液体錫の固体銅へのぬれ性について*

川 勝 一 郎** 大 沢 直**

Ichiro Kawakatsu and Tadashi Osawa : Wettabilities of Liquid Tin on Solid Copper.

A basic investigation on atmosphere soldering have been carried out to study the wettabilities of liquid tin and activated tin alloys, containing a small amount of Li, Na and P, on copper-based alloys coated with uniform oxide film Cu_2O . The results obtained are as follows :

(1) The wettabilities of liquid tin on copper are affected by the interfacial tension, depending on the amount of copper dissolved in liquid tin; the wettability increased with the decrease of the interfacial tension, which should be smallest at 0.6% Cu content.

(2) The spreading tests of liquid tin and the activated tin alloys on the oxidized copper can successfully be carried out using a reaction furnace which keeps the oxygen partial pressure in its atmosphere above the decomposition pressure of Cu_2O to prevent the oxide films from decomposing.

(3) The spreading areas of liquid tin decrease owing to the presence of the oxide films. The spreading area on the oxidized copper plate with 600 Å Cu_2O film was approximately 50% of that on the pure copper at 340°C.

(4) On the oxidized copper plates, the rate of spreading depends on the reducing oxide films and so the activated tin alloys containing Li, Na and P as an additional element show better wettabilities, and the effect of P addition is especially remarkable.

(5) At low temperatures the activated tin alloys are superior in the spreading limit, where the contact angle of liquid is 90°, to pure tin. On the contrary, at high temperatures these alloys are rather inferior except P containing tin alloys.

(6) There is a little difference between the surface tension of liquid tin and that of activated tin alloys, and the surface tension decreases with increasing temperature in the form of $d\gamma/dT = -0.2$ dyne/cm·deg.

(Received December 16, 1970)

I. 緒 言

金属をろう接により接合する場合第一に問題となるのは、接合すべき母材と熔融ろうとの間の「ぬれ」であり、このぬれ性がろう接性を左右する重要な因子となっている。ろう接におけるぬれ性はろう材の種類、母材の表面状況によって影響され、とりわけフラックスまたはふん囲気ガスを使用することにより著しく促進されるが、熔融ろうのぬれ性におよぼすふん囲気ガスの影響についての組織的な研究報告は少ない。ふん囲気ガスの影響のなかでも酸素分圧による母材酸化がもっとも基本的に重要であり、熔融ろうのぬれはこの酸化被膜によって阻害される⁽¹⁾。本研究では純錫およびこれに Li, Na および P を微量添加した錫合金の銅に対するぬれ性をふん囲気ろう接との関連において調べ、熔融ろうのぬれ性におよぼすいくつかの因子について解析を試みた。

II. 試料および実験方法

ろう接においてもっとも重要な要素である熔融ろうのぬれ性は母材に対するろうの拡がり面積、接触角、毛管上昇

高さ等の測定によりおこなわれているが⁽²⁾⁽³⁾、本実験では母材板上における拡がり面積を測定することにより求めた。母材として JIS 規格銅板 1 種 (99.9%) の小片 (25 mm × 25 mm × 0.3 mm) を、ろう材として純錫 (99.99%) を厚さ 1 mm に铸造後直径 4 mm の円盤状に打抜いたものをそれぞれ用いた。純錫の銅に対する拡がり試験は、あらかじめ測定温度に予熱した母材銅小片板に約 90 mg の円盤状のろう材を置き、これを一定温度に一定時間保持した後取り出し、その拡がり面積を拡大投影機により測定し、拡がり値 mm^2/mg を求めた。

試験後の試料の一例を Photo. 1 に掲げる。熔融錫の銅母材に対するぬれ性におよぼす因子のうち、もっとも基本的な因子として本実験では、(1) 純錫に対する活性金属添加の影響、(2) 母材酸化膜の影響をとりあげ、これらについて調べた。(1) の目的のために活性金属として Li, Na および P を選んだ⁽⁴⁾。純錫にこれらの金属を添加することにより、熔融状態における表面張力、母材酸化膜の還元力等の物理的、化学的性質がその組成に応じて変化し、ぬれ性にも影響をおよぼすものと考えられる。これらの活性金属を含有する錫合金は、金属 Li, Na および赤燐を熔融錫に注

** 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)

* 1966 年 10 月本会尼崎大会に一部発表

(1) E.V.Beaston : British Welding J., 5(1958), 137.

(2) G.L.J.Bailey and H.C.Watkins : J. Inst. Metals, 80(1951~52), 57.

(3) E.G.West : Sheet Met.Ind., 23(1946), 961.

(4) N.Bredzs and D.Canonic : Welding J., 34(1955), 535-S.

意深く添加して、それらを約 5 wt% 含む母合金を溶製し、これから Sn-0.2% Li, Sn-0.2% Na および Sn-0.2% P 合金をそれぞれ作成した。これらの合金を活性化錫合金と称することとし、それらの合金の分析結果および顕微鏡組織を **Table 1** および **Photo. 2** に示す。活性金属の濃度を低くしたことは純錫の融点と合金のそれとがおおきく変わらないようにするためである。また (2) の目的すなわち、ろう接中における母材酸化膜と熔融ろうの挙動を調べるために、母材銅板を酸化してその表面にあらかじめ一定厚さの酸化膜をつくり、この酸化母材銅板に対する液体錫および活性化錫合金の拡がり性を調べた。酸化銅板は純銅板を 100°C の恒温大気中で酸化することにより得、その酸化膜の組成は電子線回折法による分析の結果 Cu_2O であることを確認した。Photo. 3 にそのパターンを掲げる。Fig. 1 にふん囲気ガスの精製および拡がり試験装置の概略を示す。拡がり試験ふん囲気ガスとしては、純銅母材に対しては精製純アルゴンを用い、 Cu_2O 被膜を有する酸化銅板母材に対しては精製アルゴンを Fig. 1 に示す酸素分圧調整反応炉

を通して後拡がり試験炉に流した。すなわち、酸化膜である Cu_2O はふん囲気ガスの酸素圧に対し、

の平衡関係にありその平衡酸素圧(解離圧)は高温ほど高くなる。酸素分圧がほとんど零に等しい精製アルゴンガス中では酸化膜である Cu_2O が解離し、酸化母材表面はほとんど純銅のみになると考えられる。そこで、酸化母材表面の Cu_2O 被膜を拡がり試験温度でも安定に保つため、Fig. 1 に示す酸素分圧調整反応炉を用いた。この反応炉は石英管中に銅箔につつまれた高純度 Cu_2O 粉末を内蔵し、その温度は拡がり試験炉と同温度に保ってある。精製アルゴンをこの反応炉に通すと、ガス中にはその温度における (1) 式の平衡が成立する酸素量が含有され、したがって母材表面の Cu_2O 被膜は安定に保たれる。

99.99% Sn Sn-0.2% Li Sn-0.2% Na Sn-0.2% P
Photo. 1 Spreading of liquid tin and various activated tin alloys on a pure copper (A) and an oxidized copper with 400 Å Cu_2O (B), tested at 340°C

Table 1 Chemical compositions of prepared tin alloys

Alloy	Composition (wt%)			
	Li	Na	P	Sn
1	0.19	—	—	bal.
2	—	0.18	—	bal.
3	—	—	0.22	bal.

Photo. 3 Patterns obtained by electron diffraction
(a) Cu_2O on the oxidized copper at 100°C for 30 hr
(b) SnO_2 on the tin drop surface spreaded on oxidized copper plate

Sn-0.2% Li

Sn-0.2% Na

Sn-0.2% P

Photo. 2 Microstructures of the prepared tin alloys ($\times 200 \times \frac{2}{3}$)

Fig. 1 Block diagram of experimental apparatus

1: Argon gas cylinder 2: Blank bottle
3: Pyrogallol in alkaline solution 4: conc. H_2SO_4 5: Silica gel 6: $Ba(OH)_2$
7: Gas flow meter 8: Thermocouple
9: Furnace for regulating O_2 pressure
10: Furnace for spreading test 11: Cu_2O powder 12: Fitting plate for sample 13: Tube for cooling water 14: Quartz tube

さらに、溶融ろうの拡がり性に影響する因子の一つであると思われる溶融ろうの表面張力を静滴法により求めた。その測定装置の概略を Fig. 2 に示す。静滴法による表面張力の測定はぬれない平板上にできる液滴の形状から求めるもので、本実験では平滑な雲母板上における液滴(液体錫)について検討した。一般にぬれない平板上にできる液滴の形状を Fig. 2 に示すが、表面張力を求めるための基礎方程式は次のごとく考えられている⁽⁵⁾。

$$r(1/R_1 + 1/R_2) = C \cdot g \cdot z(\rho_1 - \rho_2) \quad (2)$$

ここで、 r は表面張力、 R_1, R_2 は曲率半径、 C は定数、 g は重力の加速度、 ρ_1, ρ_2 は 2 物質の密度である。Fig. 2 で液滴の頂点 O を原点とした任意の点 P の座標は (x, z) である。液滴の表面の曲面に直角に PC を引き $\angle PCO$ を ϕ とする。 P における曲率半径を紙面に平行に λ とし、また紙面と直角には PC , すなわち、 $x/\sin \phi$ となる。(2) 式において R_1 と R_2 はそれぞれ $x/\sin \phi, \lambda$ となり、頂点 O における曲率半径を b とすれば、頂点では $z=0$ であるから、 $C = 2r/b$ となる。したがって(2)式は

$$r(1/\lambda + \sin \phi/x) = 2r/b + g \cdot z(\rho_1 - \rho_2) \quad (3)$$

となる。(3) 式の中で

$$\beta = g b^2 / r(\rho_1 - \rho_2) \quad (4)$$

Fig. 2 Schematic diagram of the sessile drop test apparatus and sketch of liquid drop

1: Light source 2: Thermocouple
3: Specimen table 4: Liquid drop
5: Silica tube 6: Camera

とおくとき、Bashforth and Adams' Table⁽⁶⁾ では(3)式におけるあらゆる ϕ と β に対する x/b および z/b の値を詳細な表にしてあるから、 $\phi=90^\circ$ における x および z を測定すれば、それから β および b が算出でき、(4)式によって表面張力 r を計算することができる。Photo. 4 に静滴の形状の一例を示す。なお、実験に供したアルゴンの露点は $-48^\circ C$ であった。

Photo. 4 The shape of sessile drop on mica plate, pure tin, Ar atmosphere at $340^\circ C$

III. 実験結果および考察

1. 液体錫の拡がり性におよぼす温度、時間の影響

純銅板上における液体錫の拡がり面積と反応時間および反応温度の関係を Fig. 3, Fig. 4 に示す。図に見るように反応時間約 3 分で拡がりほぼ飽和値に達し、また反応時間一定のもとでは反応温度約 $400^\circ C$ で飽和値に達する。

一般に固体に対する液体のぬれ現象に関しては、微小液滴の固体面上におけるぬれについて考えた場合、液滴の固体となす接触角 θ 、液体の表面張力 γ_l 、固体の表面張力 γ_s 、液体-固体の界面張力 γ_{ls} とのあいだに、

$$\gamma_s = \gamma_{ls} + \gamma_l \cos \theta \quad (5)$$

の平衡関係が成立する⁽⁷⁾。また、

$$\begin{aligned} A &= \gamma_s - \gamma_{ls} \\ &= \gamma_l \cos \theta \end{aligned} \quad (6)$$

とおくとき、 A は付着張力と称され、液滴が接する前の固体面の表面張力が γ_s であるものがぬれた後では γ_{ls} になるのであるから A が大きいほどぬれがよいことになる。純銅に対する液体錫のぬれは、相互溶解が存在しないとすれば γ_s, γ_l および γ_{ls} は一定であると考えられ、液体錫の拡がりはずみやかに一定値になるはずである。しかるに実験結果は Fig. 3 に示すごとく反応時間とともに増加し、ある反応時間後に一定値になる傾向にある。拡がり試験に際して、試料純錫の温度が炉内の拡がり試験温度と平衡になるのに要する時間は、母材銅板が十分予熱され、しかもこれ

(5) N. K. Adam: *The Physics and Chemistry of Surface*, (1941), Oxford.

(6) C. J. Clay: *An Attempt to Test the Theories of Capillary Action*, Cambridge University Press.

(7) T. Young: *Trans. Roy. Soc.*, **96 A** (1805), 65.

Fig. 3 Relation between spreading area of liquid tin and reaction time

Fig. 4 Relation between spreading area of liquid tin and reaction temperature, reacted for 3 min

を置く試料置台の熱容量が大きいのできわめて短時間と考えられ、拡がり方が反応時間とともに増加する理由を拡がり温度と試料純錫の温度の不均衡のみからは説明しがたい。本実験のごとく固体である銅と液体である錫とがその界面で反応し、溶解を伴う系においては、前述の(5)、(6)式の r_i , r_{is} , θ 等のパラメーターは、時間とともに変化し、その結果拡がりにも影響をあたえているものと考えられる。著者らのこれまでの研究⁽⁸⁾によれば固体銅の液体錫への溶解はきわめて速く、そのため固体銅界面近傍の液体錫中の銅濃度がかなり高くなることが判明している。この溶解反応の結果、界面張力 r_{is} が液体錫中の溶解銅濃度とともに変化し、液体錫の拡がり性にも影響するものと考えられる。これらの溶解現象は反応時間とともに連続的に変化して平衡状態に達するものであり、したがって拡がり性も連続的に変化し、その最大値が拡がり面積となつてあらわれるのであろう。

ここで、 r_i の測定は比較的簡単であるが r_s , r_{is} は求め難いので(5)式から r_i および r_{is} を相対的に検討してみよう。まず、銅を0.2~0.5 wt%含有する錫-銅合金の純銅に対する拡がり性およびその表面張力 r_i について調べた結果をFig. 5に示す。図より明らかなように拡がり面積は0.6 wt% Cuで極大を示す曲線を描き、これに対し表面張力は、多少バラツキはあるが銅量とともに増大する傾向にあり、0.6 wt% Cuで特別の変化は認め難い。(5)式における

(8) 川勝, 山口: 金属学会誌, 31 (1967), 1387.

Fig. 5 Effects of Cu contents in Sn-Cu system alloys on the spreading area and surface tension, tested at 350°C

r_s , すなわち固体銅の表面張力は、温度の関数のみであらわれ、ぬれようとする液滴には無関係であるため、一定温度では一定と考えられる。また、Fig. 5に見るように銅濃度に対する r_i の変化量にくらべ拡がり面積の変化量のはるかに大きく、 r_{is} は小さくなるものと考えられる。結果的に、 r_{is} は錫に対する銅含有量により変化し、0.6 wt% Cuで(6)式の A が極大になっていることから r_{is} は最小になるものと思われる。Fig. 4に示すごとく反応温度により拡がり性が異なるのも同様に界面張力の変化によるものと思われ、反応中の液体と固体のぬれは溶解過程により形成されるCu-Sn系合金層と液体合金のぬれであると考えられる。この場合の界面張力 r_{is} はCu-Sn系合金層と熔融錫合金との界面張力となるであろう。2元状態図より明らかなごとく銅と錫の反応により227°~415°Cでは η 相が、415°~640°Cでは ϵ 相がそれぞれ形成され^{(9)~(11)}、本実験系においてはそれぞれの反応温度では η 相、 ϵ 相と液体とが接する状態となるため、おのおのの r_{is} は異なるものと推察される。

2. 液体錫の酸化銅板上での拡がり性

(2)の実験目的のために、まず純銅板を酸化させ、表面に一定の膜厚を有する酸化銅板を作成した。Fig. 6に100°Cの恒温大気中での純銅酸化試験結果を示す。酸化膜厚は酸化時間に対し、初期は対数関数的に、後に放物関数的に増加している^{(12) (13)}。本実験に供した種々の酸化銅板の酸化膜厚は酸化時間からFig. 6により求めた。液体錫の拡がり面積と酸化膜厚の関係をFig. 7に示す。拡がり面積はすべての反応温度について酸化膜厚の増加とともに減少し、拡がり限界(本実験では接触角が90°になる点を拡がりの限界とした)は反応温度が高いほど酸化膜厚の厚い方に移行し、液体錫の拡がりには母材酸化膜が大きく影響することと

(9) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw Hill, (1958).

(10) 川崎: 溶接学会誌, 29 (1960), 122.

(11) 川勝, 大沢, 山口: 金属学会誌, 34 (1970), 539.

(12) O. Kubachewski and B. E. Hopkins: *Oxidation of Metals and Alloys*.

(13) 相山: 金属材料の加熱と酸化.

Fig. 6 Relation between thickness of oxide film and oxidizing time in oxidation of copper at 100°C in open air

Fig. 7 Relation between spreading area of liquid tin and thickness of oxide film on the oxidized copper plate. Spreading limit was defined as the contact angle was 90°

示している。また、酸化銅板上での拡がり試験をおこなった後の錫表面を電子線回折法により分析した結果、 SnO_2 の存在が認められ、このことからその拡がり機構に液体錫による酸化膜の還元作用が重要な寄与をあたえるものと考えられる。320°Cにおける Cu_2O および SnO_2 の生成自由エネルギーはそれぞれ -30800 cal/mol 、 -109350 cal/mol であり⁽¹⁴⁾、 SnO_2 の生成自由エネルギーは Cu_2O にくらべ負の絶対値ははるかに大きく、 Cu_2O とSnが接触した場合、次の反応が容易におこるものと考えられる。

(7)式の反応により酸化膜である Cu_2O が還元され、生成する SnO_2 は比重の関係からスラグとして液体錫の表面に移行してはじめて液体錫と純銅が接触し“ぬれ”がおこり、これらの反応は温度が高いほどおこりやすく、また母材酸化銅板の酸化膜が厚いほど SnO_2 の生成量が増加してスラグの量が增大して液体錫の表面張力が増加し、結果として拡がり面積が減少するものと考えられる。したがって本系のぬれは Cu_2O の液体錫による還元が重要であるといえる。

(14) J. F. Elliot and M. Gleiser : Thermochemistry for Steel Making, 1 (1960).

3. 活性化錫合金の拡がり性

錫-リチウム、錫-ナトリウムおよび錫-リン活性化錫合金の純銅板上および酸化銅板上での拡がり面積と温度との関係を Table 2, Fig. 8 にそれぞれ掲げる。これらの活性化錫合金の純銅板上における拡がり性は、純錫のそれにくらべやや良好という程度で大きな差は認められず、この差はおもに各活性化錫合金の添加元素による表面張力の低下に起因するものと考えられる。Fig. 9 に純錫および活性化錫合金の表面張力と温度との関係を示すが、図より明らかに各測定値にはバラツキがあるが、活性化錫合金の表面張力は純錫のそれにくらべ大きな差はなく、やや小さい

Table 2 Spreading area of liquid tin and activated tin alloys on copper plate

Alloy	Spreading area (mm^2/mg)			
	280°C	340°C	400°C	500°C
99.99% Sn	0.163	0.275	0.308	0.312
Sn-0.2% Li	0.178	0.294	0.315	0.320
Sn-0.2% Na	0.171	0.280	0.310	0.315
Sn-0.2% P	0.192	0.302	0.321	0.328

Fig. 8 Relation between spreading area of various activated tin alloys and thickness of oxide film on the oxidized copper, tested at 340°C for 3 min

Fig. 9 Temperature dependence of surface tension of tin and various activated tin alloys

と見るべきであろう。また、 $dr/dT \approx -0.2 \text{ dyne/cm} \cdot \text{deg}$ となり、表面張力は温度上昇とともに減少する。つぎに、酸化銅板上での活性化錫合金の拡がり純錫の場合と同様に酸化膜厚に大きく影響され、その拡がり限界は膜厚の厚い方に移行し、その傾向は各活性化錫合金により異なる。それぞれの活性化錫合金の拡がり面積は純錫のそれより大きく、とくに錫-磷合金が著しい。これらの活性化錫合金の酸化銅板上での拡がり性を純錫のそれに準じて考察すると、液体錫合金の「活性」すなわち、酸化膜である Cu_2O の還元力が大きき因子となっている。純錫にくらべ活性化錫合金の拡がり面積が大きくなる理由の一つは、純錫よりもこれらの錫合金の活性度が大きいと考えられ、この活性度は添加元素である Li, Na および P の作用により促進されるもので、酸化膜の還元にあたっては SnO_2 のほかに Li_2O , Na_2O および P_2O_5 が生成されるものと思われる。330°Cにおける Li_2O , Na_2O および P_2O_5 の生成自由エネルギーはそれぞれ -125000 cal/mol , -79400 cal/mol , -291300 cal/mol であり⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾、いずれも Cu_2O のそれより負の絶対値が大きく、したがって液体活性化錫合金と酸化膜である Cu_2O が接することによりそれらの酸化物は容易に生成されるものと考えられる。また、生成酸化物と液体金属との界面張力も拡がり性におよぼす大きな因子となり、本実験温度では、 SnO_2 および Li_2O が固体であるため、純錫および Sn-0.2% Li 合金においては液体金属の表面がこれらの酸化物で覆われるのに対し、 Na_2O および P_2O_5 は液状もしくは昇華するためその表面は薄い液状の被膜で覆われるもの

と考えられる。この場合、当然前者にくらべ後者の酸化物—液体金属の界面張力が小さくなり、このことは(5)式における r_i が小さくなることを意味し、結果的に拡がり性が増大するといえる[†]。錫-磷合金がほかの活性化錫合金にくらべ、とくに拡がり性が良好なことは P_2O_5 の生成自由エネルギーの負の絶対値がきわめて大きいことのほかに、これらのことも一因となっているものと考えられる。

Fig. 10 に反応温度に対する各錫合金の拡がり限界の関係を示す。ここに示す拡がり限界曲線の下部の範囲では、液体金属は母材に対して拡がり、その上部の範囲では拡がらないことを意味する。図より明らかなごとく、350°C 以下の低温域においては、活性化錫合金の拡がりの活性度す

Fig. 10 Spreading limit curves of tin and various activated tin alloys as the function of thickness of oxide film and reaction temperature

Photo. 5 The change of shape of liquid tin drop with time, on copper and oxidized copper plate at 340°C
(A) on the oxidized copper (B) on the pure copper

(15) F. D. Richardson and J. H. E. Jeffes : J. Iron Steel Inst., **160** (1948), 261.

† 固体金属表面上における液体金属の液滴を考えた場合、液体金属および母材表面が溶剤の薄い被膜で覆われた状態において、液体金属と溶剤、溶剤と母材の間の界面張力をそれぞれ r_{fi} , r_{fs} とおくと

$$r_{fs} = r_{is} + r_{fi} \cdot \cos \theta$$

の関係が成立し、また $r_s - r_{fs} = A_{fs}$, $r_s - r_{is} = A_{is}$ とおくと、これらの量はそれぞれ溶剤と母材、液体金属と母材の間の付着の張力をあらわし、この値が大きいほどぬれ性が良好となる。上式は、

$$A_{is} = A_{fs} + r_{fi} \cdot \cos \theta$$

となり、 A_{is} および A_{fs} を一定とおけば r_{fi} が小さいほど接触角 θ が小さくなり、ぬれ性が促進される。

なわち拡がり限界が純錫より酸化膜の厚い側に移行しているのに対し、高温域においては錫-磷合金を除くほかの合金の活性度は純錫より低い。これは、酸化膜である Cu_2O の還元反応およびふん囲気ガス中の酸素による液体金属の酸化により生成される SnO_2 , Li_2O が液体金属の表面を固体状で覆うため、その表面張力が增大することがおもな原因と考えられ、それらの酸化物の生成量は高温ほど多くなるであろう。これに対し、錫-磷合金の場合はむしろ反応温度とともに活性度は増大する傾向にあるが、この理由として、生成される P_2O_5 の生成物が実験温度において液状もしくは昇華し、これが液体合金の表面を覆って一種のフラ

ックス作用を呈し、その界面張力が減ぜられることが考えられる。

4. めれの機構

Photo. 5 は純銅および酸化銅板上での液体錫のめれ過程を静滴法による表面張力測定と同様の方法で、同一試料を 5 秒毎に撮影したものである。まず、純銅母材の場合は液体錫と母材の接触部でただちに反応して両者が接合し、表面張力により一度球状化した後に拡がるという過程を経ずに、そのまま接触角を減じながら拡がる。これに対し酸化銅板上での拡がりには、錫は液体状態になっても Cu_2O 膜に妨げられてめれることができず、液体錫自身の表面張力により「液滴」となり、ついで錫酸化物 (SnO_2) の生成自由エネルギーが銅酸化物 (Cu_2O) のそれより負の絶対値が大きいために (7) 式の反応が進行し、生成される SnO_2 は比重の関係で液体錫の表面に移行し、はじめて液体錫と純銅とが接触して「めれ」がおこるものと推察される。また、拡がり試験後の拡がり周囲の母材面上を X 線マイクロアナライザーにより錫の表面拡散状況を調べた結果、錫の拡がり先端から約 0.8 mm の距離まで濃度を減じながら拡散していることが認められた。これだけ表面拡散がすすんでいながら拡がりがある表面拡散先端まですすまないのは、液体錫の表面が生成酸化物の被膜で覆われてその表面張力が増大するためであろう。

IV. 総 括

液体錫およびこれに Li, Na, P を微量添加した活性化錫合金の純銅および酸化銅板上での拡がり性について検討し、以下の結果を得た。

(1) 液体錫の銅板上での拡がり性は、両者の界面張力に依存する。液体錫への固体銅の溶解によりその界面は錫-銅の合金になり、界面近傍の液体組成が反応時間とともに連続的に変化し、これに伴って界面張力も変化するであろう。この界面張力は液体錫中の銅濃度が 0.6 wt% のとき最小になるものと考えられ、液体錫の拡がり性は界面張力の変化に伴い連続的に変化し、その最大値が最終拡がり面積をあたえる。

(2) 酸化銅板上での液体錫の拡がり試験は、その酸化膜の安定保持用として Cu_2O 粉末の熱解離を応用した酸素分圧調整反応炉を使用することにより可能であった。

(3) 液体錫の拡がり性は母材酸化膜厚におおきく影響され、350°C で酸化膜厚 600 Å の酸化銅板上での拡がり性は、純銅板上でのその約 50% であった。

(4) 酸化銅板上における拡がり性は、液体金属による酸化膜 (Cu_2O) の還元反応が律速段階となる。したがって Li, Na および P を添加した活性化錫合金の拡がり性は純錫のそれよりおおきく、とくに錫-磷合金のそれが著しい。

(5) 酸化銅板上における拡がりにおいて、接触角が 90° となる拡がり限界は、反応温度の上昇とともに酸化膜厚の厚い側に移行する。低温域では、活性化錫合金は拡がり限界を改善するが、高温域では逆に純錫より低下する傾向にある。

(6) 液体純錫と本実験に供した活性化錫合金の表面張力の差は小さく、またそれらの表面張力は温度上昇とともに減少し、 $d\gamma/dT \approx -0.2 \text{ dyne/cm} \cdot \text{deg}$ であった。

終りに本実験に協力された新日本製鉄株式会社の吉井正孝氏 (当時東京大学工学部卒研生) に深甚の謝意を表します。