固体銅と液体錫間の合金層の成長について*

川勝一郎** 大沢 直** 山口 洋***

Ichiro Kawakatsu, Tadashi Osawa and Hiroshi Yamaguchi : On the Growth of an Alloy Layer between Solid Copper and Liquid Tin. In our previous paper, the dissolution of solid copper into liquid tin and the influences of the additional elements to liquid tin were reported as a fundamental research of soldering. The purpose of this study is to make clear the growth process of an alloy layer formed between solid copper and liquid tin which has influence upon the mechanical properties of soldered joints. A static study has been made on the process of the growth of alloy layer under the condition with or without dissolution of solid copper during the reaction. The results obtained from the experiments made at different temperature in the range 320°~580°C are summarized as follows :

(1) A formula $W=b \times t^a$ between thickness of alloy layer W and reaction time t was derived for the growth of alloy layer and the values of a were 0.38 for η phase and 0.53 for ϵ , δ , and γ phases, under the condition without dissolution of solid copper in copper saturated liquid tin alloys.

(2) The temperature dependence of b in the formula $W=b \times t^a$ was found to obey an activation process of the Arrhenius type.

(3) Under the condition with dissolution of solid copper, the value of a was 1.0, that is, the thickness of alloy layer increased in proportion to the reaction time.

(4) It has been made clear by microscopic observation that under the condition with dissolution, the alloy layer grew in intensive competition with the dissolution of solid copper.

(Received February 7, 1970)

I. 緒 言

著者らはろう接に関する基礎研究として、固体銅と液体錫の反応について固体銅の液体錫への溶解現象、溶解速度におよぼす液体錫への添加元素の影響などに関する研究をおこなってきているが⁽¹⁾、固体金属と液体金属の相互作用としてこのほかに両金属の反応により金属間化合物の合金層が形成される場合、あるいは固体金属中へ液体金属が拡散侵入する場合がある。とくにろう接においては、合金層が形成されることにより接合部の性質、たとえば接合強さ、耐食性などが大きく影響される。一般に合金層は、固体金属と液体金属の接触時間の平方根に比例して成長するとされており、これらの関係は二、三の研究⁽²⁾においてはほぼ成立すると報告されている。しかし、これまでろう接現象との関連においてこの合金層の成長過程を速度論的に検討したものはなく、単に合金層の観察がなされてきたにすぎない。本報告は固体銅と液体錫間に形成される合金層の成長を速度論的に調べたものであり、固体銅の液体錫への溶解現象と合金層の成長との関連を明らかにすることを主な目的とした。

II. 実験方法

本実験では、反応時間および反応温度変化に対する合金層の厚さの変化を正確に求めることが目指されているた

め、固体金属と液体金属の相互作用である溶解現象と合金層の成長(液体金属原子の固体金属中への拡散は銅-錫系の場合無視できる)とを分離して考える必要がある。そのため本実験では、(1) 固体銅の液体錫への溶解が原則的に起こらないと考えられる銅飽和 Sn-Cu 合金融液⁽³⁾⁽⁴⁾に対する合金層の成長および(2) 固体銅の溶解を伴う場合の合金層の成長をそれぞれ調べた。しかし、銅飽和錫合金融液に対する合金層の成長すなわち固体銅の溶解を伴わない場合の合金層の成長とその溶解を伴う場合のそれとは、同じ反応条件でも異なると考えるのが自然であり、理想的には融液の濃度を一定に保ち、それに対する合金層の厚さの変化を調べ、これと融液の濃度との関係を求めることが望ましいが、これは固体銅の溶解が随伴するため不可能である。実験方法は、試料として JIS 規格銅板 1 種 (99.9%) の小片 (13 mm × 6 mm × 3 mm) を用いこれを種々の条件のもとに液体錫浴に浸漬し、得られた試片を合金層の成長方向に平行に切断研磨し、その厚さを測定した。母材銅の溶解を伴わない場合の実験では、まず銅飽和錫合金融液をつくるため、純錫 (99.9%) 浴を目的の実験温度より 30°~50°C 高めておき、これに過剰の固体銅片を投入し 30 分間その温度に保持した後、これを所定の温度まで冷却し残った過剰の

* 1968 年 10 月本会仙台大会に発表

(1) 川勝, 山口: 金属学会誌, **31**(1967), 1387.

(2) 例えば G.V.Kidson : J.Nuc. Mat., **3**(1961), 21; L.M.Gert and A.A.Babad-Zakhryapin : Phys. Met. and Metallog., **19**(1965), No.3, 82; E.Fromin : Z.Metallk., **57**(1966), 60.

(3) D.Horstmann : Stahl u. Eisen, **80**(1960), 1531.

(4) T.Heumann und S.Dittrich : Z.Metallk., **50**(1959), 617.

** 青山学院大学理工学部機械工学科 (Department of Mechanical Engineering, Faculty of Science and Technology, Aoyamagakuin University, Tokyo)

*** 三井金属鉱業株式会社中央研究所 (Central Research Laboratory, Mitsui Metal Mining Co., Ltd., Tokyo)

銅を除去し十分に平衡に保つ。このようにして得られた銅飽和 Sn-Cu 合金融液に、これと同温度の塩浴中で予熱した銅試料片をすばやく挿入した。溶解を伴う場合の試料は前報⁽¹⁾の場合と同様の方法で作製した。反応温度は固体銅の溶解を伴わない場合は 320°~580°C とし、溶解を伴う場合は 580°C とした。なお、後者の場合 580°C とした理由は、本条件のもとでは当然合金層の厚さが極度に減少することが予想され、また低温度においては冷却の際に晶出する η 相と合金層の識別が困難であるため、 η 相が晶出せずしかも比較的合金層が大きく成長する温度として 580°C を選んだ。合金層の厚さの値は以下の方法により決定した。まず、各条件において 6 回の浸漬実験をおこなった試料片の合金層の厚さをそれぞれ測定し、そのすべての測定値を両対数方眼紙上にプロットする(縦軸に合金層の厚さ、横軸に反応時間)。その一例として Fig.1 に 390°C の場合につ

Fig.1 Example of calculation method of the thickness of alloy layer. Reacted at 390°C

いて示す。図に見るように各測定値は直線関係を示すので、さらに各相について各浸漬時間の測定値のバラツキを考慮しその相における妥当なバラツキ範囲(図中破線で囲まれた範囲)をきめ、この範囲外の測定値は棄てる。この操作の後各浸漬時間に対する測定のうち第2番目に大きい値をその条件における合金層の厚さを代表する値とした。この理由は、合金層の成長が乱されていない箇所の測定値が最良であり、本系の場合の合金層は成長しやすいと考えられるためであり、また第1番目に大きい値を代表値としないのは測定の誤りをおそれたためである。なお、図中ε相の測定値のように全体が破線の範囲より下に偏倚している場合はその最大値をもって代表値とした(破線の範囲より上に偏倚している場合はその最小値をもって代表値とする)。以上の方法により求めた各浸漬時間における合金層の厚さの代表値が Fig.1 の ●および ⊗印である。以後の各温度における合金層の厚さの時間変化に関するグラフはすべて以上の方法で求めた合金層の厚さの代表値に関するものである。

III. 実験結果および考察

1. 錫-銅2元系における合金層

実験結果を解析する場合、合金層の各相の同定が最も基本的な問題であるが、本系の合金層については古くから観察がおこなわれており光学顕微鏡で明瞭に識別される各相はそれぞれ錫-銅平衡状態図に示される η , ϵ , δ および γ 等であると考えられてきた。また、川崎⁽⁵⁾はろう接の研究においてこの合金層における各相の微小硬度を測定し、それと溶製、焼鈍により作製した各相の硬度が一致することから合金層に見る各相は、錫-銅平衡状態図のそれと一致することを確認している。以上により各相の同定は平衡状態図から判断することとした。本系における合金層の例を Photo.1 に示す。

(a)

(b)

Photo.1 Alloy layer formed between solid copper and liquid tin. A-Cu, B- δ phase, C- ϵ phase, D- η phase, E-tin alloy ($\times 200 \times \frac{4}{5}$) (a) at 370°C for 180 min (b) at 470°C for 180 min

2. 合金層の成長に関する理論

合金層の成長に関しては二、三の報告があるが、Kidson⁽²⁾は平衡状態図との関連において合金層の成長を明確に解析している。それによれば、相が n 個ある場合の第 j 番目の層について考えた場合、その層の厚さを相境界面の移動の差と考えれば、

$$W_j = 2 \left\{ \left[\frac{(DK)_{j+1,j} - (DK)_{j,j+1}}{C_{j,j+1} - C_{j+1,j}} \right] - \left[\frac{(DK)_{j,j-1} - (DK)_{j-1,j}}{C_{j-1,j} - C_{j,j-1}} \right] \right\} \cdot \sqrt{t} = A_j \cdot \sqrt{t} \quad (1)$$

(5) 川崎：溶接学会誌，29(1960)，122.

なる関係が成立する。ここに、 W_j : j 相の厚さ、 D_{ij} : 反応系 i, j における i (または j) の拡散係数、 K_{ij} : 定数†、 C_{ij} : 濃度、 t : 反応時間

(1) 式により合金層の厚さは反応時間に対し放物線則をとることが明らかであり、また A_j は反応温度に依存するため合金層の厚さは $(j+1)$, j , $(j-1)$ の 3 個の相の各々の拡散係数に依存し、しかもこれらの拡散係数はその拡散対をなしている純金属の拡散係数によって定まる。したがって、合金層の厚さの温度依存性に関して Arrhenius 型の活性化過程を仮定した整理をおこなって活性化エネルギーを求めることは、8 個の真の拡散係数の活性化エネルギーのおおまかな平均値を求めているにすぎず、もし $\ln W$ と $1/T$ (W : 合金層の厚さ、 T : 絶対温度) とのあいだに直線関係が見出されてもそれは実用的な意味は有するが理論的な意義はなく、単にある 1 個のものが他を支配しているかあるいは各活性化エネルギーの差が小さいためであると考えられる。しかし、実際の実験では、 $\ln W$ と $1/T$ とのあいだに直線関係が得られるようであり、これから Heumann⁽⁴⁾ および柴田⁽⁶⁾ は Fe-Al 系について、Horstmann⁽³⁾ は Fe-Zn 系について、また、石井⁽⁷⁾ は Cu-Zn 系についてそれぞれ活性化エネルギーを求めている。

3. 固体銅の溶解を伴わない場合の合金層の成長

得られた試料の合金層の配列を錫-銅平衡状態図から検討すると、平衡状態図における 415°C の γ 相消失点にもかかわらず 430°C でも γ 相が依然存在しており、また 520°C の共析点以上で γ 相が存在するはずであるのに 500°C ですでに γ 相が観察され、 350°C の共析点以上で δ 相が生ずることが予想されるが、これは 450°C になってはじめて観察された。このように平衡状態図と実際の合金層が一致しない例は Horstmann⁽³⁾ による Fe-Zn 系に関する研究で報告されており、この現象は包晶反応が遅滞することによるとされている。したがって、一般に合金層形成の際の各相の変態温度は必ずしも平衡状態図とは一致しないものと考えられる。Fig. 2 に各反応温度における合金層の厚さと反応時間との関係を示す。これらから各直線の勾配すなわち合金層の厚さ W を

$$W = b \times t^a \quad (2)$$

にあらわしたときの a の値 (t : 反応時間) を求めると、 γ 相については 0.38、 ϵ , δ および γ 相については 0.53 となり、

† Boltzman によれば Fick の法則 $J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$ における $C(x, t)$ の解は簡単なパラメーター $\lambda \equiv x/\sqrt{t}$ によってあらわされるから、 $\partial C/\partial x = 1/\sqrt{t} \cdot dC/d\lambda$ となる。界面における濃度が一定なら λ も一定であるから $dC/d\lambda$ も界面では一定でなくてはならない。すなわち、

$$\left(\frac{dC}{d\lambda} \right)_{ij} = \sqrt{t} \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{ij} = K_{ij} (\text{一定})$$

(6) 柴田, 諸住, 幸田: 金属学会誌, 30(1966), 382.

(7) 石井, 恩沢, 行正: 溶接学会誌, 35(1966), 916.

(Fig. 2 次頁へつづく)

Fig. 2 The relation between thickness of alloy layer and reaction time under the condition without dissolution of solid copper in copper saturated liquid tin alloys

Fig. 3 Temperature dependence of b in the formula $W=b \times t^a$ under the condition without dissolution of solid copper in saturated liquid tin alloys

これらの値は前述の理論からの値 $a=0.5$ とは完全には一致しないが γ 相の場合を除けば他はかなり近似している。また、 a の値はまったく温度に依存せず、(2) 式の b は各相とも温度に依存する。Fig. 3 に Fig. 2 の各直線から計算した b と反応温度との関係を示す。図から明かなように平衡状態図では 415°C でおくとされている包晶反応は

410°~450°Cでおこるようであり、この間の温度は γ 相消失の遷移温度と考えられる。つぎに前述のごとくその意味は疑問視される面もあるが、この合金層の厚さの温度依存性をさらに明確にするために $\log b$ と $1/T$ との関係を Fig. 4 に示す。図に見るように各点はほぼ直線上に並び、 ϵ 相の 2 直線すなわち 320°~410°C と 450°~550°C の直線の勾配が一致する。各相の成長の活性化エネルギーに相当すると考えられるものを求めると、 γ 相: 8.7 kcal/mol, ϵ 相: 11 kcal/mol, δ 相: 18 kcal/mol, η 相: 66 kcal/mol となり銅濃度の高い相ほどその活性化エネルギーが大きく換言すれば温度依存性が大きい。また、 γ 相の活性化エネルギーは他に比べてとくに大きい。

Fig. 4 The relation between $\log b$ and $1/T$ in various phases

4. 固体銅の溶解を伴う場合の合金層の成長

固体銅の溶解を伴う場合として、反応温度 580°C における合金層の厚さと反応時間との関係を Fig. 5 に示す。図から明らかなように、固体銅の溶融錫への溶解がおこっていると推定される反応時間 10 分までの合金層の成長とそれ以後反応時間 60 分および 180 分までの合金層の成長とはまったく異なる傾向を示し、前報⁽¹⁾で明らかにしたごとく本条件のもとにおける固体銅の液体錫への溶解は反応時間 20 分でその溶解量は飽和になることから、前者は真に溶解を伴う場合であり、後者は銅飽和 Sn-Cu 融液における合金層の成長すなわち固体銅の溶解を伴わない場合の合金層の成長であると考えられる。図中の破線に相当する部分すなわち反応時間 60~180 分の場合は、銅飽和 Sn-Cu 融液に対して得られた Fig. 2 の直線とまったく一致し、このことは以上の考えを支持するものと思われる。反応時間 10 分まで、すなわち真に固体銅の溶解を伴う場合の合金層の成長を (2) 式について考えた場合、直線の勾配から $a =$

1.0 となり合金層の厚さは反応時間に正比例して増加する。既報⁽¹⁾のごとく、580°C での固体銅の液体錫への溶解の際の界面の移動速度は、毎分数百ミクロン(初期)から数十ミクロン(後期)にも達するのに対し銅飽和 Sn-Cu 融液に対する合金層の成長は Fig. 5 に見るように毎分 20 ミク

Fig. 5 The relation between thickness of alloy layer and reaction time under the condition with dissolution of solid copper in liquid pure tin

ロンにも満たない。したがって、もし溶解を伴う場合にも銅飽和融液に対する程度の合金層の成長速度だけしかなければ、合金層の厚さは無限に小さくなる(熱力学的見地からまったく無くなることはない)と考えられる。しかし、Fig. 5, Photo. 2 に示すように固体銅の溶解が進行している場合でも合金層は成長し、しかもその成長傾向は銅飽和 Sn-Cu 融液に対する場合のそれとは異なる。この事実は固体銅の溶融錫への溶解が合金層中の物質移動に律速されないことを明瞭に示すものと考えられ、逆に固体銅の溶解を伴う場合はこれにより合金層中での拡散が非常に速くなり、その機構もおそらく固体銅の溶解を伴わない場合と異なるものと思われる。固体銅の溶解を伴う場合の合金層の拡散が非常に速いということに対しては明確な理由は無いが、銅飽和 Sn-Cu 融液に対して形成される合金層に比べ合金層の空孔の濃度が非常に高く、また集合組織が形成されるという事実により、拡散速度が速くなることが一応考えられる⁽¹⁾⁽⁴⁾。また、Fig. 5 に示すように固体銅の溶解を伴う場合の合金層の厚さは反応時間に比例して増加するが、この場合の合金層の成長は少なくとも拡散そのものによって支配されていないことを示し、Heumannら⁽⁴⁾による境界面における新しい相の核生成というような界面反応の段階がこの合金層の成長を律速するものと考えられる。

5. 合金層の光学顕微鏡による観察

Photo. 2 は固体銅の溶解を伴う場合およびそれを伴わない場合における合金層の成長の差異を明らかにしたものであり、これらは Fig. 5 の関係をよく説明しているものと考えられる。 γ 相は冷却の際に α 相と δ 相に分解しており、この γ 相中にはカーケンダル効果によるものと思われる空

洞が多数観察される。なお、Photo.2 の溶解を伴う場合の写真で、本来 Sn-Cu 合金の組織があらわれるべきところに不明な組織が見えるが、これは試料研摩による合金層の破損を防止するため人為的に付着させた Pb-Sn 合金である。溶解を伴わない場合の試料は、合金層の外側に Cu-Sn 合金が自然に付着するので、この操作は不要である。つぎ

に固体銅の溶解を伴う場合の合金層の成長状態をさらに明確にするため、高倍率の顕微鏡組織写真を **Photo.3** に示す。これらから、固体銅の溶解を伴う場合とそれを伴わない場合とではその合金層の成長速度および反応時間に対する変化の度合いがまったく異なることが明瞭となり、これらの関係は Fig.5 の各測定点と破線の短時間側への延長との

(a) 2 min

(f) 2 min

(b) 5 min

(g) 5 min

(c) 10 min

(h) 10 min

(d) 60 min

(i) 60 min

(Photo.2 次頁へつづく)

Photo.2 Microstructures of alloy layer formed between solid copper and liquid tin or liquid tin alloy, reacted at 580°C ($\times 100 \times \frac{4}{5}$)
 (a)~(e) without dissolution of solid copper in copper saturated liquid tin alloy
 (f)~(j) with dissolution of solid copper in liquid pure tin

(a) 1 min

(d) 1 min

(b) 3 min

(e) 3 min

(c) 5 min

(f) 5 min

Photo.3 Microstructures of alloy layer formed between solid copper and liquid tin or liquid tin alloy, reacted at 580°C ($\times 400 \times \frac{4}{5}$)
 (a)~(c) without dissolution of solid copper in copper saturated liquid tin alloy
 (d)~(f) with dissolution of solid copper in liquid pure tin

差を考えれば当然である。また、Photo.2 および Photo.3 に見られるように合金層が部分的に溶食されているが(写真中矢印)、この事実は合金層の成長が固体銅の溶解と激しく争っていることを示すものであり、このように溶食された部分でもその最外殻には ϵ 相が存在しているということは興味深い。

IV. 総 括

固体銅と液体錫間における合金層の成長について固体銅の溶解との関連において検討した。得られた結果はおおよそ以下のとおりである。

(1) 銅飽和 Sn-Cu 融液に対する合金層の成長については、合金層の厚さ W と反応時間 t とのあいだに $W = b \times t^a$ の関係が成立し、 a の値は各金属間化合物により異なり η 相では 0.38, ϵ , δ および γ 相では 0.53 であった。すなわち、

固体銅の溶解を伴わない場合の合金層の厚さは、 ϵ , δ , γ 相についてはほぼ反応時間の平方根に比例して増加し、 η 相についてはこれからやや偏倚する。

(2) 固体銅の溶解を伴わない場合、 $W = b \times t^a$ における b の温度依存性については、反応温度に対し Arrhenius 型の活性化過程を仮定した整理が可能であり、 η 相、 ϵ 相、 δ 相および γ 相の成長の活性化エネルギーはそれぞれ 8.7 kcal/mol, 11 kcal/mol, 18 kcal/mol および 66 kcal/mol であった。

(3) 真に固体銅の溶解を伴う場合の合金層の成長においては、 $W = b \times t^a$ における a の値は 1.0 であった。

(4) 顕微鏡観察により固体銅の溶解を伴う場合の合金層は、溶解現象と激しく争いながら成長することが明らかとなった。