研 究

高速フレイム溶射法による Fe 基金属ガラス皮膜の開発と応用

杉山 雅治^{☆1}, 五十嵐貴教^{☆1}, 福本 昌宏^{☆2}, 木村 久道^{☆3}, 井上 明久^{☆3}

^{☆1} トピー工業(株), 〒141-8634 品川区大崎 1-2-2 アートヴィレッジ大崎セントラルタワー.

^{☆2} 豊橋技術科学大学生産システム工学系, 〒441-8109 豊橋市天伯町雲雀ヶ岡 1-1.

^{☆3} 東北大学金属材料研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1.

Formation of Fe-based Metallic Glass Coating Films Produced by High Velocity Oxy-fuel Spraying Process and their Applications

Masaharu Sugiyama^{☆1}, Takanori Igarashi^{☆1}, Masahiro Fukumoto^{☆2},
Hisamichi Kimura^{☆3} and Akihisa Inoue^{☆3}

^{☆1} TOPY INDUSTRIES, LTD., Art Village Osaki Central Tower, 1-2-2 Osaki Shinagawa-ku, Tokyo 141-8634, Japan.

^{☆2} Toyohashi University of Technology, 1-1 Tempaku-cho, Toyohashi 441-8109, Japan.

^{☆3} Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan.

Received July 14, 2007

SYNOPSIS

Some of the bulk metallic glass have high strength and high corrosion resistance. We have created a thermal spray coating of Fe-based metallic glass by High Velocity Oxy-Fuel process on various substrates such as stainless steel, aluminum alloy and magnesium alloy. We have examined the structure of coatings and we have found that the coatings are single glassy layer, they has very few porosities and also it is dense. Hardness of the coating is from Hv1000 to 1100. That is harder than hard chrome plating. The anodic polarization curve of the coating has stable density of current throughout a broad band of potential. This density of current is less than 0.1% of SUS304 stainless plate. The coating on the substrate of stainless steel shows a high erosion resistance against lead-free solder with Sn-3mass% Ag-0.5mass% Cu. We have applied this coating for a solder fusing vessel of stainless steel sheet on a continuous casting machine for this lead-free solder. This machine is in operation for two years, and now no erosions nor damages have yet occurred.

KEYWORDS

metallic glass, High Velocity Oxy-Fuel, lead-free solder, erosion

1 緒 言

金属ガラスは高強度, 高弾性, 高耐食性, 良好な軟磁気特性など, 結晶金属・合金と比較して飛躍的に優れた特性を有しており, 応用製品の開発が複数の研究機関や企業において進められている。現在までに電子機器部品, 圧力センサ, マイクロマシン, スポーツ用品等の開発が進められ, 一部はすでに製品化されている¹⁾。

一方, 金属ガラスを様々な材料の表面にコーティングすることができれば, 数十センチメートルからメートルクラスの製品にも展開が可能となる。また, 炭素鋼, アルミニウム合金, マグネシウム合金等の軽量で安価な材料の表面に金属ガラスをコーティングできれば, 応用分野・製品はさらに拡大すると考えられる。

溶射はコーティング・プロセスの中でも加工スピードが速く, かつ大面積への施工が容易であり, 工業的に優れた表面

処理技術である。我々は, 溶射法の中でも比較的低温で処理可能な高速フレイム溶射法(High Velocity Oxy-Fuel: HVOF)を用い, 金属ガラスの持つ過冷却液体域の粘性流動を利用して金属ガラス粉末を積層する技術に着目した。

一方, Fe基金属ガラスは現在までに得られている数多くの金属ガラスの中でも材料コストが比較的安価で, 50 K以上の幅広い過冷却液体域をもち, 極めて高い耐食性を有していることが知られている²⁾。

本報では, HVOFによりステンレス鋼, アルミニウム合金およびマグネシウム合金基盤上, および鉛フリーはんだ溶解槽内へFe基金属ガラス溶射皮膜の作製を試み, これらの断面組織, 構造, 硬さ, 耐食性, 浸食性, 耐久性などをしらべた。

2 実験方法

HVOF用溶射材は, ガスアトマイズ法で作製した

$\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス粉末 (下付き数字: at%) を用いた。溶射皮膜は、 $50 \times 50 \times 5$ mm サイズに切断したステンレス鋼 (SUS304)、アルミニウム合金 (6000 番系) およびマグネシウム合金 (AZ31) 基盤上に HVOF 装置 (PRAXAIR-TAFA 社製 JP-5000) を用いて作製した。溶射皮膜の断面組織は光学断面顕微鏡、構造は X 線回折装置、硬さはマイクロビッカース硬度計を用いて調べた。耐食性の検討はポテンショスタットにより分極曲線を測定して行った。試験溶液には 25°C の 1M-HCl 水溶液を使用し、20 分間試験溶液に浸漬後の電位から走査速度 50 mV/min で測定を行った。対極には Pt 板、照合電極には飽和カルメル電極 (SEC) を用いた。

3 実験結果

3.1 Fe 基金属ガラス溶射皮膜

Fig.1 はガスアトマイズ法で作製した $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 合金粉末の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真である。粉末はほぼ球状であり、表面は凹凸が無くスムーズな形態をしていた。Fig.2 はアトマイズ法で作製した $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 合金粉末の X 線回折図形である。結晶を示す回折ピークは観察されず、ガラス相のみの生成を示すブロードな回折パターンが観察された。これらはガスアトマイズ法で作製した $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 合金粉末が球状の形態を示し、ガラス単相であることを示している。

$\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス (以下、Fe 基金属ガラスと記

す) 粉末を溶射原料とし、HVOF で 3 種類の基盤上に溶射皮膜の作製を行った。Fig.3 は Fe 基金属ガラス粉末を HVOF 溶射して作製した溶射皮膜断面の光学顕微鏡写真である。厚さ約 $200 \mu\text{m}$ の気孔が極めて少ない緻密な溶射皮膜がステンレス鋼 (a)、アルミニウム合金 (b)、マグネシウム合金 (c) 基材上で得られた。溶射皮膜は、いずれの基盤上との密着性が良く、剥離することはなかった。Fig.4 はステンレス鋼、アルミニウム合金およびマグネシウム合金基盤上に作製した Fe 基溶射皮膜の X 線回折図形である。基盤上の溶射皮膜はいずれも Fig.2 と同様に、結晶を示す回折ピークが観察されず、ガラス相のみの生成を示すブロードな回折パターンが観察された。この事実は溶射原料に Fe 基金属ガラス粉末を用いて、HVOF で金属ガラス皮膜が作製できることを示している。

Fig.5 はステンレス鋼基盤上に作製した Fe 基金属ガラス溶射皮膜と硬質クロムめっき膜のビッカース硬さ (Hv) である。Fe 基金属ガラス溶射皮膜の Hv は $1000 \sim 1100$ の範囲にあり、硬質クロムめっき膜それよりも 200 Hv 高いことが分かった。Fig.6 は Fe 基金属ガラス溶射皮膜および SUS304 ステンレス鋼のアノード分極曲線である。Fe 基金属ガラス溶射皮膜は幅広く安定した電位域を持ち、電流密度が SUS304 ステンレス鋼のそれと比較して $1,000$ 分の 1 以下であった。これらは、Fe 基金属ガラス溶射皮膜が高硬度で、優れた耐食性を有していること示している。

Fig.1 Scanning electron micrograph of $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ alloy powder produced by gas atomizing.

Fig.2 X-ray diffraction pattern of $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ alloy powder produced by gas atomizing.

Fig.3 Optical micrographs of cross sections of the $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ metallic glass coating on the surfaces of various materials sprayed by high velocity oxy-fuel (HVOF).

Fig.4 X-ray diffraction patterns of Fe-based metallic glass coating sprayed by HVOF on substrates of various materials.

Fig.5 Vickers hardness (Hv) of Fe-based metallic glass coating sprayed by HVOF and the hard chromium plating.

Fig.6 Anode polarization curves of Fe-based metallic glass coating and SUS304 stainless steel plate.

以上のことから、HVOFで作製したFe基金属ガラス溶射皮膜は緻密で、高硬度と優れた耐食性を兼ね備えていることが明らかになった。現在、我々はFe基金属ガラス溶射皮膜の様々なアプリケーションへの応用展開を図っている。

3.2 耐鉛フリーはんだ溶解槽内への HVOF

従来、はんだは錫-鉛系合金が用いられてきたが、鉛に起因する環境汚染の問題から、鉛フリーはんだへの切り換えが進んでいる。特に2006年7月のEUにおける廃電気・電子機

器規制 (WEEE) に関わる有害物質規制 (RoHS 指令) の施行を契機に、鉛フリーはんだへの切り換えは急速に進展している。その結果、従来の錫-鉛系はんだでは10年以上使用しても全く問題無かったフロー式はんだ付け装置のステンレス製溶解槽が、鉛フリーはんだに切り換え後わずか半年あまりで侵食されて穴があいてしまうといった事故が発生し、電気・電子機器業界で大きな問題となっている³⁾。侵食の原因としては、①はんだ中の錫含有量の増加、②溶解温度の上昇、および③活性力の高いフラックスへの変更があげられ、さらにこれに流速が加わることで侵食が進行するとされているが、詳しいメカニズムは解明されていない。現状は、溶解槽の材質をSUS304ステンレス鋼からSUS316ステンレス鋼やチタン材への代替、およびSUS304ステンレス鋼製溶解槽内を窒化処理等で表面処理する等の対策が行われているが、その効果は十分とは言えず、抜本的な対策が求められている。この対策として、我々は溶解槽内へ高い耐食性と大きな硬さを兼ね備えたFe基金属ガラス溶射皮膜の適用を検討してきている。

Fig.7ははんだ溶出試験(静的促進試験)の模式図である。この試験法は、はんだに流速を与えない静的な方法であるため実際に侵食が発生している条件とは異なるが、通常300℃以下で使用する熔融鉛フリーはんだの温度を高くとることではんだと試験材との反応が促進され、比較的短時間で評価・スクリーニングができる特徴を持っている。鉛フリーはんだSn-3mass% Ag-0.5mass%合金を600℃に加熱・溶解した中に、厚さ1mmのSUS304ステンレス鋼の両面にHVOFで作製した厚さ約200 μ mのFe基金属ガラス皮膜を48時間浸漬し、この状態で自然冷却した後、これら試験材とはんだの界面を光学顕微鏡にて組織観察した。比較材には、従来のフロー式はんだ槽材質であるSUS304ステンレス鋼板、現在鉛フリーはんだ浸食対策品として、適用されているSUS316ステンレス鋼板、純Ti板、窒化処理したSUS304ステンレス鋼板を用いた。Fig.8ははんだ溶出試験後のSUS304板、SUS316板、純Ti板、窒化処理SUS304板およびFe基金属ガラス溶射皮膜と、はんだ界面との断面の光学顕微鏡写真である。Fe基金属ガラス溶射皮膜以外の試験片は全て鉛フリーはんだSn-3mass% Ag-0.5mass% Cu合金に激しく溶出し、鉄と錫の反応層を形成してい

る。これに対して、Fe基金属ガラス溶射皮膜は全く溶出・損傷が観察されず、耐浸食性に優れていた。

Fig.8 Optical micrographs of a cross sections of boundary phases of the test pieces and the melted solders after accelerated erosion test without stirring of lead free solder.

Fig.7 Schematic of accelerated erosion test without stirring of solder.

Fig.9 はんだ浸食試験 (動的促進試験) に使用する鍵形状の試験片である。Fig.10 は動的促進試験の模式図である。この試験法は、比較の実操業に近い試験結果を得ることを目的として、日本溶接協会はんだ研究委員会で考案・採用された試験法である。鍵形状の試験片は、厚さ 1 mm の SUS304 ステンレス鋼の両面に HVOF で作製した約 $200\mu\text{m}$ 厚さの Fe 基金属ガラス皮膜から作製した。この試験片を、 400°C の鉛フリーはんだ Sn-3mass%Ag-0.5mass%Cu 合金溶湯中で、120 rpm の回転で 100 時間毎に取り出して表面を調べた。比較材には従来のはんだ溶解槽である SUS304 ステンレス鋼を用いた。Fig.11 は動的促進試験開始 500 時間後の SUS304 ステンレス鋼

Fig.9 Test piece with the key shape for the dynamically accelerated erosion test.

Fig.10 Schematic explanation of dynamically accelerated erosion test with stirring of solder.

試験片の外観写真である。この試験法において、SUS304 ステンレス鋼はわずか 500 時間で穴が開いてしまうほど激しい侵食が観察された。Fig.12 は Fe 基金属ガラス溶射皮膜試験片および動的促進試験開始 2000 時間後の外観写真である。試験前後で若干の変色は認められるが、Fe 基金属ガラス溶射皮膜試験片は SUS304 ステンレス鋼で観察されたような、浸食・損傷は全く観察されなかった。

Fig.11 SUS304 stainless steel test piece after 500 hours of dynamically accelerated erosion test with stirring of lead-free solder.

before dynamically accelerated erosion test

after 2000 hours of the test

Fig.12 Fe-based metallic glass coating of test piece after dynamically accelerated erosion test with stirring of lead-free solder for 2000 hours.

Fig.13 The inside and cross section of a vessel of lead-free solder after about three years of operation.

Fig.14 Fe-based metallic glass coating sprayed on inside of lead-free solder vessel used for about 2 years.

これらの事実は、Fe基金属ガラス溶射皮膜が鉛フリーはんだSn-3mass%Ag-0.5mass%Cu合金溶湯に対して極めて高い耐浸食性を持っていることを示している。

3.3 Fe基金属ガラス溶射皮膜を施した鉛フリーはんだ用溶解槽

Fig.13は商用のステンレス製はんだ溶解槽を約3年間使用した内面および切断面の外観写真である。はんだ溶解槽の底面は鉛フリーはんだにより全面で浸食され、側壁でもえぐり取られるように浸食していた。特に溶接ビード部は10～15mm程度の深さで激しく浸食されることが分かった。Fig.14はFe基金属ガラス溶射皮膜を施した鉛フリーはんだ用溶解槽を約2年間使用した内面の外観写真である。Fe基金属ガラス皮膜を施した溶解槽は浸食・損傷が全く発生しておらず、良好な状態を維持していた。また、Fe基金属ガラス溶射皮膜は、鉛フリーはんだとほとんど濡れないことが明らかになった。このため、現在Fe基金属ガラス溶射皮膜した溶解槽にははんだのこびり付きが発生せず、槽内清掃作業の負荷が大幅に軽減されている状況にある。

4 結 言

溶射原料にガスアトマイズ法で作製した $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ (Fe基)金属ガラス粉末を用いて、ステンレス鋼、アルミニウム合金、マグネシウム合金基盤上、および鉛フリーはんだ用溶解槽に高速フレイム溶射法(HVOF)で溶射皮膜を作製し、下記の結果が得られた。

- (1) HVOFで作製したFe基合金溶射皮膜はガラス単相で、気孔が極めて少なく緻密であった。
- (2) Fe基金属ガラス溶射皮膜のHvは1000～1100の範囲にあり、硬質クロムめっきのそれよりも200Hv大きかった。
- (3) Fe基金属ガラス溶射皮膜は幅広く安定した電位域を持ち、電流密度はSUS304ステンレス板の1000分の1以下であった。
- (4) Fe基金属ガラス溶射皮膜は、鉛フリーはんだSn-3mass%Ag-0.5mass%Cu合金に対し高い耐浸食性を示した。
- (5) Fe基金属ガラス溶射皮膜をしたはんだ連続製造機のはんだ溶解槽は、現在使用開始から2年以上経過しているが、皮膜の浸食・損傷は全く発生していない。

謝 辞

はんだ浸食試験の実施にあたり㈱タムラFAシステム殿にご協力いただいたことを記し、ここに謝意を表します。

文 献

- 1) A.Inoue: "Baruku kinzokugarasu no ouyou", Kinzoku, 75(2005) 125-132.
- 2) K.Asami: "Kinzokugarasu no kagakutekiseishitsu", Kinzoku, 75(2005)41-46.
- 3) Y.Tanokura: "Pb-free handa de handa-sou ga kowareteiku", Nikkei-Electronics, 855(2003)49-52.
- 4) M.Sugiyama, T.Igarashi, T.Okano, H.Kimura and A.Inoue: "Kinzoku garasu youshya gijyutsu...", Materia, 46(2007)31-33.