鋼板/アルミニウム板接合体の界面における ミクロ構造と金属間化合物の生成

及川 初彦*・斉藤 亨*²・吉村 尚*³・切山 忠夫*⁴

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

Hatsuhiko OIKAWA, Tohru SAITOH, Takashi YOSHIMURA and Tadao KIRIYAMA

Synopsis : This paper deals with the relation between the microstructure and the formation of intermetallic compound (IMC) at the interfaces of the bonding sheets. The bonding sheets, steel/aluminum alloy (CS/A5) and stainless steel/pure aluminum (SS/A1), were produced by hot rolling. From the results of TEM observation, it was found that aluminum or chromium oxide films were existed and the IMC were formed locally at the interfaces of the bonding sheets. Two or three types of the IMC composed of columnar structure were formed at the interfaces of the bonding sheets after heating. The oxide films remained at the IMC/aluminum interfaces of the CS/A5 bonding sheets. The specific crystallographic orientation relationship was recognized at the SS/IMC interfaces of the SS/A1 bonding sheets. It was considered that the formation of the IMC were greatly effected by the oxide films existed at the interfaces of the bonding sheets.

Key words : cold rolled steel sheet ; stainless steel sheet ; aluminum sheet ; rolling ; bonding condition ; interface ; microstructure ; bonding strength.

1. 緒言

著者らは、鋼とアルミニウム(以下、アルミと略す)の固相接合メカニズム解明を目的として、圧延法で接合された鋼板/アルミ板接合体の最適接合条件や界面のミクロ構造を明らかにし¹⁾、また、鋼板/アルミ板界面での金属間化合物(以下、IMCと略す)の生成条件や成長挙動を明らかにした²⁾。本稿では、鋼板/アルミ板界面のミクロ構造とIMCの生成挙動をTEMで観察し、それらの関係を明らかに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)、および2種類のアルミ板(A1, A5)を用いた。化学組成をTable 1に示す。接合法は前報¹⁾と同様で、CSとA5の接合は小型の通電加熱圧接装置で、また、SSとA1の接合は大気中での熱間圧延で行った。圧延用素材、作製した接合体の種類、加熱・圧延条件をTable 2に示す。作製した接合体

の試験片は、いずれも板幅20mmの2層接合体(CS/A5, SS/A1; 以下、圧延接合体と略す)であった。

2・2 接合界面におけるTEM観察

圧延接合体の界面でIMCを生成させるため、2・1で作製した接合体から10×10mmの試験片を切り出し、大気炉中で加熱・保持して空冷した。加熱条件は、CS/A5では673K, 0.9ks, SS/A1では873K, 0.3ksとし、界面でIMCが部分的に生成されるような条件を選んだ。この試験片と加熱前の試験片の界面をTEMで観察した。

Table 1. Chemical composition of steel and aluminum sheets used in roll 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
A5 (A5052-O)	0.09	0.27	0.03	0.04	2.48	0.19	0.01	0.01

平成9年6月30日受付 平成9年8月19日受理 (Received on June 30, 1997; Accepted on Aug. 19, 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 (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 [Sheet type]	Thickness (mm) [Al ratio]	Reduction (%)	Heating method	Heating condition	Bonding method	Atmosphere
CS/A5 [CS/A5]	0.90 [0.60]	9.5(CS) 10.2(A5)	Direct resistance heating	1158K (CS)	Rolling	Nitrogen-gas
SS/A1 [SS/A1]	0.93 [0.59]	5.2(SS) 30.8(A1)	Furnace	723K, 1.8ks (SS, A1)		Air

Fig. 1. TEM micrographs at interfaces of bonding sheets before heating.
(a) CS/A5 (b) SS/A1

TEM観察用の試験片は、界面に垂直な方向から薄板材を切り出し、機械研磨した後、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の条件で行い、制限視野電子線回折法でIMCの同定を行った。

また、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；約30nm)を行った。

3. 実験結果および考察

3・1 加熱前の界面のミクロ構造

Fig. 1は、加熱前のCS/A5とSS/A1の界面を観察した結果である。CS/A5の界面は滑らかであり、そこでは、所々でA5側に向かって凸形状になっている白い層状組織(図中A)が観察された。一方、SS/A1の界面では多少凹凸が観察され、層状組織も観察された。なお、両者とも界面に欠陥は存在しなかった。

Fig. 2は、CS/A5とSS/A1の界面で格子像を撮影した結果である。白い層状組織(凸部を含む)を中心にCS/A5の界面を観察したのが(a)であるが、A5側で非晶質構造に現れる特徴的なコントラスト(図中A)が観察された³⁾。この部分をEDXで分析すると、AlとOの他にわずかなMgも検出されることから、この部分はMgを含んだAlの非晶質酸化膜であるものと考えられた。この酸化膜は、A5表面の酸化膜が界面に残存したものと考えられ、ほとんどの部分に存在し、CSとA5はこれを介して接合されていた。酸化膜中にMgが含まれていたのは、A5表面の酸化膜中にMgが含まれてい

Fig. 2. TEM micrographs at interfaces of bonding sheets before heating.
(a) CS/A5 (b) CS/A5 (c) SS/A1

たか⁴⁾、熱間での圧延接合の際にA5中のMgが界面に拡散したためと考えられる。なお、CS/A1の界面にもAlの非晶質酸化膜は存在している¹⁾。また、1.3mol%以上のMgを含んだAl-Mg合金同士の拡散接合では、接合中にMgが界面に拡散してAlの非晶質酸化膜を還元し、MgOの結晶粒子が生成されることがわかっている⁵⁾。一方、CS/A5の別の界面で観察したのが(b)であるが、A5側の凸部ではA5とは明らかに異なった格子像(図中B)が観察された。この部分をEDXで分析するとFeとAlが検出され、また、Fe₂Al₅と考えられる格子面が観察されることから、Al酸化膜の周辺で局部的にIMCが生成されているものと考えられた。なお、全般的には、界面のほとんど(a)の場所が観察された。CS/A1ではAl酸化膜が存在する部分でIMCは生成されていなかった⁶⁾、CS/A5では酸化膜が存在する部分でもIMCが生成されていた。この事実から、MgはIMCの生成をより容易にす

る働きをするのではないかと推測された。なお、界面でCSとA5の特定な結晶方位関係は認められなかった。

一方、(c)で示したように、SS/A1のほとんどの界面では、SS側でCrの結晶酸化膜が(図中C)、また、A1側でAlの非晶質酸化膜(図中D)が観察された¹⁾。Cr酸化膜の組成をEDXで分析し、また、制限視野での電子線回折を行った結果、この酸化膜は Cr_2O_3 と Cr_3O_4 であることがわかった。このCr酸化膜は、圧延接合前の大気中加熱でSS表面に生成されたものであると考えられ、通常大気中でSS表面に生成される酸化膜と一致している⁶⁾。なお、SS/A1の界面では局部的なIMCの生成は認められなかった。また、SSとA1の特定な結晶方位関係も認められなかった。さらに、CS/A5とSS/A1の界面でEDX分析を行い元素の拡散状態を調べたが、いずれの場合も、30nm以上の元素の拡散は認められなかった¹⁾。

3・2 加熱後の界面のミクロ構造

Fig. 3は、加熱後のCS/A5とSS/A1の界面を観察した結果である。CS/A5の界面では((a)), 1 μm 程度の舌状IMCが局部的に生成されており、主にA5側に向かって成長している。また、このIMCは約100~200nmの柱状組織から構成されている。柱状組織数本が入る制限視野(0.5 μm)でIMCの電子線回折像を撮影すると((b)), 回折像はデバリーシェラー環になっており、やや配向性は認められるものの全体的には多結晶構造になっていた。デバリーシェラー環

を解析すると、 Fe_2Al_5 に対応する格子面が得られ、また、IMCのEDX分析でも、Feに対して約2倍のAlが検出されることから、この舌状IMCは、 Fe_2Al_5 ではないかと考えられた。この結果は、前報²⁾の結果と一致している。なお、加熱後のCS/A5の界面では、 Fe_2Al_5 の他に FeAl_3 も生成されていた²⁾。また、IMCが柱状組織で構成され、電子線回折で配向性が認められたのは、 Fe_2Al_5 がC軸方向に優先成長するためである⁷⁾。一方、SS/A1の界面((c))でも舌状のIMCが生成されているが、その数はCS/A5に比べて少なく0.3mmの範囲に3~4個の割合である。SS/A1の界面に生成されたIMCも柱状組織から構成されており、主にA1側に向かって成長している。0.5 μm の制限視野でIMCの電子線回折像を撮影すると((d)), デバリーシェラー環に多種の格子面が現れていることから、2種類以上のIMCが混在している可能性がある。加熱後のSS/A1の界面では、 Fe_2Al_5 、 FeAl_3 、 FeAl_2 が生成されていることがわかっており²⁾、このIMCは、これらが混在したものと考えられる。なお、IMCをEDXで分析すると、Feに対して約2倍のAlが検出されることから、 Fe_2Al_5 の存在は確認できた。

ところで、CS/A5とSS/A1の界面では局部的にIMCが生成されていたが、IMCが生成されている部分とそうでない部分を比較するために、IMCが生成されていない部分についても界面の観察も行った。その結果、両者とも加熱前と同じ組織(Fig. 1, Fig. 2参照)であることがわかった。このことから、IMCは界面の生成され易い箇所優先的に生成され、その生成のされ易さは界面に存在する酸化膜と深く関係しているものと考えられた。

Fig. 4は、CS/A5、SS/A1の界面に生成された舌状IMCの中央部で、IMC/A5界面とIMC/A1界面を観察した結果である。CS/A5では、IMC/A5界面で非晶質層(図中A)が観察された。この非晶質層をEDXで分析すると、AlとOの他に比較的高い濃度のMgが検出されることから、この酸化膜はAlとMgの非晶質酸化膜(Fig. 2参照)であるものと考えられた。この酸化膜はIMC/A5界面のほとんどの部分で観察され、酸化膜が無くIMCとA5が直接接している部分はごくわずかであった。なお、IMC/A5界面では、所々でクラックが発生していた。また、IMCとA5との間で特定な結晶方位関係は見出せなかった。一方、SS/A1では、IMC/A1界面でA1とIMCが直接接しており、加熱前にSSとA1の界面で観察されたCr酸化膜やAlの非晶質酸化膜は観察されなかった。また、A1とIMCとの間で特定な結晶方位関係は見出せなかった。

前報²⁾で述べたように、加熱後のCS/A5の界面では、A5側からIMC/A5界面に向かってMgが拡散している。そこで、この結果をさらにミクロなオーダーで調査するために、IMCとA5の界面付近でEDX分析を行った。その結果をTable 3に示す。IMC内では、Feに対して約2倍のAlが検出されるほか、微量のMgも検出されている。一方、IMC/

Fig. 3. TEM micrographs and electron diffraction patterns of intermetallic compound (IMC) formed at interfaces of bonding sheets. (a), (b) CS/A5 (c), (d) SS/A1

Fig. 4. TEM micrographs at aluminum/IMC interfaces of bonding sheets.
(a) CS/A5 (b) SS/A1

Table 3. Results of EDX point analysis at interface of CS/A5 bonding sheet. (mol%)

Element	IMC	IMC/A5	A5
Fe	34.00	0	0
Al	65.21	87.74	94.97
Mg	0.79	12.26	5.03
Al/Fe	1.92	-	-

A5界面では、A5内に比べて高い濃度のMgが検出された。しかし、IMC/A5界面から30nm以上離れたA5内ではMg濃度は低下している。なお、A5側ではFeは検出されず、Feの拡散領域はなかった。これらの結果は、先のEPMA分析の結果²⁾とも一致している。加熱前のCS/A5の界面にはAl酸化膜が存在しているが(Fig. 2)、その断面をEPMAで線分析すると界面でMgの濃化は認められない²⁾。したがって、IMC/A5界面で高い濃度のMgが検出されたのは、加熱によってMgがCS/A5界面に拡散し、Al酸化膜の一部が還元されてMg酸化膜に変化したためだと考えられる⁵⁾。さらにMgの拡散が進むと、Al酸化膜は全てMg酸化膜になり、形状も粒子状に変化するため、界面でのFeあるいはAlの拡散が容易になり、IMCの生成は助長されるものと考えられる。一方、CSとIMCの界面付近でも分析を実施したが、CS内ではAlやMgは検出されず、これらの拡散領域はないことがわかった。また、SS/A1についても分析を行ったが、先のEPMA分析²⁾と同じ結果が得られた。

Fig. 5 は、舌状IMCの中央部でCS/IMC界面とSS/IMC

Fig. 5. TEM micrographs at steel/IMC interfaces of bonding sheets.
(a) CS/A5 (b) SS/A1

Fig. 6. TEM micrograph of chromium oxide layer around intermetallic compound (IMC) at interface of SS/A1 bonding sheet.

界面を観察した結果である。CS/A5ではCSとIMCが界面で直接接しており、IMC/A5界面の場合とは異なってAlの酸化膜は存在していなかった。また、CSとIMCの間では、特定の方位関係は認められなかった。一方、SS/A1でもSSとIMCが界面で直接接しており、加熱前にSS/A1界面に存在したCr酸化膜やAl酸化膜の存在は認められなかった。SSとIMCとの方位関係について調べると、Fe(111)に対して面間隔0.21nmのIMCの格子が平行な関係になっており、Feの(111)に対してエピタキシャル成長している。この格子は、FeAl、FeAl₂またはFe₂Al₅のものであると考えられるが、明確な結論は得られていない。

Fig. 6 は、SS/A1界面に生成された舌状IMCの端部で、Cr酸化膜を中心に界面を観察した結果である。IMCは界面

のCr酸化膜の欠陥部でSS側からA1側に向かって生成されており、A1側ではIMCがCr酸化膜のある部分にも回り込んで成長している。Fig. 6の中央部に見えるのがCr酸化膜(Cr_2O_3)であるが、IMC端部のCr酸化膜の厚さは、通常界面に存在するCr酸化膜に比べて3倍以上も厚くなっている。なお、写真右側がA1側に回り込んで成長したIMCであり、左側がSS側である。IMCの端部付近を観察すると、あたかもIMCの成長に伴って端部のCr酸化膜が押し縮められ、Cr酸化膜の厚さが厚くなったかのように見える。そこで次に、CS/A5とSS/A1界面におけるIMCの生成メカニズムについて考察する。

Fig. 7は、CS/A5, SS/A1の界面構造と加熱によるIMCの生成過程を模式図で表したものである。加熱前のCS/A5の界面にはAlの非晶質酸化膜が存在し、IMCが局部的に生成されている(A)。IMCが生成されている場所は、Fig. 2の(a), (b)を見る限りではAl酸化膜中のようなものである。次にCS/A5を加熱すると、Mgが界面に向かって拡散しAl酸化膜の一部はMg酸化膜に変化する。一方、FeとAlはAl酸化膜のより容易な所で拡散し、これらが結合して局部的に界面で舌状のIMCが生成される(B)。この際、界面に存在していたAl酸化膜は、IMCの成長とともにIMC/A5界面に押し出され、その部分に残留する。一方、加熱時間の経過とともにAl酸化膜はMg酸化膜(MgO)になり、その形態も粒状に変化していく⁵⁾。その結果、界面でのFeとAlの拡散が容易になり、IMCの生成・成長は助長されて、IMC/A5界面で粒状

のMg酸化物を残存したままIMC層が成長するものと考えられる(C)。なお、アルミ板中のMg濃度が高いほど、また、加熱温度が高いほどMg酸化物が粒状になり易くなるため⁵⁾、IMCの成長速度は増加する。

一方、加熱前のSS/A1の界面にはCrの結晶酸化膜とAlの非晶質酸化膜が存在し、IMCは生成されていない(A)。SS/A1を加熱すると、Cr酸化膜の欠陥部でAl酸化膜を介したFeとAlの拡散が起こり、界面で舌状のIMCが局部的に生成される(B)。この際、IMC両端のCr酸化膜は両端に押されて縮み、その部分の厚さは通常の部分に比べて厚くなる。また、IMCはCr酸化膜が存在するA1側にも回り込んで生成される。ところで、加熱前に存在していたAl酸化膜は、IMC/A1およびSS/IMCどちらの界面にも存在していなかった。IMCが生成されていない部分ではCrとAl酸化膜が存在していることから、IMCが生成された部分ではAl酸化膜が消滅したものと考えられる。アルミ同士の拡散接合ではAl酸化膜は消滅し難いことがわかっており^{8,9)}、IMCが生成された場合になぜAl酸化膜が消滅したかについては明確ではない。理由のひとつとしては、以下のことが考えられる。すなわち、IMCの成長速度が非常に早いためにAlの拡散速度が間に合わず⁷⁾、Al酸化膜中のAlがIMCの生成に消費され、結果としてAlとOが分離したのではないかと考えられる。また、分離後のOの挙動についても明かではないが、A1またはIMC中に拡散するのではないかと推測される。一方、時間の経過とともに界面で十分拡散が行われるようになるとIMCが層状に成長する(C)。この場合には、界面に存在するCr酸化膜が拡散の障害になるが、Cr酸化膜は加熱中に母材中のSiやMnによって還元されて消滅するため^{8,9)}、界面の拡散バリアが無くなりIMCは層状に成長すると考えられる。いずれにせよ、この酸化膜の消滅挙動についてはいまだ明らかではなく、今後、検討する予定である。

ところで、銅板/アルミ板接合体の界面では、加熱によってIMC層が成長すると、IMC層とアルミ板の界面で剥離が生じるようになる。これは、アルミ板とIMC層で結晶構造や熱膨張係数が違うことが関係しているのではないかと推測される。すなわち、異なる結晶構造のものが生成されることによって界面での結合力が低下したり、熱膨張係数の差によって加熱後の冷却時に熱応力が発生し、剥離が生じやすくなるためではないかと考えられる。そこで、それぞれの結晶構造や熱膨張係数の値を比較した。銅板/アルミ板接合体の界面では、アルミ板側から FeAl_3 , Fe_2Al_5 , FeAl_2 , FeAl が生成されるため²⁾、Fe, Alを含めてこれら物性値をTable 4に示す¹⁰⁾。Alは立方晶であるが、アルミ板側に生成される FeAl_3 は斜方晶であるため、両者の結晶構造は大きく異なっている。これに対して、 α -Fe, γ -Feは立方晶であり、銅板、ステンレス鋼板側で生成される FeAl , FeAl_2 は立方晶と正方晶であるから、両者の結晶構造は比較的近い。一方、熱膨張係数の値を比較すると、アルミ板側では熱膨

Fig. 7. Reaction model at interfaces of bonding sheets.
(a) CS/A5 (b) SS/A1

Table 4. Comparison of crystal system and linear expansion coefficient.

Compound	Crystal system and crystal parameter	Linear expansion coefficient (K ⁻¹)
FeAl ₃	Orthorhombic a=47.43, b=15.45, c=8.07	-
Fe ₂ Al ₅	Orthorhombic a=7.675, b=6.403, c=4.203	15.0X10 ⁻⁶
FeAl ₂	Triclinic a=7.609, b=16.916, c=4.869 $\alpha=89.49$, $\beta=122.65$, $\gamma=90.54$	17.9X10 ⁻⁶
FeAl	Cubic a=2.895	18.9X10 ⁻⁶
Al	Cubic a=4.049	23.9X10 ⁻⁶
α -Fe	Cubic a=2.866	11.7X10 ⁻⁶
γ -Fe	Cubic a=3.60	18.2X10 ⁻⁶

張係数の差が大きい、鋼板およびステンレス鋼板側ではアルミ板側に比べて熱膨張係数の差は小さい。このように、アルミ板側では結晶構造が大きく異なっており、かつ熱膨張係数の差も大きいため、IMC層の成長に伴ってIMC層とアルミ板の界面で剥離が生じたのではないかと推測される。また、これ以外にも、IMC層とアルミ板の界面で空隙が生じることが原因であるという説もあり¹¹⁾、この問題については、今後、さらに詳細に検討する予定である。

4. 結言

(1) 鋼板/アルミ板接合体の界面にはAlの非晶質酸化膜が、また、ステンレス鋼板/アルミ板接合体の界面にはCrの結晶酸化膜とAlの非晶質酸化膜が存在していた。前者では、局部的にIMCが生成されていた。

(2) 加熱後の接合体界面では、柱状晶で構成された2～3種類の金属間化合物が生成されていた。

(3) 鋼板/アルミ板接合体では、IMCとアルミ板の界面に一部Mg酸化膜に変化したAl酸化膜が残存していた。一方、鋼板とIMCの界面には酸化膜が存在していなかった。また、それぞれの界面で特定な結晶方位関係は認められなかった。

(4) ステンレス鋼板/アルミ板接合体では、IMCとアルミ板の界面およびステンレス鋼板とIMCの界面で、CrとAlの酸化膜は残存していなかった。また、IMCとアルミ板の界面では特定な結晶方位関係が認められなかったが、ステンレス鋼板とIMCの界面では一定の結晶方位関係が認められた。

(5) 接合体の界面に存在する酸化膜の存在形態は、IMCの生成に大きな影響を及ぼすものと考えられた。

最後に、本研究で多大な御協力をいただいた、永瀬隆夫氏、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, 齊藤 亨, 吉村 尚, 永瀬隆夫: 鉄と鋼, **83** (1997) 629.
- 2) 及川初彦, 齊藤 亨, 永瀬隆夫, 切山忠夫: 鉄と鋼, **83** (1997) 641.
- 3) 坂田茂雄: 電子顕微鏡の技術, 朝倉書店, 東京, (1982).
- 4) 米光 誠: 住友軽金属技報, **34** (1993), 81.
- 5) 小谷啓子, 池内建二, 松田福久: 溶接学会論文集, **14** (1996), 382.
- 6) ステンレス鋼便覧第3版, ステンレス協会編, 日刊工業新聞社, 東京, (1995), 362.
- 7) 柴田浩二, 諸住正太郎, 幸田成康: 日本金属学会誌, **30** (1966), 382.
- 8) 大橋 修, 田沼欣司, 吉原一紘: 溶接学会論文集, **3** (1985), 152.
- 9) 大橋 修, 田沼欣司, 吉原一紘: 溶接学会論文集, **3** (1985), 477.
- 10) 森井 泰, 藤田幾雄: 溶接技術, **22** (1974), 20.
- 11) 細田直江, Liu Yang, 京極好孝, 須賀唯知: 回路実装学会誌, **11** (1996), 510.