

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：52301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03859

研究課題名(和文) Sn-Bi基合金の超塑性変形メカニズムの解明

研究課題名(英文) Explication of the mechanism of superplasticity of Sn-Bi based alloys

研究代表者

山内 啓 (Yamauchi, Akira)

群馬工業高等専門学校・機械工学科・准教授

研究者番号：60396520

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：Sn-Bi合金の延性改善と耐衝撃性向上を目的として、合金各種Sn-Bi基合金の機械的性質や接合特性について調査し、Sn-Bi基合金の超塑性変形メカニズムを明らかにしようとするものである。様々な添加元素による実験を行った結果、初晶の結晶粒径が10数ミクロン程度のSn-Bi合金へSnあるいはBiに固溶する元素(Cu、Ni、Sb、Znなど)を添加することで、脆性改善が確認された。また、高温(60℃以上)・低ひずみ速度の条件においては、伸びが200%をこえる超塑性挙動を示すことが明らかとなった。さらに、Sn-Bi-Cu合金の超塑性変形についてその変形メカニズムを提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、Sn-Bi合金の変形挙動を力学的・金属組織学的に調査することにより、添加元素の影響を材料学的に明らかにした。また、Sn基合金の超塑性変形挙動については報告されていたものの、そのメカニズムについてはこれまで不明であったが、本研究成果により初めてSn-Bi合金の超塑性変形メカニズムを明らかにしたことは学術的に高い意義を持つ。このような変形機構により低温接合技術は汎用的に使用される可能性が広がり、その接合体の長寿命化も期待されることから、今後の実装技術の発展などによる社会的意義が高く、実装分野における貢献度も高い。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to clarify the conditions and mechanism of superplasticity in the Sn-Bi based alloys in order to improve the ductility of Sn-Bi based alloys. These experimental results was found that the improvement of the ductility of Sn-Bi based alloys in the addition of Cu, Ni, Sb, Zn. It was found the superplastic behavior at high temperature (more than 333 K) and low strain rates (under  $5.25 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ). From the results of the microstructure observation after superplasticity, it was observed that the primary crystal Sn grains could not deform along the axial direction. Consequently, the eutectic microstructure contributed to the superplastic deformation of Sn-Bi based alloys.

研究分野：機械材料

キーワード：Sn-Bi合金 超塑性 鉛フリーはんだ 接合 低融点

## 1. 研究開始当初の背景

廃棄された電子部品のはんだ材料 (Sn-Pb) が酸性雨により溶け出して地下水を汚染する問題から始まり、ヨーロッパで鉛を含む6種類の有害物質が規制された (WEEE (使用済み電気・電子機器に関する指令) & RoHS 指令 (有害物質の使用禁止指令) の導入 (2002年))。これにより、世界的にはんだの鉛フリー化が進められ、Sn-Ag-Cu からなる鉛フリーはんだ合金がSn-Pb共晶はんだの主たる代替はんだとして多用されている。また、温度に敏感な電解コンデンサやMPUなどの電子部品、温度に弱い低価格基板などにおいて、低温実装は必要不可欠であり、低温実装への要求は極めて多いのが現状である。この鉛フリーはんだの低温化をクリアする材料系としてはSn-Zn、Sn-Ag-In、Sn-Bi系合金などが挙げられる。この中で、Sn-Bi合金は139°Cの融点をもち、180°Cを下回る実装を可能とする。このような大きな魅力を有しながら、これらの合金にはそれぞれ回避できない課題 (Sn-Bi: 脆性、Sn-Zn: 低い耐食性、Sn-Ag-In: 高コスト) があり、様々な場所や環境で使用できる状況にはない。

Sn-Bi合金において、100%超の延性を示し、超塑性挙動を発現することが高尾らによって報告されている。このような延性の向上は、疲労特性の向上にも大きく寄与し、長寿命化にも影響を及ぼすといわれている。また、芹沢らは、Sn-Bi-Ag合金の機械的特性に及ぼすBi濃度依存性について報告しているが、その変形機構については触れられていない。このようにSn-Bi合金の超塑性挙動については、発現条件や変形機構など不明な点が多い。

## 2. 研究の目的

Sn-Bi合金を低温接合で広く使用されることを実現するため、Sn-Bi合金の超塑性を鉛フリーはんだ接合体の高性能化に適用可能な点に着目した。そこで、Sn-Bi合金の超塑性変形機構の指導原理を学術的に明らかにする。さらに、独自の手法に基づいたSn-Bi低温接合体の機械的特性を検討することを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) Sn-Bi合金の力学的特性と金属組織の関係の解明

引張試験によるSn-Bi合金の変形挙動と組織観察

- ・各種Sn-Bi合金の作製 (合金組成や添加元素の種類・量)
- ・各種Sn-Bi合金の引張試験 (ひずみ速度依存性)
- ・各種試験片におけるマクロ・ミクロ・ナノ組織観察 (光学顕微鏡・SEM・TEM)

### (2) Sn-Bi合金の超塑性変形機構の解明

EBSDを用いた結晶方位解析

- ・各種試験片におけるミクロ・ナノ組織のEBSD分析
- ・変形挙動・EBSD解析に基づく超塑性変形機構の提案

### (3) Sn-Biはんだ接合体の機械的特性の調査とその評価

Sn-Biはんだ接合体の機械的特性調査

- ・各種Sn-Biはんだ接合体の接合強度試験 (環境負荷の影響)
- ・各種試験片におけるマクロ・ミクロ組織観察 (光学顕微鏡・SEM)

## 4. 研究成果

### (1) Sn-Bi 合金の力学的特性と金属組織の関係の解明

#### Sn-Bi-Cu 合金

本系合金での応力ひずみ線図を図 1(a)-(d)に示す。最も引張強度が高いものは 25 °C、 $5.25 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  の条件で 92 MPa だった。最も伸び率が良いのは 60 °C、 $5.25 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  の条件でひずみ 504% だった。試験温度の上昇またはひずみ速度を遅くすることで最大応力の低下と伸び率の向上が見られた。試験温度 60 °C 以上かつひずみ速度  $5.25 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  以下の条件においてひずみが 200% を越える超塑性挙動の発現が確認された。これらの結果をもとに試験温度と伸び率の関係として整理したものを図 2(a)に示す。

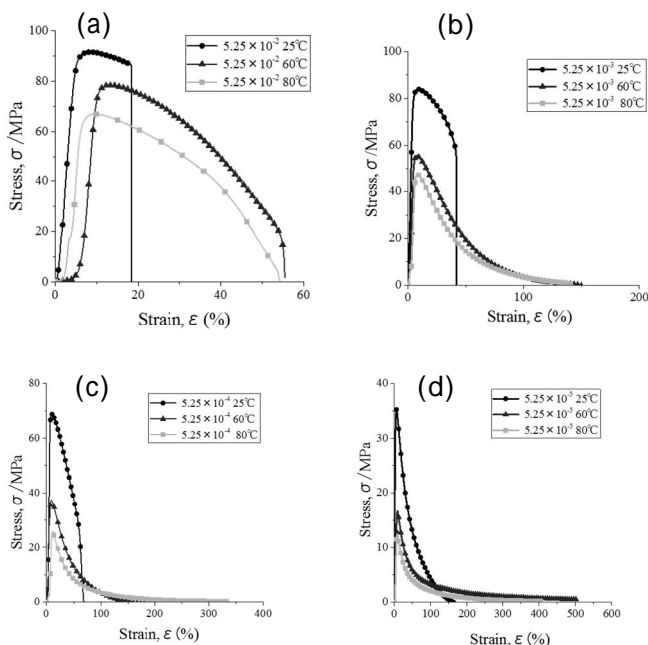


図 1 Sn-Bi-Cu 合金の各ひずみ速度における応力ひずみ線図

5.25 × 10<sup>-2</sup>、10<sup>-3</sup>、10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> の 3 条件では試験温度を上昇させるにつれて最大ひずみが上昇しているが 5.25 × 10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup> の条件のみ最大ひずみのピークが見られた。また、ひずみ速度と伸び率の関係を整理したものを図 2(b)に示す。こちらも試験温度と伸び率の関係と同様に、

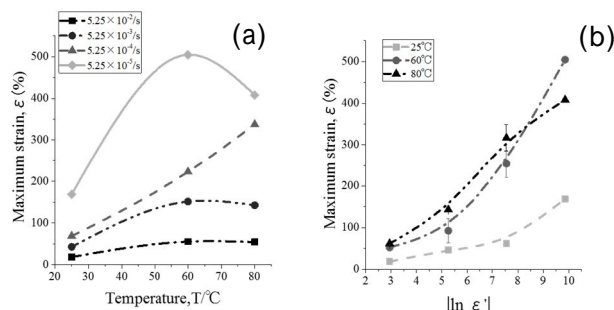


図 2 温度およびひずみ速度と伸びの関係

ひずみ速度を遅くすることで最大ひずみが上昇するものの、80 °C の条件のみ最大ひずみが収束する傾向を示した。図 1(a)-(d)に示した 25 °C の条件の応力ひずみ線図を見ると、ひずみ速度が遅くなるにつれて降伏後の応力低下が著しく、加工硬化の影響よりも回復・再結晶の影響が強くなっている。そのため、ひずみ速度が遅く温度高い条件では試験温度による再結晶等の影響を大きく受けるため伸び率が収束する傾向が見られたと考えられる。

#### Sn-Bi-Sb 合金

80 °C においては、0.1mass%Sb の引張強度が最も大きく、約 45MPa を示し、Sb 濃度の増加した 0.5mass%Sb と 1.0mass%Sb の引張強度は約 23MPa と減少した。また、伸びについては 0.1mass%Sb で 250% を示し、Sb 濃度の増加に伴って 0.5mass%Sb で 600%、1.0mass%Sb で 900% 以上の破断伸びを示した。いずれの試料においても、ネッキングなしで伸びて、点状破断を呈し

ていた。室温と異なり Sb 濃度が増加するにつれて、Sn-Bi-Sb 合金の延性は向上していた。この理由として、Sb が Sn 初晶への固溶だけでなく、Bi へ全率固溶することで、これまでの Cu や Ni 添加と異なり微量添加ではなく、ある程度 Sb 量が添加されても十分に超塑性変形を生じる結果となったと考えられる。また、組織観察結果から Sb 濃度の増加に伴って、Sn 初晶および Sn-Bi の共晶組織は細かくなっていることから超塑性変形が生じやすくなったと考えられる。

## (2) Sn-Bi 合金の超塑性変形機構の解明

各試験温度でのひずみ速度感受性指数を表したものを図 3 に示す。一般的な微細粒超塑性でのひずみ速度感受性指数( $m$ 値)は 0.3 以上とされておりその主要な変形機構は粒界すべりであると認識されてきている。例えば超塑性 Al-Mg-Mn 合金では最大で  $m = 0.5$  を示す。本系合金では  $m$  値が最も高い条件は 353 K で、その値は 0.25 であり、微細粒超塑性の閾値である 0.3 を下回っていた。しかしながら、その値は 0.3 に近く変形機構は微細粒超塑性の変形機構に近いと推測される。引張試験時の変形を詳細に調査するために試験温度 80 °C、ひずみ速度  $5.25 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  の条件でひずみが 10%、40%、100%、200% になった時点での試験部の微細組織の観察を行った。その結果を図 4 に示す。ひずみが 10% から 100% になる間に微細組織には大きな変化が見られた。(a)、(b)ではデンドライト組織を呈しているが、(c)ではその様子がみられなくなる。また、ひずみが 10% から 100% の間に共晶組織が大きく成長していることが確認された。100% から 200% の間で微細組織には大きな変化が見られなかった。さらに、引張試験前と試験温度 333K、ひずみ速度  $5.25 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  での引張試験後の試料について EBSD による結晶方位の解析を行った結果を図 5 に示す。(a)に示した引張前の試料では特徴的なデンドライト組織を呈していることがわかる。それに対して(b)に示した引張後の試料では結晶方向がランダムとなり、引張前に比べて初晶 Sn が微細化されている。これにより引張変形時に動的再結晶が生じていることが裏付けられ、初晶 Sn および Sn/Bi 共晶の結晶粒が細かくなって微細粒超塑性が誘発されたと推測される。この初晶 Sn の微細化は、図 8 に示した組織観察結果より、ひずみが 10% から 100% になる間に微細組織に大きな変化が見られたことから、このひずみ変化で動的再結晶がおこっていると考えられる。

以上の結果をふまえて、超塑性発現時の変形は図 6 に示すような 3 つの領域に分けることができると考えられる。 の領域では材料が降伏するまで弾性変形が生じる。降伏後の の領域では、高温であることと変形時の動的再結晶により導入された転位の解放が生じる。これにより応力の低下と結晶粒の微細化が生じる。 の領域では、ネッキングを生じずに微細な結晶粒が粒界すべりをおこし、伸びが 200% を越えても進行する。

## (3) Sn-Bi はんだ接合体の機械的特性の調査とその評価

図 7 に接合体の引張試験により得られた SAC305、SnBi-Cu、SnBi-Sb の各接合体の引張試験における最大応力の平均値を示す。また、エラーバーはそれぞれの誤差範囲を表している。最大応力は SAC305 が最も高く、Sn-Bi 合金はいずれも同程度の値を示した。この結果から、Sn-Bi 合金の接合強度は SAC305 の約 7 割程度低くなった。試験速度の増加とともに、接合強度は低くなり、鉛フリーはんだ接合体は耐衝撃性が低いことが示唆された。

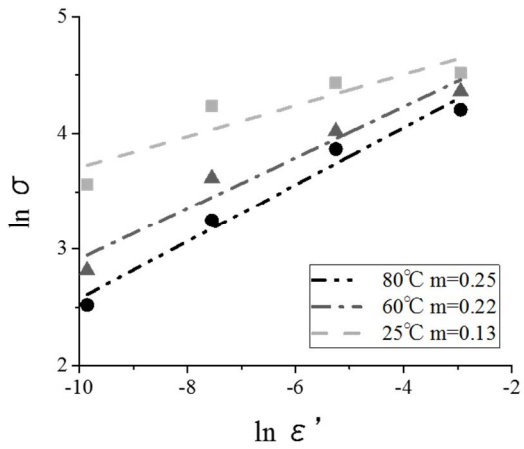


図3 各温度での Sn-Bi-Cu 合金ひずみ速度感受性指数

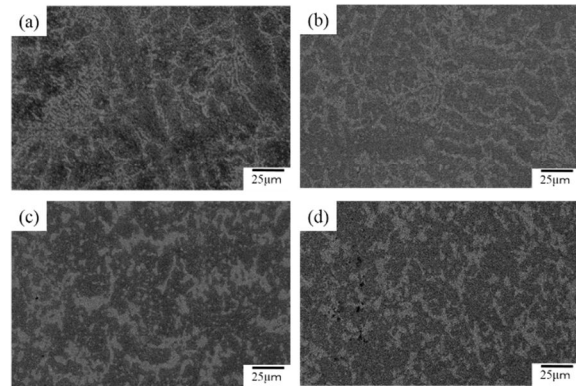
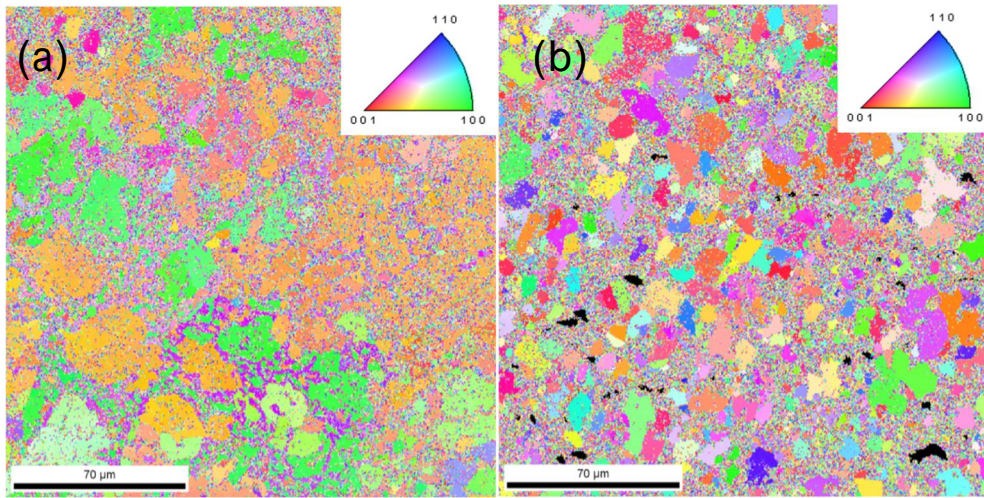


図4 引張変形時の組織変化(a)10%ひずみ, (b)40%ひずみ, (c)100%ひずみ, (d)200%ひずみ



(a)引張変形前

(b)引張変形後

図5 引張変形前後の結晶方位の様子

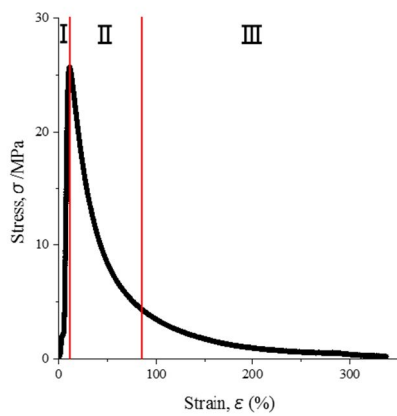


図6 超塑性発現時の変形機構

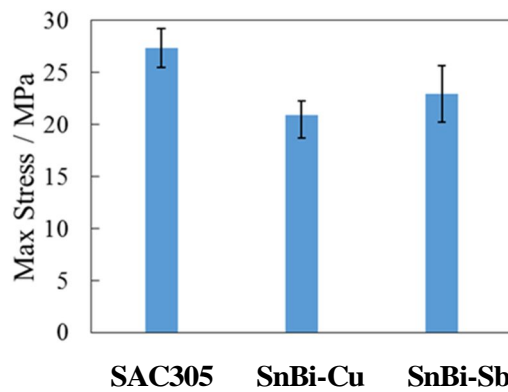


図7 SAC305、SnBi-Cu、SnBi-Sb の接合体引張試験における最大応力

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 山内啓、黒瀬雅嗣	4. 巻 27
2. 論文標題 Sn-Bi-Sb 合金の超塑性変形	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Mate2021	6. 最初と最後の頁 306, 307
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 永田千波、山内啓	4. 巻 29
2. 論文標題 Sn-Bi-Sb合金の変形挙動	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 MES2019	6. 最初と最後の頁 107, 110
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 永田千波、山内啓	4. 巻 26
2. 論文標題 Sn-Bi合金の変形挙動に及ぼすSb濃度の影響	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Mate2020	6. 最初と最後の頁 397, 398
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 梅山淳平、山内啓、黒瀬雅嗣	4. 巻 25
2. 論文標題 Sn-Bi合金の引張変形挙動	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Mate 2019(25th Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics")	6. 最初と最後の頁 411, 412
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 J. Umeyama and A.Yamauchi	4. 巻 60
2. 論文標題 Tensile Behavior and Super Plastic Deformation of Sn-Bi-Cu Alloy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 882, 887
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MH201811	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 山内啓、黒瀬雅嗣
2. 発表標題 Sn-Bi-Sb 合金の超塑性変形
3. 学会等名 Mate2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山内 啓
2. 発表標題 Sb添加によるSn-Biはんだの延性改善効
3. 学会等名 アカデミックプラザ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山内 啓、黒瀬雅嗣
2. 発表標題 Sn-Bi合金の超塑性変形に及ぼす添加元素の影響
3. 学会等名 第28回機械材料・材料加工技術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井澤幸広、山内 啓
2. 発表標題 Sn-Bi 合金の変形挙動に及ぼす Sb 添加効果
3. 学会等名 日本機械学会関東支部第60回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 塚本浩平、山内 啓、黒瀬雅詞
2. 発表標題 Zn添加Sn-Bi合金の変形挙動
3. 学会等名 エレクトロニクス実装学会第35回春季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山内 啓
2. 発表標題 壊れにくい Sn Bi 合金の開発
3. 学会等名 イノベーションジャパン
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 永田千波、山内啓
2. 発表標題 Sn-Bi-Sb合金の変形挙動
3. 学会等名 MES2019
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 永田千波、山内啓
2. 発表標題 Sn - Bi 合金の超塑性変形におよぼす添加元素の影響
3. 学会等名 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 永田千波、山内啓
2. 発表標題 Sn-Bi合金の変形挙動に及ぼすSb濃度の影響
3. 学会等名 Mate2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山内 啓
2. 発表標題 Sn-Biはんだの変形挙動に及ぼすSb濃度の影響
3. 学会等名 日本金属学会春期講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山内 啓
2. 発表標題 Sn-Bi合金の変形挙動に及ぼす添加元素の影響
3. 学会等名 JPCAshow2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山内啓
2. 発表標題 Sn-Bi合金の変形挙動に及ぼすNi添加の影響
3. 学会等名 日本金属学会春期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 梅山淳平、山内啓、黒瀬雅詞
2. 発表標題 Sn-Bi合金の引張変形挙動
3. 学会等名 Mate 2019(25th Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics")
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山内啓
2. 発表標題 Sn-Bi合金の変形挙動に及ぼす添加元素と温度の影響
3. 学会等名 日本金属学会秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 梅山淳平、山内啓、黒瀬雅詞
2. 発表標題 Sn-Bi合金の引張変形と微細組織の関係
3. 学会等名 日本金属学会秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 木村翔史、山内啓、黒瀬雅詞
2. 発表標題 Sb添加が及ぼすSn-Cu合金の強度特性への影響
3. 学会等名 スマートプロセス学会秋季講演大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------