

Sn-Bi 合金の超塑性発現条件に関する研究

群馬工業高等専門学校 機械工学科

准教授 山内啓

(平成 25 年度奨励研究助成 AF-2013034)

キーワード：鉛フリーはんだ、超塑性、Cu 添加、ひずみ速度依存性指数

1. 研究の背景と目的

2006 年 RoHS 指令により、ヨーロッパでは Pb、Hg、Cd などの人体に有害な物質の家電製品への使用が禁止された。これによって、環境に対する厳しい対応を強いられることになり、世界的に Sn-Pb はんだを代替する必要性が生じ、Pb フリーはんだの研究開発が盛んに行われるようになった¹⁾。鉛フリーはんだの中で、Sn-Ag-Cu 合金は共晶組成で高強度を示し、微量添加元素により特性改善も進められていること²⁻³⁾から、広く代替されている状況にある。しかし、熔融温度が鉛はんだより高く、リフロー温度が上昇することから、耐熱性の低い電子部品実装には適用が難しいという問題も抱えている。

それに対して、Bi を含む鉛フリーはんだは、融点が低くぬれ性も良いため、はんだ付け温度の上昇を抑制することが可能である。特に、部品実装する際に、高温での処理を回避したい要望も多い。したがって、低温実装用の有鉛はんだの代替材料として有望視されている⁴⁻⁵⁾。しかしながら、Bi 添加によるはんだは硬く、延性に乏しいことから、接合信頼性に悪影響を与えることが懸念される。ここで、1934 年に Pearson が Sn-Pb や Sn-Bi 共晶合金における押し出し材で異常伸びが発見したことを報告⁶⁾しており、近年では低融点の Sn-Bi 合金でも超塑性の発現について報告されていた⁷⁾が、超塑性挙動の発現条件については不明な点が多い。例えば、微細結晶粒でなくても超塑性挙動の発現が報告⁷⁾されているものの、結晶粒サイズや金属組織などの観点からこの原因についての学術的な解明が望まれている。

そこで本研究では、低温実装可能な超塑性挙動の発現が期待される Sn-Bi 系合金に着目し、その引張特性に及ぼす Bi 濃度や合金組織などについて調査し、超塑性挙動の発現条件について検討することを目的とした。

2. 実験方法

試料は Sn-35、40、45mass%Bi (以下 mass を省略) を基本組成とした。母合金は、Sn、Sn-57%Bi、Sn-0.7%Cu を上記組成となるように秤量し、約 370°C に保持した電気炉内で溶解し、鋳造した。また、それぞれの Sn-Bi 合金に 0.1%Cu を添加した Sn-Bi-0.1%Cu 試料も鋳造した。それらを旋盤で加工して平行部長さ 16mm、平行部直径 6mm の引張試験片を作製した。また、試験部が 10×8×1mm あるいは 10×4×1mm の板状の試験片もフライス盤を用いて作製した。Fig.1 に試験片の形状を示す。その際、加工歪が引張試験片の表面に残存するので、除去するために 50°C あるいは 80°C で 22 分から最大 72 時間まで熱処理を行った。引張試験は、オートグラフ (島津製作所製 AG-IS 50kN) を用いて、ひずみ速度 $5.25 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 、室温および 60°C で行った。試験後、樹脂埋めした試料に研磨・エッチングを施し、その組織を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡により観察した。

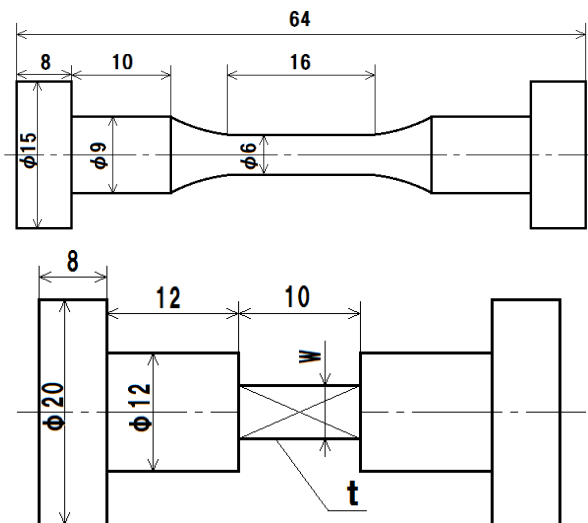


Fig.1 Schematic diagrams of specimen for tensile test (mm).

3. 実験結果と考察

3.1 Sn-Bi 合金の引張特性

Fig. 2 は、Sn-Bi 系合金の引張試験によって得られた応力-ひずみ線図を示す。図からわかるように、Bi 濃度によらず Sn-Bi 合金は、ほぼ同様の挙動を示した。また、伸び量は Sn-40%Bi で最大値を示した。Fig.3 は、Sn-35、40、45%B の金属組織の光学顕微鏡観察結果を示す。黒い部分は初晶である Sn、白い部分は Sn と Bi の共晶を示す。Bi 含有量の増加につれて、共晶の割合が増加した。初晶の Sn 結晶粒は約 40 μ m であり、Bi 濃度による結晶粒サイズの差はほとんどみられなかった。

3.2 Cu 添加の影響

Cu 添加の影響をみるために、Sn-Bi-0.1%Cu 試料についても引張試験に供した。その結果、Bi 含有量の増加につれて、39.1%、56.8%、47.5%の伸び量を示した。つまり、Cu 添加によって、伸び量は 10%程度増加することがわかる。また、Cu を含まない試料と同様に、Bi 含有量が 40%の時に伸び量は最大を示した。伸び量と Bi 含有量について整理した結果は Fig. 4 に示す。共晶である Sn-57%Bi の結果も合わせて示した。室温での引張試験において、Cu の添加の有無に関わらず Bi 含有量が 40%で最大値を示した。また、それぞれの伸び量は 100%以下であった。したがって、Sn-Bi および Sn-Bi-0.1%Cu 合金は室温で超塑性的な挙動を示さないことがわかった。Sn-Bi-Cu 合金の組織観察結果から、共晶組織は Cu 添加によって、その層間隔が狭くなっていた。つまり、Cu 添加による共晶組織および初晶 Sn の結晶粒の微細化は合金の伸び量に影響を及ぼすと推測される。

3.3 試験温度の影響

これまでの様々な金属材料やセラミックス材料での報告から、超塑性挙動は融点 T_m の半分以上の絶対温度で発現するといわれている。Sn-Bi 合金では室温でさえも $0.5T_m$ を満たしている。 $(T_m: 412\text{ K}, 0.5T_m=206\text{ K}(-67^\circ\text{C}))$ そこで、Sn-Bi 合金について 60°C での引張試験を行った。その結果を Fig. 5 に示す。Sn-45%Bi が一番伸び量が大きくなることがわかり、Bi 濃度の増加とともに最大伸び量は増加していた。Sn-40%Bi で 100%以上の伸びを、Sn-

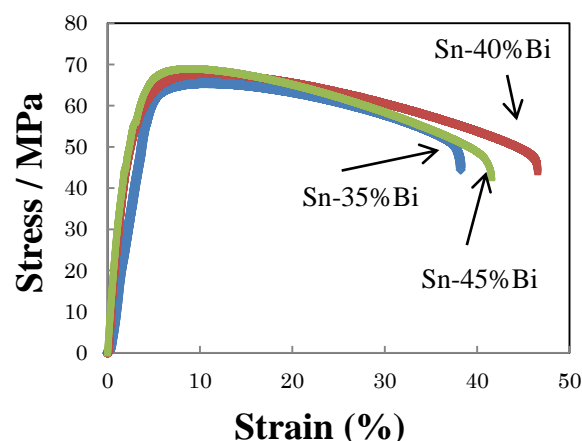


Fig. 2 Stress-strain curves of different Bi content specimens at room temperature.

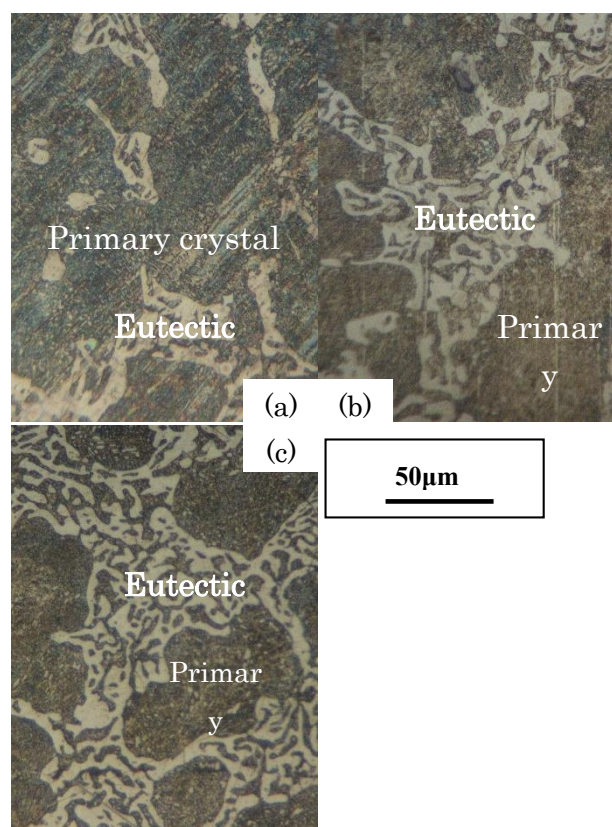


Fig. 3 OM images of microstructure of (a) Sn-35%Bi, (b) Sn-40%Bi, and (c) Sn-

45%Bi では、約 200%の伸びを示し、超塑性挙動を示したと考えられる。これまでの報告と比べても、融点の 7 割以上の温度域で超塑性が発現しやすく、良い一致を示した。したがって、Sn-Bi 合金において、温度は超塑性挙動の発現に大きく寄与する因子と考えられる。

さらに、Sn-40%Bi-0.1%Cu 合金においても、 60°C で引

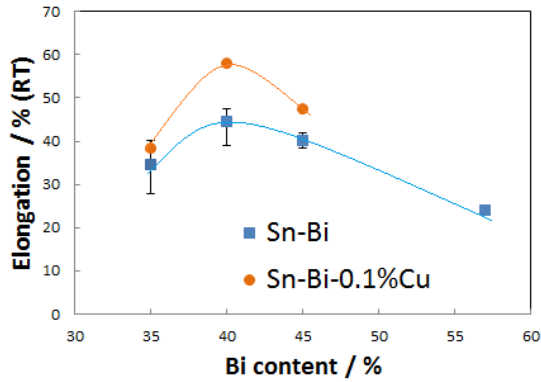


Fig. 4 Elongation of specimens at room temperature as a function of Bi content.

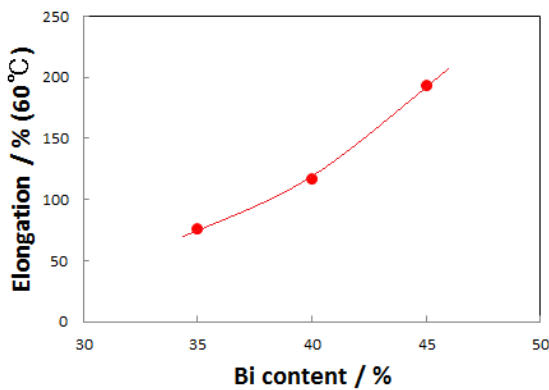


Fig. 5 Elongation of specimens at 60°C as a function of Bi content.

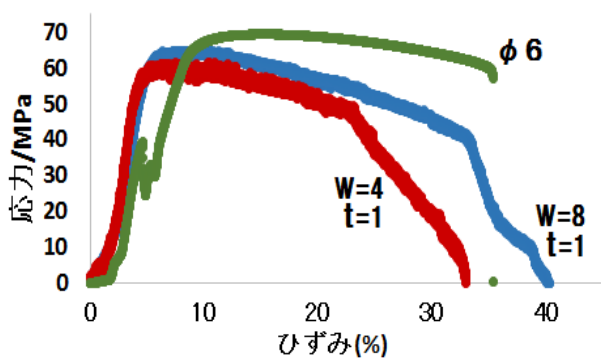


Fig. 6 Influence of morphology on elongation of Sn-Bi-Cu alloy at room temperature.

張試験に供した。その結果、応力-ひずみ曲線は、これまでと同様の傾向を示し、最大伸び量は 154.3%であった。Cu 添加によって、室温では 10%程度の伸び量の増加であったが、60°Cでは約 30%の増加を示した。これらのことから、温度が大きく影響を及ぼすことが示唆された。

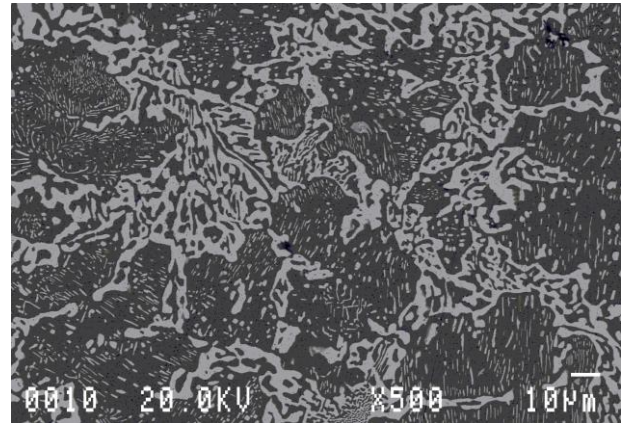


Fig. 7 BSE image of Sn-40%Bi-0.1%Cu alloy.

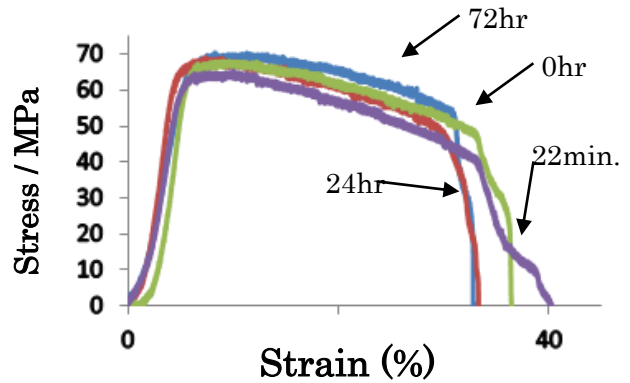


Fig. 8 Influence of heat treatment for remove of residual stress on stress-strain curve of Sn-40%Bi-0.1%Cu alloy at room temperature.

3.4 試験片形状の影響

これまでの Sn-Bi 合金や Sn-Bi-Cu 合金の超塑性挙動の報告において、試験片形状は平板状の形状の打ち抜きあるいは放電加工による試料作製が多い。そこで、試験片形状に依る超塑性挙動の発現についても検討した。Fig.6 は、Sn-40%Bi-0.1%Cu 合金の平板状と円柱状試験片における引張特性を比較したものである。試験片形状に依らず、いずれの形状でも同程度の伸びと強度を示した。したがって、Fig.3 に示した金属組織を有する Sn-40%Bi-0.1%Cu 合金において、試験片形状は引張特性に大きな影響を及ぼさないことがわかった。Fig.7 は、Sn-40%Bi-0.1%Cu 合金の組織観察結果を示す。この観察結果は、超塑性挙動の発現した報告例⁷⁾における結晶粒サイズと差がないことがわかる。

また、熱処理条件による影響を調べるために、熱処理時間の異なる試験片で引張特性を調べた。その結果を

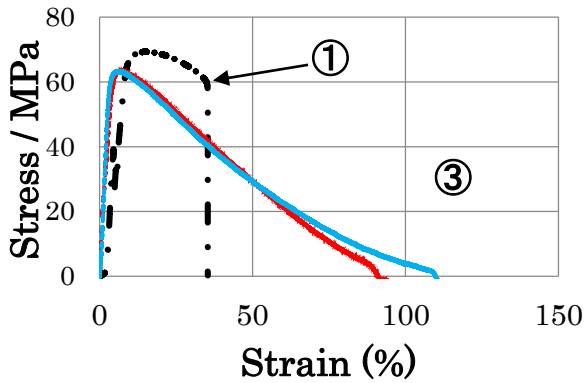


Fig. 9 Strain-Stress curves of Sn-40%Bi-0.1%Cu alloy in various cooling rate. cooling rate ①<②<③

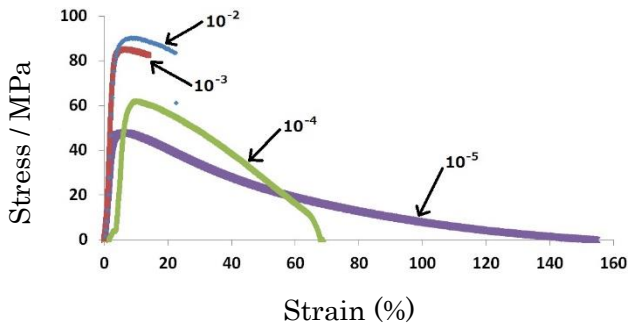


Fig. 10 Strain-Stress curves of Sn-40%Bi-0.1%Cu alloy in various strain rate.

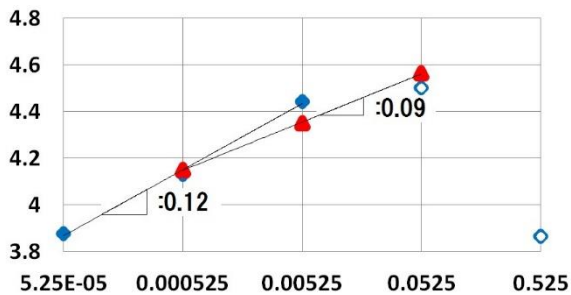


Fig. 11 Dependence of strain rate on the tensile strength of Sn-40%Bi-0.1%Cu alloys by air cooling (blue) and water cooling (red).

Fig.8 に示す。いずれの試料から得られた応力-ひずみ曲線に差はみられないことがわかる。したがって、引張特性曲線が熱処理の有無に依らないことから、加工ひずみは試験片のサイズに依らず Sn-Bi や Sn-Bi-Cu 合金に影響を及ぼさないといえる。

3.5 冷却速度の影響

Fig.9 は、Sn-40%Bi-0.1%Cu 合金における冷却速度の異なる試料の応力-ひずみ曲線を示す。アルミニウム鑄型により作製した試験片は、大きな伸びを示し、100%を越えていた。冷却速度によって引張特性が変化すると考えられる。つまり、金属組織の変化、初晶 Sn 結晶粒の微細化が伸び量を変化させたと推測できる。

3.6 ひずみ速度依存性

Fig.10 は、空冷により作製した Sn-40%Bi-0.1%Cu 合金を様々なひずみ速度で引張り試験を行い、得られた応力-ひずみ曲線を示す。ひずみ速度の増加に伴って、最大伸び量は減少し、最大応力は増加する傾向が確認された。これは金属材料では、このような傾向を示すことが知られており、これまでの報告とも良い一致を示す。このように得られた結果を基に、ひずみ速度感受性指数を求めた。その結果を Fig.11 に示す。いずれの試料においても、冷却速度に依らず、ひずみ速度感受性指数は約 0.1 を示した。通常、超塑性挙動を示す材料では、0.3 以上の値を示すことが報告されている。したがって、Sn-Bi 合金や Sn-Bi-Cu 合金において超塑性挙動は認められないといえる。しかし、試験温度や組成によって伸び量が増加していることなどから、超塑性に近い挙動を示すことは確かである。Sn は斜方晶正方晶の結晶構造が温度により混在しており、すべり変形よりも双晶変形が大きく寄与していると推測され、このことがひずみ速度感受性指数の値と関係していると考えられる。今後、詳細に金属組織学的に変形挙動を調査することで、Sn-Bi 合金の超塑性挙動について明らかにしていきたいと考えている。

4. 結論

本研究では、低融点の Sn-Bi 合金に着目し、その引張特性に及ぼす Bi 濃度や合金組織などについて検討した。今回の実験で得られた結果を以下に示す。

- (1) 室温での Sn-Bi 系合金において、Bi 含有量に依存して伸び量が増加し、40%Bi で最大伸び量を示した。また、Cu 添加した Sn-Bi-Cu 合金でも同様の傾向を示した。Cu 添加により、伸び量はさらに増加した。これは Cu 添加によって Sn の結晶粒微細化されたためと推

測された。

- (2) Sn-Bi-Cu 合金における超塑性挙動の発現条件は、温度の影響が最も大きく寄与すると推測される。
- (3) Sn-Bi-Cu 合金の引張特性は、試験片形状や熱処理に影響を受けなかった。
- (4) 鋳造時の冷却速度、つまり結晶粒の微細化は、Sn-Bi-Cu 合金の引張特性に影響を及ぼすことが示唆された。

謝辞

本研究は公益財団法人天田財団の平成 25 年度奨励研究助成 (AF-2013034) を受けて行われたものです。ここに感謝の意を表します。

本研究の実施にあたり、群馬工業高等専門学校機械工学科井田建太君 (現三重大学大学院生)、柴崎和樹君 (現長岡技術科学大学大学生)、大山拓人君 (現富士重工業株式会社) をはじめとする材料デザイン研究室の本科学生および専攻科生に多大なる協力を頂きましたことを深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 増田雅樹, 橋本敦, 谷口利昭, 久保諭, 北岡理, “RoHS 指令対応への取り組み”, PFU Tech. Rev., Vol.16 (2005), pp.61-67.

- 2) 渡邊裕彦, “微量元素を添加した産業用鉛フリーはんだ”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol.8 (2005), pp.183-187.
- 3) 長野恵, 日高昇, 渡邊裕彦, 下田将義, 小野真裕, “Sn-Ag-Cu 系鉛フリーはんだのクリープ特性における微量添加元素の影響”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol.9 (2006), pp.171-179.
- 4) X. Hu, Y.C. Chan, K. Zhang, and K.C. Yung, “Effect of graphene doping on microstructural and mechanical properties of Sn-8Zn-3Bi solder joints together with electromigration analysis”, J. Alloys Comp., 580 (2013), pp. 162-171.
- 5) G. Xu, F. Guo, X. Wang, Z. Xia, Y. Lei, Y. Shi, and X. Li, “Retarding the electromigration effects to the eutectic SnBi solder joints by micro-sized Ni-particles reinforcement approach”, J. Alloys Compd., 509 (2011), pp. 878-884.
- 6) C. E. Pearson, “The viscous properties of extruded eutectic alloys of lead-tin and bismuth-tin”, J. Inst. Materials, 54 (1934), pp.111-123.
- 7) 高尾尚史, 山田明, 長谷川英雄, 松居正夫, “低温系 Sn-Bi-Cu 鉛フリーはんだの機械的特性および接合信頼性”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol.5 (2002), pp.152-158.