

# 655 HOT-DIP すずめっき材料の硬さ値分布に及ぼす熱処理の影響

## Effect of Heat Treatment on Hardness Distribution of HOT-DIP Tin Plating

○学 荘司 哲 (新潟大院)

正 石橋 達弥 (新潟大学)

正 大木 基史 (新潟大学)

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

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

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

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

### 1. 緒言

本研究ではこれまで、長時間熱処理を施した 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が、熱処理初期における中間合金層成長挙動の詳細な検討は不十分であった。そこで本報告では、短時間の熱処理を施した HOT-DIP すずめっき試験片に対して超微小硬さ試験、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた表面観察、X線回折及び、元素分布分析を行い、中間合金層の成長挙動と硬さ値分布の関係について検討すると共に、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 試験機

本研究では、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。

#### 2.2 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ている。Fischer 蛍光 X 線装置で測定しためっき厚さは 1.9 $\mu$ 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。本報告では、熱処理時間の異なる A,B,C,D 試験片(A:熱処理なし、B:150 $^{\circ}$ C-10 時間、C:150 $^{\circ}$ C-30 時間、D:150 $^{\circ}$ C-60 時間)を用意した。押し込み荷重領域は 0.3~1960mN の範囲で 18 段階とした。また各荷重で 5 回押し込みを行い、それらの結果を平均化した値を実験値として用いた。

### 3. 硬さ値算出式

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値を式(1)のように  $\delta_{Et}$  と定義する。圧子押し込み量  $\delta_t$  とこの  $\delta_{Et}$  及び式(2)から補正後の圧子押し込み量  $\delta_f$  を求める。この  $\delta_f$  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。<sup>(1)</sup>

$$\delta_{Et} = \delta_t - \sqrt{0.0378 \cdot L_M / HV_{HVM500}} \quad \dots\dots(1)$$

$$\delta_f = \delta_t - \delta_{Et} \quad \dots\dots(2)$$

$$HV_f = 0.0378 \cdot L_M / \delta_f^2 \quad \dots\dots(3)$$

### 4. 試験結果及び考察

#### 4.1 硬さ試験

Fig.1 に、各試験片における押し込み深さ  $\delta_f$  - 硬さ値  $HV_f$

の関係を両対数軸上で表したものを示す。試験片 A に関して見ると、表面近傍ではすずの硬さ値である  $HV_{f30}$  付近の値が示されている。深くなるにつれて、中間合金層の硬さ値( $HV_{f40} \sim 50$ )とみられるわずかな平坦部が示された後、基材の硬さ値に達する。熱処理なしの試験片で平坦部が少ないのはすずの厚さに対して中間合金層厚さが薄いためであると思われる。試験片 B に関しては、表面近傍では試験片 A と大きな差は見られなかったが、試験片内部では硬さ値の増加が見られた。また、試験片 C,D についても同様のことが言える。表面近傍では硬さ値にそれほど大きな変化が見られないが、試験片内部では中間合金層の成長に伴い、硬さ値の増加が起きていることが明瞭に示されている。

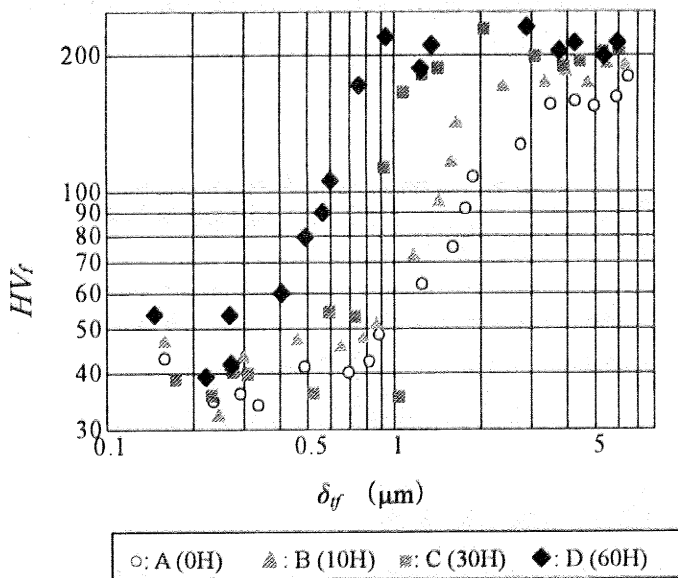


Fig.1 Relationships between  $\delta_f$  and  $HV_f$

#### 4.2 表面観察結果

Fig.2, 3 は試験片 A(熱処理なし)と D(60 時間熱処理)の表面を SEM によって観察した結果である。左は SEI 画像(二次電子画像)で右は COMP 画像(反射電子組成画像)である。また、EDS による表面定量分析結果を Table 1 に示す。

Table 1 Quantitative analysis result on surface of specimen

	wt%		atomic%	
	Cu	Sn	Cu	Sn
A(0H)	6.02	93.98	10.67	89.33
B(10H)	7.95	92.05	13.89	86.11
C(30H)	12.23	87.77	20.54	79.46
D(60H)	30.35	69.65	44.84	55.16

熱処理なしの試験片は表面が平滑で、成分は Sn で占められている。一方、60 時間の熱処理したものでは Cu が約 45% と多く表面に現れており、凹凸もより顕著に現れている様子が観察される。

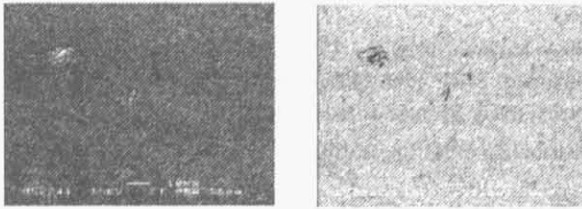


Fig.2 Surface observation pictures for Sample A(0H)

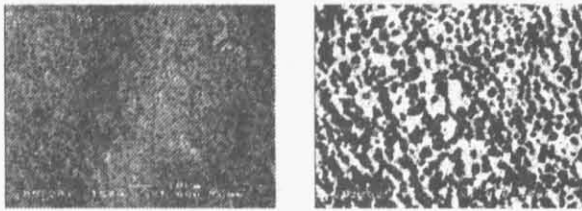


Fig.3 Surface observation pictures for Sample D(60H)

#### 4.3 X 線回折

Fig.4、5 に試験片表面の X 線回折の結果を示す。熱処理なしの試験片においては X 線強度のピークは Sn で強く現れているため表面はほぼ Sn で占められている。

熱処理時間が増していくと、Sn のピーク強度は徐々に低くなり、逆にめっき施工時に形成される中間合金層である  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  のピーク強度が高くなっていることが観察される。60 時間の熱処理では表面の多くが中間合金層で占められていることがわかる。

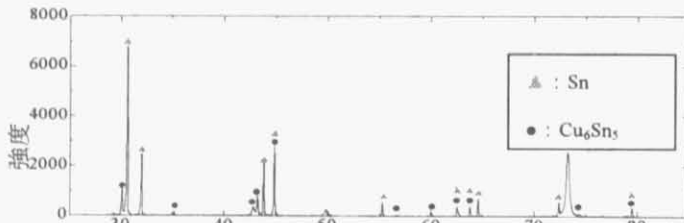


Fig.4 X-ray diffraction result of Sample A(0H)

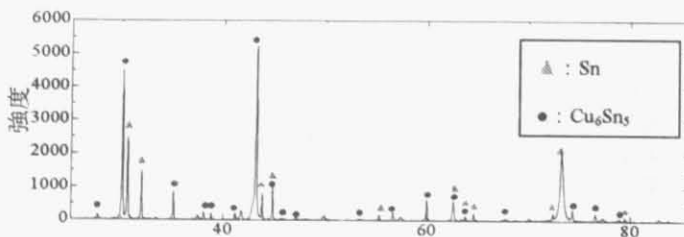


Fig.5 X-ray diffraction result of Sample D(60H)

#### 4.4 断面観察

Fig.6、7 はそれぞれ試験片 A、D の断面を SEM により観察した画像で、左は SEI 画像、右は COMP 画像である。熱処理なしの試験片の COMP 画像を見ると、上からすずめっき層(a)、めっき施工時に形成される中間合金層  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ (b)、

基材(c)が分布していることが分かる。その一方で、30 時間、60 時間熱処理した試験片では、中間合金層と基材の間に新たな中間合金層(b')が生成されているのが観察された。

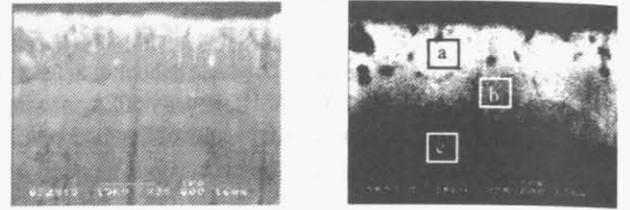


Fig.6 Cross-Section observation pictures for Sample A(0H)

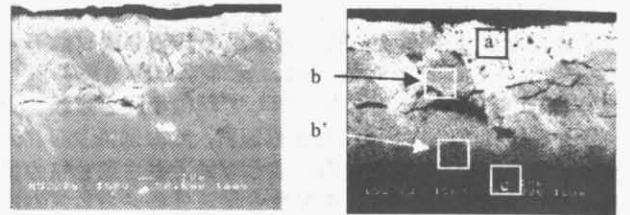


Fig.7 Cross-Section observation pictures for Sample D(60H)

この新たに生成された中間合金層(b')と  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ (b)、すずめっき層(a)に対して行った EDS による定量分析結果を Table 2 に示す。定量分析の結果及びこれまでの研究結果より、この新たに生成された中間合金層は  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  であると考えてよい。この新たな中間合金層は  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  中間合金層と基材が更に拡散して生成されたと推測される。この新たに生成された中間合金層  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  は硬くて脆い性質を持つために、押込み試験において押込み深さ  $\delta_f = 0.5 \sim 1 \mu\text{m}$  付近で起きた硬さ値の急激な増加は、この  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  中間合金層の影響と考えられる。

Table 2 Quantitative analysis result on Cross-Section of specimen

	wt%		atomic%	
	Cu	Sn	Cu	Sn
a	4.95	95.05	8.74	91.26
b	51.05	48.95	66.00	34.00
b'	73.26	26.75	83.55	16.46

#### 5. 結言

- ・150°Cの熱処理を施した試験片では、10 時間の熱処理でも新たな中間合金層  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  が生成されるのが確認できた。
- ・試験片内部の熱処理時間に比例した中間合金層の成長が確認された。SEM による断面観察結果と併せて、硬さ値の増加は新たな中間合金層  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  の影響と思われる。
- ・試験片表面に現れた中間合金層は  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  であると確認された。この中間合金層の表面における増加=すずめっき層の減少は、熱処理時間に比例して生じた。

#### <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