

マグネシウムの腐食特性に関する試験研究 (第2報)

行武 栄太郎* 石川 洋明** 飯村 修志** 早乙女秀丸*

上田 聖* 石川 裕理* 児玉 弘人* 浅野 俊之**

1. はじめに

近年、マグネシウム合金は輸送機器部品、情報携帯端末部品など、軽量化が必要な部材への利用が拡大している。しかし、その多くは携帯電子機器カバー、エンジンカバー、スピーカーコーン等溶接構造を有さない製品である。一方、自動車産業ではテーラードブランク材として既に各種鉄鋼材料を溶接合で組み合わせ、材料選定の最適化と軽量化を進め実用化している。

代表的なマグネシウム合金には腐食特性データ¹⁾や疲労データ²⁾があるが、接合部に関するデータ蓄積は不十分である。今後、製品の更なる軽量化のためには、マグネシウム合金及びアルミニウム合金等異種金属との組合せによる重量、強度の最適化が重要である。

2. 目的

本研究では、マグネシウム合金及びアルミニウム合金等との接合部の腐食特性及び疲労特性の評価を行う。接合手段は、軽金属の接合に有効といわれている摩擦攪拌接合 (FSW: Friction Stir Welding) を用いる。対象材料は AZ31, AZ61 等とし、組織観察、強度試験、疲労試験、低歪み速度試験、電気化学測定、X線回折を行い、各種合金とその接合部のデータ蓄積、腐食反応過程や腐食生成物の解析を目的とする。

昨年度は、AZ61 は AZ31 より反応抵抗が大きく腐食しにくいこと、結晶粒径が小さいと腐食反応が起き易い傾向であることが確認された。

今年度は、AZ31 の摩擦攪拌接合部での腐食特性を評価することを目的とした。特に、接合後の熱処理による腐食速度と結晶粒径との関係について、摩擦攪拌接合部を電気化学インピーダンスを用いて評価した。

3. 研究内容

3.1 供試材

供試材にはマグネシウム合金 AZ31 を用いた (板厚 2.0mm, 表面研磨済み)。表 1 にその化学組成を示す。

表 1 化学組成 (mass%)

	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Mg
AZ31	2.85	0.99	0.2	0.02	0.002	Bal

3.2 組織観察, 硬さ試験, 引張り試験

接合部とそれ以外の箇所を比較するため、組織観察、硬さ試験、引張り試験を行った。試験片は供試材を FSW 接合したものをを用いた。接合試験後 150°C30 分、300°C 30 分で接合部を熱処理したものについても同様の試験を行った。硬さ試験は微小ビッカース硬さ試験機で行った。引張り試験は接合方向と垂直方向から 5 本試験片を作製し、インストロン 10t を用いて試験した。

3.3 電気化学測定

実験概略図を図 1 に示す。まず、FSW により接合した AZ31 の表面を #4000 まで機械研磨した後、洗浄し、試験片を作製した。次に、この試験片を作用極としてガラスセル内に設置して 30 分間試験溶液に浸した後、電気化学測定 (分極曲線測定、電気化学インピーダンス測定) を行った。参照電極には銀/塩化銀 (飽和塩化カリウム溶液) 電極、対極には白金を用いた。なお、測定で使用したガラスセル内のテフロン樹脂には加工が施されており、樹脂に試験片を押しつけて設置することで、試験片の直径 10mm の部分のみを試験溶液に接触させて電気化学測定を行うことができる。

分極曲線測定はポテンシostat (Solartron 1287 型) を用い、走査電位範囲は開回路電位に対して -0.2V~+2V、掃引速度は 1mV/sec とした。また、電気化学インピーダンス測定はポテンシostat と周波数応答解析器 (Solartron 1260 型) を組み合わせ、周波数範囲 1MHz~10mHz、交流振幅 10mV-rms で開回路電位にて行った。電気化学測定の試験溶液には 0.01M 硫酸ナトリウム溶液を用いた。

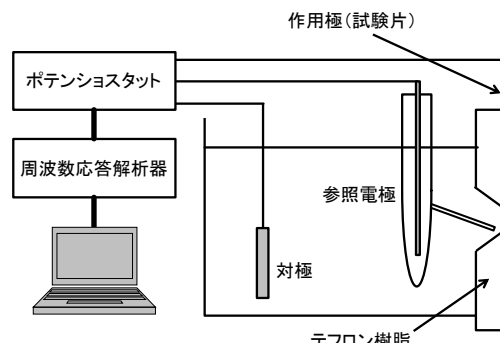


図 1 実験概略図 (電気化学測定)

3.4 摩擦攪拌接合

摩擦攪拌接合は、中心部に突起 (プローブ) のある回転ツールを高速で回転させながら被加工材へ挿入し接合部に沿ってツールを移動させ接合する方法で、固相状態で接合が可能である。その結果、凝固割れがなく、熱ひずみも小さい特徴がある。摩擦攪拌接合の原理を図 2 に示す。ツール移動方向とツール回転方向が一致する側を AS、ツール回転方向が一致しない側を RS と呼ぶ。

ツール材質は SKD61 とし、ショルダ径 ϕ 20mm、ショルダ角 4°、プローブ径 ϕ 8mm、長さ 1.9mm を用いた。プローブには M8 のネジ加工を施した。接合条件は、ツール回転数 1000rpm、ツール移動速度 10mm/sec とした。ツール接触後の予熱時間は 10sec、ツール角度は前進角度約 3° とし摩擦攪拌接合を行った。試験環境は大

気雰囲気とした。

接合方向は圧延方向と平行（圧延方向同士を向い合せて突き合せたもの）とし、引張り試験片は接合方向と直角方向に採取した。引張り試験片形状は、平行部60mm、幅12.5mm、板厚2.0mmとした。接合部表面は研削せず接合したままの状態とした。摩擦攪拌接合には日東製機株式会社 FF-20IV-FSW を用いた。

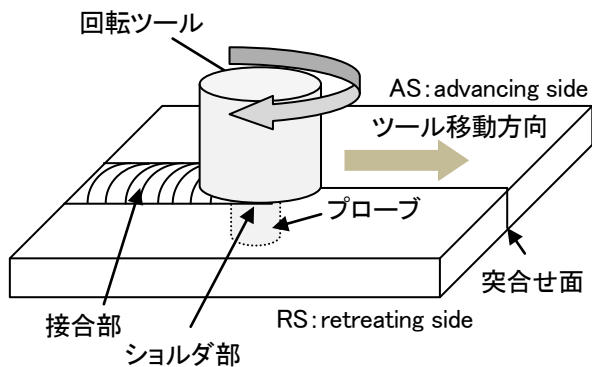


図2 摩擦攪拌接合の原理

4. 研究結果と考察

4.1 摩擦攪拌接合部組織観察

図3に回転数1000rpm、速度10mm/minで約200mm突き合わせ接合したAZ31合金を示す。バリの発生も少なく良好な接合状態である。接合強度は約240MPaで、母材強度(約280MPa)の85%程度である。熱による反りは小さく、裏面は平滑である。

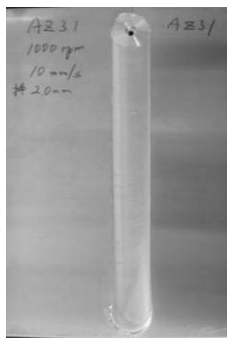


図3 接合材 (AZ31)

図4に接合部、板厚方向中心のAS(付き合せ面から幅方向に10mmの箇所)、RS(付き合せ面から幅方向に10mmの箇所)及び中心(付き合せ面:プローブ挿入部)の光学顕微鏡による組織観察写真を示す。接合部中心はプローブによる大きな熱エネルギーと攪拌により、結晶粒界はがはっきり確認できないくらい大きな塑性変形(塑性流動)が加えられ、平均粒径約80 μ m以上となった。接合前の母材結晶粒径が2~8 μ mであるのとは比べ大きく成長している。

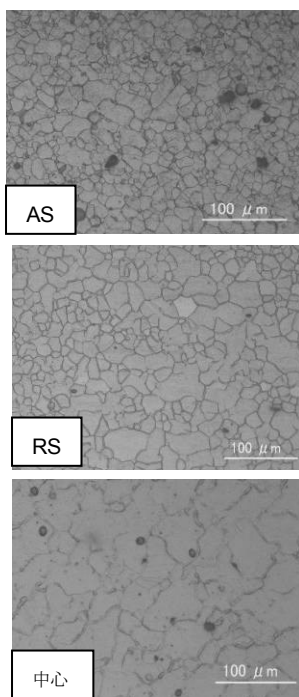


図4 接合部組織写真 (熱処理前)

ASでは等軸で平均粒径約20 μ mの結晶組織が観察された。これは、ショルダ部による摩擦熱により結晶粒が再結晶をしているためであり、接合時の材料温度が300 $^{\circ}$ C以上になったと推察できる。RSではASと同様に結晶粒径が再結晶し接合前より成長し

ており、かつASと比べ平均粒径約30 μ m以上と大きい。これは、RSではツール回転方向とツール移動方向が対向するため相対速度がツール移動速度より増加する。一方ASでは移動方向とツール回転方向が同一のため相対速度が減少する。よって、入熱量の多いRSの結晶組織がASより大きく成長したと考えられる。

図5に突き合わせ接合部の接合前・後、及び熱処理後(150 $^{\circ}$ C30分)の組織観察写真を示す。マグネシウム合金の回復温度である約150 $^{\circ}$ Cの熱処理では、接合まま材と比べAS,RSでの結晶組織の大きな変化は観察されない。一般的に回復工程では結晶組織形状の変化は無く残留応力だけが緩和するが、摩擦攪拌中心部での結晶粒径は約50 μ mであり接合まま材と比べ小さい結晶組織が観察された。これは、大きな塑性ひずみにより残留応力が起因して再結晶温度が低下して再結晶が開始されたと考えられる。

図6に突き合わせ接合部の接合前・後、及び熱処理後(150 $^{\circ}$ C30分、300 $^{\circ}$ C30分)の組織観察写真を示す。300 $^{\circ}$ Cでの熱処理後ではAS,RSで等軸の平均粒径約20 μ mの再結晶粒組織が観察される。中心部では完全には再結晶してなく、結晶粒界も明確ではない。これは、大きな塑性変形のため今回の熱処理条件では不十分であることを示唆しており、今後、熱処理温度及び時間の最適化が必要である。また、結晶粒径が不均一であると、機械的強度、疲労強度及び耐食性等に影響を与えることが考えられるため、各熱処理条件での疲労試験、腐食特性評価を行う必要がある。

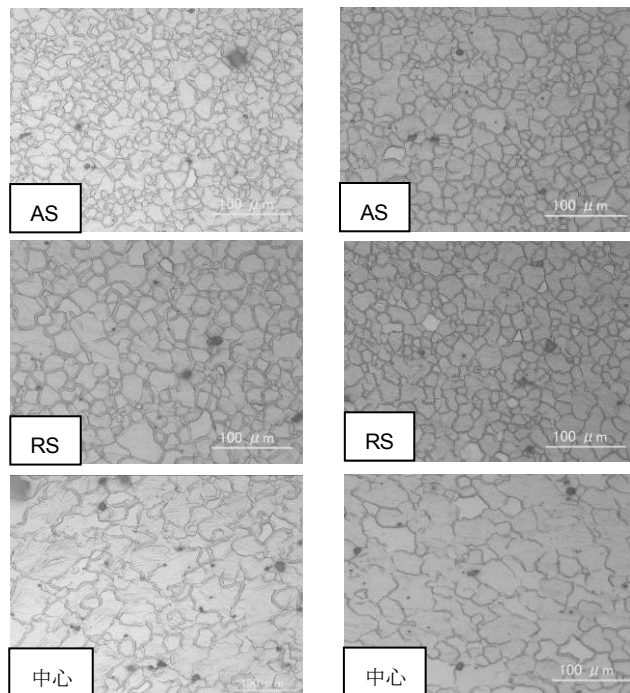


図5 接合部組織写真 (150 $^{\circ}$ C)

図6 接合部組織写真 (300 $^{\circ}$ C)

4.2 摩擦攪拌接合部硬さ試験

硬さ試験は接合中心部(付き合せ面)から0.5mm間

隔で測定した。また、板厚方向には板厚中央から0.5mm間隔で3点測定した。

図7にAZ31(板厚2.0mm)摩擦攪拌接合部の接合方向に対して垂直断面の硬さ試験結果(接合まま材, 熱処理温度150°C, 300°C)を示す。板厚中央部の硬さを接合中心部からAS, RS方向にそれぞれ約13mm幅で測定した。

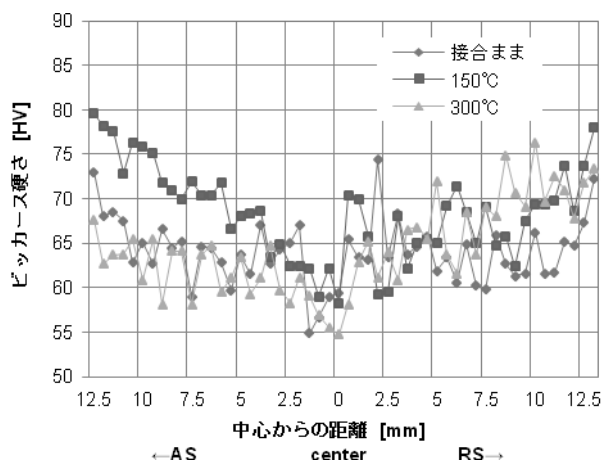


図7 摩擦攪拌接合部の硬さ変化(AZ31)

摩擦攪拌接合中心部はAS, RSと比べ硬さが15HV程度低下している。これは、図4の組織観察結果と一致しており、一般的に結晶粒径が小さいと硬さ、強度は向上する(ポールペッチの法則)ため、結晶粒径が大きい接合部中心がAS, RSと比べ硬さが低下したと考えられる。

RSがASより高い硬さを示す傾向がある。これは、RSがASより接合時の導入エネルギーが高いためだと考えられる。また、300°Cで熱処理すると接合部と周りの硬さの差は小さくなり、その差は10HV以下であるが、RSでは最大15HVの硬さ差が確認された。

板厚方向の硬さ変化では、接合まま材、熱処理温度150°Cでは大きな変化は無いが、熱処理温度300°CでRSの裏面が5HV以上シールド接触面より小さい硬さを示した。これは、裏面硬さが約60HVと完全焼きなまし材と同等であることから十分な再結晶が起きたと考えられる。

4.3 摩擦攪拌接合部引張試験

図8に摩擦攪拌した接合部(接合まま, 熱処理温度150°C, 300°C)の引張試験結果を示す。引張速度は5mm/minとし大気雰囲気・室温で接合方向と垂直方向に試験を行った。

接合まま材とその他熱処理材とでは応力-伸び線図で大きな変化はなく、耐力180MPa程度、最大引張応力240MPaを示した。これは、母材と比べると強度は約20%低下した。

塑性変形はほとんどが摩擦攪拌部であり、破断部はAS側である。また破壊の起点はツール接触面とは反対の裏側であり、Kissing-Bond(摩擦攪拌接合特有の接合欠陥名部)による影響が考えられる。板厚方向の変化はほとんどない。

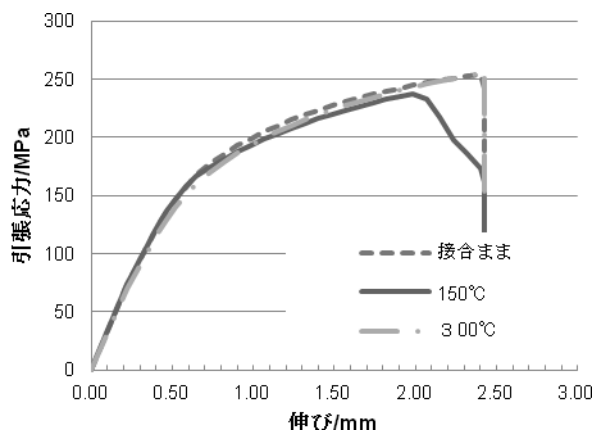


図8 摩擦攪拌接合部の応力-伸び線図(AZ31)

4.4 摩擦攪拌接合部電気化学測定

FSWにより接合したAZ31の腐食特性を評価するため、電気化学測定を行った。AZ31母材とAZ31同士の接合箇所の分極曲線を比較したものを図9に示す。ここで、接合部の表面と裏面は、それぞれ接合時のFSWツール側とその反対側を表している。

マグネシウムの腐食領域(酸化領域)である-1.4V~-0.5V付近に着目すると、接合部の電流値は母材に比べて大きくなっているのが分かる。電流値の大きさは反応のし易さと関連しているため、値が小さいほど腐食反応が起こり難いことを表している。したがって、図9より、接合部は母材よりも腐食し易いことが分かる。また、接合部表面と裏面に着目すると、表面の方が腐食反応が起こり易い傾向が見られた。このことから、腐食反応は熱影響及び残留応力の状態に影響を受けると考えられる。よって、摩擦攪拌接合による接合部残留応力と腐食速度の関係についても今後検討する必要がある。

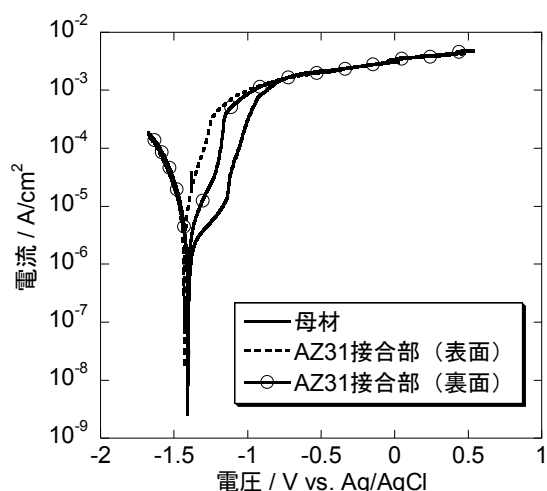


図9 分極曲線測定結果

電気化学インピーダンス測定結果の模式図を図10に示す。これはナイキストプロットと呼ばれ、横軸に交流抵抗の実数成分(Z')を、縦軸に交流抵抗の虚数(負)成分(-Z'')を描いたものである。

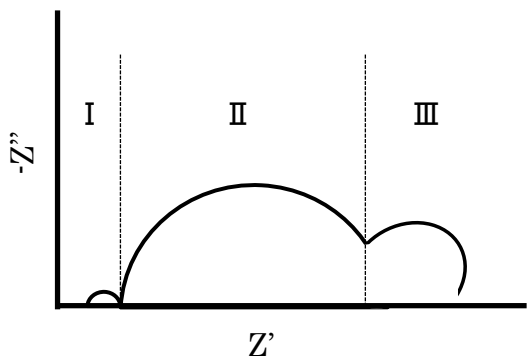


図10 ナイキストプロット (模式図)

円弧の形状から、測定結果は三つの領域に分けることができる。領域Ⅰは測定に使用する溶液や導線、導線と電極の接触部に起因するもの、領域Ⅱは腐食反応に起因するもの、領域Ⅲはマグネシウム表面の皮膜に起因するものであると考えられる。これらの半円弧は、その直径が大きいほどそれぞれの抵抗成分が大きいことを示している。すなわち、領域Ⅱの半円弧の直径が小さいほど腐食反応が起こり易いといえる。

AZ31 母材および接合部の電気化学インピーダンス測定結果を図11に示す。母材と接合部について、領域Ⅱにおける半円弧の大きさを比較すると、接合部の方が小さいことが分かる。したがって、接合部は母材に比べて腐食反応に起因する反応抵抗が小さく、腐食し易いと言える。一般的に、腐食の起点とされる結晶粒界が大きい、すなわち結晶粒径が小さい方が腐食し易いことが知られている。しかしながら、図9及び図11における結果は、結晶粒径が大きい接合部の方が腐食し易いという傾向を示した。したがって、腐食反応の起こり易さには、結晶粒径だけでなく他の要因(残留応力等)も影響していると考えられる。

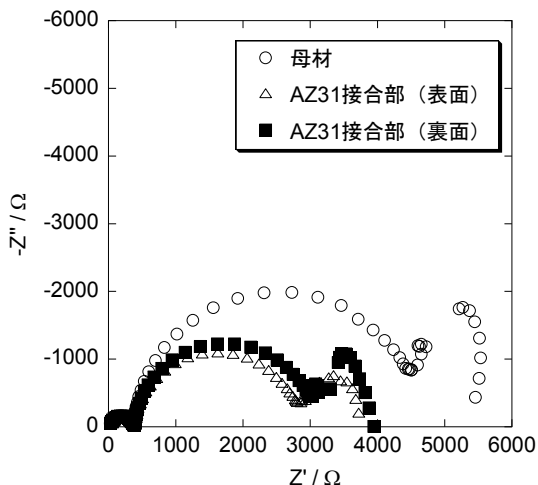


図11 電気化学インピーダンス測定結果

次に、図11で用いた試料に熱処理(300°C, 30分)を施したものについて電気化学インピーダンス測定を行った結果を図12に示す。図12より、熱処理を施すことで腐食反応抵抗が小さくなり、腐食反応が進みやすくなったものと考えられる。また、熱処理を施す前は耐食性に差が見られていたが、熱処理後はその差が小

さくなっている。これは、熱処理により結晶粒径がほぼ同じになったことと関連していると推察される。

以上のように、AZ31について、FSWによる接合工程が腐食特性に及ぼす影響に関する知見が得られた。結晶粒径の大きさと腐食特性の関連性については、今後さらに詳細に検討する必要があると考えられる。

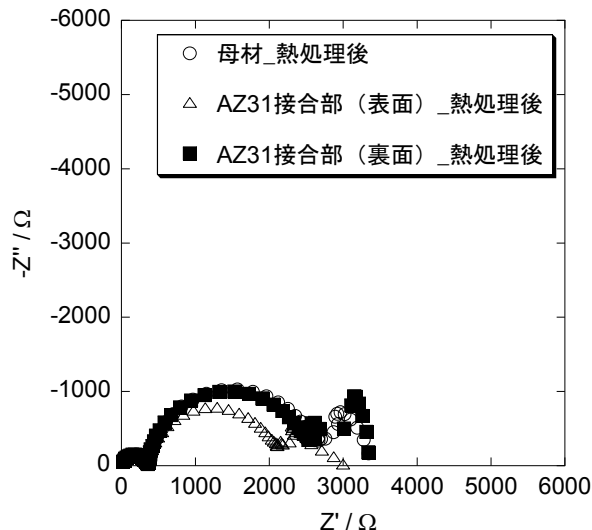


図12 電気化学インピーダンス測定結果

5. まとめ

- ・摩擦攪拌接合部の強度は母材の85%程度である。
- ・300°C30分熱処理することで摩擦攪拌部の硬さ分布のばらつきが小さくなり母材と同等となる。
- ・熱処理しても接合強度への影響はほとんどない。
- ・摩擦攪拌接合部は母材より腐食しやすい。
- ・熱処理を施すことで接合部腐食反応抵抗が小さくなり腐食し易くなる。

6. 今後の予定

他のマグネシウム合金についても試験を行い、系統的データの蓄積及び解析を行う。また接合部の疲労強度、応力腐食割れ及び腐食特性を機械的、電気化学的に測定・解析する。

参考文献

- 1) 福崎昌宏, 田村洋介, 河野紀雄: 軽金属 55 (2005) 389-394
- 2) 楠川量啓, 高尾健一: 日本機械学会論文集. A 編 72(2006), 1737-1743