

431 HOT-DIP すずめっき材の中間合金層成長挙動および密着性評価

新潟大 ○大木基史, 新潟大院 石橋達弥, 鈴木亘, 新潟大 荒井実里

Intermetallic Layer Growth and Adhesion Strength on HOT-DIP Tin-Plated Materials

Motofumi OHKI, Tatsuya ISHIBASHI, Wataru SUZUKI and Misato ARAI

1 緒言

環境への負荷が小さく、またウイスカが無い均質・平滑なすずめっきを施工可能である HOT-DIP 法により作製された HOT-DIP すずめっき材の中間合金層 (η -Cu₆Sn₅ および ϵ -Cu₃Sn) は加熱温度および時間の増大に伴い層厚さが増加 (成長) し、また高硬度である。よって、過度の中間合金層成長は HOT-DIP すずめっき材が本来有している可塑性の低減およびそれに起因する接触面間の電氣的抵抗の増大、または接触に伴う中間合金層でのき裂発生およびはく離・脱落を導く可能性がある。

現在、JIS H8504: めっきの密着性試験方法¹⁾にはすずめっき材に対する密着性試験方法としてバレル研磨試験、テープ試験、けい線試験、曲げ試験等が記載されている。しかし、いずれにおいても熱的負荷について特に記されておらず、上述した中間合金層成長に伴う密着性の低下への考慮はなされていない。

そこで本研究では、中間合金層成長後の HOT-DIP すずめっき材における密着性評価方法の確立を目的として、まず各種熱処理による中間合金層成長挙動の定量化を行うとともに、中間合金層成長後の HOT-DIP すずめっき材に対するスクラッチ試験方式の適用を検討した。

2 試験方法

2.1 試験片 HOT-DIP すずめっき材 (原田伸銅所製) を供試材として用いた。試験片の諸元を Table 1 に示す。めっき施工後のシート状すずめっき材 (寸法約 150×250 mm) から、油圧式切断機を用いて所定の寸法 (曲げ試験用試験片: 10×55 mm, 断面観察&スクラッチ試験用試験片: 15×15 mm) に裁断して各評価試験に供した。

熱処理条件は雰囲気: 大気/減圧 ($\approx 10^{-1}$ Pa), 温度: 150/180°C, 時間: 100/200/500 時間である。

2.2 中間合金層成長挙動評価方法 所定の熱処理を施した試験片に対して、走査型電子顕微鏡 (SEM) による断面観察および得られた観察画像の画像処理による層厚さの測定を行った。本研究では、ウルトラマイクロームとダイヤモンドナイフによる試料切削法を用いて、軟質金属を含む試験片の塑性変形を伴わない平滑な試料断面を露出し、観察に供した。

中間合金層の成長挙動を定量的に評価するため、観察によって得られた各層厚さから反応速度論的方法によって解析した。中間合金層厚さと熱処理時間の関係は(1)式で表される。

$$Y = kt^n + B \quad (1)$$

ここで Y : 中間合金層厚さ [mm], t : 熱処理時間 [h], n : 時間指数, k : 成長速度定数 [mm/hⁿ], B : 初期層厚さ [mm] である。時間指数 $n=0.5$ のケースにおいて反応の事象は放物線則に従う事が知られている。その場合、反応進行の指標となる活性化エネルギーをアレニウスプロットより求める事が可能である。(1)式右辺第一項の係数を成長速度定数 k として定義すると、成長速度定数と活性化エネルギーの関係は(2)式で表される。

$$k = k_0 \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

ここで Q : 活性化エネルギー [kJmol⁻¹], T : 熱処理温度 [K], R : 気体定数 [Jmol⁻¹K⁻¹], k_0 : 頻度因子 [mm/h^{0.5}] である。(2)式の両辺で自然対数を取り、その式に基づきデータをプロットした際の直線の傾き (Q/R) および既知の気体定数 R より活性化エネルギー Q を決定する。

2.3 密着性評価方法 中間合金層成長後の HOT-DIP すずめっき材に対する密着性評価方法として、本研究では硬質皮膜における一般的な密着性評価方法であるスクラッチ試験方式を採用・実施した。

本研究では日本機械学会基準 JSME S010: ドライコーティング膜の欠陥評価試験法²⁾で規定されている条件に準拠してスクラッチ試験を行った。スクラッチ試験から得られる、摩擦力およびアコースティック・エミッション (AE) 波の垂直荷重に対する変動挙動、および試験後のスクラッチ痕 SEM 観察を総合して臨界垂直荷重 L_c 値を決した。

3 結果および考察

Table 2 に層厚さ測定結果を示す。この結果より、熱処理温度 180°C における η -Cu₆Sn₅ 層増加の飽和 (大気雰囲気, 2.63→2.68 mm) もしくは減少開始 (減圧雰囲気, 3.12→1.56 mm) はほぼ表面 Sn 層の枯渇 (大気雰囲気, 1.08→0.16 mm) もしくは消失 (減圧雰囲気, 0.03→0.00mm) と軌を一にしている事から、 η -Cu₆Sn₅ 層の成長挙動の変化は中間合金層生成メカニズムの変化に起因するものと考えられる。すなわち、表面 Sn 層が十分存在する時点では、Sn 層/ η -Cu₆Sn₅ 層界面における η -Cu₆Sn₅ の生成、および η -Cu₆Sn₅ 層/ ϵ -Cu₃Sn 層界面における ϵ -Cu₃Sn の生成が同時に進行する。ところが表面 Sn 層の減少・消失が生じると、 η -Cu₆Sn₅ の生成が減速・停止する一方、 ϵ -Cu₃Sn の生成は引き続き進行するため、結果的に η -Cu₆Sn₅ 層の減少が誘起される。この推論は、 ϵ -Cu₃Sn の生成が η -Cu₆Sn₅ 層の消失まで継続する事を示唆している。よって、これ以降は ϵ -Cu₃Sn の成長挙動に焦点を

絞って評価を行う。

ϵ -Cu₃Sn 層の層厚さより時間指数を求めた結果、おおよそ 0.5 である事が明らかとなった。 $n=0.5$ の熱処理時間と層厚さの関係を(1)式を適用して表すと、層厚さと熱処理時間の平方根はほぼ直線近似が可能であり、その際の比例定数 (=成長速度定数 k) は熱処理雰囲気および温度により明確に相違を有している事が明らかとなった。こうして求めた成長速度定数 k より作成したアレニウスプロットを Fig. 1 に示す。この結果から、それぞれの雰囲気における活性化エネルギー Q は大気雰囲気: 32.31 kJmol⁻¹ であるのに対し、減圧雰囲気: 30.52 kJmol⁻¹ であった。従って本研究における試験片種別・熱処理条件での ϵ -Cu₃Sn 成長反応は減圧雰囲気においてより進行しやすい事が明らかとなった。雰囲気の影響による成長反応の促進は現在までにほとんど報告されていない。推察される原因としては (1)雰囲気組成の相違, (2)圧力の相違, が挙げられるが、今後各因子の影響についてより詳細に検討する必要がある。

Table 3 にスクラッチ試験結果の要約を示す。ここで L_c (AE)から L_c (Substrate)の値は特定のスクラッチ結果から得られた各発生イベントの臨界垂直荷重値を、 L_c (AE_Avg.)は全てのスクラッチ結果から得られた L_c (AE)の平均値をそれぞれ示す。この結果より、 L_c (AE)は熱処理前および 150°C- 100 時間熱処理試験片を除きスクラッチ痕縁でのチッピングもしくは平行き裂発生に対応している事が明らかとなった。また、熱処理前試験片から減圧雰囲気中 180°C- 500 時間熱処理後試験片までの L_c (AE_Avg.)変化挙動は、試験片表面のすず層厚さの変化と定性的に一致している事が示された。

Table 1 Specification of specimen.

Material	Plate		Specimen Size [mm]	
	Thickness [μm]	Roughness Ra [μm]	Bending	Other
Pure tin	3.950	0.05	55×10	15×15
Material	Substrate			
	Thickness [mm]	Roughness Ra [μm]	Alloy number	Hardness value HV standard
Phosphor bronze	0.202	0.11	C5191R-H	197 JIS H3110

Table 2 Change of thickness at each layers with heat treatment.

Thickness [μm]	150°C				180°C			
	air		vac.		air		vac.	
	100h	200h	100h	200h	200h	500h	200h	500h
t (Sn)	3.19	2.04	1.75	1.32	1.08	0.16	0.03	0.00
t (Cu ₃ Sn ₂) [= Y_6]	1.46	1.92	2.17	2.56	2.63	2.68	3.12	1.56
t (Cu ₃ Sn) [= Y_3]	0.88	1.43	1.35	1.98	2.44	4.02	3.40	5.54

Table 3 Results of scratch test.

Critical normal load L_c [N]	as	150°C				180°C			
		air		vac.		air		vac.	
		100h	200h	100h	200h	200h	500h	200h	500h
L_c (AE)	58.0	37.0	29.0	35.0	27.0	26.0	25.0	24.0	0.5
L_c (Parallel cracking)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
L_c (Vertical cracking)	-	-	-	-	31.9	26.6	13.0	25.9	11.7
L_c (Chipping)	-	-	29.0	-	29.3	26.6	24.6	25.9	22.5
L_c (Cu ₃ Sn ₂)	20.2	20.3	29.0	24.2	31.9	26.6	-	25.9	-
L_c (Cu ₃ Sn)	-	31.3	29.0	30.0	31.9	32.9	31.6	32.5	28.4
L_c (Substrate)	47.5	37.4	38.9	30.0	41.0	39.5	40.7	42.1	40.7
L_c (AE_Avg.)	48.3	42.0	28.7	37.0	28.3	25.0	7.2	23.0	0.5

スクラッチ試験結果を L_c (AE_Avg.)と熱処理時間に関して整理したプロットを Fig. 2 に示す。この結果から、 L_c (AE_Avg.)と熱処理時間はほぼ負の相関を示している事が分かる。SEM 観察結果より、本研究でのスクラッチ試験で得られた L_c (AE)はスクラッチ痕縁でのチッピングもしくは平行き裂に対応しており、それらの発生は表面すず層厚さに影響を受ける事から、熱処理時間増加→すず層厚さ減少→損傷発生早期化・ L_c (AE)低下という因果関係が存在する事は明らかである。また Fig. 2 における近似 (温度の違いを考慮せず、同一雰囲気のデータを直線近似) が示すように、この結果では雰囲気の影響と比較して熱処理温度の影響は顕著に現れていない。しかし、これはデータ点数の不十分さによる誤差であり、今後は各種熱処理条件における同様のデータを蓄積する事で、特定の熱処理条件における使用可能時間 (=すずめっき寿命) 予測が可能となる事が推察される。

4 結言：省略

謝辞

本研究を遂行するにあたり、試験片をご提供頂いた原田伸銅所に謝意を表す。

参考文献

- 1) 日本工業規格 JIS H8504：めっきの密着性試験方法。
- 2) 日本機械学会基準 JSME S010：ドライコーティング膜の欠陥評価試験法。

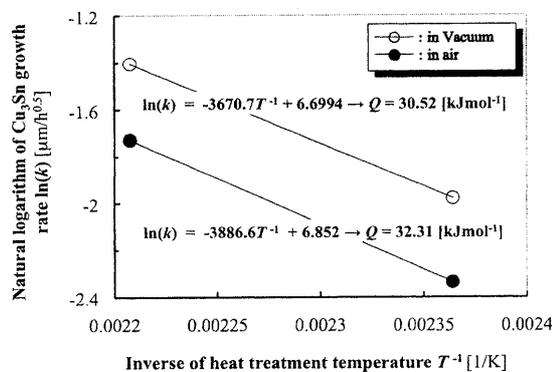


Fig. 1 Determination of activate energy Q .

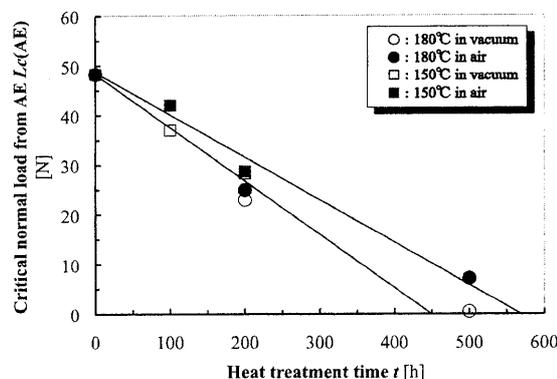


Fig. 2 Lifetime prediction of HOT-DIP tin-plated material.