研 究

スズめっき被覆した Cu-Zn 合金の熱拡散処理について

奥田 聖*, 岡本善四郎**, 宮下文彬***, 宮谷義六***

On The Heat Diffusion Treatment of Cu-Zn Alloy Coated with Tin Plating

Sei OKUDA*, Zenshiro OKAMOTO**, Fumiyoshi MIYASHITA***, Giroku MIYATANI***

The interdiffusion between plated tin layer and copper zinc alloy substrate during heat treatment have been studied with special interest to the effect of the alloy composition on the diffusion behavior. Specimens were Cu-Zn alloys (5, 10, 20, 30 and 38 wt % Zn) plated with tin of 10 μm in thickness. Heat treatments were made at 623, 673 K for 1.8, 3.6 and 7.2 ks. The diffusion layer formed was examined by optical microscope, EPMA and X-ray analysis, together with microhardness tester. Heat-treated specimens yielded η , ϵ or γ phases at the interface depending on temperature and alloy composition. The activation energies of γ phase formation in 5, 10 and 20 wt % Zn alloys were 160, 130 and 91 KJ/mol respectively. The fact indicates that heat treatment at higher temperatures favors the formation of γ phase. The hardness of ϵ and γ phases were Hmv 400-420 and 480-500 respectively.

1. 緒 言

近年、機械部品等の寿命向上、特殊環境で使用する場合の耐久性向上等の要求に伴い、機械部品材料に目的とする金属を電気めっきし熱処理を行うことにより、めっき金属と母材金属との境界に一定の厚さの拡散合金層を生成させ、その性質を利用するめっき熱拡散法^{1)~5)}が用いられるようになってきた。スズめっき熱拡散法ではスズの融点以上の温度で熱処理すると母材に電気めっきされたスズの凝集が生じやすく、平滑な面が得にくいという難点があるため、前報⁶⁾で報告したようにスズ融点以下の温度で予備処理を行なった後、目的とする金属間化合物を生成させるに必要な高い温度で熱処理する方法が良く考えられる。

前報⁶⁾では低い温度でのスズと銅合金の拡散について考察したが、本報ではその結果より予備拡散条件を設定

し、主として予備拡散処理後の高い温度での拡散処理について検討した。

銅および銅合金と溶融スズとの界面での拡散反応については川勝らの報告^{7),8)}があるが、特に低い温度でスズと黄銅を予備処理した後、高い温度での拡散について報告した例⁹⁾は見当たらない。したがって、著者らはCu中に5wt%Znの低い含有量の黄銅から展伸用に用いられる黄銅組成^{10)~12)}に見合ったCu-Zn合金を溶製し、その表面に10 μm 厚の電気スズめっきを行い、低い温度での予備熱処理を行なった後、高温熱処理を行いスズと母材構成金属である銅および亜鉛との相互拡散状態を観察した。また、めっき金属と母材金属との間に形成する拡散層の生成に、亜鉛含有量がどのように影響するかについて調べた。

2. 実 験 方 法

2-1 試料の溶製

実験に用いた試料は純度99.99wt%Cuと99.95wt%Znを用いてZn濃度が5, 10, 20, 30, 38wt%になるよう溶製し、約1000Kで熱間鍛造、熱間圧延後、873Kで3.6ks焼鈍を行なった。なお、これらの試料の目的組成と分析値を表1に示す。

2-2 試料片の作製および実験方法

めっきを施す面はダイヤモンドペーストでバフ研磨を行い、次にトリクロロエチレン中で超音波洗浄を行なった後、さらに電解液温度333K、電流密度2A/dm²で陰

* 三宝伸銅工業(株) (〒590 堺市三宝町8-374)
Sambo Copper Alloy Co., Ltd (8-374, Sambo-cho, Sakai-shi 590)

** 兵庫県機械金属指導所 (〒673-04 三木市平田字フケ244)
Mechanical and Metal Industry Research and Guidance Institute of Hyogo Prefecture (244, Hirata Aza Fuke, Miki-shi 673-04)

*** 関西大学工学部 (〒564 吹田市山手町3丁目)
Fac. of Eng., Kansai Univ. (Yamate-cho-3chome, Suita-shi 564)

極, 200sec, 陽極 30sec の電解脱脂¹³⁾を行い, その後, めっき面以外をパラフィンで覆った。めっきを行う直前にめっきを施す面の酸化皮膜を除去する目的で試料面を希塩酸により洗浄した。

めっきには半光沢電解 Sn めっき液¹⁴⁾を用い, 電流密度 1A/dm^2 , 電解温度 291K , かくはん速度 50mm/sec で $10\mu\text{m}$ 厚さの Sn めっきを施し, その後, $\pm 0.5\text{K}$ に制御された油浴中で 493K , 57.6ks の予備加熱拡散^{注)}を行なった後, 試料を内径 8mm の石英管中にアルゴンガス雰囲気中で封入し, $\pm 0.1\text{K}$ に P I D 制御された拡散炉により表 2 に示す条件で加熱拡散処理を行い, その拡散断面の観察を行なった。

2-3 断面観察および X 線回折

拡散した試料は断面をダイヤモンドペーストによるバフ研磨まで行い, 光学顕微鏡観察および日本電子製 J S M-35 の E P M A による点分析と面分析により Cu, Sn および Zn の濃度分布を求めた。測定時のビーム径は $3\mu\text{m}$, 加速電圧 25kV , Load 電流 $200\mu\text{A}$ であり, その測定値は吸収補正, 原子番号補正および蛍光励起補正^{15), 16)}と検量線法を併用し補正を行なった。また, 理学電機製ロータフレックス (R U-200) X 線回折装置を用い, 管電圧 40kV , 管電流 100mA , 走査速度 $4^\circ/\text{min}$ で, めっき面に平行に表面から約 $10\mu\text{m}$ ずつ研磨し, 各研磨面ごとに X 線回折を行い, 拡散層に生成した金属間化合物を同定した。

3. 実験結果および考察

3-1 Cu-Zn-Sn の拡散状態について

Cu-Zn 合金に $10\mu\text{m}$ の Sn めっきを施し, 493K で 57.6 および 115.2ks 予備処理を行なった後, $623, 673, 723, 773\text{K}$ で, $1.8, 3.6, 7.2\text{ks}$ 拡散させた。これらの結果のうち $493\text{K}, 57.6\text{ks}$ の予備処理後, 各温度において 3.6ks 拡散させた場合の試料の断面写真を図 1 に示す。

図 1 では, 試料の Zn 含有量および拡散温度の違いにより, 表面層に生成される金属間化合物層の数, 種類および厚さが異なり, 特に図 1 d-1, e-1 の条件では A, B, C, D 中 C で示す層において金属間化合物の混合相が出現しているものと考えられる。これらの試料断面の Cu, Zn, Sn の濃度分布を定量するため E P M A による点分析を行なった結果のうち, $10\text{wt}\%\text{Zn}$, $20\text{wt}\%\text{Zn}$, $38\text{wt}\%\text{Zn}$ の試料を $623\sim 773\text{K}$ の温度で $1.8, 3.6, 7.2\text{ks}$ それぞれ拡散した場合について図 2~4 に示す。生成した金属間化合物層の種類の決定は濃度測定結果と X 線回折結果の同定により行なった。

なお, $\gamma\text{-Cu}_5\text{Zn}_8$ については A S T M カードに見当たら

なかったで, 格子定数より 2θ を決定することより同定した¹⁷⁾。

図 2 において $10\text{wt}\%\text{Zn}$ 試料の場合, 623K ではないずれの場合も Sn めっきを施した表面側に $\eta\text{-Cu}_5\text{Sn}_8$ 相が生成し, 母材側に $\epsilon\text{-Cu}_5\text{Sn}$ 相が生成し拡散時間が長くなるにしたがい ϵ 相が厚くなっている。 673K では 1.8ks から 7.2ks と拡散時間が長くなるにしたがい ϵ 相が厚くなり, また, 図 2 b-3 に示すように 7.2ks では母材側に $\gamma\text{-Cu}_5\text{Sn}_8$ 相が生成している。 723K では 3.6ks において η 相は Sn と Cu の拡散が進行し ϵ 相となり, また, 母材側の Cu, Zn の拡散により γ 相がさらに厚くなっている。 773K では $1.8\text{ks}\sim 7.2\text{ks}$ の場合, いずれも全体の拡散層の厚さが 723K と比較して大きくなっており, これを図 2 c-2, d-2 に対応する図 1 b-3, b-4 と比較すると拡散層が厚くなっていることが良くわかる。

図 3 より, $20\text{wt}\%\text{Zn}$ の場合, 623K では a-1, a-2, a-3 に示すように表面側には η 相, 母材側には γ 相が生成しており, 時間の経過とともに γ 相は厚くなる。 673K においても $1.8, 3.6\text{ks}$ では η 相と γ 相が生成しているが, 7.2ks では η 相と γ 相の間に他の相が生成しており, これは濃度測定および X 線回折結果より $\epsilon\text{-Cu}_5\text{Sn}$ 相であることが確認された。 723K においても ϵ 相は η 相と γ 相の間に生成し拡散時間が長くなるにしたがい ϵ および γ 相が厚くなり拡散が進行していると考えられる。また, 濃度分布曲線より ϵ 相における Zn 固溶度は η 相における Zn 固溶度より小さいことがわかる。したがって, 図 2 c-2 に対応する図 1 c-3 における表面側の三つの相のうち真中の相が ϵ 相である。

図 4 より, $38\text{wt}\%\text{Zn}$ の場合, 623K では表面側に η 相, 母材側に γ 相を生成し, それらの相の間に Zn と Sn の濃度が大きく変化する $\eta+\gamma$ 混合相部分が観察される。これは図 1 e-1 における B 部分にあたると思われる。 673K では表面側に η 相, 母材側に γ 相を生じ, 混合相は観察されなかった。なお, 母材側に Zn 濃度が高くなっている領域がみられるが, これは図 1 e-1, e-2 の D で示す黒く腐食された部分であり, 他の拡散条件の場合も観察されたが, 前報⁹⁾で述べたように三元拡散の特異現象が起こっているためのものであると考えられる。 723K においても $1.8, 3.6\text{ks}$ においては η と γ 相が観察されたが, 7.2ks では拡散が進行し γ 相だけとなった。

3-2 金属間化合物層の厚さ変化について

3-2-1 $\epsilon\text{-Cu}_5\text{Sn}$ 相の厚さ変化

ϵ 相は, Cu-5, 10, $20\text{wt}\%\text{Zn}$ 試料を拡散処理した場合に生成したが, Cu- $20\text{wt}\%\text{Zn}$ については生成厚さも薄く, 測定が困難であったため, Cu-5, $10\text{wt}\%\text{Zn}$ について拡散時間の平方根と ϵ 相厚さの関係を図 5 に示す。

723K の 3.6ks 以上および 773K の各拡散時間においては表面側に生成する η 相がすべて ϵ 相に移行しており,

注) この予備拡散処理条件は前報⁹⁾を参考にし, 目的とする温度にしても凝集を起こさない条件を選んだ。

Table 1 Zinc content of Cu-Zn specimen (wt%)

Nominal zinc content	5	10	20	30	38
Chemical zinc content	5.3	10.5	21.2	29.5	38.7

Table 2 Experimental condition of high temperature diffusion

Thickness of tin plating layer (μm)	10
Diffusion temperature (K)	623, 673, 723
Diffusion time (ks)	1.8, 3.6, 7.2

Fig. 1 Microstructure of diffusion layer
Pre-treatment : 57.6ks, 493K Diffusion time : 3.6ks

Fig. 2 X-ray microanalysis curves of diffusion layers.

Pre-treatment : 57.6ks, 493K Zinc content : 10 wt%

Fig. 3 X-ray microanalysis curves of diffusion layers.

Pre-treatment : 57.6ks, 493K Zinc content : 20wt%

Fig. 4 X-ray microanalysis curves of diffusion layers.
Pre-treatment : 57.6ks, 493K Zinc content : 38wt%

Fig. 5 Relations between diffusion time and thickness of Cu₃Sn layer at various temperatures.

Fig. 6 Relations of $\ln k^2$ vs. $1/T$ at Cu₃Sn

ε 相の厚さ変化はほとんど認められなかった。したがって、図 5 においては 723 K での時間-拡散層厚さの直線の勾配は 0 時間と 1.8 ks 拡散させた場合の拡散層厚さを結ぶ直線の傾きから求めた。623 K, 673 K についてはそれぞれ直線関係が得られ、放物線則に従うことがわかる。それぞれの傾きよりアレニウスプロットを行い相成長速度の温度依存性の式^{18),19)}を求めた結果を図 6 に示す。

図 6 より、Cu-5wt%Zn では
 $k^2=1.5 \times 10^{-6} \exp(-1.0 \times 10^5/RT)$ (m²/s)
Cu-10wt%Zn では
 $k^2=1.1 \times 10^{-4} \exp(-1.3 \times 10^5/RT)$ (m²/s)
となり活性化エネルギーについて比較すると Cu-10wt% Zn の場合の方が大きな値を示した。純銅に対して求めた前報²⁰⁾の値 81.7 KJ/mol より両者の値は大きいことが

Fig. 7 Relations between diffusion time and thickness of Cu_5Sn_8 layer at various temperatures.
Pre-treatment : 57. 6ks, 493k

ら、母材中に Zn が存在し Zn 濃度が高くなると ϵ 相の生成が困難になると考えられ、Cu-30, 38wt%Zn 試料においては全く生成しなかったことも一致する。

3-2-2 γ - Cu_5Zn_8 相の厚さ変化

Cu-5, 10, 20, 30, 38wt%Zn 試料の拡散温度、時間に対する γ 相厚さの変化を調べた結果を図 7 a), b) に示す。

図 7 より Cu-5, 10, 20wt%Zn については γ 相厚さの変化は放物線則を満足することがわかる。Cu-30, 38wt%Zn については 623K では一部 γ 相が η 相との混合状態となるために γ 相単相の厚さとしては測定できなかった。673K および 723K においては Cu-30wt%Zn 試料に一部混合相が表われたため、その測定値にバラツキが大きくなることが認められた。しかし、放物線則にのる傾向としては 30wt%Zn と 38wt%Zn の場合の差は認められなかった。それぞれの傾きよりアレニウスプロットを行い γ 相成長速度の温度依存性を求めた結果を図 8 に示す。ただし、30, 38wt%Zn の場合は測定誤差が大きいため除外する。

図 8 より

$$\text{Cu-5wt\%Zn: } k^2 = 1.9 \times 10^{-8} \exp(-1.6 \times 10^5 / RT) \quad (\text{m}^2/\text{s})$$

$$\text{Cu-10wt\%Zn: } k^2 = 2.6 \times 10^{-8} \exp(-1.3 \times 10^5 / RT) \quad (\text{m}^2/\text{s})$$

$$\text{Cu-20wt\%Zn: } k^2 = 1.3 \times 10^{-7} \exp(-0.91 \times 10^5 / RT) \quad (\text{m}^2/\text{s})$$

となり、活性化エネルギーについて比較すると Zn 含有量が高くなるにしたがい活性化エネルギーは小さくなり、 γ 相が生成しやすくなると考えられる。

3-3 硬さ分布について

予備拡散処理を行なった 5wt%Zn~38wt%Zn の試料

Fig. 8 Relations of $\ln k^2$ vs. $1/T$ at Cu_5Zn_8

を 623, 673, 723, 773K で 3. 6ks 加熱拡散処理を行なった場合の表面から母材に至る硬さ分布を求めた結果を図 9 に示す。

η 相のようにごく表面に生成する層の硬さを測定する場合、測定値のバラツキは大きかった。各条件において ϵ 相の場合は荷重 10 g のとき平均硬さが Hmv400~420 であり、 γ 相は Hmv 480~500 の値を示した。生成した ϵ 相、 γ 相の層厚は、いずれも幅が狭いためにそれぞれ他相の影響を受けていると考えられるが、これらの生成した金属間化合物が硬さの上昇に寄与していることは明らかである。

Fig. 9 Microhardness of diffusion layers.
Pre-treatment : 57. 6ks, 493K Diffusion time 3. 6ks

4. 結 論

文 献

Zn 含有量が 5, 10, 20, 30 および 38wt% の Cu-Zn 合金に 10 μ m 厚さの Sn めっきを行い予備拡散後、高い温度での拡散処理を行なった試料について Cu, Zn, Sn の拡散状態および硬さ変化を検討した結果、以下に示す結論が得られた。

1) Cu-5, 10wt%Zn の場合、623K では η 相と ϵ 相が生成されるが、拡散温度が 673K になると η 相、 ϵ 相および γ 相の生成が観察された。Cu-20wt%Zn の場合、623K における条件では η 相と γ 相が観察されたが、723K になると ϵ 相が η 相と γ 相の間に生成されるということがわかった。Cu-30, 38wt%Zn では 623K において η 相と γ 相の間に $\eta+\gamma$ の混合相が生成されるが、拡散温度が 673K 以上になるとこの混合相は観察されなかった。 η 相については正確な硬さが得られなかったが、 ϵ 相は荷重 10 g で Hmv400~420, γ 相は Hmv480~500 であった。

2) Cu-5, 10wt%Zn の場合の ϵ -Cu₃Sn 相の厚さの変化は放物線則に従い、アレニウスプロットにより ϵ 相成長速度の温度依存式を求めた結果

$$\text{Cu-5wt\%Zn: } k^2 = 1.5 \times 10^{-6} \exp(-1.0 \times 10^5/RT) \quad (\text{m}^2/\text{s})$$

$$\text{Cu-10wt\%Zn: } k^2 = 1.1 \times 10^{-4} \exp(-1.3 \times 10^5/RT) \quad (\text{m}^2/\text{s})$$

となり、前報²⁰⁾の結果と合わせて考えると Zn 濃度が高くなるにしたがい、 ϵ 相の生成が困難になると考えられる。

3) Cu-5, 10, 20, 30, 38wt%Zn の場合の γ -Cu₃Zn₃ 相の温度依存性を調べた結果、 γ 相の厚さ変化は放物線則を満足することがわかった。しかし、Cu-30, 38wt%Zn については 623K では一部 $\eta+\gamma$ 混合相が生成するため単相としての厚さを正確に測定できなかったため、Cu-5, 10, 20wt%Zn の場合についてアレニウスプロットを行い、 γ 相成長速度の温度依存式を求めた結果

$$\text{Cu-5wt\%Zn: } k^2 = 1.9 \times 10^{-8} \exp(-1.6 \times 10^5/RT) \quad (\text{m}^2/\text{s})$$

$$\text{Cu-10wt\%Zn: } k^2 = 2.6 \times 10^{-5} \exp(-1.3 \times 10^5/RT) \quad (\text{m}^2/\text{s})$$

$$\text{Cu-20wt\%Zn: } k^2 = 1.3 \times 10^{-7} \exp(-0.91 \times 10^5/RT) \quad (\text{m}^2/\text{s})$$

が得られ、Zn 含有量が高くなるにしたがい、みかけの活性化エネルギーは小さくなり γ 相が生成しやすくなることがわかる。

(1982-6-21 受理)

本論文中的非 SI 単位の SI 単位に対する換算表

量	単位記号	SI 単位による値
長さ	μm	$1\mu\text{m} = 1 \times 10^{-6}\text{m}$

- 1) 富永博友, 上田重朋; アルミニウム拡散被覆ステンレス鋼の耐酸化時間, 日本金属学会誌, **39**, 867 (1975)
- 2) 曾根 匠, 山中久彦; 窒化鋼のイオン窒化について *ibid.*, **40**, 908 (1976)
- 3) 新井 透, 藤田浩紀, 水谷正義, 小松 登; 溶融硼砂浸漬による鋼表面への炭化物層の形成, *ibid.*, **40**, 925 (1976)
- 4) 宮下文彬, 左古 正, 宮谷義六; ジンケート処理されたアルミニウム表面に電解めっきした銅の加熱拡散処理に関する研究, 金表誌, **31**, 151 (1980)
- 5) C.J. Thwaites and E.A. Speight; Tin diffusion coating on steel, *Journal of the Iron and Steel Institute*, **211**, 475 (1973)
- 6) 奥田 聖, 宮下文彬, 宮谷義六; スズの融点以下の温度での黄銅とスズの相互拡散について, 金表誌, **33**, 325 (1982)
- 7) 川勝一郎, 山口 洋; Cu の液体 Sn への溶解現象, 日本金属学会誌, **31**, 1388 (1967)
- 8) 川勝一郎, 大沢 直, 山口 洋; 固体銅と液体錫間の合金層の成長について, *ibid.*, **34**, 540 (1970)
- 9) W. Jost; *Diffusion*, p. 235 (1969, Academic Press, Inc.)
- 10) 日本規格協会編; J I S ハンドブック (非鉄) p. 128 (1966, 日本規格協会)
- 11) 濱住松二郎; 非鉄金属および合金, p. 45 (1979, 内田老鶴園新社)
- 12) Max Hansen; *Constitution of Binary Alloys*, p. 649 (1958, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York)
- 13) 友野理平; 実用メッキマニュアル, p. 137 (1971, オーム社)
- 14) 富永紘宣, 横井貫二, 中谷健治編; ユニコンティンブライトテクニカルレポート, No. 1, p. 9 (1973, 石原薬品株式会社)
- 15) 内山 郁, 渡辺 融, 紀本静雄; X線マイクロアナライザー, p. 128 (1974, 日刊工業新聞社)
- 16) 鎌田 仁編; 最新の鉄鋼状態分析, p. 176 (1979, アグネ)
- 17) B.D. Cullity 著, 松村源太郎訳; 新版 X線回折要論, p. 328 (1980, アグネ)
- 18) 船水康宏, 渡辺勝也; Cu-Zn 系 β 相および β' 相の相互拡散, 日本金属学会誌, **39**, 1087 (1975)
- 19) 若松良徳, 佐村光太郎, 大西正己; Fe-Zn 系における δ_1 相の拡散係数, *ibid.*, **41**, 664 (1977)
- 20) 宮下文彬, 奥田 聖, 宮谷義六; スズめっき被覆した Cu-Sn 合金の加熱拡散処理について, 金表誌, **32**, 453 (1981)