CO₂ レーザによるZn/Ni 二層めっき皮膜の表層合金化処理

日野 実*, 西田典秀*, 平松 実*, 米田理史**, 勝村宗英**

Alloying of Zn/Ni Double Coated Films by CO₂-Laser

Makoto HINO*, Norihide NISHIDA*, Minoru HIRAMATSU*,
Masafumi YONEDA** and Munehide KATSUMURA**

Key Words : CO₂-Laser, Alloying, Plating, Zn-Ni

1. 緒 言

レーザを熱源とした表面改質は、その高密度なエネルギーを利用し、既に鋼の表面焼入れ¹⁾、表面合金化²⁾および金属表面のアモルファス化³⁾など種々の研究が行われている⁴⁾。

一方、最近、Zn系合金めっきが鋼の表面処理法として注目されている⁵⁾。それらの中で特にZn-Ni 合金めっき鋼板は、優れた耐食性を有し、自動車用の防錆鋼板として実用化されている⁶⁾。しかし、Zn-Ni 合金めっきは、Zn めっきと比較し優れた耐食性を有する反面、Zn 単一めっきと比較して均一な合金組成を得るためには溶液中のZn イオンおよびNi イオンの管理が複雑である。

そこで、合金めっきの新しいプロセスとして、湿式めっき法により下層にNi めっきを上層にZn めっきを施したZn/Ni 二層めっき鋼板について、連続発振 (cw) CO₂ レーザを照射し、表層合金化の可能性について検討した。

2. 実験方法

レーザ照射用の試料は、冷間圧延鋼板 (30×50×0.6 mm) 上に電気めっき法により先ずNi めっきを、次にZn めっきを行い、Zn/Ni 二層めっき皮膜を作製した。Ni めっきおよびZn めっきの平均膜厚は、それぞれ10 μmとした。なお、めっき浴は、Ni めっきおよびZn めっきともに硫酸酸性浴を用い、電流密度を5 A/dm²とし、定電流電解法によりめっきを行った。

レーザ光源としては、(株)日立製作所製の最大出力5 kWのcw-CO₂レーザを用い、出力ビーム (45mm φ・マルチモード) をレンズ (焦点距離300mm) で集光し、試料に照射した。本実験では照射位置を焦点からずらしたディフォーカスビーム方式により試料照射ビーム径を

15mmとした。レーザパワーは、1.0kWから3.0kWまで変化させた。これは照射部でのエネルギー密度に換算した場合、 $5.7 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ から $17.0 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ に相当する。また、照射時間を1秒から10秒まで変化させた。その際、試料は水冷した銅板上に固定し、酸化を防止するためレーザ照射部に窒素ガスを吹き付けた。レーザ照射前後の試料表面は、SEMで観察した。また、X線回折 (Cu-Kα, 管電圧40kV, 管電流40mA) により表層合金化による生成物について調べた。更に、皮膜断面のSEM観察およびEPMAによるFe, Ni, Znについてのライン分析を行い、合金化状態について調べた。

3. 実験結果および考察

Zn/Ni 二層めっきを施した試料について、レーザ照射を行った結果、レーザ照射エネルギー密度が高い場合、あるいはレーザ照射が長時間の場合、レーザ照射部表面に変色、皮膜の飛散、あるいは基材 (鋼板) の溶融が認められた。

図1は、レーザ未照射の試料表面およびレーザパワー2.0kW (エネルギー密度 $11.3 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ 相当)・照射時間2秒でのレーザ照射を行った際の照射部表面のSEM写真を示す。この条件でのレーザ照射ではマクロ的な溶融や変色などは認められない。また、ミクロ的に

Fig. 1 Scanning electron micrographs of surface appearance.
(a) as plated
(b) after laser irradiation (2.0kW×2 s)

* 岡山県工業技術センター (〒701-01 岡山県岡山市今保661-2)
Ind. Tech. Center of Okayama Pref. (661-2, Imabo, Okayama-shi, Okayama 701-01)

** 四国工業技術試験所 (〒761 香川県高松市花ノ宮町2-3-3)
MITI Government Ind. Res. Inst., Shikoku (3-3, Hananomiya-cho 2-chome, Takamatsu-shi, Kagawa 761)

Fig. 2 Change in X-ray diffraction patterns of Zn/Ni double coated films by laser irradiation.

(a) as plated

(b) after laser irradiation (2.0kW × 2 s)

もレーザ照射および未照射ともに硫酸酸性浴による亜鉛めっき特有の六角平盤状を呈しており、レーザ照射による表面形態の変化は認められない。

図2は、図1に示したレーザ未照射および照射部表面のX線回折パターンを示す。レーザ未照射の試料からは上層のZnおよび下層のNiめっきに由来するZnおよびNiの回折ピークが認められる。一方、レーザ照射した試料からは、ZnおよびNiの回折ピークの他に43°付近に新たな回折ピークが認められる。このピークは、和氣ら⁷⁾が熱拡散法によりZn/Ni間に生じると報告しているNi₅Zn₂₁であると推定される。このことから、Zn/Ni層間では、レーザ照射により完全に合金化していないもののZn/Ni合金層が形成されているものと考えられる。

そこで、レーザ照射および未照射の試料の皮膜断面をEPMAによりFe, Ni, Znについてのライン分析を行い、皮膜の合金化状態について調べた。その結果を図3に示す。レーザ照射により下層のNi皮膜から上層のZn皮膜中へのNiの拡散が認められる。このこととX線回折の結果を考えあわせると本実験の条件範囲内では、最表層にはZn層が残存しているもののZn/Ni層間にはNi₅Zn₂₁の合金層が形成されているものと考えられる。

4. 結 言

湿式めっき法によるZn/Ni二層めっき鋼板について、

Fig. 3 Cross sections of Zn/Ni double coated films and the results of line analysis by using EPMA.

(a) as plated

(b) after laser irradiation (2.0kW × 2 s)

cw-CO₂レーザ照射を行い、その効果について検討した結果、次の結論が得られた。

レーザパワー2.0kW (エネルギー密度 $11.3 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ 相当)で照射時間2秒という短時間のレーザ照射により表層のZn/Ni間にZn-Niの合金層が形成された。また、この条件でのレーザ照射は、表面形態に影響を及ぼさないことがわかった。

これまでに報告されている母材の表面合金化が一度熔融状態を経たのち合金化する²⁾のに対し、今回の実験条件内でのZn/Ni二層皮膜へのレーザ照射では、熔融を伴わずNiのZn層中への拡散により合金層が形成されたものと考えられる。

(1991-12-18 受理)

文 献

- 1) 丸尾 大, 宮本 勇, 石出 孝, 荒田吉明; 溶接学会誌, 50, 209 (1981)
- 2) 梅原博行; 日本金属学会会報, 27, 766 (1988)
- 3) K. Asami, T. Sato and K. Hashimoto; *J. Non-Crystalline Solids*, 68, 261 (1984)
- 4) 日野 実, 平松 実, 勝村宗英; *O plus E*, 137, 103 (1991)
- 5) 日野 実, 西田典秀, 平松 実, 川崎仁士; 表面技術協会第83回講演大会要旨集, p.90 (1991)
- 6) 平松 実; 科学と工業, 64, 179 (1990)
- 7) 和氣亮介; 表面技術, 42, 868 (1991)