接点材料の銀ろう付性に関する研究(第1報)*

—表面処理による含タングステン焼結合金上のろうのぬれ性について—

岡本 郁男** 大森 明** 稲村 実***
犬飼 和広*** 佐分利 克夫****

Studies on Brazability of Electric Contact Chip Materials (Report 1)*

—Effect of Surface Preparation on Wetting of BAg

Filler Metals on Tungsten Base Sintered Alloys—

by Ikuo Okamoto**, Akira Omori**, Minoru Inamura***,
Kazuhiro Inukai*** and Katsuo Saburi****

Surface preparation of tungsten base sintered alloys (Ag-W, Cu-W alloy) was studied to improve the wetting of BAg filler metals.

Several interesting results were obtained as follows.

- (1) The etching treatment of Ag-W or Cu-W sintered alloy in molten NaNO_2 made the surface rich with silver or copper by selective dissolution of tungsten. The improvement of spreadability of BAg filler metals on Ag-W or Cu-W sintered alloy was gained by means of the etching treatment in molten NaNO_2 .
- (2) The addition of nickel metal to silver filler metal or to sintered alloys improved the spreadability a little with similar effect to the etching treatment.
- (3) By the addition of CoCl_2 or NiCl_2 to the fluoride system flux, the spreadability was greatly improved, due to the deposition of Co or Ni from CoCl_2 or NiCl_2 on the surface of sintered alloy.

1. 緒 言

一般に電力用しゃ断器の接触子は、銀-タングステン(以下 Ag-W で示す)、銅-タングステン (Cu-W) などの焼結合金接点材を銅または銅合金合金材に銀ろう付して作られているが、接点材のタングステン (W) は高融点の強固な酸化膜を形成し、フラックスでそれを除去することができず銀ろうのぬれ性が悪い。銀ろう付性は、W含有量の大小に関係することが知られている。ここで、銀ろう付性、ことに表面処理によってぬれ性を改善する方法として

(1) 接点材表面に存在するW粒子のみをろう付前に化学的処理によって溶解除去し、銀 (Ag) あるいは銅 (Cu) 富化層を得る方法 (W の食刻による方法)^{2),3),4)}

(2) Wと相互溶解度のあるコバルト (Co) あるいはニッケル (Ni) などの鉄族元素を添加したフラックスを

接点材表面に塗布して加熱する方法 (金属塩化物添加フラックスによる方法) などが考えられる。

本研究は、この2方法についてろうの広がり性および接合部の冶金的安全性の面から比較検討したものである。

2. 供試材および実験方法

2-1 供試材

この実験を通じて使用した試料は、Table 1 に示すように母材として Ag-W, Cu-W 系焼結合金の6種類であり、いずれの試料も試験前に JIS 規格 320 番エメリー紙で、1方向研磨を行ない、その後脱脂したものをを用いた。ろうは、ろう中の Ni 含有量を 0, 2.0 および 5.0% と変えるために、JIS 規格品の BAg-5, BAg-4 および市販品 (Silvaloy 254) の3種類を用いた。ろうの直径は 1.6 mmφ である。あわせて、標準化学組成を Table 1 に示す。フラックスは11種類とし、その化学成分を Table 2 に示す。いずれも主成分は、 $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と KBF_4 との混合塩であり、これに B_2O_3 , LiCl および $\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_7$ を微量添加したものでそのフラックスに 1.0, 2.5, 5.0, 10.0 および 20.0 wt.% の塩化コバルト (CoCl_2)、塩化ニッケル (NiCl_2) を添加した。なお、

*原稿受付 昭和52年4月15日(昭和50年度秋季全国大会にて発表)

**正 員 大阪大学溶接工学研究所 Member, Welding Research Institute of Osaka University

***正 員 三菱電機(株)伊丹製作所 Member, Mitsubishi Electric Corp.

**** 三菱マロリー冶金工業(株)富士工場 Mitsubishi Mallory Metallurgical Co., Ltd.

Table 1 Nominal chemical compositions of brazing filler metals and base metals.

		Chemical composition (wt %)						
		Ag	Cu	Sn	Zn	W	Co	Ni
Base metals	Ag - W	30	-	-	-	70	-	-
	Cu - W	-	30	-	-	70	-	-
	2.5Ni-Cu-W	-	Remain	-	-	70	-	2.5
	5.0Ni-Cu-W	-	Remain	-	-	70	-	5.0
	2.5Co-Cu-W	-	Remain	-	-	70	2.5	-
	5.0Co-Cu-W	-	Remain	-	-	70	5.0	-
Brazing filler metals	B _{Ag} -5	45	30	-	25	-	-	-
	B _{Ag} -4	40	30	-	28	-	-	2.0
	Silvaloy 254	40	30	-	25	-	-	5.0

Table 2 Chemical compositions of fluoride system fluxes used.

Flux	Compositions (wt %)		
	Main Substances KF·2H ₂ O, KBF ₄	Added metal chloride	Remains B ₂ O ₃ , LiCl, Na ₄ B ₁₀ O ₇
A	O	—	O
C ₁	O	1.0 CoCl ₂	O
C ₂	O	2.5 CoCl ₂	O
C ₃	O	5.0 CoCl ₂	O
C ₄	O	10.0 CoCl ₂	O
C ₅	O	20.0 CoCl ₂	O
N ₁	O	1.0 NiCl ₂	O
N ₂	O	2.5 NiCl ₂	O
N ₃	O	5.0 NiCl ₂	O
N ₄	O	10.0 NiCl ₂	O
N ₅	O	20.0 NiCl ₂	O

いずれもペースト状で使用した。

2-2 試料の表面処理方法

銀ろう付性、とくに銀ろうのぬれ性を改善するための表面処理方法として、試料表面に存在するW粒子のみをろう付前に化学的処理によって、溶解除去し、AgあるいはCu富化層を得る“Wの食刻による表面処理方法”と、Wと相互溶解度のあるCoあるいはNiなどの鉄族元素を添加したフラックスを試料表面に塗布して加熱

する“金属塩化物添加フラックスによる表面処理方法”の2通りの方法によった。

2-2-1 Wを食刻して Ag または Cu 富化層を得る表面処理方法

Fig. 1 に示す電気炉中に 60×60×450 mm のステンレス鋼製容器を入れ、この中に亜硝酸ソーダ (NaNO₂) を深さ約 200 mm まで溶かし込み、その中央部に熱電対 (アルメル-クロメル) を固定した。試料 (10×10×

Fig. 1 Schematic view of apparatus for etching.

1 mm) は、研磨脱脂後に面積測定、重量測定を行ない、Cu 細線を軽く十文字状に巻きつけ、これを溶融 NaNO_2 中に浸漬した。溶融 NaNO_2 の温度は 280, 300°C の 2 条件とし、温度は $\pm 2^\circ\text{C}$ で制御した。所定の時間経過後に試料を引上げ、これを湯洗し、塩を完全に落してから再び重量測定を行なった。ついで、XMA により、この試料表面の半定量分析を行なった。分析位置は十文字に巻いた Cu 線の影響を考慮して、隅から 1~2 mm 程度離れた位置を選択して行なった。分析条件は Ag, Cu, W では加速電圧 25 kV, 試料電流 0.01 μA , 分析ビーム径 100 μm (ビーム径は後述の理由で 100 μm とした) であり、Na では加速電圧 10 kV, 試料電流 0.1 μA , 分析ビーム径 100 μm である。その後、同じ位置で SEM によって 2 次電子像を撮影し、表面観察を行ない、さらにそれと同位置で W の分布状態を XMA で面分析した。

2-2-2 鉄族塩化物を添加したフラックスで加熱する方法

Table 2 に示したフラックスを各試料 (40 mm ϕ , 3 mmt) の全面に塗布した。これはフラックスの流動性の影響を除去するためである。この試料を Fig. 2 に示す縦形電気炉中の水平熱板上に置いて加熱した。試料温度は 800°C で 1 分間加熱保持後空冷して水洗した。

2-3 ろうの広がり試験

ろうの広がり試験は、処理された試料表面に 2-2-2 項と同様にフラックスを塗布し、その中央部に線状銀ろう (100 mg) を置いて加熱し、銀ろうの広がりを見た。試料温度は 800°C および 900°C で 30 秒間保持した。広がり面積はプランニメーターで測定した。

Fig. 2 Schematic view of apparatus for brazing test.

3. 実験結果と考察

3-1 W の食刻方法について

Photo. 1 は、Ag-W 焼結合金の表面状態を示す顕微鏡写真である。黒色部は W 粒子である。この試料は焼結温度が 1200°C で 1 時間保持であるから、Fig. 3 に示すように、W の骨格構造のすき間に流入した溶融 Ag (Cu-W の場合には Cu) が凝固し、W とはお互いに相互溶解せずに独立に存在するため、Ag 中に W 粒子が散在している。W は大きい粒子で約 5 μ 径であった。これらの焼結合金は、Ag や Cu 板をろう付するときと比べて、W の含有量が多くなるほどろう付性が悪くなる傾向がある。しかし、ろう付は表面に限られる現象であることから、純 W については化学的に表面の W を食刻して酸

Photo. 1 Micrograph of surface of Ag-W alloy.

Fig. 3 Sectional view of sintered alloy.

化膜を除去する試みがなされている⁵⁾。

Wは赤血塩を含む苛性アルカリ水溶液, 過硫酸アンモニウム水溶液, 加熱過酸化水素水, および1:1のふっ酸と硝酸との混合液に溶解する。さらに5%苛性ソーダ水溶液で電解食刻ができることも知られている。しかし, 濃ふっ酸以外の酸類では液温を数10°Cに加熱する必要がある。その上, 反応速度が $50\text{\AA}/\text{sec} \sim 350\text{\AA}/\text{sec}$ と遅い上, ろう付作業場での作業には安全上適さない²⁾。また, 上述した水溶液系は酸化物を溶解しやすいアルカリ金属塩にして溶解させる原理によっている。いっぽう酸化剤としての赤血塩過酸化水素などの酸化力は, アルカリ性で低下する。このようなことから, 水溶液よりも熔融塩中での食刻のほうが作業能率上, 品質上望ましいと考えられる。亜硝酸ソーダ(NaNO_2)と NaOH との混合熔融塩にCu-Wを浸漬すると, 次の反応が起こる。

Ag-W材料では, Wについては(1)の反応が起こるが, Agについては, なんの反応も起こらずそのまま溶解せずに表面に残る。酸化物などがあると, むしろ分解して金属Agになる。したがってAg-Wの表面がAg富化層になる。Cu-WではCuについて次の反応が起こる。

Na_2CuO_2 は熔融塩に溶けるが, CuO(黒色)は溶け難く, 残りかすとなる。NaOHが存在すると

なる反応で Na_2CuO_2 となり熔融塩に溶解しやすくなる。(2)の反応は(3)と(4)との反応式を一つにしたものである。Cu-W材の食刻の目的は, 表面をCu富化層にすることである。したがって, NaOHが存在しない場合は, (4)の反応は起こらないからCuの溶解はNaOHが存在する場合より少ないはずである。よって, CuOが表面に残るわけである。そのため NaNO_2 とCuとの反応中抑えられると考えられる。しかし, このCuOは別に希塩酸などで容易に除去できるので, とくにNaOHを含む熔融塩である必要はない。

本研究では, このような理由から試料面のWの食刻液として, 熔融 NaNO_2 を採用することにした。

3-1-1 熔融 NaNO_2 によるWの食刻

1gのAg-W, Cu-W焼結合金を280°C, 300°Cの熔融 NaNO_2 中に浸漬した。浸漬時間とWの溶出量との関係をFig. 4に示す。300°Cのときの腐食量は,

浸漬時間を同じにすると280°Cのときの約2倍である。また, 浸漬時間が同じとき, 各温度においてAg-WよりCu-WのほうがWの溶出量が少ない。つぎに280°CでWの食刻をおこなった試料をXMAでAg, Cu, WおよびNaについて半定量分析を行なった。結果をFig. 5に示すが, この結果から表面層のWの相対的濃

Fig. 4 Between amount of dissolution of W and etching time in molten NaNO_2 .

Fig. 5 Etching of surface of sintered alloy in molten NaNO_2 at 280°C.

度と熔融 NaNO_2 中への浸漬時間との関係がわかる。W粒子がほぼ $5\mu\phi$ 以下なので分析ビーム径を $100\mu\phi$ にした。表面観察をしながら分析したので、Ag, Cu 並びにWの分析は加速電圧を 25 kV で行なった。また、Naの分析も加速電圧 10 kV で行なった。純 Na が準備できなかったので代りに NaF を使用して分析値を比較すると、NaF では 42316CPS を示すのに対し、測定値はほとんど 200 CPS 以下なので極微量の Na が表面に残留しているにすぎないことがわかる。Fig. 5 の結果から Ag-W, Cu-W とともに3分以上の浸漬によって表面のWが十分に食刻されることが明らかになった。

Photo. 2 は Ag-W について、SEM および XMA によって面分析を行なったものの一例である。いずれの写真からも、表面からWが溶出してできる空孔が認められる。

(A)

(B)

(C)

Photo. 2 Surface of Ag-W sintered alloy etched in molten NaNO_2 at 280°C for 3 min.
a) Secondary electron image
b) Characteristics X-ray image of WLa
c) Ibid. of AgLa .

3-1-2 Wを食刻した試料表面でのろうの広がり

熔融 NaNO_2 中で浸漬処理(280°C , 3分間)*してWを食刻した試料について、処理後そのままの状態、2-3項で述べた方法で BAg-5, BAg-4 および市販ろう (Silverloy 254) の広がり試験を行なった。加熱温度は BAg-5 および BAg-4 では 800°C , Silverloy 254 では 900°C とした。ただし、フラックスは Table 2 の A 記号のものである。その結果を Fig. 6 に示す。Ag-W, Cu-W 焼結合金のいずれの場合も広がり面積は、熔融 NaNO_2 でWを食刻したほうが、食刻しない場合と比較して2倍以上になっている。また、Wを食刻しない場合では、Ni 入りのろう (BAg-4, Silverloy 254) は Ni を含まない BAg-5 と比較して広がり面積が約2倍大きくなっており、広がりに対してろう中への Ni の添加は効果的であることが明らかになった。しかしながら、食刻を行なった場合には、ろう中の Ni 量の影響はほとんど認められなかった。

Fig. 6 Effect of etching in molten NaNO_2 on spreading of brazing filler metals on sintered alloys.

以上の結果から、ろう中に Ni を添加するより、熔融 NaNO_2 で Ag-W または Cu-W 試料表面の W を除去するほうが広がりに対して効果的であることがわかった。

3-1-3 焼結合金中へ Co あるいは Ni 元素を添加した場合のろうの広がり

前項でろう中へ Ni を添加すると、熔融 NaNO_2 で処理しない場合でも広がりに対して好結果を生ずることが確認されたので、ここでは試料表面のWの効果を減少させるため Table 1 に示したように Co, Ni を添加した Cu-W 系試料を用い、Ni を含まない銀ろう (BAg-5) での広がり試験 (800°C) を行なった。なお、この場合、熔融 NaNO_2 中でのWの食刻を行なわずフラックスには A 記号のものを用いた。その結果を Fig. 7 に示す。図示のように Cu-W 試料への Ni の添加は、その

* 続報に示すごとく浸漬時間とろうの広がり面積の関係はほぼ5分間浸漬で広がり飽和するが、作業の迅速性からみて3分間の浸漬とした。

Fig. 7 Effect of addition of Co or Ni in base metal on spreading of BAg-5.

量の増加とともにろうの広がりよくなり、いっぽう Co の添加は 2.5, 5.0 wt.% のいずれの場合も広がり増加に寄与する。しかも、5.0 wt.% 添加の場合、広がり面積は Fig. 6 で示した溶融 NaNO_2 処理の場合とほぼ同じ値が得られた。このことは、数 wt.% の Co あるいは Ni を Cu-W 試料中に添加することが、銀ろうの広がりに対してきわめて効果的であることを示すことになるが、本質的には両者を比較することは無意味であると考えられる。すなわち、溶融 NaNO_2 で処理した場合、試料表面には食刻によって 5μ 径ほどの無数の凹部 (W が溶出した後の Cu 富化層と考えられる) を生じ、真の表面積は大きくなっているため真の表面積で広がり面積を整理すべきであるが、本稿ではこのような凹部を無視して見掛けの面積で考えている。なお、Fig. 6 の結果と照合すると、ろう中へ Ni を 5.0 wt.% 添加するよりも、Cu-W 試料に 5.0 wt.% 添加したほうがより効果的であるといえる。

3-2 金属塩化物添加フラックスによる表面処理

3-2-1 “A” フラックスに CoCl_2 あるいは NiCl_2 を添加した場合

前述のように Cu-W 焼結合金への Co あるいは Ni の添加は、“A” フラックスを用いた場合に Cu-W 合金上での銀ろうの広がりを改善した。そこでフラックスから Co あるいは Ni を供給するため Table 2 に示したように “A” フラックスに CoCl_2 , NiCl_2 をそれぞれ 1.0, 2.5, 5.0, 10.0 および 20.0 wt.% を添加した混合フラックスを試作し、溶融 NaNO_2 処理をしない Cu-W 試料上で、BAg-5 を用いて広がり試験を 800°C で行った。その結果を Fig. 8 に示す。

いずれの塩化物の場合も 5.0 wt.% 付近で広がり最大になり、さらに塩化物量を増すと広がり低下した。しかし、既述の溶融 NaNO_2 で処理した場合、ろう中へ 5 wt.% Ni を添加した場合および Cu-W 合金

Fig. 8 Effect of addition of CoCl_2 or NiCl_2 to fluoride system flux on spreading of BAg-5 on Cu-W sintered alloy.

Fig. 9 Chart of XMA of Cu, Ni and W for Cross section of test specimen after spreading of BAg-5 on Cu-W sintered alloy with 5 wt% NiCl_2 -fluoride system flux.

中へ 5 wt.% の Co あるいは Ni を添加した場合などの広がり面積と比べると、本方式による最大広がり面積は格段に優れている。そこで 5 wt.% NiCl_2 を添加した場合の広がり試験片について、その断面を XMA で線分析した。その結果を Fig. 9 に示す。Ni は、ろう中

に数 wt.% 程度、また、試料とろうの界面から試料中へ 24μ 程度浸入している。また、ろう中の Ni の分布は Cu の分布と同一の挙動を示すことが認められた。

3-2-2 フラックスによる試料表面への Co, Ni の被覆

前項において、 CoCl_2 や NiCl_2 を添加したフラックスを用いると、試料表面下約 24μ の深さまで Ni の分布が認められたので、これまでの広がり試験と異なり、あらかじめ CoCl_2 あるいは NiCl_2 を添加したフラックス“C₃”および“N₃”を Cu-W 合金のろう付面上に一様に塗布し、 800°C で1分間加熱保持後に空冷し、水洗後に再度、フラックス“A”と Ni を含まない BAg-5 との組合せによる、通常の広がり試験を行なった。Fig. 10 にその結果を示す。Fig. 7 に示した試料へ 5wt.% Co あるいは Ni を添加した場合の結果と比べると、5wt.% Ni の場合の広がり面積と、本方式による 5wt.% NiCl_2 のそれとはほぼ等しい。そこで CoCl_2 , NiCl_2 添加フラックスによる 800°C , 1分間処理後の試料について XMA による試料表面の線分析を行なった結果を Fig. 11 に示す。試料表面には Co あるいは Ni が数 wt.% 程度認められた。しかし、Fig. 7 の 5wt.% Co の場合と本方式の 5wt.% CoCl_2 の結果が同一でないから、試料に Ni, Co を入れる場合と本方式のようにフラックスから入れる場合の表面状態を同一視することはできないであろう。

Fig. 10 Variation in area of spread of BAg-5 on base metals of which surface was treated with fluxes “A”, “C₃” or “N₃”.

4. 要 約

電力用しゃ断器に用いられるタングステン基の焼結接点材料（銀-タングステン、銅-タングステン）の銀ろう付性について、接点材料の表面処理あるいは、ろう、フラックス中への Co, Ni などの添加元素が、ろう付性におよぼす影響について、ろうの広がり性の面から検討した。その結果つぎのようなことが明らかになった。

1) 溶融亜硝酸ソーダ (NaNO_2) を用い Ag-W, Cu-W 焼結合金を食刻すると、W のみが有効に溶出され、

Fig. 11 Chart of XMA of Co, Ni, Cu and W for the surface of Cu-W sintered alloy treated with fluoride system flux containing 5% CoCl_2 or 5% NiCl_2 .

それらの焼結合金の銀ろうの広がり性が改善される。

2) 焼結合金中への 5 wt.% Co あるいは Ni の添加は, 銀ろうの広がりに対して熔融亜硝酸ソーダ(NaNO_2)によるWの食刻を行なった場合と同等の効果がある。

3) $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と KBF_4 を主成分とし, これに B_2O_3 , LiCl および $\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17}$ を微量添加した供試フラックス中に CoCl_2 あるいは NiCl_2 を添加することにより, 銀ろうの広がり性は顕著に改善され, 焼結合金表面上における Co, Ni の被覆作用が大きく, 広がり性に寄与したと考えられる。

参 考 文 献

- 1) T.E. Tietz & J.W. Wilson; Behavior and properties of refractory metals, University of Tokyo press, (1965), 274
- 2) W. Kern & J.M. Shaw; Electrochemical Delineation of Tungsten Films for Microelectronic Devices, J. Electrochem. Soc., 118 (1971), p. 1699-1704
- 3) M. Inamura, N. Takeuchi and K. Inukai; Brazing Procedure and Inspection of Contact Chip for Power Circuit Breker., 2nd Internat. Sympo. of J.W.S., 1 (1975), p. 269-274
- 4) 岡本, 大森, 稲村他: 本会講演予稿集17集, 286-287
- 5) 例えば F.A. Fenton et al.; Brazing Manual, A.W.S., (1962) 219

電子ビーム溶接の欠陥発生および防止に関する研究 (第3報)*

——厚板電子ビーム溶接部の欠陥発生に及ぼす溶接因子の影響——

志田朝彦** 岡村久宣** 鈴木宗伸** 喜多久直**

A Study on Occurrence and Prevention of Defects of Electron Beam Welding (Report 3)*

——Effects of Welding Parameters on Occurrence of Defects in Electron Beam Welds of Heavy Section Steels——

by Tomohiko Shida**, Hisanori Okamura**, Munenobu Suzuki** and Hisanao Kita**

Effects of welding parameters (especially focus position of the beam and welding speed) on occurrence of defects (such as vertical cracks, root cracks and voids) in electron beam welds of heavy section Cr-Mo steel plates were investigated.

Partial penetration welding in flat position, and 40 to 60 mm penetration depth were employed in this study.

It was concluded that,

(1) Correlations are found to exist at welding speed of 20 cm/min. among the bead shapes in cross sections, patterns of solidification ripple lines in vertical sections and tendency of occurrence of welding defects.

These relations are not clear at 50 cm/min, because defects occurred too frequent at this speed.

(2) Quantitative relations exist, at 20 cm/min. welding speed, between lags of solidification ripple lines in vertical sections and tendency of occurrence of welding defects.

Welding defects are less likely to occur, when lag of solidification (C_1 and C_2) is small and solidification proceeds smoothly forward from the top of the bead to the bottom.

(3) It is desirable to select slow welding speed and below the surface focus position $a_b \cong 0.5$ to 0.6 at which a wedge shaped bead is obtained to avoid the above mentioned welding defects.

In this case, the spikes become larger and some measures are required to avoid undesirable effects of spikes.

*原稿受付 昭和52年3月7日 (第14回溶接学会電子ビーム溶接研究委員会にて発表)

**正 員 (株)日立製作所 Member, Hitachi, Ltd.