

鋼板/アルミニウム板接合体の界面における 金属間化合物の生成と成長

及川 初彦*・斎藤 亨*²・永瀬 隆夫*³・切山 忠夫*³

Formation and Growth of Intermetallic Compound at Interface of Steel/Aluminum Bonding Sheet

Hatsuhiko OIKAWA, Tohru SAITOH, Takao NAGASE and Tadao KIRIYAMA

Synopsis : This paper deals with the formation and growth of intermetallic compound (IMC) at the interface of steel/aluminum bonding sheet. The bonding sheets were produced by hot rolling and diffusion bonding.

The heating conditions which let to the formation of the IMC depended on the combinations of steel and aluminum sheets. The growth of the IMC layer was obeyed by parabolic law and the activation energy in the growth of the IMC layer were estimated to be 116 to 235kJ/mol. The growth rate of the IMC increased with the increase of magnesium content and the reduction of aluminum sheet. However, it decreased in case of using stainless steel sheet. The peel strength decreased with the increase of the IMC layer thickness (heating temperature) and the bonding sheets were peeled easily at the IMC/aluminum interface when the IMC layer thickness were more than 2 μ m. The IMC formed at the interface were FeAl₃, Fe₂Al₅ and FeAl₂.

Key words : cold rolled steel sheet ; stainless steel sheet ; aluminum sheet ; bonding ; interface ; heat treatment ; diffusion ; inter-metallic compound ; bonding strength.

1. 緒言

著者らは前報¹⁾において、圧延接合された鋼板/アルミニウム(以下、アルミと略す)板接合体の最適接合条件や界面のマイクロ構造などについて明らかにした。鋼とアルミの固相接合では、金属間化合物(以下、IMCと略す)の生成を抑えることが重要である。そこで、本報では、圧延接合または拡散接合された鋼板/アルミ板接合体の界面でのIMCの生成・成長挙動について調べ、従来結果²⁻⁸⁾と比較・検討したの

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)と3種類のアルミ板(A1, A3, A5)を用いた。化学組成をTable 1に示す。前報¹⁾と同様に、CSとA1, A3, A5の接合には小型の通電加熱圧接装置を、また、SSとA1の接合には大気中で

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)	0.07	0.34	<0.01	<0.01	<0.01	-	<0.01	0.03
A3 (A3004-O)	0.21	0.45	0.14	1.06	1.01	0.02	0.06	0.02
A5 (A5052-O)	0.09	0.27	0.03	0.04	2.48	0.19	0.01	0.01

平成9年4月23日受付 平成9年6月9日受理 (Received on Apr. 23, 1997; Accepted on June 9, 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:株ユタカ電機製作所) (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., now Yutaka Electric Manufacturing Corp.)

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

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

Mark [Sheet type]	Thickness (mm) [Al ratio]	Reduction (%)	Heating method	Heating condition	Bonding method	Atmosphere
CS/A1(R) [CS/A1/CS]	0.88 [0.57]	6.0 (CS) 16.3 (A1)	Direct resistance heating	1143K (CS)	Rolling	Nitrogen gas
CS/A3(R) [CS/A3/CS]	0.88 [0.57]	4.3 (CS) 16.7 (A3)		1161K (CS)		
CS/A5(R) [CS/A5/CS]	0.90 [0.60]	9.3 (CS) 10.0 (A5)		1158K (CS)		
SS/A1(R) [SS/A1/SS]	1.18 [0.36]	5.3 (SS) 30.4 (A1)	Furnace	723K, 1.8ks (SS, A1)		Air

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

Mark [Sheet type]	Thickness (mm) [Al ratio]	Reduction (%)	Heating method	Heating condition	Bonding pressure (MPa)	Atmosphere
CS/A1(D) [CS/A1/CS]	1.10-1.22 [0.29-0.36]	2.5 (CS) 27.0-46.6(A1)	Induction heating	723-873 K 0.3-3.6 ks	30-52	Vacuum 10 ⁻³ Pa
CS/A5(D) [CS/A5/CS]	1.09-1.26 [0.28-0.38]	2.5 (CS) 20.0-48.3(A5)		723-823 K 0.3-3.6 ks	83-115	
SS/A1(D) [SS/A1/SS]	1.11-1.29 [0.28-0.38]	0 (SS) 18.0-48.3(A1)		773-873 K 0.3-3.6 ks	30-45	
SS/A5(D) [SS/A5/SS]	1.10-1.25 [0.27-0.36]	0 (SS) 25.0-50.0(A5)		723-823 K 0.3-3.6 ks	83-115	

の熱間圧延法を用いた。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。本実験では，アルミ板を鋼板で挟んだ3層接合体(CS/A1(R)~SS/A1(R)；以下，圧延接合体と略す)を作製した。これらの試験片から，組織観察用として10×10mmの試験片を，ピール試験用として20×200mmの試験片を作製し，大気炉中で573~873K，0.3~3.6ksの条件で加熱・保持し，空冷した。

一方，圧延接合体と比較するために，前報¹⁾で示した拡散接合装置を用いて，同じタイプの3層接合体(CS/A1(D)~SS/A1(D)；以下，拡散接合体と略す)を作製した。接合方法と試験片のサイズは，前報¹⁾で示した通りである。拡散接合で用いた素材，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

圧延接合体，拡散接合体の断面を研磨し，SEMでIMCの生成状態を観察した。また，断面でEPMA線分析を行い，IMCの組成や界面での拡散状態を調べた。さらに，ピール試験(JIS K 6854)で界面の剝離強度を調べた。ピール試験後の剝離面では，SEMによる組織観察，X線回折測定によるIMCの同定を行った。

3. 実験結果および考察

3・1 接合界面におけるIMCの生成・成長状態

SEMによる断面組織観察の結果，加熱前の圧延接合体で

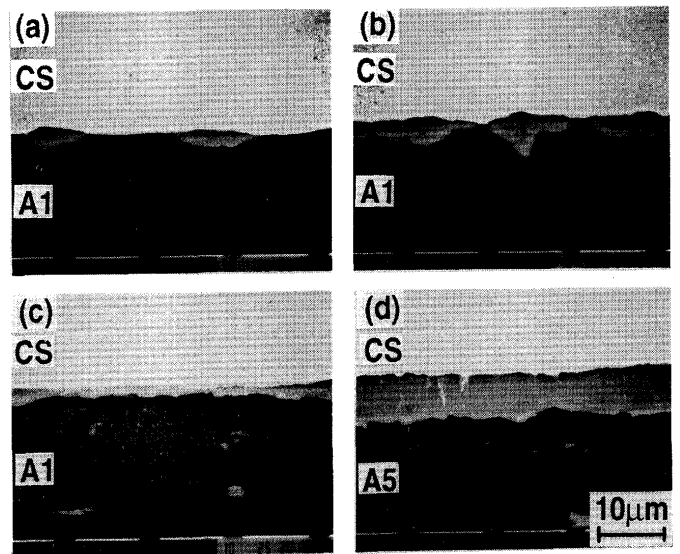


Fig. 1. SEM micrographs of intermetallic compound (IMC) formed at interfaces of bonding sheets.

(a)CS/A1(R) 723K, 1.8ks (b)CS/A1(R) 723K, 3.6ks
(c)CS/A1(R) 773K, 0.3ks (d)CS/A5(R) 723K, 1.8ks

はIMCは生成されていなかった。また，加熱後の圧延接合体では，CS/A1(R)では723K以上で，CS/A3(R)では673K以上で，CS/A5(R)では648K以上で，またSS/A1(R)では823K以上でIMCが生成されていた。一方，拡散接合体では全ての条件でIMC層が生成されていた。Fig. 1は，CS/A1(R)とCS/A5(R)を723Kと773Kで加熱した時の断面組織である。CS/A1(R)を723Kで加熱した時には，界面でまずA1

側に突起した舌状のIMCが部分的に生成され、加熱時間の増加とともにそれらが連なり層状に成長した。この成長形態は従来の報告^{2,3)}と一致している。また、773Kの場合には、0.3ksで既に層状のIMCが生成され、加熱時間の増加とともに厚さも増加する。一方、CS/A5(R)を723K、1.8ksの条件で加熱した時には、CS/A1(R)に比べかなり厚いIMC層が生成され、IMC層の成長速度が早いことがわかった。なお、IMC層の成長に伴いIMC層とアルミ板の界面で剥離が生じたが、剥離が生じる時のIMC層の厚さは、接合体の種類によって異なっていた。Fig. 1で示したように、成長初期においてIMCは主にアルミ板側に向かって成長し、加熱時間の増加とともに鋼板側にも成長する。これは鋼中でのAlの拡散速度に比べて、アルミ中でのFeの拡散速度の方が早いためだと考えられる¹⁾。また、(a)と(b)で示した舌状のIMCは主に Fe_2Al_5 であることが知られており、このIMCはC軸方向に優先成長するため、界面に垂直な方向に舌状のIMCが生成される⁴⁾。なお、加熱時間の増加とともにIMC中へのFeの拡散が進むため、鋼板/IMC界面が鋼板側に後退し鋼板側にもIMCが成長する。一方、成長初期にIMCが部分的に生成されるのは、界面にAlの非晶質酸化膜が存在するため¹⁾、生成し易い所でIMCが優先的に生成されるためだと考えられる。

Fig. 2は、IMC層が生成された圧延接合体の断面で、EPMA分析を行った結果である。IMC層の中央部では、FeとAlの組成がほぼ一定であるが、アルミ板側と鋼板側のごく狭い領域では組成がわずかに変化している((b), (c)参照)。そこで、それぞれの領域で点分析を行った結果、中央部では Fe_2Al_5 組成のIMCが、また、アルミ板側では $FeAl_3$ 組成のIMCが生成されていることがわかった。鋼板側では明確な結果が得られなかったが、 $FeAl_3$ 組成に近いIMCが生成されている可能性がある。この結果は従来報告²⁻⁴⁾と一致している。なお、IMC層の生成・成長過程では、まずアルミ板側で

$FeAl_3$ が生成され、その後、 Fe_2Al_5 が生成されることがわかっている³⁻⁴⁾。一方、界面での拡散状態を調べると、IMC層から鋼板側へのAlの拡散およびアルミ板側へのFeの拡散は認められなかった。これは、Fe-Al状態図⁹⁾で示されているように、AlはFeをほとんど固溶せず、かつ、一旦IMCが生成されると、FeとAlはIMCの生成に消費されるためだと考えられる。一方、CS/A5(R)では、IMC層とA5の界面で高い濃度のMgが検出されており、IMC層の中でもMgが検出されていた。また、SS/A1(R)でもIMC層の中でCrとNiが検出されていた。このような界面での拡散は、加熱前には観察されなかったものである。

Fig. 3は、CS/A1(R)とCS/A1(D)で、加熱時間の平方根とIMC層厚さとの関係を示したものである。IMC層の厚さは、加熱時間の平方根に対して直線的に増加しており、拡散律速が成り立っている。また、加熱温度が高くなるほどIMC層の成長速度は増加し、IMC層の成長に与える影響は加熱温度の方が大きい。本結果は、従来報告³⁾と一致している。一方、CS/A1(R)の723Kでは、短時間側でIMC層が生成されていないが、これは界面のアルミ酸化膜の影響¹⁾だと考えられる。また、IMC層の成長速度は、CS/A1(R)に比べてCS/A1(D)の方がはるかに大きい。このように圧延接合体と拡散接合体でIMC層の成長速度に差が認められた原因としては、アルミの圧下率の差が考えられる。Table 2とTable 3を比較すればわかるように、CS/A1(D)の圧下率はCS/A1(R)に比べて高いため、界面のAl酸化膜が非常に薄くなったか、あるいはその一部が破壊され、FeとAlの拡散が容易になり、結果としてIMC層の成長速度も早くなったものと考えられる。

Fig. 4は、各圧延接合体のIMC層の成長速度を比較した結果である。まず、アルミ板の種類による成長速度の差を比較すると、CS/A1(R)、CS/A3(R)、CS/A5(R)の順に成長速度が増加している。この傾向は加熱温度が異なっても同

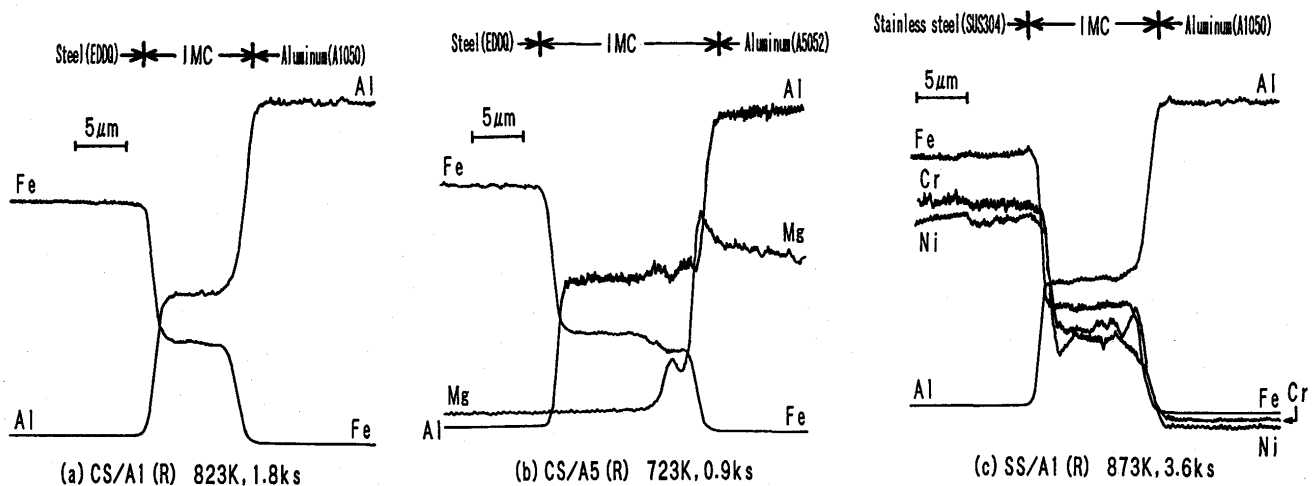


Fig. 2. EPMA line analysis at interfaces of bonding sheets after heating.
(a) CS/A1(R) 823K, 1.8ks (b) CS/A5(R) 723K, 0.9ks (c) SS/A1(R) 873K, 3.6ks

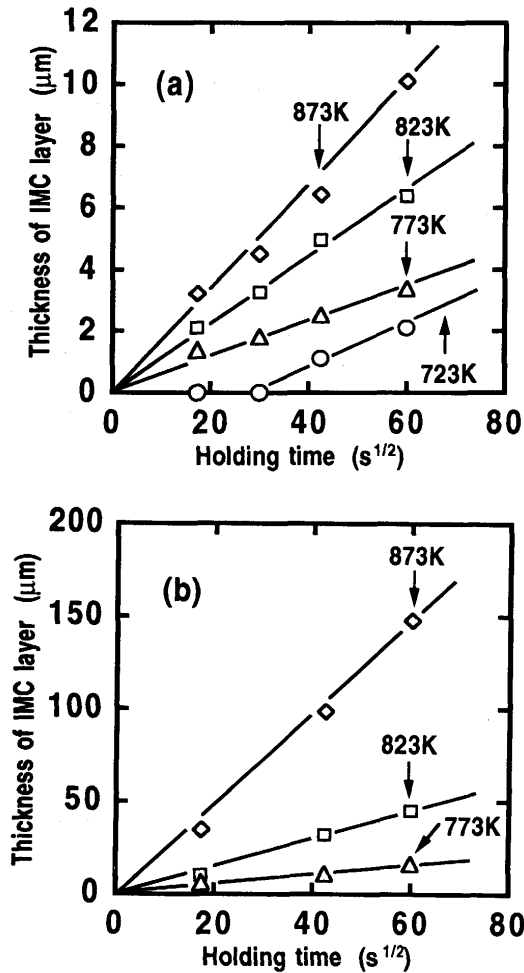


Fig. 3. Relation between square root of holding time and thickness of intermetallic compound (IMC) layers. (a) CS/A1(R) (b) CS/A1(D)

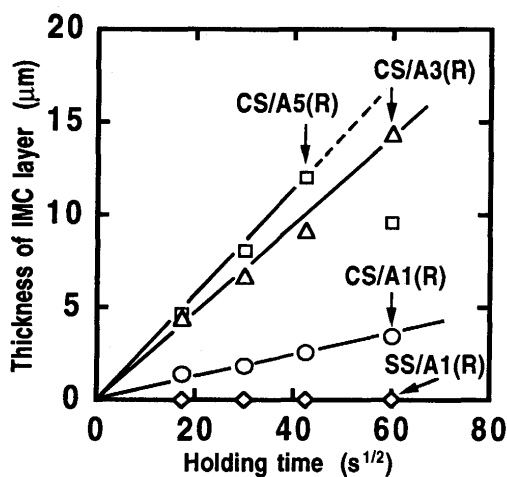


Fig. 4. Comparison of growth rate of intermetallic compound (IMC) layers. (at 773K)

様であった。また、CS/A1(D)とCS/A5(D)を比較しても、CS/A5(D)の方が成長速度が早かった。IMC層の成長速度に差が認められたのは、従来報告されているように、A1、A3、A5の順にアルミ中のMg濃度が増加し、それに伴って

IMC層の成長速度が増加したためである^{6,7)}。これは、MgがFeとAlの拡散係数を増加させるためと考えられている⁹⁾。一般的に、CSとA3およびCSとA5の界面には、接合前にA3とA5の表面に存在していたAlの非晶質酸化膜が残存している¹⁰⁾。しかし、接合体を加熱すると、A3、A5中のMgが界面へ拡散してAl酸化膜を還元し、Mg酸化物が形成されるようになるため、界面のAl酸化膜は消失していく¹¹⁾。一方、このMg酸化物は、Mg濃度が高いほどより低い温度で粒状になり易くなるため、界面でFeとAlの相互拡散が容易になり、その結果、IMC層はより低い温度で生成され、かつ、その成長速度も増加すると考えられる。なお、CS/A5(R)の3.6ksでIMC層の厚さが低い値であるのは、加熱中にIMC層とA5の界面で剥離が生じたためである。

一方、鋼の種類による成長速度の差をCS/A1(R)とSS/A1(R)で比較しようとしたが、SS/A1(R)の773KではIMC層が生成されていなかった。そこでIMC層が生成された823Kで比較した。その結果、SS/A1(R)とCS/A1(R)の成長速度はほぼ同等であることがわかった。しかし、CS/A1(R)とSS/A1(R)ではA1の圧下率が異なるため、鋼の種類による影響だけを見ることは困難である。そこでA1の圧下率がほぼ等しいCS/A1(D)とSS/A1(D)でIMC層の成長速度を比較した。その結果、CS/A1(D)に比べてSS/A1(D)の方がIMC層の成長速度が遅いことがわかった。これはSS/A1(D)の界面に拡散バリアとなるCr酸化膜が存在し¹²⁾、FeとAlの拡散が阻害されたためと考えられる。なお、SS/A1(R)とSS/A1(D)の場合には、823K以上でのみIMC層の生成が認められたが、これもCr酸化膜の存在が原因であるものと考えられる。

以上の結果より、IMC層の成長は拡散律速に従い、その厚さは、加熱温度・時間、アルミ板の圧下率の増加とともに増加することがわかった。また、アルミ板中のMg濃度が増加すると、IMC層の生成温度は低下し成長速度は増加する。一方、鋼中にCrが含まれると、IMCの生成温度は上昇し成長速度は低下する。これらの結果は、圧延接合体、拡散接合体に共通して認められる。なお、SS/A5(D)のIMC層の生成温度(773K)は、SS/A1(D)の場合(823K)に比べて低いことから、界面にCr酸化膜が存在する場合でも、アルミ板中のMgによるIMCの生成促進効果は認められる。逆に、IMC層の生成・成長を抑制する元素としてはSiが知られている⁵⁾。

一般的に拡散律速が成り立つ場合には、IMC層の厚さdと加熱時間tの間には以下の関係式が成り立つ。

$$d^2 = Kt \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$K = K_0 \exp(-Q/RT) \quad \dots \dots \dots (2)$$

ただし、

K, K₀: 比例定数(m²/s)

Q: 活性化エネルギー(J/mol)

R: ガス定数(J/mol・K⁻¹)

Table 4. Comparison of K_0 and Q values.

Bonding specimen	Temperature (K)	K_0 (m^2/s)	Q (KJ/mol)	
CS/A1(R)	773-873	2.50×10^{-7}	116	Present work
CS/A3(R)	673-873	2.76×10^{-2}	174	
CS/A5(R)	673-823	5.68×10^{-2}	176	
CS/A1(D)	773-873	6.01×10^2	235	
CS/A5(D)	723-823	1.87×10	210	
Armco iron /99.99%Al	878-928	1.59×10^{10}	172	Shibata et al.
SS400 /99.99%Al	853-923	4.04×10^{-3}	226	Mukae et al.

T: 絶対温度 (K)

そこで、(1)、(2)式より、比例定数 K_0 と活性化エネルギー Q の値を求め、従来の値^{3,4)}と比較した。結果をTable 4に示す。 Q は116~235kJ/molの値を示し、圧延接合体では、アルミ板中にMgが含まれると Q の値が増加する。また、圧延接合体に比べて拡散接合体の方が Q の値が高いことから、アルミ板の圧下率が高いほど Q の値は増加している。このように、各接合体で Q の値が異なるのは、アルミ板中のMgや圧下率が界面に存在する酸化膜の形態や厚さに影響を及ぼし、その結果、FeとAlの拡散に影響を及ぼしたためだと考えられる。この観点で言えば、接合雰囲気も酸化膜の状態に影響を及ぼすため、 Q の値に影響を与えることが予想される。

3・2 IMCの生成と剝離強度との関係

Fig. 5は、圧延接合体の加熱温度とピール強度との関係を示したものである。なお、加熱時間は1.8ksであり、縦軸は加熱前のピール強度を1とした時の強度比である。各接合体のピール強度は、温度の増加とともに一端増加した後急激に低下する。また、CSとの組み合わせでは、アルミ板中のMg濃度が高いほどピール強度はより低温で低下している。一方、SS/A1(R)では、873Kでピール強度が急激に低下する。温度増加とともに一端ピール強度が増加するのは、加熱によって界面付近で拡散が起こり、ミクロな欠陥が消滅してより強固に接合されたためと考えられる。一方、温度が上昇してピール強度が低下するのは、界面での拡散によってIMC層が生成され、IMC層とアルミ板の界面で剝離が容易に起こるようになるからである。Fig. 5は加熱時間が一定の場合の結果であるが、逆に加熱温度を一定にすると、加熱時間の増加とともにピール強度は低下し、ピール強度が低下する時間は、加熱温度が高いほど短時間側に移行する。この結果は、従来結果³⁾と一致している。

Fig. 6は、圧延接合体でIMC層の厚さとピール強度の関係を示したものである。ピール強度は、いずれの場合もIMC層の厚さ増加とともに急激に低下し、 $2 \mu m$ 程度でほぼ0と

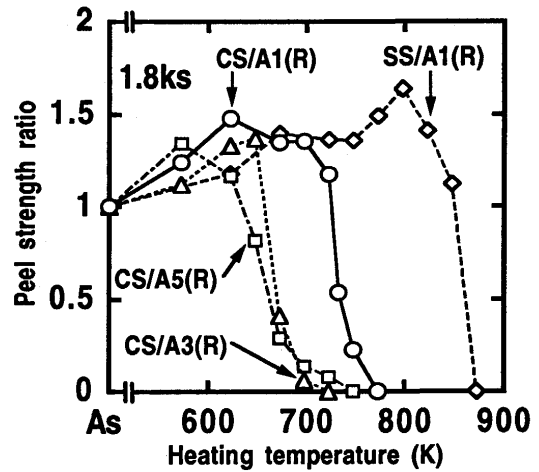


Fig. 5. Effect of heating temperature on peel strength of bonding sheets.

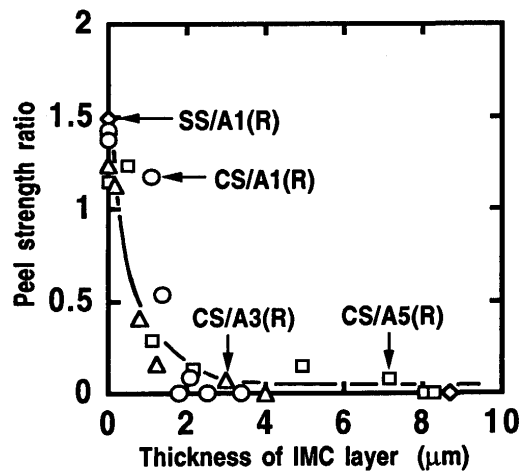


Fig. 6. Effect of thickness of intermetallic compound (IMC) layers on peel strength of bonding sheets.

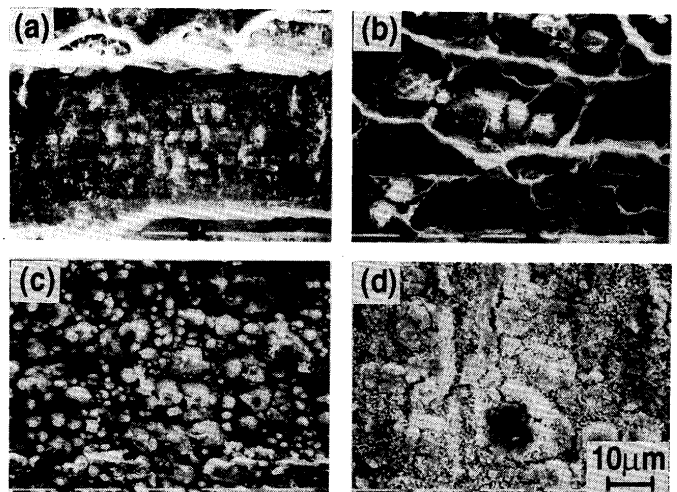


Fig. 7. SEM micrographs of peeled surfaces of bonding sheets.
 (a) CS/A1(R) Before heating (b) CS/A1(R) 723K, 1.8ks
 (c) CS/A1(R) 773K, 1.8ks (d) CS/A5(R) 773K, 1.8ks

Table 5. Relation between heating temperature and types of intermetallic compound (IMC) (○; Present, △; Possible, ×; Non).

Bonding sheet	Heating temperature (K)	Type of intermetallic compound		
		FeAl ₃	Fe ₂ Al ₅	FeAl ₂
CS/A1(R)	673	×	×	×
	723	△	△	×
	773	○	○	×
	823	○	○	×
	873	○	○	×
CS/A5(R)	673	△	○	×
	723	○	○	×
	773	○	○	△
	823	○	○	△
	873	○	○	△
SS/A1(R)	673	×	×	×
	723	×	×	×
	773	×	×	×
	823	×	×	×
	873	○	○	△

Heating time ; 1.8ks

なる。森井らは⁶⁾、ステンレス鋼とアルミの拡散接合で、IMC層厚さが10 μ m以上で接合強度が低下すると報告しているが、本結果はそれよりはるかに低い値であり、IMC層の厚さが1.0~1.5 μ m程度でせん断強さが低下するという迎らの報告³⁾と一致している。

Fig. 7は、CS/A1(R)とCS/A5(R)の加熱前後の剥離面(CS側)をSEMで観察した結果である。加熱前のCS/A1(R)では、IMCの組織は観察されずA1がCS側に付着した組織が観察された³⁾。一方、723K、1.8ksの条件で加熱した場合にはIMCが部分的に生成されていた。また、773K、1.8ksの条件では、全面に渡って球状のIMCが観察された。一方、CS/A5(R)の773K、1.8ksでもIMCが観察されたが、その形態はCS/A1(R)の場合とは異なっていた。このことから、接合体の種類によって生成されるIMCの種類が異なっているものと考えられた。なお、A1、A5側の剥離面でも観察を行ったが、剥離がIMCとアルミ板の界面で起こるため、IMCが剥離した後のアルミ板の組織が観察された。

3・3 接合界面で生成されるIMCの種類

圧延接合体の界面で生成されたIMCの種類を調べるために、加熱時間1.8ksの試験片のCS側、SS側の剥離面でX線回折測定を行った。結果をTable 5に示す。CS/A1(R)の界面

では、723K以上でFeAl₃とFe₂Al₅の生成が認められた。一方、CS/A5(R)の界面では、648K以上でFeAl₃とFe₂Al₅の生成が認められ、773K以上ではFeAl₂も生成されている可能性がある。CS/A3(R)では、CS/A5(R)と同じ結果であった。また、SS/A1(R)の界面では、873K以上でFeAl₃とFe₂Al₅の生成が認められ、FeAl₂も生成されている可能性がある。各接合体でIMCの種類が異なっているのは、界面におけるFeとAlの拡散の容易さが異なっているためと考えられた。各温度で加熱時間を変化させ、IMCの種類を調べた結果では、加熱温度・時間の増加とともにAlリッチからFeリッチなものへと変化していくことがわかった⁴⁾。IMCの種類として、FeAl₃、Fe₂Al₅、FeAl₂、FeAl、Fe₃Alが知られているが³⁾、今回はこの内Alリッチ側の3種類のIMCの生成が認められている。

4. 結言

(1) 鋼板/アルミ板接合体の界面では、加熱によってIMCの生成・成長が認められた。IMCの生成温度は、鋼板とアルミ板の組み合わせによって異なっていた。

(2) IMC層の成長は拡散律速に従い、その時の活性化エネルギーの値は116~235kJ/molであった。IMC層の成長速度は、アルミ板中にMgが含まれると、また、アルミ板の圧下率が増加すると増加し、ステンレス鋼板を用いると減少した。

(3) 鋼板/アルミ板接合体の剥離強度は、2 μ m以上のIMC層が生成されると急激に低下した。

(4) 鋼板/アルミ板の界面で生成されたIMC層は、FeAl₃、Fe₂Al₅、FeAl₂であった。

文 献

- 1) 及川初彦, 斉藤 亨, 吉村 尚, 永瀬隆夫: 鉄と鋼, 83 (1997), 629.
- 2) 大家正二郎: 神戸製鋼技報R&D, 39 (1989)3, 61.
- 3) 迎静雄, 西尾一政, 加藤光昭, 井上季明, 住友賢治: 溶接学会論文集, 12 (1994), 528.
- 4) 柴田浩二, 諸住正太郎, 幸田成康: 日本金属学会誌, 30 (1966), 382.
- 5) 幸田成康, 諸住正太郎, 金井 章: 日本金属学会誌, 26 (1962), 764.
- 6) 森井 泰, 藤田幾雄: 溶接技術, 22 (1974), 20.
- 7) 今泉重威: 軽金属溶接, 22 (1984), 408.
- 8) 川勝一郎, 北山誠二: 軽金属溶接, 14 (1976), 415.
- 9) 金属データブック, 日本金属学会編, 仙台, (1994), 471.
- 10) 米光誠: 住友軽金属技報, 34 (1993), 81.
- 11) 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).