951 HOT-DIP すずめっきの硬さに及ぼす熱処理温度の影響

Influence of Annealing Temperature on Hardness of HOT-DIP Tin Plating

○学　中福　頼綱　(新潟大院)　　正　石橋　達弥　(新潟大)
正　大木　基史　(新潟大)　　一　宮路　葉　(原田伸銅所)
正　天野　裕久　(新潟大院)

Yoritsuna NAKAFUKU　Tatsuya ISHIBASHI　Motofumi OHKI　You MIYAZI　Hirohisa AMANO
Graduate School & Faculty of Engineering, Niigata University, Ikarashi 2-no-cho 8050, Niigata 950-2181 JAPAN
You MIYAZI ; HARADA METAL INDUSTRY Co.,Ltd, Kamitoda 3-8-12, Toda, 335-0022 JAPAN
Key Words : Annealing Temperature, HOT-DIP Tin Plating

1. 緒言

硬さ試験は簡便・迅速という点から工業界で幅広く利用されている材料試験方法である。近年の工業製品の微小化・薄膜化に伴い、それらの材料特性の評価に硬さ試験の重要性が認識されている。

HOT-DIP すずめっきの施工プロセスでは、りん青銅基材の表面とすずめっきとの間に中間合金層が形成される。中間合金層は硬くて脆い性質があるため、過度の成長はめっき材の機械的性質に悪影響を及ぼす。さらに使用する環境によっては熱的負荷にさらされることもあり、中間合金層が成長する可能性がある。本研究では、異なる温度の熱処理を施した HOT-DIP すずめっきに超微小硬さ試験を実施し、硬さ値の変化からめっき材の機械的性質に与える熱処理の影響を検討した。

2. 実験

2.1 超微小硬さ試験システム

本報では、ダイナミック超微小硬度計 DUH-201（島津製作所）を、除振台 Nano-k (VIC インターナショナル)の上に設置し、また圧子として稜間角度 115 度のベルコビッチ型ダイヤモンド三角錐圧子を用いた。Fig.1 に圧子先端の形状を示す。一般的に圧子先端部は、圧子製造プロセス及び使用に際しての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)を有している。極微小な荷重域ではこのトランケーションが結果に大きな影響を及ぼすため、後述するようにそれを考慮した算出式を用いている。

2.2 試験片および試験条件

使用した試験片は原田伸銅所社製 HOT-DIP すずめっきで、仕様は Table 1 に示す。基材はりん青銅板を用いており、成分は Cu の他に Sn が 8.43%、P が 0.100%含まれている。膜厚は Fischer 蛍光 X 線で測定された結果より 1.90μm である。これに 100℃,140℃でそれぞれ 100 時間熱処理を施したものを試験片 B,C とした。

試験荷重は 0.196～1960mN の範囲で行い、各荷重における 5 回の試験結果を平均化した値を実験値として用いた。Fig.2 に試験片 A の押込み曲線を示す。

Table 1　Specifications of Specimens

Specimen No.	Plated material	Substrate (Alloy No.)	Composition	Annealing Temp.(℃)
A	Sn	Pholosphorous bronze (C5210-EH)	Sn:8.43% P:0.100% Cu:Bal.	0
B				100
C				140

3. 硬さ値算出式

超微小硬さ試験は超微小荷重で狭小領域に対し試験を行うため、振動等の外的因子により結果がばらつきやすく、よって結果に対して補正を行う必要がある。今回使用した較正試験片(硬さ基準片)HMV500 は硬さ値が 508 と値付けされている。この硬さ値 508 を用いて、(1)式より試験機の弾性変形量と圧子のトランケーションを含む補正値δ_{Et}を算出した。δ_{Et}と圧子押込み量δ_tを用いて(2)式より補正後の圧子押込み量δ_{tf}を求め、その後δ_{tf}, 試験荷重 L_M を用いて(3)式より補正後の硬さ値 HV_fを求めた。

$$\delta_{Et} = \delta_t - \sqrt{0.0378 \cdot L_M / HV_{HMV\,500}} \quad \cdots(1)$$

$$\delta_{tf} = \delta_t - \delta_{Et} \quad \cdots(2)$$

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

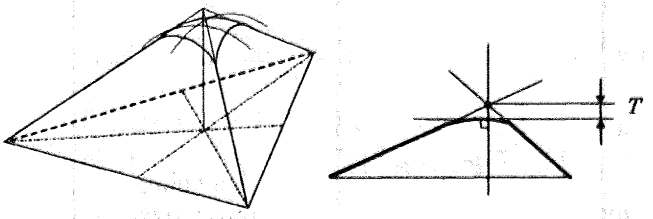

Fig.1　Shape of the indenter tip and the truncation of the tip T

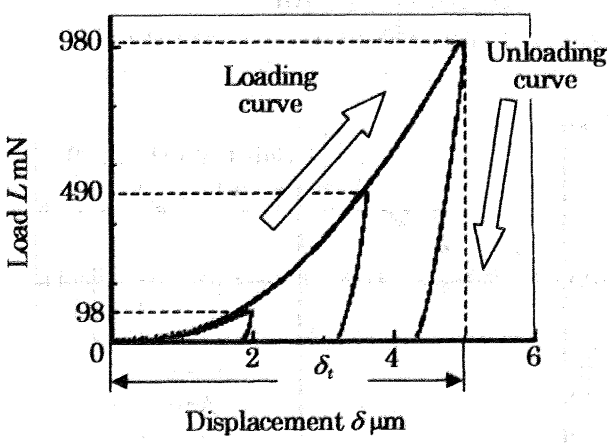

Fig.2　Loading and Unloading curves of Specimen A

4. 結果

4.1 押込み深さδ_t - ビッカース硬さ値 HV曲線

Fig.3、Fig.4、Fig.5 に各試験片(A,B,C)の試験荷重を変化させたときのδ_t と HV との関係を両対数グラフで示す。Fig.6 に試験片断面の模式図を示す。試験片 A において特徴的なことは、まずめっきであるすずの硬さ値 HV10~20 (Fig.6 中の HV_p)が現れた後、基材の硬さ(Fig.6 中の HV_s)に至る過程でほぼ平らな硬さ値 HV30～40 の分布が見られることである。この部分 HV30～40 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(Fig.6 中の HV_i)と推察できる。試験片 B は表面近傍の硬さ値が HV30～40 となっているが、これは前述した中間合金層の硬さを表しているのではなく、熱処理により表面が粗くなったため硬さのバラツキを平均した結果である。なお、全体的に試験片 A に比べて内部が硬くなっていることが示される。一方、試験片 C でははっきりと熱処理の効果が現れており、試験片 A の分布と対応させると最も硬さが大きくなった圧子の押込み量 0.5～0.6μm 辺りがちょうどすずめっきと中間合金層の境界付近であることがわかる。これは熱処理により試験片 A に存在する中間合金層と別の種類の金属間化合物が生成され、その硬さが現れたためと考えられる。

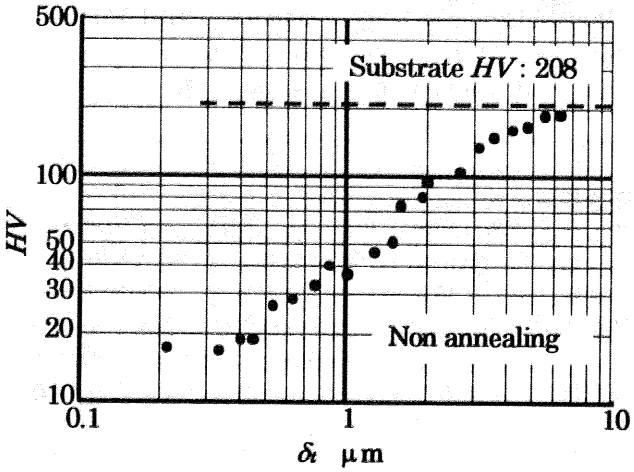

Fig.3 Relationship between δ_t and HV of Specimen A (Non annealing)

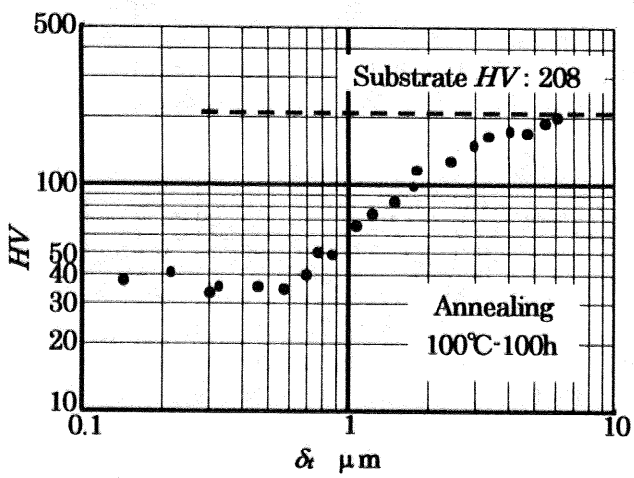

Fig.4 Relationship between δ_t and HV of Specimen B (Annealing 100℃-100 h)

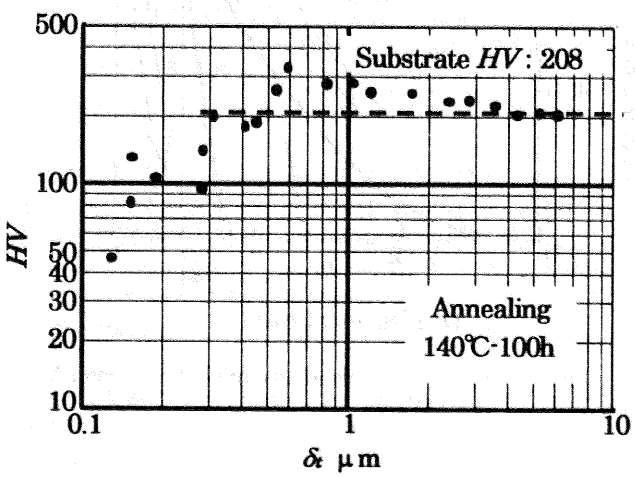

Fig.5 Relationship between δ_t and HV of Specimen C (Annealing 140℃-100 h)

4.2 総めっき厚さと押込み深さの関係

大木ら [1]によって提案されている総めっき厚さと押込み深さの関係について、今回使用した試験片を用いて検討を行った。基材の硬さ値 HV_sとめっきの硬さ値 HV_p、中間合金層の硬さ値 HV_iとの間に $HV_s \gg HV_p$、HV_iが成り立つならば、基材の硬さに達する押込み深さ$\delta_{t(t)}$と総めっき厚さ $t_{(t)}$との間に次の関係を満たすと考えられる。

$$\delta_{t(t)}=C\times t_{(t)} \qquad \cdots(4)$$

熱処理をしていない試験片のδ_t-HV 線図である試験片 A の結果から、$\delta_{t(t)}$=7.5~8.0 μm と推定できる。定数 C=3.7 を(4)式に代入すると、$t_{(t)}$=2.03~2.16 μm となる。この厚さにはめっき厚さの他に中間合金層厚さも含まれるため、SEM による断面観察結果から検証する必要がある。

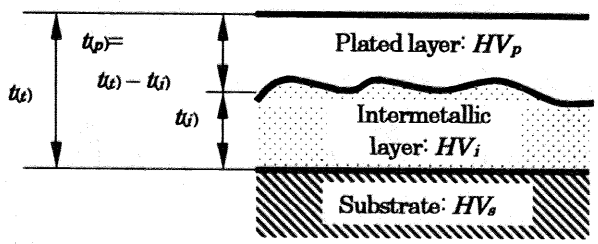

Fig. 6 Schematic illustration of plated specimen

5. 結言

1) 熱処理の異なる 3 種の HOT-DIP すずめっき試験片に対し超微小硬さ試験を行い、硬さ値算出補正理論式により硬さ値を算出した。
2) HOT-DIP すずめっきに熱処理を施した結果、140℃程度の熱処理温度でも試験片の深さ方向における硬さ値の分布が変化することを確認した。
3) 押込み試験より得られる基材の硬さに到達する押込み深さ$\delta_{t(t)}$を用いて、総めっき厚さ算出式(4)式を適用した結果から総めっき厚さ $t_{(t)}$=2.03~2.16μm と推定した。
4) 今後、同じ熱処理温度でも時間を変えた試験片に押込み試験を行うことにより、熱処理時間の効果について検討する。また、成分分析・X 線回折を行い、中間合金層の成長プロセスについて考察を行う。

最後に試験片の提供と研究に対するご協力とご支援をいただいた(株)原田伸銅所に感謝申し上げる。また、試験等に協力いただいた学部 4 年生の唐沢龍彦君、網田英里子君に感謝申し上げる。

＜参考文献＞

1) 大木基史、石橋達弥、他：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, 銅と銅合金, Vol.42, 188～192