論文および報告

被覆鉄板の軟ろう接における剝離強さに関する研究*

川 勝 一 郎** 大 沢 直**

On the Peeling Strength of Soldered Joint in Tin and Zinc Coated Steel*

by Ichiro Kawakatu** and Tadashi Osawa**

Abstract

The joint strength of metals is usually tested by various methods, tensile, shearing, peeling, bending, impact and so on, but it is considered risky to judge the joint strength from only one kind of testing, because each testing has a characteristic. An investigation of soldered joint strength was undertaken to study on the peeling strength, that was most useful for inspecting the brittleness or toughness of the thin plate joint, in soldering of tin and zinc coated steels. The results obtained are as follows:

(1) Peeling strength of soldered joint did not depend on soldering area and soldering clearance but on soldering width.

(2) Peeling strength of soldered joint on tin coated steel was dependent on tin content of the applied solder, being minimum at eutectic composition. An opposite relation was found between hardness or tensile strength of solder itself and peeling strength of soldered joint on steel and tin coated steel.

(3) Peeling strength of soldered joint on zinc coated steel showed nearly a constant value of 0.38 kg/mm, independently of tin content of solder.

(4) It was clarified that peeling mechanism of soldered joint on tin coated steel was different from zinc coated steel, the former peeled off the interface between solder and metallic compound FeSn_2 formed in soldering process, and the latter off the metallic compound FeZn_7 formed in zinc coating process.

1. 緒 言

ろう接あるいはその他の方法による接合をもふくめて金属材料の接合強さは種々の方法、たとえば引張強さ (Tensile Strength)、せん断強さ (Shearing Strength)、剝離強さ (Peeling Strength)、曲げ強さ (Bending Strength) および衝撃強さ (Impact Strength) などで測定されているが、おのおのの強さ試験法にはそれぞれ特色があり単一の試験法のみで結果をもって接合部の強さを判定することははなはだ危険なことである。ろう接における接合強さに関してはこれまで多くの研究報告^{1)~9)}がなされているが引張強さ、せん断強さに関するものが大半を占めており、これに対し種々の点で問題となり、また薄板のろう接部のぜい性判定に有効な方法であると思われる剝離強さに関するものはほとんど見あた

ない^{7), 8)}。著者らのこれまでの研究から、鉛-錫系合金をろう材とするいわゆる軟ろう接においてはろう接部のせん断引張強さと剝離強さとは負の相関関係にあり、また引張強さ試験における接合部の破断はおもにろう材自身のいわゆる凝集破断であるのに対し剝離強さ試験におけるそれはろう材自身の破断というよりむしろ母材とろう材の界面でおこるいわゆる接合界面破断であることが明らかとなった。一般にろう接現象は固体金属と液体金属の反応現象であるため、両者の接する界面はろう材、母材およびろう接条件により異なり、その性質はろう接部の強さ、耐食性に影響をおよぼす⁹⁾。このような見地からろう接界面の性質はとりわけ重要であるにもかかわらず不明な点が多いが、本実験の目的であるろう接部の剝離強さの観点からろう接界面の性質の一端が解明できるものと思われる。本研究において著者らは鉛-錫ろうによる接合部強さにおいてこれまであまり調べられていない剝離強さに関して一連の実験をおこない、界面層と剝離強さの関係、剝離の様式およびろう接界面層の性

* 原稿受付 昭和45年10月20日 (昭和46年度春季大会に発表)

** 正 員 青山学院大学理工学部 Member, Faculty of Science and Technology, Aoyamagakuin University.

質を明らかにすることを目的とした。

2. 試料および実験方法

母材試料として厚さ 0.3 mm の JIS 規格 SPC 1 の炭素鋼板および接合部の剝離現象をより明確に把握するため錫メッキ鋼板および亜鉛メッキ鋼板をそれぞれ用いた。錫メッキおよび亜鉛メッキはそれぞれ電気メッキ溶融法、浸漬法によりおこない、メッキ厚さはそれぞれ $2.1\ \mu$, $3.4\ \mu$ である。剝離試験用試片は $100\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 0.3\text{ mm}$ の同種試料 2 枚を 1 組とし種々の一定間隙下で鉛—錫系溶融ろう中に 15 秒または 30 秒浸漬（浴温は液相線より 50°C 高い）して作成した。ろう接間隙は 0.05 mm, 0.1 mm, 0.2 mm, 0.3 mm, 0.4 mm および 0.45 mm としニクロム細線をスペーサーとして用いて調節した。フラックスは $\text{ZnCl}_2\text{--NH}_4\text{Cl}$ (3:1) の水溶液を用い、スペーサーを組みこんだ試料をこのフラックス溶液に浸漬した後、ろう接部の気泡生成を防止するため 170°C の炉中で 3 分間加熱してフラックス中の水分を蒸発させ同時に $\text{ZnCl}_2\text{--NH}_4\text{Cl}$ フラックスを溶融させ、しかる後に所定温度の溶融鉛—錫ろう浴中に浸漬した。Fig. 1 に試片形状およびろう接方法の概略を、Table 1 に実験に供したろう合金の化学成分をそれぞれ掲げる。このような方法で作成した試片を用いて剝離強さにおよぼすろう接間隙（ろう材の厚さ）、ろう接幅（剝離の長さ）およびろう接温度の影響を調べ、さらに剝離の様式を明確にするため電子線回折法による剝離面の分析ならびに剝離面の顕微鏡組織の観察をおこなった。剝離試験は引張試験機を用いて引張速度 10 mm/min でおこない、試験機に取り付けた記録装置により荷重—変形曲線を描き剝離強さを求めた。また、Fig. 7 に示すごとく鉛—錫合金は

Fig. 1 Schematic diagram of the test piece and soldering process

1. Test piece
2. Spacer (fine nichrom wire)
3. Molten Solder
4. Graphite Crucible

Table 1 Chemical compositions of prepared Pb-Sn solders

Solder	Composition (wt %)			
	Sn	Pb	Sb	Cu
A	20.02	bal.	0.05	0.001
B	33.53	bal.	0.03	0.001
C	38.70	bal.	0.11	0.001
D	49.77	bal.	0.03	0.002
E	bal.	38.25	0.03	0.005
F	bal.	30.20	0.03	0.002
G	bal.	20.93	0.03	0.003
H	bal.	13.99	0.04	0.004
I	99.99	—	—	—

時効により硬さが変化しそれによる剝離強さへの影響が予想されるため剝離試験はろう接 1 時間後におこなった。剝離強さは同一条件のもとで作成した 10 個の試片の剝離強さの平均とした。

3. 実験結果および考察

3-1 ろう接部の剝離強さ

ろう接部の剝離強さは引張試験機に取り付けた記録装置により得られた荷重—変形曲線から求めた。得られた荷重—伸び曲線の一部を Fig. 2 に示す。図中 B 点で鉛—錫ろうが凝集破断した直ちに母材とろう材の界面で剝離が進行し、C~D 間で暫時平衡を保ち、剝離の進行に伴ない母材が塑性変形してその影響が E, F 点であられ、H 点で完全破断する。本実験では剝離荷重が一定となる C~D を剝離点とし、剝離の単位長さに対する剝離荷重を求めこの値を剝離強さとし kg/mm であらわした。

Fig. 2 Load-Deformation curve on peeling test

3-2 ろう接幅、ろう接間隙の剝離強さにおよぼす影響

各試料におけるろう接幅（これは剝離試験片時においては剝離の長さに相当し、この幅にそって剝離する）お

よびろう接間隙(ろう材の厚さ)と剝離荷重, 剝離強さの関係をそれぞれ Fig. 3, Fig. 4 に掲げる. 図より明らかなごとく, 剝離荷重はろう接幅に比例して増加し, 剝離強さはろう接間隙に無関係ではば一定となる. 一般にろう接部の引張せん断強さ, 引張強さはろう接間隙に大きく影響され¹⁰⁾, 間隙と強さとの関係は $0.05 \sim 0.1 \text{ mm}$ の間隙で最高値を示すような曲線になるが, これにくらべ本実験から得られた剝離強さはろう接間隙に無関係であり, このことは引張強さ試験および引張せん断強さ試験における破断様式と剝離強さ試験におけるそれとは異なることを意味するものと考えられる. Photo. 1 に剝離面の顕微鏡組織を示すがその剝離はいずれも母材とろう材の界面において進行しており, このことから本系の剝離はろう材自身というよりむしろろう材と母材の間の特異な界面においておこるものと考えられ, したがって剝離する界面の挙動を観察することにより剝離の様式が明らかになるものと考えられる.

Fig. 3 Relation between peeling load and soldering width, soldered with eutectic at 260°C for 30 sec

Fig. 4 Relation between Peeling strength and soldering clearance, soldered with eutectic at 260°C for 30 sec

3-3 ろう接温度の剝離強さにおよぼす影響

Fig. 5 にろう材として鉛-錫共晶合金を使用した場合の剝離強さとろう接温度の関係を示す. 図に見るように炭素鋼板および錫メッキ鋼板母材の剝離強さはろう接

Photo. 1 Microstructures of the peeled interfaces of soldered joints, A-base material, B-solder, C-metallic compound

(a) was peeled after soldering non coated steel with tin at 260°C ($\times 100$)

(b) was peeled after soldering tin coated steel with eutectic solder at 260°C ($\times 100$)

(c) and (d) was peeled after soldering zinc coated steel with eutectic solder at 240°C ($\times 100, \times 400$)

Fig. 5 Relation between peeling strength and soldering temperature, soldered with eutectic for 15

温度に影響され、その温度が約 260°C で極大値を示し、これに対し亜鉛メッキ鋼板母材の剥離強さはろう接温度 260°C までは増加するがそれ以上の温度ではほぼ一定値になる。これら剥離強さの母材による相違は剥離様式の相違にもとづくものと考えられその剥離面については後述するが、剥離面の電子線回折法による分析結果および顕微鏡組織観察によれば炭素鋼板および錫メッキ鋼板母材の剥離はろう材と母材との間に形成される合金層、またはそれとろう材との界面でおこなうことが明らかであり、剥離強さにおよぼす合金層の影響が大きいと考えられる。一般に合金層の成長は反応金属の拡散係数、反応時間、濃度勾配に影響される。いま、二種の金属が反応して両者の間に n 個の相が形成されその j 番目の層について考えた場合、その層の厚さを相境界面の移動の差とすれば、

$$W_j = 2 \left[\frac{(DK)_{j+1,j} - (DK)_{j,j+1}}{C_{j,j+1} - C_{j+1,j}} - \frac{(DK)_{j,j-1} - (DK)_{j-1,j}}{C_{j-1,j} - C_{j,j-1}} \right] \sqrt{t} \\ = A_j \cdot \sqrt{t}$$

なる関係が成立する。ここに、 W_j : j 相の厚さ、 $D_{i,j}$: 反応系 i, j における i (または j) の拡散係数、 $K_{i,j}$: 定数、 $C_{i,j}$: 濃度、 t : 反応時間

ここで、 C および t が一定であれば合金層の厚さ W は拡散係数 D に依存し、 D は $D = D_0 \exp \left[-\frac{Q}{RT} \right]$ のごとく、温度の関数であらわれ温度上昇とともに大きくなる。これらのことから本実験においては、低温では合金層の成長が少なくしたがって剥離は硬くてもろい合金層とろう材との界面で進行し、高温では合金層が比較的厚く成長しそれ自身の剥離 (破壊) がおこるためその強さは低下し、260°C 附近の温度で適度の合金層が成長し硬い合金層と軟いろう材とがその界面において相互に作用して剥離強さが増大するものと考えられる。また、亜鉛メッキ鋼板母材においては、低温ではメッキ成分の亜鉛がろう接時に熔融鉛-錫合金ろうに十分拡散溶解せず

そのためその剥離は稠密六方晶のもろい純亜鉛層において進行し、これに対しろう接温度が高い場合はメッキされた亜鉛がほとんど熔融鉛-錫合金ろう中に拡散溶解するためろう界面はろう材とメッキ処理時に形成された鉄-亜鉛の合金層とが接する状態となりその結果剥離はもろい合金層で常に進行し、したがってろう接温度が高い場合は一定の剥離さ (すなわち鉄-亜鉛合金層の剥離強さ) を示すものと考えられる。これらのことは剥離面の電子線回折による分析結果ならびに剥離面の顕微鏡組織観察の結果により裏づけられた。

3-4 ろう材成分の剥離強さにおよぼす影響

各母材試料における鉛-錫系ろう材の錫成分と剥離強さの関係を Fig. 6 に示す (ろう接温度は液相線温度よ

Fig. 6 Relation between peeling strength and tin content of solder, soldered at 50°C above liquidus temperature for 30 sec

り 50°C 高い)。図から明らかなように、炭素鋼板および錫メッキ鋼板母材の剥離強さはろう材の錫量に影響されるが、亜鉛メッキ鋼板母材のそれはろう材の錫量にはほとんど影響されず一定値を示す。剥離面の顕微鏡組織から判断して剥離はろう材-母材間の界面において進行するが、そのため剥離強さはその界面層の強さに影響される。ここに、炭素鋼板および錫メッキ鋼板母材はろう接によりその界面には FeSn , FeSn_2 の合金層が形成されることは Fe-Sn 二元状態図¹¹⁾より容易に予想されるが、このろう接条件においてはこれらの合金層の成長は少なくきわめて薄いものと考えられ、したがってこの場合の剥離はろう材と合金層の界面でおこり、そのためろう材の性質すなわちろう材の成分比が影響するものと考えられる。Fig. 7 に鉛-錫系合金の铸造硬さを示す。ろう接部の引張強さは接合部の合金層の生成が少ない場合はろうの硬さつまりろう自身の強さに支配されるが、剥離強さに関しては硬いろう材による接合部ほど弱く、引張強さと剥離強さはろう材の硬さに関して負の相関関係にあるといえる。これに対し亜鉛メッキ鋼板母材の場合はメッキ成分である亜鉛とろう材の成分である

Fig. 7 Effect of Sn content on hardness of Pb-Sn alloy

錫、鉛とは状態図的に単純共晶型にあるため、ろう接界面には合金層が形成されず剝離はむしろ亜鉛メッキ層もしくは亜鉛メッキ処理過程に形成される鉄—亜鉛の合金層⁽¹²⁾⁽¹³⁾において進行し、したがってろう材の性質（成分）には影響されないものと考えられる。もっともこの場合の剝離強さはろう材および鉄—亜鉛合金層の剝離に対する強さの相対的關係に支配されるが、本系の鉛—錫合金は少なくとも剝離強さに関しては鉄—亜鉛合金層より強いものと考えられる。

3-5 ろう接部の剝離面について

前述のごとく本実験における剝離様式は各母材により異なりそのおのおのは特色ある挙動を示す。それで剝離様式を明確に把握するために剝離がいかなる界面で進行するかを検討した。その方法として試験後の剝離面の結晶を電子線回折法により調べた。そのパターンの例を Photo. 2 に示し、それより求められた結果を Table 2 に示す。その結果ろう材として鉛—錫共晶合金を用いた場合炭素鋼板および錫メッキ鋼板母材の剝離面には Pb が、亜鉛メッキ鋼板母材のそれには FeZn_7 がそれぞれ確認され、またろう材として純錫を用いた場合前者には FeSn_2 が、後者には FeZn_7 がそれぞれ確認された。また、共晶ろうで炭素鋼板および錫メッキ鋼板母材をろう接した試料の剝離面をエメリーペーパーで軽く研磨（すなわち鉛層を除去）した場合その表面には FeSn_2 が存

Table 2 Determination of substances peeled surfaces by electron diffraction procedure

Surface treatment of base material	Solder	Soldering temperature (°C)	Substance obtained by electron diffraction
no coating	E	260	Pb
no coating	I	260	FeSn_2
Tin coating	E	260	Pb
*Tin coating	E	260	FeSn_2
Zinc coating	E	240	Zn
Zinc coating	E	280	FeZn_7
Zinc coating	I	260	FeZn_7

*Slightly polished with emery paper on the peeled surface

Photo. 2 Electron diffraction patterns taken from the peeled surface of soldering joint
(a) Pb on the peeled surface of tin coated steel base material soldered with Pb-Sn eutectic at 260°C
(b) FeSn_2 on the peeled surface of tin coated steel base material soldered with tin at 260°C
(c) FeZn_7 on the peeled surface of zinc coated steel base material soldered with Pb-Sn eutectic at 260°C

在することが認められた。これらのことから剝離面に

いて考察すると, まず炭素鋼板および錫メッキ鋼板を鉛—錫系合金でろう接した場合の剝離はいずれも「鉛層」でおこり, またその直下には FeSn_2 の合金層が存在することから, ろう接後の接合界面は, ろう材—鉛濃度の高い薄層—合金層—母材から成る複合層になるものと考えられ, このことはろう接時にろう材と母材の界面において相互反応がおこることを意味する. Z.P. SaPerstein¹⁴⁾らは α 黄銅と熔融鉛—錫合金の反応に関する報告において, ろう接時においては母材と熔融鉛—錫合金とが接することにより母材表面が活性化しその表面近傍の錫濃度がきわめて高くなり諸反応が進行するとしている. この考えを本実験に導入して考察すると, 母材である炭素鋼板および錫メッキ鋼板と熔融ろうとが接した場合ろう材の成分である錫が母材表面に集積し母材と反応して FeSn もしくは FeSn_2 の合金層が形成され, その結果ろう接終了によるろう材の凝固に際し合金層とろう材の間にミクロ的に見て鉛濃度の高い薄層が形成され, 剝離時にはこの「薄層」に応力が集中し剝離するものと考えられる. ここで, 鉛—錫ろうによる接合部の剝離が鉛濃度の高い薄層でおこるのであれば剝離強さはろう材の成分比には影響されないように考えられるが, Fig. 6 に示すごとくろう材の成分比に影響され硬いろう材による接合部ほど弱い. この理由として薄層が接しているろう材の性質の影響が考えられ, それが軟らかく延性が高い場合は剝離時の曲げ応力に対しそれが一種の緩衝作用を示すことが考えられ, したがって剝離する面が同一であってもその接するろう材の性質, すなわち成分比によって剝離強さが異なり, 軟いろう材による接合部ほど剝離強さが大きくなるものと考えられる. また, ろう材として純錫を用いた場合は生成されるもろい合金層またはこの層とろう材との界面で剝離するものと考えられる. ここで, 鉛—錫共晶ろうにより高温でろう接したものの剝離面と純錫をろう材としてろう接したもののそれはいずれも FeSn_2 層でありながらその剝離強さはそれぞれ $0.42 \sim 0.48 \text{ kg/mm}$ 0.91 kg/mm と異なった値を示すが, この理由は合金層が接しているろう材の性質(硬さ)に影響されるものと考えられ, 合金層が接しているろう材が純錫のように軟かい場合は剝離に伴う FeSn_2 の変形がろう材に追従しやすいためと考えられる. いっぽう, 亜鉛メッキ鋼板母材については, ろう接温度が低い場合は前述のごとくろう接界面は, ろう材—亜鉛—合金層 (FeZn_7)—母材となり結晶構造的にもっとも弱い亜鉛層で剝離し, ろう接温度が高い場合はメッキ成分の亜鉛は熔融ろう中に拡散溶解しその界面は, ろう材—合金層 (FeZn_7)—母材となりもっとももろい合金層で剝離し, ろう接部の剝離強さというよりはむしろ母材

質部部の剝離強さとなる. 結果的に亜鉛メッキ鋼板のろう接剝離強さを向上させる手段としては亜鉛メッキ処理時に形成される合金層の生成をでき得るかぎり阻止することであると考えられる.

3-6 剝離面の顕微鏡組織

剝離面の顕微鏡組織を Photo. 1 に示すが, 写真より明らかなように炭素鋼板および錫メッキ鋼板母材の剝離が母材—ろう材または合金層—ろう材の界面でおこなわれているのに対し, 亜鉛メッキ鋼板母材のそれは母材とろう材の界面というより亜鉛メッキ処理過程で生成された鉄—亜鉛の合金層で剝離, すなわち合金層自身の破断が認められる. また, ろう接温度が低い場合はメッキ成分の亜鉛自身が剝離(破断)し, 亜鉛の劈開面が認められる場合もある.

4. 総 括

炭素鋼板, 錫メッキ鋼板および亜鉛メッキ鋼板母材の軟ろう接における剝離強さに関して検討した結果以下の結論を得た.

(1) 剝離強さはろう接間隙に関係せずろう接幅に比例する.

(2) 炭素鋼板および錫メッキ鋼板母材における剝離強さは鉛—錫合金のろう成分比に影響され, 共晶組成附近で最小になりろう接部の引張強さは負の相関関係にある. しかし亜鉛メッキ鋼板母材の場合は鉛—錫合金ろうの成分比に影響されずほとんど一定でありその値は 0.38 kg/mm であった.

(3) 炭素鋼板および錫メッキ鋼板母材の剝離強さはろう材の成分比に影響され, その剝離は母材鋼板の表層部に形成される合金層 FeSn_2 , または合金層とろう材の界面に形成される鉛濃度の高い薄層で進行し, それらが接するろう材が剝離時の応力に対して一種の緩衝材となるためろう材が軟いほど剝離強さが大きい.

(4) 亜鉛メッキ鋼板母材の場合は亜鉛メッキ処理過程において鉄と亜鉛との界面にすでにぜい弱な FeZn_7 相が形成されこの相で剝離がなされるのでろう材成分の影響がない.

文 献

- 1) C.D. Cox and A.M. Setapen, "The Strength of Silver Alloy Brazed Joint" W.J. 28 (1949), 462
- 2) W.H. Munse and D.C. Crawford, "Filler Metal Strength in Brazed Copper Joint" W.J. 34 (1955), 1055
- 3) 吉田, "ろう付の強度" (第1報), 溶接学会誌 26 (1957), 714
- 4) 吉田, "ろう付の強度" (第2報), 溶接学会誌 27 (1958), 414
- 5) 吉田, "ろう付の強度" (第3報), 溶接学会誌 29 (1960), 119
- 6) 川勝, 山口, "軟ろう付部の接着強度について", 溶接学会昭和41年大会講演概要集
- 7) E. Litz. Bonn, "Normen zur Prüfung Von Metallklebstoffen und Metallklebungen Metall 19 (1965), 1079

- 8) 野中, “剝離試験法に関する二, 三の検討”, 第3回 溶着研究発表
会講演要旨集, 昭和40年
- 9) 和田, “チタニウムのろう接について”, 日本金属学会 昭和40年大
会講演概要集
- 10) 石井, 思沢, “ろう付の基礎”, 溶接学会誌, 37, 665
- 11) M. Hansen, “Constitution of Binary Alloys” McGraw-
Hill Book Company, (1958)
- 12) H. Bablik, “Galvanizing”, E and F.N. Spon LTD. (1950)
- 13) 勝山隆善, “溶融亜鉛メッキ”, 理工図書, (昭和43年)
- 14) Z.P. Saperstein, “The Reaction of α Brass with Lead-
Tin Solders” W. J. 47 (1968), 162s

日・英・独・仏・露
溶 接 学 会 用 語 辞 典

推 薦 の 辞

学術会議溶接研連委員長
阪 大 名 誉 教 授

岡 田 実

溶接用語辞典の作製について、これまで溶接関係者の学術的中心機関である溶接学会において13年間にわたり、用語委員会委員長鶴田教授を始め、多数委員の献身的な努力が積み重ねられて来た。それに加え、国際溶接学会 (I I W) 第6委員会の協力を得て、このたび遂に日・英・独・仏・露5カ国の溶接用語を網羅する溶接学会用語辞典が完成されたのである。

誠に慶賀の至りである。またこの長期の準備期間を通じ、根気強く刊行の目的達成に協力された日本印刷出版KK小林社長の執心にも敬意を表するものである。

本辞典の内容を詳覧するに集録されている用語が広範にわたり、かつ用語の意義が深く検討され、簡明に表現されて完璧と思われる。本辞典は今後国内関係者のみでなく世界的にも高く評価されるものと確信する。

ここに本辞典の出版を祝し、関係者のご努力に敬意を表すると共に、各界の方々が広く本辞典を活用されるように特に推薦の辞を呈する次第である。

昭和46年4月1日