



Title	Pbを含まない環境調和型はんだ合金の液体状態における表面張力に関するデータベースの構築
Author(s)	田中, 敏宏
Citation	池谷科学技術振興財団年報. 2000, 11, p. 104-108
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/26350">https://hdl.handle.net/11094/26350</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## Pb を含まない環境調和型はんだ合金の液体状態における表面張力に関するデータベースの構築

大阪大学大学院工学研究科

田 中 敏 宏

(昭和32年4月生)



### 1. 緒 言

自動車、電化製品などの廃棄物からの Pb の溶出が近年問題となっており、現在 Pb を含有しないはんだ合金の開発が急がれている。従来のはんだ合金は Pb-Sn 共晶合金を基本としており、Pb を含有せずに従来合金と同等の性能を有する合金を開発するには、Sn などを主成分とした3成分以上の組合せが必要となる。しかしながら、3元系以上の合金系に対して、はんだ合金の基本的性質として、液相線温度、固相線温度、表面張力、粘度、機械的性質などの複数の物性を最大公約的に満たす金属の組合せと有効な組成を見つけるためには、膨大な実験の実施が必要となる。そこで、本研究では、状態図、表面張力、粘度について、平衡状態図計算用に開発された熱力学データベースを用いて、これらの物性値を推算するシステムを考案し、一連の熱力学データからこれら複数の物性値を同時に推算・評価するシステムの構築を試みた。また、特に情報の少ない表面張力については、熔融 Sn-Bi, Sn-In, Sn-Sb および Sn-Ga 合金の表面張力を静滴法を用いて測定し、測定値の蓄積を進めた。さらに、実用プロセスにおいては一般に種々の酸素分圧雰囲気下で処理が行われているが、熔融金属の表面張力の値は、酸素の影響をきわめて受けやすく、酸素分圧依存性を明ら

かにする必要がある。そこで、熔融 Sn-Ag 合金の表面張力の酸素分圧依存性についても測定を行った。最後に上記の実測値と計算システムを組み合わせ、推算・予測が可能な環境調和型はんだ合金の液体状態における表面張力に関するデータベースの構築を行った。

### 2. 溶融合金の表面張力の測定

溶融合金の表面張力の測定は静滴法を用いて行った。この方法は、水平基板上の液滴の形状を撮影し、その形状から Laplace の式を用いて表面張力を求める手法である。本実験で用いた装置の概略図を図1に示す。炉の発熱体にはニクロム線、または SiC 発熱体を用いた。炉心管は透明石英製で、側面には観測窓が設けられており、昇温後、この窓から炉内の基板上に滴下した液滴の形状を CCD カメラを用いて撮影できる。試料の温度は基板直下に設置した熱電対 (R 熱電対) を用いて測定した。基板の上方にはアルミナ製のるつぼが設置されており、試料を融解させた後、アルミナ製の押し出し棒を用いて、るつぼの底部の穴から液滴を基板上に滴下させることができる。基板は直径 2 cm のサファイア製または黒鉛製の円盤を用いた。光源には通常のランプおよび He-Ne レーザーを用いた。炉内の雰囲気は、酸素を含まな

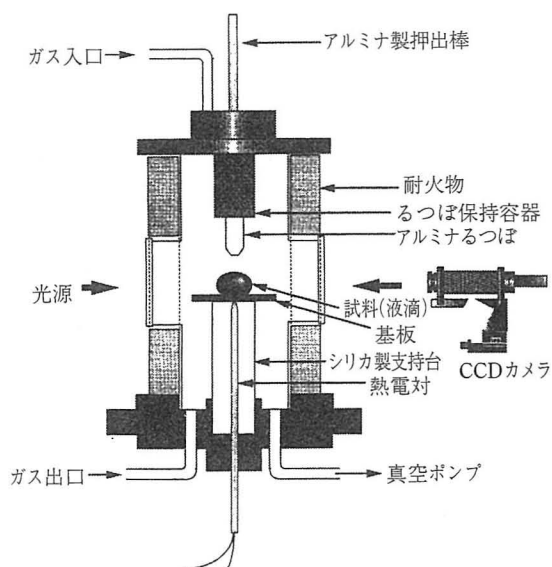


図1 実験装置（静滴法）

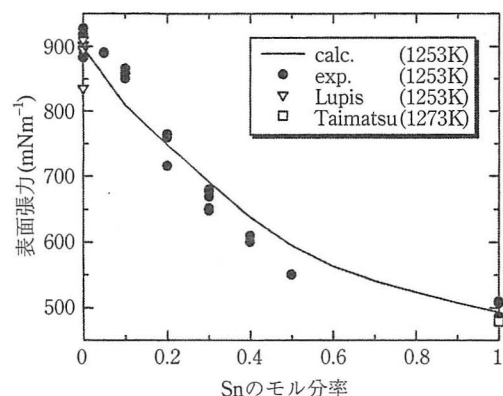


図2 溶融 Sn-Ag 合金の表面張力

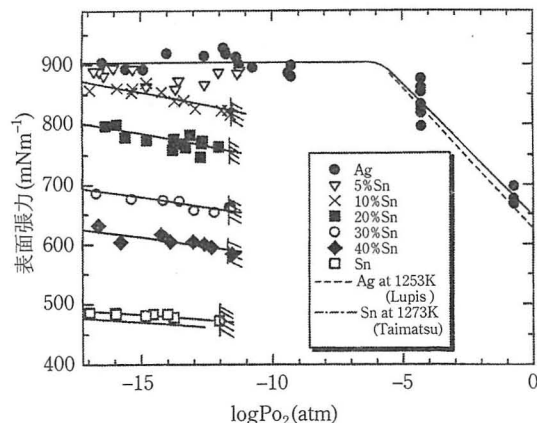


図3 溶融 Sn-Ag 合金の表面張力に及ぼす酸素の影響

い場合には純  $H_2$  ガスとした。また、酸素分圧の制御には  $CO_2-H_2$  混合ガスを用いた。また、ジルコニア製固体電解質酸素センサを炉内に設置し、酸素分圧の測定を行った。溶融合金の液滴は  $512 \times 512$  画素の CCD カメラを用いて撮影し、画像をコンピュータに取り込んだ。さらに画像処理ソフトを用いて、液滴画像の二値化処理を行った後、液滴の輪郭を計測した。液滴の形状から体積（密度）を求め、さらに Laplace の式を用いて溶融合金の表面張力を求めた。

本実験では溶融 Sn-Bi, Sn-In, Sn-Sb, Sn-Ga および Sn-Ag 合金の表面張力の測定を行った。1例として溶融 Sn-Ag 合金の表面張力の濃度依存性を図2に示す。同図には、後述の熱力学計算結果ならびに文献値<sup>1,2)</sup>も併せて示した。また、同系については表面張力の酸素分圧依存性も測定した。その結果を図3に示す。同図の結果より、溶融 Sn の表面張力の酸素分圧依存性は、溶融 Ag の場合と比べて小さく、また溶融 Sn-Ag 合金系の表面張力の酸素分圧依存性は Sn の影響を強く受けていることが分かる。

### 3. 溶融合金の表面張力の熱力学計算

本研究では上記の表面張力の測定と併行して、平衡状態図計算用の熱力学データベースを利用して、溶融合金やイオン性融体の表面張力を計算する試みを行った。溶融合金のみならず、イオン性融体に対しても表面張力の計算が可能となるように、A-B 2元系溶液の表面張力  $\sigma$  に対して Butler の式<sup>3)</sup>を基にして、次の式を導出した<sup>4,5,6)</sup>。

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_A + \frac{RT}{A_A} \ln \frac{D_A^S}{D_B^S} + \frac{1}{A_A} G_A^{E,S}(T, N_B^S) \\ &\quad - \frac{1}{A_A} G_A^{E,B}(T, N_B^B) \\ &= \sigma_B + \frac{RT}{A_B} \ln \frac{D_B^S}{D_B^B} + \frac{1}{A_B} G_B^{E,S}(T, N_B^S) \\ &\quad - \frac{1}{A_B} G_B^{E,B}(T, N_B^B) \quad \dots (1)\end{aligned}$$

ここで、 $\sigma_X$ は純液体成分 X の表面張力、 $A_X = N_0^{1/3} V_X^{2/3}$ は純液体成分 X のモル表面積であり、純液体 X のモル体積  $V_X$ から計算できる。添え字の B と S はバルクと表面を表している。ここでは、「表面」は物質最外面の単原子層を仮定している。 $D_X^P = d_X N_X^P / (d_A N_A^P + d_B N_B^P)$  はイオン径分率で、 $d_X$ は成分 X の正イオンと負イオンの半径の和であるが、金属成分の場合には  $d_A = d_B$  とし、 $D_X^P = N_X^P$ となる ( $X=A$  or  $B$ ,  $P=S$  or  $B$ )。  $G_X^{E,P}(T, N_B^P)$  はバルク ( $P=B$ ) および表面 ( $P=S$ ) における成分 X の部分モル過剰自由エネルギーで、カッコ内の温度  $T$  と B 成分のモル分率  $N_B$  の関数である。(1) 式においてバルクにおける  $G_X^{E,B}(T, N_B^B)$  は熱力学データベースから直接得られるが、表面に対する  $G_X^{E,S}(T, N_B^S)$  については、Speiser ら<sup>7,8)</sup>の提案に基づく次式を利用する<sup>4,5,6)</sup>。

$$G_X^{E,S}(T, N_B^S) = \beta^{MIX} \cdot G_X^{E,B}(T, N_B^S) \quad \dots(2)$$

ここで、(2) 式は  $G_X^{E,S}(T, N_B^S)$  が  $G_X^{E,B}(T, N_B^B)$  と同じ関数形を有しているが、濃度が  $N_B^S$  に置き換わっていることを示している。さらに右辺には  $\beta^{MIX}$  が掛けられている。 $\beta^{MIX}$  は表面とバルクにおける配位数の比  $Z^S/Z^B$  に対応するパラメータである。たとえば、Speiser ら<sup>7,8)</sup>は最密充填構造を仮定して  $\beta^{MIX} = Z^S/Z^B = 9/12 = 0.75$  と考えている。しかしながら、 $\beta^{MIX}$  の値については、液体に対する  $Z^S/Z^B$  の値を厳密には評価できず、さらに、表面における緩和構造の形成など、 $Z^S/Z^B$  以外の因子の影響も受けると考えられる。特に、イオン性融体に対しては表面における分極の効果が自由エネルギーに影響するため、配位数の比だけでは  $\beta^{MIX}$  の値は決まらないことが明らかとなった。そこで、筆者らは、表面緩和の影響やイオン性融体における分極の効果を考慮して次の関係を導出した<sup>4,5,6)</sup>。

$$\beta^{MIX} = (Z^S)/Z^B = 0.83 \quad \text{溶融合金} \quad \dots(3)$$

$$\beta^{MIX} = \{(Z^S)/Z^B\} \cdot (1/\xi^4) = 1.1$$

イオン性混合融体  $\dots(4)$

ここで、 $(Z^S)/Z^B$  は見かけの配位数比 (混合溶融塩に対しては 0.94)、 $\xi$  はイオン性融体における表面緩和によるイオン間距離の変化率 ( $\xi = 0.97$ ) である。(1) ~ (4) 式は多成分系溶融合金に対しても拡張できる。

溶融合金の表面張力  $\sigma$  は (1) 式を用いて次の手順で計算できる。

- ①温度  $T$  と溶融合金の濃度  $N_B^B$  を設定する。
- ②上記の温度に対する純成分の表面張力とモル体積のデータを (1) 式に代入する。
- ③上記の温度、濃度に対するバルク相の部分モル過剰自由エネルギーを求め、(1) 式に代入する。
- ④これより、(1) 式は  $N_B^S$  を未知数とする方程式になる。そこで、(1) 式を数値解析により解いて  $N_B^S$  を求め、得られた  $N_B^S$  の値を再度、(1) 式に代入することによって溶融合金の表面張力  $\sigma$  の値を求める。

溶融 Sn-Ag 合金に対する計算結果を図 2 に示す。同図に示すように、計算結果は実験値をよく再現しており、他の溶融合金系に対しても、熱力学データベースを利用して溶融合金の表面張力を評価できることを確認した。

#### 4. Pb を含まない環境調和型はんだ合金の液体状態における表面張力に関するデータベースの構築

溶融合金の粘度については、Seetharaman ら<sup>9)</sup>が過剰自由エネルギーを直接利用できるモデルを提案している。計算式は下記のとおりである。

$$\eta = \frac{hN\rho}{M} \exp\left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad \dots(5)$$

ここで、 $\eta$  は粘度、 $h$  はプランク定数、 $\rho$  は密度、 $N$  はアボガドロ数、 $M$  は各成分の分子量に

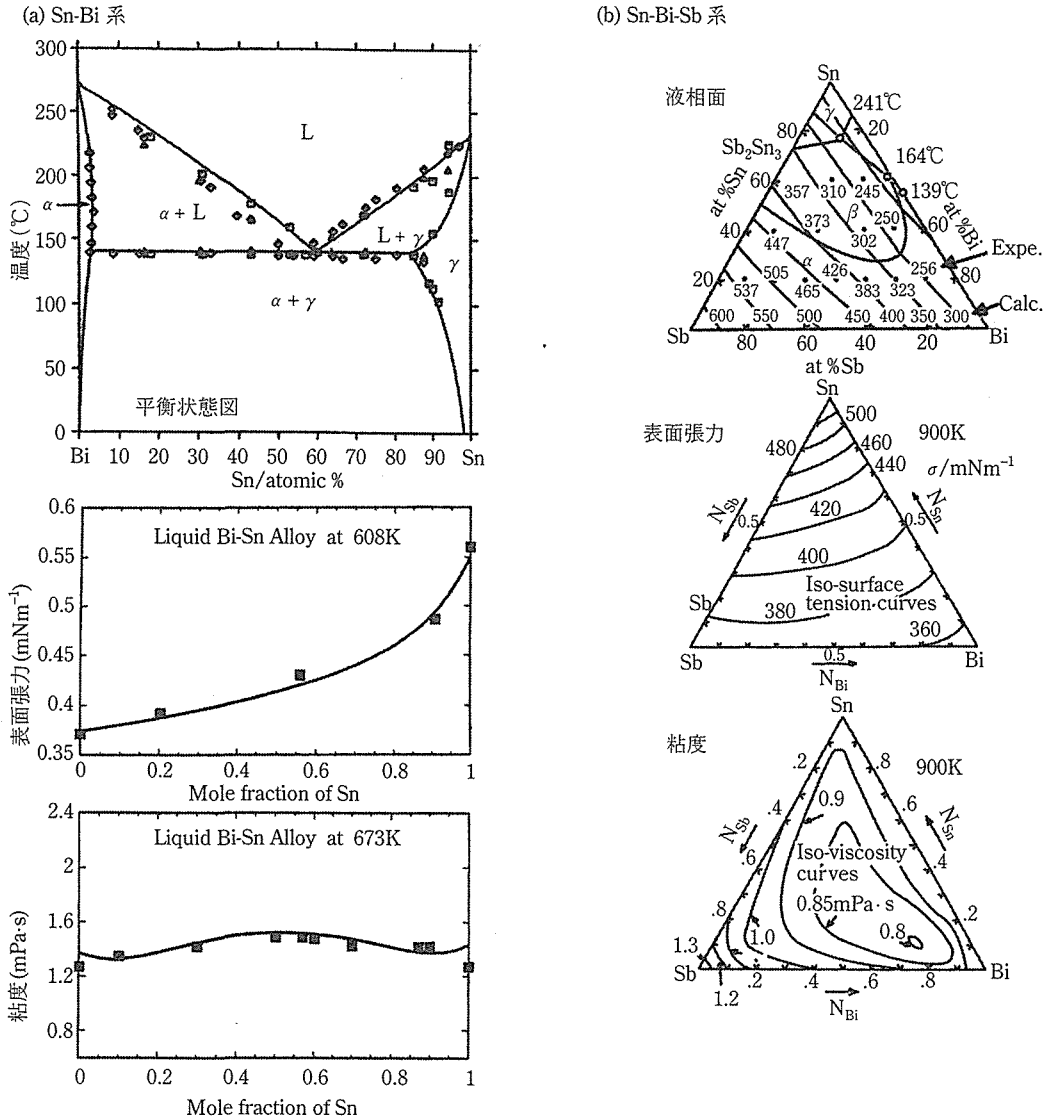


図4 Sn-Bi 2元系ならびに Sn-Bi-Sb 3元系における平衡状態図, 表面張力および粘度

濃度の重みをかけた和である。また、 $\Delta G^*$ は活性化エネルギーに相当するエネルギー項で、次式で与えられている。

$$\Delta G^* = \sum N_i \Delta G_i^* + \Delta G_{\text{Mix}}^* \quad \dots (6)$$

$$\Delta G_{\text{Mix}}^* = RT \sum N_i \ln N_i + \Delta G^{\text{Ex}} \quad \dots (7)$$

上式において、 $\Delta G_i^*$ は(5)式を純粋な溶融金属に適用した場合の活性化エネルギーであり、あらかじめ各種純成分に対して求めておく必要が

ある。また、 $\Delta G^{\text{Ex}}$ は過剰自由エネルギーで、熱力学データベースから直接求められる。これより、熱力学データを用いて、粘度の評価も可能となる。

前節までに求めた溶融合金の表面張力の実験値、および過去に蓄積されている測定値を整理し、さらに熱力学データベースを利用して、Pbを含まない環境調和型はんだ合金の液体状態における表面張力に関するデータベースの構築を行った。また、上述の粘度の計算も加え、熱力学データベー

スを基盤として、平衡状態図、表面張力、粘度の同時評価が可能なシステムを構築した。例として、Sn-Bi 2 元系合金ならびに Sn-Bi-Sb 3 元系合金に対する結果を図 4 に示す。なお、ここでは熱力学データとして Ohtani and Ishida<sup>10)</sup>の値を用いた。

## 5. 結 言

本研究では、溶融合金における表面張力の測定値の蓄積を進めるとともに、一連の熱力学データから平衡状態図、表面張力、粘度などの複数の物性値を同時に推算・評価するシステムを作製し、推算・予測が可能な環境調和型はんだ合金の液体状態における表面張力に関するデータベースの構築を行った。

## 文 献

1) Bernard, G., C. H. P. Lupis : *Metall. Trans.*,

2 : 2991 (1971).

2) Taimatsu, H., R. Sangiorgi : *Surface Science*, 261 : 375 (1992).

3) Butler, J. A. V. : *Proc. Roy. Soc. A*, 135 : 348 (1932).

4) Tanaka, T., S. Hara, M. Ogawa, T. Ueda : *Z. Metallkunde*, 89 : 368 (1998).

5) Tanaka, T., K. Hack, S. Hara : *MRS Bulletin*, 24 : 45 (1999).

6) Tanaka, T., S. Hara : *Electrochemistry*, 67 (6) : 573 (1999).

7) Speiser, R., D.R. Poirier, K. Yeum : *Scripta Metall.*, 21 : 687 (1987).

8) Yeum, K., R. Speiser, D.R. Poirier : *Metall. Trans. B*, 20B : 693 (1989).

9) Seetharaman, S., D. Sichen : *Metall. Mater. Trans. B*, 25B : 589 (1994).

10) Ohtani, H., K. Ishida : *J. Electro. Mater.*, 23 : 747 (1994).