Sn-X 系合金における初晶晶出時の過冷度と初晶の体積率

吉村 龍* 長岡 賢* 長友康浩* 江阪久雄 篠塚 計

防衛大学校機能材料工学科

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 81, No. 2 (2017), pp. 80-88
© 2016 The Japan Institute of Metals and Materials

Undercooling for Nucleation and Volume Fraction of Primary β -Sn Phase in Sn-X Alloys

R. Yoshimura*, S. Nagaoka*, Y. Nagatomo*, H. Esaka and K. Shinozuka

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

The undercooling for nucleation and volume fraction of primary (β -Sn) phase has been investigated in Sn-X hypoeutectic alloys where X were Pb, Ag, Al, Bi, Cu and Zn. The purities of raw materials were 4N and the solute content of the alloy was set for the volume fraction of primary phase to be from 0.3 to 0.45, according to the equilibrium phase diagram. Thermal history was measured during solidification of 5 g alloy sample at a cooling rate of 0.05 K/s, with fine K-type thermocouple. The volume fraction of primary (β -Sn) phase was measured on the longitudinal cross section of the sample. When the solute elements were Pb, Ag, Al, Bi and Cu, the undercooling was more than 5K and was large. Furthermore, the volume fraction of primary (β -Sn) was larger than the equilibrium value. On the other hand, when the solute element was Zn, the undercooling for the nucleation of primary (β -Sn) was 0.9 K and quite small. In addition to this, the volume fraction of primary phase agreed with the equilibrium value. [doi:10.2320/jinstmet.J2016041]

(Received July 5, 2016; Accepted October 20, 2016; Published December 16, 2016)

Keywords: lead-free solder, β -tin, volume fraction, lever rule, undercooling, equilibrium, solid-liquid interfacial energy

1. 緒 言

世界的に Pb の使用が抑制され始めたことから、Pb を含まない Pb フリーはんだの研究開発が進められ¹⁻⁴⁾、現在では多くの電化製品に使用が広まっている。しかし、はんだ付け特性や耐久性あるいは経済性の観点から、Sn-Pb 系はんだと同等とは言えないため、様々な機関で高性能な鉛フリーはんだの研究開発が進められている⁵⁻⁷⁾。

凝固したままで使用されることから、はんだ接合部では凝固組織制御が特に重要である。近年これに関して新たな指摘がなされた。Snugovsky ら⁸⁾ は比較的冷却速度の大きい条件下で Sn-Ag-Cu 系 3 元合金において 2 つの 2 元共晶が見られると報告した。本来、単純な 3 元共晶系合金である Sn-Ag-Cu 系では、初晶に引き続き 2 元共晶が晶出し、最後に 3 元共晶が晶出して凝固を完了する。このような異常組織ははんだ接合部の機械的性質の不均一につながり、接合強度の劣化に直結する。Takamatsu ら^{9,10)} は Sn-1.0Ag-0.5Cu 合金の初晶(β -Sn)晶出後の樹間液相部を詳細に観察し、Ag 濃度の高い領域および Cu 濃度の高い領域があることを見出している。そしてこれは初晶(β -Sn)が相対的に多く晶出し、初晶晶出後の液相が共晶組成以上に濃化するためと推測した。初晶が過大に晶出すれば、固液共存相あるいは樹間液相の流動性を低下させるため、引け巣や割れなどの欠陥につながり、接合部の信頼性低下に直結する。また、初晶(β -Sn)の晶出量が平衡状

態図に基づく予測値とずれることは合金設計の精度にも直結することであり、早急に解明すべき課題である。

筆者ら¹¹⁾ は初晶(β -Sn)の体積率(以下 $f_{\beta\text{-Sn}}$)が平衡状態図の予測値よりも大きくなるのは、初晶晶出時の過冷度が影響すると考えて、Sn-Ag 系合金を用いて過冷度を変更する実験を行った。その結果、制御できる範囲内ではどの過冷度でも $f_{\beta\text{-Sn}}$ は予測値よりも大きいものの、過冷度が大きい方が $f_{\beta\text{-Sn}}$ は大きくなることを明らかにした。そこで本研究では、Sn-X 系(X=Pb, Ag, Al, Bi, Cu, Zn)の 2 元共晶型の合金を用いて凝固実験を行い、初晶(β -Sn)の晶出時の過冷度と初晶(β -Sn)の $f_{\beta\text{-Sn}}$ の関連性について調べた。

2. 実 験 方 法

2.1 母合金作成方法

本実験では Sn 基の亜共晶合金である、Sn-X 系合金を用いた。Sn-X 系合金の平衡状態図の一部を Fig. 1 に模式的に示す。これらの二元共晶合金の共晶組成(C_E)、共晶温度での初晶(β -Sn)への固溶量(C_β)、共晶温度(T_E)など、今回採用した合金系の基礎データ¹²⁻¹⁷⁾を Table 1 にまとめる。今回の研究では第 2 元素である X として、Pb, Ag, Al, Bi, Cu そして Zn を選択した。Table 1 に示した基礎データに基づき、平衡状態図通りに凝固が進行して共晶温度になれば初晶(β -Sn)の晶出量が「てこの法則」によって決定される。その値が 0.3-0.45 の範囲に入るようにそれぞれの合金の組成を決定した。第 2 元素の含有量(C_X)、液相線温度(T_L)および共晶温度での初晶(β -Sn)相の晶出量の予測値($f_{\beta\text{-Sn}}^0$)も Table 1 に記入した。

* 防衛大学校大学院生 (Graduate Student, National Defence Academy)

Fig. 1 A schematic drawing of a part of equilibrium phase diagram of Sn-X binary system and principal parameters for estimation of the volume fraction of primary (β -Sn) phase.

Table 1 Parameters of binary eutectic alloys used in this study and equilibrium values of volume fraction of primary (β -Sn) phase.

Alloy	C_E	C_β	T_E	C_X	T_L	$f_{\beta\text{-Sn}}^0$	Ref.
Sn-Pb	38.1	2.5	183	25.0	195.0	0.37	12)
Sn-Ag	3.5	0	221	2.0	225.7	0.43	13)
Sn-Al	0.6	—	228	0.4	229.3	—	14)
Sn-Bi	57.0	21.0	139	45.0	158.0	0.33	15)
Sn-Cu	0.9	0	227	0.6	228.7	0.33	16)
Sn-Zn	8.8	0.3	198.5	6.0	206.0	0.33	17)

ここで、mass%で記述してある平衡状態図を用いて推定する初晶の割合は質量比であるが、本実験で用いた合金系では体積割合と質量割合の差がわずかであるため、これらは同一として解析を進めた¹⁸⁾。

ここで Sn-Al 系については共晶温度での初晶 (β -Sn) への Al の固溶量がはっきりとしない^{14,19,20)} ため、初晶の晶出量についての検討からは除外した。また、Sn-Bi 系では共晶温度での初晶 (β -Sn) への固溶量について 25mass% Bi と報告している例^{21,22)} がある一方で、10 mass% Bi と報告している例^{23,25)} もある。ここでは文献¹⁵⁾ に従い、21 mass% Bi として検討を進めた。

Ar 雰囲気下での 300°C に保持をした電気炉を用いて、外径 50 mm、内径 40 mm、全長 100 mm のアルミナるつぼで Sn を融解させた。その後、第 2 元素を添加し 30 分間保持した。その間、融液の不均一化を避けるため 10 分間隔で十分に攪拌した。その後、内径 4 mm のパイレックスガラス管に溶融合金を吸引し、急冷凝固させた。温度降下後、ガラス管を粉碎し、母合金とした。なお、本実験で使用した金属材料の純度はすべて 4N であった。

2.2 凝固実験方法

実験装置の模式図を Fig. 2 に示す。電気炉は外径 50 mm、内径 42 mm、全長 240 mm の炉心管にカンタル線を巻いたものである。るつぼは外径 15 mm、内径 11 mm、全長 100 mm のアルミナ製であり、るつぼに熱電対 (K-type) と Sn-X 合金

Fig. 2 A schematic drawing of experimental apparatus for measuring the thermal histories during solidification.

5 g、そして酸化防止のために松脂を入れ、電気炉内に固定し実験を行った。熱電対は外径 1.2 mm、内径 0.3 mm の 2 つ穴のアルミナ製絶縁管に 0.1 mmφ のアルメル線とクロメル線を通したものであり、合金試料のほぼ中央部の温度を直接測定できるようにアルミナセメントで固定した。熱電対の起電力データ採取の間隔は 0.5 s とした。熱電対先端の溶解を防ぐため、アルミナセメントで薄くコーティングした²⁶⁾。松脂は金属試料と比べて融点が低く、比重も小さい。さらに、金属と混じり合わないため溶融金属と雰囲気ガスの間に液膜を形成し、金属試料の酸化を防止する。

電気炉の温度は外部コントローラーで管理した。室温から 0.1°C/s で 300°C になるまで昇温後、10 分間一定に保持した後、0.05°C/s の冷却速度で降温した。温度降下の際、初晶 (β -Sn) の晶出の際の復熱および共晶凝固での温度停滞が見られた。

室温まで冷却後、試料を取り出し、初晶 (β -Sn) の体積率 ($f_{\beta\text{-Sn}}$) を測定するために、試料の中央縦断面を観察した。観察のために、#4000 までの SiC 耐水研磨紙で研磨後、アルミナスラリーによる研磨を行い、希王水 (蒸留水 100 ml、塩酸 15 ml、硝酸 5 ml) を用いてエッチングした。その後、試料の光学顕微鏡像 (OM 像) を撮影した。

初晶 (β -Sn) 相と共晶 (β -Sn) 相の自動判別は困難であるため、一度トレーシングペーパーに初晶 (β -Sn) 相の情報のみを書き写し、画像処理ソフトを用いて全体に占める初晶 (β -Sn) の面積率を算出した。本実験の範囲内では初晶がランダムかつ試料全体に分散していたため、縦中央断面の上部、中部、下部の 3 か所からランダムサンプリングを行い、初晶の面積率を求め、それらの平均値とした。なお、対象としている相が試料中にランダムに分布している場合は、ある断面での対象とする相の面積率は体積率に等しいことが知られているため²⁷⁾、これに従った。

3. 実験結果

3.1 Sn-X 合金の熱履歴測定結果

Fig. 3 に Sn-25 mass% Pb により得られた凝固時の熱履歴

Fig. 3 Thermal history obtained in Sn-25 mass% Pb alloy.

Fig. 4 Thermal history obtained in Sn-2 mass% Ag alloy.

を示す。横軸は時間であり、初晶の晶出や共晶凝固の現象が読み取れるように時間幅は適宜調整した。Sn-25 mass% Pbの液相線温度¹²⁾(195℃)、さらに共晶温度¹²⁾(183℃)を超えて166.5℃まで冷却している。その間は電気炉の制御通り、0.05℃/sの速度で冷却していることがわかる。166.5℃で(β -Sn)の核生成に伴う復熱が起り、約191.6℃まで急激に上昇した。最高到達温度は液相線温度よりも低かった。その後、再度温度低下し、共晶凝固に伴う温度停滞が見られた。なお、共晶凝固の開始にあたり、わずかに過冷したことが認められる。また、実測からは共晶温度は185.1℃と読み取れる。この実験で用いた測温系では真の値よりも約2℃高く測定できていたと考えられる。ここで、初晶の核生成のための過冷度の実測値(ΔT_{exp})として、復熱を開始した最下点と復熱後の最高点との温度差と定義する。これに従えば、Fig. 3に示した例では、 ΔT_{exp} は25.1 Kであった。なお、実験的な過冷度の決定法については4.1で詳述する。

Sn-2 mass% Agで得られた熱履歴の一例をFig. 4に示す。本合金の共晶温度¹³⁾(221℃)以下の197.6℃まで過冷した後、初晶の晶出に伴う復熱が起り、225.0℃まで復熱した。その後、凝固開始時の過冷現象の後、共晶温度での停滞が見られた。全体的にはFig. 3に示したSn-Pb合金と大きく異なる点は見られなかった。本合金の共晶温度は222.0℃と読み取れるが、共晶温度で比較すると、本測温系では真の温度よりも1 K高く測定できたものと判断できる。また、 ΔT_{exp} は27.4 Kであった。

Sn-0.4 mass% Alの熱履歴をFig. 5に示す。やはり本合金系の共晶温度¹⁴⁾(228℃)よりも温度が下がり、220.7℃で初晶の核生成に伴う復熱が観測され、本合金の液相線温度¹⁴⁾よりも少し高い231.6℃まで温度が上昇した。その後、緩やかな冷却が続く。本合金系では共晶反応での明確な温度停滞は見られなかった。ここでの ΔT_{exp} は10.9 Kであった。

Fig. 6にSn-45 mass% Biの熱履歴の一例を示す。本合金の液相線温度¹⁵⁾(158℃)以下の150.7℃で初晶が核生成・成長したと思われ、156.1℃まで復熱した。復熱の様子がFig. 2からFig. 4に示した合金系とは異なる。すなわち、速やかに温度が上昇するのではなく、約50秒かけて緩やかに復熱したことが特徴として挙げられる。その後、温度の下降に転じ、共

Fig. 5 Thermal history obtained in Sn-0.4 mass% Al alloy.

Fig. 6 Thermal history obtained in Sn-45 mass% Bi alloy.

晶凝固の開始に際して比較的大きな過冷度が観測された。また、共晶温度で比較すると、平衡状態図の値¹⁵⁾(139℃)よりも2.9 K低く測定できていたと判断できる。なお、本合金系での ΔT_{exp} は5.4 Kであった。

Sn-0.6 mass% Cuで得られた熱履歴をFig. 7に示す。本合金の共晶温度(227℃)¹⁶⁾以下の224.6℃まで過冷したのち、初晶の晶出に伴う復熱が起り、液相線温度よりも少し高い

Fig. 7 Thermal history obtained in Sn-0.6 mass% Cu alloy.

Fig. 8 Thermal history obtained in Sn-6 mass% Zn alloy.

231.1°Cまで上昇した。その後、共晶温度と考えられる228.1°Cで停滞が見られた。共晶温度と比較すると、本測定系では1.1 K高く測定できていたと判断できる。なお、本合金系での ΔT_{exp} は6.5 Kであった。

Sn-6 mass% Znで得られた熱履歴をFig. 8に示す。本合金の液相線温度¹⁷⁾(206°C)を超えて冷却が進み、205.4°Cで初晶(β -Sn)の核生成・成長が起こったと考えられる。その後、緩やかに温度が上昇し、206.3°Cまで復熱した。その後、冷却に転じ、共晶凝固開始時のわずかな過冷を観測した後、共晶温度と考えられる199.0°Cでの停滞が250秒以上にわたって観測された。共晶凝固の継続時間が他の合金系よりも長いというのが特徴である。本合金系での ΔT_{exp} は0.9 Kであった。この小さな値は他の合金系との違いとして挙げられる。

3.2 Sn-X 合金の凝固組織

希王水でエッチング後、試料の中央部付近を光学顕微鏡により観察した。

Fig. 9にSn-25 mass% Pbの凝固組織の観察結果を示す。Fig. 9 a)は低倍率での観察結果である。白く観察できる相が(β -Sn)の初晶であり、そのパターンからデンドライト状に成長したと判断できる。(β -Sn)は体心正方晶構造(bct)であり、デンドライトの優先成長方向は[110]であることが知られている²⁸⁾。必ずしも立方晶のように二次枝が一次枝に対して垂直

Fig. 9 OM image of solidified structure of Sn-25 mass% Pb alloy. a) low magnification, b) high magnification.

Fig. 10 OM image of solidified structure of Sn-2 mass% Ag alloy. a) low magnification, b) high magnification.

Fig. 11 OM image of solidified structure of Sn-0.4 mass% Al alloy. a) low magnification, b) high magnification.

であるわけではないようであるが、少なくとも1種類の二次枝は[110]であると考えられ、主軸とは直交すると考えられる。Fig. 9 a)からは枝と見える角度は73°と読み取れる。これは(β -Sn)のデンドライトの成長が必ずしも観察面内になくことが原因であると考えられる。高倍率で観察した結果をFig. 9 b)に示す。白く、丸く見える相が初晶(β -Sn)であり、その周囲を白く見える共晶(β -Sn)と灰色に見える共晶(Pb)が層状を呈する共晶組織が埋めている。初晶(β -Sn)の周囲は共晶(Pb)が覆っていることが多く、共晶凝固の開始は初晶とは異なる第二相が初晶上で核生成することと判断できる。

Sn-2.0 mass% Agの凝固組織をFig. 10に示す。先と同様、a)は低倍率、b)は高倍率の観察結果である。初晶(β -Sn)は規則性を持って並んでいるように見えるが、分断しているものも多く、Sn-Pb合金ほどははっきりしない。初晶(β -Sn)の周囲は層状に見える共晶組織から構成されていることがわかる。明度から判断すると黒灰色に見える棒状の結晶が共晶 Ag_3Sn である。先と同様、初晶(β -Sn)と共晶(β -Sn)とは明度だけでは識別できない。なお、共晶 Ag_3Sn の整列の向きから、b)の視野内には2つの共晶セルが存在していたと判断できる。

Fig. 11 に Sn-0.4 mass% Al の凝固組織を示す。粗大で比較的等方的な初晶 (β -Sn) が見られ、それらの配列には規則性は認められない。共晶組織の部分を拡大して観察した結果が Fig. 11 b) である。初晶の周囲には棒状を呈し黒色の (Al) 相が (β -Sn) 相中に分散した共晶組織が観察できる。(Al) 相の方向の違いから、観察視野内には共晶セルが複数存在し、その境界が明瞭に確認できる。

Fig. 12 に Sn-45 mass% Bi の凝固組織を示す。低倍率で白く観察できるものが (β -Sn) であることは他の合金とも共通である。その配列にはかなり規則性が認められ、デンドライト状に成長したことがわかる。拡大した結果が Fig. 12 b) であるが、初晶の周囲の共晶組織は層状ではあるが形は崩れている。また、初晶 (β -Sn) の内部には灰色の粒状の結晶が多数認められる。これは明度から (Bi) 相であると考えられる。共晶温度において、初晶 (β -Sn) は 21 mass% の Bi を固溶することが平衡状態図から予想され¹⁵⁾、それが室温まで冷却されるにあたって、初晶 (β -Sn) 中に (Bi) が析出したものと考えられる。

Fig. 13 に Sn-0.6 mass% Cu の凝固組織を示す。ここでも白く観察できるものが (β -Sn) である。初晶 (β -Sn) は粗大な粒状を呈しており、配列からやはりデンドライト状に成長した

と考えられる。拡大して観察したものが Fig. 13 b) である。初晶の間隙に共晶 (β -Sn) と棒状の共晶 Cu_6Sn_5 からなる共晶組織が観察できる。

Sn-6 mass% Zn の凝固組織を Fig. 14 に示す。初晶 (β -Sn) が列をなしている部分があり、デンドライト状に晶出したことがわかる。拡大して観察した結果が Fig. 14 b) であるが、棒状に晶出した (Zn) 相が分散したように観察できる。

以上、全ての合金系について、過冷融液中で初晶 (β -Sn) が晶出し、その結晶間に共晶組織が形成していた。初晶の整列の程度や結晶のサイズは合金系によって異なったが、典型的な亜共晶合金の組織であった。

3.3 初晶 (β -Sn) の体積率

Fig. 9 から Fig. 14 に示したように、一部にはデンドライト状に整列している初晶 (β -Sn) もあったが、試料内に均一に分布していることは確認できた。初晶をその形態から認識し、測定視野内に占める面積率を求め、上部、中部、下部の三か所の平均値を算出した。その結果を Table 2 に示す。Sn-Bi 合金については上述したように、初晶 (β -Sn) 相の内部に析出した (Bi) 相が見られた。本研究では共晶温度での初晶 (β -Sn) の体積率を評価するため、これらの析出 (Bi) 相は無視した。

平衡状態図を用いて求めた推定値と、測定値と推定値との差を $\Delta f_{\beta\text{-Sn}}$ として記載した。なお、Sn-Al 系については前述の理由により $\Delta f_{\beta\text{-Sn}}$ は評価しなかった。Sn-X 系合金の多くの合金系では $\Delta f_{\beta\text{-Sn}}$ は 0.1~0.3 の間であったのに対し、Sn-Zn 系合金のみ 0 であったことが特徴として挙げられる。

4. 考 察

4.1 過冷度の定義

本来、初晶の晶出のための過冷度は、核生成温度と合金の液相線温度の差として定義される。しかし、そもそも採用する測定系において核生成温度および液相線温度が精度良く測定できるかの確認が必要である。

今回のような合金の凝固時の測温実験の場合、熱電対を用いるのが一般的である。熱電対による熱履歴測定では一般的に以下の 3 点の問題点がありうる。

①熱接点が測温すべき領域まで十分深く入っていないことにより真値が測定できない可能性がある。②高温のためあるいは反応性のために、熱電対保護管を薄くできないことから真値が測定できない可能性がある。③熱電対自身を含めた測温系に誤差があり、真値が測定できないことがある。

Table 2 Volume fraction of primary (β -Sn) phase and the difference between the equilibrium values obtained in Sn-X hypoeutectic alloys.

Alloy	$f_{\beta\text{-Sn}}$	$f_{\beta\text{-Sn}}^0$	$\Delta f_{\beta\text{-Sn}}$
Sn-25Pb	0.48	0.37	0.11
Sn-2Ag	0.65	0.43	0.22
Sn-0.4Al	0.76	—	—
Sn-45Bi	0.54	0.33	0.21
Sn-0.6Cu	0.61	0.33	0.29
Sn-6Zn	0.33	0.33	0.00

Fig. 12 OM image of solidified structure of Sn-45 mass% Bi alloy. a) low magnification, b) high magnification.

Fig. 13 OM image of solidified structure of Sn-0.6 mass% Cu alloy. a) low magnification, b) high magnification.

Fig. 14 OM image of solidified structure of Sn-6 mass% Zn alloy. a) low magnification, b) high magnification.

今回は極細の熱電対を試料の中心付近になるよう予め固定したこと、および熱接点近傍はアルミナセメントで薄く保護したのみとしたことによって、前述の①、②の問題点は回避できたと判断できる。したがって、測定した温度データには③の測温系の誤差が含まれる。その誤差は共晶温度と比較すると ± 3 Kの範囲内であった。このような状況下では、核生成時の最下点の温度も復熱後の最高点の温度も真値からずれている可能性がある。ここで、最下点の温度だけを採用し、平衡状態図や計算熱力学に基づく液相線温度との差を過冷度と定義するよりも、両方とも実測値とした方が一貫性に優れ、誤差が少ないと判断できる。そのため、著者の一人の以前の研究²⁹⁻³¹⁾においても、これに従って過冷度を定義した。したがって、今回も復熱前後の最下点と最高点との温度差を初晶の核生成のための過冷度とした。

ただし、初晶の核生成のための過冷度が大きい時には試料内外の熱バランスの関係から液相線温度まで復熱しない可能性がある。その場合には、実験的に決定する過冷度を小さく見積もってしまう危険性がある。しかし、今回の実験では1 K以下の小さな過冷度のグループと、5 K以上の大きな過冷度のグループで識別できたので、上記の危険性はあるものの得られる結論に変わりはないと判断できる。

4.2 初晶晶出時の過冷度と晶出量

3.1で述べた各合金での初晶晶出時の過冷度と初晶(β -Sn)の体積率との関係を Fig. 15 に示す。それぞれのプロットには Sn-X 系の第二元素の種類を表示した。筆者ら¹¹⁾は Sn-Pb 合金を用いて、初晶(β -Sn)の晶出時の過冷度の大きさと晶出する(β -Sn)の体積率との関係を調べた。その結果、Sn-Pb 合金では過冷度が小さくても平衡状態図からの予想値よりも大きいこと、また過冷度が大きい方が晶出量が大きくなる傾向があることを示した。今回の結果は、過冷度が大きいほど晶出量が大きくなる、という単純な結果ではないが、過冷度と晶出量との間には何らかの関係があることを示唆していると考えられる。

ここで、Sn-Zn 系合金だけが、過冷度が非常に小さくかつ初晶(β -Sn)の晶出量が平衡状態図からの予測値に合致したとい

Fig. 15 Relationship between undercooling for nucleation of primary (β -Sn) phase and the difference between volume fraction of primary (β -Sn) phase obtained in Sn-X alloys and their equilibrium values.

う、極めて特異な例であることがわかる。

4.3 Sn-Zn が特異である理由

4.3.1 (β -Sn) 相の核生成が容易である理由の推定

古典的核生成理論は純物質の核生成の考え方であるが、この考え方を利用して、Sn-X 系の初晶(β -Sn)の核生成・成長について定性的に検討を加える。

(1) 純物質の核生成

半径 r の球形の固相状の物体が、ある過冷度の融体中に生成する場合の自由エネルギー変化は次のように示せる^{32,33)}。

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma \quad [1]$$

ここで、第一項の ΔG_V は過冷度 (ΔT) の過冷融体から固相になる際の自由エネルギー変化であり、凝固の駆動力に相当する。これは次のように示せ、過冷度に正比例する。

$$\Delta G_V = \frac{L \cdot \Delta T}{T_M} \quad [2]$$

ここで、 L は凝固潜熱であり、 T_M は融点である。

[1] 式の第一項は負であり、固相になることによって自由エネルギーは減少する。また、第二項の σ は固液界面エネルギーである。固相状の物体ができることにより、界面を形成する仕事に相当する。第二項は正であり、固相になることによって自由エネルギーは増加する。[1] 式を模式的に図示したものが Fig. 16 であり、[1] 式の第一項と第二項の合計として示される。合計のエネルギー変化は r^* で最大値をとる。 r^* に達するまでは固相状の物体ができて自由エネルギーは増加するために、固相状の物体は消滅する。しかし、たまたま r^* を超える固相状の物体が形成すれば、それ以降は、 ΔG は減少に転ずるために、自発的に固相への変態が進む。ここで、 r^* が小さいほど、偶然にそのサイズの固相状の物体ができる可能性が高くなるために核生成が起こりやすいと考えられる。また、 r^* での自由エネルギー変化 (ΔG^*) は核生成のための活性化エネルギーに対応すると考えられるが、この値が低く

Fig. 16 A schematic diagram for Gibbs free energy change for transformation from liquid to solid in undercooled melt.

なっても核生成が起こりやすくなると考えられる。

(2) Sn-X 系への適用の試み

純物質の場合、液相から固相への自由エネルギー変化量は [2] 式のように示せた。合金の場合、晶出する固相は溶質元素を分配係数に応じて固溶するものの、今回の合金系である Sn-X 系では (β -Sn) 相である。溶質の種類と量によって凝固潜熱は変化する可能性はあるが、ここでは変わらないと考える。また、核は非常に小さいので、固相率の増加の温度依存性は無視できるものとする。以上のような仮定を置けば、固相への変態の駆動力は合金の種類によらず、過冷量の増加により増加すると考えられる。

Fig. 15 を過冷度の大小で比較したものを Fig. 17 に示す。ここでは過冷度が小さい場合を ΔT_1 、大きい場合を ΔT_2 として表示した。前述のように、[1] 式の ΔG_V は過冷度が大きくなると大きくなるため、 ΔT_2 の場合の方が [1] 式の第 1 項はより負側に表示される。一方、界面を形成するための固液界面エネルギーは温度に大きく依存しないと考えられるために、一点鎖線で示すように過冷度には依存しない。したがって、合計の自由エネルギー変化は過冷度の小さい ΔT_1 の時の太実線に対して、過冷度の大きい ΔT_2 の太破線のように変化する。 r^* 、 ΔG^* ともに小さくなるため、核生成は過冷度の大きい方が起こりやすいと考えられる。

今回の研究の範囲では、Sn-Zn 以外と比較して、Sn-Zn 合金では (β -Sn) の晶出時の過冷度が非常に小さかった。つまり、過冷量が小さくても容易に核生成したわけであり、これは Fig. 17 を用いた上記の議論とは矛盾する。[1] 式に示した通り、核生成には第 1 項の固相状の体積に依存する項と第 2 項の固相状の表面積に依存する項の 2 つのみが関与する。今、第 1 項は逆方向に作用するので、第 2 項が大きく変化して、全体としては核生成が容易になるように、 r^* が小さく、または ΔG^* が小さくなったと考えられる。これを模式的に示したものが、Fig. 18 である。基準となる過冷度の値 (ΔT_1) と固液界面エネルギーの値の基準値 (σ_1) の時の核生成に伴う自由エネルギー変化を太実線で示す。それに対し、過冷度が小さくなるが (ΔT_3)、界面エネルギーの値が大幅に小さくなった (σ_2) 場合の自由エネルギー変化を太一点鎖線で示す。仮に過冷

Fig. 17 Schematic diagrams for Gibbs free energy change for nucleation in undercooled melt as a function of undercooling.

度が ΔT_3 で示すように小さくなくても、界面エネルギーの値が σ_2 になり、[1] 式の第 2 項が細い破線から太い破線のように変化すれば、核生成のための臨界点は矢印で示したように左下へ大きく移動する。このように変化すれば、仮に過冷度が小さくなくても、核生成は容易になると考えることができる。

固液界面エネルギーが大幅に小さくなるには、(a) 不均一核生成の可能性、(b) Zn が合金元素として添加されることによる効果、の 2 つの可能性が考えられる。

(a) 不均一核生成の可能性

不均一核生成の核となりうるものとして、今回の合金系や採用した実験操作からは、添加された合金元素の酸化物が考えられる。それぞれの元素の酸化物の標準生成自由エネルギーの値が酸化物生成の難易度の目安となる。これは一般に次式のような温度依存性を加味した式が報告されている³⁴⁾。

$$\Delta G = A + BT \quad (\text{kJ/mol}) \quad [3]$$

今回用いた合金元素について、上式の A および B の値を Table 3 に列挙する。ここでは液相の純金属 X が 1 モルの酸素と反応して固相の酸化物になる反応の値を用いた。ただし、 Ag_2O については液相の Ag が反応する場合のデータが見当たらなかったため、固相の Ag が固相の Ag_2O になる反応の自由エネルギー変化の値を用いた。ほとんどのデータが高温での値であるが、低温まで外挿できるものと考えた。200–700 K の範囲で、酸化物の標準生成自由エネルギーを Fig. 19 に示

Fig. 18 Schematic diagrams for Gibbs free energy change for nucleation in undercooled melt as functions of undercooling and surface energy.

Table 3 Standard free energy change for the formation of oxides. $\Delta G^0 = A + BT$ (kJ mol⁻¹)

Oxide	A	B
SnO ₂	-579.81	0.20409
2 PbO	-439.34	0.20040
2 Ag ₂ O	-61.53	0.13405
$\frac{2}{3}$ Al ₂ O ₃	-1126.89	0.21881
$\frac{2}{3}$ Bi ₂ O ₃	-390.74	0.19399
2 Cu ₂ O	-380.11	0.17735
2 ZnO	-712.54	0.21591

Fig. 19 Standard formation energy for oxides concerning to the Sn-X alloys used in this study.

す。これらは純物質が酸化する時の値であり、Sn の溶媒に溶質として含まれる場合の挙動ではない。しかし、酸化の目安にはなると考えられる。この図によると、今回用いた Sn-X 系合金の中では、溶媒の Sn よりも酸化しやすい元素は Al と Zn であることがわかる。よって、Sn 合金中では Al_2O_3 あるいは ZnO が存在する可能性がある。

Sn-Al 合金の熱履歴は Fig. 5 に示したように、初晶 (β -Sn) の生成に伴う過冷度は 10.9 K であり、大きかった。これから、Sn-Al 合金融液中に Al_2O_3 は生成していたとしても、これは (β -Sn) に対して有効な核生成サイトとして作用しなかったと考えられる。また、本実験ではすべての合金をアルミナするつぽで溶解し、アルミナ製の絶縁管に通した熱電対により熱履歴を測定していた。仮に Al_2O_3 が不均一核として有効であれば、すべての合金系に対して小さな過冷度のデータが得られたはずである。以上より、 Al_2O_3 は (β -Sn) 相の核生成を容易にするとは考えられない。

一方、Sn-Zn 合金については、生成した ZnO が (β -Sn) 相の核生成サイトとして作用したことは十分に考えられる。しかし、ZnO は非晶質になると報告している例³⁵⁾もあり、(β -Sn) 相の核生成サイトになっているかどうかについてはさらに詳細な研究を進める必要がある。

(b) 合金元素としての Zn の効果

今回用いた溶質元素のうち、平衡状態図によって共晶温度での最大固溶量がゼロとみなせるのは、Ag, Cu である。他の、Pb, Bi, Zn は程度の差はあるものの、固溶量が明記されている^{12,13,15-17)}。Sn-Zn 系については、共晶温度で最大固溶を示し、その値は 0.3 mass% である¹⁷⁾。また、共晶温度で Zn の固液間での平衡分配係数を算出すると、 $k=0.03$ となり、比較的小さな値である。

例えば溶鉄に酸素や硫黄がわずかに添加されることによって、その表面張力が大幅に低下することが知られている³⁶⁾。この例のように、わずかに固相に固溶することによって、固液間の界面エネルギーを低下させる可能性がある。また、凝固しつつあるとき、固液界面で局所平衡が成り立つと考えら

れるが、上述のように Zn の平衡分配係数は小さいために、固液界面の液相濃度が高くなることによって、界面の物性値が変化することも考えられる。さらに、固液界面で Zn 原子が吸着することによって、局所平衡値以上に界面で Zn 濃度が高くなり、界面の物性値がさらに大きく変化することも考えられる。

一方、固液界面エネルギーには直接関係ないが、Zn が固溶することによって、(β -Sn) 相が固相になりやすくなる可能性がある。これは過冷合金融液中での液-固の変態の自由エネルギー変化が大きくなることに対応し、液相中での Sn 原子と Zn 原子との相互作用が大きくなること、もしくは固相中での Sn 原子と Zn 原子の相互作用が小さくなることに相当する。これらの結果として平衡状態図があるが、Sn-Zn 系の平衡状態図の形は他の合金系の形と大きな違いは認めにくい。しかし、上記の様な液相内、固相内での相互作用の差が初晶 (β -Sn) 相の核生成に何らかの作用をした可能性は否定できない。

以上、(b) で述べた可能性はいずれも推測の域を出ないものである。今後、各項目について実験的、理論的に検討する必要がある。

4.3.2 Sn-X 系合金の初晶 (β -Sn) 相の体積率

本研究では Sn-X 合金の凝固において、初晶 (β -Sn) の体積率が平衡値よりも過大である、という事象に普遍性があるかについて検討した。X が Pb, Ag, Bi, Cu については上記の事象が当てはまるものの、Zn については当てはまらないことが明らかになった。同時に Sn-Zn 系合金では初晶 (β -Sn) の核生成のための過冷度が他の合金系と比較して極めて小さいということも明らかになった。初晶の核生成のための過冷度が小さいということ、初晶の晶出量が平衡値通りである、ということが直接対応することかどうかは未だに不明であるが、何らかの影響を及ぼしていると思われる。

Sn-X 系合金では Zn を除いて多くの合金系で初晶 (β -Sn) の体積率が過大であることが一般的であった。過大に晶出する原因を解明し、平衡状態図通りに制御する方策を明らかにすることが研究プロジェクトの目標となる。過大に晶出する原因は現状では不明であるが、Sn-Zn 系における Zn の効果を解明することが過大に晶出する原因を明らかにするための手掛かりになると思われる。実験的、理論的に解明することが今後の課題である。

5. 結 論

Sn-X 系共晶合金の垂共晶組成の合金を用いて、るつぽ内で一定冷却速度の下で凝固させた際の、核生成のための過冷度と初晶体積率との関係を実験的に調査した。その結果、以下の 4 点が明らかになった。

(1) X として Pb, Ag, Al, Bi, Cu を用いた場合は、初晶 (β -Sn) 相の晶出のための過冷度は 5 K 以上であり大きかったのに対し、X として Zn を用いた場合は 0.9 K と極めて小さかった。

(2) X として Pb, Ag, Bi, Cu を用いた場合は、初晶 (β -Sn) 相の体積率はそれぞれの平衡状態図から「てこの法則」を用い

て予測した値よりも大きかった。一方, Zn を用いた場合は, 予測値と極めて良い一致を示した。

(3) Sn-Zn 系合金でのみ初晶晶出のための過冷度が小さくなり, 晶出する初晶(β -Sn)の体積率が平衡状態図通りとなった原因は不明である。

(4) Sn-Zn 系合金では初晶晶出のための過冷度が小さくなったことから, 核生成を容易にする何らかの作用があったものと推定される。

文 献

- 1) S. K. Kang and A. K. Sarkhel: J. Electron. Mater. **23**(1994) 701-707.
- 2) K. Suganuma: Scr. Mater. **38**(1998) 1333-1340.
- 3) M. E. Loomans and M. E. Fine: Metall. Mater. Trans. A **31A**(2000) 1155-1162.
- 4) I. E. Anderson, J. C. Foley, B. A. Cook, J. Harringa, R. L. Terpstra and O. Unal: J. Electron. Mater. **30**(20001) 1050-1059.
- 5) H. Springer, A. Szczepaniak and D. Raabe: Acta Mater. **96**(2015) 203-211.
- 6) Y.-P. Su, C.-S. Wu and F.-Y. Ouyang: J. Electron. Mater. **45**(2016) 30-37.
- 7) J. W. Xian, S. A. Belyakov and C. M. Gourlay: J. Electron. Mater. **45**(2016) 69-78.
- 8) L. Snugovsky, P. Snugovsky, D. D. Perovic, T. Sack and J. W. Rutter: Mater. Sci. Technol. **21**(2005) 53-60.
- 9) Y. Takamatsu, H. Esaka and K. Shinozuka: J. Japan Inst. Metals **75**(2011) 341-347.
- 10) Y. Takamatsu, H. Esaka and K. Shinozuka: J. Electron. Mater. **41**(2012) 2035-2044.
- 11) R. Yoshimura, H. Esaka and K. Shinozuka: Mater. Sci. Forum **827-829** (2015) 73-77.
- 12) T. B. Massalski: *Binary Phase Diagrams*, (ASM Metals Park, Ohio, USA, 1987) pp. 1845-1848.
- 13) T. B. Massalski: *Binary Phase Diagrams*, (ASM Metals Park, Ohio, USA, 1987) pp. 69-71.
- 14) T. B. Massalski: *Binary Phase Diagrams*, (ASM Metals Park, Ohio, USA, 1987) pp. 167-170.
- 15) T. B. Massalski: *Binary Phase Diagrams*, (ASM Metals Park, Ohio, USA, 1987) pp. 540-541.
- 16) T. B. Massalski: *Binary Phase Diagrams*, (ASM Metals Park, Ohio, USA, 1987) pp. 964-965.
- 17) T. B. Massalski: *Binary Phase Diagrams*, (ASM Metals Park, Ohio, USA, 1987) pp. 2082-2086.
- 18) Y. Nagatomo, H. Esaka and K. Shinozuka: J. Japan Inst. Metals **79**(2015) 280-286.
- 19) A. G. C. Gwyer: Z. Anorg. Chem. **49**(1906) 311-316.
- 20) É. Bonnier, F. Durand and G. Massart: C. R. Acad. Sci. Paris, **259**(1964) 380-383.
- 21) H. Ohtani and K. Ishida: J. Electron. Mater. **23**(1994) 747-755.
- 22) B.-J. Lee, C.-S. Oh and J.-H. Shim: J. Electron. Mater. **25**(1994) 983-991.
- 23) J. Vizdal, M. H. Braga, A. Kroupa, K. W. Richter, D. Soares, L. F. Malheiros and J. Ferreira: Calphad **31**(2007) 438-448.
- 24) M. H. Braga, J. Vizdal, A. Kroupa, J. Ferreira, D. Soares and L. F. Malheiros: Calphad **31**(2007) 468-478.
- 25) W. Oelson and K. F. Golücke: Arch. Eisenhüttenwes. **29**(1958) 689-698.
- 26) Y. Miyauchi, H. Esaka, M. Tamura and K. Shinozuka: J. Japan Inst. Metals **72** (2008) 804-811.
- 27) T. Sakuma: *Zairyoukensaho*, (The Japan Inst. Metals, Sendai, Japan, 1978) 29-31.
- 28) W. Kurz and D. J. Fisher: *Fundamentals of Solidification*, (Trans Tech Publication, Aedermannsdorf, Switzerland, 1992) pp. 63-92.
- 29) H. Esaka, T. Shimada, S. Mizoguchi and H. Kajioka: J. Japan Inst. Metals **54**(1990) 1099-1105.
- 30) H. Esaka, T. Shirakami, T. Mizoguchi and S. Ogibayashi: Tetsu-to-Hagané **81**(1995) 631-636.
- 31) T. Kajitani, H. Esaka, M. Wakoh, H. Misumi and S. Ogibayashi: Tetsu-to-Hagané **81**(1995) 1055-1060.
- 32) J. A. Dantzig and M. Rappaz: *Solidification*, (EPFL Press, Lausanne, Switzerland, 2009) pp. 249-285.
- 33) M. E. Glicksman: *Principles of Solidification*, (Springer, New York, USA, 2011) pp. 273-301.
- 34) K. Itagaki: *Extractive Metallurgy*, (The Japan Institute of Metals, Maruzen, Sendai, 1999) pp. 175-188.
- 35) H. Kato and T. Nakahara: Mater. Trans. **54**(2013) 2109-2118.
- 36) T. Tanaka and S. Hara: Materia Japan **36**(1997) 47-54.