— 學 術 論 文 —

軟 鑲 接 に 關 す る 研 究*

— ハンダの組成と純銅板に対する拡張性に就て —

大 西 巖** 水 野 政 夫** 足 田 卓 三***

Study on the Soft Soldering*

By I. Onishi,** M. Mizuno** and T. Hikita***

Abstract

Pb-Sn alloys of various compositions were used as soft solders for the research. Each 0.1 g of solder was put on thin copper plate which preheated to a desued temperature in the thermostat. 0.5 c.c of zinc-chloride solution or other fluxes was applied on the solder by pipette. Then the spread area of solder was determined by the planimeter.

(1) A maximum spread area was found at the solder of eutectic composition.

(2) In all kinds of compositions of the solders a maximum spread area was obtained at 260°C when the saturated solution of zinc-chloride was used as a flux.

Some interesting problems about the soft soldering was found in the experiment and described in this paper.

I 緒 言

従来鑲接、特に軟鑲接（いわゆるハンダ付け）は特別の装置を要せず、操作も簡便であるから各方面において重宝され重要な技術の一つとされている。その反面平易さの余り、とかく軽視され勝て、その接着機構の理論的解析はもとより適当な鑲材、熔剤の成分、必要器具並びに鑲接方法に關しても基礎的な研究は皆無に近く、専ら経験にすべてを依存している現状である。

鑲接において良好な結果を得る事、すなわち鑲接性の良否は多数の諸条件により定まるものであるが、最大の必要条件はいわゆる鑲材が地金を濡すか否かという事、すなわち鑲材のなじみ性により判定される。しかしこのなじみ性なる言葉は極めて定性的なもので、その物理的意義、測定法は未だ確立されておらず甚だ科学性を欠いている。鑲材における母材と熔剤鑲材の關係はたとえばそのなじみ性か、単に表面張力のみから説明できるガラス板と熔融パラフィン（あるいは水、油）の場合とはやや趣を異にし、熔剤の存在下における母材、鑲材の種々なる物理的性質は勿論これら三者間の化学反応をも考慮しなくてはならず従ってな

じみ性を論ずる事は容易でない。

本実験は廣く軟鑲接全般の基礎的研究に着手する一段階として先ず Pb—Sn 二元合金の組成と特定の条件下におけるその拡り面積との關係を求め、なじみ性を検討する参考資料を得んとしたものである。以下測定せる鑲材の拡り面積の大小（鑲材の拡張性と仮称する）かそのままなじみ性をあらわすと断定する事は現在の所あるいわ早計であるかも知れない。しかしながらこの種問題を取扱う上において何らかの参考ともなりまた本実験中比較的目的新しい現象も認められたので一応ここに報告する次第である。

Table 1 Composition of Solders

Charge No.	Sign of samples	Expected composition		True composition	
		Pb%	Sn%	Pb%	Sn%
1	Pb ₁₀₀	100	0	100	0
2	Pb ₁₀	90	10	90.7	9.3
3	Pb ₈₀	80	20	79.0	21.0
4	Pb ₇₀	70	30	70.5	29.5
5	Pb ₆₀	60	40	59.8	40.2
6	Pb ₅₀	50	50	49.9	50.1
7	Pb ₄₀	40	60	39.4	60.6
8	Pb ₃₀	30	70	30.7	69.3
9	Pb ₂₀	20	80	19.0	81.0
10	Pb ₁₀	10	90	9.50	90.5
11	Pb ₀	0	100	0	100

* 原稿受付 昭和28年6月

** 正員、大阪大学工学部、Member, Faculty of Engineering, Osaka University

*** 正員、富士工業株式会社 Member, Fuji-Kogyo Co Ltd

Ⅱ 鐵 材

通常ハンダ中には種々の元素が意識的に加えられる事もあるが、不純物として相当量侵入し鑲接結果に悪影響を及ぼす事は衆知の通りである。拡張性に対してもこれら不純物 (Al, As, Sb, Bi, Fe, Cd, Cu, Zn, P 等) の微量がかなり結果を左右する事*を認めたので、化学用純鉛、純錫を熔製し Table 1 の如き種々の組成の Pb—Sn 合金を作り試料鐵材とした。

熔製鐵材は熱分析、化学分析よりその真の組成を決定した。

Ⅲ 母 材

母材としては電気銅板を用いた。その寸法、表面状況を種々変えた場合につき二三の予備実験を行った結果 $1 \times 50 \times 50 \text{ mm}$ のものを簡単に硝酸酸洗せる後温湯で洗滌して乾燥し、デシケーター中に保存しておいたものを用いる事とした。

Ⅳ 実験装置及び拡り面積の測定

一定条件で鐵材を拡張させるには種々の方法が考えられるが、母材、鐵材及び溶剤の量、それらの添加時期、順序等を種々に組合せて試験した結果次の如き装置、方法によるものか比較的簡単に結果の判定も容易である事がわかった。

銅板を予め一定温度で水平に保持した Fig. 1 の如き密

Fig. 1 Apparatus for measuring of spread Area

* 不純物の侵入は鐵材の熔融点に影響するか融点を高める場合には状態図の液相線直上の温度で純粋な同一配合の鐵材と比較すると拡張性はやや劣る。たゞし銅板に対して場合鐵材中に不純物として侵入している銅は同一温度に於ては拡り面積をやや増大する。

閉恒温炉中に挿入し、所定温度に達した事を確めた後一定量の鐵材を母板中央に置き、直ちにピペットで一定量の溶剤を鐵材上から添加する。試料は一定時間後取出して水冷し、これを洗滌、乾燥した後、鐵材の拡り面積をプランメーターで測定した。

鐵材及び溶剤量は一銅板に対しそれぞれ 0.1 g , 0.5 cc とした。

Ⅴ 炉中に放置する時間と拡り面積の関係

一定温度に保持された銅板上に溶剤を滴下すると溶剤による冷却と蒸発潜熱の為に一時温度が下がるが、種々の温度においていずれも大体 1 min 以内で所定温度に復帰する。

また各温度における放置時間と拡り面積の関係を求めると、たとえば Fig. 2 の如くこれも大体 1 min 以上経過すると拡り面積は飽和状態となりそれ以上著しく変動しない事を確めたので炉中放置時間は以後 2 min を採用する事とした。

Ⅵ 溶 剤

銅板に対する単一溶剤の影響は次の如くである。

(a) 各種単一溶剤の比較

溶剤として ZnCl_2 (飽和溶液), HCl (4規定液), NH_4Cl (飽和溶液), H_3PO_4 (84% のもののアルコール等量混合溶液) を用いた場合各温度における拡り面積は Fig. 3 の如くである。

ZnCl_2 を除き他は実験温度範囲内では拡り面積に大差なく、また温度による増減も僅少である。ただし H_3PO_4 は 280°C 以上で増加の傾向にある。

ZnCl_2 のみは 260°C 付近で他に比較し著しい極大点を示している。これは ZnCl_2 の熔融点 (262°C) と関係ありと考えられるが詳細は現在の所不明である。しかし ZnCl_2 も実験温度の両端 (220°C , 300°C) では他の溶剤と余り変らない。

(b) ZnCl_2 濃度の影響

ZnCl_2 飽和溶液を次第に水で希釈しその影響を調べた結果は Fig. 4 の如くで、 ZnCl_2 の濃度が減少する程拡り面積は急激に減少する。

(c) 各種の市販ペーストについても Pb_{50} 鐵材を用い同様の実験を行ったが鐵の拡り面積は実験温度 $220 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲でいずれも $0.32 \sim 0.67 \text{ cm}^2$ 程度の極めて低い値しか示さなかった。ただしペーストのみは非常によく拡かった。

Ⅶ 試験鐵材の組成と拡り面積の関係

Fig. 2 Effect of a retentive time in furnace to the spread area

Fig. 3 Effect of fluxes on the spread area

以上の結果より次の如き条件で各鉚材につき状態図の液相線より上、10~20°C 間隔の各温度においてその拡り面積を求めた。

鉚材重量: 0.1±0.01g

溶剤: ZnCl₂(Sat.), 0.5cc

Fig. 4 Effect of a concentration of ZnCl₂ solution to the spread area

放置時間: 2min

実験温度及び拡り面積は Photo. 1 の如くである。拡り面積は各温度における試料 5 箇の平均値で示した。

Pb—Sn 状態図は種々のものが報告されていてその諸数値も厳密には一致していない。本実験においては材料研究会編: 二元合金状態図集 (第 5 版, 昭 19) を引用した。

Photo. 1 の数値を図示すれば Fig. 5 の如くである。その他この数値を各温度における組成—面積、液相線上の等間隔による組成—面積としてあらわす事もできる。

VIII 鉚材の拡延状況

実験中観察させた鉚材の拡延状況は概略次の如くである。

(a) <220°C

所定温度に達した銅板上に鉚材を置き溶剤を滴下すると溶剤は直ちに沸騰し、塩酸臭を発生し溶剤に覆れた銅板表面は輝く。この状態では鉚材は未だ全体が熔融しないがその

Photo. 1 Relation of spread area and soldering. The figure below photo. indicates a spread area (cm^2)

Fig. 5 Effect of composition of solders and soldering temperatures on the spread area

外周縁まで滲透して行く。

ただし Sn 含有量多きもの、すなわち Pb_0 , Pb_{10} , Pb_{20} は白色結晶の下でも余り拡がらない。

(c) $>260^\circ\text{C}$

白色に晶出せる ZnCl_2 が熔融し透明となり更に外周へ拡がる。鐵材表面が輝きまた今迄見えなかった母材表面も輝いて見える。鐵材は今迄中心部で少々厚く集まっていたものが白色結晶の下で滲透して拡がった周縁迄急激に流れ均一に分布するが、それ以上外側へ

は眼に見える程進展して行かない。

(d) $>280^\circ\text{C}$

280°C 以上温度が高くなると共に溶剤は滴下と同時に飛散する率が多く、一方 ZnCl_2 が白色結晶として存在する時間が短くなり、鐵材がその外周迄滲透しない間に比較的速度に ZnCl_2 が熔融状態となる為鐵材は余り拡がらない。但し Pb 多きものは上記以外の重要な因子の為拡がり面

直下は既に一部ハンダされている。次いで溶剤は次第に粘性増大し、この頃鐵材が熔融して徐々に拡がり始める。

220°C 以下では ZnCl_2 の白色結晶は晶出しない。

(b) $<250^\circ\text{C}$

溶剤は急速に粘性を帯び、鐵材が熔融すると同時に ZnCl_2 の白色結晶が晶出する。鐵材は既にある程度拡がっているが、 ZnCl_2 晶出後は一層迅速に白色結晶の下でその

積の少い事は勿論である

Ⅸ 実験結果の要約

以上の実験より得られた結果を要約すると

(a) 鑢材中の Sn% が増大する程同一温度における拡り面積は次第に増加し共晶組成附近で極大点を示すか、Sn80% 以上の鑢材では拡り面積も狭くまた温度による影響も少い

(b) 拡り面積は各組成のものとも温度と共に増大し、Pb% の極端に多い2箇を除きいずれも 260°C 附近で極大値をとる。しかし組成の如何を問わず実験温度範囲の両端ではその値は余り変らない また 300°C 以上では僅かなから拡り面積が増加する傾向にある

(c) $ZnCl_2$ を溶剤とした場合ではその白色結晶下に於ける拡がりが著しく迅速で、溶剤が熔融した後は余り拡からない 各組成の鑢材共 260°C に於いて異常な極大点を生じるのは $ZnCl_2$ の熔融点が 262°C である事と密接な関係もあろうかその詳細は現在の段階に於いては明らかでない。なおこれは $ZnCl_2$ のみに認められる特異な現象で実験温度範囲の両端ではその効果は少く他の単一溶剤と比へても余り大差がない。

X 結 言

実際の鑢接作業においては鑢材は種々の不純物を含む事が多く、母材の表面状況、溶剤の種類、成分も区々である。

ハンダ鑢を用いる場合は鑢材の温度は可成り高く、鑢の熱により母材上の溶剤が沸騰し、また鑢で母材面を摩擦する事も行われる この際の機械的攪拌作用が鑢材の拡延に重要な役割を務めると考えられる。

従って本実験の如く特定の条件下で得られた結果がそのまま実地作業に当嵌るとは考えられない。また鑢接性の良

否は単になじみ性のみから決定できるものでもない これらの事に関しては興味ある問題が多く今後の研究に待つべきである

特に注目すべき事項を列記すれば

1. 純鉛、純錫が共になじみ性不良なるに拘らず共晶組成のものか著しく拡がる理由は単に共晶であると言う事のみでは満足できない問題であり、その究明は極めて重要である。同時に Pb—Sn 類似の Pb—Cd, Zn—Cd 等も同様の現象を有するか否かを確める必要がある。

2 溶剤を種々変え、また各種鑢材、母材を組合せた場合につき検討する必要がある。従来溶剤は鑢材よりその熔融点の低い事が要求され、それに合致するものも多くあるが今回の例ではこの通則をやゝ疑問視せざるを得ない。勿論本例は唯一の例外であるかも知れず、また常識的に考えても熔融点の低い方が作業性を容易にする事は明かである。 $ZnCl_2$ ではその熔融点は実用範囲の Pb—Sn 合金のどれよりも高い。そして溶剤としての効力はむしろ熔融しない間、すなわち白色結晶として存在している時の方が母材のなじみ性は良好である。かかる溶剤が他にも存在するか否かを調査すると同時に $ZnCl_2$ に他の元素また化合物を加えその熔融点を低下させた場合の影響も是非求めなくてはならない

なお溶剤の鑢接機構に関与する役割は最も重要であるがほとんど未知の分野に属している。

3. 拡かりと同時に金属の滲透、拡散、結合等の問題をそれぞれの金属について探究しなければならない。

4. 鑢材のなじみ性がよく作業が容易に行われても接合部の機械的性質(他の諸性質は暫くおくとしても)の良否は見逃し得ない問題で常に考慮しなくてはならない。かかる見地より鑢材自体の改良が必要で、そのおのおのにつき改めて鑢接性を検討しなくてはならない。

線状移動熱源による二次元準定常熱傳導の 等温度曲線について*

一簡易計算法とその主要なる性質一

中 根 金 作** 藤 本 二 男**

On the Isotherm of Two-Dimensional Heat Conduction under Quasi-Stationary State due to Linear Moving Heat Source*

—Simple calculations and their features—

By K. Nakane**, J. Fujimoto**