

# ろう付用溶剤の粘性について

大阪大学工学部 岡 本 郁 男

## 1. 緒 言

ろう付に用いる溶剤の作用については、一般に化学的作用と物理的作用があげられている。溶融ろうおよび母材表面上の酸化物を溶解除去する作用は前者に属し、さらにこの反応の結果、溶融ろう自身の表面張力の低下およびろうと母材間の界面張力の減少\* をきたすのは後者に属する。実際のろう付作業ではこれから両作用が相まって、ろう金属の母板上における「ぬれ」現象が促進され、健全なろう付継手部が形成されるもので、たとえば化学的性質の清浄度は直接に固相および液相間の付着仕事に参与し、物理的性質の界面張力や粘性などは母材およびろう金属面の腐食溶液層（飽和および拡散層）の性質によって影響される。

本文ではまずろう付用溶剤の物理的性質の一つとして、各種溶剤の粘性測定結果を述べ、稿を改めてその逆数で示される溶剤の流動性とろう金属の拡がりとの関係を報告し、従来より明示されていないろう金属の母板に対する「ぬれ」の難易を、溶剤の物理的作用から検討を試みたいと考える。

## 2. 実験装置

溶融溶剤の粘性を簡単に測定するものには毛細管法によるのが便であるが、高温度に耐える毛細管材料に適當なものがみあたらないため、下記の二方法によって求めた。

### 2.1 天秤法による粘性測定

図1は装置の概略を示す。白金線Hの先端に白金球（たゞし直径3mm、長さ5mmの白金柱を使用した）Gをとりつけたものを液状溶剤F中に浸し、平衡状態にある天秤のいっぽうに重錘をのせ一定の力で引きあげる場合、白金球の上昇速度と液体の粘度との関係は Endell-

\* ろうと母材間の界面張力の減少を実測することは困難である。たゞし Young の式、 $\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{SL}$  ( $\gamma_{SV}$ : 気/固相間、 $\gamma_{LV}$ : 気/液相間、 $\gamma_{SL}$ : 液/固相間のそれぞれ界面張力、 $\theta$ : 接触角) に理論値の  $\gamma_{SV}$ 、実測の  $\gamma_{LV}$  および  $\theta$  を代入して  $\gamma_{SL}$  を求めれば減少することが裏づけられる。

Wagenman によれば次式で示される。

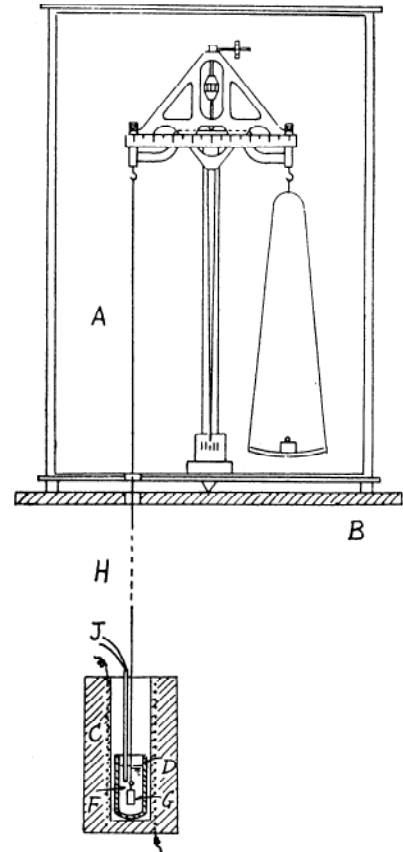


図1 天秤法による粘性測定装置の概略

A, 化学天秤 B, 基板 H, 白金線  
J, 熱電対 C, 炉 D, ルツボ  
F, 液状溶剤 G, 白金柱

$$\eta = \frac{p \cdot 981}{v \left[ 6\pi r \left( 1 + 2.4 \frac{r}{R_2} \right) \left( 1 + 3.1 \frac{r}{l} \right) + \frac{2\pi L}{l_0 R_2 / R_1} \right]} \dots\dots(1)$$

- たゞし  $p$  は重錘の重量
- $r$  は白金球の半径
- $R_1$  は白金吊線の半径
- $R_2$  はルツボの半径
- $l$  はルツボ内液状溶剤の高さ
- $L$  は液状溶剤内に浸漬した白金吊線の長さ
- $v$  は白金球の上昇速度
- $\eta$  は粘性係数 (g/cm-sec)

この方法ではルツボ内の白金柱の位置、重錘量の大小および初速度などが、測定誤差を生じる原因と考えられるので、次節に述べる鋼球の落下による粘性測定結果と比較し、軟ろう用溶剤については  $p=10\text{mg}$ 、硬ろう用溶剤には  $p=100\text{mg}$  を使用した場合これらの影響がほとんど無視できることが認められた。

### 2.2 鋼球の落下法による粘性測定

図2は装置の概略を示す。試験管Bの中に液状溶剤Cを入れ、一定温度に保持された10cmの区間を鋼球D

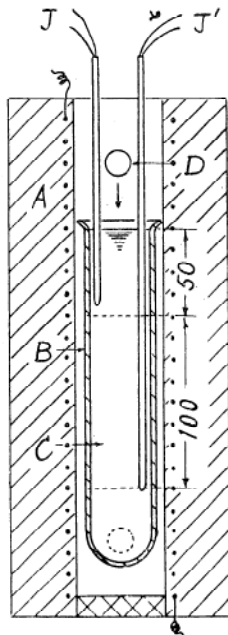


図2 落下法による粘性測定  
A, 炉 B, 試験管 C, 液状溶剤  
D, 鋼球 J, 熱電対

が自然落下する場合、液体の粘度と終速度との関係は Stokes によれば次式で示される。

$$\eta = \frac{2g(\rho' - \rho)a^2}{9U} \dots\dots\dots(2)$$

- ただし  $g$  は重力の加速度
- $\rho'$  は鋼球の密度
- $\rho$  は液状溶剤の密度
- $a$  は鋼球の半径
- $U$  は実測終速度

この方法では鋼球の落下速度が終速度になるまでの距離、すなわち加速度の影響と鋼球の落下にともなう液体の波動による影響を考慮しなければならない。前者については落下速度が終速度の99%になる距離を算出してみるとほぼ 5.12 cm ( $\eta=3$  poise とした場合) である。したがって液面より 5 cm の区間を初速度調整範囲とし、

続いて 10 cm の区間を測定距離とした。後者については次式による補正を行ない  $U_{\infty}$  を式(2)の  $U$  におきかえ粘性を求めた。

$$U_{\infty} = \left(1 + 2.4 \frac{a}{R}\right) \left(1 + 3.3 \frac{a}{h}\right) U \dots\dots\dots(3)$$

- ただし  $a$  は鋼球の半径
- $R$  は試験管の半径
- $h$  は液状溶剤の高さ
- $U$  は実測終速度
- $U_{\infty}$  は液体が無限にあると仮定した場合の終速度

なお、この方法は光電管を用いた測定装置を試作したが、一回の粘性測定に際し溶剤の使用量が多く非経済的であり、また二、三の混合溶剤については不透明のため測定に困難をとまなうので、前述のごとく天秤法による測定結果の補正方法とした。

### 3. 測定結果ならびに考察

#### 3.1 塩化亜鉛の融液

図3は塩化亜鉛融液の粘性と加熱温度の関係を示す。図より明らかなごとく加熱温度の上昇にとまなう粘性は

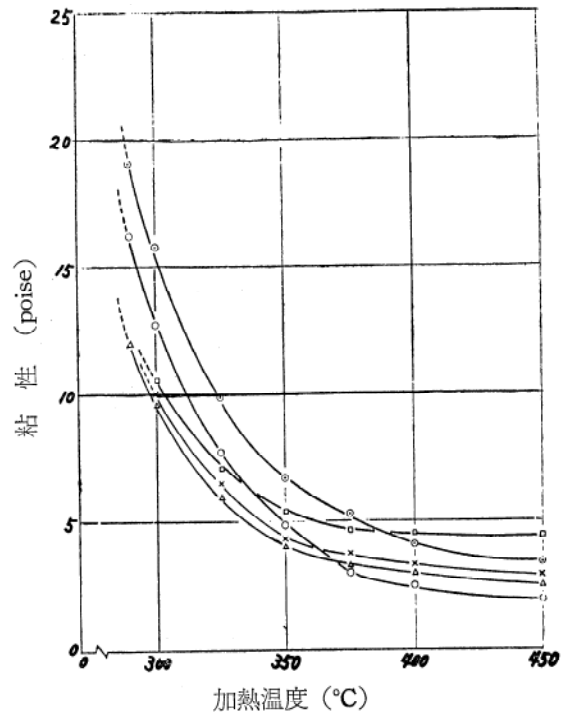


図3 塩化亜鉛融液の粘性

- × 天秤法 (目盛 10, 荷重 10mg)
- " (目盛 10, 荷重 20mg)
- " (目盛 15, 荷重 10mg)
- 落下法 (直径, 5 mm)
- △ " (直径, 3 mm)

急激に低下する。図には両測定法の測定値を比較するため併記した。天秤法では重錘量を 10mg および 20mg とした場合、一定移動距離（目盛数10）に対して高温側すなわち測性の低い範囲ではかなりの相違が認められる。また同一重錘量 10 mg を用いて移動距離を変えた場合（目盛数15）は、低温側すなわち測性の高い範囲で測定値の開きが認められる。前者については白金柱の上昇速度の測定誤差が影響したものと考えられ、後者については白金柱の移動距離が長くなれば移動にともなう波動による抵抗が大きく影響したものと推察される。

いっぽう落下法では鋼球の直径が 5mm の場合と 3mm の場合を比較すれば、両者の間にかかなりの相違が認められ、ことに低温側において著しい。この現象については、2.2 項でも述べたごとく液の波動にともなう管壁および管底の影響があらわれたものと考えられる。これは高温で両者の測定値が接近することからも推察できる。

以上の結果からみて、塩化亜鉛融液の粘性曲線は×印で示される  $p=10\text{mg}$ 、目盛数10を用いた天秤法による値を用いてよいと考えられる<sup>2),3)</sup>。

### 3.2 塩化亜鉛—塩化アンモン系の融液

図4は混合系の組成割合と粘性の関係を示す。図より 25~30%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  付近に粘性の極小点が認められる。図5は  $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$  系状態図<sup>4)</sup>を示したものである。約25%付近に共融組成および化合物が存在する。

一般に合金系（たとえば  $\text{Sb-Pb}$  系や  $\text{Sb-Cd}$  系）にお

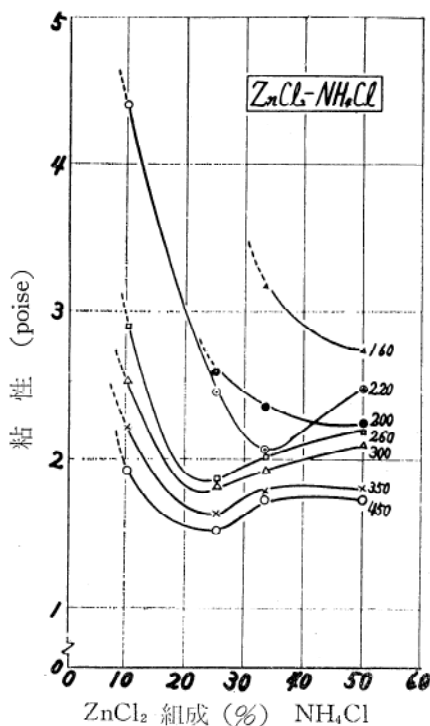


図4 塩化亜鉛—塩化アンモン系融液の粘性

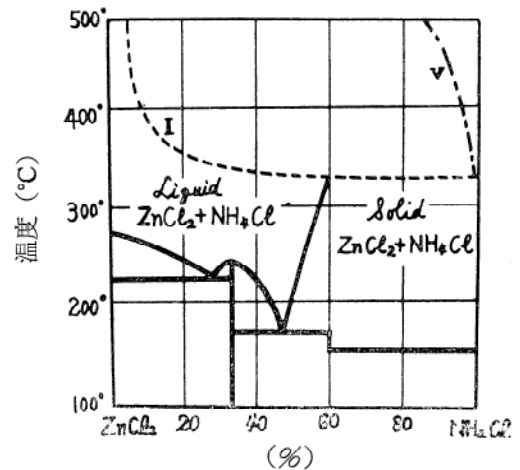


図5 塩化亜鉛—塩化アンモン系状態図

いて鑄造条件を同一にした場合純金属、共晶、化合物など一定の凝固点を有するものの流動性は特に大で、ある温度範囲において凝固する成分の合金のそれは比較的小なる事実がすでに発表<sup>5)</sup>されている。

いっぽう合金あるいは鉍滓<sup>6)</sup>の粘性については、化合物に相当する組成において急激に増加することが、またアセトフェノンと臭化アンチモニー ( $\text{SbBr}_3$ ) とを種々の割合に混合した液体について粘性を求めた結果<sup>7)</sup>では、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{SbBr}_3$  なる化合物に相当する液体の粘性が極大であるといわれ、反面この系の共晶組成付近では粘性の特別な変化がみられないとしている。

図4の実験結果では混合成分の増加にともない粘性は漸減および漸増の傾向を示し、共晶あるいは化合物付近で極小になることが認められたが、上述の合金系における流動性を物理的に解釈して粘性の逆数で示されると仮定した場合、溶剤の二元系においても同様な現象が認められるという興味ある結果が得られた。

なお状態図によれば 50%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  付近にも共晶が存在するが、図中に示した沸とう線 (I) から分ると、この系において 50%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の混合溶液を正確に溶製することはきわめて困難で、したがってこの組成付近での粘性の極小点は確認できない。また前述の極小が共融組成によるものか、あるいは化合物に該当するものかは明らかでない。

### 3.3 塩化第一錫の融液

塩化第一錫融液について粘性と加熱温度の関係を示せば図6のごとくである。塩化亜鉛の場合に比し、加熱温度による粘性の変化はあまり顕著に認められない。図では波高曲線で示したが、測定値の誤差範囲からみれば恐らく直線とみなすべきであろう。しかし  $\text{ZnCl}_2\text{-SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  系の粘性測定結果においても塩化第一錫の添加量が多いほど 250~300°C 付近で同様な現象が認められ、

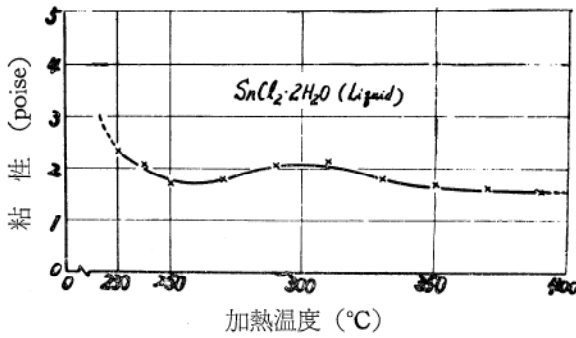


図6 塩化第一錫融液の粘性

また塩化第一錫の融点は 246.8°C であるが一度溶解した融液はさらに低温側たとえば 230°C においても測定可能であるという事実からみて、加熱にともなう融液の組成変化による影響ともみなされる。

### 3.4 塩化亜鉛—塩化第一錫系の融液

図7は混合系の組成割合と粘性の関係を示す。図より明らかなごとく 30~35% SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 付近に極小点 50% SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 付近に極大点がある、さらに塩化第一錫が多くなるとわずかに減少の傾向が認められる。極大の生じる原因についてはこの系の状態図がみあたらないため推察は困難であるが、前述のアセトフェノン—臭化アンチモニー系では化合物組成において粘性の極大が報告されている。

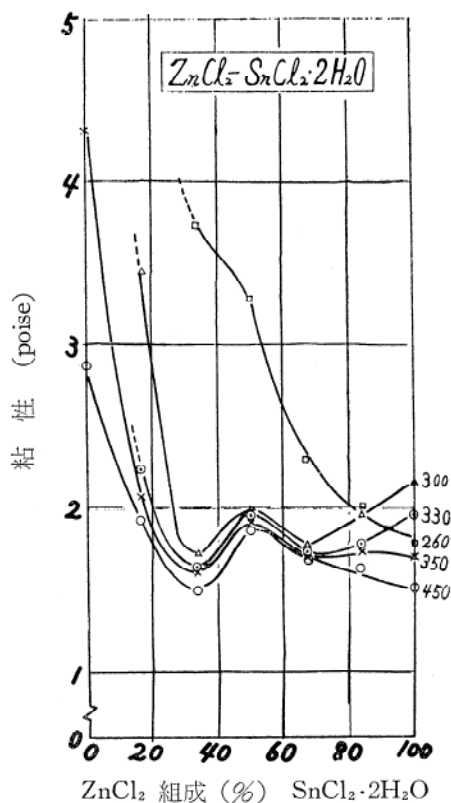


図7 塩化亜鉛—塩化第一錫融液の粘性

### 3.5 塩化亜鉛—塩化第一錫—塩化アンモン系の融液

液状塩化亜鉛を基剤としこれに塩化第一錫および塩化アンモン粉末をそれぞれの割合に添加し、溶製した三元系混合融液の粘性と温度の関係は図8のごとくである。液状塩化亜鉛に多量の塩化アンモンを添加することは、前述のごとく容易でないため図示の三種のみについて行なった。図より明らかなごとく三元系の粘性は、添加成分の種類および割合によって異なった傾向を示す。たとえば同等量の塩化第一錫および塩化アンモンを塩化亜鉛

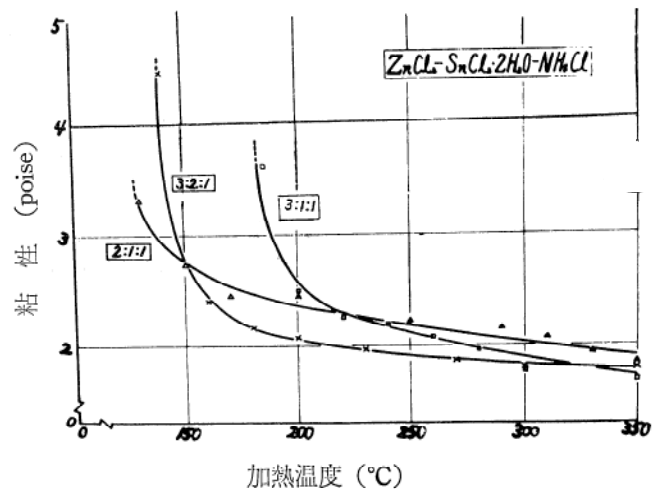


図8 塩化亜鉛—塩化第一錫—塩化アンモン系融液の粘性

に添加した場合 (3 : 1 : 1 および 2 : 1 : 1) には、測定可能最低温度の低下はかなりの差が認められるが、粘性の変化はさほど顕著でなく塩化アンモンの作用が強く影響するようである。これに反し塩化第一錫の添加割合 (3 : 2 : 1) をわずかに多くすれば測定可能最低温度の低下は前二者と同程度であるが、粘性は急激な減少を示し塩化第一錫の作用が強く影響するようである。

なお混合比 1 : 1 : 1 その他のものについても溶製を試みたが、泥状もしくは沈澱状のものを生じ測定が不可能であった。

### 3.6 松脂の融液

松脂融液の粘性と温度の関係は図9のごとくである。松脂の場合は融点付近でかなり高い粘性を示すが、わずかの昇温にともない急激に低下する。また高温側では燃焼するため測定が困難である。

### 3.7 ほう砂—ほう酸系の融液

硬ろう用溶剤の代表例として、ほう砂—ほう酸系融液の測定結果を示せば図10のごとくである。図より明らか

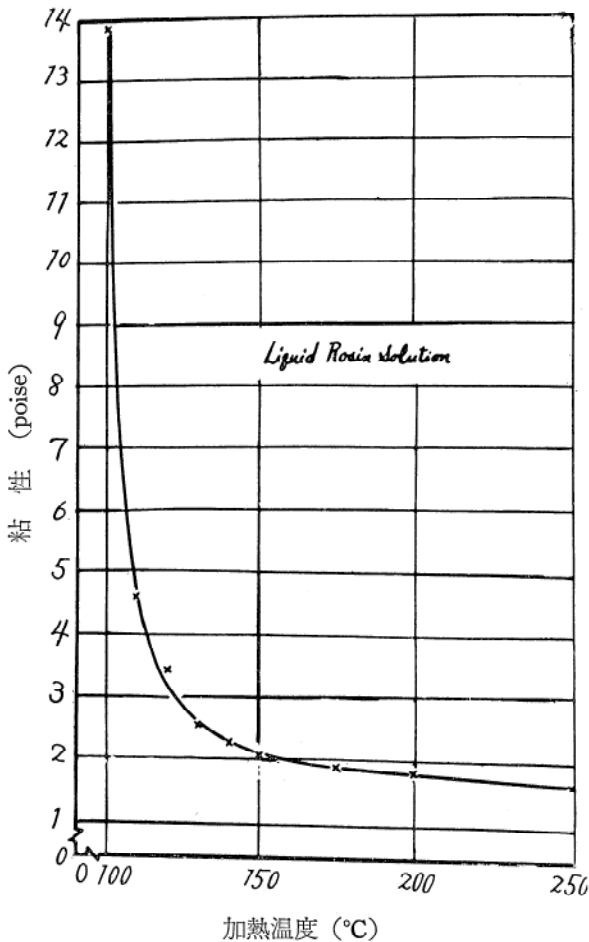


図9 松脂融液の粘性組成

なごとかほう酸が多いほど、また加熱温度が低いほど粘性は高くなるが、ほう酸25~75%組成のものは800°C付近を境にして現象が相反している。

ほう酸を強熱した場合  $2H_3BO_3 = B_2O_3 + 3H_2O$  で示される反応によって無水ほう酸  $B_2O_3$  が形成されるので、800°C付近以下では焼ほう砂とほう酸系が、この温度以上では焼ほう砂と無水ほう酸系が成立しているためと考えられる。しかし極大および極小の生じる原因については明らかでない。

いずれにしても硬ろう用溶剤として物理的な粘性のみを考えた場合、ほう酸の添加はろう付後の残滓のはく離性において利点があるが、ろう金属の「ぬれ」を促進する意味においては好ましくないと考えられる。

なお Landolt-Börnstein による  $Na_2B_4O_7-B_2O_3$  系の粘性曲線では、900°C加熱温度で無水ほう酸30~55%の範囲にわずかの極大、極小があると報告<sup>9)</sup>しているが、筆者の測定法ではまったく認められなかった。

#### 4. 要 約

軟ろう用溶剤として塩化亜鉛、塩化第一錫、松脂およ

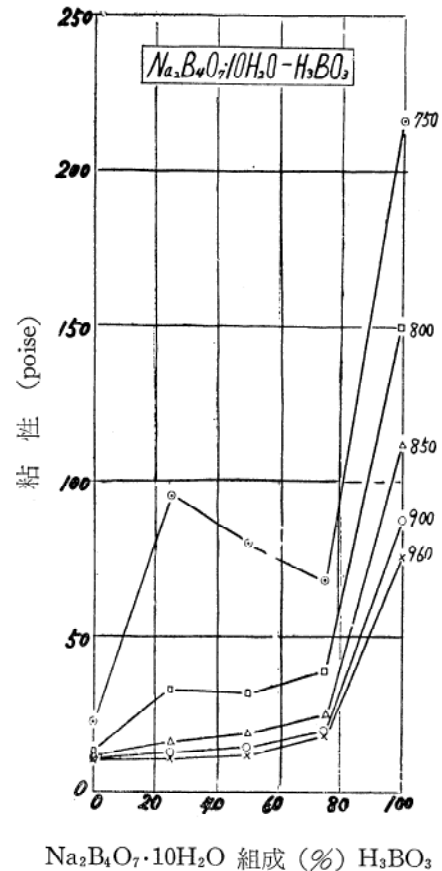


図10 ほう砂—ほう酸系融液の粘性

び添加溶剤として塩化アンモンを、硬ろう用溶剤としてほう砂およびほう酸を選び、それぞれの融液の粘性を測定した結果次の事柄が確認された。

i) 種々の軟ろう付用溶剤のハンダ付温度における粘性は、ほぼ1.5~10 poiseである。また混合系溶剤の粘性には極小点、たとえば25~30%  $NH_4Cl$  あるいは30~35%  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  (いずれも約1.5 poise) と、極大点50%  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  (約2 poise) が存在する。

ii) 溶剤の二元系における共融もしくは化合物組成の粘性は、その系において極小値を示す。

iii) ほう砂の粘性はほう酸のそれよりもはるかに小さくほぼ10 poise (900°C)である。いっぽう無水ほう酸のそれはほぼ80 poiseである。

#### 5. 結 言

本文は溶剤の粘性測定結果のみについて述べたが、いまハンダの溶融時における粘性を、純錫あるいは純鉛の粘性値からみて0.01~0.1 poiseと仮定すると、溶剤とろうの拡がり速度の間にはかなりの差があると考えられる。すなわち溶剤の拡がり速度は徐々であり、ろうのそれは

溶剤に比し迅速であるため、ろうが拡張ぬれを生じた面積分だけ溶剤が先行するには、時間的な遅れを生ずることになる。一般的には、この遅れが少ないほど、すなわち両者の粘性値が接近するほど良好なろう付結果が得られると推察されるが、これらの点については改めて報告する予定である。

最後に本研究の遂行にあたり阪大工学部大西巖教授のご助言を賜わった。付記して感謝の意を表する次第である。

## 文 献

- 1) 藤岡外：一般物理実験（第二巻），河出，（1951）.
- 2) 大西，岡本：溶接学会誌，32（1963）8.
- 3) 溶融塩委員会編：溶融塩物性表，化学同人，（1963）.
- 4) 河上：金属理化学（上巻），山海，（1947）.
- 5) 沢村：理論鉄冶金学（基礎理論篇），丸善（1955）.
- 6) 足立，荻野：溶接学会誌，34（1965）2.
- 7) Kurnakow: Z. anorg., Chem., 35（1924）81.
- 8) M. A. Blanc, J. Colbus and C. G. Kell.: Welding Journal, 40（1961），210s~222s