The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ろう付におけるぬれ現象について
Author(s)	境, 哲男
Citation	大阪大学低温センターだより. 1980, 32, p. 6-9
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/5327
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

ろう付におけるぬれ現象について

溶接工学研究所　岡　本　郁　男（吹田　3656）

筆者の研究室では溶接法のなかのろう付法に関する諸現象の解明を行なっているが，1～2の成果を紹介したいと思う。ろむ付やはんだ付ではぬれという言葉がよく使用される。ぬれのよいろうとか，ぬれをよくするフラックスの開発は手近かな研究課題である。ところがぬれとは何ぞやと問いかけられると，合理的な答のないのが現状である。界面化学の参考書をみると図1において，σ_s なる表面張力を有する固体面に液滴が接して固／液界面が生じた場合，その界面張力を σ_i とすると

$$\sigma_s - \sigma_i \equiv A \quad \cdots\cdots (1)$$

とおき，A を付着の張力と称し，ぬれを定量的に示す尺度としている。しかしこの定義だけでは，ぬれの本質が何であるかは理解できない。そこでこの熱力学的な見方に，A. S. Skapski[1]が提案している表面および界面張力に関する原子論的な見方を適用してみると，昨年発行の“生産と技術”Vol.31(1979) No.3, 35～36にも紹介したが，液体原子と固体原子間の結合エネルギーがぬれであるという答がえられる。異種原子間の結合エネルギーが小さい（絶対値が大きい）ほど化合物ないしは固溶体の作る傾向の大きいことは，化学や金属学では明らかなことだが，いま，純すずおよび純鉛を用い銅板を接合した際，経験上前者はぬれがよく後者はぬれが悪いと称している。そこで両試片接合部の界面組織を検鏡すると，前者では ϵ や η 相の形成が見られるが，後者では化合物も固溶体もみられない。従って化合物や固溶体を形成する系はぬれがよいことになり，ある母材に対するろうを開発する場合の手掛りとなる。この考え方は金属のみならずセラミックスにも適用できる。写真1は筆者の研究室でアルミナを何んら表面処理せずに直接，Cu_2O 粉末を用いて接合した界面組織を示す。$Al_2O_3 - Cu_2O$ 系は，旧陸軍の点火プラグ絶縁体開発研究のお蔭で状態図が完備しており，それによると融点1,260℃の $CuAlO_2$ 化合物[2]および $Cu_2O - CuAlO_2$ 共晶が1,165℃に認められる。従ってこれらの温度範囲に加熱すれば，ぬれがよく，かつ $CuAlO_2$ を介して接合できると予測できるし，写真1がその結果である。反面，ぬれる系は必らず化合物ないしは固溶体を形成するかという質問がでる。ここで注意しなければならないことは，一口にぬれるといっても，例えば図1の接触角 θ で示すならば，$0° \leqq \theta < 180°$ の範囲を含む。経験上，$\theta < 30°$ の場合ぬれがよいと称しているが，30° 以上でもぬれたと称する。両者の違いを図2[3]で説明すると，この図はアルミナ板上に各金属液滴をおき接触角を求め，その液の融点直上における表面張力との積，つまり付着の張力を縦軸に，横軸は各金属の酸化物生成標準自由エネルギーをとり関係を求めたもので，W_a が大きいほどぬれがよい。いま，Ag の W_a 値(erg／cm²)をモル当りに換算すると約4 kcal／mol

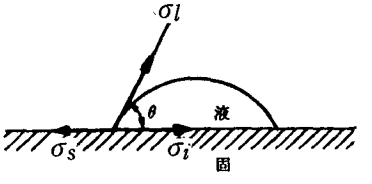

図1.
ぬれ状態での表面張力の釣合い

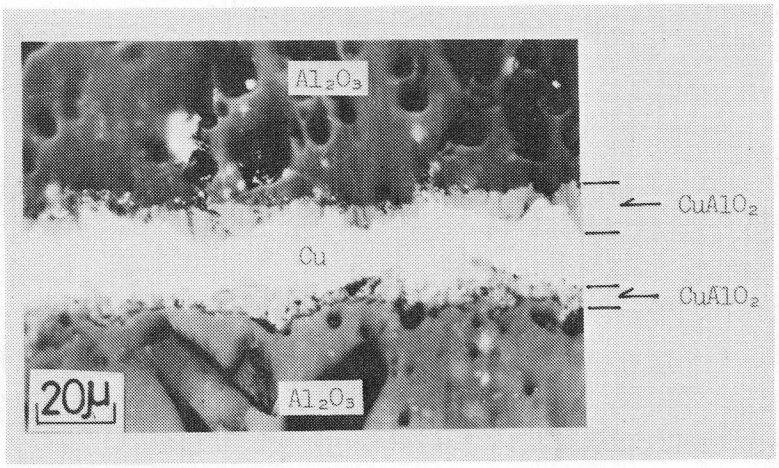

写真 1.　Al_2O_3 接合部界面組織

となり，この値はいわゆる物理吸着熱に相当し，溶融銀のアルミナに対するぬれの本質は van der Waals 的結合力を意味し，この場合は接触角が大きく，また，化合物を形成しない。Ag 以外の各金属では更に化学的結合が付加したもので，接触角は小さく，また，界面に新しく化合物が形成されることはいうまでもなく，これらの場合はアルミナの酸素と金属原子間の結合力がぬれの本質とみるべきであろう。なお，ガラス板上の水滴の広がりでは接触角が0°に近いが，水分子のガラス面への物理的結合によるか，あるいはガラス成分の水中へのわずかの溶解によるのか，筆者も定かでないが，溶融金属に比らべ水の表面張力値が1桁も2桁も小さいことも今後検討されるべきであろう。

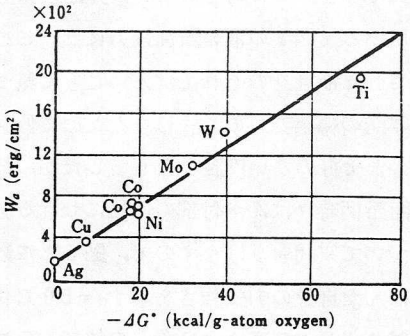

図 2.　Al_2O_3 / 金属間の付着ぬれと酸化物生成標準自由エネルギーとの関係（真空中）

以上はぬれの平衡論であるが，例えば母板上に液滴をおいた瞬間から図1のごとく定常状態になる過程でのぬれ変化，つまりぬれの速度論について少し触れる。図3[4]は真空中で1,000℃の6wt%Ni-Fe合金板上での0.2wt%Cu-Ag ろうの広がり過程を撮影し，その接触角の余弦と時間の関係を示したもので，急速に接触角が減じる約50秒までを一次広がり過程，そ

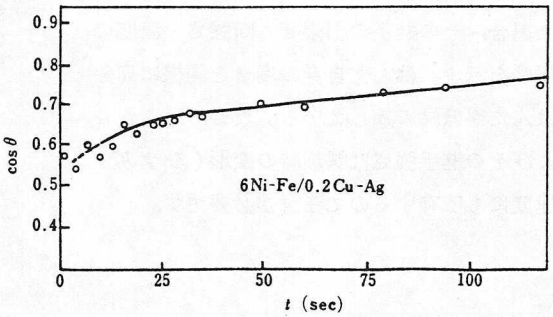

図 3.　cos θ と時間の関係

れ以後ほとんど接触角の変化のない領域を二次広がり過程という。この過程の接触角 θ_e に対する一次広がり過程での任意時刻の θ との比と時間の関係を図4[4]に示す。直線関係がえられるので，一次広がり過程は指数関数的現象とみてよいし，また，この結果からろう中の Cu 原子が母板面に吸着し時々刻々と固／液界面張力が減少し，つまり(1)式から明らかなようにぬれがよくなっているとするのが現在までの説である。しかし温度は一定であるから固／液界面張力が時々刻々変わるとするのは理解できないし，また，既述のごとくぬれを異種原子間の結合エネルギーとするならば時間に依存しないはずであり，広がり過程でぬれは一定であるとみるのが妥当である。そこで従来の吸着説に対し，筆者は母板が溶融ろう中へ溶解する説をとっている。[5] よく知られているように液中への固体の溶解現象では，固／液界面の液側に溶液飽和層が形成される。この飽和層は，例えば既述の純すずを用いた銅板の接合では界面にみられた ε 相や η 相に該当し，温度一定では組成は不変であり，この層と母板間の界面張力も一定で，ぬれが一定であると説明づけられる。なお，溶解説を用いると図1の液の表面張力には，この溶液飽和層のそれを用いる必要があり，界面化学の参考書に記された液自身のそれではないことに気づかれよう。

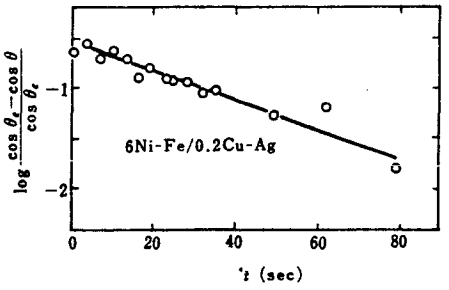

図4. $\cos\theta/\cos\theta_e$の時間的変化

本誌の編集委員のお許しをえたので低温とはおよそ縁のない内容となりましたが，最後に商売柄時々はんだ付部の低温における強さについて質問をうけますので，図5[6]に数種のはんだ自身の引張強さを示す。−50℃付近で純すずおよび高すずはんだの伸びが急減するが，前者はいわゆる“すずペスト”であり，後者は単なる低温ぜい性といわれている。図6[7]は，数種のはんだを用い超電導複合材（フィラメント：45wt%Nb-Ti合金，マトリックス：Cu）を単純重ね継手で接合した場合，その継手の引張せん断強さと温度の関係を示す。はんだ自身の場合と同様に高鉛はんだが低温に適している。なお，はんだおよびその継手強さは試験時の変形（ひずみ）速度にも依存するので注意が必要です。

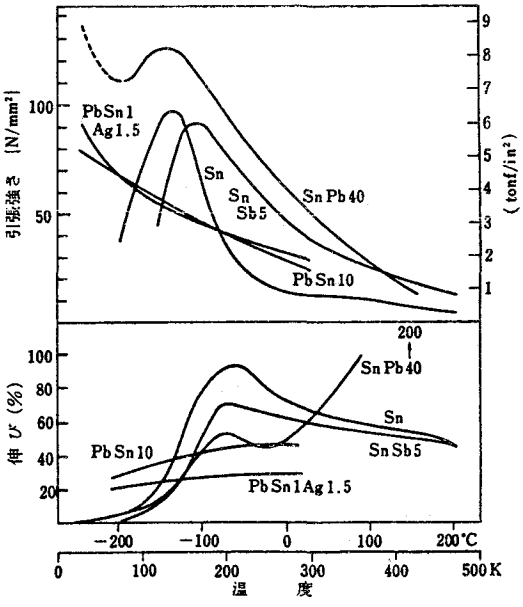

図5. はんだ強さの温度依存性

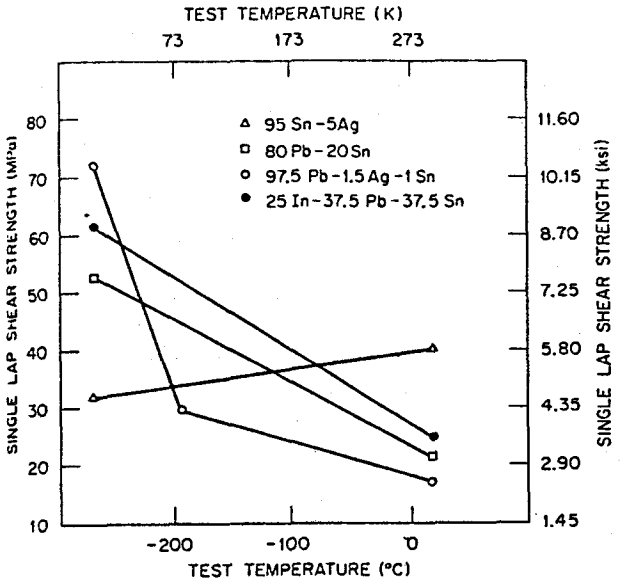

図6. はんだ付継手強さの温度依存性

引 用 文 献

1) A.S.Skapski: *J.Chem.Physics*, 16 (1948) 389.

2) S.K.Misra, A.C.D.Chaklader: *J.Amer.Ceram.Soc.*, 46 (1963) 10, 509.

3) J.E.McDonald, J.G.Eberhart: *Trans.Met.Soc.AIME*, 233 (1965) 512.

4) 和田次康，雀部謙：溶接学会講演予稿集第5集(1969) 129.

5) 橋本達哉，岡本郁男："固相溶接・ろう付"，産報(1979) 138.

6) P.A.Ainsworth: *Metals & Mats.*, 5 (1971) 11, 374.

7) A.J.Moorhead, J.J.Woodhouse, D.S.Easton: *Weld.J.* 56 (1977) 10, 23.