

摩擦攪拌接合した A7075 および A6N01 アルミニウム合金の塩水噴霧サイクル試験による腐食挙動

雲 暁勇^{1,*1} 本橋 嘉信² 伊藤 勉^{2,*2} 浅野 俊之³ 平野 聡⁴

¹茨城大学大学院理工学研究科

²茨城大学工学部超塑性工学研究センター

³茨城県工業技術センター

⁴株式会社日立製作所日立研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 70, No. 1 (2006), pp. 96-105

© 2006 The Japan Institute of Metals

Corrosion Behavior during Cyclic Salt Spray Test of Friction Stir Welded A7075 and A6N01 Aluminum Alloys

Xiaoyong Yun^{1,*1}, Yoshinobu Motohashi², Tsutomu Ito^{2,*2}, Toshiyuki Asano³ and Satoshi Hirano⁴

¹Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316-8511

²Research Center for Superplasticity, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316-8511

³Ibaraki Industrial Technology Institute, Higashi-Ibaraki-gun 311-3195

⁴Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Hitachi 319-1292

A cyclic neutral-salt spray test, CCT, has been applied to friction-stir-welded A7075 and A6N01 aluminum alloys and corrosion behavior in each region of stirred-zone (SZ), thermo-mechanically affected zone (TMAZ), heat affected zone (HAZ) and base metal (BM) in the joints are studied. Weight loss, appearance of corroded regions, depth of corrosion and so forth were examined by means of optical and scanning electron microscopies and violet laser color 3D profile microscope. Energy dispersive X ray spectroscopy, EDS, analysis was made on SZ, TMAZ, HAZ and BM regions of the joints. It was found that the region of the TMAZ/HAZ boundary and around it was most susceptible to corrosion among the four regions in both of the FSWed A7075-T6 and A7075-O alloys. The EDS result showed that Cu might be enriched in the TMAZ/HAZ region. It seemed that a main cause of the susceptibility to corrosion in the TMAZ/HAZ region was due to the formation of the second phase particles containing Cu in them in the region. We presumed that the Cu atoms migrated from SZ to TMAZ/HAZ during FSW process that brought about sharp temperature and internal stress gradient in the alloy, which would lead to the enrichment of Cu in the TMAZ/HAZ region. Meanwhile, the FSWed A6N01-T5 alloy showed excellent corrosion resistance under CCT for 1000 h.

(Received August 5, 2005; Accepted November 29, 2005)

Keywords: A7075 and A6N01 aluminum alloys, friction-stir-welding, corrosion behavior, cyclic neutral-salt spray test

1. 緒 言

摩擦攪拌接合(Friction Stir Welding; FSW)¹⁻⁶⁾法が開発されてから約14年が経過した現在、鉄道車両、航空機、自動車などへの実用化が拡大しつつある。さらに最近では、微細加工、組織制御および表面処理などの派生技術に関する研究も盛んに行われるようになってきている⁷⁻⁹⁾。ところで、A7075合金などの時効硬化性高力アルミニウム合金は、航空機用構造材料などとして広く用いられてきているが、最近このような高力アルミニウム合金の接合にFSW法が有効なことが分かってきた。すなわち、従来溶融溶接等が不可能または不向きであったCuを含むA7XXX系アルミニウム合金の接合に

FSWが適用でき、航空機等の実用的な接合法の一つとして注目されている。

航空機等に用いられる構造材は、海洋雰囲気に触れるため、海水等の腐食性環境下における腐食挙動、とくに高力アルミニウム合金をFSWにより接合した部材の腐食挙動を調べることは、FSWを航空機等の接合法として実用化するためには重要である。しかし、Cuを含むA7XXX系アルミニウム合金の腐食挙動については、応力腐食割れ(SCC)¹⁰⁾等に関し多くの研究があるが、FSW継手の腐食挙動に関する研究はまだ十分とはいえない。とくに長時間の中性塩水噴霧サイクル試験(Cyclic Corrosion Test: CCT)のような、より実環境に近い実用性に重点をおいた腐食挙動の研究はまだほとんど検討されていない。FSW継手組織は一般に攪拌部(Stirred Zone; SZ)、熱-機械影響部(Thermo-Mechanically Affected Zone; TMAZ)、熱影響部(Heat Affected Zone; HAZ)および母材(Base Metal; BM)からなっており、腐食挙動も各部で異なることが予想される。

*1 茨城大学大学院生(Graduate Student, Ibaraki University)

*2 現在：日本大学工学部総合教育科(Present address: Department of General Studies, College of Engineering, Nihon University)

本研究では、A7075 アルミニウム合金の T6 材(人工時効材)と O 材(焼鈍材)の FSW 継手に 5%NaCl 水溶液で中性塩水噴霧サイクル腐食試験を施し、FSW 継手の SZ, TMAZ, HAZ および BM 部の腐食挙動を、主に実用的な視点から調べた。また腐食のメカニズムについても定性的な検討を行った。さらに、耐食性に優れる A6N01 アルミニウム合金 T5 材の FSW 継手に対しても同様の試験を実施し、A7075 アルミニウム合金との比較を行った。

2. 試験方法

2.1 供試材

供試材には、突合せで FSW 処理を行った A7075 アルミニウム合金圧延板(板厚 3 mm の T6 材および O 材)と A6N01 アルミニウム合金押出材(板厚 6 mm の T5 材)の 2 種類を用いた。その化学組成を Table 1 に示す。また、FSW 条件を Table 2 に示す。

腐食用試験片形状は FSW 継手から、Fig. 1 に示すように FSW 継手部について 3 種類の異なる表面、すなわち上面、

Table 1 Chemical compositions of alloys studied (in mass%).

Materials	Zn	Mg	Cu	Cr	Fe	Si	Mn	Ti	Al
A7075	5.59	2.26	1.52	0.24	0.21	0.07	0.06	0.02	bal.
A6N01	0.02	0.44	0.14	0.01	0.17	0.58	—	0.02	bal.

Table 2 Processing parameters used for FSW of A7075 and A6N01 alloys.

Alloys	Shoulder diameter of tool	Probe length	Probe diameter	Rotation rate	Travelling speed	Tool inclination
7075-T6 7075-O	14(mm)	2.4(mm)	6(mm)	1500 (rpm)	300 (mm/min)	3 deg.
6N01-T5	20(mm)	5.7(mm)	8/6(mm)	1400 (rpm)	550 (mm/min)	3 deg.

下面および横断面を精密カッターで切出した。形状は長さ：95 mm，幅：45 mm，板厚：(A7075 合金；3 mm，A6N01 合金；6 mm)の長方形である。

2.2 耐食性評価法

腐食試験には、Ascott 社製の CC-450 複合サイクル腐食試験機を用いた。供試材の耐食性評価方法は、塩水噴霧-湿潤-乾燥のサイクル試験とした。試験条件は 5%NaCl 水溶液を試験温度 $35 \pm 1^\circ\text{C}$ で、1 サイクルが噴霧(4 h)-湿潤(2 h)-乾燥(2 h)の計 8 h で、総時間 48 h と 1000 h の 2 種類とした。Table 3 に試験条件の詳細を示す。なお、比較として同様の試験条件で母材の CCT 試験も行った。腐食減量は、JISZ2371(2000)による質量法を用い、CCT 腐食前の試料質量と、CCT 腐食試験直後乾燥について NaCl を除く水洗、乾燥後、化学的方法(22°C の硝酸(密度 1.42)、3 分間)により試料面に付着した腐食生成物を除去し、流水で水洗いし十分に乾燥後の試料との質量差を腐食面積で除した値とした。

2.3 腐食形態の観察

供試材のマクロ組織の観察は、CCT 腐食試験の前後にお

Table 3 Cyclic salt spray test condition for FSWed A7075 and A6N01 alloys.

1. Salt spray	
(1) Temperature in container	$35 \pm 1^\circ\text{C}$
(2) Concentration of salt in solution	$5\% \pm 0.5$
2. Wet	
(1) Temperature in container	$50 \pm 1^\circ\text{C}$
(2) Relative humidity	95%RH
3. Dry	
(1) Temperature in container	$60 \pm 1^\circ\text{C}$
(2) Relative humidity	20~30%RH
4. Details of each one cycle	8 h Salt spray: 4 h Wet: 2 h Dry: 2 h

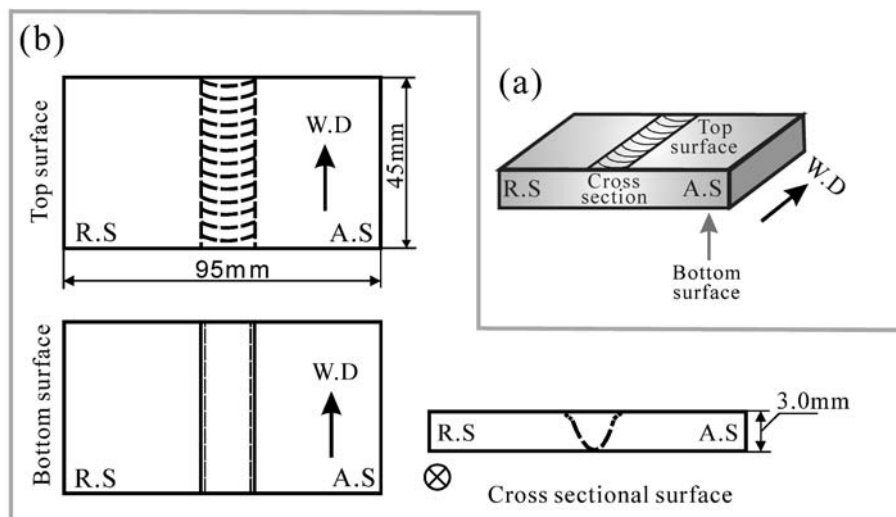


Fig. 1 Shape and size of specimen for cyclic salt spray corrosion tests. W.D: Weld direction, A.S: Advancing side, R.S: Retreating side.

いて、デジタルカメラを用いた。マイクロ組織観察および化学組成の分析には、CCT 腐食試験の前後において、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM/EDS)を用いて行った。また、腐食生成物除去後の試料最大腐食深さの測定には、カラーレーザー顕微鏡(KEYENCE VK-9500)を用いた。

3. 試験結果

3.1 腐食減量および腐食速度

FSW 継手と母材の CCT 試験後の腐食減量変化を Fig. 2 に示す。なお、Fig. 2 および後述の Fig. 3 および 4 で、横軸を対数目盛としたのは、測定を行った腐食時間がおよそ 2

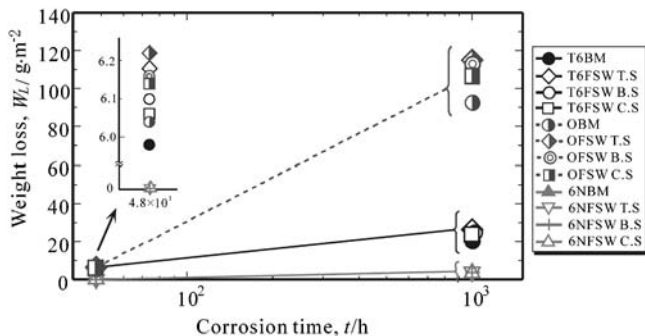


Fig. 2 Comparison of weight loss after cyclic corrosion test for 48 and 1000 hs of different specimens. T.S: Top surface, B.S: Bottom surface, C.S: Cross sectional surface.

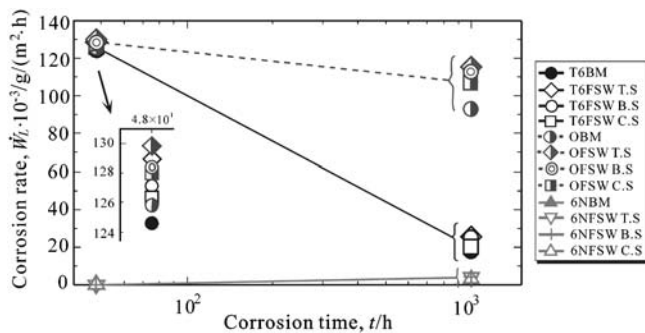


Fig. 3 Comparison of corrosion rate after cyclic corrosion test for 48 and 1000 hs of different specimens.

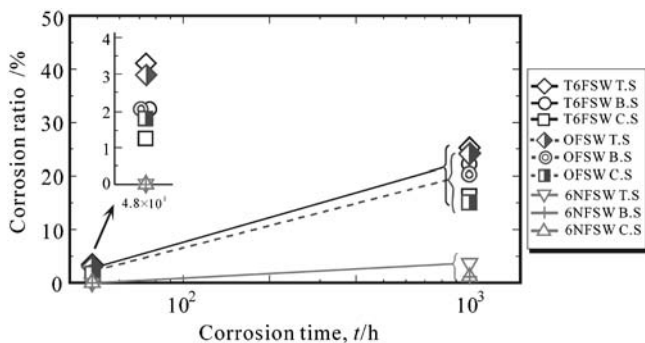


Fig. 4 Comparison of corrosion ratio evaluated on each exposed surface (T.S, B.S, C.S) after cyclic corrosion test for 48 and 1000 hs of different specimens.

桁違うためである。さて、腐食減量を測定するためにあらかじめ試験前の試料の質量を測定し、CCT 試験後腐食生成物を除去した試料の質量との差から、次式により腐食減量 W_L を求めた。

$$W_L = \frac{m_0 - m_1}{A} \quad (\text{g/m}^2) \quad (1)$$

ここで、 m_0 および m_1 は CCT 試験前および腐食生成物除去後の試験片の質量(g)、また A は塩水噴霧した表面の面積 (m^2) である。

A6N01-T5 の母材と FSW 継手の腐食減量は、腐食開始から 48 h まではいずれの表面においてもほとんどない。1000 h 後も腐食減量は小さく、いずれの表面もおおよそ 3.0 g/m^2 程度で、非常に軽微であった。一方、A7075-T6 母材および O 材母材と A7075-T6 材 FSW 継手および O 材 FSW 継手は、腐食開始から 48 h までの腐食減量は $5.98 \sim 6.22 \text{ g/m}^2$ の程度である。1000 h 後では、T6 材および O 材いずれの試験片においても FSW 継手の腐食減量は母材のそれより大きくなっている。A7075-T6 材では、母材の横断面、表面および裏面の腐食減量が約 20.2 g/m^2 に対し、FSW 継手の腐食減量では横断面、表面および裏面それぞれ約 $23.5, 25.3$ および 24.7 g/m^2 と腐食減量が大きい。他方、1000 h CCT を施した A7075-O 材では他に比べて腐食減量がかなり大きくなっている。A7075-O 材母材の腐食減量が約 92.8 g/m^2 、FSW 継手の横断面の腐食減量が約 107 g/m^2 、表面および裏面の腐食減量はそれぞれ 115 および 113 g/m^2 で、48 h 後の約 15~19 倍であった。1000 h CCT 試験後の A7075 アルミニウム合金では白い腐食生成物が多量に発生していた。特に O 材の FSW 継手のショルダー近傍や横断面の TMAZ~HAZ 領域に多かった。このような試料では腐食減量も大きくなった。

ここで、48 および 1000 h 後の腐食減量をそれぞれ 48 および 1000 h で除して求めた腐食速度と腐食時間の関係を Fig. 3 に示す。A7075-T6 および A7075-O 材の母材と A7075-T6 および A7075-O 材の FSW 継手の腐食速度は、腐食開始後 48 h 時点ではいずれもかなり大きい値を示したが、それ以後、CCT 時間の増加とともに腐食速度が低下する傾向を示すことが分かった。母材に比べ、FSW 継手の腐食速度は母材のそれよりやや大きい。Fig. 3 から、A7075-T6 に比べ、A7075-O 材の 1000 h 後の腐食減量がかかなり大きいのは、48 h 時点での腐食速度が 1000 h までの腐食試験中もあまり低下しなかつたためであることが分かる。これは、Zn や Mg, Cu などの合金添加量の多い A7075 合金のももとの耐食性に関係しているためであろう。一方、T6 材の腐食速度は時間とともに低下した。これは、7075-O 材と 7075-T6 材の熱処理履歴の違いによる析出物や組織の違いに主に起因していると推定されるが、詳細は本実験の結果からは分からない。

他方、A6N01-T5 母材および FSW 継手の腐食速度は 48 h から 1000 h までは CCT の時間経過に従い腐食速度がわずかず増加する傾向はあったが、腐食速度はかなり小さく、腐食の進行は極めて遅い。これは、A6N01 材は添加元素量が少なく、ももとの耐食性が良いためであろう。

次に、各 FSW 継手の三つの表面(T.S, B.S, および C.S)に関する CCT 試験後の腐食率を調べた(Fig. 4). 各表面の腐食率は次式より求めた.

$$\text{腐食率(\%)} = \frac{m_{\text{FSW}} - m_{\text{BM}}}{m_{\text{BM}}} \times 100\% \quad (2)$$

ここで、 m_{FSW} は FSW 継手の対象面に関する腐食減量(g/m^2), m_{BM} は BM の対象面に関する腐食減量(g/m^2)である. A7075-T6 材 FSW 継手および A7075-O 材 FSW 継手は、CCT 腐食時間が長くなるほどショルダー部近傍や熱影響部に白い腐食生成物が集中して発生する傾向があり、それらは CCT 試験後の腐食生成物除去処理により除去されるため腐食減量も大きくなっている. 腐食率は CCT 時間の経過に従いいずれの表面も母材より大きくなる傾向がある. また、横断面(C.S)の腐食率が最も小さく、ついで裏面(B.S)そして表面(T.S)が最も大きい傾向が認められる. これは T6 および O 材とも FSW 継手の体積(表面積)の大部分を占める BM がパンケーキ状組織(圧延方向に伸長した平均粒径 $79 \mu\text{m}$ の

結晶粒からなる)であること、すなわち、横断面(C.S)に現われる組織は他の面より微細な粒状に近いことに関連していると思われる.

一方、A6N01-T5 材 FSW 継手の腐食率は母材とほぼ同じく、全体的に耐食性は良好であった.

3.2 腐食後の外観

Fig. 5 は 48 および 1000 h の CCT 試験後の A7075-T6 母材および FSW 継手のマクロ的の表面状態である. 48 h の場合は母材の表面と裏面が全体的に軽灰色のようなものに覆われており、ところどころに灰褐色の小さい斑点が見られる. 一方、FSW 継手表面のショルダー部(接合ラインの内側)には光沢がかなり残っており、変色が軽微である. しかし、FSW 継手の表面のショルダー端部外側(Fig. 5-A), 裏面のショルダー端部の内側近傍には局部腐食(孔食)が見られ、さらに横断面の TMAZ~HAZ 領域付近(特にショルダーの端部の下側付近)の孔食が激しい(Fig. 5-B). いずれの表面で

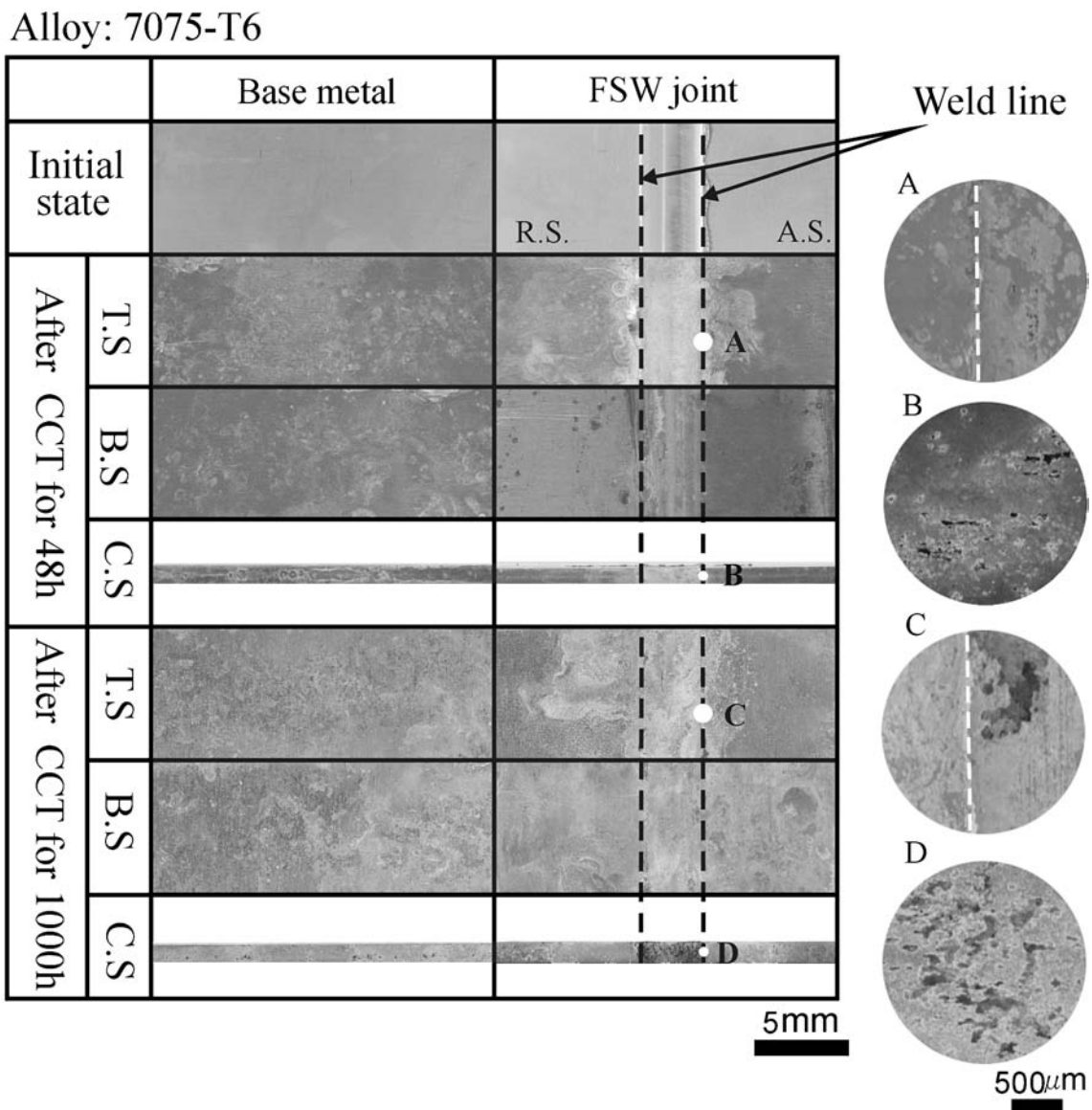


Fig. 5 Macroscopic surface appearance of FSWed A7075-T6 samples after cyclic corrosion test for 48 and 1000 hs.

も腐食時間が長くなるにつれて光沢が薄れ、1000 h の場合は 48 h に比べ、母材は全体的に灰褐色の斑点が確認された。特に FSW 継手は表面、裏面と横断面のショルダー端部付近に、48 h より顕著に孔食が発生していた (Fig. 5-C, D)。また、A7075-O 材母材および FSW 継手の 48 および 1000 h CCT 腐食後も同様な腐食傾向が見られたが、腐食損傷は T6 材より全体的に激しかった。

Fig. 6 に 1000 h CCT 腐食試験を行った A6N01-T5 合金の母材および FSW 継手の外観写真を示す。母材および FSW 継手の 3 方向の面 (表面、裏面および横断面) とともに軽い変色と軽度の灰色斑点が認められる。横断面の TMAZ~HAZ 領域に数個の孔食が認められたが、全体的な腐食損傷は軽微であった。

3.3 孔食深さの測定

Fig. 7 は、CCT 試験後の各試料の横断面の中での最大孔食深さをレーザー顕微鏡で調べた結果である。FSW 継手横断面の最大腐食深さの測定は、Fig. 7(a) のように各 FSW 継手の横断面の “Upper side”, “Center”, “Lower side” の矢印で示した位置の直線状で連続的に測定し、各領域 (SZ, TMAZ, HAZ, BM) 内の最大腐食深さを求めた。Fig. 7(b) の例から分かるように A7075-O 材には 48 h のみの CCT 腐食で TMAZ 領域に多数の孔食が集中して発生していた。48 お

よび 1000 h CCT 試験後の A7075-T6 材の TMAZ/HAZ 領域 (TMAZ と HAZ の境界を中心とする領域) と 1000 h CCT 試験後の A7075-O 材の TMAZ 領域にも同様な傾向の孔食状態が見られた。1000 h CCT 腐食した A6N01-T5 合金 FSW 継手横断面の TMAZ および HAZ 領域の孔食分布は SZ 領域と明瞭な差は見られなかった。Fig. 7(c) に各領域の中で最大の孔食深さ D_p を測定した結果を示す。A7075-T6 合金 FSW 継手では、48 および 1000 h のいずれの腐食試験でも TMAZ/HAZ 領域の孔食が深く、その深さは 48 h で約 26~40 μm であるのに対して、1000 h では 160~240 μm となった。A7075-O 材 FSW 継手の 48 h 腐食後の場合は TMAZ 領域の最大深さは約 33~66 μm , 1000 h では 140~180 μm となった。

48 h CCT 試験した A7075 合金 FSW 継手は T6 および O 材のいずれも A.S 側と R.S 側での腐食の差は見られなかったが、1000 h になると、A.S 側がより深く腐食される傾向が見られた。この理由は次のように推定される。すなわち、AS 例の方が、プローブや工具ショルダー部と被接合材との摩擦速度が RS 側より相対的に大きいため、摩擦に起因する発熱量、したがって温度上昇も大きく、FSW 処理中の温度勾配などに差が現われ、形成される組織や析出物の状態にある程度の差が生じたためであろう。各領域の比較では、A7075-T6 材では TMAZ/HAZ, O 材では TMAZ が最も腐

Alloy: 6N01-T5

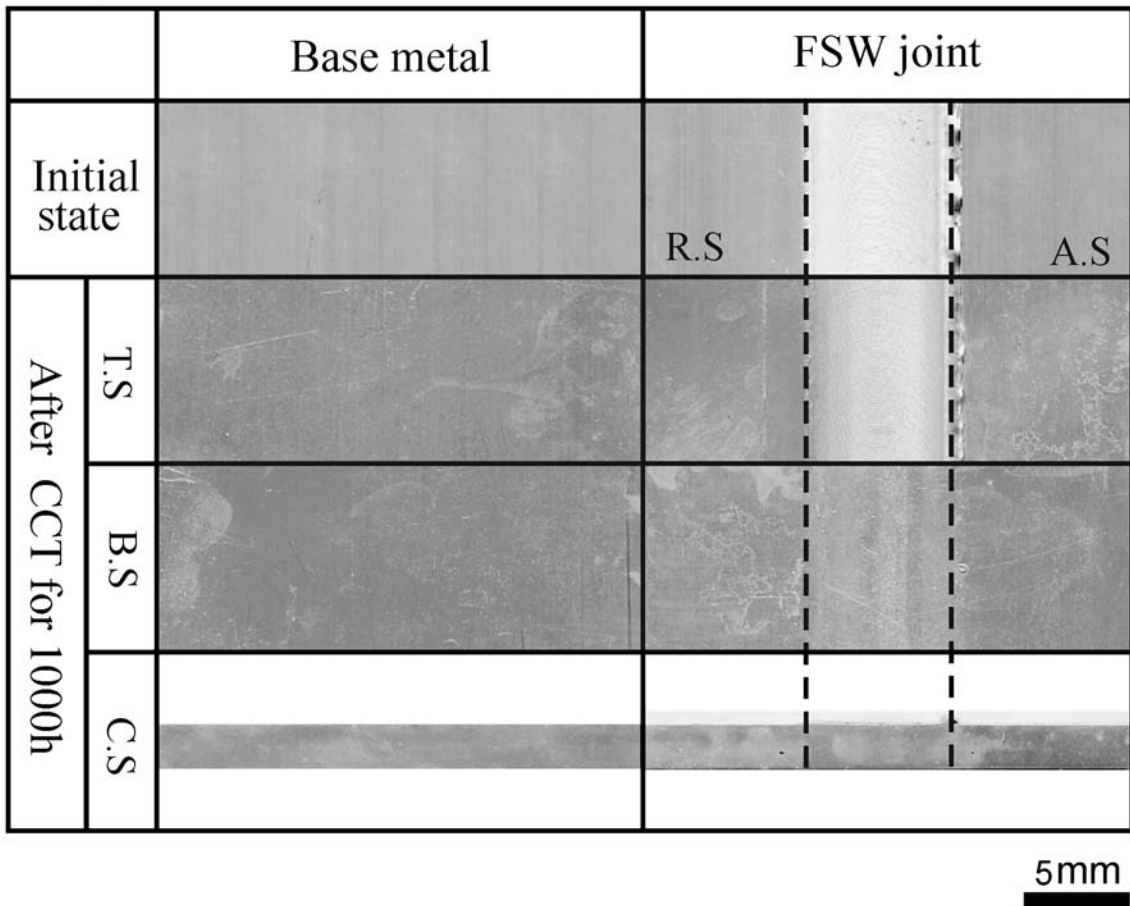


Fig. 6 Macroscopic surface appearance of FSWed A6N01-T5 sample after cyclic corrosion test for 1000 h.

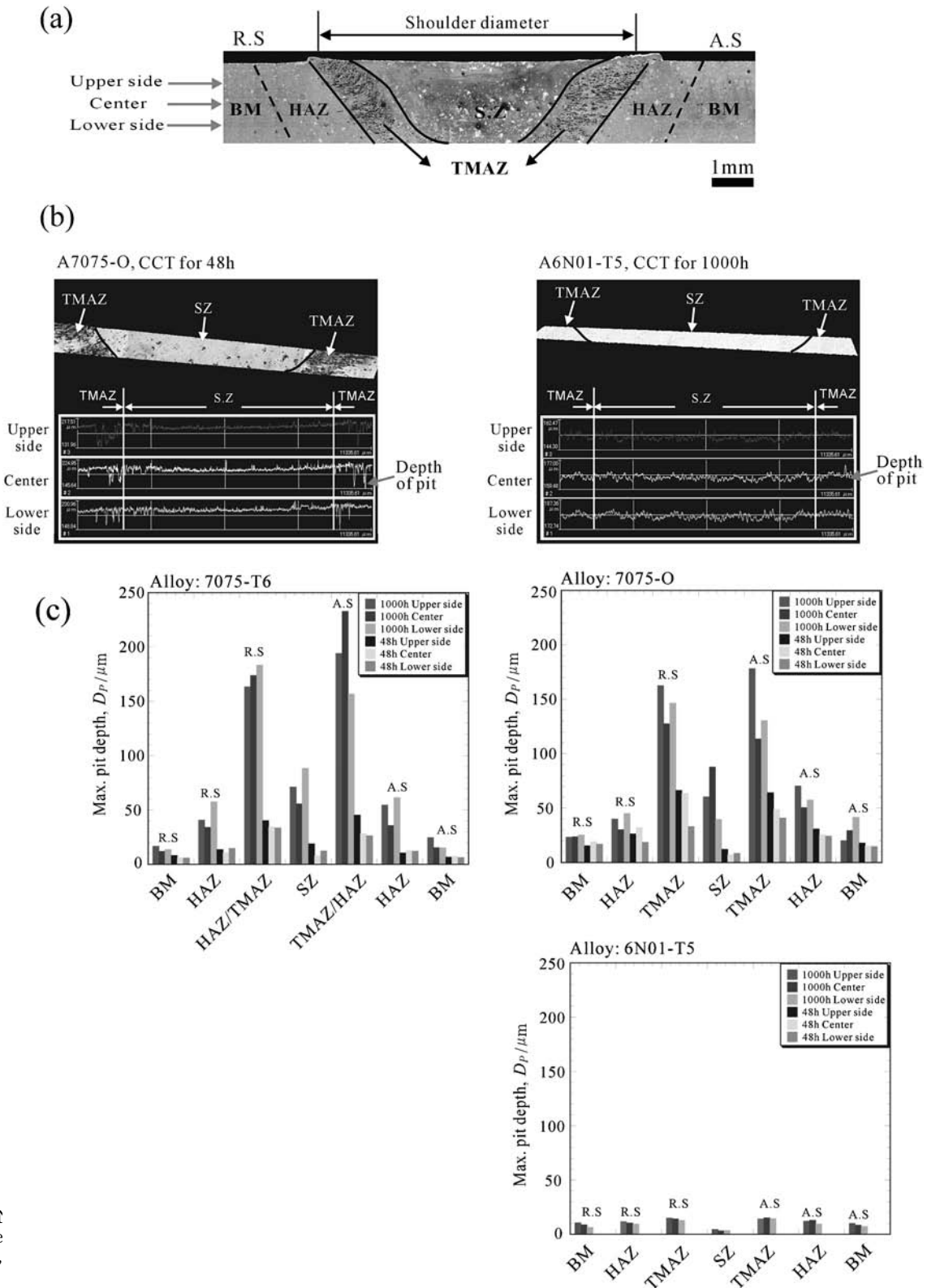


Fig. 7 and A6l cross se profiles, FSWed

食深さが大きく、次いで、SZ, HAZそしてBM部の順に腐食深さが小さくなる傾向が認められる。他方、A6N01-T5材 FSW 継手は全体的に耐食性が優れていたが、TMAZとHAZでの腐食深さがBMより大きく、またSZ内のそれはBMのそれより小さい傾向がみられた。なお、A.S側とR.S側での腐食の有意差は見られなかった。

以上より、FSW工程がA7075合金の耐食性に与える影響

についてまとめて考えると、次のようである。Fig. 2および3から、7075-T6材の1000h後の腐食減量および腐食速度をO材と比較すると、FSW継手および母材(BM)のいずれも低下している。したがって、これらはFSW工程に起因するのではなく、T6材とO材の熱処理履歴に主に起因しているものと考えられる。次にFSW継手とBMを比較すると、FSW継手の方がBMより腐食減量大きい。これはFSW

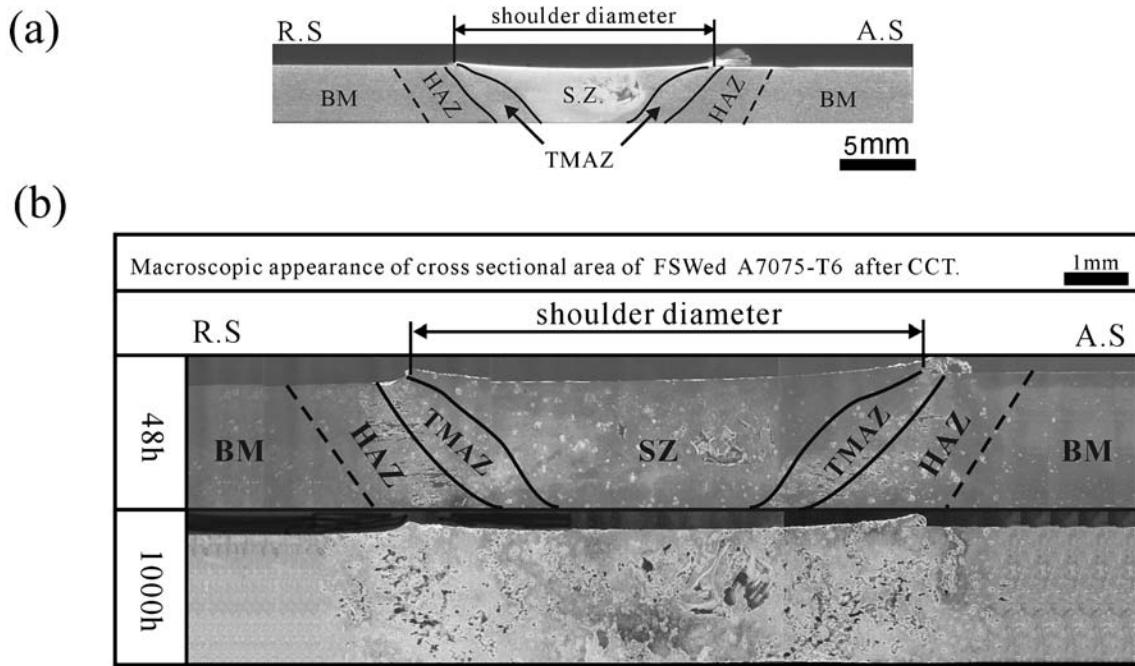


Fig. 8 (a) Macrostructural appearance of the cross sectional area of FSWed A7075-T6 alloy, (b) SEM images of FSWed A7075-T6 samples after cyclic corrosion test for 48 and 1000 hs.

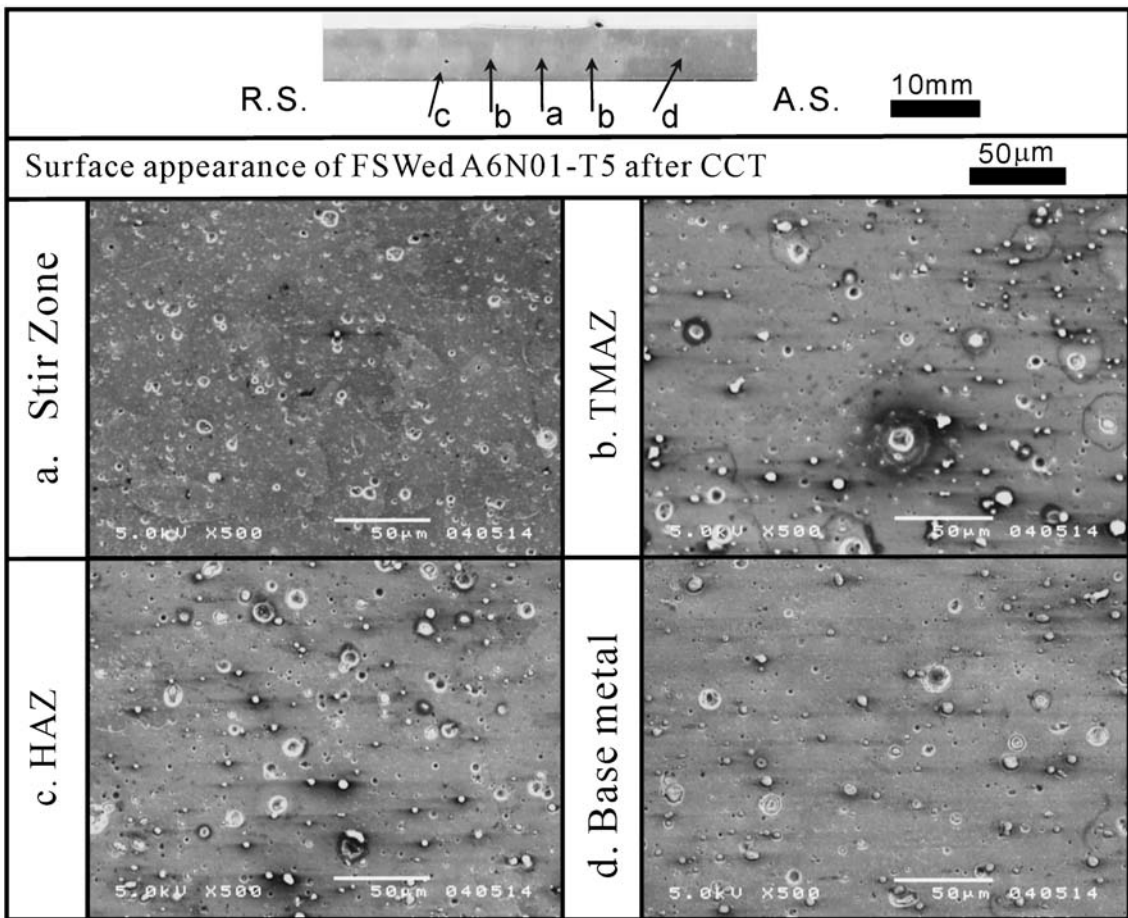


Fig. 9 SEM images of FSWed A6N01-T5 samples after cyclic corrosion test for 1000 h.

工程に起因して形成された, SZ, TMAZ, HAZ の各領域の耐食性が BM より劣化しているためと考えられる (Fig. 7 参照).

3.4 腐食形態

Fig. 8 は CCT 腐食試験前後の A7075-T6 合金 FSW 継手

横断面の写真である。一般的に、FSW 継手の横断面形状は Fig. 8(a) に示すように、接合の中心部は、プローブの挿入と撹拌により微細な組織が形成された SZ 部、その両側にシヨルダーによる撹拌と摩擦熱の影響を受けた TMAZ 部、さらにその外側に熱の影響を受けた HAZ 部および FSW の影響を全く受けない BM 部の 4 領域が形成される。Fig. 8(b) は Fig. 8(a) の 48 および 1000 h CCT 試験後の FSW 継手横断面の SZ, TMAZ, HAZ, BM 部の拡大 SEM 写真である。Fig. 8(b) から分かるように、TMAZ と HAZ の境界領域付近に孔食が集中的に発生している。さらに、CCT 時間が長くなるほど孔食の発生する領域の幅が左右に広がる傾向があった。なお、SZ 部の中心より少し右側に現われている大きな穴状欠陥は、FSW 時に生じた欠陥である。この欠陥の腐食状態は SZ 部のそれとほぼ同様であった。一方、1000 h CCT 腐食した A6N01-T5 合金 FSW 継手では、A7075 アルミニウム合金のような腐食傾向は認められなかった。ただし、Fig. 9 の SEM 像に見られるように、いずれの領域でも、析出物の周りに非常に小さな孔食が生じている。さらに、Fig. 9(b), (c) に示す TMAZ と HAZ 領域では腐食孔がやや深く形成されるが、SZ 部(Fig. 9(a))では比較的浅かった。

4. 考 察

本研究では、A7075 アルミニウム合金 FSW 継手の腐食挙動を、Zn, Mg, Cu 等の添加量が少なく耐食性の良い A6N01 合金と比較しながら、実用的な視点から調べた。その結果、A7075 アルミニウム合金継手に関して、O 材は TMAZ 領域が、また T6 材は TMAZ と HAZ の境界付近の領域が局部腐食性に敏感で孔食により最も深くまで腐食されることが分かった。航空機などのような気密性が重要な場合、実用的視点から考えると腐食減量よりも孔食の深さがより重要であろう。そこで、ここでは、その理由を定性的に検討した。最も孔食が進行した領域は、A7075-T6 合金 FSW 継手では硬さ値が最も小さくなった領域¹¹⁾と対応している。また O 材で

は TMAZ 部が最も腐食(主に孔食)された。そしてその領域の硬さは SZ から HAZ に向かって、急激に低下しているが¹¹⁾、T6 材において最も孔食が進んだ領域の硬さに近い値が含まれていた。これは T6 および O 材のいずれも、最も深くまで腐食された領域がほぼ類似した析出状態になっていることを示唆している。このことは、例えば A6063 合金 FSW 継手に関し、硬さのプロファイルは析出物の分布に強く依存し、粒径にはあまり依存しないこと¹²⁾からも推定できる。

そこで、EDS により、T6 材継手の横断面に関し、SZ 部、TMAZ と HAZ の境界部(以後 TMAZ/HAZ と表す)および BM 部の化学成分を調べた(Fig. 10)。本研究の EDS の結果は試料表面から深さ約 4 μm 程度、幅 10 μm 程度のたまねぎ状の領域からの信号をとらえていると考えられる。SZ 部は等軸粒状の平均粒径約 3 μm の領域、BM は T6 状態のパンケーキ組織(平均厚さ 8 μm)、TMAZ は一部再結晶領域を含む BM の加工組織であり、今回の EDS 結果は粒内、粒界の両方の状態を反映している、すなわち粒内と粒界析出物等の分離はできてなく、全体的な析出物の状態を反映していると考えられる。なお、Mg のピークは Al とほぼ重なってしまったためその量比の変化は分からない。

さて、EDS の結果から、SZ 領域では Cu のピークがほとんど認められないこと、TMAZ/HAZ では Cu のピークが Zn より大きいこと、一方 BM 部では Cu のピークが Zn より小さいことが分かった。この結果は、FSW 後 SZ となった領域に存在していた Cu 原子の一部が、FSW 中に生じた急激な温度勾配や内部応力勾配により TMAZ 部に移動したことを示唆する。実際、A7050-T7651 合金 FSW 継手において、SZ 中心部の Cu の濃度が粒界、粒内のいずれにおいても BM 部のそれより低下していることが報告されている¹³⁾。本研究に用いた A7075-T6 合金の FSW 継手に関する SZ 部と BM 部の TEM 観察の結果¹¹⁾は、BM 部では圧延方向に伸張した析出物が、一方、SZ 部では BM 部に比較して微細化しており、かつ TEM 上で等軸状にみえる析出物の

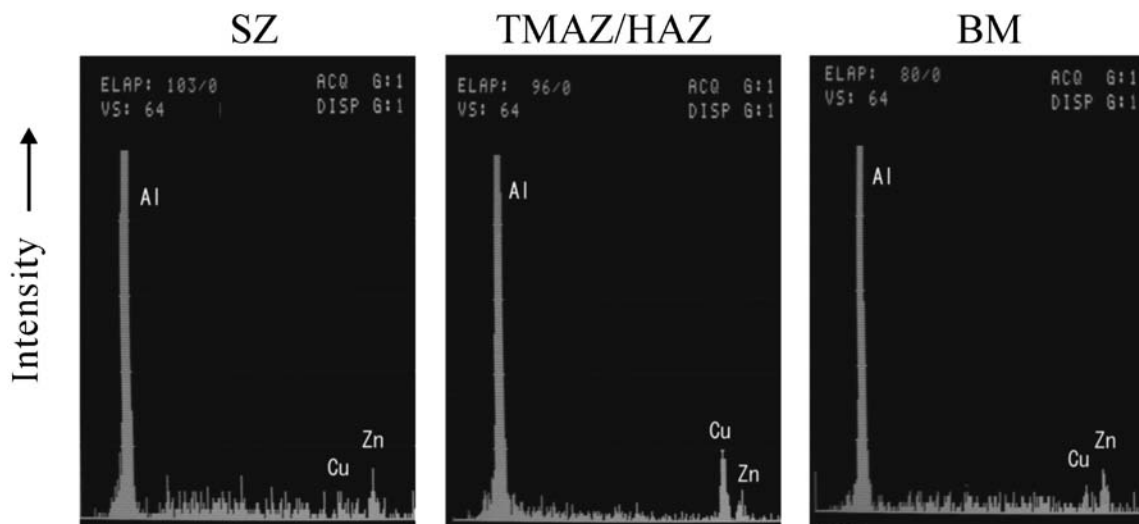


Fig. 10 EDS profiles analyzed in SZ, TMAZ/HAZ and BM regions of FSWed A7075-T6 alloy. TMAZ/HAZ is the boundary region between TMAZ and HAZ that was most heavily sensitized to corrosion.

存在を示している。このことは、FSW 処理中の温度上昇により SZ 部の析出粒子の多くが固溶し、その後の冷却中に再析出したことを示すと考えられる。事実 A7075 アルミニウム合金に関し、回転プローブの前部では FSW 中 425°C に達し、SZ 部では 480°C 近くになり析出物の固溶と再析出が生じたことが報告されている¹⁴⁾。同様に、A7050-T651 においても SZ 部および TMAZ II (一部再結晶を含む TMAZ 部のこと)においても固溶、再析出が生じたことが報告されている¹⁵⁾。すなわち、FSW 中の SZ 部では添加元素の多くが固溶状態になり、拡散移動が生じ易い状態にあったと考えられる。

本研究で用いた A7075-T6 合金 FSW 継手に関し、析出した相の同定は行っていないが、SZ 部で観察されたものは、Cu を含まない析出物¹⁶⁾が多くを占めていることが推定される。もちろん、EDS に Cu のピークが認められなかったことが、全部の Cu が TMAZ に移動したことを示す訳ではない。一方、TMAZ 部では Cu が富化されたことに起因して、 $Al_{23}CuFe_4$ 、 Al_7Cu_2Fe や $(Al, Cu)_6(Fe, Cu)$ 等の金属間化合物が多く存在しているものと推定される。後者の 2 つの金属間化合物は A7075 アルミニウム合金中に豊富に存在することが報告されている^{17,18)}。また、A7050-T7541 材に関し、FSW 中の急激な温度勾配により、析出物が SZ から BM に向かってある分布をもつこと、TMAZ 部では、FSW 中数秒間 500°C 付近に近づいたことが報告されている¹⁹⁾。これらの報告並びに上述の EDS 解析や硬さ分布の結果から、本研究の A7075 合金継手での TMAZ 部では Cu 量が SZ 部からの移動により富化し、Cu-rich の析出物が過時効に近い状態で存在して硬さを低下させ、また以下に述べるように耐食性にも影響を及ぼしたものと推定される。

上記のように考えると、TMAZ 部が他の領域よりも耐食性が劣化したことは次のように説明できる。すなわち、Andreata ら²⁰⁾は異なった調質処理を施した A7075 アルミニウム合金に関して次のことを見出した；腐食挙動は熱処理に起因する微視組織変化に強く依存し、局所的な腐食は Cu と Fe を含む金属間化合物 (Al_7Cu_2Fe 等) のところで始まること、そしてこのような Cu を含む金属間化合物の析出に起因する Cu のマトリックス中での枯渇は、局所的な attack を促進することを報告している。また、A7075 アルミニウム合金に関し、Cu の粒界近辺での枯渇は時効に対して非常に敏感であることが知られている²¹⁾。ここで Fe についてであるが、Fe は元々 A7075 アルミニウム合金に含まれているが、FSW に用いたプローブの摩耗により TMAZ 部に Fe が添加された可能性もある。これと Cu の SZ 部からの移動による富化が相まって、 Al_7Cu_2Fe や $(Al, Cu)_6(Fe, Cu)$ 等の金属間化合物が多く形成されている可能性が強いと推定される。

Mg の各領域での量比の変化は今回の EDS の結果からは分からなかった。しかし一般的に、熱処理型 Al 合金では、 $MgZn_2$ 化合物の成長が無析出帯 (PFZ) を形成し、耐食性を劣化させること。実際、as-FSW 状態の A7075-T651 合金継手において TMAZ に近い HAZ 部に過時効状態の $MgZn_2$ 粒子が存在することが報告されている²²⁾。そして A7075 アルミニウム合金等の Cu 含有合金はさらに耐食性が劣ること

はよく知られている。以上のことから、A7075 アルミニウム合金 FSW 継手の TMAZ/HAZ 部が最も腐食され易かった原因は、従来から知られている $MgZn_2$ 化合物によるもののほか、Cu がこの領域で富化され局所的な腐食が促進されたことが強く影響しているものと推定できる。A7075-O 材 FSW 継手の SZ, TMAZ, HAZ および BM の最大腐食深さの傾向は、A7075-T6 材と同じような傾向を示した。いずれも、FSW 処理を起因して生じた SZ, TMAZ および HAZ が BM より耐食性に劣ることが分かった。今後はこれらの対応策を調べる必要があろう。

A6N01-T5 合金 FSW 継手では、SZ, TMAZ, HAZ, また BM 部のいずれも耐食性に優れていた。この理由は Zn, Mg, Cu, Cr 等の耐食性を劣化させる原因となる金属間化合物を形成する元素の量が大変少ないためといえる。

なお、以上の考察は本研究で得られた CCT 試験および EDS 解析、また硬さ試験および TEM 観察¹¹⁾の結果並びに文献¹³⁻²²⁾に基づいたものである。より詳細な FSW 継手の腐食のメカニズムの検討は、分極挙動等の電気化学的方法等による腐食試験、また TEM による EDS 解析等により今後検討されるべき課題であろう。

以上より、FSW 工程が A7075 合金の耐食性に及ぼす影響は、FSW に起因して形成された SZ, TMAZ および HAZ の各領域の耐食性の低下、とくに TMAZ と HAZ 部の局部腐食が著しくなることが特徴といえる。

一方、A6N01 合金の耐食性に及ぼす FSW 工程の影響はあまりないが、SZ 部の耐孔食性は BM よりよくなっている。これは SZ 部では結晶粒が微細化されていることが一因であろう。

5. ま と め

アルミニウム合金 FSW 継手の耐食性を調べるため A7075-T6 材、A7075-O 材および A6N01-T5 材を供試料として CCT 腐食試験を行い、FSW 継手の表面、裏面および横断面並び母材のそれぞれについて腐食減量および腐食挙動などを検討し、以下の結果を得た。

(1) 1000 h CCT 試験後の腐食減量は A7075-O 材が最も大きく、次いで A7075-T6 材、A6N01-T5 の順であった。

(2) A7075 および A6N01 両合金とも、FSW 継手の腐食減量は母材より大きかった。FSW 継手の表面、裏面および横断面の母材に対する腐食率の比較では、表面が最も大きく、ついで裏面そして横断面が最も小さい傾向にあった。

(3) 1000 h CCT 腐食した A7075-T6 材および O 材では白い腐食生成物が多量に発生し、とくに FSW 継手のショルダー近傍や TMAZ~HAZ 領域に集中した。このような試料では腐食減量も大きくなった。A6N01-T5 合金では、母材および FSW 継手ともに腐食減量は 3.0 g/m² 程度の軽微なものであった。

(4) 横断面の腐食深さ(孔食の深さ)は、A7075-T6 合金 FSW 継手では TMAZ と HAZ の境界付近の領域、O 材は TMAZ 領域が最も大きく、かつ T6 材の方が O 材より深く腐食された。すなわち T6 材の腐食減量は O 材より小さい

が、局所的な孔食深さは大きかった。一方、1000 h CCT 後の A6N01-T5 材 FSW 継手の孔食深さは非常に浅く、耐孔食性も大きいことが分かった。

(5) 塩水噴霧環境下では、T6 材が TMAZ/HAZ 領域、O 材では TMAZ 領域が孔食に対して非常に敏感であることが分かった。これは FSW の際の急激な温度勾配や内部応力勾配により、SZ から Cu がこれらの領域に移動し富化されたことに起因していると推定される。

おわりに、レーザー顕微鏡使用に関し多大なご協力をいただいた、榑キーエンス；藍原義正氏、また EDS 解析に際しご協力頂いた茨城大学工学部 伊藤吾朗教授に心より感謝いたします。

文 献

- 1) W. M. Thomas *et al.*: *Friction Stir Butt Welding*, International Patent Application No. PCT/GB92/0220 and GB Patent Application No. 9125978. 8(1991).
- 2) M. Kumagai: *Keikinzoku Yosetsu* **39**(2001) 22-28.
- 3) H. Tokisue and T. Shinoda: *J. Japan Inst. Light Metals* **49**(1999) 258-262.
- 4) C. J. Dawes and W. M. Thomas: *Welding. J.* **75**(1996) 41-45.
- 5) C. J. Dawes: *Welding & Metal. Fabrication* **1**(1995) 13-16.
- 6) H. Okamura, K. Aota and M. Ezumi: *J. Japan Inst. Light Metals* **50**(2000) 166-172.
- 7) A. Goloborodko, T. Ito, X. Yun, Y. Motohashi and G. Ito: *Mater. Trans.* **45**(2004) 2503-2508.
- 8) R. S. Mishra: *Advanced Materials & Processes.* **161**(2003) 43-46.
- 9) Y. Kwon, I. Shigematsu and N. Saito: *J. Japan Inst. Metals* **67**(2003) 547-554.
- 10) For Example and M. R. Bayoumi: *Engineering Fracture Mechanics* **54**(1996) 879-889.
- 11) T. Ito, Y. Motohashi, A. Golobolodko and S. Hirano: *J. Japan Weld. Soc.* **74**(2005) 143-147.
- 12) Y. S. Sato, H. Kokawa, M. Enomoto and S. Jogan: *Metallur. Mater. Trans.* **30A**(1999) 2429-2437.
- 13) J. B. Lumsden, M. W. Mahoney, C. G. Rhodes and G. A. Pollok: *Corrosion* **59**(2003) 212-219.
- 14) C. G. Rhodes, M. W. Mahoney, W. H. Bingel, R. A. Spurling and C. C. Bompton: *Scripta Materialia* **36**(1997) 69-75.
- 15) J-Q. Su, T. W. Nelson, R. Misha and M. Mahoney: *Acta materialia* **51**(2003) 713-729.
- 16) E. A. Starke, Jr. and J. T. Staley: *Prog. Aerospace Sci.* **32**(1996) 131-172.
- 17) R. Ayer, J. Y. Koo, J. W. Steeds and B. K. Park: *Metallur. Trans.* **16A**(1985) 1925-1936.
- 18) E. Gao, C. R. Feng and R. P. Wei: *Metallur. Mater. Trans.* **29A**(1998) 1145-1151.
- 19) J. Lumsdea III, M. Mahoney and G. Pollock: *FSW Symp., TWI, Thousand Oaks, CA, USA, June14-16 (1999)* 1-18.
- 20) F. Andreatta, H. Terryn and J. M. W. deWit: *Electrochimica Acta* **49**(2004) 2851-2862.
- 21) J. K. Park and J. Ardell: *Acta Metal.Mater.* **39**(1991) 591-598.
- 22) M. W. Mahoney, C. G. Rhodes, J. G. Flinloff, R. A. Spurling and W. H. Bingel: *Metallur. Mater. Trans.* **29A**(1998) 1955-1964.