

# ラバーキャスト法に適した鉛フリー素材の開発

宮腰 康樹, 中嶋 快雄, 斉藤 隆之, 岩越 睦郎, 戸羽 篤也, 安田 星季

## Development of the lead free metals suitable for rubber cast

Yasuki MIYAKOSHI, Yoshio NAKAJIMA, Takayuki SAITOU  
Mutsurou IWAKOSHI, Atsuya TOBA, Seiki YASUDA

### 抄 録

ラバーキャスト法への適用を念頭においた種々の鉛フリー候補素材(スズ-ビスマス系合金, スズ-アンチモン系合金, スズ-亜鉛系合金)の基礎的性状(組織, 物性値, 機械的性質, 铸造性など)を調べ, 本法への適用性を検討した。その結果, 強度を要求される製品にはSn-Zn-Al系合金, 量産性を要求される製品にはSn-Sb系合金が適用することがわかった。

キーワード: ラバーキャスト, ゴム型, 鉛フリー, 低融点合金

### 1. はじめに

ラバーキャスト法はゴム型を用いた遠心铸造法であり, ①遠心力を利用するため溶湯をゴム型の細部にまで充填できる, ②ゴム型を使用するためマイナスの抜け勾配を有した複雑形状にも対応できる, ③ゴム型が金型などに比べ低コストである, など多くの特徴を有している。このため小型複雑形状製品の製造や多品種生産に適しており, 装飾品類や釣り具(主としてオモリ類)の製造に活用されている。ラバーキャスト法に用いられる素材は, ゴム型を劣化させない約400℃以下の低融点合金であることと, 対象製品が複雑形状の場合は強度および靱性も要求される。さらには対象製品が人の手に触れる可能性が多いことから, 鉛(Pb), カドミウム(Cd)などの有害物質を含まない素材であることも重要となる。しかし現状, 生産性が良く, 低コストであることから, 多くの製品にPbあるいはPb含有合金が用いられている。特にハイメタと呼ばれるPbを5mass%含むピューターの一種は, 現在でも装飾品用ラバーキャスト素材の主流として用いられている。

本研究では, ラバーキャスト法への適用を念頭において, スズをベースにした種々の鉛フリー候補素材<sup>1)~6)</sup>(スズ(Sn)-ビスマス(Bi)系合金, スズ(Sn)-アンチモン(Sb)系合金, スズ(Sn)-亜鉛(Zn)系合金)の組織, 物性値, 機械的性質, 铸造性など基礎的性状を調べ, ラバーキャスト法に適した素材の開発および選定を行った。

### 2. 実験方法

#### 2.1 供試材料

本研究では, Pbフリーハンダ材料として検討されているSn-Bi系合金およびSn-Zn系合金, 装飾品用素材のピューターやすべり軸受け用素材のホワイトメタルの基本組成であるSn-Sb系合金を所定の配合に調整し実験に供した。Sn-Bi系合金は, Snに対するBi量を0~100mass%の範囲で, Sn-Sb系合金は, Snに対するSb量を0~20mass%の範囲で配合した。以下, mass%は%と略す。Sn-Zn系合金は, Zn単体では融点が419℃と高いためほぼ共晶組成であるZn-5%アルミニウム(Al)合金をはじめに作製し(融点380℃), これをSnに30~100%の範囲で添加したSn-Zn-Al系合金, および低融点化を目指しSnの代わりにSn-Bi系合金に置き換えたSn-Bi-Zn-Al系合金も作製した。そのほか, 比較材として装飾品用素材の主流でピューターの一種であるハイメタ(Sn-5%Pb-3%Sb), 釣り具用素材の主流である鉛(Pb)および硬鉛(Pb-10%Sb), 比較的低融点で低コストが期待できるZnおよびダイカスト用Zn合金2種(JIS H 2201, AZC2, Zn-4.1%Al-0.4%Mg(マグネシウム))を用いた。

#### 2.2 各種評価方法

##### 2.2.1 組織観察

各供試材の組織は, 試料を鏡面研磨したのち5vol%ナイタールでエッチングし, 金属顕微鏡および走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察した。一部の試料はエネルギー分散型X線微小部分分析(EDS分析)による元素分布を測定した。

事業名: 経常研究

課題名: ラバーキャスト法による小型複雑形状製品の開発

### 2.2.2 物性値の測定

物性値は、密度、融点(液相線)を測定した。密度測定はアルキメデス法で行った。融点は状態図の存在しないSn-Zn-Al系合金のみ測定した。測定は、溶融した合金に熱電対を挿入し冷却凝固曲線から推定した。

### 2.2.3 機械的性質の測定

機械的性質は、硬さ、引張強さ、伸び、吸収エネルギーを測定した。硬さは、マイクロビッカース硬さ計により荷重0.98N、保持時間15sの条件で7点測定し、その算術平均で求めた。引張強さおよび伸びは、金型鋳造にて作製した試料(平行部：幅8mm、厚さ4mm、長さ30mm)についてオートグラフ装置を用いて測定した。各値は、試験片5本の算術平均にて求めた。吸収エネルギーは、金型鋳造にて作製した直方体試料(幅4mm、厚さ6mm、長さ70mm)についてシャルピー衝撃試験機を用いて測定し、試験片5本の算術平均で求めた。この際の試験条件は、ハンマー質量252.5N、ハンマーの旋回半径0.6575m、持ち上げ角45°とし、試験片はノッチ無しとし、幅4mmの面にハンマーを衝突させた。

### 2.2.4 鋳造性の評価

鋳造性は、湯流れ性、凝固特性、引け特性で評価した。湯流れ性試験は、渦巻状の金型(真鍮製)に電気炉で120°C、3.6ksの予熱を与え、合金の融点(液相線)+100°Cの溶湯を押し湯(湯口、φ30×120mm)上部に満たされるまで注ぎ込み、その流動長を測定した。この際、離型剤(BNスプレー)塗布の影響についても調べた。凝固特性は、合金の融点+100°Cに加熱した溶湯をゴム型(22°C)に設けた凹みに3~4.5cm<sup>3</sup>注ぎ、凝固までの時間を目視にて測定した。引け特性は、容積φ20×15mmの金型に融点+100°Cに加熱した溶湯を充填し、凝固後の引け率を算出し評価した。引け率は、質量と密度から換算した実際の体積V<sub>r</sub>と直径および高さの寸法測定から算出した見掛けの体積V<sub>a</sub>を求め、以下式により算出した。

$$\text{引け率(\%)} = 100 \cdot (V_a - V_r) / V_a$$

## 3. 結果および考察

### 3.1 各合金の基礎性状

#### 3.1.1 Sn-Bi系合金

Sn-Bi系合金は、Snの融点232°C、Biの融点271°Cに対し、Sn-57%Bi付近に共晶点を有し139°Cまで融点が低下し<sup>7)</sup>、ゴム型寿命およびエネルギー的に有利な素材である。図1にSnに対するBi添加量と密度との関係を示す。Snの密度7.3g/cm<sup>3</sup>からBiの密度9.8g/cm<sup>3</sup>の間で複合則に準じた理論密度通りに変化することがわかる。すなわち密度を意識した合金設計が行いやすい材料である。

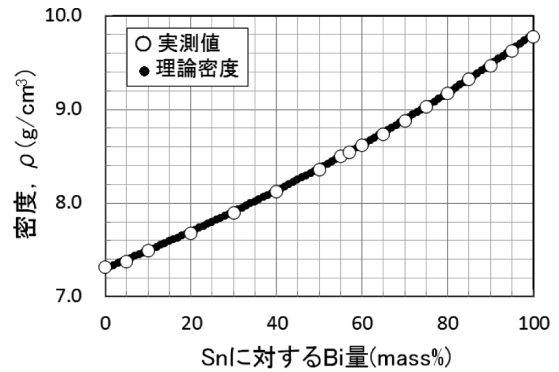


図1 Snに対するBi添加量と密度との関係

図2に共晶組成であるSn-57%Biの断面組織を示す。白とグレーの組織が微細に均一に分布している。EDS分析の結果、白いコントラストの部分がBi相、グレーのコントラスト部分がSn相であった。

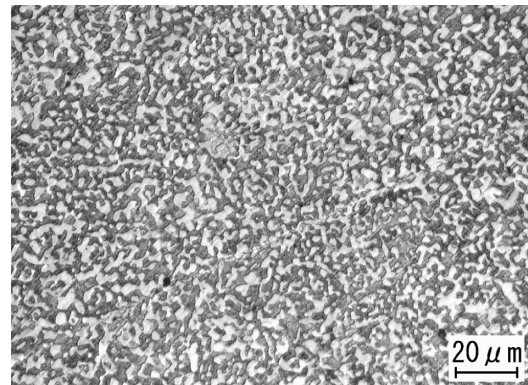


図2 Sn-57%Biの断面組織

図3にBi添加量と硬さとの関係を示す。Bi添加量5~20%付近で27~28HVと高い値を示し、Bi量の増加にともない徐々に低下する傾向を示している。

図4にBi添加量と引張強さおよび伸びとの関係を示す。引張強さの変化は、硬さの結果と似た傾向を示し、SnおよびBi単体では低い値を示すが、合金化することで高い値となっている。特にSnに対しBiを5%添加しただけで引張強さは4倍(80MPa)となり、20%前後の添加で最大値98MPaを示し、それ以上の添加では徐々に強度が低下する傾向を示している。SnおよびBi単体の引張強さに対し3倍以上の高強度を保持しているのは、Bi添加量5~70%の領域である。一方、伸びは、Sn単体が高い値を示すが、わずかなBi添加で減少し、共晶組成付近で再び増加する傾向を示している。共晶組成付近で伸びが大きくなる理由は、結晶粒の微細化に起因すると考える。

図5にBi添加量と吸収エネルギーとの関係を示す。Bi添加量10~20%付近で8J前後の高い値を示し、30%以上のBi添加では0.2~0.7Jと極めて低い値を示している。Sn-Bi系

合金は衝撃試験においてすべて分離し、脆い性質であることがわかった。

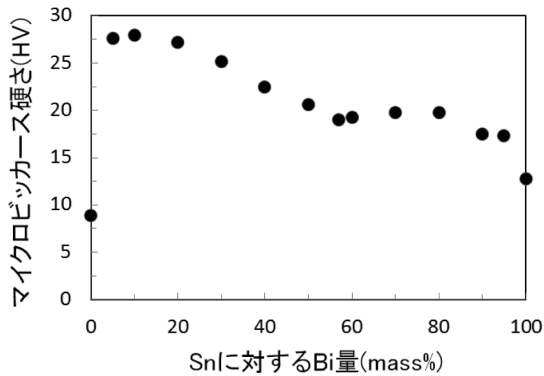


図3 Snに対するBi添加量と硬さとの関係

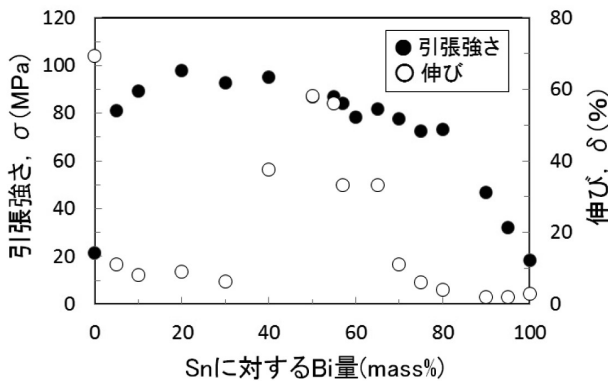


図4 Snに対するBi添加量と引張強さおよび伸びとの関係

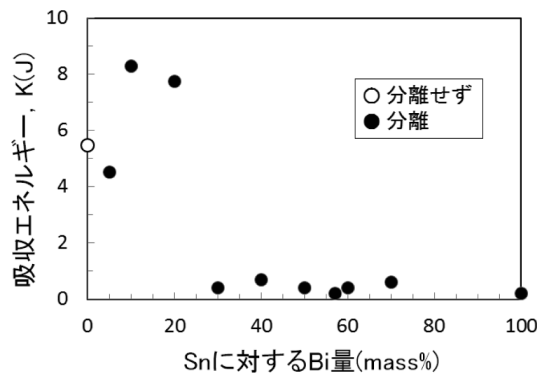


図5 Snに対するBi添加量と吸収エネルギーとの関係

### 3.1.2 Sn-Sb系合金

Sbは融点631℃と比較的高いが、Snなどの低融点軟質素材の強度向上に活用されている。Sn-Sb系合金は、Sn-8.5%Sbに包晶点(245℃)を有する<sup>7)</sup>。密度はSnの密度7.32g/cm<sup>3</sup>に対しSbの密度は6.68g/cm<sup>3</sup>であり、Sn-10%Sbで7.28g/cm<sup>3</sup>であった。またSn-Sb系合金は20%以上Sbを添加すると急激に融点が高くなり湯流れが悪くなるため、各種評価試料の作製が困難であった。今回比較材として用いたハ

イメタは、Sn-Sb系合金にPbを5%含有した素材である。

図6に包晶組成よりわずかにSbが多いSn-10%Sbの断面組織を示す。大部分は濃いグレーで緻密なSnとSbからなる包晶組織を呈し、粒界には白色のSb相が観察される。

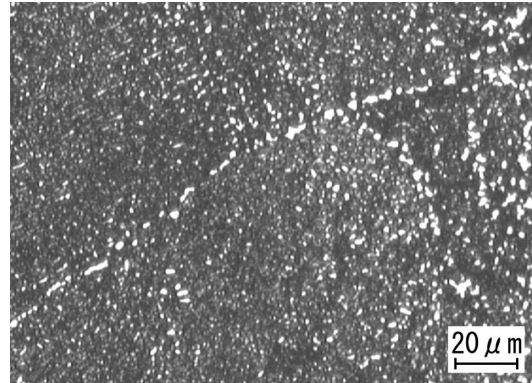


図6 Sn-10%Sbの断面組織

図7にSb添加量と硬さとの関係を示す。Sn-11.3%SbまではSb添加量の増加にともない硬さは高くなり、それ以上の添加では29HV前後でほぼ一定の値となっている。

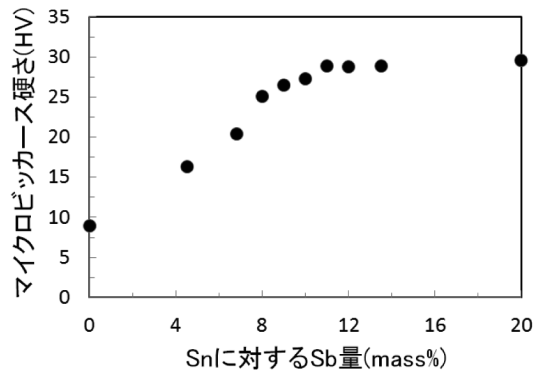


図7 Snに対するSb添加量と硬さとの関係

図8にSb添加量と引張強さおよび伸びとの関係を示す。引張強さの変化は、硬さの結果と同様、Sb添加量の増加にともない高くなる傾向を示している。比較材のハイメタ(58.4MPa)より高強度なのは8%以上Sbを添加した合金となっている。引張強さの最大はSn-20%Sbの94MPaである。

一方、伸びは引張強さと相反する傾向を示し、Sb添加量の増加にともない小さくなっている。ハイメタより伸びが大きいのは10%以下のSb添加となっている。

図9にSb添加量と吸収エネルギーとの関係を示す。Sb添加量11.3%までは添加量の増加とともに吸収エネルギーも大きくなり、それ以上の添加では吸収エネルギーが小さくなる傾向を示している。最大値はSn-11.3%Sbの10.9Jである。添加量11.3%までの試料は分離せず、靱性が高いことも認められた。比較材のハイメタ(8.9J)より吸収エネルギーが大

きいのはSb添加量8～11.3%であり、これらの合金は韌性を要求される製品に有望であることがわかった。

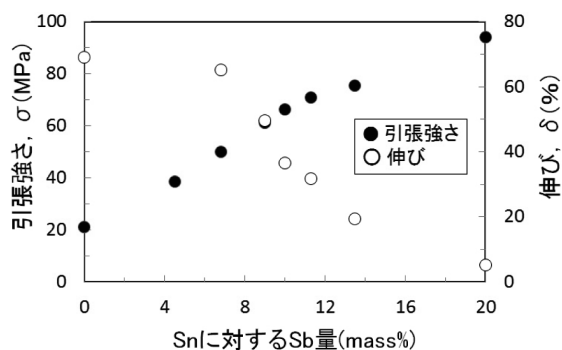


図8 Snに対するSb添加量と引張強さおよび伸びとの関係

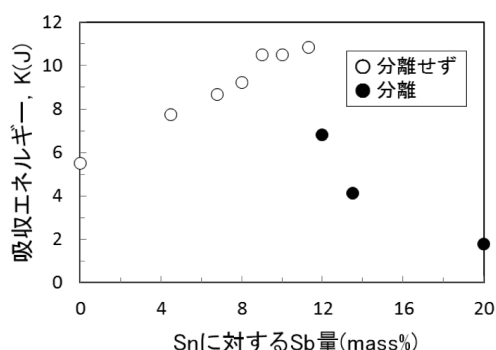


図9 Snに対するSb添加量と吸収エネルギーとの関係

### 3.1.3 Sn-Zn系合金

Znは他のPbフリー候補材料に比べ低コストであり、活用の可能性が高い素材である。Sn-Zn系合金においてはSn-8.8%Znが共晶組成(融点199℃)である<sup>7)</sup>が、この配合ではZn添加による低コスト化の効果が小さいため、本研究では約30%以上のZn添加による効果を検討した。この際、前述のとおり、Zn単体では融点が419℃と高いためZn-Al系合金のほぼ共晶組成であるZn-5%Alをはじめに作製し(融点381℃)、これをSnに30～100%の範囲で添加した。

図10にSnに対するZn-5%Al添加量と融点(液相線)との関係を示す。本実験範囲で最もZn-5%Al添加量の少ないSn-30%(Zn-5%Al)は融点297℃であり、Zn-5%Al添加量の増加にともない融点は直線的に高くなる傾向が認められる。Zn-5%Al添加量を50%より低く抑えると、ラバーキャスト用素材として実績のあるPbの融点327℃より低くなることわかる。低融点化を目指しSnをSn-Bi系合金に置き換えたSn-Bi-Zn-Al系合金は、BiとZnとの組合せが融点を高める方向に作用し、低融点化には寄与しなかった。Sn-Zn-Al系合金の密度は、Sn-30%(Zn-5%Al)が7.1g/cm<sup>3</sup>、Zn-5%Alが6.6g/cm<sup>3</sup>であり、Zn-5%Alの添加にともない両者の密度範囲でほぼ直線的に低くなる傾向を示した。

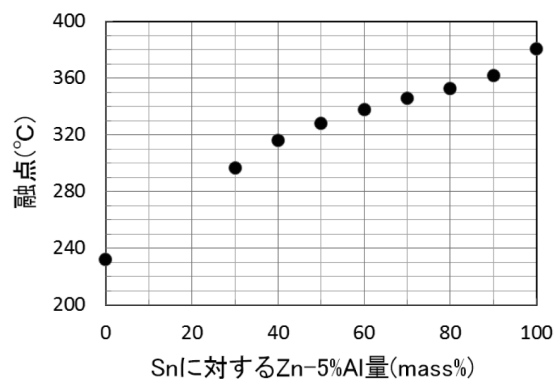


図10 Snに対するZn-5%Al添加量と融点(液相線)との関係

図11にSn-50%(Zn-5%Al)の断面組織を示す。白色のマトリックス中に5～10 $\mu$ m程度の粒状組織(一部は、20～30 $\mu$ mオーダのデンドライト組織)が均一に分散した組織を呈し、EDS分析からマトリックスはSn濃度が高く、そのほかにはZn濃度が高いことがわかった。粒状組織は初晶Zn、マトリックスはSnあるいはSn-Zn共晶組織と考えられる。またマトリックス中には数 $\mu$ mオーダの黒色の微細粒状組織も観察される。この部分はAlと酸素(O)の濃度が高かったため、铸造の際、Al成分が酸化されAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を形成した可能性が高い。一方Sn-Bi-Zn-Al系合金の組織は、目視でも確認できる組織むらを生じ、鑄肌もケロイド状を呈す傾向にあった。ケロイド状鑄肌となるのは、Sn-Bi成分が分離し個別に凝固するためと考えられる。Sn-Bi系合金は共晶温度が139℃と低く、凝固体積が膨張する特異な性質を有しているため、Sn-Bi-Zn-Al系合金全体より遅れて凝固したSn-Bi成分が鑄肌表面に染み出しケロイド状鑄肌を形成したと推定される。これらより、Sn-Bi-Zn-Al系合金はラバーキャスト用素材として不適切であると判断された。



図11 Sn-50%(Zn-5%Al)の断面組織

図12に、Snに対するZn-5%Al添加量と硬さとの関係を示す。硬さの値は70%付近まで徐々に増加し、それ以上の添加で急激に高くなる放物線的な傾向となっている。Sn-30%(Zn-5%Al)は29HVであり、Zn-5%Alは85HVである。

比較材のAZC2は100HVと最も高い値を示した。Sn-Zn-Al系合金は他のPbフリー候補素材(Sn-Bi系合金, Sn-Sb系合金)より全体的に高い硬さを示している。

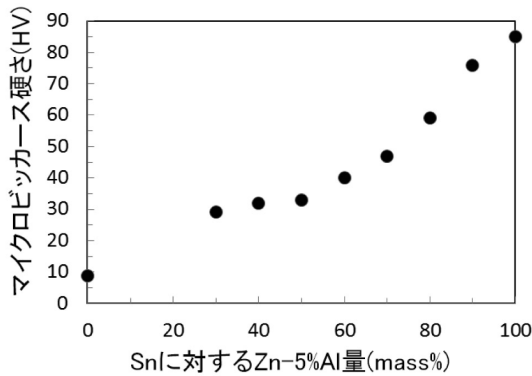


図12 Snに対するZn-5%Al添加量と硬さとの関係

図13にZn-5%Al添加量と引張強さおよび伸びとの関係を示す。引張強さの変化は、硬さの結果と同様、Zn-5%Al添加量の増加にともない放物線的に高くなる傾向を示し、80%でピークを迎えている(159MPa)。Sn-Zn-Al系合金の引張強さは、比較材のAZC2(272MPa)より低いが、硬鉛(69MPa)やハイメタ(58.4MPa)および他のPbフリー候補素材より全体的に高い値を示している。伸びは引張強さと相反する傾向を示し、Zn-5%Al添加量の増加にともない小さい値となっている。60%以上のZn-5%Al添加で急激に伸びが低下している。

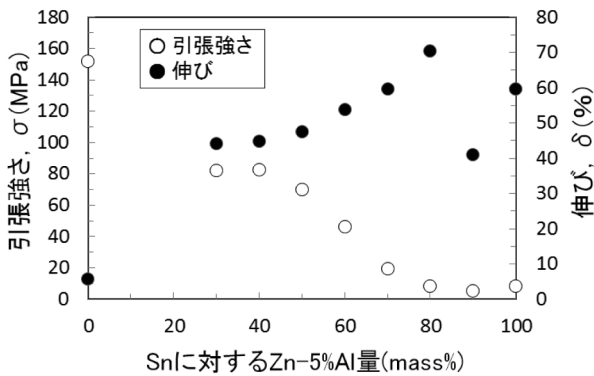


図13 Snに対するZn-5%Al添加量と引張強さおよび伸びとの関係

図14にZn-5%Al添加量と吸収エネルギーとの関係を示す。吸収エネルギーはZn-5%Al添加量50~60%付近で17J前後の極めて高いピークを示し、その前後で低下する傾向となっている。また30~60%の範囲では分離せず、高い靱性を有していることも認められた。この範囲で配合されたSn-Zn-Al系合金は、すべての比較材および他のPbフリー候補素材より高い吸収エネルギーであり、強靱性を要求される製品に極めて有効な素材であることが認められた。

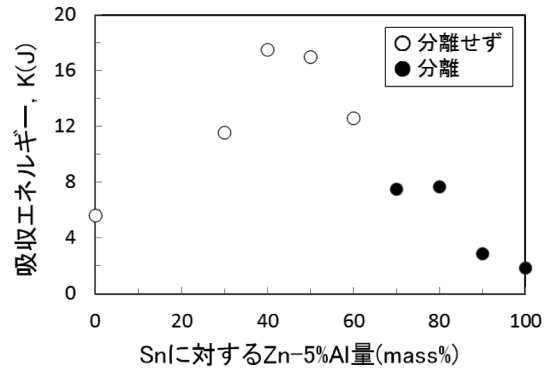


図14 Snに対するZn-5%Al添加量と吸収エネルギーとの関係

### 3.2 各合金の鋳造性評価

#### 3.2.1 湯流れ性

図15に各素材の湯流れ性試験における流動長を示す。離型剤を塗布した場合の流動長はSn-57%Biが最も大きく、Zn, Sn, Sn-10%Sb, Zn-5%Alが比較的大きな値を示している。

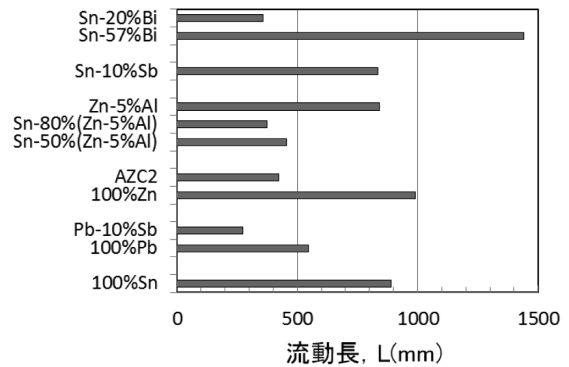


図15 各素材の湯流れ性試験における流動長

これらに共通するのは、共晶組成、単一組成あるいは包晶組成といった固液共存状態がほとんど存在しない素材であることである。ただし、金型鋳造法をはじめとし、ラバーキャスト法においても製品化の実績があるPb系素材は、単一組成でも比較的小さい値を示し、共晶組成のPb-10%Sbにおいては最も小さい値となっている。この理由は、Pbが他の素材に比べ比熱が0.13kJ/(g・K)と小さく<sup>8)</sup>冷めやすいこと、および密度が11.2 g/cm<sup>3</sup>と大きく溶湯が流れるためのエネルギーを他の素材より多く必要とすることに起因すると考える。今回、Pbフリー候補素材として実験に供した合金は、すべて製品化の実績があるPb-10%Sbより流動長が大きいことより、湯流れ性について特に配慮する必要はないことがわかった。

離型剤塗布の有無について着目すると、離型剤を塗布した方が1.4~3.4倍流動長が大きくなる結果となっている。離型剤の塗布により溶湯と金型とのぬれ性が低下し、溶湯の流れ

が円滑になったと考える。離型剤の塗布は、製品を製造する上で重要な因子であることが確かめられた。

### 3.2.2 凝固特性

ラバーキャスト法において凝固時間は、製品の量産性およびゴム型寿命に影響する重要な因子である。図16に各素材の凝固時間を示す。データは注湯量のわずかな違いを考慮し、鋳造材の体積で除した。製品化の実績があるPb系素材は凝固時間が短く量産性に優れていることがわかる。一方、融点の低いSn-57%Biおよび比熱が比較的大きいZn (0.389kJ/(g・K)) やAl (0.905kJ/(g・K)) を含有する素材は凝固時間がPbの3.8~7.5倍と長く、量産に向かないことがわかる。一連のPbフリー候補素材の中ではSn-10%Sbの凝固時間がPbに対し2.2倍と比較的短く、量産に適したラバーキャスト用素材であると考えられる。

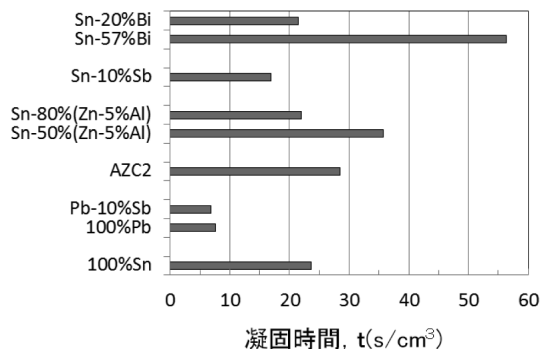


図16 各素材の凝固時間

### 3.2.3 引け特性

鋳造品は最終凝固部に引けを生じる可能性が高く、それが外周部に生じた場合(外引け)は所定の製品形状を得られない。したがって引けの生じ易さは製品化のしやすさにおいて重要な因子となる。

図17に各素材の引け率を示す。引け率0%の素材が引けを生じないことを意味している。引けを生じない結果となっているのは57%以上Biを添加したSn-Bi系合金である。これはBiが凝固の際、膨張する特異な性質のためである。また比較材のPb-10%Sbも引けを生じない結果となっている。Pb-10%Sbは比熱が小さく凝固が早いため、本実験で用いた金型においては引けを生じる時間がなかったと考える。これらの素材は、所定の製品形状を得るのが容易な素材と位置づけられる。他の素材は0.2~2.5%の引け率を示し、引けを生じたと推定される。特に靱性や凝固特性において優秀なSn-10%Sbは2.1%の比較的高い引け率を示し、製品化の際は最終凝固部を製品以外の部分に設定するなど引け防止鋳造方案が必要となろう。

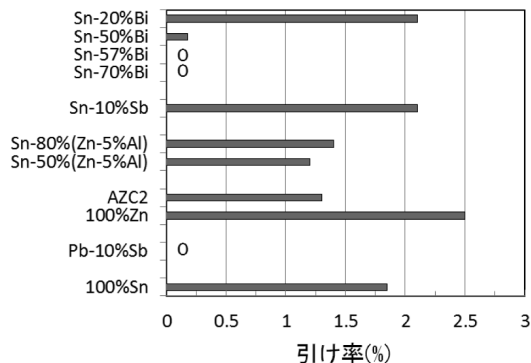


図17 各素材の引け率

## 4. まとめ

以上、ラバーキャスト法に適した素材の選定を行う目的でPbフリー候補素材について種々の実験を行った。その結果、強度を要求される製品に対してはSn-Zn-Al系合金の適用が有効で、特に靱性をも要求される場合はSnに30~60%の範囲でZn-5%Alを配合した素材が有利であった。量産性を要求される製品に対しては、Sn-Zn-Al系合金よりはやや値が劣るものの、ほど良い靱性を有したSn-(8~11.3)%Sbが凝固速度が早く有利であることがわかった。形状を重視したい製品については引けを生じないSn-Bi系合金の適用も想定される。ラバーキャスト法により新製品を開発する際は、生産性(量産性、操作性)、機械的性質、コストなど多くの視点から総合的に判断し素材を選定する必要があり、本研究で得られた知見がこれらの判断に大いに役立つことを期待する。

## 謝辞

本研究で使用したオートグラフ装置は公益財団法人JKAの機械振興補助事業により整備されました。ここに記して深く感謝いたします。

また、各種実験に御協力頂いた株式会社フジワラ及び北海道立工業技術センターに感謝の意を表します。

## 引用文献

- 1) 管沼克昭：鉛フリー化を迫られるはんだ開発，回路実装学会誌，Vol.12 No.2，pp.83-89，(1997)
- 2) 管沼克昭：低温鉛フリーはんだの動向，エレクトロニクス実装学会誌，Vol.9 No.3，pp.134-137，(2006)
- 3) 竹本 正：Pbフリーソルダとマイクロ接続，まてりあ，Vol.35 No.4，pp.320-325，(1996)
- 4) 後藤靖人・黒崎将夫・江阪久雄：一方向凝固によるSn-Zn二元共晶系合金組織の解明，日本金属学会誌，Vol.75 No.7，pp.392-397，(2011)

- 5) 神谷佳久・本間 仁・北嶋雅之：錫-亜鉛-アルミニウムはんだの実用化, FUJITSU, Vol.54 No.2, pp.154-160, (2003)
- 6) 横田 勝・三船温尚・清水克朗：Sn-Cu-Sb 3 元系合金（ピューター）の金相学と機械的性質, 高岡短期大学紀要, No.5, pp.19-26, (1994)
- 7) 日本金属学会編：金属データブック, 丸善, pp.420-491, (1974)
- 8) 日本機械学会：機械実用便覧, 丸善, pp.554-557, (1990)