であり、照射時間が 60 秒 の場合のX線回折パターンを示し、図2(c)は、レーザ光強度が W であり、照射時間が 20 秒 の場合のX線回折パターンを示している。

【0033】図2から明らかなように、いずれの場合においてもすずと亜鉛とに基づく回折ピークのみが観察され、すず-亜鉛合金に起因した回折ピークが観察されないことから、本実施例で作製した合金膜中には、すず及び亜鉛が固溶体及び共晶からなる混晶の状態が存在していることが分かる。

【0034】したがって、本実施例によって、熱的に非平衡な相を含まないとともに、均一かつ完全に合金化させたすず-亜鉛合金膜を極めて短時間で作製できることが分かる。なお、同様の結果は、走査型電子顕微鏡に組み込まれた電子線マイクロアナライザによっても観察された。

【0035】以上、具体例を挙げながら発明の実施の形態に基づいて本発明を詳細に説明してきたが、本発明は上記内容に限定されるものではなく、本発明の範疇を逸脱しない限りにおいてあらゆる変形や変更が可能である。

【0036】

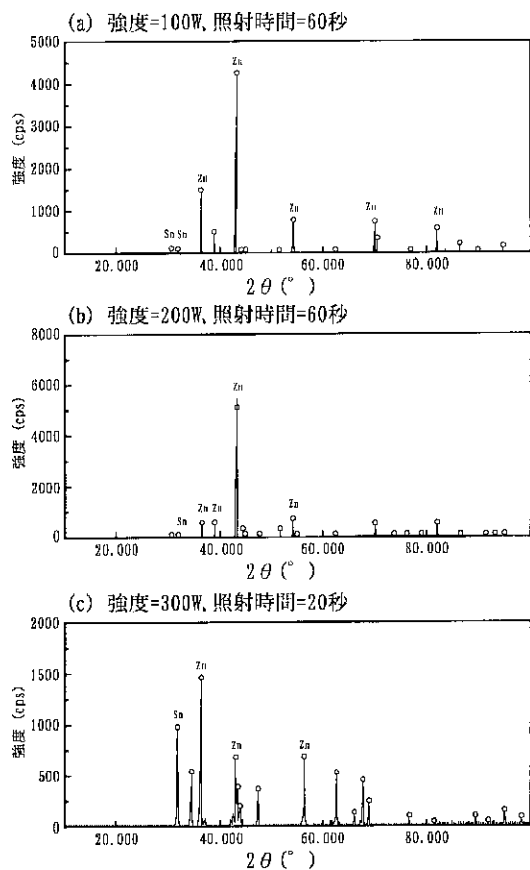
【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、熱的に非平衡な相を含まず、均一かつ完全に合金化された安定なすず-亜鉛合金膜を極めて短時間で得ることができる。したがって、この合金膜を使用する際の摩擦や加熱などによる前記合金膜の特性変化を抑制することができる。このため、前記合金膜に付与した耐食性などの諸機能を長時間に亘って維持することができる。

【図面の簡単な説明】

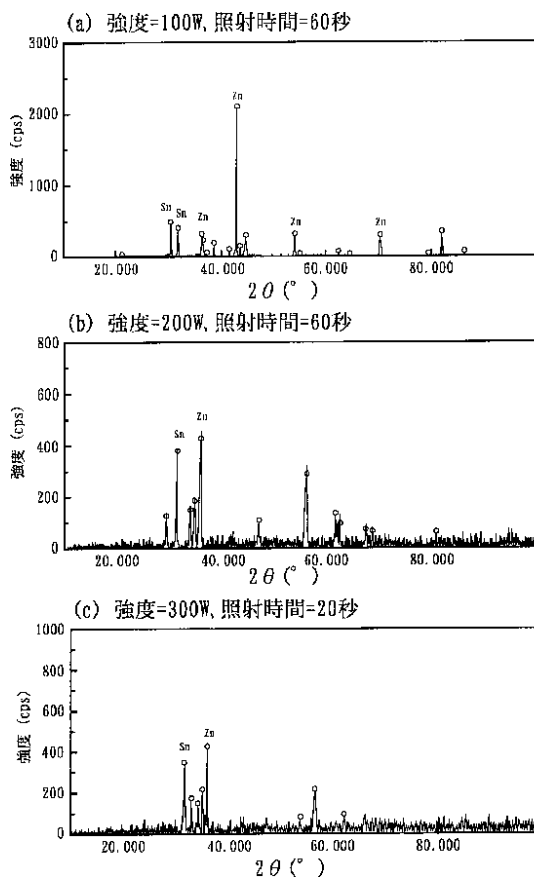
【図1】 本発明の製造方法によって得たすず-亜鉛合金膜のX線回折プロファイルの一例である。

【図2】 本発明の製造方法によって得たすず-亜鉛合金膜のX線回折プロファイルの他の例である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
 C 2 5 D 5/26
 5/50

識別記号

F I
 C 2 5 D 5/26
 5/50

テームコード(参考)
 K
 M

(72)発明者 大村 博彦
 愛知県名古屋市守山区大字上志段味字東谷
 2109 - 234

F ターム(参考) 4E068 AH03 DB01
 4K024 AA05 AA07 AA17 AA21 AB02
 BA03 BB28 DB01 GA04
 4K044 AA02 AB02 BA10 BB03 BC02
 CA18 CA42 CA62