軟 鋳 接 の 研 究 (第1報)*

— 銅 錫 間 の 反 応 に つ い て —

川 崎 類 雄**

Study on the Soft Soldering (Report 1)*

—On the Reaction of Copper and Tin—

By T. Kawasaki**

Abstract

This report is researched for the microstructure of joints, which are prepared by the soaking of the copper rods in the bath of molten tin, tin-lead alloy of eutectic composition and in tin powder with flux.

1) The eutectoid temperature of Cu_3Sn_8 (δ) is $330^\circ\text{C}\sim 380^\circ\text{C}$. It is recognized that δ is not formed at the Cu-Sn interface at the above temperature interval even for 30hr~70hr, but Cu_3Sn is formed and contacts with Cu. But at 400°C δ contacts with Cu.

2) When Cu-Sn is heated for very short time at $50^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ above the melting point of Sn, Cu_3Sn and Cu_6Sn_5 are always formed and Cu_3Sn contacts with Cu, Cu_6Sn_5 contacts with Cu_3Sn . Therefore it is thought that these compounds have the important influence on soldering of copper by soft solder and play on important part. Up to now it has been thought that these compounds are not recognized when soldering time is very short.

The microstructure of vertical section alone of solder joints have been studied, but the microstructure of the inclined plane of joints have been not observed, therefore these compounds have been passed over, because there very thin.

3) The microstructure and microhardness of these compounds by the diffusion are same with those of the Cu_3Sn_8 , Cu_3Sn and Cu_6Sn_5 phase by melting. The Vickers microhardness of Cu_3Sn_8 , Cu_3Sn and Cu_6Sn_5 are about 590, 530 and 460.

4) Between copper and solid tin are formed these compounds Cu_3Sn , Cu_6Sn_5 by diffusion below melting temperature of tin.

5) The free energy of activation calculated from the deposition of tin on copper and brass with flux are 12970cal/g. atom and 12930cal/g. atom.

1. 緒 言

従来鋳接に関する研究は少なく、特にその機構に関しては不明な点が多い。軟鋳接の場合、銅と錫の間に合金相が形成されるか否かは不確実である。^{1)~5)}

著者は銅と錫を種々の温度で、種々の時間接触させて、その接触面に垂直な断面の検鏡のみならず、特にその接触面を大にするために、ほとんど平行な切断面の検鏡を行なったが、その結果融点直上の低温度で、しかも短時間の接触を行なった場合においても、銅錫間に Cu_3Sn (ϵ 相)、 Cu_6Sn_5 (η 相) の合金相の形成されることを確認した。またこれらの合金相の微小硬度を測定した場合に、これらの相の硬度に差異のあることを認めた。拡散によって生じたこれらの相の硬度と、合金相に相当する組成の熔製された

試料の硬度を比較したが、ほとんどそれぞれ同一の硬度数を示すことを確認した。

粉末錫の銅上の付着量と加熱温度および加熱時間の関係を求め、これより活性化エネルギーを求めた。同様の条件のもとで黄銅上での活性化エネルギーを求めて、銅上の場合と比較したが、ほとんど大差は認められなかった。なお粉末錫の粒度の相異による付着量の相異を求めた。

2. 試 料

試料は直径 10 mm の神鋼製冷間引抜銅棒および黄銅棒を長さ 5mm または 10mm に切断して使用した。なお試薬 1 級錫、化学用粒状鉛、市販の粉末錫、試薬 1 級塩化亜鉛および塩化アンモンを使用した。

3. 実験結果とその考察

一般に熔融金属または合金が固体金属または合金と直接接触する場合に、その接触面に起る現象は温度および時間

* 原稿受付、昭和34年7月22日

** 正員、熊本大学工学部 Member, Faculty of Engineering, Kumamoto University.

により異なり、各相の生成は平衡にのみ関係せず^{6~7)}、各相における相手の金属の拡散速度にも関係する。また合金の生成熱も大きな役割を演ずるものと考えられる。熔融錫は他の金属または合金を盛に浸蝕して溶かす甚だアクティブな金属で、他の金属と合金し易いのである。

著者は銅と錫を種々の温度に種々の時間接触せしめた結果次の通りであった。

1) 正燐酸 (90%) 10部, 硝酸 (60%) 10部, α ナフタリンモノズルホン酸ナトリウム少量よりなる化学研磨液にて研磨した銅の試料を熔融錫の中に湯面に試料の加工方向が垂直になる如く浸漬して, $500^{\circ}\text{C} \times 25\text{hr}$ 保持し, 包晶温度 410°C まで徐冷し, その後空冷して銅と錫の接触面に垂直な断面を検鏡したが, Photo. 1 に示す如く銅に接して δ ($\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$), ε (Cu_3Sn) および η (Cu_6Sn_5) 相の順に合金相があらわれている。この場合 410°C より急冷したために相は極めて少量あらわれている。然し Photo. 2 は $460^{\circ}\text{C} \times 10\text{min}$ のものを徐冷したが, これには ε 相が ($\eta + \theta$) 共晶地に棒状にのびて ε 相の周りに η 相が存在している。

Photo. 1 $500^{\circ}\text{C} \times 25\text{hr}$ δ , ε band 1000 $\times$ Photo. 2 $460^{\circ}\text{C} \times 10\text{min}$ ε , η 400 $\times$

なお $500^{\circ}\text{C} \times 25\text{hr}$ に保持した試験片に銅と δ 相の間に他の相が存在するか否を確かめるために接触面にほとんど平行な面を検鏡したが, 銅と δ 相の間には何等他の相の存在を認めることができなかった。

Photo. 3 は η 相 (Cu_6Sn_5) に相当する Cu 39%, Sn 61%の組成のものを熔製して, 直径 12 mm の金型に鋳造したもので ε , η および ($\eta + \theta$) 共晶が存在している。これを包晶温度直下の $390^{\circ}\text{C} \times 4\text{hr}$ 焼鈍した場合は Photo. 4 に示す如く, 共晶および ε 相は非常に減少しほとんど η 相のみになっている。

Photo. 3 Sn 61% Cu 39% Cast structure $\varepsilon + \eta + (\eta + \theta)$ 100 $\times$ Photo. 4 Anneal ($390^{\circ}\text{C} \times 4\text{hr}$) of Photo 3. $\eta + \varepsilon$ (small) 100 $\times$

2) δ 相の共析分解温度は分解速度の甚だ小なるために, 分解するには長時間を要する結果研究者により異なり, 最低 330°C 最高 380°C におよんでいる^{8~9)}。この共析温度範囲以上すなわち $400^{\circ}\text{C} \times 30\text{hr}$ および $420^{\circ}\text{C} \times 21\text{hr}$ に保持したものの接触面に垂直な切断面上に δ 相は認められなかった。Photo. 5, 6, 7 および 8 はそれぞれ $420^{\circ}\text{C} \times 21\text{hr}$ および $400^{\circ}\text{C} \times 30\text{hr}$ に保持したもので, Photo. 5, 7 はそれぞれの ε 相の薄い部分で, Photo. 6, 8 は ε 相の厚く生じた部分のもので同一試料でも部分により厚薄の ε 相が生じている。このことについては後述する。以上のように垂直断面には δ 相は認められぬが, 接触面にほとんど平行な面を検鏡した結果 $420^{\circ}\text{C} \times 21\text{hr}$, $400^{\circ}\text{C} \times 30\text{hr}$ に保持したものに δ 相が認められる。Photo. 9 および 10 は δ の存在を示している。

前記の共析温度範囲内すなわち $330^{\circ}\text{C} \sim 380^{\circ}\text{C}$ において $300^{\circ}\text{C} \times 20\text{hr}$ (Photo. 11 および 12), $360^{\circ}\text{C} \times 41\text{hr}$ (Photo. 13 および 14) $370^{\circ}\text{C} \times 20\text{hr}$ (Photo. 15 および 16) $380^{\circ}\text{C} \times 40\text{hr}$ (Photo. 17 および 18) および $380^{\circ}\text{C} \times 40\text{hr}$ (Photo. 19 および 20) の保持を行なったがいずれの場合にも δ 相は認められず, 銅に ε 相が接して, ε 相に η 相が接して存在している。

Photo. 5 $420^{\circ}\text{C} \times 21\text{hr}$ ε band (thin) 400 $\times$ Photo. 6 $420^{\circ}\text{C} \times 21\text{hr}$ ε band (thick) 400 $\times$

Photo. 7 $400^{\circ}\text{C} \times 30\text{hr}$ ε band (thin) 400 $\times$ Photo. 8 $400^{\circ}\text{C} \times 30\text{hr}$ ε band (thick) 100 $\times$

Photo. 9 $420^{\circ}\text{C} \times 21\text{hr}$ $\varepsilon + \delta + \text{Cu}$ 400 $\times$ Photo. 10 $400^{\circ}\text{C} \times 30\text{hr}$ $\varepsilon + \delta + \text{Cu}$ 1000 $\times$

Table 1 Microhardness of Various Phases

Phase	Cu ₃₁ Sn ₈ (δ) Cu 67% Sn 33%		Cu ₃ Sn(ϵ) Cu 62%, Sn 38%		Cu ₆ Sn ₅ (η) Cu 39% Sn 61%		Cu		Sn	$\eta + \theta$
Treat.	Cast	Dip	Cast	Dip	Cast	Dip	Work	Anneal	Cast	Dip
	570°×5hr anneal	509°×25hr	620°×4hr anneal	500°×25hr	390°×4hr anneal	380°×70hr	cold draw	630°~640° ×45min		570°×5 hr
Hv (100g)	595	591	532	531	465	459	125	65	(25g) 11.2	(25g) 25.4

Photo. 11 300°C×20hr
 ϵ band (thin) 400×3Photo. 12 300°C×20hr
 ϵ band (thick) 400×3 Photo. 13 360°C×41hr
 ϵ band (thin) 400×3Photo. 14 360°C×41hr
 ϵ band (thick) 400×3 Photo. 15 370°C×20hr
 ϵ band (thin) 400×3Photo. 16 370°C×20hr
 ϵ band (thick) 400×3 Photo. 17 380°C×40hr
 ϵ band (thin) 400×3Photo. 18 380°C×40hr
 ϵ band (thick) 400×3 Photo. 19 380°C×70hr
 ϵ band (thin) 400×3Photo. 20 380°C×70hr
 ϵ band (thick) 100×3

接して ϵ 相が生ずると述べているが、著者は 332°C×7 hr の場合 ϵ 相の存在を認めている。Photo. 21 はこれを示している。

3) T.B. Crow⁷⁾は 300°C 以下の Sn-Pb 共晶合金に銅を 10~20 min 浸漬して凝固させる場合、銅と銅の間に η 相の存在を認めているが、1500倍で検鏡しても銅側に η 相以外の相の存在を認めていない。然し 300°C~500°C では ϵ 相が銅に接して存在することを述べている。普通の実験作業の場合は高温でしかも長時間保持することは少なく、大体液相線以上 50°C 位の低温でしかも短時間保持されるのであるから、実験作業の場合は高温長時間保持の場合と異なる現象が恐らく起るに相違ないと一応は考えられるのであるが、著者は 250°C の $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ の共晶組成 (ZnCl_2 , 71wt%, 共晶温度 179°C)¹¹⁾ の浴中で加熱された銅の試料を 250°C の錫浴中に 5, 3 および 1 分間浸漬した場合、ならびに浸漬後直に浴中より取り出して空冷した後銅面にほとんど平行に切断した面の検鏡の結果いずれの試料片にも銅に接して ϵ 相、 ϵ 相に接して η 相の存在を確認した。Photo. 22 は浸漬直後に錫浴より取り出して空冷した試料片の検鏡である。従つて 400°C 以下の熔融錫と銅が接触した場合、温度の高低および保持時

Table 1 は上述の試料に生じた δ , ϵ および η 相の 100g 荷重の微小硬度数を示すが、各相に相当する組成の合金を配合熔製し、直径 12 mm の金型に鑄造し、それぞれ焼鈍したものの硬度数と大体同じ値を示している。これと検鏡の結果を併せ考えると、状態図の各相と同じ相が拡散によって形成されることが確認された。なお硬度は Table 1 の如く δ , ϵ および η の順に大である。銅は受け入れのままで 125, 焼鈍して 65 となり、錫および ($\eta + \theta$) 共晶の硬度数は 25g 荷重でそれぞれ 11.2 および 25.4 であった。なお上表の硬度数は 80 回の測定値の平均の値である。

O. Bauer, E. Piwowarsky¹⁰⁾は銅と 320°C の錫を 1, 3 および 8 の各時間接触せしめた結果、銅に接して η 相が生じ包晶温度以上の 432°C 錫と 8 時間接した時に、銅に

Photo. 21 337°C×7hr
($\eta+\theta$)+ η + ϵ +Cu
400×3

Photo. 22 250°C (instantaneous) ϵ + η
1000×3

Photo. 23 200°C (instantaneous) ϵ + η
1500×3

Photo. 24 150°C×4hr
Cu+ ϵ + η (resin+glycerin)
400×3

Photo. 25 150°C×4.5hr
 ϵ + η ($\text{ZnCl}_2+\text{NH}_4\text{Cl}$)
1000×3

Photo. 26 200°C×5hr
 ϵ + η
1000×3

間の長短にかかわらず、 ϵ 相が銅に接して存在することを確認した。

また $\text{ZnCl}_2+\text{NH}_4\text{Cl}$ の共晶浴中で 200°C に予熱された銅の試料片を 200°C に保持された Sn-Pb 共晶合金浴中に浸漬し直に合金浴よりとり出し空冷したものの銅面に平行な面の検鏡の結果、この場合も銅に接して ϵ 相、 η 相の存在することが認められた。Photo. 23 はこれを示す。この点 Crow の結果と異なった結果となった。Pb 90%, Sn 10% の Pb. rich の鉛合金の場合融点以上すなわち 320°C で接した場合も同様に ϵ , η 相が存在した。

上述の写真で明なる如く、温度が高く保持時間の長くなる程、 ϵ 相は厚くなっているが当然のことと思われる。然し同じ条件すなわち同一試料のものの部分によって ϵ 相の厚さに著しく不同を生じている。すなわち坩堝の壁に平行な部分が結果としては ϵ 相が厚く形成され、上部に薄く形成されている。これはその温度における η 相の熔解度まで銅が熔けて湯浴の比重が大になり、比重の大なる部分は下降して銅の濃度の小なる部分は上昇し、その上昇した銅合

有量の小なる部分に η 相が熔解し、 η 相と平衡共存する ϵ 相も結果としては浴に絶えず熔解していくために、 ϵ 相の厚さが壁に平行な部分より小になったものと考えられる。

以上のいずれの場合も上述した如く、湯浴の面に銅の加工方向が垂直になる如く銅片を浸漬したが、湯面に加工方向が平行なる如く浸漬した場合も、垂直なる場合と同じく坩堝の壁に平行な部分の ϵ 相が厚くなっている。かような長時間の加熱の場合は加工の影響はほとんどなくなり、上述の如く液の比重の差異を生ずる結果、浴への銅の熔解速度が部分により差異をきたし、 ϵ 相の厚さが場所によって不同を生じたものと考えられる。

以上は熔融錫と銅の接触による場合であるが、錫の融点以下すなわち固体状態の錫と銅の接触による実験の結果は次の如くである。

4) 樹脂、樹脂 5g とグリセリン 10g の混合物および $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{ZnCl}_2$ の共晶混合物の中に、銅試片と錫試片を接触させて針金で固定し、150°C に 4~6hr 加熱保持したものの銅側に付着した面の検鏡の結果、何れの場合にも ϵ 相および η 相の存在することが認められた。Photo. 24 および 25 はこれらを示す。

5) -300mesh の錫粉末 5g を ZnCl_2 の 50% 水溶液 1 cc で糊状にしたものの中に、上述の化学研磨液で処理して表面積および重量を測定した銅の試片を挿入して、その上に 5g の固体の ZnCl_2 を覆い、100°C、150°C および 200°C に保持し、その後表面に付着した量を秤量して付着量を表面積で割った値と保持時間および保持温度の関係を示せば Fig. 1 の如く、保持温度の高い程、また保持時間の長い程付着量は増加している。W を付着量、t を保持時間とすれば $W^2=kt$ で表わすことが出来る。ただし k は速

Fig. 1 Deposit (Wg/m^2) of Sn on copper and brass

Fig. 2 Relation of diffusion of Sn and temperature

Fig. 3 Relation of deposit of Sn on copper heating time and mesh of Sn powder with $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (eutectic) solution at 200°C

Fig. 4 Difference of deposit of Sn on copper with $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (eutectic) solution and ZnCl_2 solution at 200°C

度恒数で、 $\log k$ と $1/T$ の関係は直線関係を示すが、Fig. 2 はこれを示す。Arrhenius 式を適用して計算で求めると、活性化エネルギーは $12970\text{cal/g}\cdot\text{atom}$ である。Photo. 26 は $200^\circ\text{C} \times 5\text{ hr}$ の場合でやはり η , ε 相が形成されている。 $600^\circ\text{C} \times 1\text{ hr}$ 焼鈍した銅の場合の活性化エネルギーは $13740\text{cal/g}\cdot\text{atom}$ で、加工した銅の場合が焼鈍された銅の場合より小なる値を示している。また受け入れのままの四六黄銅上では $12930\text{cal/g}\cdot\text{atom}$ で以上のものと大差はなかった。

6) -300 , -200 および -50 mesh の粉末錫 5 g を $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{ZnCl}_2$ の共晶混合物の 50% 水溶液 1 cc で糊状にしたものに銅試料を挿入し、 5 g の固体の $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ 共晶混合物でその上を覆い 200°C に保持した場合の結果は Fig. 3 に示す如く、粒の大きい程付着量は減少している。これは銅と錫の接触面積が小なるために付着量が減少したものと当然考えられる。

なお -300 mesh の場合、 ZnCl_2 のみを使用した時と $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ の共晶混合物を使用したときの付着量を比較すれば、Fig. 4 の如く NH_4Cl の添加により活性化されて付着量が増加している。

7) 樹脂 5 g と -300 mesh の粉末錫 5 g を混合したもののおよび樹脂 5 g 、グリセリン 5 cc と -300 mesh の粉末錫 5 g を混合したものの中に銅試片を挿入し、 150°C に 5 時間保持した結果前者の場合にはほとんど付着せず、後者の場合には肉眼的にやや認められる程度の付着をみたが、この両者の場合は ZnCl_2 、または $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ 共晶混合物を使用した場合に比較すると、付着量の相異は非常に大である。これは次報に発表する鍍の拡りにおよぼす溶剤の

影響と同傾向である。

4. 総 括

以上の実験結果より

1) Cu-Sn 間の δ の共析分解温度は $330^\circ\text{C} \sim 380^\circ\text{C}$ におよんでいるが、 $30\text{ hr} \sim 70\text{ hr}$ 銅と錫を接触させても上記共析温度範囲では δ の形成は認められず、銅に接して ε 相が形成される。しかし 400°C 以上の時は δ が銅に接して形成されることが認められた。

2) 400°C 以下ではもちろん、普通の鍍接作業の如く鍍の液相線以上 $50^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の低温度で、しかも短時間熔融鍍が銅と接触する場合でも、銅に接して ε 相次に η 相が形成されることが認められた。従来鍍接機構として銅と錫間には何等合金相の形成がおこらず、単に付着力によると説明されているむきもあるが、著者の実験結果より ε 相および η 相の合金相が銅と錫の間に形成され、これらが接合に大なる役割をもつものと考えられる。銅と錫の間の合金相特に ε 相が従来必ずしも認められなかった原因は垂直断面のみの検鏡によったため低温度でしかも短時間の場合生成される合金相が非常に薄く、そのためにこれを見落したのではないかと考えられるが、著者の接触面にほとんど平行な傾斜断面の検鏡によって始めて認められたものと考えられる。

3) 固体錫と銅の間にも合金化の傾向があり、銅と接して ε 相および η 相が形成される。なお溶剤として $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (共晶混合物)、 ZnCl_2 、樹脂とグリセリンの混合物および樹脂を使用した場合に上記の順に銅と錫の間の拡散がおこり易い。この関係は鍍の銅および黄銅上の拡りに及ぼ

すこれら熔剤の影響と同じ傾向である。

4) 固体粉末錫と銅の接触による場合、粒の大なる程接触面積小となり付着量小になる。保持時間の長い程また保持温度の高い程付着量が増加している。焼鈍された銅、加工のままの銅および受け入れのままの四六黄銅の場合の活性化エネルギーはそれぞれ13740, 12970および 12930cal/g·atom であった。

5) 拡散により生じた δ , ε および η 相の微小硬度数は荷重 100g の場合それぞれ 591, 531 および 459 で、熔製した各相の硬度と同じであった。

終りに御鞭撻をいただいた九大谷村教授、伊藤教授、海江田教授ならびに本学堀田教授に厚く御礼申し上げる。

文 献

1) 稲生有年：金属鐵接法

- 2) 今井弘, 田崎潤三：日本金属学会講演概要, 1950-4
- 3) 竹村松男：日本金属学会講演概要1954-10
- 4) R. Chadwick : J.I.M. 62 (1938) 277
- 5) 大西巖：熔接学会誌15 (1946) 48
- 6) H. Weiss : Rev. Met. 21 (1924) 18
- 7) T.B. Crow : J.I.M. 35 (1926) 55
- 8) C. Hasse, F. Pawlack : Z. Metallk. 28 (1936) 73
- 9) E.A. Owen : J.I.M. 57 (1935) 267, 58 (1936) 283
- 10) O. Bauer and E. Piwowarsky : Metall. u. Erz. 20 (1923) 416
- 11) J.W. Mellor : A Comprehensive Treatise of Inorganic and Theoretical Chemistry Vol. IV, 551. Metals Handbook (1948) 81

低炭素鋼プロジェクション熔接標準条件表 (その2)

Table 2 Proposed Projection Welding Conditions

Sheet thickness (in)	.021-.027		.028-.037		.038-.052		.053-.071		.072-.099		.100-.134	
Projection size	0.6		0.8		1.0		1.5		2.0		3.0	
Electrode lb load per projection kg	125		200		325		500		750		1050	
	57		91		148		227		341		478	
	Time (cycles)	Current/projection (kA)	Time (cycles)	Current/projection (kA)	Time (cycles)	Current/projection (kA)	Time (cycles)	Current/projection (kA)	Time (cycles)	Current/projection (kA)	Time (cycles)	Current/projection (kA)
	8	6.0	7	9.0	12	9.7	17	10.9	23	11.8	28	12.9
	13	5.8	17	7.0	22	8.2	27	9.7	33	10.7	38	11.6
	18	5.7	27	6.6	32	7.5	37	9.0	43	10.2	48	11.0

50 cycle=1 sec

Fig. 1 Range of conditions for projection welding mild steel sheet

Fig. 2 Relationship between weld strength and projection size for projection welding mild steel sheet