Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ 過冷却合金組成のインサート金属箔積層材を用いた SUS304 板材/CP-Ti 板材抵抗スポット溶接[†]

青木 拓也* 山本 篤史郎**

Resistance Spot Welding of SUS304/CP-Ti Plates Using Inserted Stacking Metal Foils with Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ Supercooling Alloy Composition

by

Takuya AOKI* and Tokujiro YAMAMOTO**

Dissimilar metallic joining was performed by resistance spot welding of SUS304/CP-Ti plates, where stacking of Zr, Cu and Al foils with Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ supercooling alloy composition were placed between the plates as inserted materials. The microstructure in nuggets depends on the stacking sequence of the inserted foils. The size of cavity formed in the nuggets was smallest, no cracks were found in the nuggets and the welding boundary between the nugget and the SUS304 plate was undulated finely for the welded specimen exhibiting the highest tensile shear strength. No metallic glassy phase was found in the nuggets, but the composition of crystalline phase formed in the nuggets was close to high glass-forming alloy, i.e. high supercooling alloy, Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀.

Key words:

Dissimilar welding, Insert materials, Supercooling, Metallic glasses

1 緒 言

航空機、鉄道、自動車など輸送機器の運用に必要な燃料とそれに伴い発生する二酸化炭素排出量の低減に有効な手段として、金属構造材料を適材適所に用いるマルチマテリアル化が注目されている。マルチマテリアル化では異なる種類の材料を組み合わせることが不可欠であるため、異種金属接合はその重要性がかつて無いほど増大している。

ところが、鋼とアルミニウム合金のような典型的な組み合わせであっても、特定の条件に最適化した場合などを除けば、汎用的な異種金属接合は困難なことが多い。代表的な理由として、第一に、接合を高温で行った後に室温に冷却される過程で発生する熱応力により接合部が破壊する例が挙げられる¹⁾。第二の理由は、接合により異種金属が混合された際に、脆性な金属間化合物相が生じてクラックが生じることがある点である^{2),3)}。

これらの問題の解決策のひとつが、接合部にインサート材を用いる方法である。これまでに、接合する母材の種類組み合わせや接合方法に応じて様々なインサート材が提案されている⁴⁾。しかし、母材によって用いるインサート材が異なることから、従来とは異なる組み合わせの母材を異種金属接合する場合、新たにインサート材を探索する必要がある。これには膨大な時間と経験が求められるため、これまで異種金属接合の普及を妨げてきた

要因のひとつとなっている。

そこで、接合部を過冷却合金化するようなインサート材を用いれば、母材に関わらず多種多様な異種金属接合に適用できる可能性がある。接合部が一般的な合金の場合、接合後に冷却が始まると直ちに結晶化するため、結晶化温度と室温との温度差が大きい。接合母材の形状変化を考慮しなければ、熱応力はその温度差に比例するため、熱応力を抑制するためには、結晶化温度を低下すればよい。したがって、接合界面の結晶化温度を下げるためには接合界面を過冷却合金化することが効果的である。抵抗スポット溶接では、アーク溶接と比較して接合界面に局所的に生じる熱は少量であり、かつ、接合界面が母材によって迅速に冷却されるため、接合界面が急冷される可能性は十分にある。

過冷却能が高いことが知られている Zr-Cu-Al 三元系合金は共晶温度が低いため、接合界面の組成をその共晶組成に近づければ結晶化温度を大幅に低下できると期待される。また、接合部が高い過冷却能を有する場合、接合界面に非平衡相が生じることがあり、接合界面に脆い金属間化合物相ではなく、高強度の金属ガラス相や高エントロピー合金などの非平衡高強度相が生じる可能性もある。異種金属接合では接合部だけでなく、接合部と母材の界面も重要であるが、過冷却能は三元系以上の合金で特に高いことから、インサート材に過冷却合金を用いる

[†] 原稿受理 平成30年8月9日 Received Aug. 9, 2018 ©2019 The Society of Materials Science, Japan

* 宇都宮大学大学院工学研究科 〒321-8585 宇都宮市陽東
Graduate Student, Utsunomiya University, Yoto, Utsunomiya 321-8585.

** 正 会 員 宇都宮大学学術院 〒321-8585 宇都宮市陽東
Academic Association, Utsunomiya University, Yoto, Utsunomiya 321-8585.

ことは接合部に様々な種類の元素が含まれることを意味しており、急冷中の限られた時間内に接合部と母材の界面で原子が相互拡散して十分な接合強度を示すことが期待される。

抵抗スポット溶接は汎用性が高いため、接合部を過冷却合金化することにより様々な異種金属接合が可能となれば、その応用が進むと期待される。そこで本研究では、SUS304 と CP-Ti の板材を抵抗スポット溶接で接合する際に、過冷却能の高い Zr-Cu-Al 三元系合金を形成するように Zr, Cu, Al の金属箔を積層したものをインサート材として用いて、その接合強度と接合部の微細組織について調査した。

2 実験方法

厚さ 1 mm, 長さ 20 mm, 幅 8 mm の SUS304 板材と CP-Ti 板材を抵抗スポット溶接で接合した。接合の際は SUS304 板材と CP-Ti 板材の間にインサート材として、厚さ 0.05 mm の Zr 箔材を 3 枚, 0.01 mm の Cu 箔材を 6 枚, 0.011 mm の Al 箔材を 2 枚、それぞれ積層したものを挿入した。この箔材の組み合わせは、同じ面積の箔材が溶解した際に合金組成が $\text{Zr}_{50.2}\text{Cu}_{39.5}\text{Al}_{10.3}$ となるように決定した。これは過冷却能が高いことで知られる $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ 合金とほぼ同じ組成である。Fe と Ti の金属間化合物である TiFe_2 相と TiFe 相は融点がそれぞれ 1427°C と 1317°C である。 $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ 合金の液相線温度は 827°C 以下でガラス転移温度は 433°C と報告されているので³⁾, $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ 合金をインサート材として用いる事で、凝固開始温度が 500~1000K 程度低下し得る。よって熱応力を十分抑制できる。また、金属箔の積層順序は Table 1 ならびに Fig. 1 に示す 4 種類とし、それぞれ試料 P, Q, R, S とした。Zr-Al, Zr-Cu

Table 1 Stacking sequence of inserted metallic foils.

Specimen	Stacking sequence of inserted metallic foils
P	SUS304 plate/Al/Zr/Cu/Cu/Zr/Cu/Cu/Zr/Cu/Al/Ti plate
Q	SUS304 plate/Cu/Al/Zr/Cu/Cu/Zr/Cu/Cu/Zr/Al/Cu/Ti plate
R	SUS304 plate/Cu/Zr/Cu/Al/Zr/Al/Cu/Cu/Zr/Cu/Ti plate
S	SUS304 plate/Cu/Zr/Al/Cu/Cu/Zr/Cu/Cu/Al/Zr/Cu/Ti plate
T	SUS304 plate/Ti plate (without inserted metallic foils)

Fig. 1 Schematic illustration of spot welding and stacking sequence of inserted metallic foils.

Fig. 2 Spot-welded specimens for tensile shear tests.

の元素の組み合わせは混合エンタルピーの負の絶対値が大きく、混合時に大量の熱を発生することが知られている^{6,7)}。そこで、接合時に混合熱が発生して溶解しやすい箔材の積層順序を選択した。なお、 $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ 合金組成では金属ガラス薄帯を作製可能であるのでインサート材として用いることも可能である。しかし、接合では母材とインサート材の間に原子が拡散することが重要であるため、本研究では拡散に必要な熱が生じるよう、純金属箔の積層材を用いた。

抵抗スポット溶接は市販のポータブル溶接機（大同興業 ART-7902）を用いて行った。溶接電流は 390A, 溶接時間は 0.25s, 圧力は 600N であった。比較のため、同じ溶接条件で、インサート金属箔積層材を用いずに接合した試料 T も作製した。

接合した試料の接合強度を評価するため、インストロン型試験機で引張速度 0.0167 mm s^{-1} で引張せん断試験を行った (Fig. 2)。母材厚さが 1 mm, その間に挿入した金属箔積層材の厚さが 0.232 mm で薄いため、引張試験のチャックに試料を取り付ける際にスペーサーを用いなかった。すべての試料が接合部で破断したため、その円状の痕跡から接合部の面積を見積もって最大せん断応力を算出した。

接合した試料を樹脂中に埋め込んで、おおむね接合部中央付近の断面が観察できるように試料切断ならびに機械研磨を行った。接合部の断面組織を走査電子顕微鏡 (SEM) の組成像で観察した。また、組成分析を波長分散型の電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) で、相の同定を X 線回折実験 (XRD) で、それぞれ行った。XRD には Cu K α 線を用い、組成分析は 5 点の平均値を示した。

さらに、断面組織観察結果に関連して、Fe 粉末と Al 粉末をそれぞれ 10mg ずつ混合した試料、Ti 粉末と Al 粉末を 10mg ずつ混合した試料について示差熱分析 (DTA) を 0.67K/s の昇温速度で行い、Fe と Al, Ti と Al が反応開始する温度を測定した。

3 結果と考察

Fig. 3 SEM cross sectional microstructure of the nugget at the boundary of the spot-welded SUS304 and CP-Ti plates in specimen T, where a stack of metallic foils was not inserted.

金属箔積層材を母材間に挿入せずに抵抗スポット溶接を行った試料 T の接合部の断面組織写真を Fig. 3 に示す。接合部に TiFe₂ 金属間化合物相が生じ、その内部には多数のクラックが発生した。Ti-Fe 二元系合金は 70at.%Ti 付近の共晶組成近傍でアモルファス形成能を有するが限定的であり⁸⁾、また、Ti, Fe を含む三元系合金では代表的な金属ガラス・アモルファス合金が存在しないため、接合部を過冷却化するためにはガラス形成能の高いインサート材が必要である。

次に、インサート材に金属箔積層材を用いて抵抗スポット溶接を行った試料 P, Q, R, S の接合部の断面組織写真と、試料中に観察された主な領域 A~I の組成をそれ

Table 2 Composition of major region in the cross sections of the nuggets indicated in Fig. 4.

Specimen	Region	Al	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zr
P	A	0.9	0.1	0.4	2.7	0.7	49.1	46.0
	B	0.7	0.1	0.3	1.0	0.2	30.7	66.8
Q	C	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	48.4	51.1
	D	0.2	0.1	0.9	4.7	0.6	35.9	57.6
	E	2.2	0.0	10.6	43.3	3.3	13.1	27.5
R	F	1.6	3.2	0.5	2.1	0.2	46.6	45.8
	G	1.0	0.7	0.2	0.9	0.1	33.9	63.4
S	H	10.9	0.0	0.1	0.6	0.1	31.2	57.1
	I	8.2	0.0	0.0	0.1	0.0	51.0	40.7

ぞれ Fig. 4 と Table 2 に示す。図中の矢印はクラックを示す。用いた金属箔積層材全体の組成は同じ Zr_{50.2}Cu_{39.5}Al_{10.3} であるにも関わらず、接合部には様々な特徴が観察された。全体的に接合部に含まれる Al 濃度が低いことから、接合時に最初に融解した Al が電極によって接合部の外側に押し出されている可能性がある。

Fig. 4(a)は試料 P の断面組織写真である。接合部は母材である SUS304 板材と CP-Ti 板材の間で一定の厚さの層状になっているのではなく、立体的に母材とインサート金属箔積層材が混合していた。接合部には大小様々な空隙が観察され、クラックも生じていた。母材と接合部の界面は SUS304 側と CP-Ti 側のいずれも平滑であった。最大せん断応力は 168~248MPa を示し、結果に幅があった。

Fig. 4(a)中に A で示した領域の組成はほぼ Zr-Cu 二元系で Zr₅₀Cu₅₀に近い組成であった。Fig. 5 に示すように、ZrCu 相は B2 型構造を有する中間相で、徐冷すると ZrCu 相が

Fig. 4 SEM cross sectional microstructures of the nuggets at the boundary of the spot-welded SUS304 and CP-Ti plates with inserted metallic foils in specimen P, Q, R, and S.

Fig. 5 Zr-Cu binary alloy phase diagram in the vicinity of the ZrCu B2 phase⁷⁾.

Fig. 6 High magnification SEM backscattering electron image in region A in Fig. 4(a). Arrows indicate martensite relief.

ら $\text{Zr}_7\text{Cu}_{10}$ 相と Zr_2Cu 相に拡散変態する⁹⁾。この ZrCu 相は急冷により B2 相から B19' 相にマルテンサイト変態を生じることが知られている^{10),11)}。試料 P においても SEM 像を注意深く観察すると、領域 A で Fig. 6 に示すようにマルテンサイト変態により生じた起伏が観察された。なお、マルテンサイト変態は無拡散変態なので、組成像ではマルテンサイトバリエーションはコントラスト差を生じないはずであるが、本試料ではたまたま結晶方位差や表面起伏により反射電子強度に差が生じたものと考えられる。中間層 ZrCu 相が $\text{Zr}_7\text{Cu}_{10}$ 相と Zr_2Cu 相の平衡相に拡散変態せずに、マルテンサイト変態を生じたことから、接合界面は確かに急冷されていることがわかった。

Fig. 7(a) に試料 P の接合部断面全体の XRD パターンを示す。母材である SUS304 板材と CP-Ti 板材の他に、インサート積層材に用いた Zr 箔と Cu 箔の回折ピークが観察された。しかし、接合部に生じた金属間化合物相は、回折ピークを生じるほど含まれていなかった。また、金属ガラス相の存在を示すハローも XRD パターンには観察さ

れなかった。 ZrCu や Zr_2Cu などの金属間化合物相のピークが検出されると期待される 40 度付近の回折角付近について接合部の微小部 XRD 実験も行ったが、Fig. 7(b) に示す通り母材とインサート箔材のほかに、新たに接合によって生じた相の回折ピークは観察されなかった。試料中に閉める接合部の割合を考慮すると同様の結果が予想されたため、本研究ではその他の試料の接合部断面の XRD パターンは測定しなかった。

試料 Q の断面組織写真を Fig. 4(b) に示す。試料 P と異なり、接合部は層状であった。接合部には大きな空隙が観察されたが、クラックは観察されなかった。母材と接合部の界面は、CP-Ti 側が平滑であったのに対し、SUS304 側は大きな凹凸が観察された。最大せん断応力は 137~331 MPa であり、試料によって大きな差があった。接合部で最も広い領域を占める C と D はそれぞれ $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$ と $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{40}$ に近いほぼ二元系の組成であり、過冷却を比較的生じ易い組成である。接合部の過冷却能が比較的高かったことが、本試料の接合部にクラックが生じていない理由のひとつと考えられる。この試料の接合部と SUS304 板材の界面付近には Fe を 43at.% 含む領域 E が存在し、接合部と SUS304 板材の間で相互拡散を生じたことを示している。また相互拡散で生じた化合物相により、その界面は凹凸状であった。

試料 R の断面組織写真を Fig. 4(c) に示す。試料 P と同様に、接合部では母材とインサート材が立体的に混合していた。接合部には大きな空隙とクラックが観察された。母材と接合部の界面は SUS304 側と CP-Ti 側のいずれも平

Fig. 7 XRD pattern of the cross section of specimen P. (a) the nugget, plate and inserted foils, and (b) the nugget.

滑であった。最大せん断応力は 130~429MPa で、本研究で最も高い値と低い値を示した。接合部の大部分は試料 Q と同様に Zr₅₀Cu₅₀ に近いほぼ二元系の組成であったが、接合部に空隙とクラックが生じた。

試料 S の断面組織写真を Fig. 4(d) に示す。接合部は母材とほぼ平行な層状であった。接合部にはごく小さい空隙が観察されるがその数は少なく、クラックは観察されなかった。母材と接合部の界面は、CP-Ti 側は平滑であったが、SUS304 側は細かい波状であった。最大せん断応力は 205~276MPa で、試料 P, Q, R と比較すると幅が小さかった。接合部には Zr₆₀Cu₃₀Al₁₀ に近い三元系組成の領域があり、本研究で作製した試料中で接合部の過冷却度が最も高かったと考えられる。空隙が少ないこととクラックが生じなかったことは接合部の合金の高い過冷却度と対応している。接合部と SUS304 板材の界面を高倍率で観察したところ、Fig. 8 に示す様に、試料 Q と同様だが細かい凹凸が生じていた。こうした凹凸界面が SUS304 板材側にのみ生じた理由の一つとして、Fe と Ti が溶融した Al と反応を開始する温度が考えられる。Al 粉末と Fe 粉末の混合試料と Al 粉末と Ti 粉末の混合試料について DTA 測定を行った結果を Fig. 9 に示す。Al 粉末と Fe 粉末の混合試料は、660℃で Al 粉末が融解した後、直ちに Al と Fe 粉末が反応して発熱を生じた。一方、Al 粉末と Ti 粉末の混合試料では、Al 粉末が融解してしばらくした後、約 800℃で反応を開始した。インサート材に用いた元素のうち、Fe ならびに Ti 中で最も拡散速度が大きい元素が Al である。したがって、Al との反応開始温度が低い Fe を主成分として含む SUS304 板材との界面の形状が CP-Ti 板材より先に変化したと考えられる。

爆着や電磁圧接では接合界面が波状であると高い接合強度を示すと報告されている^{12)~15)}。これらの報告では 2 種類の母材がかみ合って凹凸状の界面を形成している。本研究で凹凸を生じた界面は接合部と母材の SUS304 板材の間のみであるため、界面の形状が必ずしも接合強度を向上しなかったと考えられる。

試料 P, Q, R は試料 S と比べて最大せん断応力に幅があった。応力集中を生じる空隙やクラックの発生は試料によって個体差があったためであると考えられる。この結果は、試料の個体差を少なくするためには、混合熱の発生に不可欠な Al 箔を、混合熱が接合部全体に伝播するよう、インサート金属箔積層材の中央部に配置することが必要であることを示唆している。

4 まとめ

SUS304 板材と CP-Ti 板材の抵抗スポット溶接において、その接合界面に過冷却能の高い合金を生じる Zr, Cu, Al からなる金属箔積層材をインサート材として配置し、異種金属接合が困難である原因の一つである、熱膨張率の差に起因して生じる残留応力を抑制することを試みた。

接合部の組成が高過冷却能を有する Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ となるよう積層した金属箔をインサート材として用いることに

Fig. 8 High magnification SEM backscattering electron image of the boundary between the SUS304 plate and the nugget in Fig. 4(d).

Fig. 9 DTA traces of the mixture of (a) Al and Fe powder and (b) Al and Ti powder.

より、接合部に生じるクラックの数を大幅に抑制できた。さらに、金属箔の積層順序によって、接合部の空隙生成も抑制できたほか、接合部と母材の界面の形状が波状になるなどの変化が生じた。応力集中を生じる空隙やクラックが存在すると接合強度のばらつきが大きくなった。

本研究は、東北大学金属材料研究所研究部ならびに附属新素材共同研究開発センターとの共同研究（課題番号 18K0051, 18G0040）により行った。また、本研究の一部では、公益社団法人軽金属奨学会研究補助金ならびに公益社団法人池谷科学技術振興財団単年度研究助成のご支援を賜った。

参考文献

- 1) E.M. Anawa and A.G. Olabi, "Control of welding residual stress for dissimilar laser welded materials", Journal of Materials Processing Technology, Vol. 204, No. 1-3, pp. 22-33 (2008).
- 2) R. Borisutthekul, T. Yachi, Y. Miyashita and Y. Mutoh, "Suppression of intermetallic reaction layer formation by controlling heat flow in dissimilar joining of steel and aluminum alloy", Materials Science and Engineering A, Vol. 467, No. 1-2, pp. 108-113 (2007).
- 3) T. Morishige, A. Kawaguchi, M. Tsujikawa, M. Hino, T. Hirata and K. Higashi, "Dissimilar welding of Al and Mg alloys by

- FSW", *Materials Transactions*, Vol. 49, No. 5, pp. 1129-1131 (2008).
- 4) J.-M. Park, K.-Y. Kim, K.-K. Kim, K. Ito, M. Takahashi and M.-H. Oh, "Effects of insert metal type on interfacial microstructure during dissimilar joining of TiAl alloy to SCM440 by friction welding", *Metals and Materials International*, Vol. 24, No. 3, pp. 626-632 (2018).
 - 5) Y. Yokoyama, T. Yamasaki, P.K. Liaw and A. Inoue, "Study of the structural relaxation-induced embrittlement of hypoeutectic Zr-Cu-Al ternary bulk glassy alloys", *Acta Materialia*, Vol. 56, No. 20, pp. 6097-6108 (2008).
 - 6) A. Takeuchi and A. Inoue, "Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element", *Materials Transactions*, Vol. 46, No. 12, pp. 2817-2829 (2005).
 - 7) F.R. Boer and D.G. Perrifor, "Cohesion in metals", (1988) Elsevier Science Publishers B.V.
 - 8) U. Mizutani, Y. Hoshino and Y. Yamada, "Amorphous gokin sakusei no tebiki", pp. 154-155 (1986), AGNE Gijutsu Center.
 - 9) D. Arias and J.P. Abriata, in "Binary alloy phase diagrams, 2nd ed. Vol. 2", Eds. T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian and L. Kacprzak, p. 1511 (1990) ASM International.
 - 10) D. Schryvers, G.S. Firstov and A.V. Kotko, "Unit cell determination in CuZr martensite by electron microscopy and X-ray diffraction", *Scripta Materialia*, Vol. 36, No. 10, pp. 1119-1125 (1997).
 - 11) J.W. Seo and D. Schryvers, "Defect structures in CuZr martensite, studies by CTEM and HRTEM", *Journal de Physique IV* Vol. 7, No. C5 pp. 149-154 (1997).
 - 12) K. Shanthala and T.N. Sreenivasa, "Review on electromagnetic welding of dissimilar materials", *Frontiers of Mechanical Engineering*, Vol. 11, No. 4, pp. 363-373 (2016).
 - 13) T. Itoi, A.B. Mohamad, R. Suzuki and K. Okagawa, "Microstructure evolution of a dissimilar junction interface between an Al sheet and a Ni-coated Cu sheet joined by magnetic pulse welding", *Materials Characterization*, Vol. 118, pp. 142-148 (2016).
 - 14) R.N. Raelison, D. Racine, Z. Zhang, N. Buiron, D. Marceau and M. Rachik, "Magnetic pulse welding: Interface of Al/Cu joint and investigation of intermetallic formation effect on the weld features", *Journal of Manufacturing Processes*, Vol. 16, No. 4, pp. 427-434 (2014).
 - 15) K.-J. Lee, S. Kumai, T. Arai and T. Aizawa, "Interfacial microstructure and strength of steel/aluminum alloy lap joint fabricated by magnetic pressure seam welding", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 471, No. 1-2, pp. 95-101 (2007).