真空機器用新ろう材

草野 貴史¹⁾ 山本 敦史²⁾ 奥 富 功^{**}
 本間 三孝³⁾ 長 部 清⁴⁾

1. は じ め に

(1) 新ろう材開発の必要性

複雑な構成部材をろう付けにより製造する際には、熔融温度が異なる2種類のろう材を使用するステップろう付けが利用される。例えば図1に示した真空バルブの製造では、一般的な共晶銀ろう (JIS 記号: BAg-8, Ag-72 mass% Cu) と、それよりも熔融温度が高い特殊なパラジウムろう JIS 記号: BPd-2, Ag-58.5Cu-10Pd) の2種類のろう材を熱処理温度に応じて使い分けている。即ち部分的な組み立てを熔融温度が高いパラジウムろうで行い、最終組み立てを熔融温度が低い銀ろうで行っている。

パラジウムろうには、真空バルブの製造工程に適した熔融温度と、優れた濡れ性、特に Ni メッキ部品に対しては優れた濡れ広がり性を有するという利点がある。しかし構成元素として、高価な Pd を約 10 mass% も含有しているために、銀ろうよりもコストが10倍近く高く、また信頼性の観点から通常 Ni メッキを施してから使用している。

このパラジウムろうの代替材はろう材メーカーでも製造しておらず、本研究では、環境負荷低減の観点からも被接合材の Ni メッキレス化を目的とした安価な新ろう材の開発に取り組んでいる。

(2) 真空機器用新ろう材に必要な特性と組成

この新ろう材に必要な特性には、次の項目が挙げられる。

① 熔融温度は現行パラジウムろうと同等

* 株式会社東芝府中電力・社会システム工場
 電力・社会システム技術開発センター: 1) 主務 2) 主査
 スイッチギヤ部: 3) 主幹 4) 主査

** 芝府エンジニアリング株式会社金属・セラミクス材料開発部
 New Brazing Metal for Vacuum Instruments; Takashi Kusano*, Astushi Yamamoto*, Tsutomu Okutomi**, Mitsutaka Homma*, Kiyoshi Osabe* (*TOSHIBA CORPORATION, **SIBAFU ENGINEERING CORPORATION)
 2004年11月11日受理

図1 真空バルブ。

- ② 真空(または水素)雰囲気中での濡れ広がり性の確保
 特に Ni メッキなしでも接合可能なこと
 - ③ 構成元素として、次の様な元素を含有しない
 - 貴金属元素 (Pd, Au 等)
 - 有害元素 (Cd, Pb 等)
 - 高蒸気圧元素 (Zn, Sb, Bi 等)
 - ④ その他: 線材や板材への加工性、接合強度等
- ①と②は現在の作業工程面からの要求特性であり、さらに②ではメッキレスという環境面からの要求特性も含んでいる。また③はコスト面、環境面、真空機器の製造面からの要求特性である。

2. 熔融温度の制御

これらの要求特性を満足する新ろう材として、銀ろう (Ag-Cu 系) に濡れ性改善元素である Ni 等を添加した Ag-Cu-Ni 系ろう材の適用を検討した。この系のろう材は上記の要求特性の内の②~④を、ほぼ満足することが確認できたので、①の熔融温度の制御に重点を置いて開発を行った。

新ろう材の熔融温度は、共晶銀ろうとの組み合わせによるステップろう付けから、固相線温度を825℃以上、液相線温度を870℃以下にする必要がある。そのために、銀ろうの主成分である Ag と Cu の組成比の大幅変更と Ni 等の添加元素量の調整を実施した。

(1) 銀ろうの主成分比の変更

代表的な銀ろうの組成は Ag-28Cu (共晶組成) で、熔融温度は固相線温度、液相線温度ともに、779°C (共晶温度) である (図 2 参照) が、新ろう材では熔融温度を上昇させるために、Ag に対する Cu の比率を大幅に減少させた。具体的には、Ag に対する Cu の固溶限である 8 mass%⁽¹⁾ 以下とした。

例えば、Ag-7Cu では、固相線温度と液相線温度は、それぞれ約 825°C と約 890°C になる (図 2 参照)。しかし、Ag と Cu の主成分比の変更だけでは、固相線温度と液相線温度の両方を、目的温度範囲に制御することは出来ない。

次に、主成分比の変更の後に、熔融温度の調整、特に Ag-7Cu では、固相線温度をあまり変化させずに、液相線温度だけの低下のために、濡れ性改善元素である Ni を含めた添加元素の検討を行った。

一般的傾向として、銀ろうの熔融温度を低下させる元素としては Sn, In, Cd, Zn 等があり、また熔融温度を上昇させる元素としては Ni, Mn, Pd 等がある⁽²⁾。ただし、In と Pd は高価格、Cd は有害物質、Zn は高蒸気圧元素、という理由で、添加元素の対象外とした。従って添加元素としては Ni, Sn, Mn の 3 種類を選定した。

3 種類の各元素の期待した役割は、

- Ni: 濡れ性改善 (特に Fe 基合金) と熔融温度上昇
- Sn: 熔融温度低下と濡れ性改善
- Mn: 熔融温度上昇と濡れ性改善 (特に Fe 基合金)

である。

(2) 添加元素の選定

Sn, Ni, Mn の各元素を 0.5~8 mass% の範囲で添加した Ag-Cu-Ni-Sn-Mn 系の熔融温度の測定結果例は、固相線温度は 820°C、液相線温度は 875°C であった (図 2 参照)。Ag-7Cu に比べて、固相線温度をほとんど低下させずに、液相線温度を大幅に低下させることができ、目標の熔融温度 (固相線温度: 825°C 以上、液相線温度: 870°C 以下) に近づく傾向が確認できた。

(3) 添加元素の量の調整

最後に、熔融温度を目標範囲内とするために、各元素の添

加量の最適化を試みた。熔融温度へ影響を与える因子 (添加元素) の割り出しと、その因子の影響度を、重回帰法によって解析した。重回帰法とは、測定値との誤差が最小となる多因子の線形方程式を求める方法であり、有意な因子の割り出しができる解析手法である。

文献およびこれまでに試作した銀ろうの中で、Ag が 85 mass% 以上の試料について、Cu, Ni, Sn, Mn の含有率を独立因子とし、固相線温度と液相線温度を従属因子として、重回帰分析をした結果、次の線形式を得た (各元素の含有率の単位は mass%)。

$$[\text{固相線温度}] = 918 - 9.2[\text{Cu}] - 8.2[\text{Sn}] + 0.0[\text{Ni}] + 0.0[\text{Mn}]$$

$$[\text{液相線温度}] = 954 - 9.7[\text{Cu}] - 7.0[\text{Sn}] + 6.5[\text{Ni}] + 0.0[\text{Mn}]$$

これらの式より、Cu と Sn の含有率増大は固相線温度と液相線温度を低下させ、Ni の含有率増大は液相線温度のみを上昇させることが分かり、上記の定性的な傾向と一致した。また Mn の含有率は今回の組成範囲では、熔融温度にほとんど影響しないことが分かった。さらに、図 3 に示したように、Ag: 85 mass% 以上、Cu: 5~10 mass%, Sn: 1~8 mass%, Ni: 0.5~8 mass%, Mn: 1~3 mass% の範囲で試作した銀ろうの液相線温度の測定結果は、上式による算出結果とほぼ一致した。本検討から、液相線温度を 825°C 以上、固相線温度を 870°C 以下にする組成範囲は、

Ag: 85 以上, Cu: 6~9, Sn: 1~4,

Ni: 2 以下, Mn: 3 以下

Cu+Sn: 8~12 (単位は mass%)

にあることが分かった。

実際に、Ag-7.5Cu-4.0Sn-0.5Ni-1.5Mn という組成の新銀ろうを試作し、熔融温度を評価した結果、表 1 に示した様に、目標通りの熔融温度となることが確認できた。となった。

またこの新銀ろうには、Ni や Mn を含有させた為、被接合材であるステンレスの表面にメッキを施すことなく、十分な濡れ広がり性を確保することができた。例えば図 4 に示した様に、メッキレスのステンレス板に新ろう材を配置し、真空中 890°C で 20 分間保持した結果、濡れ広がり面積は 2.5 倍となった。

図 2 ろう材の熔融温度。

図 3 液相線温度の測定値と計算値。

表1 従来材と開発材の比較.

	固相線温度 (°C)	液相線温度 (°C)
従来材 Ag-Cu-Pd	825	850
開発材 Ag-Cu-Ni 系	826	870
目標値	≥ 825	≤ 870

新ろう材 ステンレス板

熱処理前

熱処理後:890 °C-20分

図4 新ろう材の濡れ広がり性(Ni メッキなしステンレス板).

3. 実機への適用と波及効果

熔融温度の制御と濡れ性の改善が出来たことから、この新

ろう材を、真空バルブに用いた試験に供した結果、熔融温度や濡れ性に加え、接合強度等の要求特性も満足できた。これにより当社製品の適用が決定し、すでに当社製真空バルブの製造に使用されており、メッキレスという環境負荷低減に製造コスト削減にも貢献できた。

4. おわりに

真空バルブのステップろう付けには、これまで高価なパラジウムろう(BPd-2)を、最適な熔融温度と信頼性重視の観点から使用していた。今回、パラジウムろうの代替材として、使用できる構成元素の制約条件の中で、各元素の役割に着目した上で、重回帰分析という統計的手法を使用することにより、Ag-Cu-Ni 系の新ろう材開発できた。本報告では真空バルブに適用可能なことを実証できた。今後もその他の工業製品についても、最適なろう材組成を見出し、適用拡大を図っていく。最後に本研究には、ろう材の試作等でナイス株式会社殿のご協力を得ました。厚く感謝致します。

文 献

- (1) M. Hansen and K. Anderko: Constitution OF BINARY ALLOY, (1958), pp. 18.
- (2) 柏木孝三, 塩田重雄: 貴金属ろうの選び方, 溶接技術, (1997年5月号), pp. 76-84.