

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3388408号
(P3388408)

(45)発行日 平成15年3月24日(2003.3.24)

(24)登録日 平成15年1月17日(2003.1.17)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 2 5 D 5/50
7/00

C 2 5 D 5/50
7/00

P

請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-323631(P2000-323631)
(22)出願日 平成12年10月24日(2000.10.24)
(65)公開番号 特開2002-129375(P2002-129375A)
(43)公開日 平成14年5月9日(2002.5.9)
審査請求日 平成12年10月24日(2000.10.24)
前置審査

(73)特許権者 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 小林 達正
三重県四日市市泊村1128-69
(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)
審査官 日比野 隆治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 すずーニッケル合金膜の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 所定の基板上に、ニッケル層を電解メッキにより析出させるとともに、すず層を電解メッキにより析出させて、前記ニッケル層と前記すず層とがこの順に積層されてなる多層膜を形成した後、この多層膜をすずの融点以上の温度で加熱し、すずの液相拡散を利用することにより、Ni₃Sn相、Ni₃Sn₂相及びNi₃Sn₄相を含み、非平衡NiSn相を含まない、装飾用の安定なすずーニッケル合金膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、すずーニッケル合金膜の製造方法に関し、詳しくは装飾用として好適に用いることのできるすずーニッケル合金膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】すず-ニッケル合金膜は、装飾用クロムめっき膜の代替としてここ数年注目されてきた。クロムめっき膜自体は耐摩耗性、耐食性を初めとするいくつかの優れた性質を持っているが、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-ニッケル合金膜の重要性は今後ますます増すと考えられる。

【0003】従来の技術は、このすず-ニッケル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、常に平衡状態図には認められない非平衡なNiSn相から構成されていた。したがって、前記合金膜を使用する際の摩耗や加熱などによって前記NiSn相が他の安定相へ移行するが生じ、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】前記非平衡なNiSn相の生成を防止すべく、電析条件、添加剤などを工夫することについても種々試みられたが、前記NiSn相以外の安定な相を生成することはできなかった。

【0006】本発明は、上記非平衡NiSn相を含まない安定なすず-ニッケル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、ニッケル層を電解メッキにより析出させるとともに、すず層を電解メッキにより析出させて、前記ニッケル層と前記すず層とがこの順に積層されてなる多層膜を形成した後、この多層膜をすずの融点以上の温度で加熱し、すずの液相拡散を利用することにより、Ni₃Sn相、Ni₃Sn₂相及びNi₃Sn₄相を含み、非平衡NiSn相を含まない、装飾用の安定なすず-ニッケル合金膜の製造方法に関する。

【0008】本発明者は、NiSn相を含まない安定なすず-ニッケル合金膜を得るべく鋭意検討を実施した。その結果、前記合金膜を所定の基板上に直接的に電析させる代わりに、前記合金膜を構成すべき元素であるニッケル及びすずからなる各層を、電解メッキによりそれぞれ所定の厚さに順次に析出させ、積層させて多層膜を形成した後、この多層膜をすずの融点以上に加熱し、溶解して液相となったすずの液相拡散を利用することにより、上述した非平衡のNiSn相を含まず、安定なNi₃Sn相、Ni₃Sn₂相及びNiSn相を含む装飾用のすず-ニッケル合金膜が得られることを見出した。

【0009】このように、本発明の方法によれば、加熱によるすず元素及びニッケル元素の拡散を通じて前記合金膜を製造するため、たとえ非平衡なNiSnが生成したとしても、加熱拡散過程における加熱によって安定な平衡相へ移行してしまう。このため、従来のすず及びニッケルの同時電析によって得た合金膜と異なり、非平衡なNiSn相が含まれなくなるため、使用中における前記合金膜の特性変化を極めて効果的に抑制することができる。したがって、前記合金膜に当初付与した機能を長時間に亘って維持することができる。

【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、電解メ

ッキによりニッケル層とすず層とをこの順に析出及び積層させて、前記ニッケル層と前記すず層とがこの順に積層されてなる多層膜を形成することが必要である。

【0011】前記多層膜がすず層上にニッケル層が積層された構成を有するとすると、最初に所定の基板上にすず層を電解メッキによって形成した後、前記すず層上に例えばワット浴のような強酸性浴を用いた電解メッキによりニッケル層を形成する。したがって、このニッケル層を形成する間に、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。

【0012】このため、このような多層膜を用いてすず-ニッケル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。

【0013】一方、上記のような本発明の態様にしたがって、前記多層膜をニッケル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。

【0014】また、前記多層膜を構成するすず層の厚さは、例えば10～50μmに設定し、同じくニッケル層の厚さは、10～50μmに設定する。これによって、後の加熱処理によって各種の安定な相からなるすず-ニッケル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ニッケル層は、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、すず層及びニッケル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。

【0015】

【0016】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、ニッケル層を電界メッキ法によって形成する場合、電気メッキ用ワット浴などを用いることができる。

【0017】また、本発明においては、前記ニッケル層と前記すず層とがこの順に積層されてなる前記多層膜を作製した後、前記多層膜をすずの融点以上の温度で加熱することが必要である。これによって、すず層が溶解して液相となり、この液相が前記ニッケル層中に速やかに拡散するため、すず-ニッケル合金膜を比較的短時間で簡易に形成することができる。

【0018】例えば、すずの融点以上で上記加熱処理を実施した場合は、所望するすず-ニッケル合金膜を得るために要する加熱時間は、数時間程度であるが、すずの

融点より低い温度で前記加熱処理を実施した場合は、所望するすずーニッケル合金膜を得るためには、数日間の時間を要する。

【0019】また、加熱温度の上限については特に限定されるものではなく、前記加熱操作を行う炉や制御系全体の特性などに依存して決定される。一般には400程度である。また、この温度を超えて加熱処理を実施しても、得られるすずーニッケル合金膜の特性上の変化はほとんど見られない。なお、すずの融点は約232である。

【0020】以上のような工程を経ることによって、非平衡NiSn相を含まず、安定なNi₃Sn相、Ni₃Sn₂相、及びNi₃Sn₄相を含む、安定な裝飾用のすずーニッケル合金膜を形成することができる。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。

【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例において具体的に示す。

(参考例1)

基板として板厚2mmの純鉄を用い、これを42%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、1A/dm²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30μmに電析させた。

【0022】次いで、表面に前記すず層を有する前記純鉄を、塩化ニッケル六水和物15g、硫酸ニッケル90g、ホウ酸12gを含む総量300mlのワット浴中に浸漬し、5A/dm²の電流密度で5分間電析し、ニッケル前記すず層上にニッケル層を厚さ30μmに電析させて、前記すず層と前記ニッケル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30μmのすず層が前記ワット浴中で溶解し、数μmの厚さに減じられることが確認された。

【0023】次いで、前記多層膜をこの多層膜が形成されている純鉄ごと電気炉中に挿入し、200の温度で数日間加熱した。その結果、7~10日の加熱においてすず層は完全に消失し、ニッケル層中に拡散していることが確認された。図1は、200で10日間加熱して得た合金膜のX線回折プロファイルである。図1からも明らかなように、上記の加熱によってすず層が消失し、ニッケル層中に拡散していることが分かる。

【0024】(参考例2)

基板として板厚2mmの純鉄を用い、これを塩化ニッケル六水和物15g、硫酸ニッケル90g、ホウ酸12gを含む総量300mlのワット浴中に浸漬し、5A/dm²の電流密度で5分間電析することにより、前記純鉄上にニッケル層を厚さ30μmに析出させた。

【0025】次いで、42%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、1A/dm²の電流密度で5分間定電流電解し、すず層を厚さ30μmに電析させ、ニッケル層及びすず層がこの順に積層された多層膜を形成した。

【0026】次いで、前記多層膜をこの多層膜が形成されている純鉄ごと電気炉中に挿入し、200で数日間加熱した。その結果、6日間程度の加熱においてすず層が消失してニッケル層中に拡散し、さらなる加熱によってNi₃Sn相、Ni₃Sn₂相及びNi₃Sn₄相などの安定相が得られることが判明した。

【0027】図2及び3は、200で7日間及び10日間加熱して得た合金膜のX線回折プロファイルである。図2及び3から、7日間の加熱によって前記合金膜中にNi₃Sn相及びNi₃Sn₄相の安定相が得られ、10日間の加熱によってNi₃Sn相及びNi₃Sn₂相の安定相が得られていることが分かる。結果として、前記合金膜の特性における安定性が向上することが分かる。

【0028】(実施例1)

上記参考例2において、加熱温度を400にした以外は同様にして合金膜の作製を実施した。加熱後数時間ですずが消失し、約3時間経過後に上記同様にNi₃Sn相、Ni₃Sn₂相及びNi₃Sn₄相が合金膜中に生成していることが確認された。

【0029】(比較例)塩化ニッケル六水和物80g、塩化すず二水和物17g、重フッ化アンモニウム11g、及びフッ化ナトリウム28gを含む総量300mlの浴を用い、浴温70、カソード電流密度4A/dm²にて5分間電析させることによって、すずーニッケル合金膜を厚さ15μmに形成した。得られた合金膜をX線回折によって調べたところ、前記合金膜はNiSn相から構成されていることが判明した。

【0030】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。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、非平衡NiSn相を含まない安定なすずーニッケル合金膜を得ることができる。したがって、この合金膜を使用する際の摩耗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機能性を長時間に亘って維持することができる。

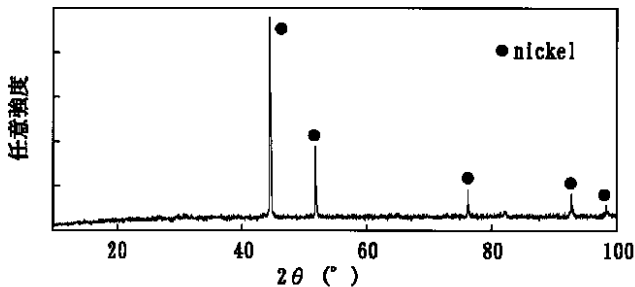
【図面の簡単な説明】

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

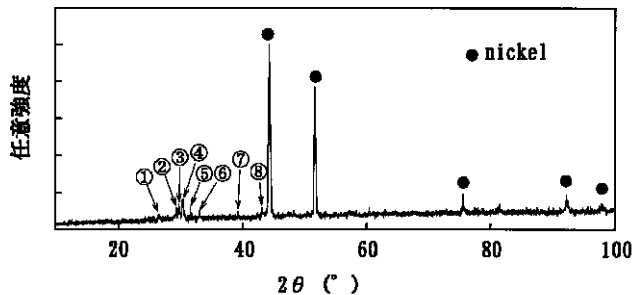
【図2】 本発明の製造方法によって得たすず-ニッケル合金膜のX線回折プロファイルの他の例である。

【図3】 本発明の製造方法によって得たすず-ニッケル合金膜のX線回折プロファイルのその他の例である。

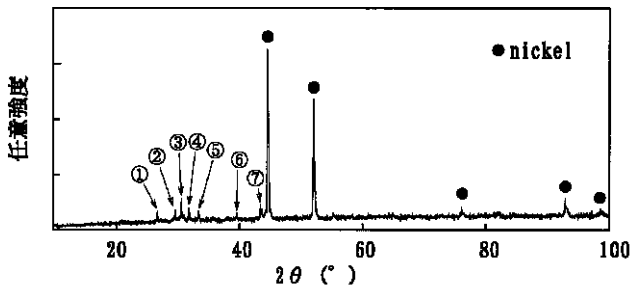
【図1】



【図2】



【図3】



peak No.	2θ (experiment)	2θ (JCPDS card)	compounds
①	26.46	26.61	SnO_2
②	29.32	29.84	NiSn
③	29.70	29.85	NiSn
④	30.30	30.27	Ni_3Sn_4
⑤	31.56	31.44	NiSn
⑥	33.16	33.33	NiSn
⑦	39.32	39.27	Ni_3Sn
⑧	43.18	43.30	NiSn

peak No.	2θ (experiment)	2θ (JCPDS card)	compounds
①	26.62	26.61	SnO_2
②	29.36	28.60	Ni_3Sn
③	30.48	30.77	Ni_3Sn_2
④	31.72	31.44	NiSn
⑤	33.26	33.33	NiSn
⑥	39.44	39.27	Ni_3Sn
⑦	43.32	43.53	Ni_3Sn_2

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平4 - 323396 (J P , A)
特開 平7 - 90674 (J P , A)
特開 平7 - 233495 (J P , A)
特開 昭61 - 198507 (J P , A)
特許2711947 (J P , B 2)
社団法人表面技術協会発行「第102回
講演大会講演要旨集」(平成12年9月13
日)、第2、3頁
表面技術、V o l . 45 , N o . 2
(1994)、第197 - 201頁
表面技術、V o l . 44 , N o . 2
(1993)、第176 - 178頁
第50回 日本熱処理技術協会講演大会
講演概要集(2000 . 5)、第29、30頁
P r o c e e d i n g s A E S F
S U R / F I N 2000 (2000 . 6) ,
p . 842 - 847
表面技術、V o l . 44 , N o . 11
(1993)、第933 - 937頁

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)
C25D 5/50
C25D 7/00