

回転液中紡糸法による Sn-Zn 系合金細線の製作

島岡 三義・松村 礼央^{*1}・池田 幸司^{*2}・森村 俊昭^{*3}Continuous Fiber Production of Sn-Zn Alloys
by the In-Rotating-Liquid-Spinning ProcessMitsuyoshi SHIMAOKA, Reo MATSUMURA^{*1}, Koji IKEDA^{*2} and Toshiaki MORIMURA^{*3}

Development of lead-free solder alloys is very important problem. Sn-Zn alloy system is noticed as the substitutive solder. Sn-Pb eutectic solder has good spinnability on the In-Rotating-Liquid-Spinning process but the spinnability of the substitutive solder has not been examined except Sn-Ag alloy and Sn-Ag-Bi alloy. In this paper, the spinnability of Sn-Zn alloys has been examined. The spinnability of Sn-9mass%Zn eutectic alloy was worse than that of Sn-7mass%Zn alloy and the continuous fiber about 5m in length was produced in case of Sn-7mass%Zn alloy. In case of Sn-8Zn-3mass%Bi alloy of which the melting temperature is lower and of which the wettability is better than those of Sn-Zn eutectic alloy, the spinnability was worse than that of Sn-Zn binary alloys and the toughness of Sn-Zn-Bi alloy was also very low. The spinnability of Sn-Zn-Al alloys which added Al into Sn-Zn eutectic alloy in order to improve the solder joining was better than Sn-Zn binary alloys and Sn-8Zn-3mass%Bi alloy. In these alloys, ethanol as the coolant liquid was more effective than water on the spinnability and the improvement of the smoothness of the fiber surface. Solidification microstructures of these alloys have been examined and very interesting structures were observed in cases of Sn-Zn-Al alloys.

1. はじめに

地球環境の汚染や人体の健康を阻害する有害金属の除去もしくは不使用が避けられない状況にあって⁽¹⁾、「Sn-Pb 合金はんだ」の鉛フリー化も急ピッチで進められており、鉛フリーはんだとしては、Sn をベースにしたいくつかの合金系が検討・開発されている^{(2)・(6)}。Sn-Zn 共晶合金も鉛フリーはんだとして検討されている材料であり、その融点が従来材の Sn-Pb 共晶はんだの融点よりわずかに高いものの、機械的性質も良好で経済的でもあることから、代替はんだ材として有望視されている⁽⁵⁾。Zn が活性で安定な酸化膜を形成するため Cu に対する濡れ性は悪く、多数の欠陥が界面に形成され、接続したときの界面強度は低いという問題があった。濡れ性を改善するために、Bi を 3mass% 添加した Sn-8Zn-3mass%Bi 合金が開発されている⁽⁶⁾。また、Sn-

Zn 共晶合金のはんだ接合性を改善するためには、Al を微量添加した Sn-Zn-Al 三元合金が開発されている^{(7)・(8)}。

一方、代替鉛フリーはんだは、はんだ作業能率やはんだ接合特性の他、所定の形状・寸法への加工・成形性についても、従来のはんだと同等もしくはより優れている必要があると考えられる。そこで本研究では、Sn-Zn、Sn-Zn-Bi および Sn-Zn-Al 合金の加工・成形性の良否を、Sn-37mass%Pb 合金細線が容易に得られている⁽⁹⁾ 回転液中紡糸法⁽¹⁰⁾ で、紡糸性の良否に関して検討し、併せて細線表面性状やこれら合金の凝固組織についても調べたのでその結果を報告する。なお、代替鉛フリーはんだの回転液中紡糸法による細線製作例は Sn-Ag-Bi 系合金⁽¹¹⁾ 以外見あたらない。

※1 本校専攻科機械制御工学専攻学生（現在、大阪大学大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻学生）

※2 本校電子制御工学科学生（現在、神戸大学理学部物理学科学生）

※3 本校電子制御工学科学生（現在、本校研究生）

2. 実験装置および実験方法

Sn - 9mass%Zn 共晶合金、Sn - 7mass%Zn 合金、Sn - 8Zn - 3mass%Bi 合金、Sn - 9Zn - 1mass%Al 合金および Sn - 9Zn - 5mass%Al 合金の試料合金を作成するにあたっては、それぞれ純度 99.9 mass% の Sn、Bi と純度 99.99mass% の Zn と Al を用いた。所定の組成比になるようにそれぞれの純金属を電子天秤で秤量し、多孔質タンマン管に入れ、高周波誘導加熱装置により大気雰囲気中で加熱・溶解し、石英ガラス保護管（外径約 3.5mm、肉厚約 0.4mm）で掻き混ぜながら徐冷して試料合金を作成した。その後、試料合金のタンマン管との反応層を除去し、2～4 g 程度となるように切断して、噴射用試料を作成した。なお、Al 添加によるはんだ接合性が改善されるが、Al 添加量はわずかに 0.006mass% 程度であり⁽⁷⁾、回転液中紡糸性に及ぼす Al の影響を明らかにするために、あえて Al 添加量を最大 5mass% とした。

図1に回転液中紡糸装置の概略を示す。石英ガラス管（外形約 11mm、内径 9mm）を加熱成型したノズル部一体型溶解るつぼ（ノズル径は読み取り精度 $5\mu\text{m}$ の光学顕微鏡で測定した）に試料合金を入れ、酸化防止のために、るつぼ内の空気をアルゴンガスで十分置換した後、高周波誘導加熱装置によって融解し、回転ドラム（内径 600mm、幅 60mm）内に遠心力により形成した回転液層（厚さ約 20mm）中にアルゴンガスで加圧、噴射した。噴射温度は K 型熱電対を用いてデジタル温度計により測定した。また、回転液層中での溶融合金ジェット流を CCD ビデオカメラ（シャッター開放時間 10^{-4}s ）で観察し、VHS ビデオテープ ($30\text{コマ}\cdot\text{s}^{-1}$) に録画した。ビデオ映像をパーソナルコンピュータに取り込み、プリンタ出力画像図からジェット入射角、ノズル先端からジェット入射点までの距離（噴出距離）を求めた。冷却液体には水やエタノールを用い、紡糸直後に棒状水銀温度計、あるいは K 型熱電対で冷却液体の温度を測定した。

紡糸実験は、試料合金によって異なるが、全体としては噴射ノズル径が 0.075～0.225mm、噴射圧力（ゲージ圧）が 0.15～0.30MPa、ジェット入射角が 0.51～1.10rad、ドラム回転数が $2.67\sim 3.33\text{s}^{-1}$ 、噴射温度が 440～623K、冷却液体温度が 289～318K の範囲で行った。

得られた細線や凝固物の外観および凝固組織の観察には走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope：以後、SEM と略記する）を用いた。

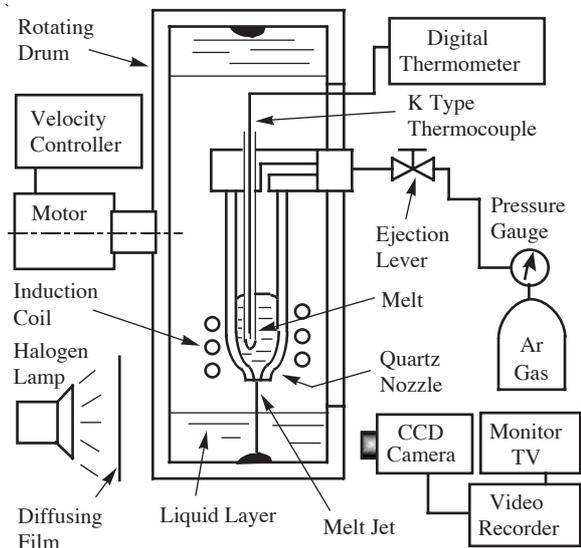


Fig. 1 Schematic diagram of the In-Rotating-Liquid-Spinning apparatus.

3. 実験結果とその考察

3.1 Sn - Zn 二元合金の紡糸性

(1) Sn - 9mass%Zn 共晶合金の場合

Sn-9mass%Zn 共晶合金の共晶温度が 472K (199℃) と比較的低いので、溶融合金ジェットが回転水の動圧によって扁平化されると考えられたので、噴射ノズル径を 0.075～0.15mm、噴射圧力を 0.25～0.30MPa、ジェット入射角を 0.82～0.89rad、ドラム回転数を 2.67s^{-1} 、噴射温度を 523～573K（溶湯過熱度としては 51～101K）、冷却水温度を 290～299K として実験を行った。しかし、回転水層中に噴射した溶融合金ジェットがすぐに断線してしまったり、溶融合金ジェット流が波状になったりして数十 mm 程度の細線しか得られなかった。

回転水の動圧を下げる目的で、噴射ノズル径を 0.125～0.150mm、噴射圧力を 0.15～0.20MPa、ジェット入射角を 0.733～0.908rad、ドラム回転数を 2.67s^{-1} 、溶湯過熱度を 101K、冷却水温度を 305～318K として実験を行った。その結果、長さに関しては改善が見られ、最長約 220mm の細線を得ることができたものの、図2に示すように波状で表面性状も良くなく、水中紡糸では、Sn - 9mass% Zn 共晶合金の紡糸性は良くないと考えられた。

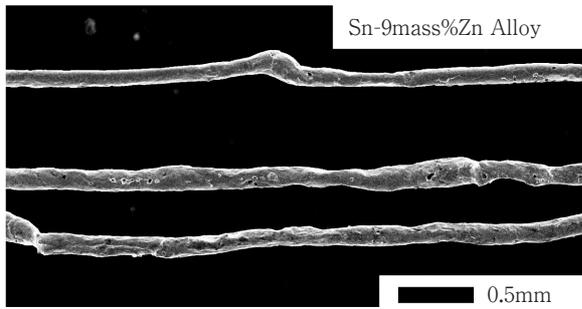


Fig. 2 SEM view of the surface appearance of Sn-9mass%Zn alloy fiber produced by in-rotating-water-spinning process.

水中紡糸では良好な細線が得られなかったので、回転液体の動圧をさらに低下させる目的で、エタノール中での紡糸を行った。冷却液体の動圧低下により、ジェットはより深く液層中を進行し、ジェットの凝固開始位置がより冷却液体の動圧の下がる下流側にシフトされ、断面形状が改善すると考えられる⁽⁹⁾。図3に回転エタノール中での溶融合金ジェット流の様子を示すが、ジェットの入射角は小さい。入射角を小さくして噴射すればジェットに作用する液層の動圧（ジェットに直交する成分）がさらに低下する。その結果、噴射ノズル径が0.135mm、噴射圧力が0.13MPa、ジェット入射角が0.646rad、ドラム回転数が $2.67s^{-1}$ 、溶湯過熱度が61K、冷却液体温度が290Kの条件において最長2000mmの連続細線を得ることができた。ドラム内円周が約1885mmであり、図3のビデオ映像からもわかるように、噴射されたジェットがドラムを一周後にはドラム内壁に到達しており、2000mmの連続細線が得られたことは、紡糸条件をもう少しうまく設定すればより一層長い細線が得られる可能性を示す。

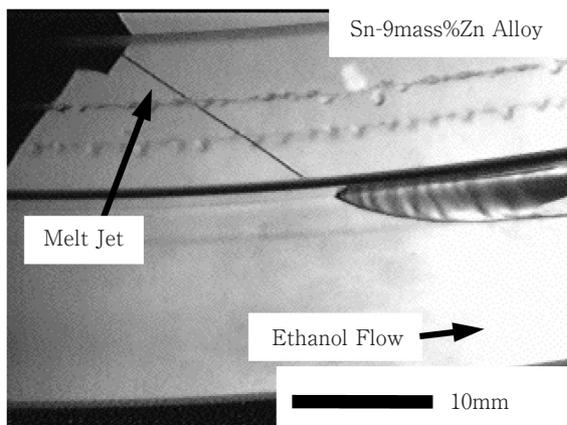
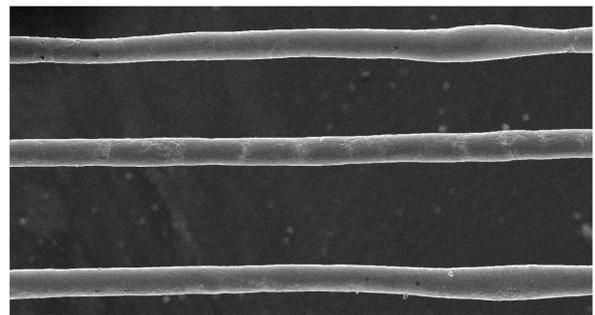


Fig. 3 Video image of the melt jet flow in the ethanol layer.

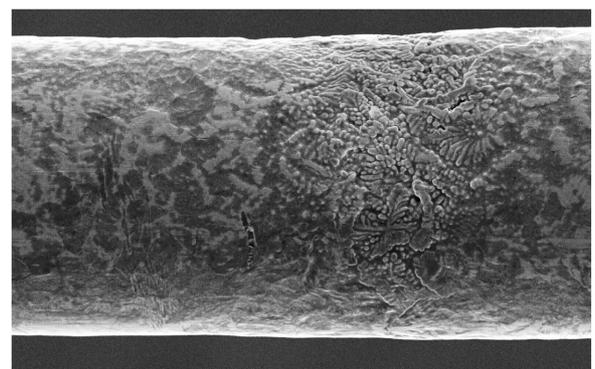
しかしながら、細線の断面形状については、種々の条件で紡糸実験を行ったものの扁平化が避けられなかった。また、水中紡糸、エタノール中紡糸のいずれにおいても、得られた細線は脆く、表面性状も良くなかった。
(2) Sn-7mass%Zn 合金の場合

紡糸性に優れる Sn の特長を引き出すために、Zn の量を 7mass% に減少させてみた。噴射ノズル径を 0.150mm、噴射圧力を 0.15MPa、ジェット入射角を 0.716rad、ドラム回転数を $2.67s^{-1}$ 、溶湯過熱度を 110K（液相線温度が 483K で噴射温度が 593K）、冷却水温度を 291K として実験を行った。その結果、最長 5000mm の連続細線が得られた。細線の表面性状は、図 4 に示すように、Sn-9mass%Zn 共晶合金より全般的には大幅に改善されているものの、図 5 に示すように、部分的にデンドライト凝固が露見しているところも見られた。しかし、細線の表面性状が改善されたことも一因かも知れないが、急冷細線の靱性は向上し、図 6 に示すような結び目を作ることが可能であった。さらに、図 7 に示すように、断面形状



Sn-7mass%Zn Alloy 0.5mm

Fig. 4 SEM view of the surface appearance of Sn-7mass%Zn alloy fiber produced by in-rotating-water-spinning process.



Sn-7mass%Zn Alloy 0.5mm

Fig. 5 SEM view of the surface appearance of Sn-7mass%Zn alloy fiber.



Fig. 6 SEM view of the as-cast Sn-7mass%Zn alloy fiber with full ductility.

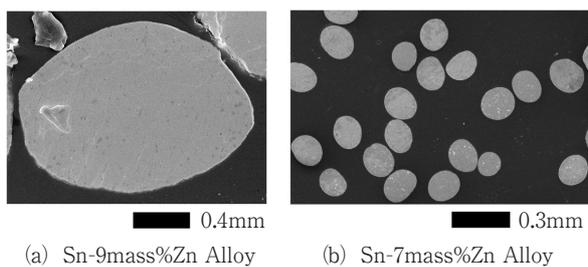


Fig. 7 SEM views of the cross sectional shape of the obtained Sn-Zn alloy fibers.

も Sn-9mass%Zn 共晶合金よりも若干良好になっていた。

3.2 Sn-8Zn-3mass%Bi 合金の紡糸性

(1) 水中紡糸の場合

簡単な熱分析を行い、Bi を 3mass% 添加した Sn-8Zn-3mass%Bi 合金の液相線温度は、Sn-9mass%Zn 合金の共晶温度より 2K 低下して 197K であることを確認した。

噴射ノズル径を 0.125 ~ 0.165mm、噴射圧力を 0.15 ~ 0.18MPa、ジェット入射角を 0.733 ~ 1.047rad、ドラム回転数を 3.00 ~ 3.25s⁻¹、溶湯過熱度を 53 ~ 103K、冷却水温度を 295 ~ 315K として、幅広い条件で実験を行

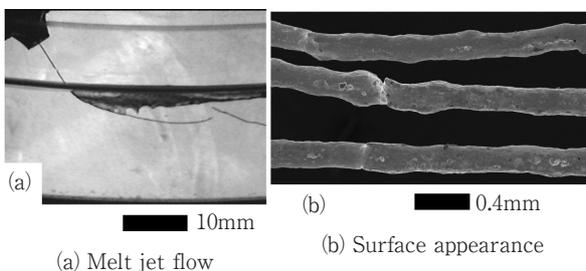


Fig. 8 Video image of molten Sn-8Zn-3mass%Bi alloy jet flow in rotating water layer and the surface appearance of the obtained alloy fibers.

った。ビデオ映像の観察から、わずかの紡糸条件の変化で、溶融合金ジェット流が波状になったり、図 8 (a) に示すように切断されたりしていることがわかり、20 ~ 50mm 程度の短繊維材しか得られなかった。脆くて硬い Bi の性質が影響したものと考えられる。水中紡糸細線の外観を図 8 (b) に示すが、表面性状は良くなかった。(2) エタノール中紡糸の場合

噴射ノズル径を 0.165 ~ 0.175mm、噴射圧力を 0.15 ~ 0.18MPa、ジェット入射角を 0.681 ~ 1.10rad、ドラム回転数を 2.97 ~ 3.33s⁻¹、溶湯過熱度を 53 ~ 153K、冷却用エタノール温度を 287 ~ 298K として、水中紡糸条件よりさらに幅広い条件で実験を行った。ドラム回転数と溶融合金ジェット入射角を小さくすることで、図 9 (a) に示すようにジェットがスムーズにエタノール中を流れ、長い細線を得ることができた。噴射ノズル径を 0.175mm、噴射圧力を 0.15MPa、ドラム回転数を 2.83s⁻¹、ジェット入射角を 0.768rad、溶湯過熱度を 53K、エタノール温度を 289K とした場合に、図 9 (b) に示すように、表面性状が良好で長さが 3m に達した連続細線を製作できた。細線の断面形状も比較的円形に近いものが製作できた。

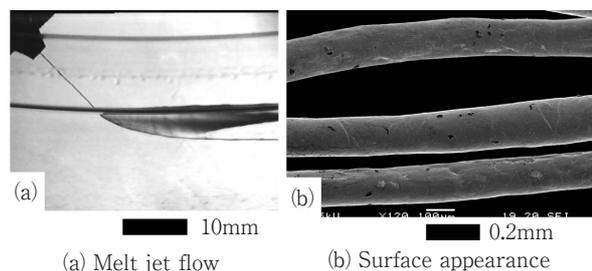


Fig. 9 Video image of molten Sn-8Zn-3mass%Bi alloy jet flow in rotating ethanol layer and the surface appearance of the obtained alloy fibers.

3.3 Sn-Zn-Al 合金の紡糸性

(1) Sn-9Zn-5mass%Al 合金の場合

溶湯噴射過熱度の決定のために簡単な熱分析を行った。その結果を図 10 に示す。Sn-9Zn-5mass%Al 合金の場合は 450℃ (図中の○印) 付近に変極点がみられ、溶湯を石英ガラス管で攪拌してみたの感触から、溶湯の粘度がその温度を境にして大きく変化していると考えられた。実際、その温度以下での噴射はできなかった。Sn-9Zn-1mass%Al 合金でも熱分析を行ったが、5mass%Al 合金ほど顕著ではないが 380℃ 付近に変極点が認められ、その温度以下での溶湯粘度の上昇を感じ取ることができた。しかし、図 11 に示すように、示差走査熱量計 (Difference Scanning Calorimeter; DSC) による測定では、723K (450℃) 付近での吸 (発) 熱反応

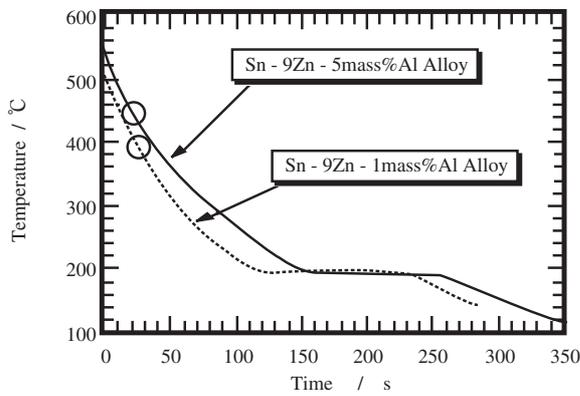


Fig. 10 Cooling curves of Sn-9Zn-1mass%Al alloy and Sn-9Zn-5mass%Al alloy.

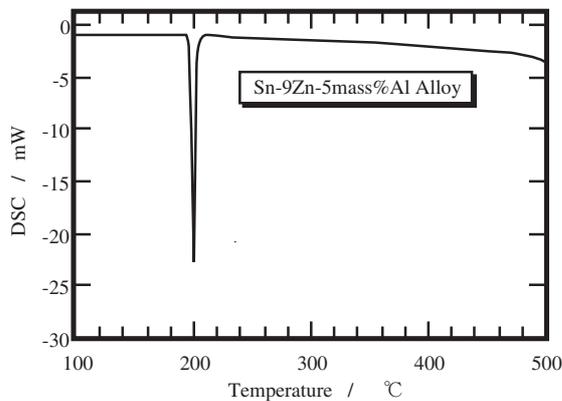


Fig. 11 DSC curve of Sn-9Zn-5mass%Al alloy.

は認められなかった。Sn-Zn 平衡状態図においてはもとより、Al-Sn 平衡状態図や Al-Zn 平衡状態図においても、凝固開始温度が Al の融点を超える組成は存在しないので⁽¹²⁾、DSC 測定結果には問題がないと考えられる。473~653K、473~723K の広い温度範囲で固液共存域が存在することの理由が不明であるが、両合金とも溶湯温度を高く設定して噴射せざるを得なかった。

噴射温度を 733~833K の範囲で、回転流体の抵抗をできるだけ受けないように、ジェット入射角を小さく設定して実験を行ったが、水中およびエタノール中においても、波状の、しかも 100mm 以下の短い細線しか得られなかった。合金の固液共存域が広いために、合金の冷却速度を少しでも上げようとする噴射圧力を上げざるを得ないので、溶融合金ジェットに圧縮力が作用し、固化が完了するまでに切断して波状の短繊維しか得られなかったものと考えられる。

(2) Sn-9Zn-1mass%Al 合金の場合

この合金の場合、ジェット入射角を小さくすることで長い細線が得られそうだった。加熱コイルの存在によ

り、ジェット入射角を小さくすると噴射距離が長くなるので、溶湯過熱度を高くして、図 12 (a) に示すように、噴射する直前にノズルを液面に近づける操作を行った結果、水中紡糸では図 12 (b) に示すように細線の表面性状が悪かったものの、最長 11m の連続細線を得ることができた。溶融合金ジェット速度と回転水の流速とがうまくマッチした結果と考えられる。

エタノール中紡糸では、他の合金と同様に図 13 に示すように、表面が滑らかであった。しかしながら、1.3m 程度の長さの細線しか得られなかった。Al は優れた紡糸性を有している⁽¹³⁾、Sn-Zn-Al 合金の紡糸性を高めるものと期待していたが、固液共存域が想定外の広さを有していたことが主な原因で、表面性状、断面形状の優れた連続細線を得ることは容易ではなかった。

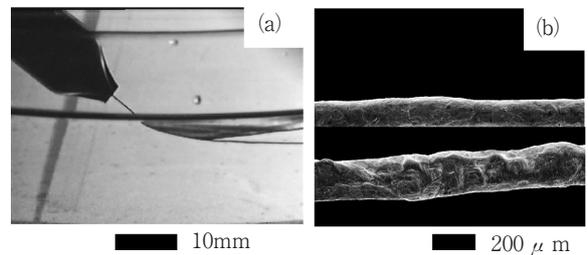


Fig. 12 Video image of molten Sn-9Zn-1mass%Al alloy jet flow in rotating ethanol layer and the surface appearance of the obtained fibers.

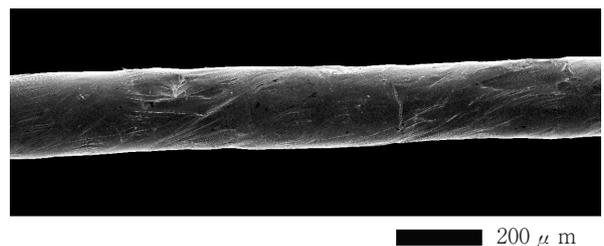


Fig. 13 SEM view of the surface appearance of Sn-9Zn-1mass%Al alloy fiber produced by in-rotating-ethanol-spinning process.

3.4 Sn-Zn 系合金の凝固組織

図 14 (a)、(c) に Sn-7mass%Zn 合金と Sn-9mass%Zn 合金の徐冷組織を、(b)、(d) にそれぞれのエタノール中紡糸急冷凝固組織を示す。Sn-Zn 平衡状態図⁽¹³⁾では、Zn に対して Sn は全く固溶せず、また、Sn に対しての Zn の固溶限は明確ではない。黒部が Zn リッチで灰色部が Sn リッチである。(a)、(b) は共晶組成より Sn リッチの組成であるが、Zn リッチ部は球状になっており、(a) の○部における Zn リッチ部の径は 200nm

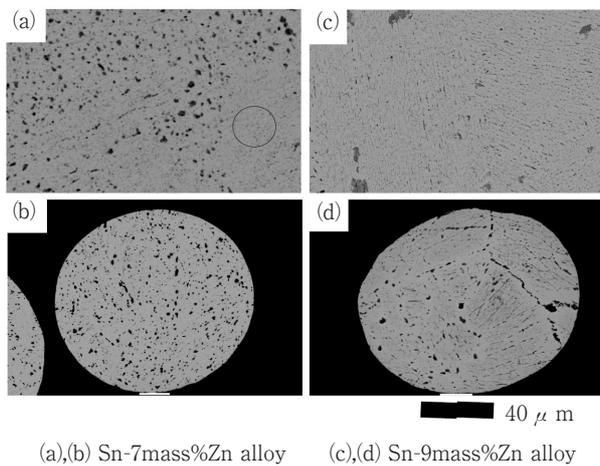


Fig. 14 SEM views of the microstructure of Sn-7mass%Zn and Sn-9mass%Zn alloys.

前後ときわめて微細なものであった。(c)、(d)は共晶組成であるが、針状のZnリッチ部とSnリッチ部が層状になっていた。紡糸急冷細線の場合は、共晶組成でもZnリッチ部が球状化しており、両合金で大きな違いは認められなかった。また、球状Znリッチ部の大きさは徐冷組織と大差はなかった。

図15にSn-8Zn-3mass%Bi合金の徐冷材と水中紡糸急冷材の凝固組織を示す。室温ではBiはSnにわずかに固溶し、Znにはほとんど固溶しないので、(a)の徐冷材では針状のZnリッチとBiがSn中に固溶した灰色部に分離した組織となっていた。(b)の紡糸急冷材では、Sn-Zn共晶合金と同様の凝固組織を示し、Bi添加の影響はほとんど認められなかった。

Sn-9Zn-1mass%Al合金とSn-9Zn-5mass%Al合金の徐冷材と水中紡糸急冷材の凝固組織を図16に示す。徐冷材の(a)と(c)では、Sn基地中にAlとZnが固溶したデンドライト(図中の暗部)が偏在しており、Al添加量が多いほどそのデンドライトが大きかった。(b)ではAlとZnに富んでいると思われる部分が、粒状に微細化されて断面全体に分散しており、しかも、細線断

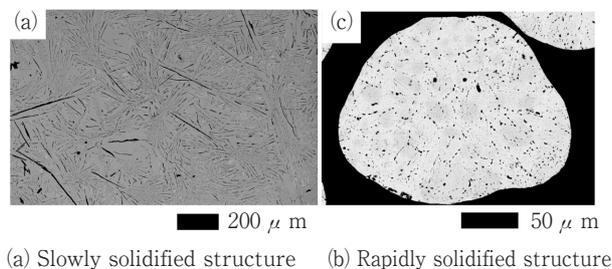


Fig. 15 SEM views of the microstructure of Sn-8Zn-3mass%Bi alloy.

面外郭部がより一層微細化されていた。5mass%Al合金の方は、(d)に示すように、徐冷組織の暗黒部のデンドライトが非常に微細化された組織を呈していた。なお、1mass%Al合金のエタノール中紡糸急冷材の凝固組織は、(b)とは異なり、Snリッチの微細化されたデンドライトが細線断面全体にわたって観察された。

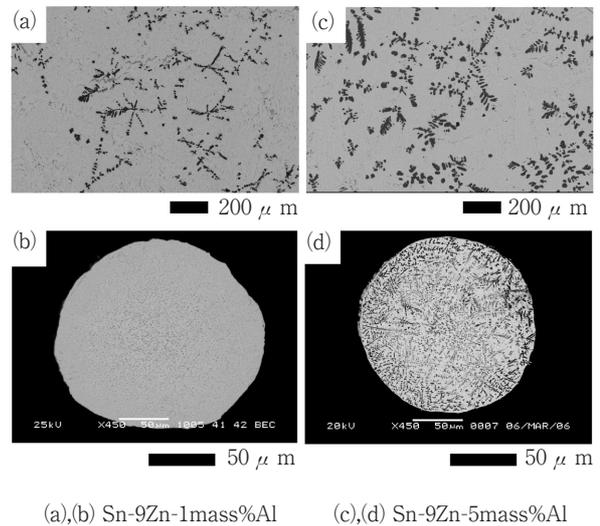


Fig. 16 SEM views of the microstructure of Sn-9Zn-5mass%Al and Sn-9Zn-1mass%Al alloys.

4. おわりに

代替はんだ材料として注目されているSn-Zn系合金のうち、Sn-Zn共晶合金をベースに融解点降下を狙ってBiを添加した合金と、紡糸性に優れ、はんだ特性を向上させるAlを添加した合金について、回転液中紡糸法による連続細線の製作を試みた。いずれの合金も連続細線を製作可能であり、水中紡糸よりエタノール中紡糸の方が、断面形状や表面性状が良好であった。

Sn-Zn合金およびSn-Zn-Bi合金については、徐冷凝固組織と急冷凝固組織に極端な違いは認められなかった。一方、Sn-9Zn-1mass%Al合金については、徐冷材に見られたAlとZnリッチのデンドライトが、急冷によって粒状化(水中紡糸)もしくは消滅(エタノール中紡糸)するという興味ある組織変化が観察された。

これらの合金の融解温度が低いので、直径0.2mm程度の細線の場合、室温での剛性が低いので、はんだ実装時の取扱いに難点があるかも知れないが、今後は回転水中紡糸装置を利用した微細粒(50mm程度以下)の製作も検討したい。

最後に、本研究を進めるにあたって大阪大学大学院工

学研究科知能・機能創成工学専攻安田秀幸教授および大阪産業大学大中逸雄客員教授に有益なご助言を賜った。また、元本校学生岡本涼君（現在、(株) INAX 勤務）には実験においてご協力頂いた。ここに記して感謝の意を表する。

参 考 文 献

- (1) 潮 憲樹:金属、**74** (2004)、pp. 1239-1243.
- (2) 西村哲郎:まてりあ、**43** (2004)、pp. 651-654.
- (3) 鶴田加一:金属、**74** (2004)、pp. 1244-1248.
- (4) 廣瀬明夫、小林紘二郎:金属、**74** (2004)、pp. 1253-1257.
- (5) 菅沼克昭、金 権銖:金属、**74** (2004)、pp. 1258-1262.
- (6) 館山和樹、森 郁夫:金属、**74** (2004)、pp. 1280-1285.
- (7) 北嶋雅之、竹居成和、庄野忠昭、山崎一寿、野口道子:MES 2001 (2001)、pp. 247-250.
- (8) 北嶋雅之、竹居成和、庄野忠昭、山崎一寿、野口道子:MES 2002 (2002)、pp. 179-182.
- (9) 島岡三義、大中逸雄:日本金属学会誌、**60** (1996)、pp. 420-426.
- (10) 大中逸雄、福迫達一、大道徹太郎:日本金属学会誌、**45** (1981)、pp. 751-758.
- (11) 浜田好人:Mate 2000 (2001)、pp. 39-44.
- (12) 日本金属学会編:金属データブック (改訂3版) (1993)、丸善、p. 476、p. 479、p. 594.
- (13) 島岡三義、大中逸雄:日本金属学会誌、**64** (2000)、pp. 818-824.
- (14) 日本金属学会編:金属データブック (改訂3版) (1993)、丸善、p. 594.

