フラックス被覆処理ステンレス鋼板上での BAg-5 の広がり (Report-1)*

—NiCl₂, FeCl₃ 添加の場合—

岡本郁男** 大森 明** 竹本 正** 三宅正昭*** 中川恵右***

Spreading of BAg-5 on Pre-flux Coated Stainless Steel Plate (Report 1)

—Effect of Fluxes Mixed with NiCl₂ or FeCl₃—

by Ikuo Okamoto**, Akira Ohmori**, Tadashi Takemoto**,
Masaaki Miyake*** and Keisuke Nakagawa***

Authors had reported already^{1,2)} that the spreading of BAg alloy on mild and stainless steels could be improved by adding small amounts of NiCl₂ or FeCl₃ to KCl-LiCl eut. salt flux. In this study, then, when a 18Cr-8Ni stainless steel plate was pre-coated with the mixed salt fluxes and was heated, the corrosion products formed on the plate surface were analyzed by SEM and X-ray diffractometer. On the other hand, a spreading test of BAg-5 on the same treated plate was done, using only KCl-LiCl eut. salt flux.

From these experiments, the effect of used fluxes on the spreading of BAg-5 was concluded as follows;

1) The addition of NiCl₂ to KCl-LiCl eut. salt promotes the dissolution of chromium and iron from the stainless steel and the resultant corroded surface becomes spongy intermetallic compound, FeNi₃, furthermore, the particles layers of nickel were precipitated on the compound owing to electrochemical reaction.

2) The addition of FeCl₃ to the eut. salt also promotes the corrosion of stainless steel and the surface becomes the spongy compound, FeNi₃.

3) The spread area of BAg-5 on the particles layer of nickel was considerably larger than that on the compound, FeNi₃. This result showed that the wettability of intermetallic compound, FeNi₃, is not superior to the each wettability of both constituent elements, Fe and Ni.

4) The spread area of BAg-5 on the particles layer of nickel was larger than that on a nickel plate, because the former was larger than the latter in a real surface area to be wet. Furthermore, since the spread area depended on the total surface area of particles distributed on the most outside layer, the amount of NiCl₂ necessary to form mono-particle layer was considered to be about 10wt%.

5) "De-chromiumization" phenomenon on the surface of stainless steel may be one of the important effect of flux used.

1. 緒 言

筆者らはすでに BAg 用フラックスとして, KCl-LiCl 系共晶塩 (以下共晶塩と記す) に各種金属塩化物を添加した混合塩を用い, 銅及び鋼板上での BAg-5 の広がり試験を行ってきた。さらにステンレス鋼 (SUS 304) 板上の結果も含めて¹⁻³⁾, いずれの場合も NiCl₂ 及び

FeCl₃ を添加した混合塩は, 他の塩化物を添加した場合よりも広がり増加に寄与することがわかった。そこで本報では, あらかじめステンレス鋼板上に NiCl₂ 及び FeCl₃ 添加混合塩を被覆処理 (俗にいうバタリング法) し, その表面状態を観察するとともに共晶塩を用い, その面上で BAg-5 の広がり試験を行ない, 広がり増加に寄与する因子を明らかにしたので報告する。

2. 供試材および実験方法

母板としてステンレス鋼板 (SUS 304, 40×40×0.5

*原稿受付 昭和53年5月16日 (昭和52年度春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 大阪府大工業短期大学部 Member, Technical Junior College, University of Osaka Prefecture

m/m) を用い, エメリーペーパー600 番まで研磨後アセトンで脱脂し実験に供した. ろうは BAg-5 (線状 1.6 mmφ) を 0.1 g に切断し供した. フラックスは, 被覆用には共晶塩 (54 wt% KCl-46 wt% LiCl) に所定濃度の NiCl_2 あるいは FeCl_3 を添加した混合塩を用い, 広がり試験には単に共晶塩のみ用いた. 被覆方法は母板上に所定濃度の混合塩 (粉末 2 g) を一様厚に全面塗布し, 大気中で所定温度に加熱した水平板上に静置し, 1 分間保持した後, 室温まで空冷し, 水洗乾燥した. 表面及び断面の観察には SEM ならびに X 線ディフラクトメータ (CoK α , (Fe フィルター), 35 KV, 10 mA) 等を用いた. 広がり試験は上述の被覆処理鋼面上中央部にろう及びフラックス (粉末 0.2 g) をおき, 前報⁴⁾に示した実験装置を用い所定温度に 1 分間保持後空冷し, 広がり面積を測定した.

3. 実験結果と考察

3.1 被覆処理した母板の表面観察

Figs. 1~3 は, 10 wt% NiCl_2 添加混合塩 (従って共晶

Fig. 1 Scanning electron micrograph of pre-coated surface with flux on 18Cr-8Ni stainless steel plate.
Conditions: flux, 10wt% NiCl_2 and 90wt% eutectic salt of KCl-LiCl system; coating temp. and time, 500°C, 1 min.

Fig. 2 Scanning electron micrograph of same surface as Fig. 1, but temp. is 800°C.

塩は 90 wt%) を用いた場合の SEM 観察結果で, 処理温度は 500, 800 及び 900°C である. Fig. 4 は共晶塩を全面塗布し 800°C で処理した面である. この場合は母板表面, 殊に結晶粒界が腐食されているのみで, また, X 線回折結果では素材該当成分が検出されたが, 共晶塩に NiCl_2 を添加すると Figs. 1~3 に示すように温度の上昇とともに母板上に粒状の析出物が多くなる. これらの面についての X 線回折結果は 500°C の場合, FeNi_3 と SUS 304, 800 及び 900°C では Ni 及び FeNi_3 が検出された. Fig. 5 は 30 wt% NiCl_2 添加混合塩を用い, 800°C で被覆処理した母板断面についての SEM 観察結果で, 上部の層状物質 (a) (研磨によって粒状は潰れ板状を呈す) は EDAX 結果 (Fig. 6) に示すごとく, Ni (Fig. 6 (a)) であり, その下層 (b) の白色部は同様に Ni であり, 一方, 黒色部は FeNi_3 (Fig. 6 (b)) で, つづいて母板 (Fig. 6 (c)) に続いている. 従って Figs. 2 及び 3 にみられる粒状物は Ni であり, その下方に FeNi_3 と Ni が共存することになる. Fig. 7 は 10 wt% FeCl_3 添加混合塩を用いて 800°C で被覆処理した SEM 観察結果である. Fig. 2 と比較して明らかなように粒状物, つまり Ni は認められ

Fig. 3 Scanning electron micrograph of same surface as Fig. 1, but temp. is 900°C.

Fig. 4 Scanning electron micrograph of pre-coated surface with eutectic salt of KCl-LiCl system on 18Cr-8Ni stainless steel plate.
Conditions: 800°C, 1 min.

Fig. 5 Scanning electron micrograph of cross section of same surface as Fig. 2, but flux is 30wt% NiCl_2 .

Fig. 7 Scanning electron micrograph of pre-coated surface with flux on 18Cr-8Ni stainless steel plate. Conditions: flux, 10wt% FeCl_3 and 90wt% eutectic salt of KCl-LiCl system; coating temp. and time, 800°C, 1 min.

ずX線回折では FeNi_3 のみが検出された。

以上の結果から興味ある現象は、Fig. 5 の (b) 及び Fig. 7 の表面に Cr が確認されなかったことである。そこでまず、Fig. 5 の (a) 部の Ni 量を概算してみる。共晶塩に添加した 30 wt% NiCl_2 の Ni 原子数は完全解離したとすると約 28.2×10^{20} 個である。一方、Fig. 5 の (a) 部 (厚さ 10 μm とした) は平均直径 3 μm の Ni 粒子が単純立方晶構造で、かつ、粒子が互いに接した状態で

(a)

(b)

(c)

X - RAY ENERGY (K e V)

Fig. 6 EDAX results of each layer shown in Fig. 5: (a) Ni particles, (b) FeNi_3 and Ni particles, (c) 18Cr-8Ni stainless steel.

配列したとすると、(試料面上の粒子個数) $\times$ (高さの個数) = $(1.78 \times 10^8) \times (3.33) = 5.93 \times 10^8$ 個となる。いま、1 個の Ni 粒子は格子定数 3.52 Å の fcc からなるとすると、原子数は 1.29×10^{12} 個、従って Ni 原子の総数は 7.65×10^{20} 個となる。(b) 部にも同様の Ni 粒子がかなり認められるので、その分も併せると約 4 ~ 5 割に相当する。そこで、これらの Ni 粒子は析出したものと

し, また, 元の母板表面を (a) と (b) の境目*とすると, 母板表面から Cr 及び Fe が溶融フラックス中へ溶出し, 表面が海綿状, 例えば Fig. 7 にみられるような凹凸になった部分へフラックス中の Ni イオンが析出し, 更に上層部へも析出したことになる. 従って (b) 部及び Fig. 7 に示す面は溶融フラックスによる母板の腐食層であり, その性状は海綿状の FeNi_3 であり, かつ, 溶融フラックス中に Cr, Fe より貴な金属イオン, 例えば Ni が含まれる場合, 海綿状 FeNi_3 層へ還元析出すると推考される.

3.2 広がり試験

Fig. 8** は Fig. 4 に示した面上のろうの広がり (同図 (a)), Fig. 1, 2 及び 3 に示した面上の広がり (同図 (c),

Fig. 8 Comparison of spreading test results, (a) on surface of Fig. 4, (b) on same surface as Fig. 1 but coated temp. is 300°C, (c) on surface of Fig. 1, (d) on surface on Fig. 2, (e) on surface of Fig. 3, (f) on surface of Fig. 7, and on Ni and armco iron plates.

*母板面に形成する FeNi_3 は溶融フラックス中へ溶けないとすると (a) と (b) の境目となり, もし, 溶ければ (a) 層内あるいはその上方に元の表面があったことになる.

**図中 (e) の実測値は, 本会講演概要 (20集) p.275, Fig. 2 のそれよりも小さい. Fig. 2 は N_2 ふん囲気中で被覆処理し, 更に広がり試験した結果であるが, N_2 ふん囲気中では, 900°C と 800°C への到達時間に約 35 秒の差があるので, 800°C 試験片についてその分を加味して被覆処理し, かつ, 広がり試験をしたところ 350 mm² で, 900°C の値とほぼ同じとなった. 一方, Fig. 2 の値と本図のその違いは, 大気によるフラックスの劣化と考えられる.

***Yu. V. Goryunov の式²⁾ は $\Delta\sigma = \sigma_f(K\cos\theta - 1)$ であるが, 著者らの実験では付着ぬれであるから (1) 式のごとく K は括弧の外にでる.

****図中 30 wt% の値は, 本会講演概要 (20集) p. 275, Fig. 3 のそれよりも小さい. Fig. 3 は N_2 ふん囲気中での結果であるが, 本稿 Fig. 8 の脚注で述べた 800°C 試片の結果からみて, Fig. 3 の濃度依存性は, いずれの濃度の場合も母板面上に Ni の単粒子層が形成されていないことによると考えている.

(d), (e) 及び 300°C で処理した面上の広がりも (b) に併記した) 及び Fig. 7 に示した面上での広がり面積 (同図 (f)) を示す. また同図には純 Ni 板及びアームコ鉄板上で同条件で施行した広がりも示した. (a) の場合は広がり呈せず, (b), (c) と広がりが増加するのは前節で述べたごとく, SUS 304 面が減じ FeNi_3 が多くなるからであろう. 母板面が全面 FeNi_3 の場合は同図 (f) である. ここで “on Ni plate” と “on Fe plate” はほぼ同じ広がり面積, つまり, ぬれは同じであるが, Fe と Ni が FeNi_3 という化合物を形成すると, その構成元素と供試ろう間のぬれは減少することが推察できた. そして (d) と “on Ni plate” の差は母板表面粗さが原因と考えられる. いま, ぬれにともなう表面エネルギーの減少量を $\Delta\sigma$ とすれば

$$\Delta\sigma = \sigma_f \cdot K(\cos\theta + 1) \quad \text{.....(1)}$$

ここで, σ_f は溶融ろうの表面張力, θ は理想的滑らかな面での接触角で 90° 以下, K は粗さ係数で, 理想的滑らかな面積に対する荒い方の面積との比である. 前節で考察したごとく単純立方晶構造で配列した最外層粒子の半球表面積を概算すると $(1.41 \times 10^{-5} \text{ mm}^2) \times (1.78 \times 10^8) = 2510 \text{ mm}^2$, 一方 “on Ni plate” の表面を理想的滑らかな面とすると 1600 mm², 従って K は約 1.57 となる. “on Ni plate” の広がり値は 73 mm² であるので, その K 倍は約 115 mm², (d) のそれは 90 mm² で, 25 mm² ほど小さいが, 単純立方晶構造及び理想的滑らかな面と仮定したこと, また, ろうは粒子間隙を下方へも浸入するので, それらを考慮するとほぼ妥当な値とみてよいであろう. Fig. 9**** は NiCl_2 の添加量を変えた混合塩で被覆処理した面上で, 800°C での広がり試験結果であるが, 10 wt% 以上添加しても広がりほぼ一定である. このことから析出 Ni が多粒子層になっても, ぬれに関与する表面は最外層粒子によって決められることがわかる. Fig. 10 は, 同図の 5 wt% NiCl_2 添加混合塩で被覆処理した面の SEM 観察結果である. この濃度

Fig. 9 Effect of concentration of NiCl_2 contained in pre-coating fluxes on spreading of BAg-5.

Fig. 10 Scanning electron micrograph of pre-coated surface with flux on 18Cr-8Ni stainless steel plate. Conditions: flux, 5wt% NiCl_2 and 95wt% eutectic salt of KCl-LiCl system: coating temp. and time, 800°C, 1 min.

では析出 Ni 粒子の占める面積は、写真中で約60%で、残部は下地の FeNi_3 と SUS 304 の共存域である。従って全面に Ni 粒子が析出するためには、ほぼ倍の濃度が、つまり、約 10 wt% NiCl_2 が必要となろう。

4. 結 言

KCl-LiCl 系共晶塩に塩化物 (NiCl_2 , FeCl_3) を添加した混合塩をステンレス鋼 (SUS 304) 板上へ被覆し加熱した鋼面について、表面生成物を観察するとともに、その面上での BAg-5 の広がり状態を観察し、両者の関係から広がり増加に寄与する因子を検討した。得られた結果は次のごとくである。

(1) NiCl_2 を添加した混合塩とステンレス鋼面の間では、鋼面から Cr 及び Fe が塩中に溶出し、表面層は FeNi_3 (海綿状) 金属間化合物が形成する。さらに塩中の Ni イオンは FeNi_3 上に還元析出し、Ni 粒子層を形

成する。

(2) FeCl_3 を添加した混合塩とステンレス鋼面の間では、同様に Cr 及び Fe が溶出し、表面層は FeNi_3 化合物のみとなる。

(3) 析出 Ni 粒子層上での BAg-5 の広がり、 FeNi_3 上のそれより大である。この結果から BAg-5 に対し同等のぬれ性を有する Ni 及び Fe は、金属間化合物 (FeNi_3) を形成すると、それぞれ固有のぬれ性よりも低下することが明らかとなった。

(4) 析出 Ni 粒子層上での BAg-5 の広がり、Ni 板上でのそれより大である。この原因は前者の方は後者よりも実表面積が大きいためである。また、Ni が多粒子層に析出しても、ろうの広がりに関与するのは、最外層に位置する粒子によって決められる表面積である。従って広がりに対して必要かつ十分条件である単粒子層を形成するためには、ほぼ 10 wt% の NiCl_2 を添加すればよいことを示唆した。

(5) 1) 及び 2) で述べた脱 Cr 現象は、供試フラックスの作用機構の一つであり、広がりの増加に寄与すると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 岡本, 大森, 三宅他: 本会講演概要集, 第17集, 284~285.
- 2) I. Okamoto, A. Ohmori and M. Miyake: Studies on Flux Action of Silver Brazing (Report-I), Transaction of J.W.R.I, 4-2 (1975), 224~230
- 3) 岡本, 大森, 三宅: 軟ろう付用フラックスの作用機構に関する研究 (第6報), 本誌, 43-12(1974)1205~1211.
- 4) 岡本他: 焼結合金の表面処理とろう付性, 本会講演概要集, 第17集, 286~287.
- 5) Yu. V. Goryunov: Physicochemical Features of the Spreading of a Liquid Metal on a Solid Metallic Surface, Russian Chemical Reviews, 33-9 (1964), 467-479

国 際 会 議 案 内 (論 文 募 集)

- <会 議 名> International Conference on "Weld Pool Chemistry and Metallurgy"
- <会 期> 1980年4月15~17日
- <開 催 地> London (英国)
- <主 催 者> The Welding Institute (Abington Hall, Abington, Cambridge CB1 6AL, UK)
- <申込方法> 概要(250語以内)を1979年4月23日までに下記宛送付する。本論文の締切は10月1日。
- <会議用語> 英語
- <詳細の問合せ先> Mr. John Sanders, Manager, Communications, The Welding Institute
(住所は主催者に同じ)