

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-530293

(P2014-530293A)

(43) 公表日 平成26年11月17日 (2014. 11. 17)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 D 5/44 (2006. 01)	C 2 5 D 5/44	4 K O 2 3
C 2 5 D 7/00 (2006. 01)	C 2 5 D 7/00 Z	4 K O 2 4
C 2 5 D 5/50 (2006. 01)	C 2 5 D 5/50	
C 2 5 D 3/12 (2006. 01)	C 2 5 D 3/12 1 O 2	
C 2 5 D 17/16 (2006. 01)	C 2 5 D 17/16 A	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2014-530061 (P2014-530061)
 (86) (22) 出願日 平成24年9月11日 (2012. 9. 11)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年5月13日 (2014. 5. 13)
 (86) 国際出願番号 PCT/CA2012/050645
 (87) 国際公開番号 W02013/037071
 (87) 国際公開日 平成25年3月21日 (2013. 3. 21)
 (31) 優先権主張番号 61/534, 334
 (32) 優先日 平成23年9月13日 (2011. 9. 13)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 61/534, 654
 (32) 優先日 平成23年9月14日 (2011. 9. 14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 513271623
 モネ ロワイヤル カナディエンヌ／ロイ
 ヤル カナディアン ミント
 MONNAIE ROYALE CANA
 DIENNE／ROYAL CANADI
 AN MINT
 カナダ, オンタリオ州 ケー1エー O
 ジー8, オタワ, プロムナード サセ
 ックス 320
 (74) 代理人 100074332
 弁理士 藤本 昇
 (74) 代理人 100114432
 弁理士 中谷 寛昭

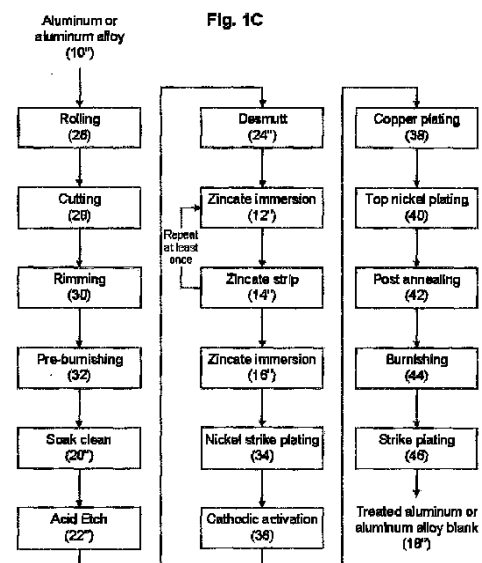
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウムのジンケート処理

(57) 【要約】

アルミニウムまたはアルミニウム合金の処理方法であって、アルミニウムまたはアルミニウム合金基材を提供し、ジンケート浸漬により、前記基材上に第1のジンケート処理層を析出させることと、前記第1のジンケート処理層を剥離することと、ジンケート浸漬により、前記基材上に第2のジンケート処理層を析出させることと、前記第2のジンケート処理層を剥離することと、ジンケート浸漬により、前記基材上に第3のジンケート処理層を析出させることとを含む方法。

【選択図】 図1 C



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミニウムまたはアルミニウム合金の処理方法であって、
アルミニウムまたはアルミニウム合金基材を提供し、
ジンケート浸漬により、前記基材上に第 1 のジンケート処理層を析出させることと、
前記第 1 のジンケート処理層を剥離することと、
ジンケート浸漬により、前記基材上に第 2 のジンケート処理層を析出させることと、
前記第 2 のジンケート処理層を剥離することと、
ジンケート浸漬により、前記基材上に第 3 のジンケート処理層を析出させることとを含む方法。

10

【請求項 2】

前記第 3 のジンケート処理層を沈着した後に、前記基材をめっき処理することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記めっき処理が、本質的にシアン化物なしで処理される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記めっき処理が、シアン化物を用いることを含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記めっき処理が、バレルめっき処理を含む、請求項 2 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 6】

前記めっき処理が、金属または金属合金層を 1 つ以上めっき処理することを含む、請求項 2 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記めっき処理が、前記基材の表面全体上に処理される、請求項 2 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

前記めっき処理の前に、第 1 めっき処理層の前記基材への密着を促進するために、めっき処理用バレルに通電電流を印加することをさらに含む、請求項 2 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 9】

前記めっき処理の後に、密着を促進するため、前記基材とめっき処理層との間に金属拡散を作成するためのアニーリング処理をさらに含む、請求項 2 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記アニーリング処理が、400 ～ 600 °C の間で処理される、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記アニーリング処理が、425 ～ 450 °C の間で処理される、請求項 9 に記載の方法。

40

【請求項 12】

前記浸漬が、10 ～ 120 秒の間処理される、請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

前記浸漬が、15 ～ 60 秒の間処理される、請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

前記基材が硬貨地板である、請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

前記第 3 のジンケート処理層を析出させた後、前記第 3 のジンケート処理層を剥離し、

50

ジンケート浸漬により、前記基材上に第４のジンケート処理層を析出させることをさらに含む、請求項１～１４のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１６】

請求項１～１５のいずれか１項に記載の方法により製造された、皮膜されたアルミニウムまたはアルミニウム合金。

【請求項１７】

皮膜を含むアルミニウムまたはアルミニウム合金基材であって、前記皮膜が、

前記アルミニウムまたはアルミニウム合金基材をジンケート処理することにより付された第１のジンケート処理層であって、該第１のジンケート処理層が剥離されている第１のジンケート処理層と、

剥離された第１のジンケート処理層をジンケート処理することにより付された第２のジンケート処理層であって、該第２のジンケート処理層が剥離されている第２のジンケート処理層と、

剥離された第２のジンケート処理層をジンケート処理することにより付された第３のジンケート処理層とを含む基材。

【請求項１８】

皮膜を含むアルミニウムまたはアルミニウム合金基材であって、前記皮膜が、約 7.5 g/cm^3 より大きい密度を有する３重のジンケート処理層を含む基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

関連出願の相互参照

本願は、２０１１年９月１３日に出願された米国仮特許出願第６１／５０３，３５１号、及び２０１１年９月１４日に出願された米国仮特許出願第６１／５３４，６５４号の利益を主張するものであり、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【０００２】

技術分野

本開示は、概してアルミニウムの皮膜処理に関する。特に、本開示は、皮膜処理の前処理としてのアルミニウムのジンケート処理に関する。

【背景技術】

【０００３】

ここでの多くの議論は硬貨の皮膜処理に関するが、これは基材の一例に過ぎない。

【０００４】

ここでの多くの議論はアルミニウムの皮膜処理に関するが、これはアルミニウムまたはアルミニウム合金の皮膜処理を含むことを意味する。

【０００５】

セキュリティにおける特徴を保ち、及び／または向上させて、流通硬貨としての使用に耐え得る、代替となる低コストの硬貨製造材料の需要が高まっている。その入手性、低いコスト、軽量さや、優れた物理的及び化学的特性のため、アルミニウムは、最も有望な候補の芯材の１つである。アルミニウムは多くの国で硬貨材料として用いられているが、これらの硬貨は、流通環境においては耐摩耗性に乏しく、耐久性が非常に低いことが示されている。いくつかのアルミニウム硬貨は、流通に出た後に短期間で黒ずみ、腐食する。これらの腐食した効果は、消費者の個人所有物を汚してしまう。これからは、アルミニウム基材上への金属のめっき処理により、アルミニウム基材の耐摩耗性の向上及びさらなる耐久性が得られることが期待されている。

【０００６】

アルミニウムの電気めっき処理は、鉄や銅の合金のような他の金属のめっき処理よりも困難であることがよく知られている。アルミニウムのめっき処理における主な問題点は、良好な皮膜の密着を達成することが困難であることにあり、特にバレルめっき処理の場合は困難である。これは、表面が空気または水に晒された際に、すぐさま酸化アルミニウム

10

20

30

40

50

の膜が形成されやすいためである。この酸化膜は、めっきとアルミニウムコアとの直接金属結合を妨げるバリアとして機能し、その結果、該めっきと該基材との間の密着性が乏しくなることにより、めっき処理工程において妨げとなる。この乏しい密着性に対処するため、酸化物を除去するエッチングや、粗い表面を作る陽極酸化処理、及び酸化された表面を皮膜する前析出のような特別な前処理が開発されている。該前析出には、無電解ニッケルめっきや、浸漬中において亜鉛の皮膜が生成するジンケート処理が含まれる。

【0007】

A S T M B 2 5 3 - 8 7 「電気めっき処理のためのアルミニウム合金の調製」に記載される工程のように、異なる単純なジンケート処理工程において、亜鉛、銅、ニッケルのような元素、並びにシアン化物及び酒石酸塩の錯体化剤を含むジンケート浸漬溶液を含む異なるステップが、異なるアルミニウム合金のために必要とされ、その結果、該めっきと該基材との間の密着性に一貫性がない。例えば、異なる添加物と共に異なる条件下にて、水酸化ナトリウムと酸化亜鉛とが主に用いられる場合には、異なる亜鉛浸漬溶液及び手法が推奨される。ジンケート処理ステップが完了すると、単一または2重のジンケート処理工程により、別の前皮膜工程が適用される。これらの工程は、例えば、シアン化銅ストライク、中性ニッケルストライク及び無電解ニッケル等を含む。

【0008】

米国特許番号 6, 6 9 2, 6 3 0 (Morin et al. 以下「Morin」と記載) は、バレルめっき処理工程におけるアルミニウム部分のめっき処理のための2ステップジンケート前処理について開示している。Morinは、A S T M B 2 5 3 - 8 7 基準に記載されたジンケート工程に類似のジンケート処理工程を記載している。Morinによれば、密着性がより良好になる点における改善は、ジンケート処理工程における錯体化剤及び溶解活性化剤として機能するシアン化ナトリウムを加えることによるものである。さらに、どんな金属がアルミニウム上にめっき処理されるとしても、それは純銅めっき、銅合金(黄銅または青銅)めっきまたはニッケルめっきであり、銅ストライクが特に重用され、また、それはMorinによれば必須と考えられる。Morinにおける銅層ストライクは、シアン化銅ストライク浴を用いてめっき処理される。

【0009】

硬貨製造材料において、シアン化物を用いないめっき処理技術は、米国特許番号 5, 1 5 1, 1 6 7 (Truong et al. 以下「Truong1」と記載) 及び 5, 1 3 9, 8 8 6 (Truong et al. 以下「Truong2」と記載) に記載されるように、多くの国から歓迎され、商用されている。シアン化物を用いない多層めっき処理技術により造られた硬貨は、多くの国において流通しており、耐久性、セキュリティ及びコスト競争力のあることが証明されている。硬貨の多層構造では、シアン化物を用いない、自動装填及びコンピュータ制御工程を用いて、ニッケル層、銅層、そして他のニッケル層が、低炭素鋼上に皮膜される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

ここに記載される実施形態は、アルミニウムまたはアルミニウム合金上におけるめっき処理のための前処理としての、アルミニウム(例えば、硬貨)の3重ジンケート処理に関する。前記めっき処理は、1つ以上の金属または金属合金を含んでいてもよく、シアン化物を用いずに実施されてもよい。

【課題を解決するための手段】

【0011】

第1の態様において、本開示は、アルミニウムまたはアルミニウム合金の処理方法を提供する。前記方法は、以下を含む：アルミニウムまたはアルミニウム合金基材を提供し、ジンケート浸漬により、前記基材上に第1のジンケート処理層を析出させ、前記第1のジンケート処理層を剥離し、ジンケート浸漬により、前記基材上に第2のジンケート処理層を析出させ、前記第2のジンケート処理層を剥離し、ジンケート浸漬により、前記基材上に第3のジンケート処理層を析出させる。

【0012】

前記方法は、第3のジンケート処理層を析出させた後に、前記基材をめっき処理することを含んでいてもよい。前記めっき処理は、シアン化物が実質的に存在しない状態で実施されてもよい。前記めっき処理は、シアン化物の使用を含んでいてもよい。

【0013】

前記めっき処理は、バレルめっき処理を含んでいてもよい。前記めっき処理は、金属または金属の1つ以上の層をめっき処理することを含んでいてもよい。前記めっき処理は、前記基材の表面全体にわたり実施されてもよい。前記方法は、めっき処理の前に、前記基材の第1のめっき処理層の密着を促進するために、通電電流をめっき処理用バレルに印加してもよい。

10

【0014】

前記方法は、めっき処理の後に、密着を促進するため、前記基材とめっき処理層との間に金属拡散を作成するようにアニーリング処理することを含んでいてもよい。アニーリング処理は、400～600℃の間で実施されてもよい。アニーリング処理は、425～450℃の間で実施されてもよい。

【0015】

前記浸漬は、10～120秒間実施されてもよい。前記浸漬は、15～60秒間実施されてもよい。

【0016】

前記基材は、硬貨地板であってもよい。

20

【0017】

前記方法は、第3のジンケート処理層を析出させた後、第3のジンケート処理層を剥離し、ジンケート浸漬により、第4のジンケート処理層を析出させることをさらに含んでいてもよい。

【0018】

他の態様において、本開示は、皮膜を有するアルミニウムまたはアルミニウム合金を提供する。前記皮膜は、以下を含む：アルミニウムまたはアルミニウム合金のジンケート処理により付された第1のジンケート処理層であって、第1のジンケート処理層は剥離されている；アルミニウムまたはアルミニウム合金のジンケート処理により付された第2のジンケート処理層であって、第2のジンケート処理層は剥離されている；及び、アルミニウムまたはアルミニウム合金のジンケート処理により付された第3のジンケート処理層。

30

さらに他の態様において、本開示は、皮膜を有するアルミニウムまたはアルミニウム合金基材を提供する。前記皮膜は、 7.5 g/cm^3 より大きい密度を有する3重のジンケート処理層を含む。

【0019】

本開示の他の態様及び特徴は、以下の特定の実施形態における記載を、付随する図面と組み合わせて検討することにより、当業者にとって自明となる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

本開示の実施形態は、添付の図面を参照し、単なる例示として記載される。

40

【0021】

【図1】本開示に従う、シアン化物を用いないアルミニウム上への電気めっき処理方法を示すフローチャートである。

【図1C】本開示に従う、シアン化物を用いないアルミニウム上への電気めっき処理方法を示すフローチャートである。

【図2】図2a及び図2bは、単一のジンケート浸漬からのジンケート処理層の表面形状を示す。図2c及び図2dは、2重のジンケート浸漬からのジンケート処理層の表面形状を示す。図2e及び図2fは、3重のジンケート浸漬からのジンケート処理層の表面形状を示す。

【図3】図3aは、単一のジンケート浸漬からのジンケート処理層の高倍率SEM画像で

50

ある。図 3 b は、2 重のジンケート浸漬からのジンケート処理層の高倍率 S E M 画像である。図 3 c は、3 重のジンケート浸漬からのジンケート処理層の高倍率 S E M 画像である。

【図 4】図 4 a 及び図 4 b は、ジンケート処理層剥離前の、アルミニウム基材の表面形状を示す。

【図 5】図 5 a ~ 5 d は、様々なジンケート浸漬時間を伴うジンケート処理層の表面形状を示す。

【図 6】図 6 は、3 重のジンケート工程からのアルミニウム基材上にニッケルめっき処理したものの任意断面を示す。

【図 7】図 7 a は、3 重のジンケート工程からのアルミニウム基材上にニッケルめっき処理したものの高倍率 S E M 画像である。図 7 b は、3 重のジンケート工程からのアルミニウム基材上にニッケルめっき処理したものの E D X 分析結果を示す。

【図 8】図 8 a ~ 8 c は、3 重のジンケート工程からのアルミニウム基材上にニッケルめっき処理したものの A l / N i 界面の任意断面を示す。

【図 9】図 9 は、N i - A l 二元系相図である。

【図 10】図 10 a 及び b は、めっき処理されたアルミニウム地板より造られた硬貨の写真である。

【図 11】図 11 は、摩耗試験装置を示す。

【図 12】図 12 a ~ 12 d は、摩耗試験後のめっき処理された貨幣の光学像である。

【図 13】図 13 a ~ 13 d は、摩耗試験後のめっき処理された貨幣の光学像である。

【図 14】図 14 a ~ 14 d は、摩耗試験後のめっき処理された貨幣の光学像である。

【図 15】図 15 は、単層のニッケルめっき処理された、めっき処理アルミニウム基材の導電率を図示する。

【図 16】図 16 は、多層のニッケル-銅めっき処理及びニッケル-銅-ニッケルめっき処理された、めっき処理アルミニウム基材の導電率を図示する。

【図 17】図 17 は、アルミニウム基材の異なるめっき処理構造の比較を図示する。

【図 18】図 18 は、 $Ni_2Cu_9Ni_5$ の多層めっき処理され、異なる温度でアニーリング後処理しためっき処理アルミニウム基材における伝導挙動を図示する。

【図 19】図 19 は、 $Ni_5Cu_{10}Ni_6$ の多層めっき処理され、異なる温度でアニーリング後処理しためっき処理アルミニウム基材における伝導挙動を図示する。

【図 20】図 20 は、 $Ni_5Cu_{12}Ni_3$ の多層めっき処理され、異なる温度でアニーリング後処理しためっき処理アルミニウム基材における伝導挙動を図示する。

【図 21】図 21 は、 $Ni_5Cu_{12}Ni_3$ の単層めっき処理され、異なる温度でアニーリング後処理しためっき処理アルミニウム基材における伝導挙動を図示する。

【発明を実施するための形態】

【0022】

通常、ここに記載される実施形態は、めっき処理のための前処理としての、アルミニウム（例えば、硬貨）の少なくとも 3 重のジンケート処理に関する。前記めっき処理は、1 つ以上の金属または金属合金を含んでいてもよく、シアン化物の使用なしに実施されてもよい。

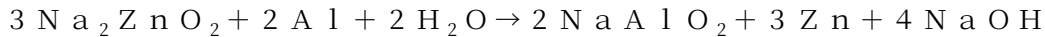
【0023】

一実施形態は図 1 A に示され、これはアルミニウムまたはアルミニウム合金（10）の処理のためのフローチャートを示す。アルミニウムまたはアルミニウム合金（10）は、ジンケート溶液（10）中における、アルミニウムまたはアルミニウム合金（10）の第 1 の浸漬により、3 重のジンケート処理がなされる（10）。得られたジンケート処理層は、ジンケート剥離溶液を用いて剥離される（14）。前記浸漬及び剥離ステップ（12、14）は少なくとも 1 度繰り返され、得られた材料は、合計少なくとも 3 重のジンケート浸漬とするため、最終ジンケート浸漬（16）において浸漬されて、それによって処理されたアルミニウムまたはアルミニウム合金（18）となる。

【0024】

前記ジンケート浸漬により、以下の式に従い、アルミニウム基材上に非常に薄い亜鉛の層が作成される。

【0025】



【0026】

前記亜鉛は、式： $\text{Zn} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO}$ に従い、より安定で水に不溶な酸化亜鉛に速やかに変換される。

【0027】

この亜鉛－酸化亜鉛層は、「ジンケート処理層 (zincating layer)」「ジンケート層 (zincate layer)」または「ジンケート析出物 (zincate deposit)」として知られている。前記ジンケート処理層は、サイズの均一性のために制御されてもよい。酸性または中性のシアン化物のないめっき処理浴の攻撃を受ける場所となる間隙を回避する（または制限する）ために、疎かつ大きいサイズよりも、密かつコンパクトに形成されることが望ましい。

10

【0028】

前記語句「ジンケート処理」は、ジンケート溶液に基材を浸漬し、それによってジンケート処理層を得ることをいう。「2重の」ジンケート処理は、基材をジンケート処理し、剥離溶液を用いて該ジンケートめっき処理された基材を剥離し、剥離された基材をジンケート処理することをいい、計2つのジンケートステップがある。「3重の」ジンケート処理は、3つのジンケートステップと、2つの剥離ステップとの工程をいう。

20

【0029】

ジンケート溶液 (zincate solution) は、ジンケート処理溶液 (zincating solution) とも呼ばれ、当技術分野において知られている。ジンケート処理溶液は、水酸化ナトリウムと、酸化亜鉛、塩化亜鉛またはその両方を含む。このようなジンケート処理溶液の修正は、シアン化物または酒石酸塩のような錯体化剤を加えることを含んでもよい。本開示に従う方法において用いられる、あるジンケート処理溶液は、シアン化物を排していてもよい。代表的なジンケート溶液は、ASTM B253-87（「アルミニウム合金の調製のための標準指針」）及び米国特許番号6,656,606（アルミニウム部分の電気めっき処理及び製造方法」、Louis Charles Morin et al.）において論じられている。

【0030】

ジンケート剥離溶液 (zincate stripping solution) は、剥離溶液 (stripping solution) とも呼ばれ、これらはジンケートめっき処理された基材を除去する酸性溶液である。ジンケート剥離溶液の一例は、50体積%の硝酸溶液である。他の代表的なジンケート剥離溶液は、硝酸を含まず、無煙であってもよい。

30

【0031】

前記処理されたアルミニウムまたはアルミニウム合金（18）は、硬貨地板基材として用いられてもよい。前記硬貨地板基材は、上部に前記ジンケート処理層を備えた多層めっき処理構造を含んでもよく、硬貨地板全体のアニーリング後処理工程の後に続いてもよい。前記3重のジンケート処理の目的は、金属電気めっき処理皮膜の、アルミニウムまたはアルミニウム合金基材への密着を促進することにある。

40

【0032】

図1Bは、シアン化物を用いずに、アルミニウムまたはアルミニウム合金（10'）を処理する他の実施形態について示す。図1Bに示される実施態様は、図1Aに示されるステップと、下記に示す追加のステップとを含む。他の実施形態は図1Cに示され、後でさらなる詳細について記載する。

【0033】

浸漬洗浄（20）：アルミニウムまたはアルミニウム合金（10'）を浸漬洗浄する（20）。前記溶液は、Alklean 11（登録商標）（Cl）（Atotech、ベルリン、ドイツ）（45g/L）より作成され、アルミニウム合金上の油分、油脂及び堆積物を速やかに除去する、非常に有効な浸漬洗浄剤である。浴の温度は、50～89℃の

50

範囲であり、浸漬時間は1～10分の間である。

【0034】

酸エッチング（22）：前記洗浄されたアルミニウムまたはアルミニウム合金を、酸エッチングする（22）。前記溶液は、Alklean AC-2（登録商標）（50ml/L）（Atotech、ベルリン、ドイツ）より作成される。前記溶液は、空気または水との接触時において該アルミニウムの表面上に速やかに形成される酸化層の洗浄及び除去に用いられる。その温和なエッチング作用によって均一なエッチングが提供され、該エッチングは温度及び濃度の調整により容易に修正され得る。浴の温度は13～38℃の範囲であり、浸漬時間は30秒～2分の間である。

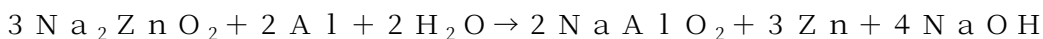
【0035】

デスマット（24）：前記酸エッチングされたアルミニウムまたはアルミニウム合金を、デスマット溶液（24）に浸漬する。前記溶液は、Desmutter NF2（登録商標）（90g/L）（Atotech、ベルリン、ドイツ）より作成され、硝酸を含まない。このステップの目的は、ジンケート浸漬のため、前のエッチングステップにより残された不要な残渣（スマット）を除去すること、及び、均一で、薄く酸化されたアルミニウムを多く含む表面を除去することである。スマットは、酸エッチング溶液に不溶のため、基本的には前記アルミニウムの表面に固着したままの残渣である。Desmutter NF2は、望ましくないスマットを速やかに溶解し、硝酸ベースの工程よりもアルミニウム基材における浸食性が低い。該操作温度は18～35℃の範囲であり、浸漬時間は30秒～3分の間である。

【0036】

ジンケート浸漬（12'）：前記デスマットされたアルミニウムまたはアルミニウム合金を、ジンケート溶液に浸漬した（12'）。ジンケート浸漬の目的は、活性アルミニウム表面の再酸化を防止（または制限）するためのバリア層を付することである。ジンケート溶液での浸漬によって、アルミニウムが溶解し、亜鉛の薄い層が析出する：

【0037】



【0038】

上述のように、この亜鉛は、酸化亜鉛に変換され、ジンケート処理層（すなわち、亜鉛－酸化亜鉛層）を形成する。

【0039】

前記ジンケート浸漬溶液は、Alumseal NCY-X2（登録商標）（240ml/L）（Atotech、ベルリン、ドイツ）より作られ、特に、アルミニウム合金上における金属析出のめっき処理を促進するように設計された、シアン化物を含まない溶液である。Alumseal NCY-X2は、薄く密なジンケート処理層を付し、該ジンケート処理層は、続く銅、ニッケル、無電解ニッケル及び他の金属によりめっき処理され得る。該操作温度は18～43℃の範囲であり、浸漬時間は15～120秒の間である。

【0040】

ジンケート剥離（14'）：前記ジンケートめっき処理されたアルミニウムまたはアルミニウム合金を、剥離溶液を用いて剥離する（14'）。2重のジンケート浸漬工程では、2重のジンケートステップが必要となる。第1ジンケート処理操作の後、前記第1のジンケート処理層を剥離する。このステップは、表面の不純物を除去し、均一な白い表面を残す。第1のジンケート処理層の一部が残り、それによってAl基材への亜鉛の密着性がより良好になる。この第2のジンケート処理は、ジンケート処理層がより密になることを確実にする。前記第2のジンケート処理層もまた、前記第3のジンケート浸漬の前に剥離される。

【0041】

用いられる新たな剥離溶液は、Activator BD（50g/L）（Atotech、ベルリン、ドイツ）及びH₂SO₄（1.5体積%）より作られた。該操作温度は2

10

20

30

40

50

1～26度の範囲であり、浸漬時間は30秒～3分の間である。

【0042】

第3のジンケート浸漬（16'）：前記剥離された第2のジンケート処理層を、ジンケート溶液に浸漬する（16'）。前記溶液は、Alumseal NCY-X2（登録商標）（240ml/L）（Atotech、ベルリン、ドイツ）より作成され、特に、アルミニウム合金上における金属析出のめっき処理を促進するように設計された、シアン化物を含まない溶液である。Alumseal NCY-X2は、薄く密なジンケート処理層を付し、該ジンケート処理層は、続く銅、ニッケル、無電解ニッケル及び他の金属によりめっき処理され得る。該操作温度は18～43℃の範囲であり、浸漬時間は15～120秒の間である。

10

【0043】

3重のジンケート処理層は、2重のジンケート処理層と比べて、より薄く、より密であり、より小さい粒度を有し、及び／または該基材表面のより良好な皮膜範囲を有する。特定の例では、3重のジンケート処理層は100nm未満であってもよい。他の例では、3重のジンケート処理層は70nm未満であってもよい。さらに他の例では、3重のジンケート処理層は20nm未満であってもよい。特定の例では、前記3重のジンケート処理層は約20nmの厚みを有し、前記3重のジンケート処理層は $15\mu\text{g}/\text{cm}^2$ を超える重量を有する；すなわち、該密度が、 $約15\times10^{-6}\text{g}/20\times10^{-7}\text{cm}^2=7.5\text{g}/\text{cm}^3$ より大きい。他の特定の例では、前記3重のジンケート処理層は約70nmの厚みを有し、前記3重のジンケート処理層は $50\mu\text{g}/\text{cm}^2$ を超える重量を有する；すなわち、該密度が、 $約50\times10^{-6}\text{g}/70\times10^{-7}\text{cm}^2=7.14\text{g}/\text{cm}^3$ より大きい。

20

【0044】

ジンケート処理後の研究開発

本発明者らは、アルミニウム合金上に密着したニッケルの薄い層をめっき処理するために、酸性無電解ニッケルよりも前記ジンケート処理層に対する腐食性が低かったアルカリ無電解ニッケルを用いた後、保護皮膜のより厚い層を構築するために、酸性無電解ニッケルを用いることを試した。酸性無電解ニッケルの使用により、銅及びニッケルの電気めっきの前に、前記アルミニウムのさらなる保護が提供された。しかしながら、前記無電解ニッケルは、その脆さのために、貨幣製造工程において良好な硬貨製造能を示さず、硬貨に刻印する際の材料変形のための展性が不十分であった。さらに、無電解ニッケルは、十分な密着性を示さなかった。

30

【0045】

ここに記載された実施形態を導く研究開発

本発明者らは、前記3重のジンケート処理により、シアン化銅ストライクの必要なく、ジンケート処理されたアルミニウム基材と、めっき処理された上層との間において、優れた接着性が提供されることを発見した。

【0046】

3重のジンケート処理は、ジンケート処理の後に、前記アルミニウム表面の上における多層めっき処理または単層めっき処理の層間剥離（delamination）及び剥落（flaking）がないこと（または、層間剥離及び剥落を制限すること）を確実にし得る。一実施形態では、第4のジンケートステップは、ジンケート処理の後に前記アルミニウム表面にめっき処理される次の金属層の密着性に影響しない。第4のジンケート処理は、おそらく経済的に適しておらず、任意である。他の実施形態では、さらなるジンケートステップ（第5のジンケート処理ステップ、第6のジンケート処理等）を含んでもよいが、これらの追加のステップは任意である。

40

【0047】

前記アルミニウム基材と前記第1めっき処理層との間の優れた接着を確実にする拡散された中間金属層に必要な基盤を、ジンケート処理層がどのように提供するか機構についての、広範にわたる科学的な詳細分析は、添付資料Aにおいて提供される。SEM-EDXを通じた該研究は、それが、アルミニウムの表面を皮膜する、密で均一な亜鉛-酸化亜

50

鉛層であり、前記アルミニウム基材に対する、めっき処理された金属の優れた密着性を確実にすることを示している。

【0048】

亜鉛は反応性が高く、容易に酸化されて酸化亜鉛となるため、亜鉛は速やかに酸化亜鉛に変換される。前記酸化亜鉛層はより安定であり、前記亜鉛－酸化亜鉛（すなわち、ジンケート処理層）は、前記アルミニウムのコアのより良好な保護を提供する。ジンケート処理により得られる非常に薄い亜鉛の層内における酸素の存在は、EDXの同定性能を超える。3重のジンケート処理の際に、亜鉛－酸化亜鉛が存在すること、及びアルミニウムが非常に少ないことは、XPSにより明確に確認される。ジンケート全体を皮膜範囲することにより、前記アルミニウムのコアのより良好な保護が得られる。

10

【0049】

第3のジンケート処理ステップは、均一で密なジンケート層を提供する；それは、第1のめっき処理された金属の前記アルミニウム基盤への乏しいまたは弱い密着性をもたらすアルミニウムの酸化に対する、並びにアルミニウム基材の直接攻撃及び溶解に対する保護層を提供する。従って、酸性かつシアン化物を含まないスルファミン酸ニッケルは、例えば硬貨製造目的で、他の金属（例えばニッケル）を、アルミニウム上に優れた密着性で直接めっき処理するために用いられ得る。前記ジンケート処理層の溶解を防止することをさらに強化するために、第1の金属めっき処理槽内でのめっき処理用バレルの浸漬の直前に、通電電流をめっき処理用バレルに用いてもよい。

【0050】

Morinにより開示された2つのジンケート処理ステップは、硬貨製造用途において良好な密着性を得るには不十分である。実際に、本発明者による、Morinの2ステップジンケート処理工程の後に、硬貨製造用途のために良好な効果地板を複製する及び得ることを試みたが、後でめっき処理層が剥落するために何度も失敗している。Morinの教示を踏襲して製造された硬貨地板は、本発明者らがシアン化物を用いない酸性めっき浴を用いた場合に、またはジンケート処理後に無電解ニッケルを用いた場合には、常に失敗している。

20

【0051】

一実施形態では、処理前のアルミニウムに、硝酸を用いない3重のジンケート処理が用いられる。シアン化物めっき溶液は不要である。3重のジンケート浸漬により、より均一かつ密なジンケート処理層が形成されると共に、めっき処理された金属の密着性が向上する。ジンケート処理後に行われたX線光電子分光分析により、ジンケート処理層がより安定な酸化亜鉛層の形態となることが判明した。安全性の懸念から推奨されないが、多層めっき処理は、シアン化銅と酸性ニッケルとの組み合わせにより行うこともできる。

30

【0052】

シアン化物の使用を避けるためには酸性銅が挙げられるが、銅合金またはシアン化銅もまた用いられる。他のめっき処理層は、所望により銅の上に析出され得る。

【0053】

一実施形態では、前記工程は、前記めっきと前記基材との接着をさらに強め、銅及びニッケル層のめっき微細構造を再結晶すると共に、めっき処理工程中に生成して捕捉された気体を脱気するため、アニーリング後処理をさらに含んでもよい。アニーリング処理温度及び時間に依りて、中間拡散層もまた、前記アルミニウム基材と前記ニッケルめっきとの間に形成され得る。前記拡散層の厚みはアニーリング処理時間及びアニーリング処理時間に依存し、このことは前記めっきの前記基材への接着性及び密着性について非常に有益である。さらに、本発明者らは、アニーリング後処理の温度を制御することによって、ニッケル、銅の存在、アニーリング処理後に得られる拡散層、及びアニーリング処理において制御されるめっき処理された銅及びニッケルの微細構造のような多くの要因に伴い、多層めっき処理されたアルミニウム系における独特な電磁特性が得られることを発見した。

40

【0054】

一実施形態によれば、スルファミン酸ニッケルストライク層を完了させる際、酸、アル

50

カリ、シアン化物を含むまたは含まない、中性または弱塩基性の電気めっき処理溶液を含む電気めっき処理溶液を用いて、黄銅、青銅、銀などのような他の金属層が析出されてもよい。好ましくは、前記めっき処理は、シアン化物を含まない電気めっき溶液を用いて行われる。

【実施例】

【0055】

一連の実施例は、前洗浄、ジンケート処理時間及び厚み、スルファミン酸ニッケルストライク、アニーリング処理温度、並びにアニーリング処理時間などのような重要なパラメータを発展及び最適化するために実施した。

【0056】

アルミニウム地板のパレルめっき処理

パレルめっき処理において、めっき処理工程の間、様々な条件下で、アルミニウム地板を装填し、回転させ (rotated)、転げ回した (tumbled)。2 種のアルミニウム合金 (A1 5052 及び A1 3003) を地板の基材材料として用いた。アルミニウム上に電気めっき処理する代表的な方法を示したフローチャートを図 1 C に示す。前述の通り、前記地板を、以下を含む複数のステップにより用意した：圧延 (26)、切断 (28)、縁取り (rimming) (30) 及びバニシング前処理 (pre-burnishing)。めっき処理試験の前に、前記地板を 25 ガロン (95 L) 転磨機内において、FM 403 (登録商標) (Oaklite、Stow、オハイオ、USA) 180z (0.53 L) 及び少量の媒体と共に 20 分間前バニシング処理を行い、冷水で 2 度リンスし、タオルで完全に乾燥させた。その後、前記地板をめっき処理用パレルに装填し、以下を含む一連の前処理及びめっき処理工程を行った：浸漬洗浄 (20)、酸エッチング (22)、3 重のジンケート浸漬 (すなわち、ジンケート浸漬 (12) 及び剥離 (14)、再度の繰り返し、続くジンケート浸漬 (16))；ニッケルストライクめっき処理 (34) (例えば、スルファミン酸ニッケルめっき処理工程を用いる)；ニッケルの陰極活性化 (36)；銅めっき処理 (38)；及び上部ニッケルめっき処理 (40) (図 1 C 毎)。各工程のステップ間に、脱イオン水を用いて 2 度のリンスステップを用いた。ニッケル及び銅めっき処理時間は、金属層の所望の厚みに応じた。ニッケルストライクめっき処理 (34) が完了した後、10 個の地板を速やかに該パレルより取り出し、密着性、表面粗さ及び形状観測のような異なる試験に供した。前記ニッケルストライク層の皮膜の密着性が許容可能であれば、該パレル中の残りの地板を脱イオン水でリンスし、10% H_2SO_4 溶液により活性化し、続いて銅でのめっき処理を行った。前記銅めっき処理が完了した後、別の 10 個の地板を該パレルより取り出し、同様の試験に供した。該銅層の外観及び密着性が良好であれば、該パレル中の残りの地板を、同じニッケルめっき処理槽内において上部ニッケル層によりめっき処理した (38)。図 1 C に示されるように、処理されたアルミニウムまたはアルミニウム合金 (18) を得るために、前記上部ニッケルめっき処理された地板を、アニーリング後処理 (42)、バニシング処理 (44) 及びストライクめっき処理 (46) に供してもよい。

【0057】

まず、本発明者らは、文献に発表されたアルミニウムめっき処理条件、すなわち、1) 2 重のジンケート前処理を用いた従前の実施法；2) パレルめっき処理における無電解ニッケルめっき処理に続く 2 重のジンケート処理の再現を試みた。これら全ての試みにおける密着性試験の結果は劣悪であり、めっき処理後または硬貨打ち抜き (coin striking) の際のいずれかにおいて、該皮膜が損なわれた。

【0058】

表 1 は、3 重のジンケート処理を含む今回の工程を用いた A1 5052 アルミニウム硬貨地板による、3 つのパレルめっき処理試験の結果を示す。3 つ全ての試験のための装填は 150 個であった。3 重のジンケート浸漬及びスルファミン酸ニッケルストライクが用いられた場合、3 つ全てのパレルめっき処理試験において、ニッケルストライク層は非常に良好な密着性を有していたことが示される。該結果はまた、ニッケルストライク層上

における銅の密着を促進するために、銅めっき処理の前に希硫酸（5体積%の H_2SO_4 ）中において陰極活性化を用いると有益であることも示唆している。表2に示されるように、ニッケルストライク層、銅層及び上部ニッケル層における多層めっきの非常に良好な密着性は、A1 3003アルミニウム地板を用いたパレルめっき処理試験によっても達成された。3重のジンケート浸漬及びスルファミン酸ニッケルストライク工程は、異なるアルミニウム基材のめっき処理に有効であること、及び3重のジンケート浸漬により、単一ニッケル層の構成または多層ニッケル-銅-ニッケルの構成のいずれにおいても、前記基材へのめっきの密着性が向上することが証明される。アルミニウム基材のめっき処理において、無電解ニッケルめっき処理や、シアン化物ストライクは不要である。

【0059】

【表1】

ステップ	実施例1	実施例2	実施例3
装填地板	Al 5052地板, 150個	Al 5052地板, 150個	Al 5052地板, 150個
浸漬洗浄	71°C, 8分	71°C, 8分	71°C, 8分
酸エッチング	室温, 30秒	室温, 30秒	室温, 50秒
デスマット	室温, 30秒	室温, 30秒	室温, 50秒
第1のジンケート処理	室温, 30秒	室温, 30秒	室温, 30秒
ジンケート剥離	室温, 20秒	室温, 20秒	室温, 20秒
第2のジンケート処理	室温, 20秒	室温, 20秒	室温, 20秒
ジンケート剥離	室温, 20秒	室温, 20秒	室温, 20秒
第3のジンケート処理	室温, 15秒	室温, 15秒	室温, 15秒
スルファミン酸 ニッケルストライク	38°C, 0.67A/dm ² , 60分	38°C, 0.67A/dm ² , 100分	38°C, 0.67A/dm ² , 100分
陰極活性化	-	5% H_2SO_4 , 0.7A/dm ² , 炭素陽極, 180秒	10% H_2SO_4 , 0.7A/dm ² , 炭素陽極, 180秒
銅めっき処理	室温, 0.67A/dm ² , 80分	室温, 0.74A/dm ² , 150分	室温, 0.74A/dm ² , 160分
上部ニッケル (ニッケルストライクと 同じ槽)	-	38°C, 0.60A/dm ² , 140分	38°C, 0.65A/dm ² , 130分
密着性	ニッケルストライク: 非常に良好 銅めっき: 非常に悪い	ニッケルストライク: 非常に良好 銅めっき: 良好 上部ニッケル:良好	ニッケルストライク: 非常に良好 銅めっき: 良好 上部ニッケル:良好

23. 47 mm アルミニウム地板のパレルめっき処理条件
(Al 5052 地板, 150 個)

【0060】

【表 2】

ステップ	実施例 4	実施例 5
装填地板	Al 3003-H19 地板, 250個	Al 3003-H19 地板, 250個
浸漬洗浄	71°C, 8分	71°C, 8分
酸エッチング	室温, 50秒	室温, 50秒
デスマット	室温, 50秒	室温, 50秒
第1のジンケート処理	室温, 30秒	室温, 30秒
ジンケート剥離	室温, 20秒	室温, 20秒
第2のジンケート処理	室温, 20秒	室温, 20秒
ジンケート剥離	室温, 20秒	室温, 20秒
第3のジンケート処理	室温, 15秒	室温, 15秒
スルファミン酸ニッケル	38°C, 0.67A/dm ² , 180分	38°C, 0.67A/dm ² , 100分
陰極活性化	-	10% H ₂ SO ₄ , 1.1A/dm ² , 炭素陽極, 120秒
銅めっき処理	-	室温, 0.74A/dm ² , 160分
上部ニッケル	-	38°C, 0.77A/dm ² , 100分
密着性	ニッケルストライク: 非常に良好	ニッケルストライク: 非常に良好 銅めっき: 非常に良好 上部ニッケル: 非常に良好

Al 3003-H19 地板のバレルめっき処理条件

【0061】

実施形態に従う工程の、硬貨地板の大量装填のための能力評価及び検証のため、及び該工程のさらなる最適化のため、より多くの地板を装填した追加のバレルめっき処理試験を、A15052アルミニウム地板を用いて行った(表3)。実施例6のめっき処理試験では、めっき処理条件は大量の地板を装填したこと以外は、基本的に表1に示されるものと同様である。実施例7のめっき処理試験では、地板の装填容積を増やしただけでなく、浸漬洗浄の継続時間も大きく減少させ、酸エッチング、デスマット、ジンケート及びジンケート剥離の継続時間を増加させた。両方の場合においてアルミニウム地板の優れた密着性が達成され、このことは、3重のジンケート浸漬及びスルファミン酸ニッケルストライク工程が、アルミニウム地板のバレルめっき処理において広い条件範囲下で有効であったことを示唆している。

【0062】

10

20

30

【表 3】

ステップ	実施例 6	実施例 7
装填地板	Al 5052 blanks, 500個	Al 5052 blanks, 500個
浸漬洗浄	71°C, 8分	71°C, 4分
酸エッチング	室温, 50秒	室温, 90秒
デスマット	室温, 50秒	室温, 2分
第1のジンケート処理	室温, 30秒	室温, 60秒
ジンケート剥離	室温, 20秒	室温, 60秒
第2のジンケート処理	室温, 20秒	室温, 40秒
ジンケート剥離	室温, 20秒	室温, 40秒
第3のジンケート処理	室温, 15秒	室温, 30秒
スルファミン酸ニッケル	38°C, 0.5A/dm ² , 100分	38°C, 0.5A/dm ² , 100分
陰極活性化	10% H ₂ SO ₄ , 0.8A/dm ² , 炭素陽極, 120秒	-
銅めっき処理	室温, 0.6A/dm ² , 150分	-
上部ニッケル	38°C, 0.5A/dm ² , 120分	-
密着性	ニッケルストライク: 非常に良好 銅めっき: 非常に良好 上部ニッケル: 非常に良好	ニッケルストライク: 非常に良好

アルミニウム地板のパレルめっき処理条件 (Al 5052 地板, 500個)

【0063】

3重のジンケート浸漬の役割

前記3重のジンケート浸漬の効果によって、第1金属ストライク層の前記基材への密着性が顕著に向上する。3重のジンケート処理により、アルミニウム地板のパレルめっき処理においてニッケルをアルミニウム上に析出させるため、酸性スルファミン酸ニッケルストライクを用いることができる。従来の工程では、単一のジンケートや、例えば上述のMorinのような2重のジンケートを用いている。本発明者らは、これら2つの手法を試みた

が、硬貨用途のためにアルミニウム及びアルミニウム合金をめっき処理する際には、単一の及び2重のジンケート処理は、密着性において全く不十分であることを見出した。3重のジンケート浸漬工程の役割を理解するために、様々なジンケート処理条件における該ジンケート薄膜の表面形状及び微細構造を広く研究した。55mm×25mm、1.5mmサイズのアルミニウムサンプルを用意し、試験に用いた。該サンプルは、後ほど付属のエネルギー分散型X線分析と共に走査電子顕微鏡（SEM）を用いて調査した。

【0064】

該発見は、添付資料Aに詳述されるX線光電子分光（XPS）を用いて、さらに詳細に研究した。

【0065】

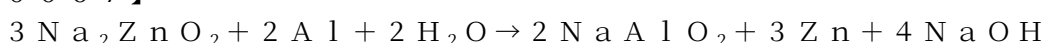
ジンケート処理層の微細構造及び形状

図2は、単一の、2重の及び3重のジンケート浸漬手法によるジンケート処理層の表面形状を示す。a) 単一ジンケート、2秒；b) 単一ジンケート、20秒；c) 2重ジンケート、2秒；d) 2重ジンケート、20秒；e) 3重ジンケート、2秒；f) 3重ジンケート、20秒。全てのサンプルにおいて、浸漬洗浄（60°C、3分）、酸エッチング（室温、90秒）及びデスマット（室温、70秒）を含む複数の前処理ステップを行った。

【0066】

ジンケート浸漬は、亜鉛の薄い層がアルミニウムまたはアルミニウム合金基材上に析出させる工程である。前記基材は、前洗浄されてもよい。前述のとおり、ジンケート処理反応は、以下の通りである：

【0067】



【0068】

結果として生じる亜鉛は酸化して酸化亜鉛を形成し、その結果、亜鉛－酸化亜鉛層となる。

【0069】

亜鉛粒子の核は、アルミニウムの溶解が起こる部分から発生するようである。事前の酸性エッチングにより、前記アルミニウム基材の表面上の酸化アルミニウムを除去したとしても、電気化学的電位の点において前記基材は均質ではなかった。前記地板がジンケート処理溶液に移された際には、アルミニウム基材の表面上において瞬間的な再酸化が起こることとなる。その結果、第1のジンケート処理において、亜鉛の核形成が可能な活性化された位置は比較的少なく、Zn粒子は前記アルミニウム表面上にまばらに析出する（図2a）。これらの位置において亜鉛の核形成が起こると、Zn粒子の成長は比較的早いため、大きな粒を伴うジンケート処理層は密度が比較的低く、実際には多孔となる。その結果、単一のジンケート浸漬はめっき処理される前記アルミニウム表面上の全体にわたる皮膜を提供せず（図2b）、Zn粒子のサイズが比較的大きかったため、前記アルミニウム表面の相当な部分がまだ空気に晒されており（図3a）、該皮膜は密度が低く、実際にはスポンジ状であった。厚くスポンジ状のジンケート処理層は、許容可能な密着性を示さず、乏しい密着性のためにめっき処理がうまくいかないことが証明された。

【0070】

2重のジンケート浸漬において、前記第1ジンケート浸漬ステップにより形成された前記スポンジ状のジンケート析出は、酸性溶液中にて剥離された。同時に、酸化アルミニウムで皮膜された位置はエッチングされ、その後、酸性剥離による攻撃の下にて酸化物が除去されたことにより活性化した。第1ジンケート析出物により皮膜されたアルミニウム表面の範囲は、上のジンケート層は最初に剥離される必要があるため、前記剥離溶液にさらされるのが遅れることとなる。前記ジンケート析出物が剥離されると、次にこれらの位置は剥離溶液と接触することとなる。しかしながら、これらの位置上のエッチングは、ジンケート処理層のないそれらの位置上のエッチングと比較して、非常に短い時間となる。これは、続くジンケート処理（すなわち、第2のジンケート処理）のためのより均質かつ活性化された位置を有するために、好ましい条件を作ることとなる。換言すると、第1の剥離ステップの最後には、前記アルミニウム基材は、第2のジンケート処理ステップにとって、電気化学的電位の点においてより均質となる。その結果、より多くの位置において亜鉛の核形成が可能となり、前記亜鉛粒子が前記アルミニウム表面上により均一に析出させた。前記亜鉛の粒が成長するにつれ、前記亜鉛粒子は相対的に小さくなり、ジンケート処理層はより密になることとなる。本発明者らの実験研究に基づき、2重のジンケート処理により、増加した皮膜範囲及び亜鉛の保護薄膜が提供され、それによって続く金属（例えば、Niめっき）の密着性が向上する。しかしながら、この向上した皮膜範囲は、硬貨製造用途のためのめっき密着性の点においてまだ十分ではない。前記2重のジンケート浸漬は、前記アルミニウム表面上全体における亜鉛の皮膜範囲を未だ提供せず、前記アルミニウム基材の一部が気体に未だ晒されていた（図2c～d及び図3b）。

【0071】

2重のジンケート処理は、塩基性シアン化銅または銅基シアン化物を、析出される第1の金属ストライク層として用いることを意図していた時に開発された。酸性めっき処理浴を第1の金属層を析出させるために用いる場合には、それは全く不十分であることを証明している。本質的には、前記第3のジンケート処理は、密で、均一で、完全な皮膜範囲を提供し、アルミニウム基材を再酸化から十分に保護することを提供する。アルミニウムを電解めっき処理する前にそれを溶解するため、酸はアルミニウムと直接瞬時に接触しない。

【0072】

したがって、3重のジンケート処理を用いる工程は、アルミニウム部分上にめっき処理された金属の良好な密着性を達成する。第2のジンケート浸漬からの前記ジンケート処理層を剥離し、前記基材を第3のジンケート浸漬に供することにより、第2のジンケート浸

漬と類似の方法において、かつ類似の機構により、さらに多くの位置において亜鉛粒子の核形成が可能となった。実際に、アルミニウム基材の表面のほぼ全体が活性化され、前記基材は2重のジンケート浸漬よりもさらに均質となった(図4b)。前記基質表面上において均一かつ密に、亜鉛の核形成が一斉に起こるため、2重のジンケート浸漬の間よりも、密な亜鉛層が非常に遅い成長速度で形成された。結果生じるジンケート処理層もまた非常に薄かった。この薄く密な酸化亜鉛/亜鉛は、保護層として前記アルミニウム基材を完全に皮膜した(図2e~f及び図3c)。アルミニウム上におけるジンケート処理層の完全な皮膜範囲は、EDX分析及びXPS分析により確認した。

【0073】

ニッケルストライク溶液中のジンケート層の挙動

3重のジンケート処理により形成された、密かつ前記アルミニウム表面全体を皮膜するジンケート処理層を用いることにより、空气中及び続くニッケルストライク溶液中における再酸化を防止または軽減することが示されている。前記3重のジンケート処理薄膜の厚みもまた重要である。それが厚すぎると、ジンケート処理層は荒くかつスポンジ状になりやすく、続く前記アルミニウム基材上のめっきが密着することの妨げともなる。前述のように、前記第3のジンケート浸漬ステップの最適な継続時間は、15秒~60秒に決定された。前記第3のジンケート浸漬時間が15秒より短いと、前記アルミニウム表面はジンケート処理層により完全には皮膜されず、酸化から保護されず、密着性に乏しくなる。一方では、前記第3のジンケート浸漬時間が60秒より長いと、ジンケート層が厚くスポンジ状になりすぎてしまい(図5c、d参照)、前記基材に十分に密着せず、皮膜の密着性も乏しくなる。

【0074】

ジンケート処理における最良範囲を確認するため、異なるジンケート処理時間の影響についても調査した。詳細なめっき処理手法及び条件を表4に示す。

【0075】

【表4】

ステップ	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
装填地板	200個	200個	200個	200個	200個
浸漬洗浄	71°C, 5分	71°C, 5分	71°C, 5分	71°C, 5分	71°C, 5分
酸エッチング	50秒	50秒	50秒	50秒	50秒
デスマット	50秒	50秒	50秒	50秒	50秒
第1ジンケート	45秒	45秒	45秒	45秒	45秒
第1ジンケート剥離	20秒	20秒	20秒	20秒	20秒
第2ジンケート	30秒	30秒	30秒	30秒	30秒
第2ジンケート剥離	20秒	20秒	20秒	20秒	20秒
第3ジンケート	15秒	30秒	60秒	90秒	12秒
スルファミン酸ニッケル	38°C, 0.6A/dm ² , 90分	38°C, 0.6A/dm ² , 90分	38°C, 0.6A/dm ² , 90分	38°C, 0.6A/dm ² , 90分	38°C, 0.6A/dm ² , 90分
密着性	優秀	優秀	優秀	良好	縁部において劣悪

アルミニウム地板のバレルめっき処理条件 (Al 5052 地板, 200個)

【0076】

ジンケート処理時間が15秒、30秒、60秒、90秒及び120秒であることを除いて、全ての試験条件は同じであったことがわかる。全てのサンプルについて、表面処理、3重のジンケート処理及びニッケルめっきを行った。続いて、曲げ試験により各サンプルの粘着性を試験した。その結果、ジンケート処理時間が15~60秒であったサンプルは、サンプルの中心及び端において優れた密着性を有していたが、90秒及び120秒またはそれ以上であったサンプルは、良好な密着性を示さなかった。

【0077】

ニッケルストライク溶液中におけるジンケート層

ニッケルストライク溶液中にサンプルが移されて浸漬される際、ジンケート処理層がどのように振る舞うのかを知ることに着目した。化学的には、亜鉛は電流を印加することなしにニッケルストライク溶液に溶解する。これはまた、今回の研究においてSEM/EDX分析を用いて確認された。正確なめっき処理サイクルにおいては、通常10秒～20秒の非常に短い時間の後に、前記地板上に電流を印加する。ジンケート処理層の溶解とニッケルの析出との間において競合する工程がある。前記ジンケート処理層の前記ニッケル溶液中への溶解の方が優位のようにあり、ニッケルストライク層に皮膜される前には少量の亜鉛が残された。図6に示されるように、アルミニウム上の前記ニッケルめっきの光学顕微鏡による断面図からは、ニッケルとアルミニウムとの間の界面には、ジンケート処理層は目立っては見られなかった。しかしながら、SEM/EDXを用いることにより、非常に薄い（例えば、第3のジンケート浸漬の間に15秒の）ジンケート処理層においても、前記アルミニウム基材と前記ニッケルストライク層との間に亜鉛の存在が見つかった。図7は、めっき処理された（ad-plated）サンプルのSEM及びEDX分析を示す。想定通り、ジンケート処理継続時間が増加するにつれ、前記界面における亜鉛の含有量が増加する傾向にある。

10

【0078】

少量の亜鉛は、ニッケルめっきの前記アルミニウム基材への密着性において負の影響を有さず、このことは曲げ試験によっても確認された。しかしながら、残留亜鉛の量がある一定の限界値を超えると（例えばジンケート時間が90秒を超えると）、該密着性が低下し始める。この結果は、ジンケート処理層の利点についての優れた示唆を提供し、十分かつ過剰でないジンケート処理の機構及び重要性を裏付けるだけでなく、製造における工程管理の際の実施指針についても提供する。

20

【0079】

皮膜の密着性及び熱処理の効果

Morinは、めっき処理後のアニーリング後処理について記載しておらず、めっき処理後には熱処理をしないことすら推奨している（カラム10、62行目参照）。Morinは2つのジンケート処理ステップを用いており、アニーリング処理及びパニシング処理を行わないことを利点として述べている。今回の研究では、一実施形態において、主に水素脆性によるめっきの内部応力を軽減するため、及び後でめっき処理される（単一または複数の）層と前記基材との間の接着をさらに向上させるために、アニーリング後処理工程を導入している。

30

【0080】

一実施形態では、ニッケル銅、銅合金あるいは他の金属による単層、またはニッケル／銅／ニッケルあるいは金属の異なる組み合わせによる多層のいずれかをを用いた電気めっき処理の後に、前記地板をリンスし、乾燥して、窒素または窒素と水素との混合気体による保護気体と共にアニーリング処理炉内に装填する。該アニーリング処理温度は、400℃～450℃の間である。

【0081】

図8に示されるように、アニーリング後処理において、前記アルミニウム基材とニッケルストライクめっきとの間の界面に、内部拡散層が形成されることが判明した。詳細な実験により、前記拡散層は、現在のめっき処理条件及びアニーリング後処理条件において、400℃と低い温度にて形成され得ることが判明した。アニーリング処理温度及びアニーリング処理時間に応じて、前記拡散層は、想定通りに厚くなる。図8に示されるように、該資料を450℃にて1時間アニーリング処理したとき、前記拡散層は3 μmに到達し得る。

40

【0082】

前記アルミニウムと最初にめっき処理された金属との間の該拡散によって、層間金属化合物が形成される可能性が高い。前記アルミニウムとニッケル層との間の界面における層

50

間拡散の組成勾配に応じて、異なる化合物が存在し得る。面分析よりも点分析により、EDXを用いて、図5に示されるように、断面を通じて2つの主要な組成の違いが存在しており、それらは次の通りである。1) Al含有量39.32重量%(58.5原子%)及びNi含有量60.68重量%(41.5原子%)、これは図9のNi-Alの二元系相図によれば、 Al_3Ni_2 の属する範囲にある。2) Al含有量52.91重量%(70.97原子%)及びNi含有量47.09重量%(29.03原子%)、これは図9のNi-Alの二元系相図によれば、 Al_3Ni の属する範囲にある。

【0083】

【表5】

スポット	重量組成 (重量%)			原子組成 (原子%)		
	Al	Mg	Ni	Al	Mg	Ni
1	96.87	3.13	0	96.53	3.47	0
2	94.45	2.99	2.56	95.46	3.36	1.19
3	88.08	3.12	8.8	92.14	3.62	4.23
4	52.51	0	47.49	70.64	0	29.36
5	52.91	0	47.09	70.97	0	29.03
6	39.32	0	60.68	58.5	0	41.5
7	1.26	0	98.74	2.71	0	97.29
8	0.57	0	99.43	1.24	0	98.76

450℃でアニーリング後処理された試料の
図8(c)に対応する分散範囲の断面における組成分析

【0084】

層間金属化合物を伴う前記拡散層の形成は、めっきの前記基材への接着を顕著に向上させる。今回の研究は、低温拡散（すなわち、アルミニウムの融点未満）における層間金属化合物の形成が可能であることの強力な証拠を提供している。曲げ試験及び硬貨打ち抜き試験もまた、硬貨地板のアニーリング後処理によって優れた接着が達成されたことを示した。

【0085】

硬貨製造性能

めっき処理された地板が準備されると、通常の貨幣製造法を用いた流通硬貨の製造により、めっき処理されたアルミニウム地板の硬貨製造性能が試験された。前記めっき処理されたアルミニウム地板を、硬貨製造打抜型及び鋳（collar）を備え、レリーフ及び縁のギザを刻印するように設定された硬貨製造プレスに供給した。図10に示されるように、良好な流通品質の鮮やかな光沢のある硬貨が得られた。めっき処理されたアルミニウム地板から打ち抜かれた硬貨は、非常に良好な外観を示す。硬貨製造試験により、ここで記載されるようにして製造された硬貨が優れた皮膜密着性を有していることも確認された。前記めっき処理されたアルミニウム地板の流通硬貨のための硬貨製造性能及び許容性をさらに検証するため、硬貨製造後の摩耗試験及び腐食試験もまた実施した。本発明者らは、硬貨製造時に該めっきが剥離したり、ひび割れたり、破れたりすると、摩耗試験及び腐食試験もまた不良となることに気づいた。

【0086】

耐摩耗性

摩耗試験の目的は以下の通りである：

- めっきでない（solid）アルミニウム地板／硬貨に対する、めっき処理されたアルミニウム地板／硬貨の耐摩耗性を評価する。
- 硬貨製造後において、前記基材に対するめっきの統合性に関する、めっき処理されたアルミニウム硬貨の耐摩耗性を評価する。
- めっき処理された鋼鉄硬貨に対する、めっき処理されたアルミニウム硬貨の摩耗性能を比較する。

【0087】

摩耗試験装置及び試験条件：摩耗試験は、転磨機が回転する際の回転毎に硬貨を互いに分離し、転げ回し（tumble）、滑らせる平滑なハンプを備えた回転ドラム内において行った。硬貨と硬貨の接触及び衝突は不可避である。これは、流通における硬貨の酷使を再現することを意図している（図11参照）。該転磨機の直径は12cmである、該ドラムの内壁はゴム及び綿布が並べられている。該ドラムの回転速度は8rpmに決定される。

【0088】

サンプル：比較のため、異なる流通硬貨を該摩耗試験に用いた。典型的な摩耗試験のため、50枚の硬貨を前記ドラム内に配置した。該硬貨には、本開示の実施形態に従い作られた、単層めっき処理されたNi/A1貨幣が10枚、本開示の実施形態に従い作られた、A1上にNi-Cu-Niを多層めっき処理した貨幣が10枚、鋼鉄上にNi-Cu-Niを通常が多層めっき処理した貨幣が10枚、純アルミニウム貨幣が20枚含まれていた。アルミニウムコアの貨幣が、該摩耗試験の間に転げ回すのに十分な重量を有するようにするため、各めっき処理されたアルミニウム貨幣をアルミニウム地板に慎重に接着して、一方の面に純アルミニウムを有し、他方の面にめっき処理されたアルミニウム仕上げを有する、2倍の厚さの貨幣を作成した。摩耗損傷の度合いを評価するため、1時間毎に試験サンプルの表面を光学顕微鏡により検査した。

【0089】

結果及び観測：図12、13、14に示すように、該摩耗試験の間における表面損傷（例えば、凹みやひっかき傷の形成）の激しさに基づいて、試験サンプルを評価した。同じ摩耗試験条件の下でより少ない凹みを示すサンプルは、より良好な摩耗抵抗を有すると考えられる。該試験の最初の1時間では、全てのサンプル（すなわち、単層Ni/A1貨幣（図12a）、多層NiCuNi/A1貨幣（図12b）、純アルミニウム貨幣（図12c）及び多層NiCuNi/鋼鉄貨幣（図12d））間において、表面損傷について顕著な差異はなかった。アルミニウム貨幣の表面に比較的深く大きい凹みが現れたが、顕著な摩耗損傷は見られなかった。より長時間の摩耗試験に伴い、該サンプル間における表面損傷の差異が現れ始め、特に純アルミニウム貨幣は、図13及び図14に示すように、より大きい表面損傷を示した。他の3種のめっき処理された材料（すなわち、単層Ni/A1貨幣（図13a及び14a）、多層NiCuNi/A1貨幣（図13b及び14b））は、純アルミニウム貨幣（図13c及び14c）よりも良好な摩耗耐性を示す。多層NiCuNi/鋼鉄貨幣と比較して、めっき処理されたアルミニウム貨幣の耐摩耗性は、同程度かつ許容可能である。5時間の摩耗試験の後ではアルミニウムコアの貨幣の凹みは比較的深かったが、めっき処理された地板の摩耗硬貨は、全て許容可能と考えられた。めっき処理されたアルミニウム硬貨において、剥離または破れたものは見られず、このことは、前記アルミニウム基材上のめっきの統合性が優れており、アルミニウム基材の単層または多層めっき処理された硬貨が流通において許容可能であることを示唆している。

【0090】

耐腐食性

腐食試験の目的は、打ち抜きの際のひび割れなしに、めっきの損傷のないまま、完全な皮膜範囲を提供するかを評価することである。アルミニウム及びその合金は、水酸化ナトリウム（NaOH）と反応することが知られている。したがって、もし打ち抜かれた硬貨上の該めっきに何らかのひび割れまたは破れがあった場合には、めっき処理されたアルミニウムは、地板が該溶液中に浸漬された際に、反応生成物である気泡のような腐食のサインを示す。さらに、水酸化ナトリウムのアルミニウムとの反応により腐食があった場合には、水酸化アルミニウムの白い化合物がひび割れ箇所に見られることとなる。

【0091】

NaOH溶液試験：地板及び打ち抜かれた硬貨を棚の上に配置し、1M NaOHを含む溶液に完全に沈めた。これらのサンプルを、1時間後、4時間後、8時間後及び24時間後に観測及び検査した。表6は、該観測及び結果を示す。本発明の実施形態に従い作られた、めっき処理されたアルミニウム硬貨及び地板は、流通硬貨として優れており、許容可能であると結論に達する。

【0092】

【表6】

試料	多層めっき処理した アルミニウム地板、 450℃で1時間 アニーリング処理した後、 パニシング処理した。 (4個)	多層めっき処理した アルミニウム地板、 450℃で1時間 アニーリング処理した後、 パニシング処理し、 貼り付けた。(3個)	アルミニウム地板上に 単層めっき処理したNi 熱処理なし (5個)
4時間	明確な気泡なし	明確な気泡なし	明確な気泡なし
8時間	明確な気泡なし	明確な気泡なし	明確な気泡なし
24時間	色の変化なし 視認可能な腐食なし	色の変化なし 視認可能な腐食なし	色の変化なし 視認可能な なし

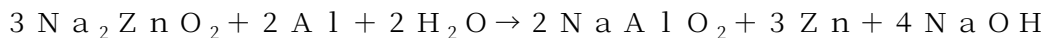
腐食性能の比較

【0093】

追加の実施形態

前記ジンケート浸漬により、以下の式に従い、アルミニウム基材上に非常に薄い亜鉛の層が作成される。

【0094】



【0095】

前記亜鉛は、式： $\text{Zn} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO}$ に従い、より安定で水に不溶な酸化亜鉛に速やかに変換される。

【0096】

このジンケート処理（亜鉛－酸化亜鉛）層は（通常は亜鉛層として誤解されて知られている）、サイズの均一性のために制御されてもよい。酸性または中性のシアン化物のないめっき浴の攻撃を受ける場所となる間隙を回避する（または制限する）ために、疎かつ大きいサイズよりも、密かつコンパクトに形成されることが望ましい。この層は、保護のためにめっき処理されるアルミニウム部分を完全に皮膜してもよい。

【0097】

第1のめっき処理された金属層の前記アルミニウム基材への密着性を確保する（または促進する）ため、第1のめっき浴（酸性か塩基性（シアン化物）かによらない）に導入する前における、めっき処理用バレルへの通電電流が推奨される。

【0098】

一実施形態では、該工程は、1つ以上の金属を前記アルミニウムにめっきする前に、あらゆる前処理ステップにおいて硝酸を使用せずに行われる。硝酸を使用しなくとも、めっき処理された金属層の前記アルミニウム基材との良好な密着性を示す結果が達成される。

【0099】

一実施形態では、前記アルミニウムと、ニッケル、銅、黄銅または青銅のような他の析出金属との間に金属拡散を作成し、該めっき処理された金属の前記アルミニウム基材への密着性を向上させるために、前記アルミニウム上に1または多くの金属または金属合金層をめっき処理した後、例えば400℃～600℃、または425℃～450℃で、アニーリング処理が行われる。

【0100】

一実施形態では、必ずしも限定されないが、前記アルミニウムの前処理が以下のステップを含む：

【0101】

- －アルミニウム部分（例えば、硬貨地板）の製作
- －脱脂及び洗浄剤（例えば、Alklean 11）による浸漬洗浄
- －リンス

10

20

30

40

50

－酸エッチング（硝酸を用いない）（例えば、A l k l e a n A C－2）

－リンス

－デスマット（硝酸を用いない）（例えば、D e s m u t t e r N F 2）

－リンス

－第1のジンケート浸漬

－リンス

－第2のジンケート剥離（硝酸を用いない）

－リンス

－第2のジンケート浸漬

－リンス

－第2のジンケート剥離（硝酸を用いない）

－リンス

－第3のジンケート浸漬

－リンス

－1度以上の追加のジンケート処理及び剥離操作もまた実施され得る。

－第1のめっき処理浴（酸性スルファミン酸ニッケル、酸性硫酸ニッケル、シアン化銅または中性もしくは塩基性銅）への通電入槽

【0102】

一実施形態では、前記アルミニウムの前処理の後に、以下の操作を実施してもよく、好ましくはシアン化物めっき処理浴を用いない。例えば、単層または多層めっき処理操作が実施され得る。

【0103】

単層：

－酸性スルファミン酸ニッケル、酸性硫酸ニッケルまたは他のシアン化物を含まないめっき処理浴（酸性、塩基性または中性）

－リンス

－アニーリング後処理

【0104】

多層：

－酸性スルファミン酸ニッケル、酸性硫酸ニッケルまたは他のシアン化物を含まないめっき処理浴（酸性、塩基性または中性）

－リンス

－ニッケルの陰極活性化

－リンス

－酸性硫酸銅

－リンス

－酸性スルファミン酸ニッケルまたは酸性硫酸ニッケル

－リンス

－アニーリング後処理

【0105】

一実施形態では、前記アルミニウムの前処理の後に、シアン化物めっき処理浴存在下において、以下の操作を実施してもよい。例えば、単層または多層めっき処理操作が実施され得る。

【0106】

単層：

－シアン化銅、シアン化青銅またはシアン化黄銅

－リンス

－アニーリング後処理

多層：

－シアン化銅、シアン化青銅またはシアン化黄銅

10

20

30

40

50

- ーリンス
- ー酸性スルファミン酸ニッケルまたは酸性硫酸ニッケル
- ーリンス
- ーアニーリング後処理

【0107】

添付資料“ A ”

X P Sにより行われた、ジンケート処理されたアルミニウム表面の分析報告

前記第1のジンケート処理後の写真は、金属表面に結晶構造「スタック (stuck) 」を有する粒子の存在を示す。前記第1のジンケート処理の後、該表面上にそれらの粒子が多く見られ、このため、該表面は密でないと言い得る。しかし、前記第3のジンケート処理の後、該金属表面上における該粒子は少なくなり、このため、密な層であると言える。

10

【0108】

式 $3 \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + 2 \text{Al} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaAlO}_2 + 3 \text{Zn} + 4 \text{NaOH}$ は、構成要素がどのように釣り合うかを正確に示す化学量論的な等式である。それは、Znが表面上にあることによる機構を説明しない。

【0109】

グラフは、X線光電子分光の結果からプロットされる。サンプルは、(20110128)05、(20110128)10、(20110128)15として同定される。

【0110】

Zn 27.75 %
Al 3.20 %
酸素 69.05 %

20

【0111】

サンプル10 (第2のジンケート処理後) :

Zn 27.9 %
Al 0.35
O 71.68

【0112】

サンプル15 (第2のジンケート処理後) :

Zn 27.34 %
Al 0.23 %
O 72.43 %

30

【0113】

表面 (深さ5~10nm) におけるX線光電子分光分析要素は、最外層上を正確に表示し、0.5%の範囲で精確である。

【0114】

上記結果より、本発明者らが上部にニッケルめっき処理できるようになったジンケートの層を提供するため、本発明者らは、実際に起こっていることを反映した該機構を提唱することとなった。

【0115】

前記アルミニウム地板は、酸化アルミニウムによって皮膜された。第1のジンケート処理のとき、酸化アルミニウムは、ジンケート溶液により溶解され、それにより活性アルミニウムが暴露された。該ジンケート溶液中の酸化亜鉛は、活性アルミニウムを置換して、アルミニウム基盤に積層される (上記等式によれば、このとき、酸化アルミニウムナトリウムが溶媒中に存在する)。この置換の間、亜鉛イオン ($\text{Zn}^{++}(\text{OH})^{2-}$) は、水酸化亜鉛として、または $\text{Zn}(\text{OH})^{-3}$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{-}$ のようなヒドロキシ亜鉛錯体として、アルミニウムイオン Al^{+++} と置換する。

40

【0116】

本来は、亜鉛は純亜鉛として長くは存在できない。新たに析出させた亜鉛は速やかに酸化され、酸化亜鉛を形成する。水酸化物が存在する中では、形成された酸化亜鉛はジンケ

50

ート処理溶液によってヒドロキシ亜鉛錯体へと変化する。これらは六方晶系粒子結晶であり（酸化亜鉛及び亜鉛は、両方とも六方晶系である）、第1のジンケート処理の後に該地板の表面上に見られる。

【0117】

ジンケート剥離の際に、酸化亜鉛は酸により溶解され、第1のジンケート処理の際に溶解されなかった一部の酸化アルミニウムもまた溶解される。

【0118】

第1の剥離の後には、活性亜鉛及び少しの部分の活性アルミニウムが生じる。

【0119】

第2のジンケート処理、または第2のジンケート処理の直前（秒単位の貴重な時間である）では、亜鉛が酸化されて酸化亜鉛となり、ジンケート溶媒によってヒドロキシ亜鉛錯体へと変化する。（全てのジンケート処理溶液が、活性アルミニウムとの置換を容易にするために、水酸化亜鉛が水酸化鉄と結合することを促進する錯体形成促進剤を有する）。

【0120】

第2のジンケート処理では、活性アルミニウム部分が亜鉛により置換される。これによって、該第1ジンケート処理後におけるアルミニウムの存在が、3.2%から0.35%まで落ち込んでいる。この亜鉛は、速やかに酸化して酸化亜鉛を形成する。水酸化物が存在する中では、酸化亜鉛はジンケート処理溶液によってヒドロキシ亜鉛錯体へと変換し、該錯体は水酸化鉄と結合して、活性アルミニウム部分においてより反応し易い錯体となる。

【0121】

酸による2度目のジンケート剥離の際に、酸化アルミニウムは活性アルミニウム部分となり、酸化亜鉛は活性亜鉛となる。

【0122】

第3のジンケート処理では、亜鉛が析出され、ジンケート溶液から取り出される際に速やかに酸化して酸化亜鉛を形成する。第3のジンケート処理における水酸化物の存在の中では、ジンケート処理溶液中においてヒドロキシ亜鉛錯体の形態である酸化亜鉛／亜鉛が、アルミニウムの活性部分に残っているアルミニウムを置換する。

【0123】

これによって、第3のジンケート処理の後には、より少ないアルミニウムしか見られなくなる。

【0124】

第3のジンケート処理の後に得られたSEM写真からは、非常に少ない酸化粒子しか見られず、このことは、該表面がこのとき亜鉛または酸化亜鉛の薄い層によって皮膜されていることをはっきり示している。アルミニウムの活性部分は原子濃度0.23%まで減少している。

【0125】

第3のジンケート処理の後に酸性ニッケルめっき処理を用いることによって、ニッケルめっき処理の直前においてめっき処理溶液に接触する間、トーンが亜鉛の薄い膜が溶解されることを防止（または抑制）し得る。

【0126】

一実施形態では、pH2.2～2.8のニッケルめっき処理溶液が用いられてもよい。一実施形態では、前記ニッケルめっき処理溶液は、スルファミン酸ニッケルめっき処理式である。

【0127】

一実施形態では、亜鉛の溶解を最小化するため、通電電流を用いて、陰極析出が早く起こるようにめっき用バレルを第1の酸性めっき浴としてもよい。

【0128】

一実施形態では、1000系Al（Al 1xxx series）、2000系Al、3000系Al、4000系Al、5000系Al、6000系Al、7000系Al及び8000系

10

20

30

40

50

A 1 などアルミニウムの合金を用いてもよい。

【0129】

一実施形態では、前記3重のジンケートは、マグネシウムやその合金のような他の金属または合金に対して適用されてもよい。

【0130】

一実施形態では、前記めっき処理材料は、銅、ニッケル、黄銅、青銅、白銅合金または他の金属または合金であってもよい。

【0131】

前述の記載では、説明の目的で、実施形態の十分な理解を提供するために多くの詳細を示している。しかしながら、当業者にとって、これらの詳細が不要であることは明らかである。

10

【0132】

上記実施例は、単なる例示であると意図される。当業者による置換、修正及び変形は、専ら添付の特許請求の範囲に定義される範囲を逸脱することなく、特定の実施形態に対して行われ得る。

【図1】

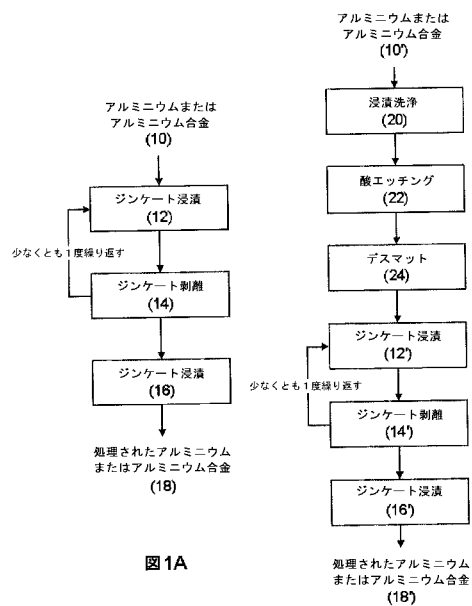


図1A

図1B

【図1C】

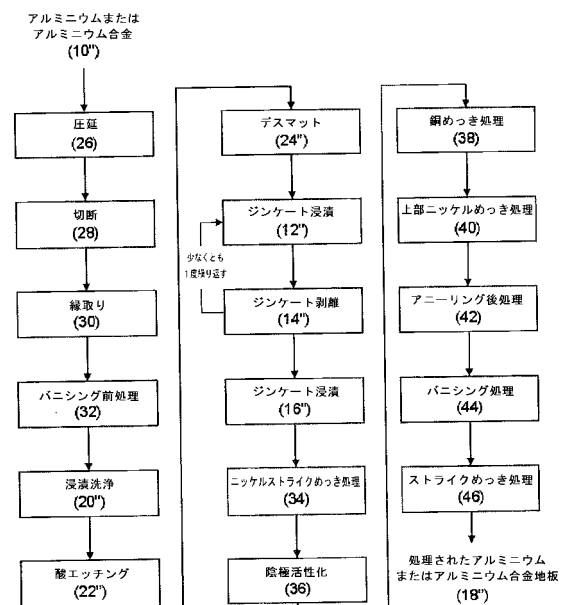


図1C

【図 2】

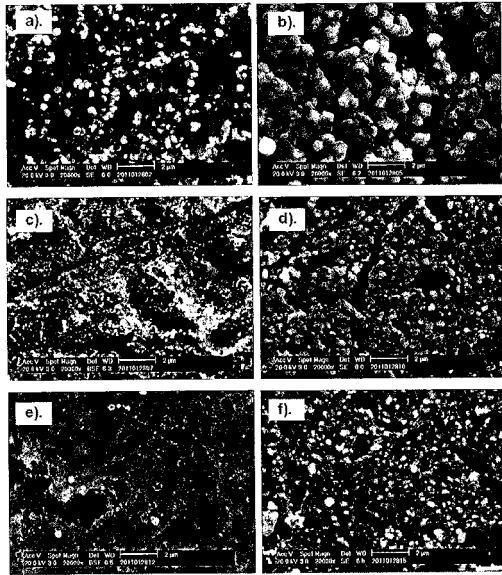


図 2

【図 3】

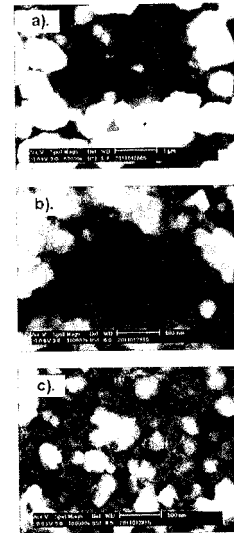


図 3

【図 4】

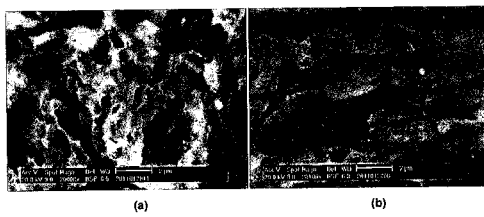


図 4

【図 6】

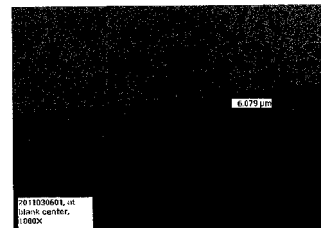


図 6

【図 5】

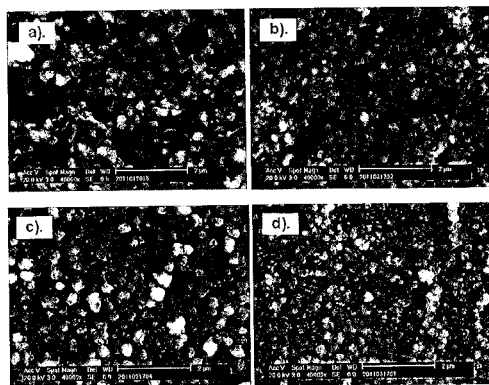


図 5

【図 7】

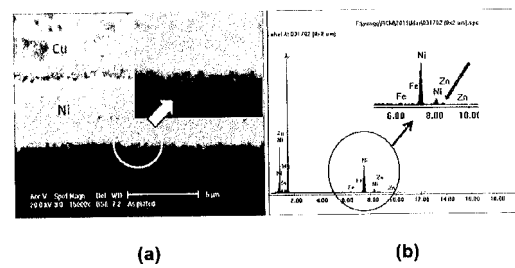
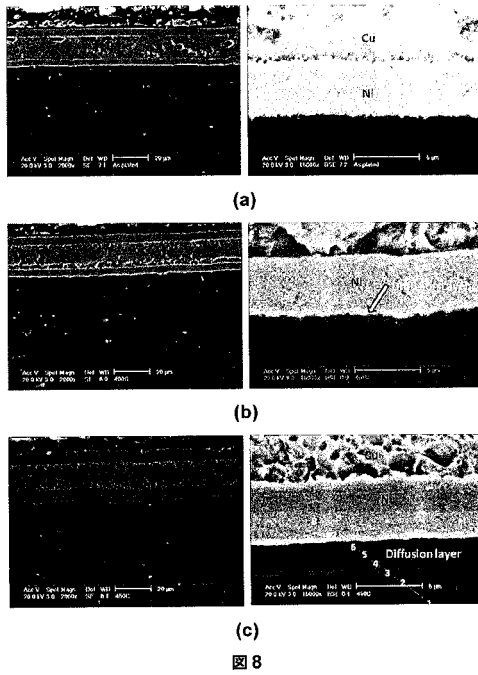
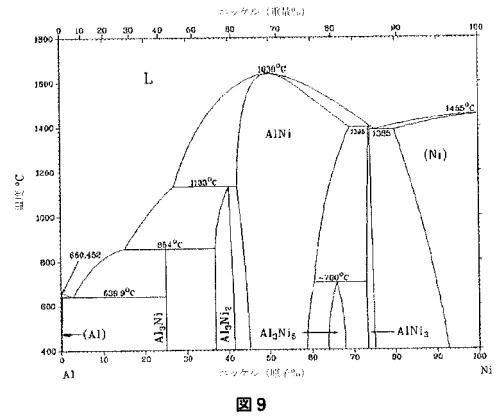


図 7

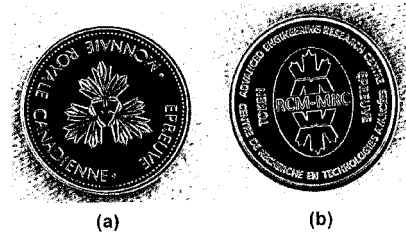
【図 8】



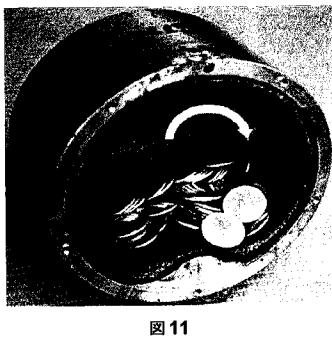
【図 9】



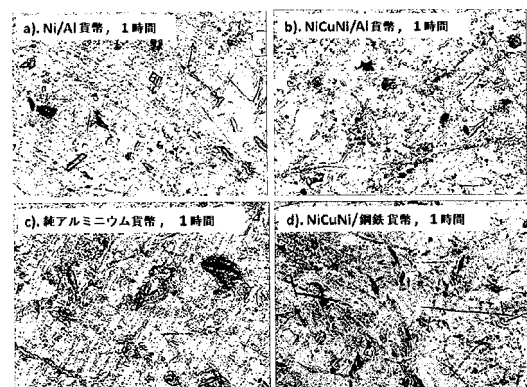
【図 10】



【図 11】



【図 12】



【図 13】

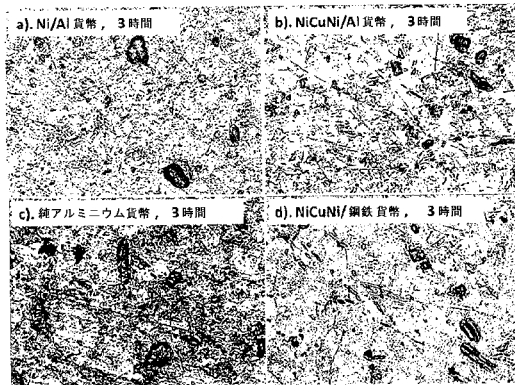


図 13

【図 14】

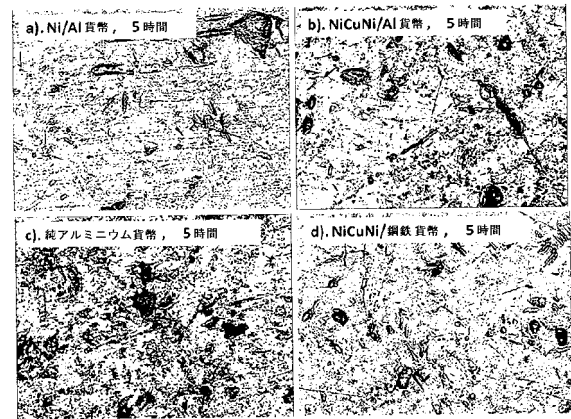


図 14

【図 15】

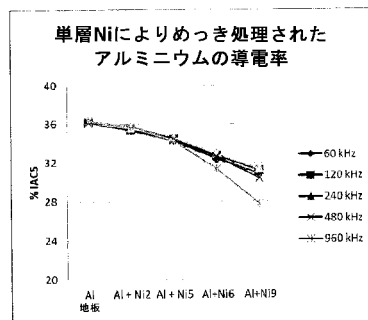


図 15

【図 16】

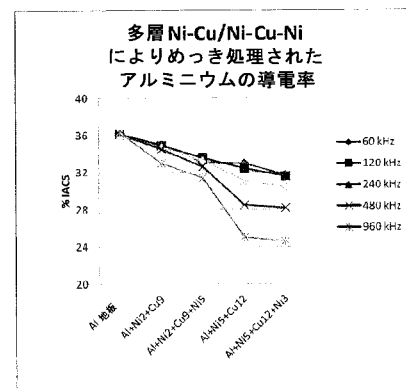


図 16

【図 17】

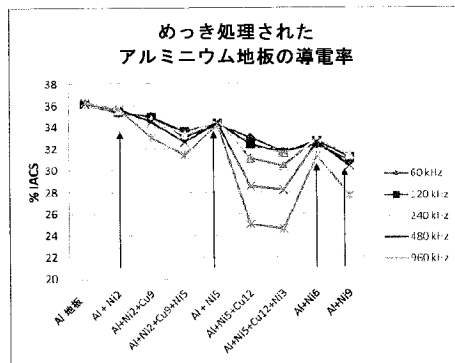


図 17

【図 18】

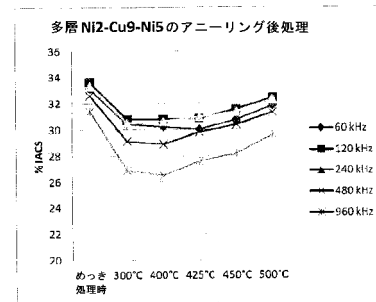


図 18

【図 19】

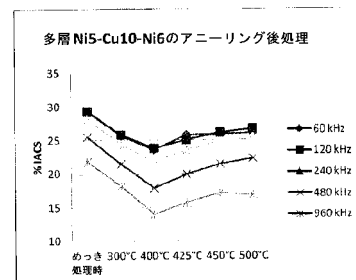


図 19

【図 20】

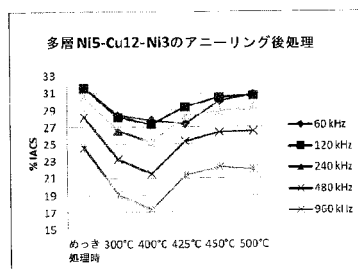


図 20

【図 21】

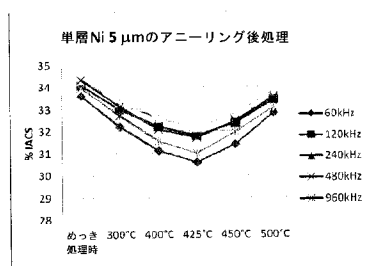


図 21

【手続補正書】

【提出日】平成25年7月11日(2013.7.11)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミニウムまたはアルミニウム合金を含む硬貨地板の処理方法であって、
アルミニウムまたはアルミニウム合金を含む前記硬貨地板を提供することと、
めっき処理用バレル中におけるジンケート浸漬により、前記硬貨地板上に第 1 のジンケート処理層を析出させることと、
前記第 1 のジンケート処理層を剥離することと、
めっき処理用バレル中におけるジンケート浸漬により、前記硬貨地板上に第 2 のジンケート処理層を析出させることと、
前記第 2 のジンケート処理層を剥離することと、
めっき処理用バレル中におけるジンケート浸漬により、前記硬貨地板上に第 3 のジンケート処理層を析出させることと、
本質的にシアン化物なしで、金属または金属合金の 1 つ以上の層を前記硬貨地板上にめっき処理することと、
密着を促進するため、前記硬貨地板と前記 1 つ以上のめっき処理層との間に金属拡散を形成するためのアニーリング処理することを含む方法。

【請求項 2】

前記金属または金属合金の 1 つ以上の層がニッケルを含み、前記金属または金属合金の 1 つ以上の層のめっき処理が、前記第 3 のジンケート処理層を、酸性かつシアン化物を含まないスルファミン酸ニッケル溶液または硫酸めっき処理溶液中に暴露することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記金属または金属合金の 1 つ以上の層のめっき処理が、バレルめっき処理を含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記めっき処理が、前記硬貨地板の表面全体上に処理される、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記めっき処理の前に、第 1 めっき層の前記硬貨地板への密着を促進するために、めっき処理用バレルに通電電流を印加することをさらに含む、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記アニーリング処理が、400～600℃の間で処理される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記アニーリング処理が、425～450℃の間で処理される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記浸漬が、10～120秒の間処理される、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記浸漬が、15～60秒の間処理される、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記第3のジンケート処理層を析出させた後、前記第3のジンケート処理層を剥離し、めっき処理用バレル中におけるジンケート浸漬により、前記硬貨地板上に第4のジンケート処理層を析出させることをさらに含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 11】

請求項1～10のいずれか1項に記載の方法により製造された、皮膜された硬貨地板。

【請求項 12】

アルミニウムまたはアルミニウム合金基材と、アニーリング処理されめっき処理された皮膜とを含む硬貨地板であって、前記皮膜が、

前記アルミニウムまたはアルミニウム合金基材をめっき処理用バレル中においてジンケート処理することにより付された第1のジンケート処理層であって、該第1のジンケート処理層が剥離されている第1のジンケート処理層と、

剥離された第1のジンケート処理層をめっき処理用バレル中においてジンケート処理することにより付された第2のジンケート処理層であって、該第2のジンケート処理層が剥離されている第2のジンケート処理層と、

剥離された第2のジンケート処理層をめっき処理用バレル中においてジンケート処理することにより付された第3のジンケート処理層と、

本質的にシアン化物のないめっき処理により付され、かつ、密着を促進するため、少なくとも前記第3のジンケート処理層とめっき処理層との間に、金属拡散を形成するためにアニーリング処理された金属または金属合金の1つ以上の層とを含む硬貨地板。

【請求項 13】

前記めっき処理層が、酸性かつシアン化物を含まないスルファミン酸ニッケル溶液または硫酸めっき処理溶液によるめっき処理により付された1つ以上の金属または金属合金を含む、請求項12に記載の硬貨地板。

【請求項 14】

アルミニウムまたはアルミニウム合金基材と、アニーリング処理されめっき処理された皮膜とを含む硬貨地板であって、前記皮膜が、約 7.5 g/cm^3 より大きい密度を有する3重のジンケート処理層を含み、前記めっき処理層が、本質的にシアン化物のないめっき処理により付され、かつ、密着を促進するため、少なくとも前記第3のジンケート処理層とめっき処理層との間に、金属拡散を形成するためにアニーリング処理された1つ以上の金属または金属合金を含む硬貨地板。

【請求項 15】

前記めっき処理層が、酸性かつシアン化物を含まないスルファミン酸ニッケル溶液または硫酸めっき処理溶液によるめっき処理により付された1つ以上の金属または金属合金を含む、請求項14に記載の硬貨地板。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CA2012/050645
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: <i>C25D 5/44</i> (2006.01) , <i>C23C 22/05</i> (2006.01) , <i>C23F 1/44</i> (2006.01) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: <i>C25D 5/44</i> (2006.01) , <i>C23C 22/05</i> (2006.01) , <i>C23F 1/44</i> (2006.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic database(s) consulted during the international search (name of database(s) and, where practicable, search terms used) Keywords: aluminum, barrel coating, coin blank, zincate, zincating, immersion, dipping, cyanide, annealing. Databases: Total Patent, ACS Publications, Wipo		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	<i>The morphologies and the chemical states of the multiple zincating deposits on Al pads of Si chips</i> , LIN K. et al., 1996, vol. 288, no1-2, pp. 36-40, National Cheng Kung University, Tainan 701, TAIWAN, PROVINCE DE CHINE *entire document*	1, 2, 6, 7 and 15-18 3-5 and 8-14
X Y	WO 2004/101854 A2 (Joshi et al.) 25 November 2004 (25-11-2004) *pages 2, 3, 12 and claims 3, 17 and 23*	1-4, 6, 7 and 15-18 5 and 8-14
Y	US 6,692,630 B2 (Morin et al.) 17 February 2004 (17-02-2004) *cited by the applicant*	5, 8, 12-14 and 18
Y	US 6,656,606 B1 (Morin et al.) 2 December 2003 (02-12-2003) *cited by the applicant*	5, 8, 12-14 and 18
Y	<i>Adhesion of Electroless Nickel Deposits to Aluminum Alloys Article</i> . Products Finishing, Don Baudrand, Posted on: 7/1/1999. <URL: http://pfonline.com/articles/adhesion-of-electroless-nickel-deposits-to-aluminum-alloys >. *page 3*	9-11
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 13 November 2012 (13-11-2012)		Date of mailing of the international search report 20 December 2012 (20-12-2012)
Name and mailing address of the ISA/CA Canadian Intellectual Property Office Place du Portage I, C114 - 1st Floor, Box PCT 50 Victoria Street Gatineau, Quebec K1A 0C9 Facsimile No.: 001-819-953-2476		Authorized officer Patrick Mamputu (819) 994-9537

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CA2012/050645

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y,P	Physical Properties Evaluation of Annealed ZnAl ₂ O ₄ Alloy Thin Films, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures Vol. 7, No. 3, July - September 2012, p. 1315 - 1325. *entire document*	9-11
A	US 5,139,886 A (Truong et al.) 18 August 1992 (18-08-1992) *cited by the applicant*	
A	US 5,151,167 A (Truong et al.) 29 September 1992 (29-09-1992) *cited by the applicant*	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CA2012/050645

Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
WO2004101854A2	25 November 2004 (25-11-2004)	AU2003304124A1 AU2003304124A8 CA2502672A1 CN1703535A CN100476025C EP1554414A2 TWI229016B US2004067314A1 US6790265B2 US2004173467A1 US6811819B2 WO2004101854A3	03 December 2004 (03-12-2004) 03 December 2004 (03-12-2004) 25 November 2004 (25-11-2004) 30 November 2005 (30-11-2005) 08 April 2009 (08-04-2009) 20 July 2005 (20-07-2005) 11 March 2005 (11-03-2005) 08 April 2004 (08-04-2004) 14 September 2004 (14-09-2004) 09 September 2004 (09-09-2004) 02 November 2004 (02-11-2004) 12 May 2005 (12-05-2005)
US6692630B2	17 February 2004 (17-02-2004)	AR030366A1 AU8374101A BR0113458A CA2417980A1 CN1498288A EP1309741A2 MXPA03001347A US6666606B1 US2002100694A1 WO0214583A2 WO0214583A3 ZA200301094A	20 August 2003 (20-08-2003) 25 February 2002 (25-02-2002) 08 July 2003 (08-07-2003) 21 February 2002 (21-02-2002) 19 May 2004 (19-05-2004) 14 May 2003 (14-05-2003) 13 December 2004 (13-12-2004) 02 December 2003 (02-12-2003) 01 August 2002 (01-08-2002) 21 February 2002 (21-02-2002) 13 June 2002 (13-06-2002) 26 August 2003 (26-08-2003)
US6656606B1	02 December 2003 (02-12-2003)	AR030366A1 AU8374101A BR0113458A CA2417980A1 CN1498288A EP1309741A2 MXPA03001347A US2002100694A1 US6692630B2 WO0214583A2 WO0214583A3 ZA200301094A	20 August 2003 (20-08-2003) 25 February 2002 (25-02-2002) 08 July 2003 (08-07-2003) 21 February 2002 (21-02-2002) 19 May 2004 (19-05-2004) 14 May 2003 (14-05-2003) 13 December 2004 (13-12-2004) 01 August 2002 (01-08-2002) 17 February 2004 (17-02-2004) 21 February 2002 (21-02-2002) 13 June 2002 (13-06-2002) 26 August 2003 (26-08-2003)
US5139886A	18 August 1992 (18-08-1992)	CA2019568A1 CA2019568C CN1057496A CN1022699C DE4120291A1 DE4120291C2 GB9111184D0 GB2245283A GB2245283B US5151167A ZA9103677A	21 December 1991 (21-12-1991) 24 November 1998 (24-11-1998) 01 January 1992 (01-01-1992) 10 November 1993 (10-11-1993) 09 January 1992 (09-01-1992) 01 August 1996 (01-08-1996) 17 July 1991 (17-07-1991) 02 January 1992 (02-01-1992) 14 December 1994 (14-12-1994) 29 September 1992 (29-09-1992) 26 February 1992 (26-02-1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/CA2012/050645
--

Patent Document Cited In Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
US5151167A	29 September 1992 (29-09-1992)	CA2019568A1 CA2019568C CN1057496A CN1022699C DE4120291A1 DE4120291C2 GB9111184D0 GB2245283A GB2245283B US5139886A ZA9103677A	21 December 1991 (21-12-1991) 24 November 1998 (24-11-1998) 01 January 1992 (01-01-1992) 10 November 1993 (10-11-1993) 09 January 1992 (09-01-1992) 01 August 1996 (01-08-1996) 17 July 1991 (17-07-1991) 02 January 1992 (02-01-1992) 14 December 1994 (14-12-1994) 18 August 1992 (18-08-1992) 26 February 1992 (26-02-1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 ジアン, タイシアン

カナダ オンタリオ州 K1H 6W4 オタワ, シャレル・ドライブ 1878

(72)発明者 リ, シエヌヤオ

カナダ K2J 0W8 オタワ, チェノア・ウェイ 60

(72)発明者 チュオン, ヒュー コン

カナダ オンタリオ州 K1E 3N3 オタワ, リバー・リッジ・クレセント 376

Fターム(参考) 4K023 AA12 AB20 BA15 DA07 DA08

4K024 AA15 BA06 BB28 BC10 CA01 CA04 CA06 DA10 DB01 GA02

GA03