

654 HOT-DIP すずめっき材の硬さ値分布に及ぼす熱処理の影響

Influence of heat treatment on distribution of hardness value for HOT-DIP tin plated material

○学 旗谷 圭介 (新潟大院) 正 大木 基史 (新潟大)
正 石橋 達弥 (新潟大) 学 荘司 哲 (新潟大院)

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

Key Words : HOT-DIP tin plated material, Heat treatment, Distribution of hardness value

1. 緒言

HOT-DIP すずめっき材はりん青銅を溶融すず層に浸すことにより製造されるが、この過程においてすずまたはすず合金が基材に拡散することにより、基材-めっき間の密着性を高める中間合金層が生成される。しかし、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。HOT-DIP すずめっき材はしばしば熱的負荷を受ける環境下で使用されるため、このような環境下での中間合金層の成長メカニズムの検討は必須である。

本研究ではこれまで、減圧下で熱処理を施した HOT-DIP すずめっき材の中間合金層成長について検討してきた。本報告では、大気圧下において 120°C、150°C、180°C の温度でそれぞれ 10h、30h、60h の短時間の熱処理を施した HOT-DIP すずめっきに対し超微小硬さ試験、走査型電子顕微鏡(SEM)を使用した表面観察、X線分析装置を使用した成分分析を行った。得られた結果を用いて熱処理時間と温度に関する中間合金層の成長挙動と硬さ値分布の関係について解析を行い、中間合金層成長のメカニズムについて検討した。

2. 試験方法

2.1.1 硬さ試験機及び硬さ試験条件

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。圧子は稜間角 115 度のベルコヴィッチ型ダイヤモンド三角錐圧子を用いた。押し込み荷重は 0.3~1960mN の間で 11 段階とした。また、各荷重における 5 回の押し込み結果の平均値を実験値として用いた。

2.1.2 表面観察

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。

2.1.3 成分分析

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。

2.2 試験片及び熱処理条件

試験片には原田伸銅所製 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板(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で行った。Fischer 蛍光 X 線装置で測定しためっき厚さは 1.9µm であるが、これにはすず層厚さに加え中間合金層のすず成分の影響も含まれている。本報告では、熱処理時間および熱処理温度の違う 10 個の試験片(熱処理なし、120°C、150°C、180°C のそれぞれの温度で 10、30、60 時間加熱)を用意した。

3. 硬さ値算出式

校正用試験片 HMV500 に対する予備試験結果から、試験機本体の弾性変形量と圧子先端のトランケーションを考慮した補正值 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、圧子の押し込み量 $\delta_{i(sp)}$ とこの δ_{Et} および式(2)から補正後の圧子押し込み量 δ_{if} を求める。この δ_{if} 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 を導出した。(1)

$$\delta_{Et} = \delta_{i(HMV500)} - \sqrt{0.0378 \times L_M / HV_{HMV500}} \quad (1)$$

$$\delta_{if} = \delta_{i(sp)} - \delta_{Et} \quad (2)$$

$$HV_f = 0.0378 \times L_M / \delta_{if}^2 \quad (3)$$

4. 試験結果及び考察

4.1 硬さ試験

Fig.1(a)~(c)にそれぞれの試験片における押し込み深さ δ_{if} -硬さ値 HV_f の関係を両対数で表したものを示す。120°C で熱処理した試験片は、60 時間熱処理を行っても硬さ値にほとんど変化が見られない。よって、120°C では中間合金層はほとんど成長しないということがわかる。150°C で熱処理した試験片では、10 時間処理のものは、表面近傍から 0.7µm の領域で、未熱処理ものとは平均的に硬さ値が上昇している。これは、表面付近まで成長した中間合金層の影響によるものと考えられる。また、0.7µm~1µm 付近での硬さ値の急激な増加は、押し込みが熱処理によって生成された新規中間合金層まで達したことによるものと思われる。これに関連して、30 時間処理のものは 0.4µm 付近から、60 時間処理のものは 0.3µm 付近から硬さ値の急激な増加が確認できる。このことから、150°C 処理では 10、30、60 時間と熱処理時間が増えるにつれ新規中間合金層が成長し、表面に接近していることが確認できる。180°C で熱処理した試験片では、10 時間処理の段階では 0.8µm 付近から硬さ値の上昇が起こっており、30 時間以上になるとどの深さでもほぼ一定の硬さ値を示し、60 時間で更に全体的に硬さ値は増加する。これらの結果より、180°C で熱処理した場合、中間合金層は 30 時間から 60 時間の間に成長を完了するということが考えられる。

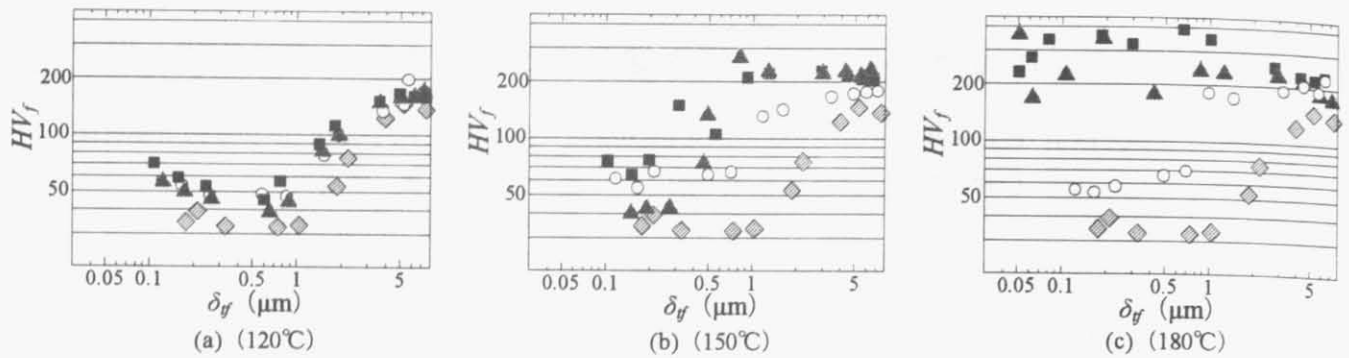


Fig.1 Relationships between δ_f and HV_f (◆:0h ○:10h ▲:30h ■:60h)

4.2 表面観察及び成分分析

Fig.2(a)~(f)に 150°C、180°Cで熱処理した試験片の SEM 観察結果(BEI 画像)を、Table 1 に EDS による表面定量分析結果を示す。ここでまず、BEI 画像の表面の成分を EDS の結果との比較によって考える。(a)の大部分を占めている表面の白色部分はほぼ Sn 成分であるためすず層であることがわかる。(b)~(e)で顕著に現れ、(f)のほぼ全体を占めているグレーの部分は、重量比が 30h、60h とともにほぼ Cu:Sn=32:68 となっている。この部分がめっき施工時に生成する中間合金層 Cu_6Sn_5 であるとする、Cu と Sn の質量数がそれぞれ 63.55、118.7 であるので、 $Cu_6:Sn_5=(63.55 \times 6):(118.7 \times 5)=381.3:593.5$ となり、全体の値を 100 として換算すると Cu:Sn 比は約 39:61 となることより、試験片表面のグレー部分は Cu_6Sn_5 であると言える。(f)に見られる点状の黒色部分は、熱処理によって新たに生成した新規中間合金層 Cu_3Sn であると考えられ、上記と同様な仮定を行うと、表面の Cu:Sn 比は約 62:38 となることより、 Cu_3Sn であると言える。次に BEI 画像を比較すると、150°C・180°C共に熱処理時間の増加に伴って表面に露出している中間合金層の割合が増加しており、その速度は温度の上昇に伴い速く

Table 1 Quantitative analysis results on surface of specimen

	Cu [wt%]	Sn [wt%]
30h (white part)	2.09	97.91
30h (gray part)	31.3	68.7
60h (gray part)	32.12	67.88
60h (black part)	53.97	46.07

なっていることがわかる。また、180°Cで 60 時間処理したものは表面が一様に中間合金層 Cu_6Sn_5 及び新規中間合金層 Cu_3Sn で占められている。硬さ試験の結果からも、60 時間熱処理を行うと、硬さ値は押し込み深さによらずほぼ一定となっていることから、180°Cで熱処理を行うと、30~60h の間にすず層は消失し、それに伴って中間合金層の成長も完了している、ということがわかる。また、硬さ試験の過程で、150°Cで 30 時間もしくは 60 時間熱処理した試験片と 180°Cで 10 時間以上熱処理した試験片は表面状態が類似しており、それに対応するように 180°Cで 10 時間熱処理した試験片の硬さ値分布はほぼ 150°Cで 30 時間熱処理したものと 60 時間熱処理したものの中の挙動を示している。このことから、新規中間合金層の成長挙動に対する影響として温度と時間は相関があり、また硬さ値分布によりその相関関係が確認できた。

5. 結言

- (1) 150°Cと 180°Cの熱処理においては、試験片内部で熱処理時間に比例した中間合金層の成長が確認された。
- (2) 120°Cの熱処理温度では、60 時間加熱をしても中間合金層はほぼ成長しないことが確認された。
- (3) 150°Cの熱処理温度では、10 時間加熱をした段階で中間合金層の成長が確認された。
- (4) 180°Cの熱処理温度では、10 時間加熱をした段階で、150°Cの熱処理温度で 30~60 時間加熱したものと同程度まで中間合金層が成長することが示された。
- (5) 180°Cの熱処理では、60 時間熱処理を施すことですず層が消失し、中間合金層が表面まで成長することが示された。
- (6) 表面の定量分析結果から、表面に露出する中間合金層は Cu_6Sn_5 であることが示された。さらに、成長する中間合金層はめっき施工時にできる Cu_6Sn_5 でなく、熱処理により新たに生成する Cu_3Sn であることが示された。

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) 荘司哲・石橋達弥・大木基史、HOT-DIP すずめっき材の硬さ値分布に及ぼす熱処理の影響、山梨講演会論文集、No.050-4 (2005)、pp179-180

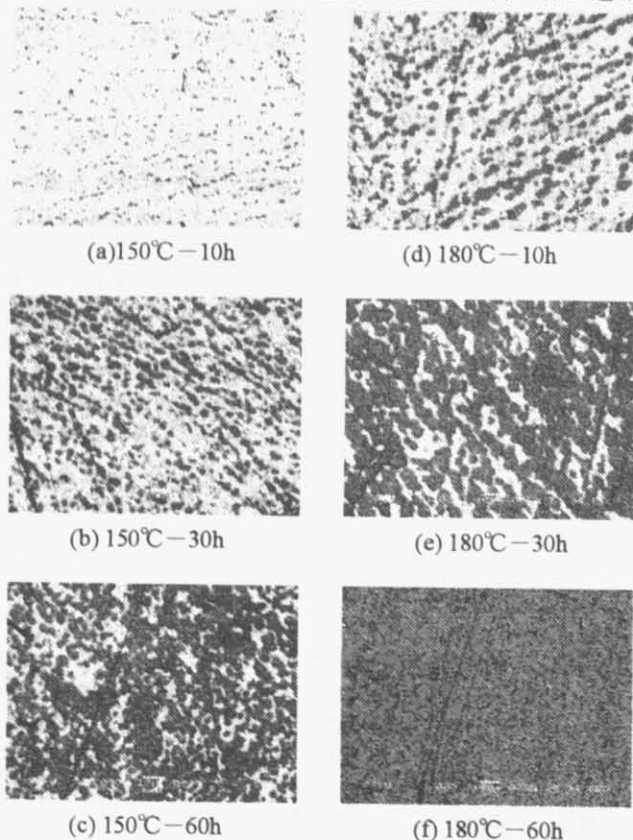


Fig.2 Observation of specimen surface