



## ぬれ現象についての一考察

岡本 郁 男\*

## 1. はじめに

溶接法のなかのろう付法は、昔から装飾品、美術工芸品や 歯科医療 器具など 繊細な 品物の 接合に 適用されてきたが、最近では電子部品の 実装プリント基板とリード線の浸漬はんだ付や 航空機、発電用ガスタービンの耐熱合金の拡散ろう付など、いわゆる工業製品の接合技術の一つとして注目されている。基板の浸漬はんだ付は非能率的な電気ごて付けを大量生産、低コスト化せしめたもので、今日の文化生活ははんだ付がもたらしたといっても過言ではなからう。また、年々耐用温度の増加する Ni 基耐熱鋳造合金の接合も、従来のティグ、ミイグなどの融接ではひずみ時効や高温凝固割れを生ずるので、母材成分に融点低下元素を添加した合金をろうに用い、低温でろう付しつつ等温で凝固する方法がとられている。この方法は作業性では従来のろう付法を、継手性質では固相接合法を生かしたもので、融接困難な材料あるいは部位の接合技術として将来が期待されている。

ところではんだ付やろう付ではぬれという言葉がよく使用される。ぬれのよいろうとか、ぬれをよくするフラックスの開発は手近かな研究課題となっている。しかしぬれとは何ぞやと問いかげられると、合理的な答を出せないのが現状である。通常母板上のろうの広がり面積の大小、あるいはろうの広がり先端での接触角の大小で、ぬれのよしあしを論じているが、広がり面積や接触角とぬれとの間にはどのような関係があるのかは明らかにされていない。ここではぬれの本質について、かなり独断的であるが考察した結果を述べたいと思います。

## 2. 熱力学的にみたぬれ

界面化学などの参考書によく記されているよ

\*岡本郁男 (Ikuo OKAMOTO), 大阪大学溶接工学研究所, 教授, 工博, 溶接工学

うに  $\sigma_s$  なる表面張力を有する固体面に液滴が接すると固/液界面が生じ、その界面張力を  $\sigma_l$  とすると、前後の変化量は

$$\sigma_s - \sigma_l = A \dots \dots \dots (1)$$

$A$  を付着の張力と称し、ぬれを定量的に示す尺度としている。 $\sigma_s$  や  $\sigma_l$  は直接測定が無理ですから、昔から Young-Duprés 式を用い

$$A = \sigma_l \cdot \cos \theta \dots \dots \dots (2)$$

液滴の表面張力  $\sigma_l$  と滴を含む面内での接触角  $\theta$  を測定して間接的に  $A$  を求めている。

また、ぬれには拡張ぬれ、浸漬ぬれおよび付着ぬれの 3 種類があり、固体面上を滴が広がりもしみこみもしない付着ぬれ  $W_a$  の場合は

$$W_a = \sigma_s - \sigma_l + \sigma_l = A + \sigma_l \dots \dots \dots (3)$$

(1) および (3) 式からみるとぬれとは、固/気から固/液に変わった際の界面自由エネルギーの差ないしはそれに液体の表面自由エネルギーを加算したものとして定義づけられている。

## 3. 表面張力に関する A. S. Skapski の説

金属の液体構造を最密構造とし、内部ポテンシャルエネルギー  $U_{AA}$  は原子対間の結合エネルギー  $E_{AA}$  の和で与えられるとすると、1モル当り

$$U_{AA} = N \cdot \frac{12}{2} E_{AA} \dots \dots \dots (4)$$

表面も最密構造とすると表面エネルギーは  $-\frac{3}{2} E_{AA}$  となり、かつ、蒸発熱  $\Delta H_v$  と  $U_{AA}$  を等しいとすると

(molar surface area)・

$$\left\{ \sigma_l - T \left( \frac{\partial \sigma_l}{\partial T} \right)_A \right\} = \frac{\Delta H_v}{4} \dots \dots \dots (5)$$

また、A/B 原子間の結合エネルギー  $E_{AB}$  と界面張力  $\sigma_{AB}$  の関係は

3NW = (molar interfacial surface area)・

$$\left\{ \sigma_{AB} - T \left( \frac{\partial \sigma_{AB}}{\partial T} \right)_A \right\} \dots \dots \dots (6)$$

ただし、合金化熱 $W$ は

$$W = E_{AB} - \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} \dots\dots\dots(7)$$

4. 原子論的にみたぬれ

表面および界面張力に関する Skapski の見方を引用して、かつ、分子表面積とか  $\sigma_1$  の温度係数を無視して、また、固体表面の原子配列は液体のそれと大ざっぱに同じとして、(3)式に(4)~(7)式の関係を入力し整理すると

$$W_a = -2kE_{AB} \dots\dots\dots(8)$$

ただし、 $k$ は定数である。つまり熱力学的にみた付着ぬれは、A(液体)原子とB(固体)原子間の結合エネルギーを意味することになる。

5. J. E. McDonald らの実験結果

図1は、 $Al_2O_3$  上に図中の各金属液滴をおき、その表面張力、接触角から  $W_a$  を算出し、液滴金属原子の酸化物生成標準自由エネルギー  $-\Delta G^\circ$  との関係を示す。実験式として

$$W_a = a - b\Delta G^\circ \dots\dots\dots(9)$$

ただし、 $a$ 、 $b$ は正の定数であり、 $a$ は物理的結合、第2項は化学的結合を意味する。上式は(8)式と類似する。ただし、この実験では  $Al_2O_3$

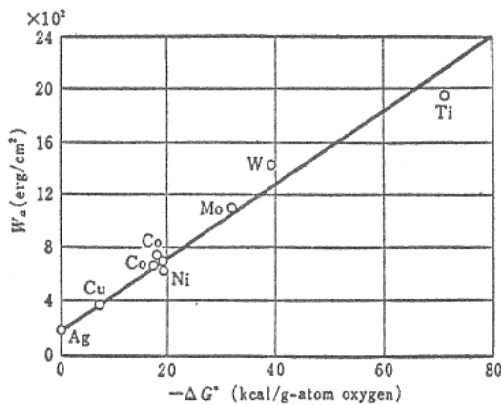


図1.  $Al_2O_3$  上の各種金属の付着ぬれ ( $W_a$ ) と  $(-\Delta G^\circ)$  酸化物生成標準自由エネルギーの関係 (真空中)

$O_3$  の酸素と液滴金属間の酸化熱と  $W_a$  の関係を求めたものであるが、(8)式の実験的裏付けとみてよいであろう。

6. おわりに

ぬれとは何ぞやという問いかけに対し、(8)式から固体原子と液体原子間の結合エネルギーで

あるという答がでたので紹介した。二原子間の結合エネルギーと原子間距離の関係図は、よく参考書にみられるが、この答からみれば最大ぬれを生ずる位置は平衡核間距離ということになる。また、二原子間の間に酸素原子があれば、例えば酸化膜のある固体面には溶融ろうは、その分だけぬれにくくなる。また、化学冶金でよく知られているように(7)式で  $W < 0$  の場合、つまり金属間化合物を形成する系はぬれのよいことが知れる。

Sn-Pb はんだを用い銅板を接合する際、母板との反応に関与する原子は Sn である。従って Sn 原子と Cu 原子間の結合エネルギーがぬれであり、接合界面には  $Cu_3Sn$  の  $\epsilon$  相、 $Cu_6Sn_5$  の  $\eta$  相などを生ずる。この合金層の形成は、従来溶融はんだ中の Sn 原子が銅板面に吸着し板内へ拡散するためとされている。しかし、吸着量は温度が高いほど減少するから、温度が高いほど接合界面に  $\epsilon$  相や  $\eta$  相が沢山みられるという実情にそぐわない。筆者はむしろ銅板面から溶融はんだ中へ Cu 原子が溶解し、その温度における界面での溶液飽和層を合金層とみたほうがよいように思う。従って(8)式で誘導した  $E_{AB}$ 、つまりぬれは溶解熱となる。ところで溶解現象は時間の関数であり、また、はじめの項で述べた広がり面積も時間の関数である。はんだ組成および温度が決まれば溶液飽和層の Cu 原子濃度は一定であるから、溶融はんだ主部への Cu 原子の拡散速度が広がり速度を律することになる。しかし、実際に銅板上でははんだの広がり実験をされた方は、広がり速度の早いことに気付かれていると思う。これは恐らく溶融はんだの動粘性が関与するからであろう。いずれにしても広がり面積の中には、ぬれ以外にこのような因子も含まれるので、広がりぬれのはんだはぬれがよいとみるのは早計であると愚見を呈して関係者のご批判をいただきたいと存じます。

引用文献

- 1) A. S. Skapski : J. Chem. Physics, 16(1948) 389.
- 2) J. E. McDonald et al : Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965) 512.