金属ガラス溶射技術およびこれを応用した耐鉛フリーはんだ侵食コーティングの開発

杉山 雅 治¹⁾ 五十嵐 貴 教²⁾ 岡 野 輝 男^{**}
木 村 久 道^{1)**} 井 上 明 久^{2)**}

1. は じ め に

結晶金属・合金と比較して高強度、高耐食性や良好な軟磁気特性などを持つバルク金属ガラスの応用製品の開発が、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、スポーツ用品などで実用化が進められ、一部は製品化されている⁽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高耐食性を必要としている製品にも適用可能となり、応用分野が飛躍的に拡大すると考えられている。

溶射はコーティング・プロセスの中でも比較的成形成スピードが速く、大面積への施工も容易であり、工業的に優れた表面処理技術である。筆者らは、溶射法の中でも比較的低温で処理可能な High Velocity Oxy-Fuel(HVOF：高速フラーム溶射法)を用いて、溶射によって金属ガラスの持つ過冷却液体域の粘性流動を利用した金属ガラス皮膜の作製を行っている。

本報では、金属ガラス溶射技術の開発、および開発した溶射皮膜の特性、応用製品として開発した「耐鉛フリーはんだ侵食コーティング」について紹介する。

2. 金属ガラス溶射技術の開発

溶射材料には $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス(以下、鉄基金属ガラスと呼ぶ)を選定した⁽²⁾。この鉄基金属ガラスは 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。また、鉄を主成分とした成分系のため材料コストも比較的安価である。

溶射装置は、図 1 に示す Praxair 社製の HVOF 装置「JP-5000」を用いた。溶射原料となる鉄基金属ガラス粉末はガスアトマイズ法により作製した。

図 2 は作製した鉄基金属ガラス溶射皮膜断面の光学顕微鏡写真である。気孔がほとんど見られない極めて緻密な溶射皮膜が作製できた。

図 3 は溶射に使用した鉄基金属ガラス粉末および HVOF で作製した溶射皮膜の X 線回折図形である。溶射皮膜は、鉄基金属ガラス粉末と同様に結晶の析出を示す回折ピークは

図 1 HVOF ガン(JP-5000)の外観写真。

図 2 鉄基金属ガラス溶射皮膜断面の光学顕微鏡写真。

* トビー工業株式会社新事業開発部：1)主査 2)主幹

** 株式会社タムラ FA システム：技術部技術開発課課長

*** 東北大学金属材料研究所：1)助教授 2)教授

Development of the Glassy Metal Coating by Thermal Spray and Application for the Pb-free Solder Erosion Resistant; Masaharu Sugiyama*, Takanori Igarashi*, Teruo Okano**, Hisamichi Kimura***, Akihisa Inoue***(*Topy Industries, LTD. **Tamura FA System Corporation. ***Tohoku University)

2006年10月26日受理

図3 鉄基金属ガラス粉末と溶射皮膜のXRD図形。

見られず、単相のガラス相であった。

3. 鉄基金属ガラス溶射皮膜の特性

(1) 耐食性

図4は鉄基金属ガラス溶射皮膜およびSUS304板の1N塩酸水溶液中でのアノード分極曲線である。鉄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板の1000分の1以下であった。図5は鉄基金属ガラス溶射皮膜およびSUS304板を王水に1時間浸漬させた後の腐食減量である。鉄基金属ガラス溶射皮膜は、腐食減量がSUS304板の約1/17であり極めて高い耐食性を示した。

(2) 皮膜硬度

図6は鉄基金属ガラス溶射皮膜および硬質クロムメッキのマイクロビッカース硬度(Hv)である。鉄基金属ガラス溶射

図4 鉄基金属ガラス溶射皮膜およびSUS304板の1N塩酸水溶液中でのアノード分極曲線。

図5 鉄基金属ガラス溶射皮膜およびSUS304板を王水に1時間浸漬させた後の腐食減量。

図6 鉄基金属ガラス溶射皮膜および硬質クロムメッキのビッカース硬度(Hv)。

皮膜のHvは1000～1100の範囲にあり、硬質クロムメッキのそれよりも大きい値を示した。

上述したように、本開発した鉄基金属ガラス溶射皮膜は極めて高い耐食性と大きい硬さを兼ね備えており、今後様々な用途への展開が期待できる。

4. 耐鉛フリーはんだ侵食コーティングの開発

従来、はんだは錫-鉛系合金が用いられてきた。近年、鉛に起因する環境汚染が大きな問題となり、鉛を含有しないはんだ、いわゆる鉛フリーはんだへの切り換えが進んできている。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はまだ解明されていない。現状は、溶解槽の材質をSUS304からSUS316やチタンへの代替や窒化処理等の表面処理を施す等の対策が行われている。しかしながら、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た。この対策に、我々は本開発した高い耐食性と大きい硬さを持つ鉄基金属ガラス溶射皮膜の適用を考えた。

(1) はんだ溶出試験(静的促進試験)

図7はSUS304板、SUS316板、純Ti板、鉄基金属ガラス溶射皮膜を600℃の鉛フリーはんだSn-3Ag-0.5Cu合金に48時間浸漬し、これらをそのまま冷却後、切断した断面を光学顕微鏡で観察した写真である。この試験法ははんだに流速を与えない静的なものではあるが、はんだ温度を高くすることで短時間での浸漬評価が可能であると言われている。SUS304板、SUS316板および純Ti板は全て鉛フリーはんだ

図7 SUS304板, SUS316板, 純Ti板, 鉄基金属ガラス溶射皮膜を600℃の鉛フリーはんだSn-3Ag-0.5Cu合金に48時間浸漬し, これらをそのまま冷却した後の反応層。

図8 動的促進試験法の模式図。

だSn-3Ag-0.5Cu合金に激しく溶出し, 鉄と錫の反応層を形成しているのに対し, 鉄基金属ガラス溶射皮膜は全く溶出・損傷が見られなかった。

(2) はんだ侵食試験(動的促進試験)

図8ははんだ侵食の動的試験法を示した模式図である。400℃の鉛フリーはんだSn-3Ag-0.5Cu合金溶湯中で120rpmの回転で1000時間を目処に試験を行うもので, 日本溶接協会はんだ研究委員会で作案され, 比較の実操業に近い試験結果が得られている。

図9は従来のはんだ溶解槽材料であるSUS304鋼の約500時間の動的促進試験した後の外観写真である。図はSUS304鋼が約500時間で穴が開いてしまうほど激しく侵食されていることを示している。図10は本開発した鉄基金属ガラス溶射皮膜の約2000時間の動的促進試験をした後の外観写真であ

図9 SUS304鋼の約500時間のはんだ浸漬後の外観写真。

図10 鉄基金属ガラス溶射皮膜の約2000時間のはんだ浸食後の外観写真。

る。図は約2000時間でも鉄基金属ガラス溶射皮膜が全く侵食・損傷されていないことを示している。これらのことから, 鉄基金属ガラス溶射皮膜は鉛フリーはんだSn-3Ag-0.5Cu合金溶湯に対して極めて高い耐浸食性を示すことが明らかになった。

5. 実用化状況と今後の展開

現在, トピー工業㈱関連のはんだ製造メーカー㈱日本フィラーメタルズで, 鉄基金属ガラス溶射を使用したはんだ溶解槽において実機評価を行っている。これまで約15ヶ月間使用しているが, 溶射皮膜の侵食は発生しておらず, 良好な状態を維持している。また, 鉄基金属ガラス溶射皮膜をフロー式はんだ付け装置部品や溶解槽本体への実用化を進めており, ㈱タムラFAシステムのユーザー企業での実機評価を開始している。

今後, 開発した鉄基金属ガラス溶射皮膜を, 耐食・耐摩耗用途への展開を積極的に図って行く考えである。

6. 特 許

特願2004-089612「金属ガラス積層体被膜, およびその製造方法」

特願2004-255456「耐はんだ侵食用部材」

文 献

- (1) 井上明久: 金属, **75**(2005), 125-132.
- (2) 浅見勝彦: 金属, **75**(2005), 41-46.
- (3) 日経エレクトロニクス, 「Pbフリー・ハンダでハンダ槽が壊れていく」, **855**(2003), 49-52.