Pb の Hot dip coating に関する研究 (第2報)*

—銅塩化物と Sn-Pb ろうの置換反応について—

植田 勇** 川村 正晃***

Studies on the Hot Dip Coating of Pb (Report 2)*

—Effect of Chemical Displacement Reaction between Cu Chloride and Solder on Spreadability of Sn-Pb Solder—

by Isamu Ueda** and Masaaki Kawamura***

Abstract

As reported in previous paper, the chemical displacement reaction between flux and solder or base metal can be determined by free energy of formation of metal chloride. In this report, authors describe to-behaviour of CuCl , CuCl_2 or CuO in ZnCl_2 flux.

CuCl or CuCl_2 existing in molten ZnCl_2 react with Sn-Pb solder to displace Cu. The spread area of Sn-Pb solder on Cu plate is increased due to Cu produced by this displacement reaction between flux and solder.

The spread area of solder is governed by test temp., composition of Sn-Pb solder and added quantity of CuCl or CuCl_2 to ZnCl_2 . In this case, the spreading characteristics may be classified into three different categories. Namely

- (1) The marked secondary spreading causes in definite range of test temperature.
- (2) The marked secondary spreading causes at all range of test temperature.
- (3) The slight secondary spreading causes at all range of test temperature.

When flux added CuO to ZnCl_2 aqu. solution is used, the spreading characteristic of Sn-Pb solder with this flux on Cu plate is similar to ZnCl_2 - CuCl or ZnCl_2 - CuCl_2 fluxes. Namely, when ZnCl_2 aq. solution is concentrated on heating, HCl is produced. This HCl reacts with CuO to produce CuCl or CuCl_2

1. 緒 言

溶融金属塩化物溶剤とろうあるいは母材との間の置換析出現象は塩化物の標準生成自由エネルギー $\Delta G_{\text{MCl}_2}^\circ$ によって解明できることは前報¹⁾で述べたとおりである。本報では、銅母材上における Sn-Pb ろうの拡延性に重要な影響をおよぼすであろう、溶融 ZnCl_2 中の Cu 塩化物の挙動について報告する。

2. 溶融 ZnCl_2 中の Cu 塩化物の挙動

ZnCl_2 系溶剤/Cu 母材/Sn-Pb ろうの組合せにおいてはよく知られているように、母材表面が清浄であるより酸化している方がろうの拡延性は良好である^{2), 3)}。また以前に報告したように、 ZnCl_2 - NH_4Cl 系溶剤を使用すれば ZnCl_2 単独溶剤の場合にくらべてろうの拡延性が顕著に向上し、同時に、溶剤の母材に対する浸食度がいちじるしく増大する⁴⁾。著者らは ZnCl_2 中に生成される

Table 1 The value of free energy of formation of some metal chlorides at 350°C.

Metal chloride	ΔG° (Kcal/gr mol Cl_2)
CuCl_2	-7.6
SnCl_4	-38.1
HCl	-46.6
CuCl	-48.2
SnCl_2	-62.0
PbCl_2	-63.7
ZnCl_2	-76.9

Cu 塩化物によって上述の現象の説明がある程度可能であると考えている。

2.1 ZnCl_2 水溶液による Cu 酸化物の除去

ZnCl_2 水溶液を溶剤として使用した場合、水分が蒸発して ZnCl_2 水溶液が濃縮されると、その一部が加水分解して HCl を生成する。H.H. Manko によれば⁵⁾、この反応はつぎのごとくである。

生じた HCl が CuO と反応して

* 原稿受付 昭和48年12月1日 (47年度春季全国大会にて発表)

** 正 員 大阪府立大学名誉教授

*** 正 員 大阪府立大学工業短期大学部

母材表面は清浄化され, CuCl_2 が生成される。

2.2 $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ 系溶剤と Cu 母材の間の反応

Table 1 に示されている $\Delta G_{\text{MCl}_2}^\circ$ の値から, 350°C 前後の温度において, Cu と HCl が共存すれば Cu 塩化物の生成が可能である。 $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ 系溶剤を使用すれば, 溶剤は 230°C 以上の温度において⁶⁾, HCl を分離する。なお, 上記の反応以外に, 溶剤と Cu 母材の直接反応による Cu 塩化物の生成も当然考えられるが, 現在, これを検討するための資料を持ち合せていない。 Table 2⁸⁾ は $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ 溶剤中での母材の浸食度と温度の関係を示す。

2.3 Cu 塩化物と Sn-Pb ろうとの反応

Table 1 から明らかなように, Cu 塩化物の $\Delta G_{\text{MCl}_2}^\circ$ が Sn 塩化物あるいは Pb 塩化物の $\Delta G_{\text{MCl}_2}^\circ$ にくらべてきわめて大きいので, Sn-Pb ろうと Cu 塩化物が共存すれば, Cu が Sn-Pb ろう表面に置換析出し, 同時に, Sn 塩化物または Pb 塩化物が生成されよう。この場合, $\Delta G_{\text{ZnCl}_2}^\circ$ は Cu 塩化物や Sn 塩化物あるいは Pb 塩化物の $\Delta G_{\text{MCl}_2}^\circ$ にくらべてきわめて小さいので, ZnCl_2 からの Zn の析出はほとんど生じないと考えられる。

Table 2 Wt. loss of Cu plate immersed into molten flux (Flux: ZnCl_2 80Wt.%, $\text{-NH}_4\text{Cl}$ 20Wt.%, Immersion time: 15min).

Temp. ($^\circ\text{C}$)	Wt. loss (mg/cm ²)
250	1.6
300	9.5
350	22.6

3. $\text{ZnCl}_2\text{-CuCl}$, $\text{ZnCl}_2\text{-CuCl}_2$, $\text{ZnCl}_2\text{-Cu}_2\text{O}$

および $\text{ZnCl}_2\text{-CuO}$ 系溶剤を使用した場合の Cu 母材上における Sn ろうおよび Sn-Pb ろうに対する Cu の置換析出

3.1 実験方法

2.5 g のろうを wt.% で $\text{ZnCl}_2 : x = 9 : 1$ (x は CuCl , CuCl_2 , Cu_2O および CuO をあらわす) の混合比に調製された水溶液溶剤を使用して, 前報の拡がり試験¹⁾と同じ要領で, $40 \times 40 \times 1$ mm の Cu 母材上を拡がらせたのち, 表面を平滑に研磨して, X線回折用の試料とした。拡がり試験は温度 370°C , 保持時間 2 分で, ろう拡がり時の溶剤の状態はいずれも熔融液体塩化物であった。試料の研磨による減量 1.1 g をこえることはなかった。したがって, もし溶剤とろうの間に置換反応が生じず, さらにろうと母材の間に拡散や合金層の形成がないと仮定すると Cu 上の Sn ろうの厚みは 0.012 cm 以上になる。

3.2 実験結果および考察

Fig. 1 は $\text{ZnCl}_2\text{-CuCl}$, $\text{ZnCl}_2\text{-CuCl}_2$, $\text{ZnCl}_2\text{-Cu}_2\text{O}$

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of Sn solder on Cu plate with $\text{ZnCl}_2\text{-CuCl}$, $\text{ZnCl}_2\text{-Cu}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2\text{-CuO}$ and $\text{ZnCl}_2\text{-CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fluxes

および $\text{ZnCl}_2\text{-CuO}$ 溶剤を使用して, Cu 母材上にある Sn ろうを拡がらせた試料の X線回折結果である。いずれの場合も η 相 (Cu_6Sn_5) と考えられるピークが顕著にあらわれているが, ϵ 相 (Cu_3Sn) や Zn をしめすピークは見当らない。

η 相は Cu 母材-Sn ろう境界部にも存在するので, X線回折によって検出された η 相が母材-ろう境界部に存在するものか, 溶剤とろうの間の置換析出によって生じた Cu によって形成されたものかを判定する必要がある。強度 I_0 なる X線が試料に対して θ なる角度で入射し, 表面からの深さ x cm なる距離で完全反射し, 再び表面に戻ったと仮定すると, そのときの X線強度 I は

$$I = I_0 e^{\frac{-2\mu x}{\sin \theta}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

μ 線吸収系数 (cm^{-1})

いま、X線が試料中を通過することによって、強度が $1/1000$ (99.9%吸収) に減ずる深さ x を求めると

$$x = \frac{3.45 \sin \theta}{\mu} \quad \dots\dots\dots (4)$$

Sn の場合、 $\mu = 2719.2 \text{ cm}^{-1}$ (Co ターゲットの K_{α}) である⁷⁾から、 2θ を 30° から 90° まで連続的に変化させた場合

$$0.00090 \text{ cm} \geq x \geq 0.00033 \text{ cm}$$

したがって、Sn 層の厚みが 10μ 程度以上あれば、Sn 層の下に存在する Cu-Sn 合金層の回折線のピークは実際上あらわれてこない。

前述のように、Cu 上の Sn 層の厚みは 0.012 cm 以上あるから、一応、X線回折によって検出された η 相は置換析出によって生じた Cu によって形成されたものであると考えられるが、Cu-Sn 境界層で Sn によって溶解された Cu の Sn 中での拡散の程度がわからないので、つぎのような実験によって、この η 相が置換析出によって形成されたものであることを確認した。

Fig. 2 は $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ 系溶剤を使用し、 2.5 g の Sn ろうを Cu 母材上に拡がらせて 2 分保持し冷却したのち、まず研磨によって 1.0 g の Sn をけずりとった試料に対して X 線回折を行ない、さらに同じ試料を研磨して 0.5 g (合計 1.5 g) および 1 g (合計 2.5 g) の Sn をけずりと、順次 X 線回折を行なった結果である。

Sn 減量 1.0 g および 1.5 g の場合、 η 相と思われるピークはきわめて低く、わずかに存在する。 2.5 g 減量

Fig. 2 Change of X-ray diffraction pattern of Sn solder on Cu plate by grinding surface of the Sn solder

Fig. 3 Relation between Wt. of grinding of Sn solder on Cu plate and X-ray diffraction pattern of the Sn solder with $\text{ZnCl}_2\text{-CuCl}$ flux.

の試料においては, 試料の表面の一部分に Cu が露出しているため, Cu のピークが観察される. また, Sn, ϵ 相 (Cu_3Sn), η 相も明確にみられる.

Sn と η 相が共存する場合, η 相の X 線回折強度 I_η は⁷⁾

$$I_\eta = \frac{K_\eta x_\eta}{\rho_\eta [x_\eta \{(\mu/\rho)_\eta - (\mu/\rho)_{\text{Sn}}\} + (\mu/\rho)_{\text{Sn}}]} \quad \dots\dots\dots (5)$$

ただし, K_η : 装置の幾何学的条件と η 相の性質によって定まる定数, ρ_η : η 相の密度, $(\mu/\rho)_\eta$: η 相の質量吸収係数, $(\mu/\rho)_{\text{Sn}}$: Sn の質量吸収係数, x_η : 試料中の η 相の重量比

第一近似で $(\mu/\rho)_\eta$ は⁷⁾

$$(\mu/\rho)_\eta = W_{\text{Cu}}(\mu/\rho)_{\text{Cu}} + W_{\text{Sn}}(\mu/\rho)_{\text{Sn}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

ただし, W_{Cu} : η 相中の Cu の重量比 (0.391), $(\mu/\rho)_{\text{Cu}}$: Cu の質量吸収係数⁷⁾ (Co ターゲット K_α , $81.6 \text{ cm}^2/\text{g}$), W_{Sn} : η 相中の Sn の重量比 (0.609), $(\mu/\rho)_{\text{Sn}}$: Sn の質量吸収係数⁷⁾ (Co ターゲット K_α , $373 \text{ cm}^2/\text{g}$)

したがって

$$(\mu/\rho)_\eta = 259$$

それゆえ

$$I_\eta = \frac{K_\eta x_\eta}{\rho_\eta (373 - 114x_\eta)} \quad \dots\dots\dots (7)$$

Fig. 3 は ZnCl_2 -CuCl 溶剤を使用して, 2.5 g の Sn ろうを Cu 母材上に拡がらせたのち, 試料表面を順次研磨して X 線回折を行なった場合の結果である. 研磨減量 0.4 g の場合, 比較的高い η 相のピークがみられるが, 研磨減量が 1.6 g と 2.1 g の場合 η 相のピーク高さが低くなる.

X 線回折強度は内部歪の存在やその他の条件によっても影響を受けるが, 本実験のように, 同一試料を順次研磨しながら回折を行なう場合, 各回折毎に同一の効果をも

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of Sn-Pb solder on Cu plate with $\text{ZnCl}-\text{Cu}_2\text{O}$, ZnCl_2-CuO , $\text{ZnCl}_2-\text{CuCl}$, and $\text{ZnCl}_2-\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ flux.

Fig. 5 Change of X-ray diffraction pattern of Sn-Pb solder by grinding of surface of the Sn-Pb solder.

Fig. 6 Spread area of Sn-Pb solders on Cu plate with 99%ZnCl₂-1%CuCl flux.

Fig. 7 Spread area of Sn solder on Cu plate with 95%ZnCl₂-5%CuCl flux.

およぼすと考えるならば、(7)式に示されているように、回折強度が大きいほど Sn 相と共存する η 相の量は多いと思われる。すなわち、ろうの表面近傍の方がろうの内部より η 相の含有量は多い。このことは η 相の形成が Cu-Sn 境界層より拡散した Cu によって形成されるよりも、溶剤と Sn ろうの置換反応によって生成された Cu に原因することを示している。

Fig. 4 はろうとして Sn 50 wt. %—Pb 50 wt. % 合金を使用した場合の結果である。いずれの場合も η 相のピークが明確にあらわれている。しかし、Fig. 5 に示すよ

うに、溶剤が ZnCl₂-NH₄Cl の場合、母材とろうの境界部の回折結果を除いて、 η 相のピークはごくわずかに存在するにすぎない。

4. ZnCl₂-CuCl, ZnCl₂-CuCl₂ および ZnCl₂-CuO 系溶剤を使用した場合の銅板上における Sn-Pb ろうの拡延性

Fig. 6, Fig. 7 は ZnCl₂-CuCl 系溶剤を使用した場合の銅板上における Sn-Pb ろうの拡がり面積を示す。実験方法は前報と同じである。Sn-Pb ろうの拡延性は試験温度とろう組成および CuCl の添加量によっていちじるしく異なる。たとえば 95% ZnCl₂-5% CuCl 溶剤を使用した場合、Sn ろうは時間とともにいちじるしく拡がり面積が増大する。しかし、図示はしていないが、Sn ろうと 99% ZnCl₂-1% CuCl 溶剤の組合せでは保持時間を長くしてほとんど拡がり面積は変化しない。一方、50 wt.%Sn-50 wt.% Pb ろうと 99% ZnCl₂-1% CuCl 溶剤の組合せにおいては、300°C で時間とともに拡がり面積が顕著に増大するものの、試験温度が 350°C, 400°C の場合、保持時間が長くなっても拡がり面積はほとんど変化しない。

Fig. 8, Fig. 9 は溶剤として ZnCl₂-CuCl₂·2H₂O を使用した場合の結果である。この場合も ZnCl₂-CuCl 系溶剤を使用したときと同じように、溶剤と Sn-Pb ろうの間の置換反応によって Cu が生成されるので、ZnCl₂-CuCl 系溶剤と類似の結果がえられる。

Fig. 10, Fig. 11 は ZnCl₂-CuO 系溶剤を使用した場

Fig. 8 Spread area of Sn-Pb solders on Cu plate with 99%ZnCl₂-1%CuCl₂·2H₂O flux.

Fig. 9 Spread area of Sn solder on Cu plate with 95%ZnCl₂-5%CuCl₂·2H₂O flux.

合の銅板上における Sn-Pb ろうの拡がり面積を示す。同じ 1 Wt.% でも CuO は分子量が小さいので、前系にくらべ添加成分の濃度が (モル濃度でみた場合) 高くなり、したがって 50 Wt.% Sn-50 Wt.% Pb ろうの場合、ZnCl₂-CuCl および ZnCl₂-CuCl₂·2H₂O 系溶剤と相反するような拡がり挙動を示すが、CuO の添加量を 0.5 Wt.% に下げてやれば、Fig. 11 に示すように、350 °C, 400 °C における拡がり面積が小さくなり、傾向において、CuCl あるいは CuCl₂·2H₂O 添加溶剤と一致する。

比較のため、ZnCl₂ 単独溶剤を使用して、短時間拡がり試験 (保持時間 2 分, Fig. 10 中の ZnCl₂) および長時間拡がり試験 (保持時間 10 分, Fig. 11 中の ZnCl₂) を行なったが、保持時間が長くなっても拡がり面積が増す傾向はほとんどなかった。

前述のように、ZnCl₂ 系水溶液を溶剤として用いれば、加熱途中において ZnCl₂ 水溶液が濃縮されて、HCl が生成されるので、Cu 酸化物は Cu 塩化物に変わる。溶融 ZnCl₂ 中の Cu 塩化物は Sn-Pb ろうと置換反応を生じて Cu を置換析出させる。

美馬⁹⁾らは、Sn-Pb 合金と ZnCl₂ 溶剤の組合せにおいて、溶剤と合金の間の相互溶解度が大きいほど界面張力 γ_L の低下作用がいちじるしいと述べている。この考え方を本実験に適用すれば、ZnCl₂-CuCl, ZnCl₂-CuCl₂, ZnCl₂-CuO および ZnCl₂-Cu₂O 系溶剤と Sn-Pb ろうを使用した場合、置換反応によって Cu が置換析出し、Sn 塩化物あるいは Pb 塩化物が生成されるので、溶剤とろうの間の界面張力 γ_L が大巾に低下するものと思われる。ろうと母材の間の界面張力 $\gamma_{S/L}$ および溶剤と母材の間の界面張力 γ_S に関しては、本実験の対象外であり、また引用すべきデータもほとんどないため、ここでは取り扱わないが、もし γ_L の大巾な低下が生じるならば、ZnCl₂-CuCl, ZnCl₂-CuCl₂, ZnCl₂-Cu₂O および ZnCl₂-CuO 溶剤を使用した場合の拡延性向上の一つの理由になろう。

Fig. 10 Spread area of Sn-Pb solders on Cu plate with 99%ZnCl₂-1%CuO flux.

Table 3 Wt. change of Sn-Pb alloy dipped into molten flux (Dipping time:30min, Temp.: 400°C, Wt. of alloy: 5g).

Alloy (atmic fraction)	75Wt. %Sn-25Wt. %Pb (0.833 : 0.167)	50Wt. %Sn-50Wt. %Pb (0.636 : 0.364)	25Wt. %Sn-75Wt. %Pb (0.368 : 0.632)
Flux (molar ratio)			
ZnCl ₂ 40g+SnCl ₂ 3.8g+PbCl ₂ 41.7g (SnCl ₂ : PbCl ₂ =1 : 9)	+836mg	+331mg	+103mg
ZnCl ₂ 40g+SnCl ₂ 5.6g+PbCl ₂ 41.7g (SnCl ₂ : PbCl ₂ =1 : 6)	+622mg	+213mg	- 33mg
ZnCl ₂ 40g+SnCl ₂ 11.3g+PbCl ₂ 41.7g (SnCl ₂ : PbCl ₂ =1 : 3)	+168mg	- 57mg	-130mg
ZnCl ₂ 40g+SnCl ₂ 11.3g+PbCl ₂ 27.8g (SnCl ₂ : PbCl ₂ =1 : 2)	0	—	—
ZnCl ₂ 40g+SnCl ₂ 22.6g+PbCl ₂ 27.8g (SnCl ₂ : PbCl ₂ =1 : 1)	-154mg	-237mg	-280mg
ZnCl ₂ 40g	- 17mg	- 20mg	- 16mg

5. ZnCl₂-PbCl₂ 系溶剤を使用した場合の銅板上における Sn-Pb ろうの拡張性

Table 1 に示したように、 $4G_{SnCl_2}^0$ と $4G_{PbCl_2}^0$ の値は相接近し、誤差の範囲内に入るため

なる反応がいずれの向きにより支配的に進行するかは不明である。そこで 400°C に保持された ZnCl₂-SnCl₂-PbCl₂ 系溶融塩中に Sn-Pb 合金試料を投入して、(10) 式反応の進行の状態を前報¹⁾ と同じ手法で調べた。結果は Table 3 に示すとおりである。

Sn-Pb 合金試料を塩浴に投入した場合、(10) 式反応が生じれば、試料の組成が変化し、それとともって試

料の重量が変化する。しかし、ZnCl₂ 単独溶剤を使用した場合の結果から溶融塩による試料の浸食などは少ないと考えられるので、(10) 式反応が生じなければ、試料のいちじるしい重量変化は生じないものと思われる。したがって、試料の重量変化が + の値から - の値に変化する近辺で (10) 式反応は見かけ上生じていないと考えられる。Table 3 からわかるように、ZnCl₂ 混合塩中での (10) 式反応は相当右側に片寄る。たとえば、50 Wt.% Sn-50 Wt.% Pb 合金の場合 (原子パーセントで Sn 63.6%, Pb 36.4%) SnCl₂ と PbCl₂ の比がモル比で 1 : 1 から 1 : 3 程度までは Sn が置換析出し、同時に合金中の Pb が PbCl₂ として溶剤中へでていくことになるが特に分析はしていない。

Fig. 11 Spread area of Sn-Pb solders on Cu plate with 99.5%ZnCl₂-0.5%CuO flux.

Fig. 12 Spread area of Sn-Pb solders on Cu plate with 80%ZnCl₂-20%PbCl₂ flux.

Fig. 12 は ZnCl₂-PbCl₂ 溶剤を使用した場合の銅板上における Sn-Pb ろうの拡延性を示す。この場合、Pb が置換析出することも原因して、Sn-Pb ろうの拡延性は ZnCl₂ 単独溶剤の場合よりも向上するが、CuCl あるいは

は CuCl₂ を添加した場合にはくらべれば、その効果はきわめて小さい。

7. 結 論

本実験によって得た結論はつぎのとおりである。

1. 熔融 ZnCl₂ 中に少量の CuCl あるいは CuCl₂ が存在すれば、銅板上における Sn-Pb ろうの拡延性が顕著に向上する。これは CuCl あるいは CuCl₂ と Sn-Pb ろうが反応して Cu が置換析出するためであると考えられる。この場合、ZnCl₂-CuO 系溶剤を使用しても同様な結果がえられる。ZnCl₂ が H₂O と共存すれば加熱途中において Cu 酸化物は Cu 塩化物に変化させられる。

2. ZnCl₂-PbCl₂ 系溶剤を使用すれば、PbCl₂ と Sn-Pb ろう中の Sn が反応して Pb が置換析出する。このことも原因して、ZnCl₂ 単独溶剤を使用した場合にくらべて、ZnCl₂-PbCl₂ 系溶剤を使用すれば Sn-Pb ろうの拡延性が向上するが、その効果は Cu 塩化物の場合にくらべて劣る。

参 考 文 献

- 1) 植田, 川村: 溶接学会誌, Vol. 41 (1972), 1379
- 2) G.L.J. Bailey, et al.: Jou. of the Inst. of Metals, Vol. 80 (1951~52), 57
- 3) 木原, 岡本, 大森, 中野: 日本化学会誌, 1973, No. 2, 271
- 4) I. Ueda, et al.: Trans. of J.W.S., Vol. 1 (1970), 86
- 5) H.H. Manko: "Solders and Soldering", McGraw-Hill, (1964)
- 6) 呂: "防食メッキと化学メッキ", 日刊工業新聞, (1961)
- 7) 理学電機編: "X線分析の手引", 理学電機, (1971)
- 8) I. Ueda, et al.: Trans. of J.W.S., Vol. 4 (1973), 119
- 9) 美馬, 倉貫: 金属学会誌, Vol. 22, No. 2 (1958), 92