

# 鋼板とアルミニウム板の固相接合に及ぼす酸化膜の影響

及川 初彦\*・齊藤 亨\*<sup>2</sup>・吉村 尚\*<sup>3</sup>・永瀬 隆夫\*<sup>4</sup>

Effect of Oxide Film on Solid Phase Bonding of Aluminum Sheet to Steel Sheet

Hatsuhiko OIKAWA, Tohru SAITOH, Takashi YOSHIMURA and Takao NAGASE

**Synopsis :** In order to clarify the solid phase bonding mechanism of aluminum to steel, the bonding characteristics of steel/aluminum(CS/A1) and stainless steel/aluminum(SS/A1) bonding sheets were investigated. The bonding sheets were produced by hot rolling. From the results of diffusion bonding, it was found that iron oxide film was the barrier of aluminum sheet to steel sheet bonding, however, chromium oxide film and aluminum oxide film were not always the barrier of aluminum sheet to stainless steel sheet bonding. The peel strength of the bonding sheets increased with the increase of the aluminum sheet reduction and the rolling temperature. Amorphous aluminum oxide film or chromium oxide film were observed at the interface of the CS/A1 and SS/A1 bonding sheet. Intermetallic compound were formed in area where oxide film was not observed. Diffusion zones of iron and aluminum were not recognized at the interface of the bonding sheets.

**Key words :** cold rolled steel sheet ; stainless steel sheet ; aluminum sheet ; rolling ; bonding condition ; interface ; micro-structure ; bonding strength.

## 1. 緒言

最近、軽量化を目的として、自動車などの一部にアルミニウム(以下、アルミと略す)を用いることが検討されているが、このような場合には、鋼とアルミの接合技術が必要となる。しかし、鋼とアルミの溶接部では、脆弱な金属間化合物(以下、IMCと略す)が生成されるため、信頼性ある継手が得られない<sup>1)</sup>。一方、実用的観点から、冶金的接合法に対するニーズは依然として高く、拡散接合<sup>2)</sup>、爆着<sup>3)</sup>、圧延<sup>4-8)</sup>、溶湯鍛造<sup>9)</sup>、摩擦圧接<sup>10)</sup>、などの固相(液相)接合法が検討されてきた。

本稿では、鋼とアルミの固相接合メカニズム解明を目的として、上記、固相接合法の中でも最も信頼性が高い圧延法を選び、実験室レベルで試験片を作製して、接合性に及ぼす圧延条件の影響や接合強度、界面の構造などについて調べたので結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2・1 鋼板/アルミ板接合体の作製

供試材として、冷延鋼板(CS)、ステンレス鋼板(SS)、純アルミ板(A1)の3種類を用いた。化学組成をTable 1に示す。CSとA1は大気中の熱間圧延では接合できないため、小

型の通電加熱圧接装置で接合した<sup>8)</sup>。この方法は、窒素雰囲気中で両者を直接通電して加熱し、その後、圧延して接合する方法である。一方、SSとA1は大気中の熱間圧延で接合した。すなわち、SSとA1の先端をスポット溶接し、大気炉で一定時間加熱した後圧延して接合した。なお、圧延前には、試験片のアセトン洗浄を行ったが、SSとA1の接合では、洗浄前に試験片の表面を#600のエメリー紙で研磨した。

圧延に用いた素材、作製した接合体の種類、加熱・圧延条件をTable 2に示す。CS-A1、SS-A1接合体の界面での組織や構造、拡散状態を調べる場合には、CS/A1、SS/A1型の2層接合体(FA1, SA)を、また、CS-A1接合体の界面での接合強度を調べる場合には、CS/A1/CS型の3層接合体

Table 1. Chemical composition of steel and aluminum sheets used in roll bonding and diffusion bonding. (mass%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ti
CS (EDDQ)	0.0039	0.015	0.14	0.013	0.017	0.057	0.0022	0.051
Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	-
SS (SUS304)	0.067	0.47	0.89	0.027	0.008	8.73	18.14	-

Aluminum	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
A1 (A1050-O)	0.09	0.26	<0.01	<0.01	<0.01	-	<0.01	0.01

平成9年4月23日受付 平成9年6月2日受理 (Received on Apr. 23, 1997; Accepted on June 2, 1997)

\* 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 293)

\* 2 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所(現: 柳ユタカ電機製作所) (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., now Yutaka Electric manufacturing Corp.)

\* 3 新日本製鐵(株)広畑製鐵所(現: 名古屋製鐵所) (Hirohata Works, now Nagoya Works, Nippon Steel Corp.)

\* 4 新日本製鐵(株)広畑製鐵所 (Hirohata Works, Nippon Steel Corp.)

Table 2. Types of bonding sheets and roll bonding conditions.

Mark		FA1	FA2-FA12	SA
Sheet type		CS/A1	CS/A1/CS	SS/A1
Thickness of specimen (mm)	CS,SS	0.50	0.40	0.40
	A1	0.80	0.50	0.80
Reduction (%)	CS,SS	5.0	2.5-4.1	5.2
	A1	37.5	9.2-31.8	30.8
Thickness of bonding sheet (mm) [Aluminum ratio]		0.97	1.12-1.22	0.93
		[0.52]	[0.30-0.37]	[0.59]
Heating method		Direct resistance heating		Furnace
Heating temperature (K)		1108 (CS)	998-1092 (CS)	723 (SS, A1)
Heating time (s)		90	145	1800
		R.T. to Heat temp.		Holding
Bonding method		Rolling		
Bonding atmosphere		Nitrogen-gas		Air

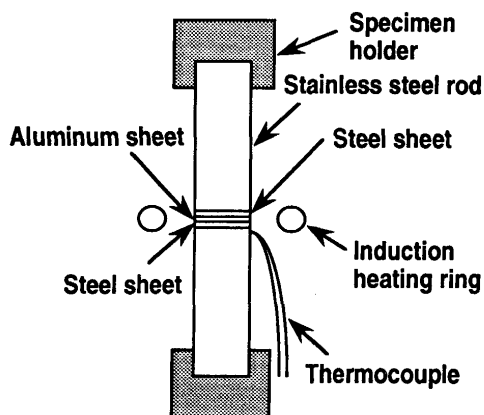


Fig. 1. Schematic diagram of diffusion bonding apparatus.

Table 3. Types of bonding sheets and diffusion bonding conditions.

Mark		FAD1	FAD2	SAD1	SAD2
Sheet type		CS/A1/CS		SS/A1/SS	
Thickness of specimen (mm)	CS,SS	0.40	0.40	0.40	0.40
	A1	0.60	0.60	0.60	0.60
Reduction (%)	CS,SS	2.5	0	0	0
	A1	33.3	43.3	40.0	50.0
Thickness of bonding sheet (mm) [Aluminum ratio]		1.18	1.14	1.16	1.10
		[0.34]	[0.30]	[0.31]	[0.27]
Heating method		Induction heating			
Bonding temperature (K)		773	823	823	873
Bonding time (ks)		1.8			
Bonding pressure (MPa)		45	38	45	38
Bonding atmosphere		Vacuum (10 <sup>-3</sup> Pa)			
Pre-treatment of specimen		Heating in air (723K, 1.8ks)			

(FA 2 ~ FA12)を作製した。なお、FA1~FA12およびSAの板幅は20mmであった。また、FA1~FA12作製の際の通電加熱では、CSのみが加熱され、その温度がA1の融点以上になったが、A1と合わせて圧延することにより圧延直後の温度は636~705Kまで低下した<sup>3)</sup>。

一方、銅板とアルミ板の接合に及ぼす酸化膜の影響を調べるために、CS、SSまたはA1のどちらか一方をTable 3に示した条件で酸化させ、これらを組み合わせて拡散接合した。Fig. 1に接合装置の概略を示す。真空チャンバー内で円盤状(φ12mm)のA1を同じ形状のCSまたはSSで挟み、上下方向からφ12×40mmのステンレス丸棒で一定加圧しながら高周波で加熱し、CS/A1/CSまたはSS/A1/SS型の3層接合体を作製した。用いた素材、作製した接合体の種類、加熱・加圧条件をTable 3に示す。

### 2.2 接合界面における調査

2.1で作製した接合体の断面を研磨し、2%ナイトールで腐食した組織を光学顕微鏡で観察した。また、断面でEPMA線分析を行い、界面付近での元素の拡散状態を調べた。一方、圧延前の試験片表面の酸化状態を調べるために、直流定電圧法で表面のGDS分析を行った。スパッタリングにはArガスを用い、Ar流量;150ml/min、アノード径;4mm、直流電圧;600Vの条件で分析を実施した。また、20×300mmの試験片を用いてピール試験を行い、界面の剥離強度を測定した(JIS K 6854)。さらに、TEM観察によって界面のマイクロ構造を調査した。TEM観察用の試験片は、接合体の界面に垂直な方向から薄板材を切り出し、機械研磨の後、イオンシニング法によって薄膜化した。TEM観察は加速電圧;300kVで行い、拡散状態や化合物の組成を調べるためにEDX分析(ビーム径;50nm)を行った。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 接合界面における組織・拡散状態

FA1の断面組織をFig. 2に示す。CS/A1界面では、欠陥やIMCの存在は認められず、爆着に比べて、界面性状は滑らかであった<sup>3)</sup>。一方、Table 2で示したように、A1の圧延率はCSに比べて非常に高く、この圧延率の差は、FA 2 ~ FA12

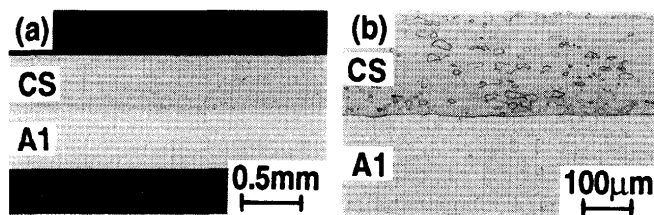


Fig. 2. Macro- and micro-structure of FA1 bonding sheet.  
(a) Macro-structure  
(b) Micro-structure at interface

およびSAでも認められた。これは、圧延接合の際の、CS、SSとA1との強度差が原因である。

Fig. 3は、FA1とSAの断面をEPMAで分析した時の結果である。FA1およびSAの界面では、EPMAで検出されるオーダーの相互拡散領域やIMCの存在は認められなかった。なお、SAの界面ではOも検出された。

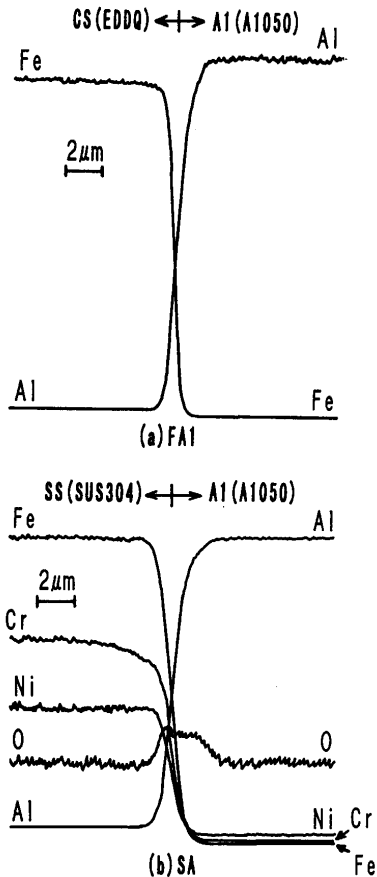


Fig. 3. EPMA line analysis at interfaces of bonding sheets.  
(a) FA1 (b) SA

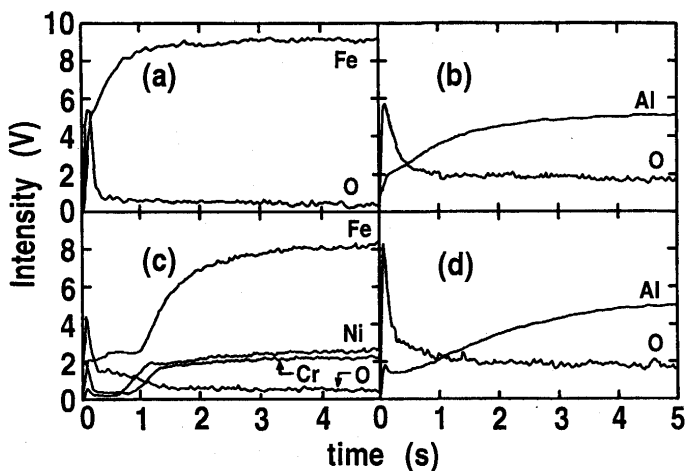


Fig. 4. GDS depth profiles of steel and aluminum sheets just before roll bonding.  
(a) CS side (FA1) (b) A1 side (FA1)  
(c) SS side (SA) (d) A1 side (SA)

SAの界面でOが検出されたのは、圧延前の加熱で試験片の表面が酸化されたためと考えられる。そこで、圧延直前の試験片(CS, SS, A1)を採取し、GDSで表面の酸化状態を調べた。結果をFig. 4に示す。Fig. 4の横軸はスパッタリング時間であり、表面からの深さに対応している。なお、試験片によってスパッタリング速度が異なるため、(a)~(d)で深さを単純に比較することはできない。まず、FA1の場合((a)と(b))を見ると、CS側ではごく表面でのみOが検出され、Feの強度はスパッタリング時間とともに急激に母材の値まで回復している。一方、A1側では表面付近でOが検出される範囲がやや広く、Alの強度は緩やかに増加している。これは、CSの表面にほとんど酸化膜が形成されていないが、A1の表面にはAlの酸化膜が存在していることを示している。これに対して、SA((c)と(d))では、SS側ではごく表面でO, Cr, Niのピークが認められ、それより内部では、Fe, Cr, Niの強度が一旦低下した後、母材の値まで回復している。一方、A1側では(b)とよく似た曲線を示しているが、表面におけるOの強度が強く、Alの強度曲線の回復も(b)に比べてわずかに遅い。これは、SSの表面にはCr, Feなどの酸化膜が存在しており、A1の表面には(b)よりも厚い酸化膜が形成されていることを示している。以上のことから、CSとA1は窒素雰囲気中で急速加熱されたために表面がほとんど酸化されておらず、また、SSとA1は大気中で加熱されたために表面が酸化されていることがわかった。

### 3・2 接合性に及ぼす圧延条件の影響

圧延前に形成された試験片表面の酸化膜は、接合性に大きな影響を及ぼすものと考えられる。そこで、次に、CS/A1界面とSS/A1界面での拡散に及ぼす酸化膜の影響を調べた。CSまたはA1の一方に酸化膜を形成させ、823Kで拡散接合した場合(FAD2)をFig. 5に示す。(a)のCS側のみを酸化させた場合には、接合界面でIMC層が生成されていなかったが、(b)のA1側のみを酸化させた場合にはIMC層が生成されていた。773Kで接合したFAD1でも同じ結果が得られていることから、CS表面の酸化膜はCS/A1界面での拡散バリアになることがわかった。一方、同様に酸化膜を形成させ、SSとA1を823Kで拡散接合した場合(SAD1)には、IMC層が生成されていなかったが、873Kで接合したSAD2の場合には、

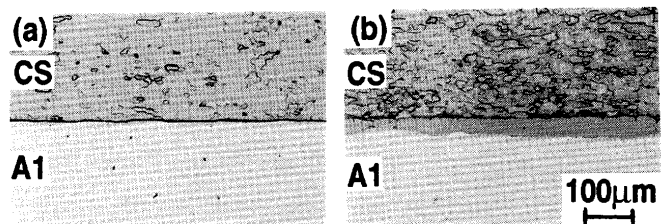


Fig. 5. Effect of surface oxidation on diffusion reaction of steel and aluminum sheets in diffusion bonding (FAD2).  
(a) Oxidation in steel side (b) Oxidation in aluminum side

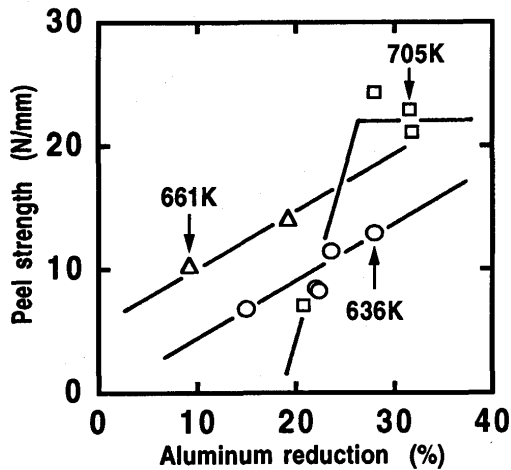


Fig. 6. Effects of aluminum sheet reduction and bonding temperature on peel strength of bonding sheets.

SS側およびA1側どちらを酸化させても、接合界面でIMC層が生成された。このことは、SS表面の酸化膜はSS/A1界面の相互拡散に対して必ずしもバリアにならないことを意味している。以上の結果より、CSとA1はCSが酸化するような条件では圧延接合が困難であるが、SSとA1はSSが酸化するような条件でも圧延接合が可能であるものと考えられた。実際の実験でもこのような結果が得られている。したがって、CS表面の酸化膜は固相接合の阻害因子となるが、SSとA1の表面の酸化膜は、必ずしも固相接合の阻害因子にならないものと考えられた。この原因は3・3で考察する。

Fig. 6は、FA 2～FA12の試験片で、A1の圧延率、試験片の圧延温度(圧延直後の温度)とピール強度との関係を示している。ピール強度はA1の圧延率および圧延温度の増加とともに増加している。しかし、圧延温度が705Kでは、圧延率が25%以上でピール強度の値が飽和している。一方、鋼板の圧延率とピール強度の間には相関関係が認められなかった。鋼板とアルミ板の圧延接合では、アルミ板の圧延率と圧延温度が高くなるほど接合強度が高くなることが知られており、今回の結果もこれと一致している。ただし、圧延温度が723Kを越えると、IMC層が生成されるため望ましくはない。一方、FA1のピール強度は32.1N/mm以上の値を示し、最大で70N/mmが得られている。鋼板/アルミ板接合体の最大のピール強度は明かでないが、真空圧延での結果では39.2N/mm以上という値が報告されている<sup>11)</sup>。ピール強度がこのような挙動を示す理由については3・3で考察する。

### 3・3 接合界面におけるマイクロ構造

Fig. 7は、FA1とSAの界面をTEMで観察した結果である。FA1の界面は比較的滑らかであるが、一部凹凸が生じている所もある。界面付近では、A1側に突き出た柱状の組織(図中A)や析出物(図中B)が観察される。一方、SAの界面も滑らかな様相であるが、(a)で観察された柱状組織や析

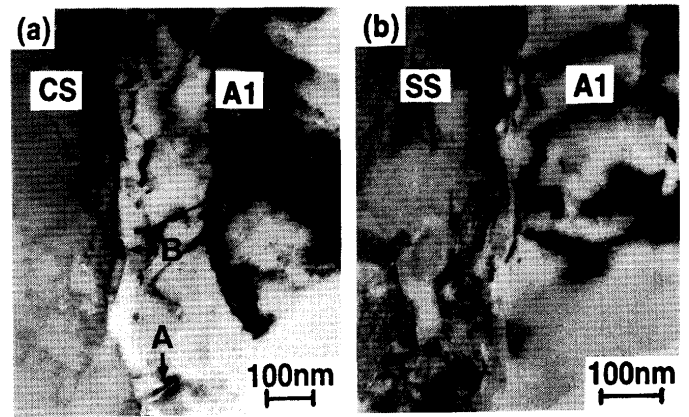


Fig. 7. TEM micrographs at interfaces of bonding sheets. (a) FA1 (b) SA

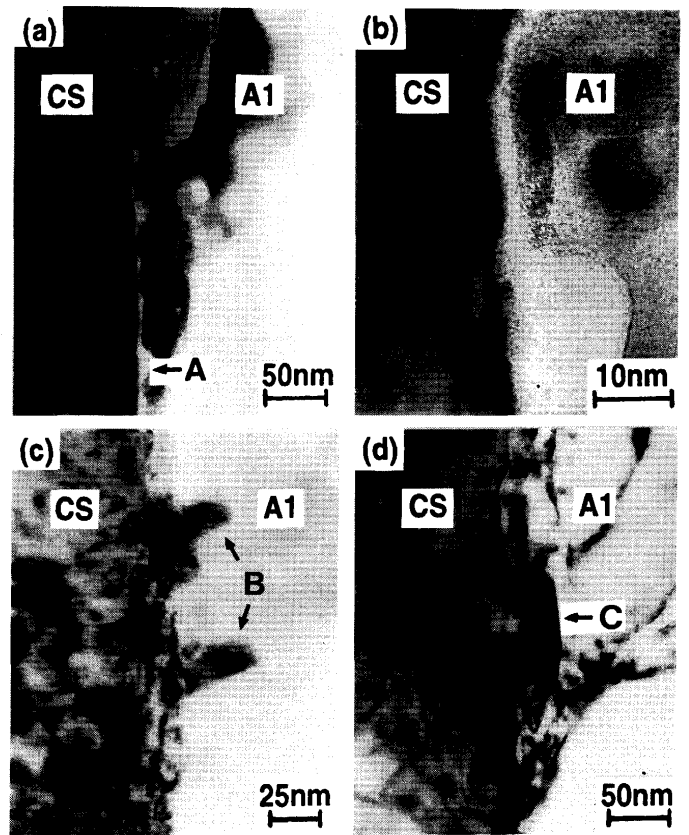


Fig. 8. TEM micrographs of typical structures at interface of FA1 bonding sheet. (a) Indirect bonding section (b) Amorphous layer at interface (c) Direct bonding section (d) Precipitate in aluminum side

出物は観察されない。Fig. 8は、FA1の界面をさらに高倍で観察した結果である。(a)はA1側で観察された層状組織(図中A)である。(b)はこれをさらに拡大して観察した結果であるが、層状組織は厚い所と薄い所が存在する。この部分では特徴的なモワレ模様が観察され、EDXで分析するとA1とOが検出されることから、これはA1の非晶質酸化膜であるものと考えられる。このA1酸化膜は、A1の表面に存在してい

た酸化膜が残存したものと考えられる。また、厚さ分布が存在するのは、圧延によって変形を受けたためである。(c)と(d)は、A1側に突き出た組織(図中B)とA1側に存在する析出物(図中C)であり、(b)のAl酸化膜がない所で観察される。(c)と(d)では明確な格子像が観察され、また、EDXで分析するとFeとAlが検出されることから、この部分はIMCであるものと考えられる。界面全体では、ほとんどの部分で(a)の組織が観察され、(c)や(d)の組織が観察される所はごくわずかであった。

Fig. 9は、FA1とSAの代表的な界面で格子像を撮影した結果である。FA1では(a)で示したように、ほとんどの界面で厚さ2~20nmのAlの非晶質酸化膜(図中A)が観察された。したがって、CSとA1はこの酸化膜を介して接合されている。なお、CSとA1では特定な方位関係は認められなかった。一方、SAでは(b)で示したように、接合界面で2種類の層状組織が認められた。EDX分析と格子像解析の結果より、SS側の層状組織(図中B)はCrの結晶酸化膜( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )であり、A1側の層状組織(図中C)はAlの非晶質酸化膜であることがわかった。したがって、SSとA1はCr酸化膜とAl酸化膜を介して接合されている。なお、SSとA1の特定な方位関係は認められなかった。また、EDX分析でFA1とSAの界面付近での拡散状態を調べた結果、50nm以上のFe、Al、Cr、Niの拡散

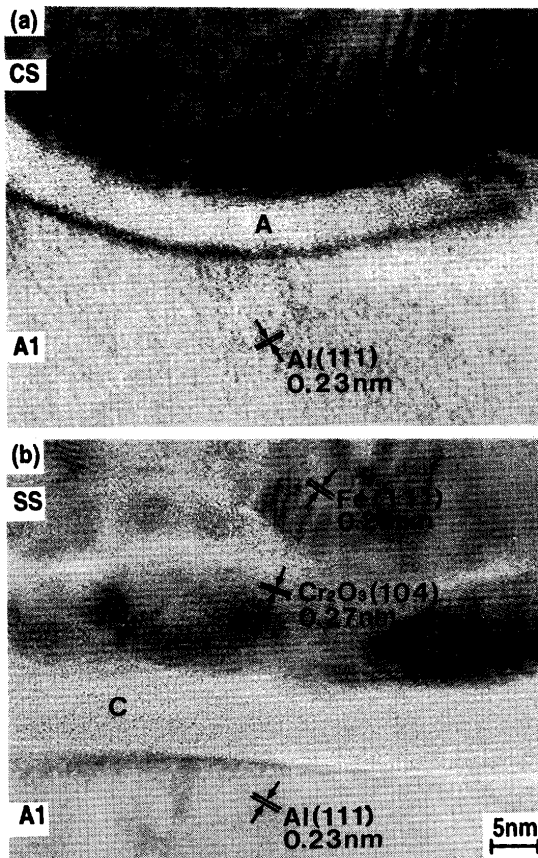


Fig. 9. TEM micrographs at interfaces of bonding sheets.  
(a) FA1 (b) SA

領域は存在しないことがわかった。なお、数nmの拡散領域があるとの報告もある<sup>7)</sup>。

Fig.10は、FA1とSAの界面におけるマイクロ構造を模式図で表したものである。FA1では、界面のほとんどで厚さ2~20nmのAlの非晶質酸化膜が観察され、これを介してCSとA1が接合されている。一方、Al酸化膜が存在しない部分では、Fig. 8の(c)で示した柱状や(d)で示した析出物状のIMCが観察される。また、CS側およびA1側では、50nm以上のFeまたはAlの拡散領域は認められなかった。一方、SAの場合には、界面の全てで、厚さ10nm程度のCrの結晶酸化膜と厚さ10nm程度のAlの非晶質酸化膜が並んで観察され、これを介してSSとA1が接合されている。これらの酸化膜は、圧延前の加熱で生成されたものである。SAでは酸化膜が存在しない部分は認められず、局所的なIMCの生成も認められなかった。また、50nmの範囲では、SS側とA1側でFe、Al、Cr、Niの拡散領域は認められなかった。

### 3・4 鋼板とアルミ板の接合メカニズム

以上の結果をもとに、鋼板とアルミ板の接合メカニズムを考察する。鋼板とアルミ板の圧延接合では、アルミ板表面の酸化膜が寸断されて新生面が露出し、そこで冶金的に接合されると考えられてきた<sup>6)</sup>。しかし、FA1ではアルミ板の圧延率が30%以上であるにも関わらず界面の大部分にAlの非晶質酸化膜が存在しており、これを介して鋼板とアルミ板が接合されていた。この酸化膜は固相接合された純アルミ同士の界面でも観察されることから<sup>12)</sup>、鋼板とアルミ板もこの酸化膜を介して接合されていると考えた方が妥当のようである。一方、界面の剥離強度がFig. 6のような挙動を示すのは、圧延率が増加すると界面での接合面積が増加し、また、界面のAl酸化膜の厚さが薄くなるため、その結果、酸化膜を介したFeとAlの相互拡散が起こりやすくなるためと考えられる。なお、圧延温度が上昇すれば、相互拡散はより起こりやすくなるため剥離強度も増加する。次に、界面における相互拡散について考えると、FA1を圧延した温度(705K)では、CS側でのAlの拡散係数とA1側でのFeの拡散係数は、それぞれ、 $D_{\text{Al}} = 1.19 \times 10^{-15} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 、 $D_{\text{Fe}} = 3.08 \times$

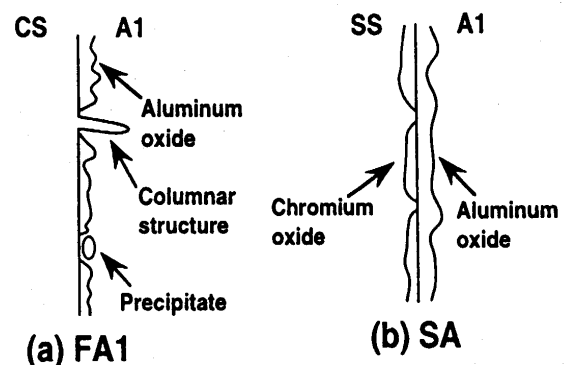


Fig. 10. Schematic illustrations of micro-structures at interfaces of bonding sheets.  
(a) CS/A1 type (b) SS/A1 type

$10^{-22}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ であるため<sup>13)</sup>, その値から予想されるCS側とAl側での拡散距離は, それぞれ, 150nm, 0.079nmである。これをFig. 9のEDX分析の結果と比較すると, CS側では確かに拡散領域は認められていない。一方, Al側では拡散領域が認められてもよいはずであるが, 実際には認められていない。これは界面にアルミ酸化膜が存在するため, 直接接合されている場合に比べて拡散速度が遅くなるためと考えられる。

一方, SAではCrの結晶酸化膜とAlの非晶質酸化膜を介してSSとAlが接合されている。SS表面にCr酸化膜が存在しても接合が行われるのは, SS表面のCr酸化膜が薄くて(20nm程度)剥離し難いこと, また, Cr酸化物とAl酸化物が固溶体を形成し易く親和性が良いためと考えられる<sup>14)</sup>。これに対して, CS表面に生成されるFe酸化膜は厚くて拡散バリアになり, また, 剥離し易いことから, CSとAlは大気中で圧延接合し難いものと考えられる。なお, 界面にこのような酸化膜が存在するため, SAでは相互拡散領域は認められていない。

#### 4. 結言

(1) 鋼板, ステンレス鋼板とアルミ板の圧延接合では, 鋼板表面のFe酸化膜は接合の阻害因子になるが, ステンレス鋼板表面のCr酸化膜とアルミ板表面のAl酸化膜は, 必ずしも接合の阻害因子にはならないことがわかった。

(2) 鋼板/アルミ板接合体の剥離強度は, アルミ板の圧延率, 圧延温度の増加とともに増加した。

(3) 鋼板とアルミ板はAlの非晶質酸化膜を介して接合されており, 酸化膜が存在しない部分では, 局部的にIMCが生成されていた。また, ステンレス鋼板とアルミ板はCr酸化膜とAlの非晶質酸化膜を介して接合されており, 界面でIMCの生成は認められなかった。

(4) いずれの接合体でも, 界面の両側50nmの範囲内では, 拡散領域は認められなかった。

最後に, 本研究で多大な御協力をいただいた, 斉藤芳夫氏, 辻勇一氏, 切山忠夫氏, 上野伸二氏, 日立計測エンジニアリング(株)の永田文男博士, 下津輝穂氏に感謝の意を表します。

#### 文 献

- 1) 及川初彦, 斉藤 亨, 吉村 尚, 永瀬隆夫, 切山忠夫: 溶接学会論文集, **14** (1996), 69.
- 2) 今泉重威: 軽金属溶接, **22** (1984), 408.
- 3) 立川逸郎, 石本俊司郎: 溶接学会論文集, **3** (1985), 335.
- 4) R.Baboian and G.Haynes: SAE Tech. Pap. Ser., #760714, (1976).
- 5) 川瀬尚男, 慎本 守, 高木一字, 石田洋治, 田中孝一: 日新製鋼技報, **44** (1981), 96.
- 6) A.Yahiro, T.Masui, T.Yoshida and D.Doi: ISIJ Int., **31** (1991), 647.
- 7) 迎 静雄, 西尾一政, 加藤光昭, 井上季明, 畠中 望: 溶接学会論文集, **9** (1991), 17.
- 8) 吉村 尚, 上野伸二, 辻 勇一, 永瀬隆夫, 切山忠夫, 四本松雅彦: 材料とプロセス, **5** (1992), 1774.
- 9) 日経メカニカル, 日経BP社, 東京, (1994.10.17), 10.
- 10) 山下清司: 溶接学会全国大会講演概要集, **56** (1995), 15.
- 11) 西条謹二, 吉田一雄, 平松裕更: 東洋鋼板, **29** (1991), 55.
- 12) 小谷啓子, 池内建二, 松田福久: 第41回界面接合研究委員会資料, (IJ-26-95), 溶接学会, 東京, (1996).
- 13) 金属データブック, 日本金属学会編, 仙台, (1994), 20.
- 14) Phase diagrams for ceramists, The American Ceramic Society Inc., (1988), 110.