

○学 莊司 哲 (新潟大院)

正 大木 基史 (新潟大学)

正 石橋 達弥 (新潟大学)

学 旗谷 圭介 (新潟大院)

Satoshi SHOJI, Graduate School of Science and Technology, Niigata University, 8050, Ikarashi 2-no-cho, Niigata

Motofumi OHKI, Faculty of Engineering, Niigata University, 8050, Ikarashi 2-no-cho, Niigata

Tatsuya ISHIBASHI, Faculty of Engineering, Niigata University, 8050, Ikarashi 2-no-cho, Niigata

Keisuke HATAYA, Graduate School of Science and Technology, Niigata University, 8050, Ikarashi 2-no-cho, Niigata

Key Words : HOT-DIP Tin Plating, Heat Treatment, Distribution of Hardness value

1. 緒言

施工プロセスにおいて HOT-DIP すずめっきは、りん青銅基材を溶融すず槽中に浸すが、この時に基材とめっき間に中間合金層が形成される。この合金層は、基材・めっき間の密着性を高めたり、基材・めっき間の拡散を防ぐなどの利点を持つ。まためっき施工後に更なる熱的負荷を受けることにより、施工時とは異なる新規中間合金層を形成することが報告されている。この新規中間合金層は硬くて脆い特性を有するため、過度の成長は材料の機械的性質に悪影響を及ぼす。

電気・電子部品等で幅広く用いられている HOT-DIP すずめっき材において、熱処理付加による中間合金層成長挙動、及びそれが機械的特性に及ぼす影響の検討はまだ十分ではない。本研究では、温度及び雰囲気異なる数種類の熱処理を施した HOT-DIP すずめっき試験片に対して超微小硬さ試験、スクラッチ試験、走査型電子顕微鏡観察、X線回折及び元素分布分析を行い、中間合金層成長と硬さ値分布及び密着性の関係について解析した。併せて中間合金層成長のメカニズムについても検討した。

2. 試験方法

2.1 試験片及び試験条件

原田伸銅所製 HOT-DIP すずめっき試験片を用いた。めっき施工はりん青銅基材 (Sn:8.43%, P:0.1%, Pb:0.003%, Fe:0.002%, Zn:0.004% Cu:Bal.) を溶解したすずに浸すことを行っている。Fischer 蛍光 X 線装置で測定しためっき厚さは 1.9 μ m であるが、これはすず層厚さに加え中間合金層のすず成分の影響が含まれた値である。

本報告で行った試験片の熱処理条件を Table 1 に示す。

Table 1 Heat treatment condition

atmosphere	time[h]	temp[°C]
air	10, 30, 60	120, 150, 180
midium vacuum (10^{-1} [Pa])		

2.2 硬さ試験

本研究では、硬さ試験機としてダイナミック超微小硬度計 DUH-201 (島津製作所製) を除振台 Nano-k (minus K TECHNOLOGY 製) の上に設置したものを使用した。圧子として稜間角度 115 度のベルコピッチ型ダイヤモンド三角錐圧子を用いた。押込み荷重領域は 0.3~1960mN の範囲で 11 段階とした。また各荷重で 5 回押込みを行い、それらの結果を平均化した値を実験値として用いた。

2.3 表面観察及び成分分析

試験片の表面観察には JSM-5600 走査型電子顕微鏡 (日本電子製) を使用した。表面観察は主に二次電子像 (SEI)

によって行われるが、本報告では反射電子像 (BEI) を用いて行った。また本研究で用いた SEM にはエネルギー分散型 X 線分析装置 JED-2300 (日本電子製) が装備されており、これを用いて試験片表面の成分分析を行った。

3. 硬さ値算出式

一般的に圧子先端部は、圧子製造プロセス及び使用に伴う磨耗に起因する理想的先端形状との相違 (トランケーション, T_{tr} ; Fig.1) を有しており、また試験機自体も弾性変形を生じるためこれらの影響を考慮して硬さ値算出を行う必要がある。そこで校正用試験片 HVM500 に対する予備試験結果から、試験機の弾性変形量と圧子先端のトランケーションを含んだ補正值 δ_{Et} を式 (1) のように定義する。HOT-DIP すずめっき試験片に対する試験結果から、圧子押込み量 $\delta_{t(SP)}$ とこの δ_{Et} 及び式 (2) より補正後の圧子押込み量 δ_{tf} を求める。この δ_{tf} と試験荷重 L_M を式 (3) に代入することにより、補正後の硬さ値 HV_f を導出する。⁽¹⁾

$$\delta_{Et} = \delta_t(HMV500) - \sqrt{0.0378 \cdot L_M / HV_{HMV500}} \dots (1)$$

$$\delta_{tf} = \delta_t(SP) - \delta_{Et} \dots (2)$$

$$HV_f = 0.0378 \cdot L_M / \delta_{tf}^2 \dots (3)$$

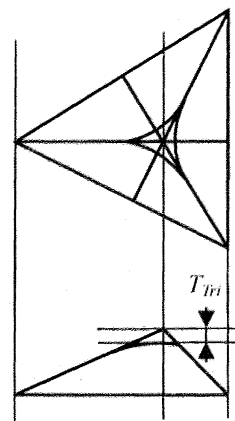
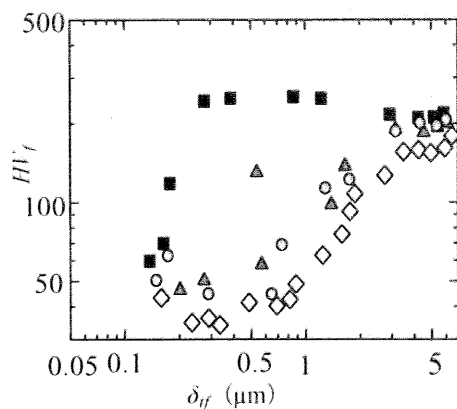


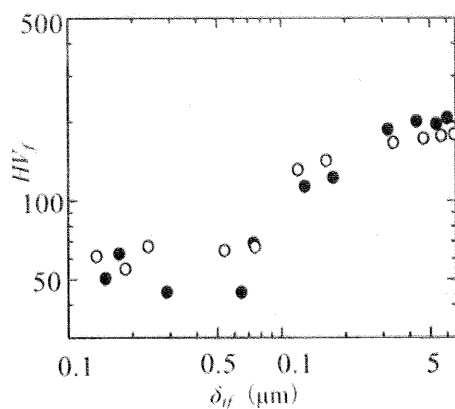
Fig.1 Berkovich indenter

4. 試験結果及び考察

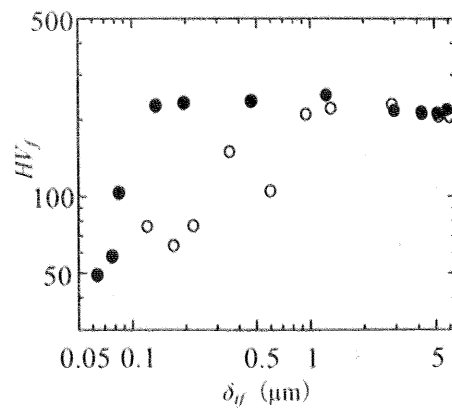
Fig. 2(a), (b) にそれぞれ減圧下において 150°C、180°C で熱処理された試験片に対する押込み深さ δ_{tf} - 硬さ値 HV_f の関係を両対数軸上で表したものを示す。まず、熱処理なしの試験片において特徴的なことは、めっきであるすずの硬さ値 HV_f 30~40 が現れた後、りん青銅基材の硬さ値 HV_f 208 に至る過程で硬さ値 HV_f 40~50 の分布が見られたことである。この部分はすずと銅との金属間化合物である中間合金層の硬さ値と推察できる。150°C で熱処理したものにおいては、熱処理時間の増加に伴い新規中間合金層の成長に起因すると思われる硬さ値の増加が見られる。特に 60 時間熱処理したものでは試験片内部の大部分が新規中間合金層に変化しているものと思われる。それに対して 180°C で熱処理した試験片では、熱処理時間による硬さ値の分布には明瞭な違いがみられなかったため、10 時間熱処理付加時点で拡散が十分に進み、新規中間合金層の成長はほぼ完了したものと思われる。



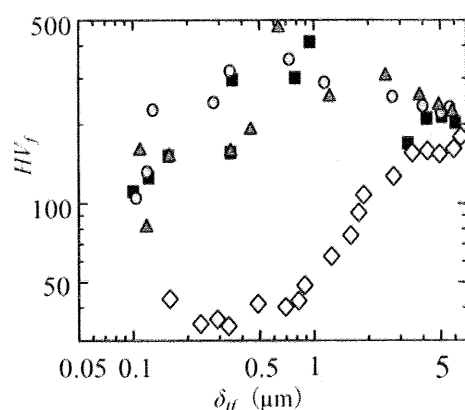
(a)150°C



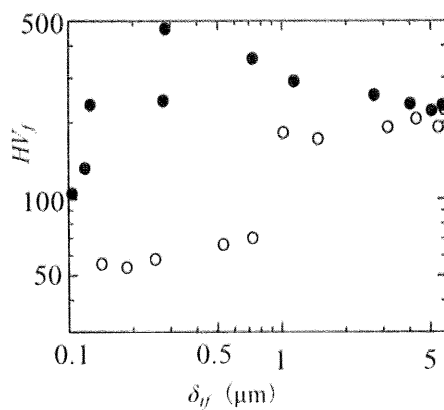
(a)150°C-10h



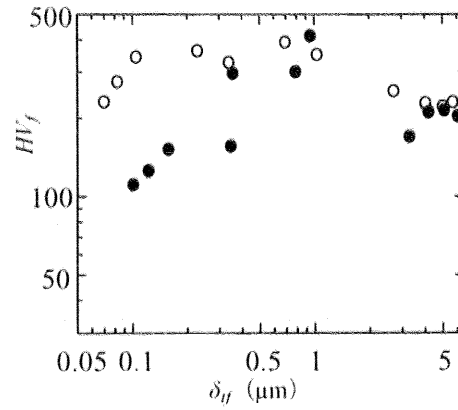
(a)150°C-60h



(b)180°C



(b)180°C-10h



(b)180°C-60h

Fig.2 Relationships between δ_f and HV_f (\diamond :0h \bullet :10h \blacktriangle :30h \blacksquare :60h)

Fig.3 Relationships between δ_f and HV_f (\bullet : medium vacuum \circ : air)

Fig.4 Relationships between δ_f and HV_f (\bullet : medium vacuum \circ : air)

Fig.3 は(a)、(b)はそれぞれ 150°C、180°Cで大気および減圧下で 10 時間熱処理をした試験片に対する押し込み深さ δ_f - 硬さ値 HV_f の関係を、また Fig.4(a)、(b)には同様に 60 時間熱処理の結果を示す。まず 10 時間熱処理の結果から 150°Cでは硬さ値分布に大きな違いが見られなかったが、180°Cで熱処理したものは減圧下の試験片においては表面近くまで新規中間合金層が成長していることが Fig.3(b)で示される。一方 60 時間熱処理では、Fig.4(a)をみると減圧下の試験片のほうが $0.2 \mu\text{m}$ 付近から硬さ値の急激な増加がみられ大気雰囲気中の試験片よりも新規中間合金層の成長が進んでいるように思える。しかし 180°Cの試験片と比較してみると大気雰囲気中の試験片は表面まで中間合金層の成長が進んでいるが減圧下の試験片では新規中間合金層の成長は試験片内部に留まり表面の硬さ値にまでは影響を及ぼしていない。これらの結果から硬さ値分布に及ぼす熱処理雰囲気の影響は熱処理温度・熱処理時間によって変化することが推察されるため、今後表面・断面観察および成分分析・X線回折を行い、詳細な検討を行う必要があると考えられる。

5. 結言

- (1) 熱処理時間、温度及び雰囲気の違いによる HOT-DIP すずめっき試験片に対して超微小硬さ試験を行い硬さ値の算出をした
- (2) 150°Cおよび 180°Cで熱処理を施した試験片において中間合金層の成長が確認できた。
- (3) 150°Cで熱処理を施した試験片では熱処理時間に応じた硬さ値の増加がみられ、試験片内部で新規中間合金層が時間に比例して成長していることがわかった。
- (4) 180°Cで熱処理を施した試験片では 10 時間程度の熱処理で新規中間合金層の成長が十分に進むことが示された。
- (5) 10 時間の熱処理を施した試験片では減圧したほうが新規中間合金層の成長速度が速いことがわかった。
- (6) 60 時間の熱処理を施した試験片では大気雰囲気のほうが中間合金層の成長がより進んでいることがわかった。

謝辞

学部 4 年の鈴木亘君にお手伝いいただき感謝します。

<参考文献>

- (1) 大木基史・石橋達弥・宮路葉・初谷栄治・天野裕久・中福頼綱、銅と銅合金、第 42 巻 1 号(2003)、超微小硬さ試験機を利用した HOT-DIP すずめっきの膜厚測定