

## 続 Q&A これで納得！ 錫・亜鉛共晶はんだ(Sn-9Zn)が優れる理由

ヒューマンユニテック株式会社

**Q8：** Sn-Zn 共晶はんだと Sn-Ag 系はんだの耐熱剥離強度を比較すると、加速試験（125°Cの繰り返し歪が付加する）3000 サイクル試験で、Sn-9Zn はんだ接合が優れていますが、理由を教えてください。

**A：** Sn-9Zn はんだ自身の伸びが優れていること、および接合界面の金属間化合物 Cu/Zn に関してはあまり脆くなく、しかも融点が 598°C(Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>)と高いため、Sn-Ag 系に生成する融点 415°C(Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>)の Cu/Sn 金属間化合物に比べ高温強度も高いからと考えられます。

**Q9：** Sn-Ag 系はんだではステンレス製フローはんだ槽の穴あきが問題になっていますが、Sn-Zn 系はんだも同じように穴があくのではないかと心配です。

**A：** これまで、Sn-Zn はんだによりステンレス製フローはんだ槽に孔があくという経験はありません。一方、Sn-Ag 系はんだではフローはんだ槽に貫通孔が発生し問題となっています。そのため、いろいろの表面処理が試みられているようですが、良い表面処理法が見つからず、困っているようです。

文献によれば、440°Cの Zn 中の 50h 浸漬テストで 310S 鋼はひどく腐食され、フェライト系の 446 鋼さえもかなりの重量減があったとされます。つまり Zn にはステンレスを浸食する働きがあるわけで、これはステンレスの酸化皮膜（不動態皮膜）が活性な Zn により還元されるためと考えられます。このようなことから、当初は心配しましたが、データを重ねるうちに杞憂であることがわかりました。

実際のはんだ槽の温度は亜鉛の融点(420°C)よりも 200°C近くも低い温度です。ステンレスの酸化皮膜の一部が破れても Zn がステンレスの主成分である Fe あるいは Ni と高い融点の安定な金属間化合物を形成し、ステンレス表面が安定になり酸化皮膜が補修されるものと考えられます。すなわち、Sn-Zn はんだにはこの温度でステンレスを浸食する力がないと推定できます。

一方、Ag には酸化物を還元する力はありませんが、ステンレス表面に融点の高い金属間化合物を作りません。それどころか、Ag は移動しやすい金属であり、ステンレス皮膜を通して金属内に入り込むようです。これは、Ag がろう材の主成分としてしばしば使用され、他の金属と接合しやすいことから予想されます。ステンレス表面の薄い酸化皮膜は熱ひずみにより割れたり、エロージョンにより破壊されるでしょう。このような局所的な皮膜のない箇所です。ステンレスは直接 Sn-Ag はんだと接触します。一旦このようになった部分では酸化皮膜が補修されることがなく、ステンレスが少しずつ Sn-Ag はんだ中に溶け出し浸食されるものと考えられます。

**Q10：** フローはんだ槽に貫通孔が生じるとどのような問題が生じるのでしょうか。

Sn-Ag はんだ、あるいはまれに従来の Sn-Pb はんだで起こるフローはんだ槽の貫通孔は、単にはんだ付けできなくなるだけの問題では済みません。貫通孔の他に貫通していない腐食部分もあり、ステンレスが腐食しただけステンレス成分がはんだ中に溶け出し、はんだの純度が低下します。純度が低下したはんだは性能が劣化しており、金属間化合物ができやすく、接合信頼性が低下します。したがって、接合信頼性が要求される用途では頻繁にはんだを取替える必要があり、生産性の低下、はんだコストの上昇を招きます。

はんだ純度の低下は回路基板からの銅の溶出の程度も影響します。Sn-Ag はんだへの Cu の溶解速度は高く、この点でも Sn-Ag はんだは純度低下が大きいのです。

これに対し Sn-9Zn はんだは回路基板の銅上に、またステンレスの局所的な酸化皮膜の破壊部に融点の高い Zn 層または Zn 金属間化合物層を形成するため、フロー用 Sn-Zn はんだ浴への不純金属元素の溶出がほとんどなく、はんだ純度が高い状態が長期間続きます。これらのことから、はんだが劣化せず（伸びの低下が起きない）はんだ付け部の金属間化合物に不純物が混じらず、良好な接合界面が維持されるのです。

**Q11：** Sn-Ag 系はんだではウィスカーがかなり問題となっています。Sn-Zn はんだにウィスカー問題はないのでしょうか。

**A：** Sn-Zn はんだを種々の条件でテストしたところではウィスカーは発生しませんでした。これには次の 2 つの理由が考えられます。

①ウイスキーは錫めっきなど純度の高いSnの表面に発生します。また、応力が高いほど発生しやすくなります。Sn-Agの状態図をみると共晶として晶出したSn相にAgはほとんど固溶せず、ほとんど純粋なSnになります。Sn-AgはんだのSn相は純度が高いためウイスキーが発生すると考えられます。一方、Sn-Zn状態図を見るとSn相にZnが0.3~0.5%固溶することがわかります。Sn-Znはんだ中のSn相は純度が低いためウイスキーが発生しにくいと考えられます。因みに、Sn-Pb状態図を見ると温度にもよりますが、PbはSnに約1%固溶するのでSn相はさらに純度が低くなります。このように純度の低下したSn相にはウイスキーを作る能力がなくなっているものと考えられます。

ウイスキー発生の応力に関してはSnとAgの熱膨張係数の違いにより、凝固直下で無応力であっても、常温までの冷却により隣り合うSn相とAg相の間に内部応力が発生します。また、温度の上下が繰り返されると内部応力が変化し、新たな内部応力が発生したりします。

熱膨張係数はAg:  $19.1 \times 10^{-6}$ 、Sn:  $23.5 \times 10^{-6}$ であり、差は  $4.4 \times 10^{-6}$  となります。融点と室温の差を200°Cと見るとはんだ付後Sn、Ag両相の境界に合わせて  $200 \times 4.4 \times 10^{-6} = 0.088\%$  と0.1%に近い歪とそれに伴う内部応力はウイスキー発生を促進することになります。なお、歪の大半は剛性率(ヤング率)の低いSnが受け持つことになります。

②Snの表面に付着した物質によりSnの表面エネルギーが低下し、ウイスキーを形成するエネルギーがなくなってしまうことが考えられます。Znは酸素、水蒸気、炭酸ガスなどと反応し、共存するSnの表面に亜鉛化合物の皮膜を形成するはずですが、この化合物がSnの表面エネルギーを低下させていることが考えられます。Sn-Ag系ではこのような付着物質はなく、ウイスキーの成長を抑えられないことが考えられます。

**Q12:** ウイスキーは錫めっきなど純度の高いSnの表面に発生するとのことですが、純度が低下すると発生しない(あるいはしにくい)理由は何でしょうか。

**A:** ウイスキーの発生理由についてはよくわかっていないことが多く、この理由についても定説はありませんが、次のようなことが考えられます。「百万人の金属学基礎編(アグネ社), 1965」には次のように錫が約13°C以下で白色スズから灰色スズへ変態することが書かれています。このことから、13°C以下の温度では白色スズのエネルギーが高く、灰色スズと呼ばれる別の原子の並びの方が安定であると言えます。しかし、室温の固体中では原子の拡散が起こりにくいために変態せず、零下数十度になり、灰色スズと白色スズの原子の並びのエネルギー差が大きくなった時に無拡散変態が起こるわけで、冬季でもよほど寒くならない限り、灰色スズへの変態が起こらないものと考えられます。このように錫が常温で灰色スズに変態しない理由はエネルギー差が小さいからですが、逃げ道があれば錫は別の原子配列をとろうとするはずですが、この逃げ道が錫のウイスキーと考えられます。すなわち、エネルギーの高い白色スズから、エネルギーの低いウイスキーが成長するわけです。

鉛あるいは亜鉛で錫の純度が低下するとは錫の格子間に別の元素が入り込む事を意味します。格子間に錫以外の元素が入り込み、白色スズと灰色スズのエネルギー差が小さくなり、ウイスキー発生のためのエネルギーがなくなるものと考えられます。

<p>スズも低温に奇妙な変態をもっている。低温型はダイヤモンド型で灰白色で、灰色スズとよばれている。*この変態は低温でペストのように伝播していくので、ティンペストといわれ、一夜にしてロシアの美術館のスズ工芸品を灰にしてしまったことがある。また、イギリスのスコット隊を成功を目前にしながら氷原に倒れさせたのは、ドラム缶に使ったはんだがスズの変態によりボロボロになってしまい、燃料がもれてしまったためであるといわれている。</p> <p>百万人の金属学より</p>	<p>* ふつうわれわれが見ているスズを区分して呼ぶとき白色スズという。灰色スズから普通の金属スズへの変態温度は約13°Cといわれているが、実際には常温付近では変態速度がひじょうにおそいので、金属スズは零下数10度にならないと灰色スズには変態しない。</p>
--	---

参考状態図



