圧延銅板および圧延鋼板のはんだ付性におよぼす焼鈍の影響*

大 沢 直** 川 勝 一 郎**

Tadashi Osawa and Ichiro Kawakatsu: Effect of Annealing for Copper and Mild Steel Base Metals on Solderability. The wettability of a molten tin-lead solder on copper and mild steel plates was investigated in relation to the effects of annealing for the base metals and discussed from the viewpoint of the surface energies on rolling or recrystallization textures of base metals. The wettability was evaluated in terms of the spreading area of solder on the base metals. The spreading test was made by the special designed apparatus, using eutectic tin-lead solder and $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ aqueous solution flux. The results obtained are summarized as follows.

(1) The wettability of a tin-lead solder on copper and mild steel plates tended to decrease with increasing annealing temperature of base metals. The spreading area on the copper base metal annealed at 1073 K was approximately 50% of that on the as-rolled copper.

(2) There was a close relation between the spreading area of solder and the microstructures of base metals. It is suggested that the spreading area of solder depends largely on the surface energies of base metals in the preferential orientation of textures.

(3) In the spreading process of molten solder it is important for tin of solder to diffuse on the base metal surface prior to spreading of the main solder drop.

(Received July 30, 1979)

I. 緒 言

金属材料をろう接により接合する場合にもっとも重要なことは接合すべき母材に対する溶融ろうの「ぬれ」であり、このぬれ性がろう接性およびろう接強さを左右する重要な因子になっている^{(1)~(3)}。ろう接における溶融ろうのぬれ性に関しては、これまで溶融ろうと母材とのあいだの合金層生成や固溶度の関係^{(4)~(6)}、溶融ろうと母材の表面張力およびその界面張力⁽²⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾、フラックスの作用⁽³⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾などからそれぞれ調べられているが、そのぬれ機構はかなり複雑で未だ明らかにされていないようである。とくに、母材の加工履歴や熱処理も大きな因子であると考えられるが、これらに関してはほとんど調べられていない。

そこで本研究では、ろう接における溶融ろうのぬれ性におよぼす一つの因子として母材の加工および熱処理の影響に着目した。本実験では純銅板および低炭素銅板に対する錫-鉛のはんだのぬれ性を強圧延母材の焼鈍との関連において調べ、母材の金属組織、表面エネルギーおよび結晶方位などの観点から解析することを目的とした。

II. 試料および実験方法

供試材料として厚さ 0.3 mm の圧延加工率 90% のりん脱酸銅板 (JIS DCuP 1) および圧延加工率 75% の低炭素銅板 (JIS SPCC 1) をそれぞれ用い、はんだ付性におよぼす母材焼鈍の影響を調べるためこれらの圧延加工材を 373~1073 K の各温度で焼鈍したものを試料母材とした。焼鈍は乾燥水素 (露点 -40°C 以下) 気流中で銅板は 1.8 ks、炭

素鋼板は 3.6 ks の条件でおこなった。また、銅板および炭素鋼板母材をそれぞれ 5% 塩酸溶液、5% 硫酸溶液で酸洗 (浸漬時間 10 s) して後実験に供した。はんだとして直径 2 mm のボール状の錫-鉛共晶合金 (Pb-62%Sn) を用い、フラックスとして $\text{ZnCl}_2\text{-48 mol}\%\text{NH}_4\text{Cl}$ 共融混合塩の 10% 水溶液を用いた。フラックスの塗布は 0.2 cm³ のフラックスをはんだと共に母材上に滴下しておこなった。試験片として 20 mm×20 mm のものを用いた。

つぎに、はんだ付性の試験方法にはいろいろあり⁽¹¹⁾⁽¹²⁾、それぞれ目的に応じて適用されているが、本実験では平板のはんだ付性試験に適し、かつ簡便な方法である、ろうの拡がり面積測定法から検討した。この方法は一定条件下で一定量のはんだが母材上に拡がる面積から評価するもので、拡がり面積が大きいものほどはんだ付性が良いとするものである。ここで、はんだの拡がり面積からはんだ付性を評価する場合、はんだの拡がり性を正確に測定することが必要であり、その方法は JIS⁽¹³⁾ でも定められているが、とくに本実験では特別な試験機を作製して実験に供した。試験機の機構図を Fig. 1 に示す。この試験機は試料を加熱するためのメタルバス (錫-鉛共晶合金)、タイマー、温度調節計および上下可動な試料ホルダーから成っている。予めはんだと共にフラックスが塗布されている試料板を試料ホルダーにセットして試験機を作動すると、試料ホルダーが降下し、試料がメタルバス上に浮上すると同時に試料の加熱時間を測定するためのタイマーが作動する。一定時間加熱後に試料ホルダーが上昇し拡がり試験が終了する。本実験では加熱時間を 20 s とした。拡がり試験後の試料は水

** 青山学院大学理工学部 (College of Science and Engineering, Aoyama-Gakuin University, Tokyo)

* 1977 年 10 月 日本金属学会広島大会に一部発表

Fig.1 Schematic drawing of the spreading test apparatus.

1. Motor, 2. Temperature controller, 3. Limit switch, 4. Sample holder, 5. Thermocouple, 6. Timer, 7. Specimen, 8. Metal bath (Pb-Sn alloy) 9. Electric heater

洗によりフラックス残渣を除去した後投影機により拡大投影し、その面積をプランメーターで測定した。拡がり面積は5個の試料の平均値から求めた。

III. 実験結果および考察

1. 母材焼鈍のはんだ付性におよぼす影響

まず、強圧延母材を種々の温度で焼鈍した試料板上ではんだの拡がり性について検討した。Fig.2は銅板および炭素鋼板母材の焼鈍温度と母材硬さおよびはんだの拡がり面積との関係を示すものである。図から明らかなごとく、母材の硬さは焼鈍温度の上昇とともに減少し、銅母材では

Fig.2 Effects of annealing temperatures for cold rolled copper and mild steel plates on hardness and spreading area of solder, soldered at 523 K for 20s.

約 573 K で、炭素鋼材では約 773 K で再結晶が始まるものと考えられる。いっぽう、はんだの拡がり面積は母材の焼鈍温度の上昇とともに漸次減少し、再結晶温度近傍で最小となる傾向にある。すなわち、はんだの拡がり面積は圧延加工材(以後圧延材と記す)および低温焼鈍母材で大きく、再結晶温度以上での焼鈍材で小さくなることが明らかである。

ここに、はんだ付性に関する従来の研究においては母材の加工や熱処理の履歴を明らかにしておこなったものは少なく主に冷間圧延板を用いておこなったものが多いようであるが、母材の熱処理履歴ははんだ付性に影響する大きな因子であることが判明した。

ここで、母材に対するはんだの拡がり性は熔融はんだのぬれ現象として把握できる。一般に固体に対する液体のぬれに関しては、いわゆる Young の式⁽¹⁴⁾で示される平衡関係が成立するとされている。すなわち、Fig.3において、

$$\gamma_s = \gamma_{ls} + \gamma_l \cos \theta \quad (1)$$

Fig.3 Contact between liquid drop and solid surface.

ここで、 γ_s は固体の表面張力、 γ_{ls} は液体 - 固体の界面張力、 γ_l は液体の表面張力、 θ は液体が固体となす接触角である。本実験系を式(1)の観点から検討すると、一定温度のもとでは熔融はんだの γ_l は一定であり⁽¹⁵⁾、また、熔融はんだと母材との間の界面張力である γ_{ls} は実際には両者の反応によってその界面に合金層が形成されるため⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾、熔融はんだと合金層との間の界面張力とみなすことができ、一定のはんだ付温度のもとでは各母材で一定であると考えられる。したがって、式(1)において、はんだの拡がり性に大きく影響するのは γ_s であると考えられる。それゆえ、はんだの拡がり性が母材の焼鈍条件によって異なるのは母材の金属組織とりわけ集合組織にもとづく結晶方位の変化に伴う表面エネルギー[†]と密接に関係するためと思われる。

そこで、銅および炭素鋼母材における γ_s と金属組織との関連について考察する。まず、結晶構造が面心立方格子である銅母材においては、強加工されたものの圧延集合組織の優先方位は(110)であり⁽¹⁸⁾、これを 473~673 K で焼鈍したもののそれは(100)となるが⁽¹⁹⁾、これらの優先方位を有するものの母材表面を考えた場合、(110)の集合組織を有するものの表面エネルギーは(100)のそれより大きい⁽²⁰⁾。いっぽう、式(1)において γ_s が増加すれば θ が減

† 固体表面張力は単位面積あたりの固体表面自由エネルギーに等しい⁽¹⁴⁾⁽¹⁸⁾。したがって、固体表面自由エネルギーが大きいものはその固体表面張力も大きいといえる。

少することになり、結果的にははんだの拡がり面積が増加すると考えられる。したがって、はんだの拡がり面積は高エネルギー表面を有する圧延材で大きく、低エネルギー表面を有する再結晶組織の母材で小さくなるものと考えられる。焼鈍温度がさらに高くなって2次再結晶が形成された母材では、はんだは大きく成長したある特定の方位((110)と考えられる)をもった結晶粒に優先的にぬれることが考えられ、結果的に拡がり面積は再結晶組織を有する母材にくらべてやや大きくなる。

これに対して、結晶構造が体心立方格子である炭素鋼板母材では圧延集合組織を有する圧延材において表面エネルギーの高い(100)が優先方位となり⁽¹⁹⁾、再結晶がすすむ773~873 Kでの焼鈍材では表面エネルギーの低い(110)が優先方位となる。それゆえ、はんだの拡がり面積は圧延材で大きく、焼鈍材で小さくなるものと考えられる。さらに再結晶化がすすんで2次再結晶が始まると思われる1073 K以上での焼鈍材では、はんだはある特定方位((100)と考えられる)の大きい結晶粒へ優先的に選択的に拡がることが考えられる。

このように、はんだの拡がり性は母材の金属組織に大きく影響されることが明らかであり、圧延集合組織および再結晶集合組織にもとづく優先結晶方位の変化に伴う母材表面エネルギーの変化とよく対応しており、母材の結晶方位とはんだの拡がり性との間に深い関連性があると思われる。はんだ付温度が473, 573および623 Kの場合も同様の結果が得られた。

Fig. 4 ははんだ付温度と拡がり面積との関係を示すもので、圧延材および473, 673, 873, 1073 Kでそれぞれ焼鈍した母材についての結果である。銅母材では圧延材および低温焼鈍材と高温焼鈍材とはその拡がり面積のはんだ付温度依存性が異なる。はんだ付温度が高い(623 K)場合は

Fig. 4 Soldering temperature dependence of spreading area of solder on the as-rolled base metals and the annealed base metals at various temperatures.

高温焼鈍母材ほど拡がり面積が小さく、はんだ付温度が低い(473~523 K)場合と異なる。これは、結晶粒が大きく成長した高温焼鈍材では、はんだの拡がり結晶粒界にも影響され、その拡がり先端が粒界溝で停止し、隣接の結晶粒へのぬれが困難になり、また、はんだが母材表面に拡がると同時に発達した結晶粒界を介して母材内部へ侵入することなどが大きな原因であると考えられる。これらの影響は結晶粒界が高温になるほど活動的になるためはんだ付温度が高いほど著しくなり、その結果、高温焼鈍材での拡がり面積ははんだ付温度が高いほど小さくなるものと考えられる。はんだの拡がり先端が粒界溝を越えて隣接の結晶粒へ拡がるか否かはその結晶の表面エネルギーと粒界エネルギーとの大小関係に依存すると考えられるが、これに関してはさらに検討を要すると思われる。同様に炭素鋼母材の場合もはんだの拡がり面積のはんだ付温度依存性はその傾向において銅母材の場合と同様である。

2. はんだの拡がり様式

はんだの拡がり性は母材の金属組織と密接に関係することが判明したのでその拡がり様式について検討する。

まず、**Photo. 1**は圧延材および各温度で焼鈍した母材の金属組織とその母材上ではんだの拡がり試験片とを対比させたものであるが、銅板、炭素鋼板いずれの母材においても圧延材での拡がり面積がもっとも大きいことが観察される。母材の金属組織とはんだの拡がり面積とを対比させると、拡がり面積が組織と対応して変化していることがよくわかる。また、はんだの拡がり周辺を観察すると圧延材ではんだの拡がり先端がかなり一様であるのに対して、1073 Kでの焼鈍材ではかなりの凹凸が認められる。これは焼鈍によって成長した粗大結晶粒の影響があらわれたものと思われ、ある結晶粒には拡がるが、ある結晶粒には拡がらないという様子が認められる。これはそれぞれの結晶粒の方位にもとづく表面エネルギーの相違が原因であると考えられ、表面エネルギーの大きい結晶粒、すなわち、銅母材では(110)、炭素鋼母材では(100)の方位を有する粗大結晶粒に優先的に拡がっているものと考えられる。

つぎに、母材上におけるはんだの拡がり先端を光学顕微鏡による観察およびEPMAによる分析をおこなった。

Photo. 2は各母材の圧延材および1073 Kでの焼鈍材におけるはんだの拡がり先端部の顕微鏡写真であるが、圧延材試片にははんだの拡がり先端から10~30 μm にわたって錫あるいは錫-鉛合金と思われる薄い拡散層が認められる。これに対して、1073 Kでの高温焼鈍材試片にはそのような明らかな拡散層が認められない。

ここで、はんだの拡がり過程について考えてみると、まず、母材面上の溶融はんだの液滴は式(1)の平衡関係を満たすものと考えられるが、実際には溶融はんだと母材との間に、合金層の形成、相互溶解、はんだ成分の母材表面への拡散などが起り、その拡がり機構はかなり複雑であると考

Photo.1 Degree of spreading of solder on the copper plates (A) and mild steel plates (B), as-rolled (a) and annealed at 523 K(b), 673 K(c), 873 K(d) and 1073 K(e), showing in relation to the microstructures of base metals, soldered at 523 K.

Photo.2 Surface observation for solder drop fringes spreaded on the as-rolled copper plate (a), the annealed copper plate at 1073 K(b), the as-rolled mild steel plate(c) and the annealed mild steel plate at 1073 K(d), soldered at 523 K.

A : Solder, B : Base metal, C : Diffusion band

えられる。そこで、これらのことを考慮して各母材におけるはんだの拡がり過程を考えてみる。

まず、圧延材においては溶融はんだの拡がりと同時に、はんだの拡がり先端から錫または錫-鉛合金が母材表面へ連続的に拡散するという拡がり過程を経るものと考えられる。すなわち、溶融はんだが拡がるのに先行して錫あるいは錫-鉛合金が母材表面に拡散し、これがはんだ液滴の拡がりを先導する役を担うという過程が考えられる。その結果、はんだの拡がり性は連続的に進行し、その面積が大きくなるものと思われる。これらの表面拡散は高エネルギーの結晶面を有する母材ほど、すなわち、銅母材では(110)の、炭素鋼母材では(100)の集合組織を有する圧延材ほど大きく⁽²¹⁾、結果的にそれらの母材上でははんだの拡がり面積が大きくなるものと考えられる。

これに対して、焼鈍材ではその表面エネルギーが小さいため、錫または錫-鉛合金の表面拡散が少なく、結果的にははんだの拡がり面積が小さくなるものと考えられる。

つぎに、はんだの拡がり先端部を EPMA により分析した結果を Fig.5 に示す。図から明らかなように、圧延材

Fig.5 Patterns obtained by EPMA line analysis for solder drop fringes spreaded on the as-rolled copper plate (a), the annealed copper plate at 1073 K (b), the as-rolled mild steel plate (c) and the annealed mild steel plate at 1073 K (d), soldered at 523 K.

Fig.6 Schematic illustration for relation between the microstructures and hardness of base metals, tin diffusion on the base metal surfaces and spreading area of solder, showed in conjunction with annealing temperatures for base metals.

では明らかに錫の拡散が認められるのに対して、1073 K での焼鈍材ではそれが認められない。Photo.3 ははんだの拡がり先端部における錫の表面拡散状態を EPMA による特性 X 線像によって 2 次元的に調べたものであるが、圧延材では銅母材、炭素鋼母材いずれの場合もはんだの先端から錫が連続的に带状に拡散しており、鉛はほとんど拡散していないことが観察される。また、1073 K での焼鈍材では錫が特定結晶粒の表面に選択的に拡散しているのが観察される。このように、はんだの拡がり性は母材表面への錫の拡散と密接に関係しており、はんだ液滴の拡がりに先行する錫の表面拡散がはんだの拡がり性に対して重要な役割を果たしていると考えられた。

Fig.6 は母材の焼鈍温度とはんだの拡がり性との関係を模式的に示したものであるが、圧延材および加工組織が残存する低温焼鈍材ではその組織は圧延集合組織を示し、その主優先結晶方位は銅母材で(110)、炭素鋼母材で(100)で、その表面エネルギーは焼鈍材より大きく、従って錫の表面拡散が活発になり⁽²¹⁾、結果的にははんだの拡がりが大きくなる。

これに対して、再結晶が始まる温度での焼鈍材ではその組織は再結晶集合組織となり、その主優先方位は銅母材で(100)、炭素鋼母材で(110)となりその表面エネルギーは圧延材より低く、その結果錫の表面拡散が少なくなり、はんだの拡がりも小さくなる。さらに、2 次再結晶が始まる温度での焼鈍材では錫が特定の結晶粒へ選択的に表面拡散し、これによってはんだの拡がりがやや回復する。

IV. 総 括

圧延銅板および圧延鋼板のはんだ付性におよぼす各母材の焼鈍の影響について検討し、以下の結果を得た。

(1) 銅および炭素鋼板母材に対するはんだの拡がり性は母材の焼鈍に大きく影響され、焼鈍による母材の軟化とともに減少する。例えば、銅母材では 1073 K での焼鈍材で

Photo.3 Characteristic X-ray images for solder drop fringes spread on the as-rolled base metals(a) and the annealed base metals (b) at 1073 K, soldered at 523 K.

のはんだの拡がり面積は圧延材での約50%であった。

(2) はんだの拡がりには母材の金属組織、とくに集合組織と密接に関係し、その優先結晶方位の表面エネルギーに大きく影響されると考えられた。

(3) はんだの拡がり過程において、溶融はんだの拡がりに先行する錫の母材表面拡散が重要であると考えられた。

最後に、本実験用炭素鋼の加工に御尽力を賜った特殊金属工業株式会社 高田充洋氏ならびに錫-鉛はんだを御恵与された千住金属工業株式会社 宮尾一郎氏に深く感謝致します。

文 献

- (1) G.L.J.Bailey : Sheet Metal Ind., **32**(1955), 47.
- (2) R.J.K.Wassink : J.Inst. Metals, **95**(1967), 38.
- (3) R.E.Beal : Weld. J., **58**(1979), 27.
- (4) G.L.J.Bailey and H.C.Watkins : J.Inst. Metals, **80**(1951-52), 57.
- (5) J.B.Adamec and R.N.Rhoda : Weld. J., **40**(1961), 330-s.
- (6) 和田次康, 雀部 謙, 田辺 誠 : 金属材料研究所研究報告, **11**(1968), 67.
- (7) 藤村理人, 長崎長三郎 : 溶接学会誌, **33**(1964), 458.
- (8) I.Kawakatsu and T.Osawa : Trans. JIM, **14**(1973), 114.
- (9) I.Okamoto : Trans. JWS, **4**(1975), 85.
- (10) N.K.Batra, J.B.See and T.B.King : Weld. J., **53**(1974), 417-s.
- (11) J.B.Mohler : Metal Finishing, **72**(1974), 65.
- (12) 土肥信康, 小幡恵吾, 芳賀正記, 辻井昭一 : 金属表面技術, **27**(1976), 118.
- (13) JIS Z 3191.
- (14) A.W.Adamson : *Physical Chemistry of Surfaces*, 3rd. Ed., Wiley-Interscience, (1976), 340.
- (15) N.F.Lashko : *Brazing and Soldering of Metals*, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, (1961), 26.
- (16) I.Kawakatsu and T.Osawa : Trans. JIM, **13**(1972), 436.
- (17) 石田恒雄 : 日本金属学会誌, **35**(1971), 958.
- (18) 玉井康勝, 宮田 彰 : 固体化学 I, 朝倉書店, (1973), 102.
- (19) 阿部秀夫 : 金属組織学序論, コロナ社, (1967), 261.
- (20) 阿部秀夫 : 再結晶, 共立出版, (1969), 170.
- (21) P.G.Sheewmon : *Diffusion in Solid*, McGraw-Hill, (1963), 198.