Fe-W 合金めっきの溶融スズに対する濡れ性

森河 務*, 中出 卓男*, 横井 昌幸*

*大阪府立産業技術総合研究所(〒594-1157 大阪府和泉市あゆみ野 2-7-1)

Wetting Behavior of Electrodeposited Fe-W Alloy to Molten Sn

Tsutomu MORIKAWA*, Takuo NAKADE* and Masayuki YOKOI*

*Technology Research Institute of Osaka Prefecture(2-7-1, Ayumino, Izumi-shi, Osaka 594-1157)

Keywords : Fe-W Alloy Electrodeposits, Wetting Behavior, Molten Sn, Leaching Resistance, Attached Sn

1. はじめに

耐熱性表面処理を必要とする用途としては、ダイキャストや溶融めっき鋼板の製造、はんだ付けなどに関する部材があげられる。これらは、高温の過酷な環境下で使用され、溶融金属の付着ならびに合金化による損傷が起っており^{1),2)}、その耐久性をいかに向上させるかが課題となっている。溶融金属からの素材の溶損を防止する方法として、TiN プレーティング、クロムめっき、溶射皮膜などが用いられているが、溶融金属からの素地の溶食を完全に防止することはできていない。

タングステン(W)は、耐熱性、熱膨張特性、硬さなどの機械的特性に優れた金属である。このため W 合金皮膜を各種部材上に形成できれば、高温下での耐熱性皮膜としての工業的利用が期待できる。しかしながら、W 合金の皮膜形成は難しい。また、溶融金属からの保護膜としての利用例は、ほとんど見られない。

W 単体を水溶液からめっき法で得ることはできないが、鉄族金属イオンが共存する場合には誘起析出され W-鉄族合金めっき皮膜を得ることができる。特に Fe-W 合金めっきは、W 含有量が約 60 wt% の高いめっき皮膜が得られる³⁾。しかし、この合金めっきにおいては、溶液中の Fe(II) イオンや有機錯化剤の酸化分解が不溶性陽極上で起こるために、安定しためっき皮膜を工業的に提供できなかった。我々は、合金めっき液中の有効成分の酸化防止方法としてイオン交換膜と不溶性陽極をめっきプロセスに導入し、めっき液中の有効成分の酸化分解を完全に防止することにより、安定した品質の合金めっき皮膜が得られることを見いだした^{4),5)}。本研究では、このプロセスを利用して得られた Fe-W 合金めっき皮膜の耐熱特性として、溶融スズ(Sn)に対する濡れ性、Sn 付着性、ならびに耐 Sn 溶損性を調べたので報告する。

2. 実験方法

Fe-W 合金めっきは、硫酸第一鉄 $0.01 \sim 0.3 \text{ mol dm}^{-3}$ 、タングステン酸ナトリウム $0.01 \sim 0.2 \text{ mol dm}^{-3}$ 、クエン酸アンモニウム $0.02 \sim 0.4 \text{ mol dm}^{-3}$ からなるめっき液を用いて、

pH 7、浴温 60°C で行った。銅板(寸法 $50 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$)上に W 含有率 $18 \sim 66 \text{ wt}\%$ 、厚さ $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の Fe-W 合金めっき皮膜を形成し、これを試料とした。めっき装置には、イオン交換膜付めっき装置を用いた⁴⁾。

溶融 Sn(99.9%)への濡れ性については、動的濡れ性試験器(株式会社 WET-6000)を用いて評価した。試料板をフラックス溶液(白光電子部品用 001)に約 10 秒間浸漬し、これを取り出した後、速やかに装置に取り付け測定に供した。試料移動速度 10 mm/秒 、浸漬深さ 5 mm 、浸漬保持時間 30 秒間の測定条件で試料を溶融 Sn(温度 300°C)に浸漬し、その動的な濡れ過程を記録した。試験後の試料のスズ付着性については、エネルギー分散型 X 線分析装置付帯走査型電子顕微鏡(EDX-SEM)を用いて溶融 Sn に浸漬した下端部側の Sn 残留量で評価した。溶融 Sn による溶損性については、マッフル炉(温度 380°C)に設置したルツボ中の溶融スズに試料板を 24 時間浸漬し、その断面を分析することによって評価した。比較試料(寸法 $50 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 0.3 \sim 0.4 \text{ mm}$)としては、Cu 板、Co 板、Ni 板、Fe 板、Fe-42 Ni 合金板、Fe-15 Cr 合金板、SUS304 板、SUS316 板、Cr めっき銅板、Ni-40 W 合金めっき銅板を用いた。

3. 結果と考察

各素材の溶融 Sn に対するメニスコグラフ測定における浸漬初期と引抜時の結果を図 1 に示す。試料を溶融 Sn に浸漬すると、初期には浮力が働き、それに引き続いて Sn との合金化が起きると張力への変化が起こる。その時の張力やゼロクロス時間がメニスコグラフで得られた Sn の濡れ易さの指標として用いられる。これに対して、浮力が働く状態が維持されるものは、溶融 Sn に対して濡れにくく、合金化が進行しにくいものと判断される。測定結果から、試料板に対して溶融 Sn が濡れ性を示す群(Cu 板、Ni 板、Co 板、Fe 板、Fe-Ni 合金板、Ni-40 W 合金めっき銅板)と濡れ性を示さなかった群(Fe-Cr 合金板、Cr めっき銅板、SUS304 板、SUS316 板、Fe-W 合金めっきした銅板)の 2 種類に区別できる。前者は、Sn と合金化し易い金属を含む群であり、短時間に表面が活性化され Sn との合金化が進行すると考えられる。

Fig. 1 Wetting behaviors of various surface materials to molten Sn. (Temperature : 300°C)

一方、後者の群は、Snと合金化が進行しにくい金属からなるものである。代表的なCr系合金では、表面に緻密なCr不動態膜が存在しており、これがバリア層となって溶融Snとの濡れ性を低下させている。Fe-W合金めっきを施したCu板の濡れ性は、Cr系合金と同等に悪く、W含有率の高い皮膜を形成させることによってSn合金化を阻害できることがわかった。

図1bに示したように、試料引き上げ時において溶融Sn界面から離れる瞬間に張力が働くことがわかる。溶融Snの濡れ性が悪い群では、この張力が小さいものほど表面に残留するSn面積は小さくなる。溶融Snに対して濡れ性が悪い試料であっても、金属の種類や組成によって表面酸化層とSnとの親和性は異なると推定される。Fe-W合金めっき板の引き上げ時の張力は、めっき皮膜中のW含有率が高くなると、他のCr系金属のそれよりも小さくなる。図2にメニスコグラフ測定後の試料における溶融Snに浸漬された下端部領域でのSn残留量の分析結果を示す。Fe-W合金めっき皮膜では、W含有量が増加するにつれてSn残留量は低下し、W含有量が45wt%以上を超えるとCr系合金よりも低くなることが確認できた。

溶融Sn中に380°C、24時間浸漬した場合のFe-W合金めっき試料の断面を分析したところ、Snと合金めっき層の界面においては合金化が認められなかった。一方、SUS304板ならびにSUS316板では、界面の一部でSn-Fe合金層の形成が認められた。この理由は、試料表面に形成された不動態膜が破壊される領域では、濡れ性が悪い材料でもSnとの合金化が起きることを示している。

Fe-W合金めっきの表面をX線光電子分光法(ESCA)で分析したところ、表面に形成された酸化層の構造は、Fe酸化層/Wが濃縮したFe酸化層/合金めっき皮膜であることがわかった。Fe-W合金めっきは、比較的活性な合金であり、空気中で速やかに表面に酸化層が形成されており、これが溶融Snに対するバリアとなって濡れ性の悪さならびにSnの非付着性をもたらしたと考えられる。また、表面の酸化層が破壊された場合でも、WとSn間には合金化がほとんど進行しないことから、良好な耐Sn溶損性を示したと考えられる。

Fig. 2 Changes in amount of attached Sn with W content of Fe-W alloy deposits by wetting balance tests.

4. まとめ

環境問題により、はんだの鉛フリー化が進められ、はんだ作業の接合温度が高く、関連部材の使用環境は厳しくなっている。Fe-W合金めっきは、溶融Snに対しての濡れ性ならびに付着性は低く、浸漬実験からもFe-W合金めっき皮膜とSnと界面での合金化が起りにくく、優れた耐Sn溶損性を示した。このような特性は、Fe-W合金めっきが溶融はんだやSnによる部材の溶損やSn付着を防止する方法として充分期待できることを示している。

(Received November 13, 2006 ; Accepted November 24, 2006)

文 献

- 1) 日原政彦; ダイカスト用金型の寿命対策, p. 15 (日刊工業新聞社, 2003).
- 2) 大澤 直; はんだ付の基礎と応用, p. 43 (工業調査会, 2000).
- 3) A. Brenner; Electrodeposition of Alloys Vol. II, p. 347 (Academic Press, 1963).
- 4) T. Morikawa, T. Nakade, M. Yokoi, T. Hamada and K. Ishida; Proc. of the 112th Annual Conference of SFSJ, p. 35 (2005) (in Japanese).
- 5) T. Hamada, K. Ishida, A. Ikeda, T. Nakade and T. Morikawa; Proc. of the 8th Kansai Surface Engineering Forum, p. 57 (2005) (in Japanese).