Sn-X (X = Cu, Ag and Ni)系合金の共晶・過共晶組成の合金中の β -Snの体積率

鷹松 喜子* 江阪 久雄 篠塚 計

防衛大学校機能材料工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 74, No. 9 (2010), pp. 551-558
© 2010 The Japan Institute of Metals

Volume Fraction of β -Sn Formed in Sn-X (X = Cu, Ag and Ni) Eutectic and Hyper-Eutectic Alloys

Yoshiko Takamatsu*, Hisao Esaka and Kei Shinozuka

Department of Materials Science and Engineering, National Defense Academy of Japan, Yokosuka 239-8686

As a result of extensive studies, binary-eutectic Sn-Ag or Sn-Cu alloys have been identified as the leading candidates for lead-free solder. In these alloys the large β -Sn dendrites, such as pseudo-primary dendrite, are often observed. This study has been performed to estimate the volume fraction of β -Sn in hyper-eutectic and eutectic alloys under the presence of intermetallic compound as a primary phase.

In this study, Sn-X, where X = Cu, Ag and Ni, binary alloys were used. To reveal the volume fraction of β -Sn more clearly, various compositions were used, and these alloys were solidified at two cooling rates (0.05°C/s and 0.70°C/s).

The volume fraction of β -Sn increased with increasing of the undercooling for β -Sn formation. The estimation model for volume fraction of β -Sn was developed. It was found that the estimated value agreed with the measured value even though the alloy system was different.

(Received January 8, 2010; Accepted May 27, 2010)

Keywords: lead-free solder, tin-silver alloy, tin-copper alloy, tin-nickel alloy, β -tin phase, undercooling, volume fraction, nucleation, intermetallic compound

1. 緒 言

現在、鉛フリーはんだとして実用化されている合金には、Sn-Ag系合金およびSn-Cu系合金などがある。これらの合金は、ノンファセット-ファセット系の合金であり、ファセット相が複雑に枝分かれする不規則共晶に分類される^{1,2)}。ファセット相は、平面で囲まれる結晶であり、 Ag_3Sn や Cu_6Sn_5 などがこれに当てはまる。一方、ノンファセット相は、曲面で囲まれる金属相であり β -Snがこれに当てはまる。はんだ中の粗大なファセット相は、クラックによる割れを引き起こす可能性があるため嫌われるが³⁾、ノンファセット相も機械的性質としては、好ましいわけではない⁴⁾。これらの合金の過共晶組成においては、硬くて脆いファセット相である初晶が晶出したのちに、ノンファセットである β -Snがファセット相を取り囲むHaloとして晶出することが知られている。しかし、実際の試料を観察すると、ファセット相の次に晶出する β -Snは、Haloとしてだけでなくデンドライト状にも晶出している^{5,6)}。このデンドライト状の β -Snの生成を防ぐことは不可能であるように思われるが、特に粗大なデンドライト状の β -Snは、ファセット相とともにはんだ

の機械的性質に悪影響を与えるので、接合部の信頼性を高めるために、はんだ中のデンドライトを極力最小にする必要がある。これまで、Haloの体積率の見積もり方法についての報告例はあるが⁷⁾、このデンドライト状に成長した β -Snの量を含めた推測方法は検討されていない。

また、ノンファセット-ファセット系であるSn-Ag系合金やSn-Cu系合金における β -Snと金属間化合物の過冷度は大きく異なる。ファセット相である Ag_3Sn や Cu_6Sn_5 は比較的小さな過冷度で晶出するのに対し、 β -Snは、初晶 Ag_3Sn もしくは Cu_6Sn_5 が既に液相中に存在しているにもかかわらず、10~30°Cの比較的大きな過冷度を必要とする⁸⁻¹⁰⁾。先に晶出したファセット相は、 β -Snが液体中で核生成を行うまで成長を続けることができるため、比較的大きく成長できるという報告はされているが¹¹⁾、 β -Snの過冷度の違いが組織にどのような影響を及ぼすのかということを詳細に検討している報告はない。

よって、本実験においては、ファセット相が晶出したのちに晶出する β -Snの量と過冷度の関係を調べた。

2. 実 験 方 法

2.1 合金作製方法

本研究では、ファセット相である金属間化合物が晶出した

* 防衛大学校大学院生(Graduate Student, National Defense Academy of Japan)

Table 1 Alloy systems and compositions used in this study.

Alloy system	Alloy composition (mass%)
Sn-Cu	Sn-0.87Cu (eutectic)
	Sn-1.14Cu
	Sn-2.02Cu
Sn-Ag	Sn-3.66Ag (eutectic)
	Sn-5.42Ag
	Sn-6.67Ag
Sn-Ni	Sn-0.62Ni

後に β -Sn が Halo として晶出する三種類の合金を使用した。本実験で用いた試料の組成を Table 1 に示す。Sn-Ag 系合金, Sn-Cu 系合金それぞれについては, 共晶組成および過共晶組成の試料を, Sn-Ni 系合金については, 過共晶組成の試料を用意した。それぞれの合金系で初晶として晶出する金属間化合物は, Ag_3Sn , Cu_6Sn_5 そして Ni_3Sn_4 である。合金の原料には, 純度 99.99 mass% の Sn, Ag, Cu および Ni を使用した。

合金作成用の電気炉は 90 min かけて 450°C に上昇させ, るつば内の Sn が完全に溶解した後, さらに 30 min 保持し, それぞれの金属 (Ag, Cu, Ni) を完全に溶解させた。添加した金属の沈降による合金濃度の不均一化を避けるため, 溶融金属を十分攪拌した。攪拌後, 内径 4 mm のパイレックスガラス管に吸引して急冷した。急冷後ガラス管を砕いて合金を取り出し, 以後の実験用材料とした。

2.2 観察試料作製方法

試料は, 外径 16 mm, 内径 12 mm, 全長 30 mm のアルミナ製のるつばに入れ, 試料の表面には, 酸化物の除去のために粉末状の松脂を散布した。電気炉は, 合金作成用に用いた電気炉と異なるものを使用した。観察試料作製の電気炉は, 外径 50 mm, 内径 42 mm, 全長 240 mm のアルミナ製の炉心管にカンタル線が巻いてあり, 外部コントローラーにより制御できる。この電気炉内で 5 g の合金を凝固したときの試料のサイズは, 直径約 10 mm の球状になる。温度測定には, 外径 1.2 mm ϕ , 内径 0.3 mm ϕ の二つ穴の保護管に通した 0.1 mm ϕ のアルメル・クロメル熱電対を使用した。試料のほぼ中央に熱電対を挿入したが, 保護管の径を考慮すると, 真の温度を測定するために十分な挿入深さであると考えられる^{12,13)}。なお, 測温感度を上げるために, 熱電対先端はアルミナセメントで薄くコーティングを行った。

電気炉内は, 流量を 50 ml/min とした高純度 Ar 雰囲気とし, 均熱帯付近の温度を, それぞれの試料を完全に熔融できる温度に設定した。完全に熔融した合金は, 電気炉中で制御を行いながら 0.05°C/s で冷却した。また比較のために, いくつかの試料は, 完全に熔融した後に電気炉から取り出し空冷により凝固させた。なお, 空冷時の冷却速度を熱履歴より求めると, 0.70°C/s であった。

本実験においては, 熱電対を測定のたびに変えているので, 熱電対による測定誤差が生じてしまう。そこで, 過冷度 (ΔT) は, 以下に示す方法で求めた。Fig. 1 に本実験で得ら

Fig. 1 Thermal history of the specimen observed in Sn-5.42 mass% Ag alloy at a cooling rate of 0.05°C/s and the definition of undercooling.

れた熱履歴の一例を示す。これは Sn-5.42 mass% Ag 合金を 0.05°C/s で冷却したときの熱履歴である。 β -Sn の晶出に伴い復熱が起こると, この合金の共晶温度である 221°C 付近で一定温度を保った。そこで, 熱履歴から読み取った, 凝固が開始した温度 (復熱の開始点) と, 熱電対の示す共晶温度の差を過冷度とした。

2.3 組織観察方法

試料の中央付近の縦断面を #180~#4000 の耐水研磨紙で研磨し, さらにコロイダルシリカを用いて研磨を行った。また, 一部の試料については, 希王水によるエッチングを行った。その後, 光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡の二次電子 (SE) 像を用いて組織観察を行い, EDS を用いて元素の濃度を測定し相の判定を行った。Halo およびデンドライト状の β -Sn の面積率は, 画像解析ソフトを用いて測定した。なお, 測定領域は, 10 個程度の初晶が入っている領域 (2.0 mm $\times$ 2.0 mm) をランダムに選定した。

3. 実験結果

3.1 β -Sn の判別と体積率の測定例

本実験における β -Sn の体積率測定方法を Fig. 2 に示す。(a) は過冷度が 21.2°C のときの Sn-2.02 mass% Cu 合金の SE 像を, (b) は実際に測定した β -Sn の領域を示す。(a) に示すように β -Sn は, Halo, デンドライトおよび共晶として存在する。本実験においては, 初晶を取り囲んだ Halo およびそれ自身が自形をとり, 凸の界面を呈しているデンドライト状の β -Sn の面積を測定した。まず, (a) 中の凝固組織を観察し, (b) で示すように Halo およびデンドライトとして存在している β -Sn の判定を行った後に, その面積率を画像解析ソフトにより測定した。この方法で Halo およびデンドライト状の β -Sn を求めると, 面積率は 0.38 であった。また, 一般的に, 断面におけるある相の面積率は体積率と等しいと考えられるので¹⁴⁾, 今回の測定においても β -Sn の面積率を面積率 = 体積率とした。

Fig. 2 Solidification structure on the longitudinal cross section of Sn-2.02 mass%Cu ($\Delta T=21.2^{\circ}\text{C}$). (a) SE image, (b) Area of β -Sn as Halo and dendrite measured in this study.

Table 2 Measured and calculated volume fraction of β -Sn.

Alloy system	Composition (mass%)	CR ($^{\circ}\text{C/s}$)	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	Measured value of $f_{\beta\text{-Sn}}$	Calculated value of $f_{\beta\text{-Sn}}$
Sn-Cu	Sn-1.14Cu	0.05	6.0	0.2	0.13
		0.05	12.5	0.36	0.21
		0.05	14.3	0.52	0.23
	Sn-2.02Cu	0.05	16.6	0.46	0.26
		0.70	18.0	0.38	0.27
		0.70	20.1	0.39	0.30
		0.05	21.2	0.42	0.31
Sn-Ag	Sn-0.87Cu	0.05	12.8	0.28	0.21
	Sn-6.67Ag	0.05	9.4	0.18	0.22
		0.05	18.9	0.29	0.33
	Sn-5.42Ag	0.05	6.3	0.16	0.18
		0.05	9.0	0.23	0.21
		0.70	9.9	0.16	0.22
		0.70	11.7	0.18	0.25
		0.05	28.6	0.4	0.44
	Sn-3.66Ag	0.05	18.0	0.37	0.32
Sn-Ni	Sn-0.62Ni	0.05	1.1	0.33	0.35
		0.05	3.0	0.36	0.37

3.2 凝固組織の観察結果

本研究で得られた過冷度の結果を Table 2 に示す．ここでは一例として，過共晶組成である Sn-2.02 mass%Cu, Sn-6.67 mass%Ag, および Sn-0.62 mass%Ni の三種類の合金を 0.05 $^{\circ}\text{C/s}$ で冷却した場合に観察された凝固組織について述べる．なお，相の同定については，EDS による元素の含有量の測定結果，平衡状態図から晶出する可能性のある相，および結晶の形態から総合的に判断した．

Fig. 3 に，それぞれの合金の断面組織を示す．金属間化合物の周囲は， β -Sn の Halo で囲まれていた．また，試料内には Halo のほかにデンドライト状に成長した β -Sn も存在しており， β -Sn の Halo の外側およびデンドライトの樹間

には，共晶組織が確認された．

3.3 組織形態の過冷度による差

一例として，Sn-5.42 mass%Ag 合金について， β -Sn の過冷度が異なった場合の凝固組織を Fig. 4 に示す．Fig. 4 (a), (b) に示した試料の冷却速度は，どちらも 0.05 $^{\circ}\text{C/s}$ であるが，(a) は過冷度が 6.3 $^{\circ}\text{C}$ の断面組織であり，(b) は過冷度が 28.6 $^{\circ}\text{C}$ の断面組織である．試料全体の初晶 Ag_3Sn は，(a), (b) ともにほぼ同程度の割合を示していたが， β -Sn の形状や面積率は過冷度によって違いが見られた．すなわち，過冷度が 6.3 $^{\circ}\text{C}$ の試料は，初晶 Ag_3Sn の周囲に Halo としての β -Sn が存在しているが，デンドライト状の β -Sn はほとんど観察されず，試料の大部分は共晶組織であった．一方，過冷度が 28.6 $^{\circ}\text{C}$ の試料は，Halo はほとんど観察されず，デンドライト状の β -Sn が多く確認された．Sn-Cu 系合金や Sn-Ni 系合金は，過冷量が異なっても初晶は Halo に囲まれる傾向にあったが，Sn-Ag 系合金は Fig. 4 に示すように，過冷量の大小が初晶を取り囲む β -Sn の形状に影響を及ぼしていた．

3.4 β -Sn の体積率の測定結果

Fig. 5 に Sn-Cu 系合金における β -Sn の体積率を過冷度の関数として表したグラフを示す．冷却速度が大きくなると， β -Sn の体積率がやや小さくなるようであるが，試料中の β -Sn の体積率は，組成には大きく依存せず過冷度の増加に伴い増加していた．

Sn-Ag 系合金における β -Sn の体積率と過冷度の関係を Fig. 6 に示す．Sn-Cu 系合金と同様に， β -Sn の体積率は組成には大きく依存せず，過冷度の増加に伴い増加の傾向を示した．

Sn-Ni 系合金における β -Sn の体積率の変化を過冷度の関数として表したグラフを Fig. 7 に示す．本研究では， β -Sn の生成のための過冷度の変化範囲は狭かったが，Sn-Cu 系合金および Sn-Ag 系合金と同様に， β -Sn の体積率は過冷度の増加に伴い増加の傾向を示した．

Fig. 3 Solidification structure on the longitudinal cross section at a cooling rate of 0.05°C/s. (a) and (b) are observed by FE-SEM, and (c) is observed by optical microscope. (a) Sn-2.02 mass%Cu ($\Delta T=14.3^\circ\text{C}$). (b) Sn-6.67 mass%Ag ($\Delta T=9.4^\circ\text{C}$). (c) Sn-0.62 mass%Ni ($\Delta T=3.0^\circ\text{C}$).

なお, Fig. 5~Fig. 7 を比較すると, 過冷度の増加に伴い β -Sn の体積率が増加する傾向は一致するが, 同じ過冷度であっても合金系により β -Sn の体積率は異なっており, 過冷度に対する β -Sn の面積率の勾配も異なっている. 過冷度は β -Sn の体積率を決定する重要な因子ではあるが, 過冷度だけからは β -Sn の体積率は決定できないことを示している.

4. 考 察

4.1 生成する β -Sn の体積率の推定法

本実験で得られた β -Sn は, 金属間化合物を取り囲む Halo とデンドライト状に存在しているものの 2 種類の形状

に分類される. 一般的には, Halo 組織は, 両相の晶出のための過冷度と深い関係があるといわれている. 共晶の片方の成長のために大きな過冷が必要な場合には大きい Halo 組織が現れるのに対し, 両相の成長に必要な過冷度がどちらも小さい場合には現れない^{15,16)}. また, 今回使用した合金のようにノンファセット-ファセット共晶系の左右非対称の状態図を示す合金系で, ノンファセット相側の液相線の傾きが緩やかであり, 共晶成長のために大きな過冷が必要な場合に過共晶側で Halo 組織が現れるといわれている¹⁷⁾.

これらのことをふまえ, Suk らは Sb-InSb 系合金および Sn-Bi 系合金を用いて, カップルドゾーンと平衡状態図から一方向凝固時に生成する Halo の体積率を見積もって

Fig. 4 SE images of solidification structure of Sn-5.42 mass%Ag at a cooling rate of 0.05°C/s. (a) $\Delta T=6.3^\circ\text{C}$, (b) $\Delta T=28.6^\circ\text{C}$.

る⁷⁾。彼らは、ノンファセット-ファセット共晶系のみならず、ファセット-ファセット系共晶やノンファセット-ノンファセット系共晶であっても Halo が晶出するとし、Halo の形態は成長速度に依存する、と述べている。また、界面温度は平衡状態図の液相線温度より低いと仮定し、共晶の成長温度が成長速度のみに依存するとして、Halo の体積率を見積もっている。このとき、ある成長速度をもった濃度 C_0 の合金の Halo の体積率は、共晶の界面の液相線と両相の固相線の延長線で求められる濃度との間で、この法則に適用することにより求まる。彼らは、成長のみを扱って Halo の体積率を推測しているが、今回のように核生成を伴って Halo が生成する場合、生成状況がまったく異なるため、彼らの考え方は適用できない。さらに、Halo だけではなく、液相中にデンドライト状の β -Sn が成長する場合、新たな考え方で検討する必要がある。そこで、ノンファセット-ファセット共晶

系における Halo およびデンドライト状の β -Sn の体積率の推定方法を検討した。

Fig. 8 に平衡状態図の模式図を示す。濃度 C_0 の合金について考える。金属間化合物の初晶が、わずかな過冷度とともに晶出すると、界面近くの液体の組成は矢印に示すように過共晶側の液相線に沿って変化する^{5,6)}。このとき、初晶の界面付近の液相においては、共晶温度以下でも延長した液相線に沿って、局所的な平衡が成り立つものとする。すなわち、Fig. 8 においては E 点を過ぎても過共晶側の液相線に沿って過冷が進み、c 点で復熱が起こるとする。平衡状態図から判断すると、共晶の核生成により復熱が起こるはずであるが、実際には β -Sn が晶出する。そこで、核生成点での残液相の組成で β -Sn と共晶の量比が決定できると考えた。すなわち、液相の濃度 C' と共晶点 E との濃度差を ΔC とすると、共晶組成 C_E を用いて β -Sn の体積率は、この法則よ

Fig. 5 Relationship between the undercooling and volume fraction of β -Sn in Sn-Cu alloy. Solid symbols indicate the specimen at a cooling rate of 0.05°C/s and open circles indicate the specimen at a cooling rate of 0.70°C/s.

Fig. 6 Relationship between the undercooling and volume fraction of β -Sn in Sn-Ag alloy. Solid symbols indicate the specimen at a cooling rate of 0.05°C/s and open circles indicate the specimen at a cooling rate of 0.70°C/s.

り次のように表せる。ただし、液相と晶出する β -Sn の密度は等しいと仮定した。

$$f_{\beta\text{-Sn}} = \frac{\Delta C}{C_E} \quad (1)$$

ここで、液相線は共晶以下まで同一の曲線で延長できるとして、 ΔT の実測値を用いて ΔC が計算できる。

4.2 液相線の記述

本実験での過共晶側の液相線には、アレニウスタイプの溶解度曲線を用いた¹⁸⁾。A-B 系の溶液(L)と固溶体(α)が理想溶体の場合、液体に対する固体の溶解度 x^L は次の式で表される。

$$x^L = a \exp(-b/RT) \quad (2)$$

Fig. 7 Relationship between the undercooling and volume fraction of β -Sn in Sn-Ni alloy at a cooling rate of 0.05°C/s.

Fig. 8 A schematic view of equilibrium phase diagram and a concept for estimation of volume fraction of β -Sn.

ここで、 a および b は定数であり、 R は気体定数、 T は絶対温度である。今回用いた合金は、すべてノンファセット-ファセット共晶系であり、 β -Sn 側の液相線の傾きが小さいのに対し、金属間化合物側の液相線の傾きが大きい、左右非対称の平衡状態図である。また、共晶組成での溶質濃度が小さいために、報告されている平衡状態図¹⁹⁻²¹⁾ から読み取り a, b を決定することは極めて困難である。そこで、熱力学計算ソフト Pandat を利用して低濃度領域を拡大し、 a, b を決定した。

今回の見積もりでは、上記のように過共晶側の液相線を曲線で近似した。液相線を曲線として近似するメリットは、直線による液相線の近似に比べ、Fig. 8 に示したように共晶点からの濃度差 ΔC がより正確に見積もれることである。通常、簡略化のために液相線は直線として近似されることが多いが、過共晶側の液相線を直線として近似を行い、4.1 節で

述べた式(1)に適用すると、 ΔT の増加に伴い過共晶側の液相線は延長されるので、やがて左端の縦軸に交差してしまう。このとき、Fig. 7において $\Delta C = C_E$ となるので、式(1)を用いて計算すると $f_{\beta\text{-Sn}} = 1$ という値になり、計算上は凝固組織がすべて β -Snということになる。これは実際の凝固では起こりえないと考えられるが、前述のように式(2)で液相線を記述することにより、このような問題は回避できる。

通常、計算による平衡状態図構築の分野では、正則溶体近似により熱力学的に液相線温度を計算している。この計算に使用されている熱力学データベースファイルを読み込むことが可能な場合、直接、液相線を定式化することにより曲線を表すことができる。しかし、本実験で用いた Pandat は、データベースファイルがブラックボックス化されており、曲線の式を求めることができない。従って、Pandat による液相線温度の計算を過共晶側のいくつかの組成で実施し、それらを式(2)の形式で回帰することにより液相線を定式化した。

4.3 β -Sn の体積率の見積もり

本実験の計算結果を Table 2 におよび Fig. 9 に示す。Sn-Cu 系合金の結果を●で、Sn-Ag 系合金の結果を▲で、Sn-Ni 系合金の結果を■で示す。実測値と計算値の値が等しい場合、破線で示す直線上に点が乗ることになるが、Fig. 9 に示すように、どの合金系も、全体としては計算値と実測値はほぼ一致していた。以上より、過共晶側の液相線を延長し、その過冷度から見積もった核生成時の液相組成と共晶組成の差(ΔC)にてこの法則を適用するという方法から、ノンファセット-ファセット系の合金の β -Sn の体積率を見積もることができることがわかった。

4.4 合金系による比較

本実験で考案した見積もりにおいては、Sn-Ag 系合金お

Fig. 9 Relationship between calculated volume fraction and measured volume fraction of β -Sn.

よび Sn-Ni 系合金については計算値と実測値が正確に一致しているのに対し、Sn-Cu 系合金については全体的に右上がりという傾向は一致しているものの、詳細に見ると実測値のほうが全体的に計算値より大きい値を示していた。このように、Sn-Cu 系合金の実測値だけが計算値と異なる原因は以下のように考えられる。

これまで、著者らは凝固中断実験を用いて、Sn-Cu 系合金および Sn-Ag 系合金の凝固過程について報告してきた^{5,6)}。Sn-Ag 系合金の過共晶組成における初晶 Ag_3Sn は、 β -Sn の Halo で囲まれるものと Sn- Ag_3Sn の二元共晶で囲まれるものが観察された。そして、 β -Sn の晶出に続いて直ちに Sn- Ag_3Sn の二元共晶が成長していた。一方、Sn-Cu 系合金の過共晶組成においては、ほとんどの初晶 Cu_6Sn_5 は、 β -Sn の Halo で囲まれていた。そして、 β -Sn は初晶 Cu_6Sn_5 の周囲でしばらく成長を続け、Sn- Cu_6Sn_5 の二元共晶が出現するのは、共晶温度に達してからわずかに時間が経過したあとであった。本実験において、Sn-Cu 系合金における実測値のほうが計算値より大きい値を示した要因として、この共晶凝固開始のメカニズムの違いが考えられる。すなわち Sn-Ag 系合金は、 β -Sn の晶出後、速やかに共晶 Ag_3Sn が晶出するため、 β -Sn は本モデルで予測できる量以上には成長できない。一方、Sn-Cu 系合金の場合、 β -Sn の復熱後、共晶 Cu_6Sn_5 の核生成が開始するまで β -Sn は成長することができる。本実験で得られた実測値には、Sn-Cu 系合金の共晶凝固開始までの β -Sn の成長分が含まれているため、本モデルによる計算により求めた β -Sn の体積率より大きな値を示したと考えられる。

5. 結 言

ノンファセット-ファセット系の二元系合金の代表である Sn 系(Sn-Ag 系, Sn-Cu 系, Sn-Ni 系)の共晶および過共晶合金について、Halo および初晶的に成長したデンドライトの β -Sn の体積率を測定した結果、下記の結論を得た。

(1) Sn 系合金の共晶および過共晶側の Halo およびデンドライトとして晶出する β -Sn の体積率は、その過冷度に強く依存し、過冷度の増加により β -Sn の体積率は増加した。また、冷却速度や組成にはそれほど影響を受けなかった。

(2) 平衡状態図の液相線温度を延長して β -Sn の過冷度から求められる核生成時の液相組成と共晶組成の差(ΔC)にてこの法則を適用して、試料中の β -Sn の体積率を予測するモデルを構築した。このモデルにより、Sn-Ag 系および Sn-Ni 系合金については、組成および過冷度の違いによらず晶出する β -Sn の量をほぼ正確に推定することができた。Sn-Cu 系合金については、モデルで求めた計算値よりも実測値が大きい値を示したが、過冷度から β -Sn の量を概ね推定することができた。

文 献

- 1) W. M. Rumball and V. Kondic: *The Solidification of Metals*, (The Iron and Steel Institute London, 1967) p. 149.

- 2) W. Kurz and D. J. Fisher: *Fundamentals of Solidification*, (Trans Tech Publications, Switzerland, 1984) p. 99.
- 3) S. Asano: *Kinzoku* **65**(1995) 581–588.
- 4) D. W. Henderson, T. Gosselin, A. Sarkhel, S. K. Kang, W. K. Choi, D. Y. Shih, C. Goldsmith and K. J. Puttlitz: *J. Mater. Res.* **17**(2002) 2775–2778.
- 5) Y. Miyauchi, H. Esaka, M. Tamura and K. Shinozuka: *J. Japan Inst. Metals* **72**(2008) 804–811.
- 6) Y. Miyauchi, H. Esaka and K. Shinozuka: *J. Japan Inst. Metals* **73**(2009) 732–741.
- 7) M. J. Suk, G. H. Choi and I. H. Moon: *J. Cryst. Growth* **123**(1992) 5–15.
- 8) R. Kinyanjui, L. P. Lehman, L. Zavalij and E. Cotts: *J. Mater. Res.* **20**(2005) 2914–2918.
- 9) K. W. Moon, W. J. Boettinger, U. R. Kattner, F. S. Biancaniello and C. A. Handwerker: *J. Electron. Mater.* **29**(2000) 1122–1136.
- 10) L. P. Lehman, S. N. Athavale, T. Z. Fullem, A. C. Giamis, R. K. Kinyanjui, M. Lowenstein, K. Mather, R. Pathl, D. Rae, J. Wang, Y. Xing, L. Zavalij, P. Borgesen and E. J. Cotts: *J. Electron. Mater.* **33**(2004) 1429–1439.
- 11) S. K. Kang, W. K. Choi, D. Y. Shih, D. W. Henderson, T. Gosselin, A. Sarkhel, C. Goldsmith and K. J. Puttlitz: *Electronic Components and Technology Conference*, (2003) pp. 64–70.
- 12) The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis: *Neturyosokutei–Netubunseki–Handbook*, (Maruzen, Tokyo, 1998) pp. 37–39.
- 13) I. Tanasawa: *Seisankenkyu* **28**(1976) 419–428.
- 14) The Japan Inst. Metals: *Zairyoukensaho*, (The Japan Inst. Metals, Sendai, 1978) p. 31.
- 15) B. E. Sundquist and L. F. Mondolfo: *Trans. Metall. Soc. AIME* **221**(1961) 157–163.
- 16) B. E. Sundquist and L. F. Mondolfo: *Trans. Metall. Soc. AIME* **221**(1961) 607–613.
- 17) R. S. Barclay, P. Niessen and H. W. Kerr: *J. Cryst. Growth* **20**(1973) 175–182.
- 18) J. W. Gibbs: *Collected Works of J. W. Gibbs*, Vol. I, *Thermodynamics*, Longmans, (Green & Co., New York, 1928).
- 19) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, (American Society for Metals, Ohio, 1986) p. 71.
- 20) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, (American Society for Metals, Ohio, 1986) p. 965.
- 21) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, (American Society for Metals, Ohio, 1986) p. 1759.