

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420740

研究課題名(和文) 複合化技術を利用した環境対応型高温用鉛フリーはんだの開発と熱・電気伝導の理論予測

研究課題名(英文) Development of lead free solder alloy by composite technology and its prediction of electrical and thermal conductivity

研究代表者

佐々木 元 (Sasaki, Gen)

広島大学・工学研究院・教授

研究者番号：30192595

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：高温なまりフリーはんだを得る為、理論合金法により、各種元素の添加の効果を計算し、優れた強度を持つ事が予想されるZn系合金を提案した。また、更なる機械的性質の向上を目指し、ステンレス鋼繊維および炭素短繊維を含有したZn10Al2Sn合金基複合材料を溶融攪拌法により作製した。複合材料化により、機械的性質を向上させることができた。また、熱・電気伝導を予測する理論、シミュレーションの開発を行い、実験値を表現できる理論的解析手法の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：In order to develop the high temperature solder composites, Zn-10Al-2Sn matrix alloy was suggested by using theoretical method, which is expected to have high strength. Then, stainless steel fiber reinforced Zn-10Al-2Sn alloy composites were fabricated by using stir-casting method. The tensile strength was improved as 1.5 times. And, the coefficient of thermal expansion of the composites was controlled as similar value of Pb-Sn alloy. On the other hand, the wettability and the reactivity was estimated by using graphite sheet with (002) surface structure, Zn-10Al-2Sn alloy and (0.3-0.5) Cu-Bi alloy. As a result, this graphite and these alloys had low wettability. But by Ni coating on graphite improve the wettability dramatically. Furthermore, the theory and the simulation for the prediction of electrical and thermal conductivity of the composites was developed has good agreement with experimental result quantitatively.

研究分野：機械材料

キーワード：高温鉛フリーはんだ 複合材料 微細組織 機械的性質 熱伝導性 電気伝導性 濡れ性

### 1. 研究開始当初の背景

通常のはんだは既に鉛を含まないが、高温はんだでの、鉛フリー化は、適正な合金が開発されておらず、開発途上である。高温はんだ材料には、Pb-(5-10)%Sn 合金はんだと同等の特性（固相線が、5%Sn で 270℃、10%Sn で 300℃。熱伝導率が 40W/m・K、伸びが 45%程度）が求められる。候補材料として Sn 系 + 高融点金属、Bi 基合金、Zn-20Sn 合金、Zn-Al 合金があるが、どの合金も伸びがなく、熱疲労特性に劣る。貴金属を含有した高温はんだ材料の開発では一定の成果があるが、高価であり、汎用性に乏しい。合金組成の検討は、既に、多くの研究報告があり、新たな合金組成を有するはんだの開発は難しいと考えられる。そこで、本研究では、複合材料を利用した新たな設計手法による開発を試みることにした。合金中に分散材、強化材を添加すると熱・電気伝導率の向上、熱膨張の制御、室温および高温での機械的性質の向上が期待できる。従来、提唱された高温はんだ材料に金属繊維・フィラーや炭素繊維を入れることにより、実用に耐えられる高温用鉛フリーはんだを開発することを考えた。

### 2. 研究の目的

本研究では、複合材料の作製法として、溶融攪拌法に注目し、その条件を最適化することにより、組織を最適化し、優れた特性のはんだ複合材料を得ることを目指した。組織と機械的特性の関係については既に得られている有効な解析手法を活用して組織の最適化に取り組む。一方、熱・電気伝導特性については、実験値を組織的に説明できる有効な解析手法がない。その為、分散材、強化材の分布、形状、界面の熱伝達を考慮し、組織の不均一性を定量的に評価できる理論、シミュレーションの開発を行う。一方、組織解析については、複合材料組織、特に母材と分散・強化材との界面組織を電子顕微鏡法により詳細に観察し、最適界面設計の指針を得る。以上の知見を基に、高温はんだ材料の特性向上を目指すとともに、停滞している高温鉛フリーはんだ開発のブレイクスルーを目指す。

### 3. 研究の方法

高温鉛フリーはんだ材料として有望な 2 種類の合金を基に、高強度金属や炭素の短繊維での複合材料を作製し、界面および組織の最適化を図り、高温はんだとして求められる物性の向上を目指した。なお、本研究で検討した物性は、強度、伸び、固体密度、比熱、熱伝導率、濡れ性、熱膨張、電気伝導性である。更に、分散材、強化材の分布、形状を考慮し、組織の不均一性を定量的に評価できる熱・電気伝導率予測の理

論、シミュレーションの開発を行い、最適な複合材料の組織を明らかにし、製造法、製造条件の最適化を目指す。以上の研究を通して高温鉛フリーはんだの開発と技術のブレイクスルーを目指す。

### 4. 研究成果

高温なまりフリーはんだを得る為、Zn-10Al 合金をベースとし、DV-Xa 法により、各種元素の添加の効果を計算し、優れた強度を持つ事が予想される Zn-10Al-2Sn 合金を提案した。また、更なる機械的性質の向上を目指し、0~10vol%のステンレス鋼繊維を含有した Zn10Al2Sn 合金基複合材料を溶融攪拌法により作製した。繊維体積率の増加に伴い、相対密度は、99%から 89%まで減少した。0~10vol.% ステンレス繊維強化複合材料の引張強度は、44.0MPa から 68.0MPa へと繊維体積率の増加に伴い、向上した。一方、伸びは、繊維体積率とは無関係に、25%のほぼ一定の値を示した。また、繊維体積率の増加に伴い、複合材料の熱膨張係数は減少した。繊維含有による引張強度の向上、熱膨張係数の抑制は、理論的予測値に比べ小さかった。これは、繊維周りの母相合金の塑性変形と気孔の影響が多いと考えられる。

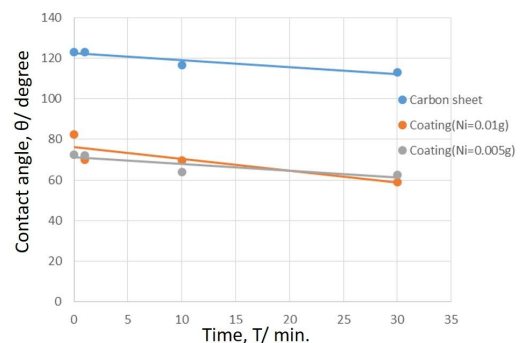


図1. 1023K, Ar ガス中での Ni コーティングした (002) 配向カーボンシートと Zn-10Al-2Sn 合金の濡れの時間変化。

一方、化学気相成長炭素短繊維(VGCF)と同じ(002)面を表面に持つグラファイトシートを使用して滴下試験を行い、Zn-10Al-2Sn はんだ合金とグラファイトとの濡れ性及び反応性を調査した。また、併せてグラファイト上へニッケルコーティングすることによる濡れ性改善効果について調査を行った。図1は、1023K, Ar ガス中で濡れの時間変化を示したものである。グラファイトシートと Zn10Al2Sn 合金の接触角は大きく、濡れにくい系であることが分かった。また、接触角は時間とともに

減少した。これは、界面反応により生成した  $Al_4C_3$  の影響が大きいと考えられる。Zn-10Al-2Sn 合金と真空蒸着法によりニッケルコーティング ( $Ni = 0.010g$ 、 $0.005g$ ) を施したグラファイトとの濡れ角は、それぞれ  $59^\circ$ 、 $62^\circ$  と小さくなった。これらの濡れ角はニッケルコーティングを施していない場合に比べて大幅に改善した。また、時間変化による濡れ性の改善は若干、見られたが、界面反応の影響は小さく、界面は安定していると考えられる。

無電解めっき法により Ni コーティングを施した VGCF を用いて、鋳造法により作製した 1vol% VGCF/Zn-10Al-2Sn 複合材料の相対密度は 97.2% であった。図 2 に複合化により変化した引張強度と伸びの様子を示す。合金と比べて複合材料の引張強度に違いは見られなかったが、伸びは繊維 pull-out の効果で見かけの伸びが改善した。複合材料の熱伝導率は、 $181.7 W/(m \cdot K)$  で Zn-10Al-2Sn 合金よりも低い値を示した。Pb-5Sn 合金と比べるとはるかに高い値を示し、良好な熱伝導性を有する材料であることが確認できた。

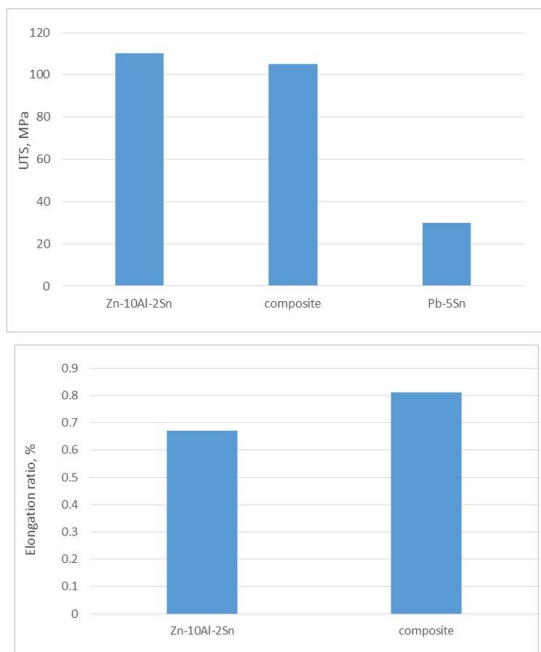


図 2 . Zn-10Al-2Sn 合金, 1vol%VGCF /Zn-10Al-2Sn 合金複合材料, Pb-5Sn 合金の引張強度と伸びの比較。

強化材として 1~10vol% のステンレス繊維を用いた Zn-10Al-2Sn 合金複合材料を溶融攪拌法およびコンポキャスト法により作製した。繊維体積率の上昇により引張強度は、 $44.0MPa$  から  $68MPa$  まで向上した。一方で繊維体積率の上昇により相対密度は低下し、強度予測の理論値に比べると効果は小さかった。また、伸びについては繊維

体積率に関係なくほぼ一定であった。熱膨張性については、繊維体積率の増加とともに、 $23.3 \times 10^{-6}/K$  から  $19.6 \times 10^{-6}/K$  と Pb-Sn 合金と同程度まで小さくなった。

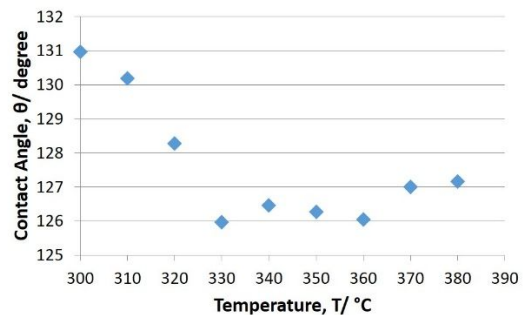


図 3 . Bi-Cu 合金とグラファイトの濡れ性の温度変化

0.3-0.5mass%Cu-Bi 合金と(002)配向のカーボンシートとの濡れ性の温度変化を Ar ガス中で測定した。その結果を図 3 に示す。300 では、濡れ角は、 $131^\circ$  であり、温度上昇とともに若干、小さくなったが、330 で  $126^\circ$  になった以降は、一定の値となった。一方、グラファイトシート上への Ni コーティングにより、濡れ角は、 $80^\circ$  程度となり、大幅な改善が見られた。

更に、熱・電気伝導を予測する理論、シミュレーションの開発を行った。シミュレーションには強化材、分散材の形状、大きさ、分布状況を反映させたモデルを利用し、非定常の熱伝導方程式、電位分布に基礎方程式を基に、それを有限体積法により拡張させ、理論値と実測値の対応関係が定量的に一致するようなシミュレーションを開発した。電気伝導度については、強化材の分散性との関係を明らかにし、分散度の向上により、電気伝導度は、低下することを明らかにした。しかしながらその低下度合は、小さく、通常の分散組織ではあまり影響が表れないことも分かった。また、熱伝導については、粒子サイズ、アスペクト比の影響、短繊維の繊維方向の影響について詳細な検討を行った。粒子サイズは、小さい程、複合材料としての熱伝導性が低下する。低下する粒子サイズには敷居値があり、マトリックスと分散材間の界面熱伝達係数に依存する。一方、界面熱伝達係数は、通常、界面でのフォノンディフュージョンミスマッチモデルに基づいて理論的に算出されるが、実際のマトリックスと分散材間には、反応層や、不純物層、各種欠陥があるため、理論値と実測値の乖離が大きいとされる。そこで、界面熱伝達係数を実測する為の、定常法を利用した熱伝導測定装置を自作し、

実測を行った。実測値と理論値は、測定したほぼすべての材料系で2桁ほどかい離があった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計17件)

G. Sasaki, T. Hirose, Y.B. Choi, K. Sugio, K. Matsugi, Effect of Preparation Conditions of TiB<sub>2</sub> Particle Dispersed Al Composites on Microstructure, Materials Science Forum, 査読有, 879 (2017) pp. 1674-1678

K. Sugio, R. Yamada, Y. B. Choi, G. Sasaki, Effect of the Interfacial Thermal Resistance on Effective Thermal Conductivity of Al/SiC Particle-Dispersed Composites, Materials Science Forum, 査読有, 879 (2017) pp. 1889-1894

G. Sasaki, T. Hirose, Y. B. Choi, K. Sugio, K. Matsugi, Development of TiB<sub>2</sub> Dispersed Aluminum Composites by Spark Plasma Sintering, Materials Science Forum, 査読有, 877 (2017) pp. 601-604

K. Sugio, N. Kawano, T. Hirose, Y. B. Choi, G. Sasaki, Estimation of the electrical conductivity of TiB<sub>2</sub>/Al composites by using image analysis, Mechanical Engineering Journal, 査読有, Vol. 3 No. 3 (2016.3) Paper No.15-00577

K. Sugio, Y. B. Choi, G. Sasaki, Effect of the Interfacial Thermal Resistance on the Effective Thermal Conductivity of Aluminum Matrix Composites, Materials Transactions, 査読有, Vol.57 No.05 (2016) pp.582-589

G. Sasaki, T. Hirose, K. Sugio, Y. B. Choi, K. Matsugi, Effect of Microstructure on Mechanical and Thermal Properties of Titanium Boride Dispersed Aluminum Composites by Spark Plasma Sintering, 17 th US-Japan Conf. on Composite Materials, 査読有, (2016.8) Paper No. 57, pp.1-7.

G. Sasaki, K. Takeuchi, K. Sugio, Y. B. Choi, K. Matsugi, Preparation of High Temperature Lead-Free Solder Composites, Proc. of The Ninth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9), 査読有, (2016.8.1-5) pp.145-147

G. Sasaki, T. Hirose, K. Sugio, Y. B. Choi, K. Matsugi, Multi-functional properties of TiB<sub>2</sub> particles dispersed pure aluminum composites, Proc. the 12th China-Japan Joint Conference on

Composite Materials (CJJCC-12), 査読有, (2016.9) Paper No. 1K-02

L. Yang, K. Sugio, Y. B. Choi, K. Matsugi, G. Sasaki, Influences of Cfs on thermal properties of spark plasma sintered Cf-Cu composites, Proc. The 12th China-Japan Joint Conference on Composite Materials (CJJCC-12), 査読有, (2016.9) Paper No. 2D-02

K. Sugio, Y. B. Choi, G. Sasaki, Estimation of Effective Thermal Conductivity of SiC/Al Composites by Using Image Analysis, 10th Asian-Australasian Conference on Composite Materials (ACCM 10) 査読有, (2016.10) Paper No. M17-4

K. Sugio, R. Yamada, G. Sasaki, Effective thermal conductivity of aluminum matrix composites with considering interfacial thermal resistance, Proc. of 20<sup>th</sup> Int'l Conf. on Composites Materials (ICCM20) 査読有 (2015.7.) paper-P104-9, pp1-8

G. Sasaki, Y. Omuro, Y.B. Choi, K. Sugio, K. Matsugi, Effect on microstructure control on thermal and electrical conductivities of CNF/Al composites, Proc. 20<sup>th</sup> Int'l Conf. on Composites Materials (ICCM20) 査読有 (2015.7.) paper-4412-1, pp1-6

G. Sasaki, K. Nakata, K. Sugio, Wettability between Graphite and High Temperature Lead Free Solder Alloy, Proc. 4th Asian Symposium on Materials and Processing (ASMP2015) 査読有 (2015.8.) Paper No.B.4.2.

K. Takeuchi, K. Sugio, G. Sasaki, Microstructure of Lead-Free Solder Composites for High Temperature Application, Proc. of the 10<sup>th</sup> Korea-Japan Joint Symp. on Composite Materials 査読有(2015.10), pp.89-90

R. Yamada, T. Hirose, K. Sugio, Y. B. Choi, G. Sasaki, Effective Thermal Conductivity Measurement of Metal Matrix Composites and Thermal Conduction Simulation with Steady Method, Proc. of the 10<sup>th</sup> Korea-Japan Joint Symp. on Composite Materials 査読有(2015.10), pp.103-104

G. Sasaki, M. H. Niu, K. Sugio, Y. B. Choi, K. Matsugi, Development and Mechanical Properties of High Temperature Lead Free Solder Composites, Abs of The 11th China-Japan Joint Conf. on Composite Materials (CJJCC-11), 査読有 1(2014)pp.1-6

G. Sasaki, T. Hirose, O.Y. Lee, Y.B. Choi, K.

Sugio, K. Matsugi, Thermal Properties of titanium boride particle reinforced pure aluminum composites, Proc. of Canada-Japan Workshop on Composites, 査読有 1(2014)pp.1-6

〔学会発表〕(計 24 件)

佐々木元, 金属基複合材料中の異相界面が機械的・機能的特性に与える影響, 日本金属学会・日本鉄鋼協会中国四国支部第 126 回金属物性研究会 軽金属学会中国四国支部平成 28 年度第 1 回研究会 「合金の微細組織と諸特性」(2017.1.12) 岡山理大, 岡山市(岡山)

楊路, 杉尾健次郎, 崔龍範, 松木一弘, 佐々木元, Thermal Properties of Regular Oriented Cf Reinforced Cu Matrix Composite Prepared by Spark Plasma Sintering, 日本金属学会 2017 年春期講演会一般講演概要(2017.3.15-17) 首都大学東京南大沢キャンパス、八王子(東京) 325

杉尾健次郎, 河野圭将, 崔龍範, 佐々木元, Al-SiC 粒子分散複合材料の粒子サイズと有効熱伝導率の関係, 日本金属学会 2017 年春期講演会一般講演概要(2017.3.15-17) 首都大学東京南大沢キャンパス、八王子(東京) 327

佐々木元, 多機能金属基複合材料の開発, 広島大学革新的ものづくり研究拠点 平成 28 年度シンポジウム(2017.3.21), RCC 文化センター, 広島(広島) pp.63-75

杉尾健次郎, 山田理欧, 崔龍範, 佐々木元, Al/SiC 粒子分散型複合材料の粒子サイズと有効熱伝導率の関係, 日本金属学会春期講演会一般講演概要(2016.3.23-25) 東京理科大学葛飾キャンパス、葛飾区(東京) 416

杉尾健次郎, 山田理欧, 崔龍範, 佐々木元, アルミニウム基複合材料における強化相のサイズと有効熱伝導率の関係, 軽金属学会中国四国支部第 8 回講演大会(2016.7.9), 鳥取大学工学部、鳥取(鳥取) 12

河野圭将, 杉尾健次郎, 佐々木元, Al-SiC 複合材料の強化材サイズと有効熱伝導率の関係, 日本鉄鋼協会第 59 回・日本金属学会第 56 回中国四国支部講演大会, (2016.8.22-23.) 島根大松江キャンパス, 松江市(島根) 20

三好耀司郎, 佐々木元, 杉尾健次郎, グラファイト/銅複合材料の作製条件が熱的特性に与える影響, 日本鉄鋼協会第 59 回・日本金属学会第 56 回中国四国支部講演大会, (2016.8.22-23.) 島根大松江キャンパス, 松江市(島根) 21

佐々木元, 廣瀬 貴昭, 杉尾 健次郎, 崔龍範, 松木一弘, 放電焼結法により作製した TiB<sub>2</sub>/アルミニウム複合材料の熱的、機械的特性, 日本機械学会 2016 年度年次大会、Mechanical Engineering Congress, 2015, Japan (MECJ-16), (2016.9.11-14)九州大、福岡市(福岡) G0400502

L. Yang, K. Sugio, Y. B. Choi, K. Matsugi, G. Sasaki, Thermal Properties of Cf Reinforced Cu Matrix Composite Prepared by Spark Plasma Sintering, 日本金属学会秋期講演会一般講演概要(2016.9.21-23) 大阪大学豊中キャンパス、豊中市(大阪) 71

佐々木元, 竹内浩一, 杉尾健次郎, 高温用鉛フリーはんだ複合材料の組織制御と特性評価, 日本金属学会秋期講演会一般講演概要(2016.9.21-23) 大阪大学豊中キャンパス、豊中市(大阪) 72

杉尾健次郎, 崔龍範, 佐々木元, 画像解析による Al-SiC 粒子分散型複合材料の有効熱伝導率の算出, 日本金属学会秋期講演会一般講演概要(2016.9.21-23) 大阪大学豊中キャンパス、豊中市(大阪) 73

杉尾健次郎, 崔龍範, 佐々木元, 組織制御を用いた Al-SiC 粒子分散複合材料の有効熱伝導率の評価, 軽金属学会第 131 回秋期大会(2016.11.5,6), 茨城大学水戸キャンパス、水戸(茨城) 199-200

佐々木元, 姚友強, 崔龍範, 杉尾健次郎, 松木一弘, 放電焼結法による TiB<sub>2</sub>/Al 複合材料の組織制御と機械的性質, 熱伝導特性に与える影響, 軽金属学会第 131 回秋期大会(2016.11.5,6), 茨城大学水戸キャンパス、水戸(茨城) 277-278

佐々木元, ヒートシンク用金属基複合材料の多機能性と放電焼結による組織制御(特別講演), 粉体粉末冶金協会講演概要集, (2016.11.9-11) p.44 東北大学青葉山キャンパス

中田国彦, 杉尾健次郎, 佐々木元, 鉛フリー亜鉛系はんだ合金とグラファイトとの濡れ性, 日本金属学会・日本鉄鋼協会中国四国支部第 31 回若手フォーラム(2015.2.25), 岡山(岡山)

佐々木元, 大室佑介, 山田理欧, 崔龍範, 杉尾健次郎, 松木一弘, CNF/Al 複合材料の熱伝導特性, 軽金属学会第 128 回春期大会(2015.5.16,17), 東北大青葉山キャンパス、仙台(宮城) 5-6

山田理欧, 杉尾健次郎, 佐々木元, 界面熱抵抗を考慮したアルミニウム基複合材料



の熱伝導シミュレーション, 軽金属学会中国四国支部第7回講演大会(2015.7.4), 岡山大学工学部、岡山(岡山)5

山田理欧, 杉尾健次郎, 佐々木元, 界面熱抵抗を考慮した金属基複合材料の有効熱伝導率, 日本鉄鋼協会第58回・日本金属学会第55回中国四国支部講演大会,(2015.8.19-20) 広島工大, 広島市(広島)7

竹内浩一, 佐々木元, 杉尾健次郎, Zn-10Al-2Sn はんだ合金とグラファイトとの反応性評価, 日本鉄鋼協会第58回・日本金属学会第55回中国四国支部講演大会,(2015.8.19-20) 広島工大, 広島市(広島)9

21 佐々木元, 高熱・高電気伝導性金属基複合材料の開発と組織制御, 日本鉄鋼協会第58回・日本金属学会第55回中国四国支部講演大会 本多記念講演,(2015.8.19-20.) 広島工大, 広島市(広島)60-61

22 T. Hirose, K. Sugio, G. Sasaki, M. H. Lee, T. Hinoki, Mechanical and thermal properties of TiB<sub>2</sub>/Al composite fabricated by spark plasma sintering, The 6th International Symposium of Advanced Energy Science ~ Towards the Realization of Zero-Emission Energy ~ (2015.9.1-3) Uji Campus, Tyoto Univ., Kyoto, Japan

23 G. Sasaki, Microstructure Control of Metal Matrix Composites with High Thermal Conductivity, Chile-Japan workshop on Advanced Structural and Functional Materials, (2015.9.3-5) University of Chile, Santiago, Chile

24 佐々木元, 大室佑介, 杉尾健次郎, 崔龍範, 松木一弘, 圧延による気相法炭素短繊維/アルミニウム複合材料の作製と熱伝導特性評価, 日本機械学会 2015 年度年次大会、Mechanical Engineering Congress, 2015, Japan (MECJ-15), (2015.9.13-16) 北海道大、札幌市(北海道) G0400504

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐々木 元 (SASAKI GEN)  
広島大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号: 30192595

### (2) 研究分担者

杉尾 健次郎 (SUGIO KENJIRO)  
広島大学・大学院工学研究院・准教授  
研究者番号: 90294545