

回転液中紡糸法による Sn-In 共晶合金細線の製作

島岡 三義

Production of Sn-In Eutectic Alloy Fiber by the In-Rotating-Liquid-Spinning Process

Mitsuyoshi SHIMAOKA

Development of lead-free solder alloys is very important in recent years. The melting temperature of Sn-In eutectic alloy is lowest in newly developed lead-free solder alloys, Sn-Pb eutectic solder has good spinnability on the In-Rotating-Liquid-Spinning process. The author has examined the spinnability of the substitutive solder alloys such as Sn-Bi alloy, Sn-Ag alloy, Sn-Zn alloy, Sn-Zn-Al alloy and Sn-Sb alloy. These alloys showed good spinnability in case of using ethanol as a coolant liquid. In this paper, the spinnability and the mechanical properties of Sn-In eutectic alloy have been examined. The spinnability of this alloy was berry good. The continuous fiber of circular cross-section and constant diameter about 11 μ m in length was produced. Optimum spinning conditions were 150 μ m in diameter of the ejection nozzle, 3.0s⁻¹ in revolution of the rotating drum (inner diameter is 600mm), 0.175MPa in ejection pressure, 0.73rad in incidence angle and 6.6mm in ejection length (distance between the nozzle tip and the rotating liquid surface), respectively. In this alloy, ethanol as the coolant liquid was more effective than water on the spinnability and the improvement of the smoothness of the fiber surface. From the tension test, it was found that the tensile strength of Sn-In eutectic alloy fiber was about 5MPa and the elongation was about 15%. The spun fiber showed high ductility and the knot could made. The surface appearance of the spun fiber was berry smooth but that after tension test became rough.

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⁾。

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- 52mass%In 共晶合金の加工・成形性の良否を、Sn- 37mass%Pb 合金（従来の「はんだ」の主要合金組成）細線が容易に得られている⁽⁷⁾回転液中紡糸法⁽⁸⁾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機械的性質（引張強さ

と伸び）についても調べたのでその結果を報告する。

In は非常に高価（平成18年5月現在で1gあたり400円）であり、資源の埋蔵量が少ないという指摘があるものの、Sn-In 共晶合金の融点は118℃（Sn-Pb 共晶合金はんだの融点は183℃）と低いので、接合部品や耐熱性に乏しい基板の熱劣化を防ぐことができるメリットがある。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⁽⁹⁾があるが、筆者らは、Sn- 3.5mass%Ag 共晶合金、Sn-Bi 系合金⁽¹⁰⁾、Sn-Sb 合金⁽¹¹⁾、Sn-Zn 並びに Sn-Zn-Al 合金⁽¹²⁾について検討しており、これら以外の二元合金あるいは多元系合金の研究例は見あたらない。

2. 実験装置および実験方法

Sn-52mass%In 共晶合金の作成にあたっては、それぞれ純度 99.9 mass% の Sn と純度99.99mass% の In 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）で掻き混ぜて試料合金を作成した。その後、試料合金とタンマン管との反応層を除去し、3g 程度になるように切断して、噴射用試料を作成した。簡単な熱分析を行った結果、融液状態から徐冷したところ、118℃の一定温度で凝固が進行していることが観測されたので、目的の組成比の合金が作成されていると判断した。

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するつぼ（ノズル径は読み取り精度5 μ 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コマ・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（噴射距離）を求めた。Sn-In共晶合金の共晶温度が低いので、溶融ジェットが回転液層入射時に回転液層の動圧によって扁平化されと考えられたので、冷却液体には密度が小さいエタノールを用い、冷

却液体の温度は紡糸直後にK型熱電対で測定した。

紡糸実験は表1に示す範囲で行った。

また、得られた細線や凝固物の外観および凝固組織の観察（無エッチング）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。なお、細線の機械的性質については、オートグラフによる引張試験（標点距離50mm、ひずみ速度 3.33×10^{-4} s $^{-1}$ ）を行い、引張強さと伸びを測定した。引張試験片は図2に示すように、細線を方眼紙と厚紙で挟んで作製し、試験片をチャックに取り付けた後、方眼紙を切断して試験を行った。

Table 1 Experimental conditions for spinning of Sn-52mass%In alloy.

Nozzle diameter, d_n	120 ~ 210 μ m
Drum rotational speed, N_D	2.83 ~ 3.17 s $^{-1}$
Ejection pressure, P_n	0.12 ~ 0.18 MPa
Jet incidence angle, ϕ_0	0.55 ~ 1.12 rad
Distance between nozzle tip and liquid surface, l_m	1.7 ~ 16.5 mm
Superheat of the melt, ΔT_i	12 ~ 42 K
Temperature of coolant, T_f	17 ~ 24 $^{\circ}$ C

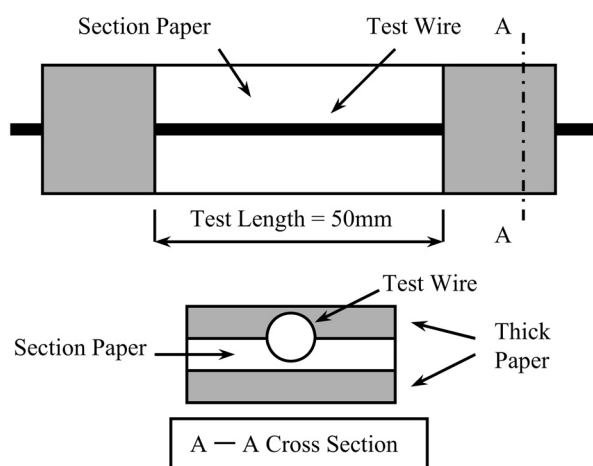


Fig. 2 Specimen of the tensile test piece.

3. 実験結果とその考察

3.1 回転エタノール中での溶融 Sn-In 共晶合金ジェット流からの最適紡糸条件への絞り込み

一般に、金属・合金の溶融状態における表面張力は温度が小さいほど小さい⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾。Sn-In共晶合金の共

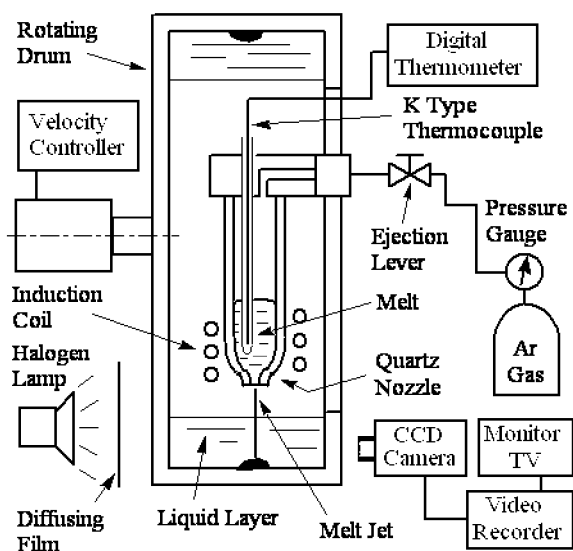


Fig. 1 Schematic diagram of the In-Rotating-Liquid-Spinning apparatus.

晶温度が118℃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ことが考えられた。筆者らの研究結果⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾から、いくつかの紡糸条件にて予備実験を行い、回転エタノール中での溶融 Sn-In 共晶合金ジェット流のビデオ映像から、最適紡糸条件を検討することとした。その結果を図3に示す。

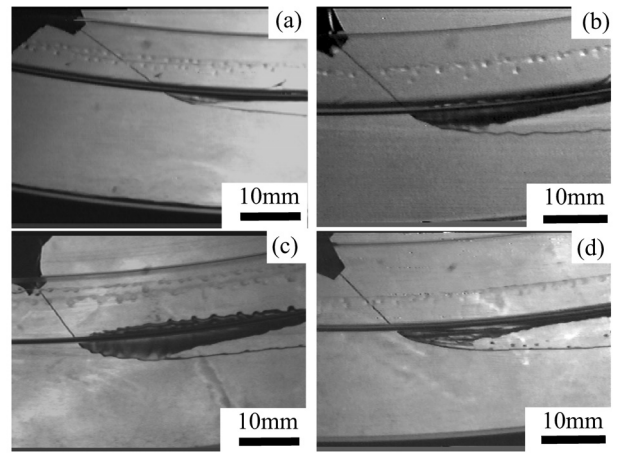
図3(a)は、ジェット入射角を小さくして、回転液体の動圧による溶融合金ジェットの扁平化を抑制することを主目的として噴射した場合である。噴射ノズル径も最も小さく、図のビデオ映像の範囲ではジェット流が連続しているように観察されたが、回収した凝固物は、長さ30mm程度で、わずかの曲げによっても折れてしまうほど脆かった。

ノズル径を大きくし、ドラム回転数と噴射圧力を下げ、ジェット入射角を(a)より大きくした(b)では、最長3.2mの連続細線が得られたが、図から明らかなように、凝固細線は波状であった。この(b)の紡糸実験結果から、Sn-52mass% In 共晶合金も高い回転液中紡糸性があることがわかった。

さらにノズル径を大きくした(c)では、ノズル径が大きいためにジェットの冷却が遅れて、連続線が得られない可能性が考えられたので、ジェット入射角を大きくして対流熱伝達の低下を防ぐようにしてみた。しかし、回転エタノール層にジェットが入射直後に、ジェットはすでに波状になっており、細線にはなっていたものの、長さは50mm程度以下であった。

そこで、(b)の紡糸条件の戻り、(d)の条件で紡糸した結果、溶融合金ジェット流はきわめてスムーズな流れを示し、最長5.4mの連続細線を得た。この長さは、回転ドラムの内周長（およそ1.8m）を越えるものであり、より長い連続細線を得ることができることを示すものである。これは以下のように説明される。図3から明らかなように、ノズルから噴射された溶融合金ジェット流の他に、凝固物が回転エタノール層中に浮遊している状況が認められない。これは、凝固物がドラムを1周する間に、遠心力によりドラム内壁に押し付けられてしまっているからである。凝固物がドラム内壁に押し付けられると、凝固物に引張力や圧縮力が作用することがないので、凝固物が連続した細線であれば引張力や圧縮力によって切断されることはない。したがって、溶融合金ジェット流が連続して回転エタノール中で切断されない限り、ドラム内壁に到達以降も切断されることがないので、連続細線が得られるということになる。

このことから、連続細線が得られる紡糸条件とは、ドラム内壁周長さ以上の連続細線が得られる場合を筆者らは定義している。



(a) $d_n = 120\mu\text{m}$, $N_D = 3.17\text{s}^{-1}$, $P_n = 0.18\text{MPa}$, $\varphi_0 = 0.55\text{rad}$, $l_m = 16.5\text{mm}$, $\Delta T_i = 32\text{K}$, $T_f = 22^\circ\text{C}$
 (b) $d_n = 160\mu\text{m}$, $N_D = 3.00\text{s}^{-1}$, $P_n = 0.16\text{MPa}$, $\varphi_0 = 0.70\text{rad}$, $l_m = 14.1\text{mm}$, $\Delta T_i = 12\text{K}$, $T_f = 20^\circ\text{C}$
 (c) $d_n = 210\mu\text{m}$, $N_D = 3.00\text{s}^{-1}$, $P_n = 0.125\text{MPa}$, $\varphi_0 = 0.91\text{rad}$, $l_m = 9.5\text{mm}$, $\Delta T_i = 32\text{K}$, $T_f = 24^\circ\text{C}$
 (d) $d_n = 150\mu\text{m}$, $N_D = 3.00\text{s}^{-1}$, $P_n = 0.175\text{MPa}$, $\varphi_0 = 0.80\text{rad}$, $l_m = 11.4\text{mm}$, $\Delta T_i = 32\text{K}$, $T_f = 17^\circ\text{C}$

Fig. 3 Video images of the melt jet flow ejected rotating ethanol layer.

なお、図3(d)の紡糸実験で得られた細線の外観は図4に示す様なもので、断面形状の一様性に欠けているので、この点を改善するための検討を行った。

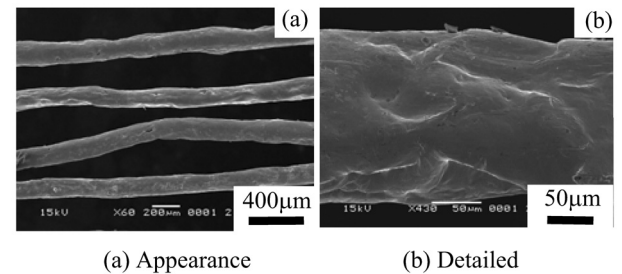


Fig. 4 SEM views of the surface appearance of Sn-In wire produced under the spinning conditions shown in figure 3(d).

3.2 紡糸性に及ぼすジェット入射角と噴射距離の影響

図3(d)の紡糸条件におけるジェット入射角は0.80rad（約46度）であるが、図5に示すように、ジェット入射角を小さく設定しようとする、加熱コイルの存在のために、ジェットの噴射距離が長くなってしまう欠点がある。この紡糸法・装置の根本問題である。

紡糸性に及ぼすジェット入射角の影響を調べるために、図3(d)の紡糸条件のうち、ジェット入射角を小さくして0.78radとした。このときの溶融合金ジェット流

の様子を図6(a)に示す。この場合の噴射距離は12.7mmである。上述した理由から、加熱コイルの存在のため、噴射距離を同じに設定することができず、11.4mmよりわずかに長くなった。しかし、最長7.1mの連続細線が得られた。

連続細線を得るために、ジェット入射角を小さくすることが効果的であることから、図6(b)に示すように、0.68radとして噴射した。溶融合金ジェット流を観察した限りでは、ジェットがスムーズに流れていたものの、噴射距離が(a)より大幅に長くなってしまっている。結果としては100mm程度の長さの細線しか得られなかった。

図6(a)の紡糸条件で得られた細線の外観を図7に示す。図4に示した細線の外観より表面性状は良好であるものの、図7(a)から明かなように、細線の真直性が良くない。噴射距離が長くなると、ジェットと周囲空気との界面張力により、ジェットの乱れが増幅されてある長さで破断してしまう⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾。この現象は、図8(a)に示すように、水道の蛇口から水を少量流した場合にも観察される。重力により水流の断面積は減少して行き、ある長さで液滴に分断される。図6(b)の紡糸条件で得られた細線の外観を図8(b)に示すが、図7(a)に比べて、所々細

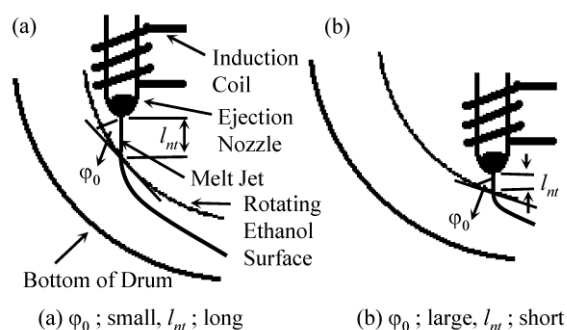


Fig. 5 Relation between the ejection length and the incidence angle.

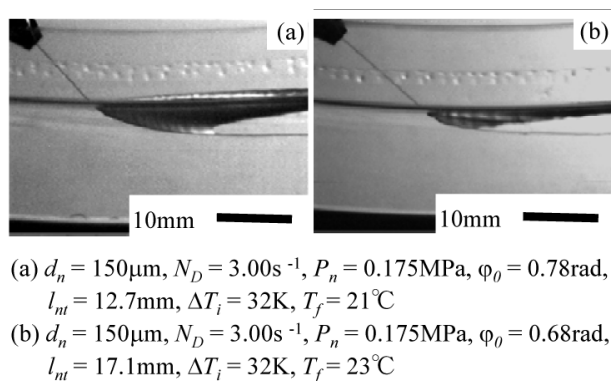


Fig. 6 Video images of the molten Sn-In alloy jet flow.

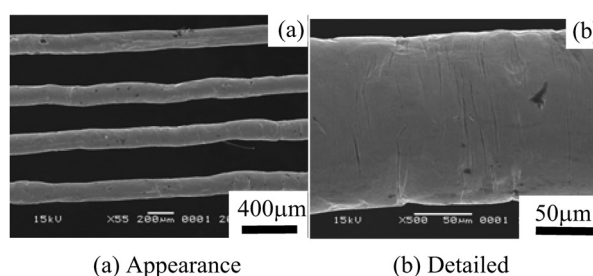


Fig. 7 Effect of the incidence angle on the surface appearance of produced Sn-In wire.

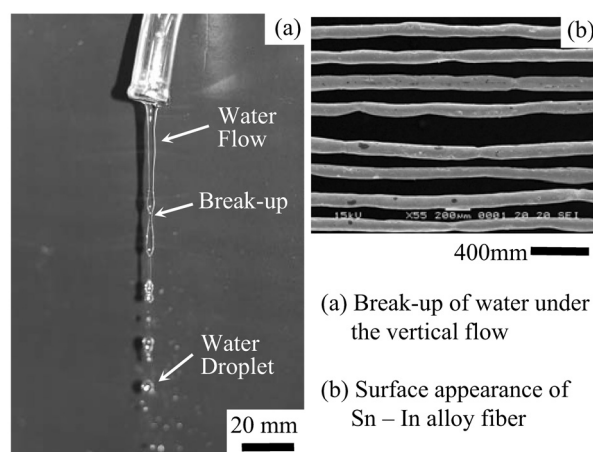


Fig. 8 The break-up phenomenon of water and the surface appearance of Sn-In alloy fiber produced under the condition of long ejection length.

線がくびれている。噴射距離が長過ぎる状態で紡糸するのは良くないと従来から指摘されていて⁽¹⁹⁾⁻⁽²¹⁾、およそ5~15mmが最適値のようである。このことは、本Sn-In合金にも当てはまると言える。

3.3 噴射距離を極端に短くした場合

前節までの結果から、ジェット入射角を小さくし、併せて噴射距離も短くすれば、形態の優れた連続細線が得られるものと考えられる。そのためには、図9に示すように、ノズル付きのつば内の合金を溶解後、ノズルのみを下げて噴射距離を短くし、溶湯が共晶温度まで低下しないうちに噴射する必要がある。この場合、ノズルを下げていく間に溶湯の温度が低下してしまうので、噴射前にノズルを下げる操作をしない、通常の噴射手順より溶湯の過熱度を高くする必要がある。高融点合金では、過熱度を高くすることは、溶湯と噴射ノズルとの反応を促進させることになるので好ましくないが、本合金の場合は共晶温度が低いので、ノズルを下げていく最中での溶湯の温度低下は低く抑えられる。

ノズル径を150 μm 、ドラム回転数を3s⁻¹、噴射圧力を0.175MPa、ジェット入射角を0.73rad、噴射距離を

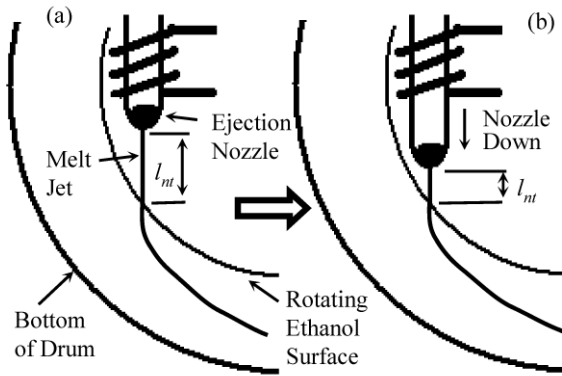
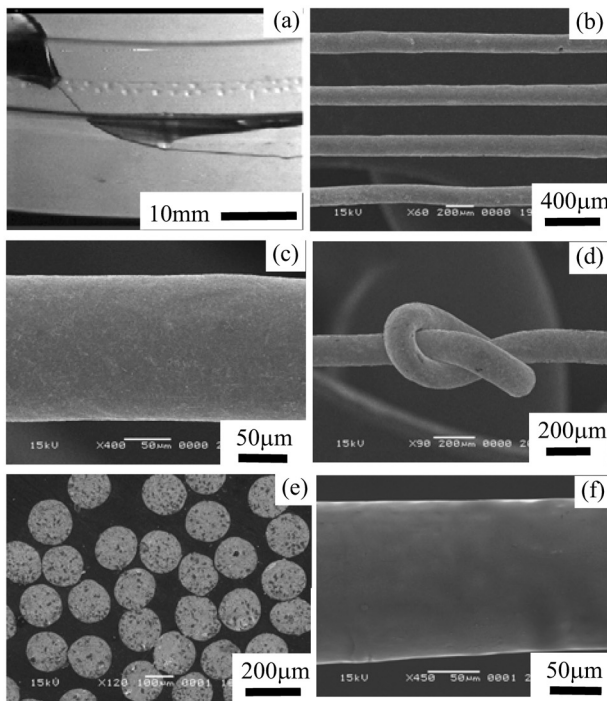


Fig. 9 Shortening technique of the ejection length under the condition of low incidence angle.

6.6mm、溶湯過熱度を42K、そしてエタノール温度を21℃として紡糸実験を行った結果を図10に示す。同図(a)からわかるように、熔融合金ジェット軌跡はきわめてスムーズであり、得られた細線の断面の一樣性も同図(b)から良いことがわかる。拡大した細線表面の(c)からも、表面が滑らかであることがわかる。比較のために、Sn-In 共晶合金細線の表面性状を同図(f)に示すが、Sn-In



(a) Video image of ejected molten Sn-In alloy jet flow
(b) Surface appearance of Sn-In alloy wire
(c) Detailed surface appearance of Sn-In alloy wire
(d) Fully ductility of Sn-In alloy wire
(e) Cross-sectional shape of Sn-In alloy wire
(f) Surface appearance of Sn-Pb eutectic alloy wire

Fig. 10 The melt jet flow, the surface appearance and the cross-sectional shape of Sn-In eutectic alloy wire and the surface appearance of Sn-Pb eutectic alloy wire.

-In 合金の方が表面にざらつきが感じられる。Sn-In 合金は同図(d)に示すように、結び目ができるほど靱性が優れていた。また、細線の断面形状も同図(e)に示すように、円形度が極めて高かった。得られた細線の最大長さは約11mであり、噴射距離が10mm以上ある場合より、連続性はきわめて向上した。ジェット入射角や噴射距離をわずかに変化させて紡糸実験を行ってみたが、再現性はよく、10~12m程度 of 良好な細線が得られた。

3.4 Sn-In 合金細線の引張強さと伸び

得られた Sn-In 合金細線と比較のために測定した、Sn-Pb 共晶合金細線の応力-ひずみ線図を図11に示す。どちらの合金細線も、弾性域を過ぎて塑性域に入ったところで最大応力を示し、その後は、加工硬化を示さず、漸減しながら破断に至った。引張強さと伸びは、Sn-In 合金でそれぞれ5.3~6.3MPa、14~15%であり、Sn-Pb 合金では、それぞれ12~24MPa、30~53%であった。純 Sn、純 In および純 Pb の引張強さと伸びに極端な違いはないので⁽²²⁾、Sn-In 合金の共晶温度が低いことによる再結晶温度が Sn-Pb 合金より低いために、引張強さと伸びがともに低かったものと考えられる。

引張り破断部と引張試験後の細線の表面を図12に示す。破断部においては、断面減少の領域は広く、局部的にくびれが発生して破断していることはなかった。試験前の細線表面は非常に滑らかであったが、試験後は表面の一部がはがれたような魚鱗のようであった。このよう

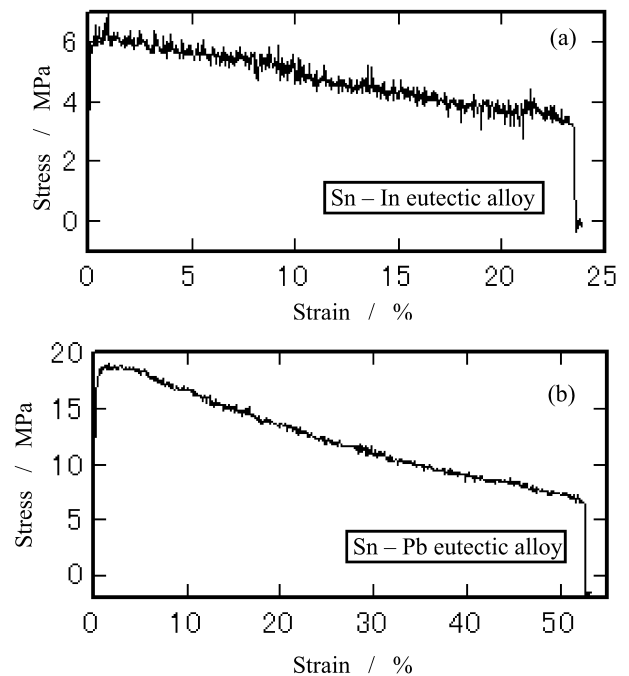


Fig. 11 Stress - strain diagrams of rapidly solidified Sn-In eutectic alloy wire and Sn-Pb eutectic alloy wire.

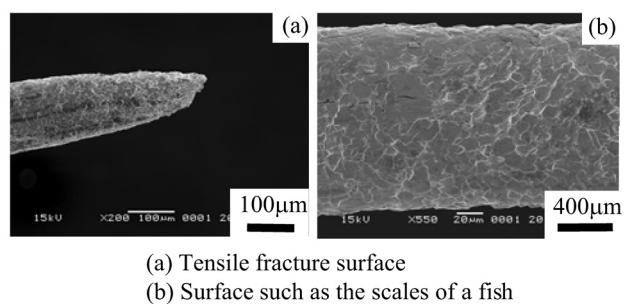


Fig. 12 SEM views of the tensile fracture surface of Sn-In eutectic alloy wire.

なくびれ形態や魚鱗肌を呈したことが、図11(a)のような応力-ひずみ線図になった一因と考えられる。

3.5 Sn-In合金の凝固組織

Sn-In合金の紡糸前の徐冷組織と紡糸急冷組織を、それぞれ図13(a)と(b)に示す。比較のために、Sn-Pb合金の凝固組織を同図(c)と(d)に示す。Sn-Pb合金は典型的な共晶反応型で、Sn側、Pb側ともに溶解度をほとんど持たないので白部のPb-rich相と暗部のSn-rich相が明瞭に分離していた。紡糸急冷組織でも同様の組織であるが、Pb-rich相が細かく分散していた。

一方、Sn-In合金の場合は、In側へのSnの溶解度が大きいこと(約15%)、 In_3Sn の β 相が析出する合金であることなどから、その凝固組織は複雑である。また、SnとInの原子番号が隣合わせなので、反射電子像では明瞭なコントラストを得られず、図(a)と(b)に示すように、徐冷組織と紡糸急冷組織には顕著な違いは認められなかった。

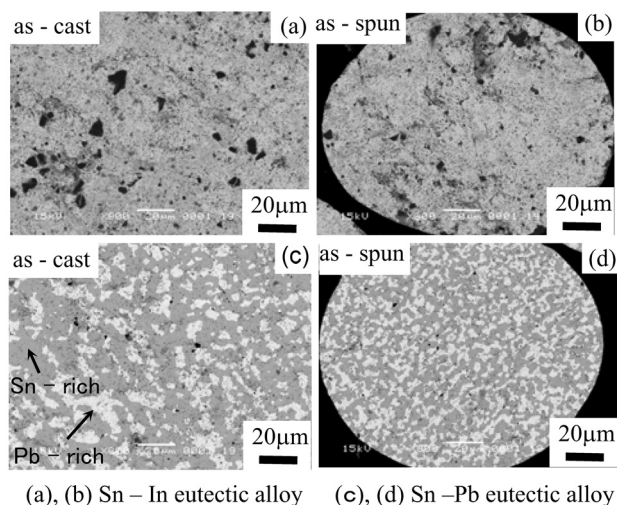


Fig. 13 SEM views of the microstructure of Sn-In and Sn-Pb alloys.

4. おわりに

代替鉛フリーはんだの一つとして検討されている、Sn-52mas%In共晶合金について、回転液中紡糸法により、直径0.15mm程度の連続細線の製作を試みた。

冷却液体にエタノールを用い、ドラム回転数、噴射圧力、ジェット入射角を小さくし、さらに噴射距離を短くすることで、10m以上の、表面が滑らかな連続細線を得ることができた。細線は結び目ができるほどの靱性を有していた。

細線の引張試験の結果、引張強さが5.3~6.3MPa、伸びが14~15%であることがわかった。

反射電子像により凝固組織を観察した結果、徐冷材と紡糸急冷細線の組織に極端な違いは認められなかった。

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(大阪大学名誉教授)に有益なご助言を賜った。また、元本校学生浦谷亮介君(現在、旭化成(株)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 槿銖：金属、**74**(2004)、pp.1258-1262.
- (6) 館山和樹、森 郁夫：金属、**74**(2004)、pp.1280-1285.
- (7) 島岡三義、大中逸雄：日本金属学会誌、**60**(1996)、pp.420-426.
- (8) 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.
- (9) 浜田好人：Mate 2000(2001)、pp.39-44.
- (10) 齊木惇高、大野真之助、島岡三義、安田秀幸、大中逸雄：日本機械学会関西学生会卒業研究発表講演会講演前刷集(2005)、p.15-10.
- (11) 島岡三義、古田耕平、松村礼央、安田秀幸、大中逸雄：日本機械学会東海支部第55期総会講演会講演論文集 No.063-1(2006)、pp.117-118.
- (12) 島岡三義、松村礼央、池田幸司、森村俊昭：奈良工業高等専門学校研究紀要、**42**(2007)、pp.21-27.

- (13) 日本機械学会編：伝熱工学資料 (改訂4版) (1986)、丸善、p.323.
- (14) A. E. Schwaneke, W. L. Falke and V. R. Miller : J. Chem. Engng. Data, **23**(2000), pp.298-301.
- (15) 日本金属学会編：金属データブック (改訂3版) (1993)、丸善、p.594.
- (16) V. C. Weber : Zischr. F. angew. Math. Mech., **11**(1931)、pp. 136 - 154.
- (17) R. P. Grant and S. Middleman : AIChE J., **12** (1966), pp.669-678.
- (18) 大中逸雄、福迫達一：日本金属学会誌、**42**(1978)、pp.415-424.
- (19) J. Liu, L. Arnberg, N. Bäckström and S. Savage : Mater. Sci. Eng., **98**(1988), pp.21-24.
- (20) B. Heyder and G. Frommeyer : Mater. Sci. Eng., **A133**(1991), pp.667-670.
- (21) G. Frommeyer and B. Heyder : Mater. Sci. Eng., **A173**(1993), pp.327-333.
- (22) 日本金属学会編：金属データブック (改訂3版) (1993) 丸善、p.165.

