軟ろうの濡れ易さと接触角について*

石 井 勇 五 郎** 神 尾

昭**

On Wettability and Contact Angle of Soft Solder*

By Y. Ishii** and A. Kannō**

Abstract

Contact angle is an important factor which influences wettability of brazing alloy to base metal. Relation between wettability and contact angle was examined in this paper. Brazing alloys were set upon the horizontal base metal plates in vacuum as the first method. After brazing alloys were melted, the shapes of alloys spreading over base metals were photographed in phorizontal direction. Alloys which have eutectic point in their diagrams, such as Sn-Pb and Sn-Bi, have minimum contact angle to Cu at the composition a little nearer to Sn than eutectic. Alloys having nonmetallic element such as P, As have very small contact angles. Contact angle also decreases when alloy have small amount of base metal element.

As second method, following experiment was done. Slitts, composed of parallel base metal plates, were preheated in soldering flux. After holding them several minutes at test temperature, the slitts were inserted vertically into molton brazing alloy under flux. Hights of the capillary rises and contact angles were measured from X-ray radiographs. Contact angles and their decreases with temperature rise were very small in flux compared to in vacuum. It was obtained from the shape of sessile drop that surface tension of Sn in $ZnCl_2$ at $300^\circ C$ was smaller than in vacuum about 30%. Hight of capillary rise increases with test temperature increasing. Though this phenomenon is considered largely due to decrease of contact angle, authors could not determine it with X-ray radiographs.

緒 言

ろう接においては固体金属と液体金属間に複雑な現象が起るが、固体金属に熔融ろう材が如何に濡れ拡っていくかという点について、主として観察してみた。まず第一の方法として、真空中に水平に保った母材金属板上でろう材を加熱熔融し、この接触角の変化する様子をカメラで撮影した。第二の方法として平行な母材金属スリット中を上昇するろう材の高さで、これらろう材の濡れ易さを比較し、併せて熔融金属中に母材を垂直に挿入した場合の母材とろう材の間の接触角の変化を観察した。第二の方法では金属の酸化を防ぎまた既存の酸化物を除去し、さらに試験片を予熱する目的で溶剤を用いたので、母材、ろう材の組成、温度の変化に加えて溶剤の影響も調べた。

1 真空中における接解角の変化

ろう材が水平に置かれた母材金属板上で熔融して拡る場合、接触角、ろう材の表面張力、密度の関係を考えて見る。いま液滴の頂部が大体直線とみなされ、また水平断面の曲率が無視できる場合、Fig. 1 の如く薄いかまぼこ状に

Fig. 1 Shape of sessile drop and its relating factors ; surface tenstion T , contact angle θ_0 , density of brazing alloy ρ_1 , density of flux ρ_2 .

切出したものの中、さらに ABCNMD で囲まれた部分の釣合を考える。ABCD は液頂部における垂直面、MNCD は水平面である。この部分は曲面 ABNM に加わる溶剤による圧力、表面張力の水平分力と ABCD に加わる液圧が釣合っているとして次の式が求められる。

$$\int_0^h P_0 dldh + \int_0^h \rho_2 gh dldh - T \cos \theta \cdot dl + T dl \\ = \int_0^h \rho_1 gh dldh + \int_0^h P_0 dldh$$

より

$$T(1 - \cos \theta) = \frac{1}{2}(\rho_1 - \rho_2)gh^2 \quad (1)$$

$\int_0^h P_0 dldh + \int_0^h \rho_2 gh dldh$ は溶剤の曲面 ABNM に加わる圧力、 $\int_0^h P_0 dldh$ は液頂部における溶剤の ABCD に加わる圧力で θ は図の如く表面張力 T と水平面のなす角度で

* 原稿受付 昭和33年2月5日 (昭和32年度熔接学会秋季学術講演会において発表)

** 正員、運輸技術研究所 Member, Transportation Technical Research Institute.

ある。こゝで T は溶剤中におけるろう剤の表面張力である。 θ が接触角 θ_0 に極めて近いところでもこの関係は成立つと考えられるから、液頂の高さを H とすると

$$T(1 - \cos\theta_0) = \frac{1}{2}(\rho_1 - \rho_2)gH^2 \quad (2)$$

が成立つ。真空中では $\rho_2 = 0$ になる。これは接触角と液滴の高さの関係を示している。液滴の体積が一定であるときは接触角が小さくなり、それに応じて H が小さくなって液滴の広がる面積が大きくなり、ろう材はよく拡張する。例えばこの式が適用できる状態で、ろう材が同じで母材が異なる場合は T が一定で接触角が異なる。いま接触角が 90° のときろう材と母材の間の接触面積を S_{90} 、 45° のときを S_{45} とする。 H を 90° のときの液滴の高さとし、 45° になって ΔH 減少すると次の式が成立つ。

$$\begin{aligned} S_{45} &\doteq S_{90} + S_{90} \cdot \frac{\Delta H}{H - \Delta H} \\ &= 1.85 S_{90} \end{aligned}$$

このように接触角はろう材の濡れ拡がり易さを定める重要な因子であり、こゝでは真空中、各温度、組成に対する接触角を測定した。

(1) 実験方法

Fig. 2 に示すように長さ 50 cm 内径 3 cm の石英管の

Fig. 2 Measuring equipment of contact angle in vacuum

- A Camera
- B Glass window
- C Electric resistance furnace
- D Specimen
- E Thermo-couple
- F Flashed glass window
- X Light source

一端を曇りガラスで、他端を透明ガラス板で気密を保つようにし、一端に近い枝管から空気を抜いて 10^{-4} mm Hg 程度の真空にした。管の中央部にある石英台上に母材を置き、これを水平に保つ。この上に大体 6 mm 立方に切出したろう材をのせる。母材はエミリー F1 で研磨しベンゼンで脱脂してある。曇りガラス端の外側で電灯をつけ、熔融ろう材の影を透明なガラスを透して実物大の大きさに 35 mm カメラで撮影した。ろう材は熔融して偏平球状になる。その後速かに測定温度まで上げ、接触角が変化して平衡に達する。その状態を Phot. 1 に示した。撮影したフィルムは 5 倍に引伸して接触角を測った。測定誤差は接触角の大なところでは $\pm 5^\circ$ で、 110° 以下 40° 位までの角度では $\pm 2^\circ$ である。真空中で金属を熔融すると、その中に含まれるガスによって体積が増大することがあるが、接触角に及ぼす影響はない。

(2) 実験結果

Photo. 1

a 平衡に達する時間

ろう材が母材上で熔融してから速かに測定温度まで上昇させ、この温度に達してからの接触角の時間的変化を測った。母材上にろう材が置かれているため測定時間の小さい所はそれまでに経過した各温度の影響が多いので、測定値は測定温度に達して 2 分経過後から示してある。

Fig. 3 は Cu に対し、Sn-Bi 合金が 400°C で濡れる場合である。

Bi は Sn と共晶を作る金属であり、また Cu と共晶を作るが、Sn のみの場合より平衡に達する時間が早くなる。接触角は大体 10 分で平衡に達した。他の温度および合金でも大体 10 分で平衡に達した。

b ろう材と母材の組成と接触角

ろう材に Sn-Pb 合金、母材に

Fig. 3 Relation between contact angle and holding time

Fig. 4 Relation between composition of Sn-Pb alloy and contact angle. Base metal Cu

Cu を用いて各組成について平衡の接触角を求めたものを Fig. 4 に示した。平衡状態の接触角として、Fig. 3 の結果より 10 分における値をとってある。Sn-Bi 合金について同様に母材に Cu を用いて調べたものが Fig. 5 である。母材に Cu, 7-3 真鍮, 銀ろう (Ag 1-Cu 1) をとり、ろう材に Sn をとって接触角を測ったものを Fig. 6 に示す。銀ろうは小さい接触角に速かに達する。

c 温度の影響

母材に Cu をとり、ろう材に Sn-Bi 合金をとって接触角の温度による変化を測ったのが Fig. 7 である。図に見る如く温度上昇に伴って急激に平衡の接触角は減少している。真空中であるのでろう材から蒸発した金属の影響も多少あると考えられるが、実験前および後の Cu の表面状態は変化していない。

真空中における Sn の表面張力と温度との関係は Fig. 8^(註1)の如く温度 100°C 上昇により表面張力は大体 2.5 % 減少する。このように温度上昇による表面張力の変化は極

めて少く、さらに母材よりろう材に拡散して表面張力が減少することも少いと考えられるので、接触角の減少はろう材の表面張力の減少によるところは少いと考えられる。

d Sn に添加した各種元素の影響

Sn に各種の元素を添加して Cu に対する濡れ易さの変化を調べた。Fig. 9 にこれを示してある。母材と同じ Cu

1% を含む Sn は Sn のみより相当接触角が小さくなる。また非金属元素をわずかに添加すると接触角は小さくなる。As 3%, P 2% 添加したそれぞれのろう材について、このことが認められる。P についてはその性質が著しい。これ等接触角の変化は

誤差範囲内のものもあるが、大体の傾向を示すものと考えられる。

以上真空中における実験であるが、この場合には熔融金属から出るガスによって母材がわずかながら酸化するため、ろう材が母材に濡れ拡って平衡に達する時間が後に述べる溶剤中での時間より長い。その平衡の接触角もそれぞれ比較すると真空中では溶剤中より少し大きい。

2 溶剤中のろう材の濡れ易さと接触角

溶剤中において接触角と濡れ易さの関係を調べる目的でこの実験を行った。Fig. 10 に示すように密度 ρ_1 の熔融ろう材中に平行板スリットを鉛

Fig. 7 Effect of temperature on contact angle. Brazing alloy Sn-Bi, base metal Cu

Fig. 5 Relation between composition of Sn-Bi alloy and contact angle. Base metal Cu

Fig. 8 Effect of temperature on surface tension of Sn in vacuum

Fig. 6 Contact angle of Sn to various base metals; Fe, Cu, Brass, Ag-Cu (1:1).

Fig. 9 Effect of various elements added to Sn on contact angle. Base metal Cu. Temperature 300°C

Fig. 10 X ray photograph of capillary rise of brazing alloy in flux

直に挿入すると、ろう材は毛管現象によってスリット中を上昇し平衡の高さ h に達する。 ρ_2 は溶剤の密度、 θ はろう材と母材の間の接触角、 S はスリット間隙、 T は溶剤中のろう材の表面張力である。いまろう材が母材に濡れて接触角 θ をなして吸上げ曲線を作るときには細隙 S においては液面は大体曲率半径 R なる曲面をなし、 $\frac{T}{R}$ なる負圧を生じて液を h まで吸上げる。そのX線写真を Fig. 10 に示した。このとき次の関係がある。

$$P = \frac{T}{R} = \frac{2T\cos\theta}{S} = (\rho_1 - \rho_2)gh$$

$$h = \frac{2T\cos\theta}{S(\rho_1 - \rho_2)g} \quad (3)$$

S が一定で密度がほとんど変わらない場合には h を以てろう材の濡れ易さを比較することができる。そして表面張力 T と接触角 θ が濡れ易さを定める因子である。

(1) 実験方法

Fig. 11 に示す如く抵抗線電気炉を炉軸が垂直になるように置き、その中にあるルツボを押上げることができるようになっている。ルツボは肉の薄い円筒形磁製ルツボを入れる。適当な量のろう材を入れて、その上に溶剤の粉末を

Fig. 11 Measuring equipment of capillary rise in flux

- A Source of X ray
- B X ray film
- C Electric resistant furnace
- D Specimen
- E Flux
- F Brazing metal

入れる。ルツボの内径はろう材が溶解して作る液面が水平になる程度の大きさが必要である。溶剤とろう材が溶解後、溶剤中に母材金属で作ったスリットを中吊りにする。電気炉の温度はトランスによって所定の温度に維持される。脱脂、研磨された試験片はこの間に予熱され、さらに酸化物の除去も行われる。所定温度に数分保った後、ルツボを押上げて炉外に出す。このとき試料も溶剤中に中吊りになったままルツボとともに押上げられる。中吊りの試料を垂直にろう材中に浸け、一定時間後スリット方向からX線を送って後方に置かれたX線フィルムに影

絵のX線写真を撮る。この間ルツボの中心部は冷却されることなく所定温度に保たれている。ルツボは内径が大なる方が望ましいが、透過X線の透過度およびコントラストの問題のために余り大きくすることはできない。ここでは内径は 65 mm のルツボを使用した。試験片は $2 \times 4 \text{ cm}^2$ 、厚さ 2~5 mm の母材をエミナー F1 で研磨しベンゼンで脱脂したものゝ間にピアノ線 0.7 mm を細く切り四隅に挟んでこれをニクロム線で縛った。スリットの間隙はシッケネスゲージで測定し、 $0.7 \pm 0.01 \text{ mm}$ にした。

この実験においては試験片に温度勾配がないようにして、ろう材が途中で温度が下り粘性が大きくなって上昇速度が遅れて凝固することがないようにした。

使用したろう材は Sn を主として、これに各種元素を添加し、組成については共晶組成に近いものを使用した。母材は電解鉄、0.5C% の炭素鋼、電解銅、7-3 真鍮について行った。溶剤は有機化合物、無機塩類およびそれらの混合物があるが、有機化合物はルツボ中で沸騰して実験できないものが大部分である。市販ペーストは有機物を含み、 100°C に達すると沸騰して油煙を出し実際不可能であった。その他沸点のい塩化物も適当でない。この実験においては最も代表的な溶剤として塩化亜鉛を用いた。塩化亜鉛の融点は 230°C でこの実験には適していた。

(2) 実験結果

a ろう材の毛管上昇速さ

ろう材に Sn を用い、スリットを形成する母材として電解鉄を用いて、 ZnCl_2 溶剤中で毛管上昇により達する平衡の高さとそれに要する時間、および温度との関係は Fig. 12 の如くなる。試験片が完全に清浄な状態にあるときは、ろう材はほとんど瞬間的に上昇する。 400°C 、 350°C ではX線フィルムの感光にもある程度時間を要するので、4, 5 秒経過したところから測定可能であった。 300°C において曲線の上昇が少し遅れているのは、ろう材と溶剤の粘性によるものと考えられるが、30秒経過したところでは完全に平衡に達している。ろう材が瞬間的に上昇することは、母材とろう材間の合金の生成、相互拡散等による影響が少くなるので都合がよい。これは Cu および真鍮のように Sn との合金を作るものにも実験

Fig. 12 Velocity of capillary rise

を可能にした。鎖線で示される曲線は表面が完全に清浄になっていない場合であって、このようなスリットを各時間に取り出して割って見ると、初め両端と中央部にろう材の上昇する柱ができ、この高さが平衡点に達してから横方向に拡って平滑になるものが多かった。

b 温度の影響

ろう材に Sn, 母材に電解鉄を用いて温度と上昇する高さ h との関係を求めたものを Fig. 13 に示す。試験片は測定温度で溶剤中で充分予熱され、ろう材中に一端を挿入してから 3 分経過後 X 線写真をとったので、完全に平衡の高さに達しているものと思われる。Sn の融点は 232°C であるが ZnCl_2 が $2\text{E}0^{\circ}\text{C}$ の融点をもつので実験は $2\text{E}0^{\circ}\text{C}$ から可能であった。Fig. 13 に見る如く温度上昇にともなって、ろう材の上昇する高さは急激に増大し、 450°C で最大値に値する。それ以上の温度になると ZnCl_2 の分解が激しくなり Zn の析出が試料面に認められ、ほとんどろう材が上昇しないこともある。このようなことも一因となって 450°C 以上ではかえって h が減少する。温度によって h が増大する原因として表面張力および接触角の変化が考えられる。

Fig. 13 Effect of temperature on capillary rise

c 溶剤中の接触角および表面張力

溶剤中のろう材の表面張力を測定するために、水平台上溶剤中で溶融しているろう材の形状の X 線写真を取り表面張力を測定した。Fig. 14 において ρ_1, ρ_2 はそれぞれろう材 Sn, 溶剤 ZnCl_2 の 300°C における密度、 T は溶剤中

Fig. 14 Schematic shape of sessile drop

の式から求められる。

$$T \left(\frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} \right) + P_0 + \rho_2 g h = \rho_1 g h + \frac{2T}{R_1} + P_0$$

$$T \left(\frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} - \frac{2}{R_1} \right) = (\rho_1 - \rho_2) g h \quad (4)$$

$R_1=6.78 \text{ cm}$ $R_2=1.30 \text{ cm}$ $R_3=0.23 \text{ cm}$ $\rho_1 - \rho_2 = 4.26 \text{ h} = 0.45 \text{ cm}$ より $T=384 \text{ dyne/cm}$ を求めた。式 (1) より $\theta=90^{\circ}$ として求めると 430 dyne/cm を得たが曲率を考えた方の値をとった。Cu 3%, Fe 1% が加わったそれぞれの値もほとんど変化なかった。この値は真空中の値より大体 30% 低い値である。

接触角を測定するには X 線写真を用いた。Table 1 は熔剤中でろう材に垂直に挿入した母材の外側においてろう材が引上げられて作った接触角を測ったものである。このときろう材が作る曲線は次式で示される。(註 1)

Table 1 Observed Contact Angle in Flux

Base metal	Braz. metal	Flux	Temp °C	θ degree
Fe	Sn	ZnCl_2	300	25~30
"	"	"	390	0~20
Brass	"	"	300	30~35
"	"	"	390	0~20

$$x + \sqrt{C^2 - y^2} - \sqrt{C^2 - h_0^2} = \frac{C}{2} \left(\cosh^{-1} \frac{C}{y} - \cosh^{-1} \frac{C}{h_0} \right) \quad (5)$$

ろう材のなす水平面上母材面に直角に x 軸、母材表面上鉛直方向に y 軸、 $C=2\sqrt{T/\rho g}$ $\rho=\rho_1-\rho_2$ ρ_1, ρ_2 は 300°C における Sn および ZnCl_2 の密度 $h_0=C\sin(45^{\circ}-\frac{\theta}{2})$ は $x=0$ におけるろう材の引上げられた高さで θ はそこにおける接触角である。先の測定結果より $T=384 \text{ dyne/cm}$ をとった。式中 h_0 は接触角によって変る数値であるので、上述の表面張力、密度を有するろう材がそれぞれ異った接触角に対してなす吸上曲線は Fig. 15 の如くなる。この図でわかるように $\theta=0$ から $\theta=20^{\circ}$ 近くまでは実際の曲線についても判別は困難であるが、 $\theta=30^{\circ}$ 近傍になるとその差が曲線にも現れて来る。こゝで (3) 式に 300°C における溶剤中の Sn の表面張力と接触角 25° の値を入れて計算した値と Fig. 13 における 300° の実測

Fig. 15 Curve of capillary phenomenon at various contact angle

値を比較すると実測値は計算値の7割である。これは表面状態によって接触角が大きくなっているものと思われる。

d ろう材組成と濡れ易さの比較

毛管上昇する高さは母材とろう材の組合せによって変化する。こゝでは母材に電解銅、8-3 真鍮、電解鉄、0.5 C %鋼の4種類をとり、ろう材には Sn を主とし、これに Pb, Zn, Cd を添加したもの、および Cd-Pb 合金を用いた。その結果を Fig. 16 に示す。温度は 400°C である。Sn に Pb, Zn を添加すると h が Sn のみより下るのは

4 種の母材に共通している。Cu と 7-3 真鍮を比較した場合、Sn は 7-3 真鍮に対してよく濡れている。これは真空中における接触角が真鍮の方が小さいのと同じ傾向を示している。そ

Fig. 16 Capillary rise of various brazing alloys 0.7 mm gap

の他のろう合金は Cd-Pb 合金も含めて、Cu と真鍮ではほとんど同じ濡れ易さを示している。Fe と鋼についても各ろう合金に対して同じ濡れ易さを示している。Cd-Pb 合金は全然 Fe、鋼に濡れない。Sn に 2% As を添加したものは真空中とは異なりその濡れ易い変化を示していない。Cd の添加は Fe、鋼に対しては Sn のみの場合より相当濡れ難くなる。

結 言

以上われわれはろう接において、ろう材が母材に如何に濡れ拡って行くかについて、真空中においてはその接触角の変化を観察し接触角と濡れ易さの関係を求めた。溶剤中では毛管上昇するろう材の高さを X 線写真によつて測り、またその表面張力および接触角を測った。

真空中における接触角の変化については、母材とろう材の間に合金、共晶、固溶するものは接触角が小さいこと、温度が上昇すると急激に接触角が小さくなり、ろう材が母材に濡れ易いことを示している。P, As のような非金属元素を 2, 3 % 添加したろう材は真空中では接触角が小さくなり母材によく濡れる。溶剤中では As を添加しても毛管上昇に影響はなかった。

溶剤中でろう材が毛管上昇するとき、上昇高さは温度とともに増し、最大値に達して後かえて下る。溶剤中の接触角は真空中に比して小さい。また温度による変化も小さい。溶剤中の表面張力は真空中よりも小さい。Sn が ZnCl_2 中 300°C で熔融している場合、真空中より約 30% 減少した。各種ろう材の濡れ易さは Cu および 7-3 真鍮、Fe および 0.5C% 鋼に対しそれぞれほとんど同じであり、また Cu および 7-3 真鍮の方が濡れ易かった。

文 献

1. 物理常数表 (芝亀吉編)
2. On the Surface tension of molton metal and alloys. By Yoshiharu Matuyama—
—Science Reports of the Tohoku Imperial University 1927 16
- (2) 工業技術者のための応用数学上 H.W. レディック
毛細管現象曲線 F.M. ミラー