純 Ti/A 5083 Al 合金摩擦圧接継手の 3.5%NaCl 水溶液中における腐食電流分布*

木村 真晃**, 山下 正人**, 内田 仁**, 富士 明良***

** 姫路工業大学 工学部

*** 北見工業大学 工学部

Corrosion Current Distributions of Pure Titanium / Type 5083 Aluminum Alloy Friction Welding Joints in 3.5%NaCl Solution*

Masaaki Kimura**, Masato Yamashita**, Hitoshi Uchida** and Akiyoshi Fuji***

** Faculty of Engineering, Himeji Institute of Technology

*** Faculty of Engineering, Kitami Institute of Technology

Corrosion current distributions of the friction welding joints between commercially pure titanium (Ti) and type 5083 aluminum alloy (A 5083) were measured in a 3.5% NaCl solution by using the scanning vibrating electrode technique. A 200 nm-thick intermetallic compound layer was formed at the welded interface at the friction time of 3.0 s. This intermetallic compound layer reduces the tensile strength of the friction welding joint. It is suggested that the intermetallic compound layer were comprised of τ -Al ($\text{Ti}_2\text{Mg}_3\text{Al}_{18}$), Mg_2Al_3 , and Al_3Ti phases. The friction welding joint with the intermetallic compound layer at the welded interface was less susceptible to galvanic corrosion, whereas pitting corrosion occurred in the friction welding joint having only the Mg concentrated area at the welded interface. Therefore, it is considered that the intermetallic compound layer can suppress the galvanic corrosion.

Key words : friction welding, scanning vibrating electrode technique, 3.5% NaCl solution, galvanic corrosion, titanium, aluminum alloy, intermetallic compound layer

1. 緒 言

チタニウム(以下, Ti という)系材料は, 比強度が高くかつ実用金属では高い耐食性を有するため, 航空宇宙産業を初めとした各種工業分野で利用されている非鉄金属材料である。しかし, Ti 系材料は高価なことよりその適用範囲が制限されることが多い。そこでより安価な他金属と組み合わせて使用することが考えられるが, Ti 系材料と他の金属材料との接合に溶融溶接を行うことは, 接合部に脆弱な金属間化合物が生成するために事実上不可能である¹⁾。このため, 従来より, 固相接合法である拡散接合法や摩擦圧接法による接合が行われていた^{2)~6)}。

一方, Ti と同じ非鉄金属材料の一つにアルミニウム(以下, Al という)系材料があり, 軽量でかつ耐食性に優れるなど多くの優れた特性を有している。そこで, Ti 系材料と Al 系材料の接合が可能となると, 優れた機械的ならびに金属学的特性を有する継手を得ることができただけでなく, Ti 系材料を単独で用いる場合と比較して, コストの低減や一層の軽量化および高性能化を図ることが可能となる。摩擦圧接法による同種金属材料の継手は, 自動車部品, 工具, 原子力関係部品など, 多くの機械部品に用いられており⁷⁾, 工業的に重要な位置を

占めている。また, 異種金属材料の接合についても多くの研究がなされており, Ti 系材料と Al 系材料との接合に関してもこれまでにいくつかの検討がなされている^{4)~6)}。

ところで, 近年, 機械装置や構造物の安全性が叫ばれており, その破壊事例の要因の一つに腐食による破壊および損傷が挙げられる。海に囲まれた我が国において, 機械や構造物の多くは海上ならびに海洋中に設置されており, それらを構成する材料の腐食による破壊・損傷を検討することは必要不可欠である。前述した Ti 系材料および Al 系材料はともに高い耐食性を有しているため, これらを組み合わせた Ti 系/Al 系摩擦圧接継手においても海水中などの厳しい腐食環境下で使用されることが考えられる。しかし, 腐食環境下における摩擦圧接継手に関する報告は, 同種材摩擦圧接継手に関していくつかあるものの^{8), 9)}, 異種材摩擦圧接継手に関するものはほとんどない。また, 異種材料を接合した場合, 両金属の電位差に起因した異種金属接触腐食が懸念されるため, 異種材継手の腐食, とくに接合界面の腐食挙動を解明することは重要であるが, これに関する報告も見られない。

そこで本研究では, 優れた強度を有し海水中でも多く使用されている非熱処理型 Al-Mg 合金を相手材として取り上げ, これと工業用純 Ti との摩擦圧接継手について, 3.5%NaCl 水溶液中における腐食電流分布を走査振動電極により測定し, その耐食性について検討した。とくに, 従来検討されていない継手の引張強さと耐食性の関係を明らかにした。

* 第 46 回材料と環境討論会(福岡, 1999 年)で発表

** 〒671-2201 姫路市書写 2167 (2167 Shosha, Himeji, 671-2201 Japan)

*** 〒090-8507 北見市公園町 165 (165 Kouen-cho, Kitami, 090-8507 Japan)

Table 1 Chemical compositions and mechanical properties of materials used.

(a) Commercially pure aluminum: JIS H4040 A5083BE-H112

Chemical composition, mass%									Mechanical properties		
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al	T.S., MPa	0.2%Y.S., MPa	El., %
0.13	0.20	0.01	0.63	4.58	0.11	0.00	0.01	bal.	330	199	19

(b) Commercially pure titanium: JIS H4650 TB35H

Chemical composition, mass%					Mechanical properties		
H	O	N	Fe	Ti	T.S., MPa	0.2%Y.S., MPa	El., %
0.005	0.130	0.007	0.049	bal.	510	363	29

Fig. 1 Shapes and dimensions of the specimens for friction welding.

2. 供試材料および実験方法

2.1 供試材料

供試材には、市販の JIS H 4650 TB 35 H の工業用純 Ti (以下、Ti という) と JIS H 4040 A 5083 BE-H 112 の Al-Mg 系合金 (以下、A 5083 という) の外径 16 mm の丸棒を用いた。使用する摩擦圧接機の加圧能力を考慮して、Ti は旋盤で接合部を外径 12 mm に加工し、A 5083 は外径 16 mm のままで実験に供した。また、接合端面の性状が継手の発熱量に影響を及ぼすことが考えられるので⁴⁾、接合端面の表面粗さを一定にするために旋盤加工後の両試験片にバフ研磨までの研磨を行い、接合直前にアセトンにより脱脂して接合を行った。Table 1 に供試材の化学成分ならびに機械的性質を、Fig. 1 に試験片形状を示す。

2.2 摩擦圧接継手

接合にはプレーキ式摩擦圧接機を用い、回転側に A 5083 を、固定側に Ti を取り付けて実験を行った。圧接条件は摩擦速度 (以下、回転数という) 25 s^{-1} 、摩擦圧力 200 MPa、アプセット圧力 330 MPa、アプセット時間 6.0 s と固定し、摩擦時間を 0.5 s と 3.0 s の 2 種類に変化させて接合した。接合後、平行部直径を 10 mm の引張試験片に機械加工した後、継手の引張試験を行った。その結果、摩擦時間 0.5 s で接合した継手では、Fig. 2(a) のように A 5083 母材から破断し、摩擦時間 3.0 s の場合は、Fig. 2(b) のように圧接面から破断した。引張試験におけるこのような破断位置の差異は、摩

Fig. 2 Appearances of the specimens after the tensile test.

擦時間が異なることに起因する中間層の生成が要因となっていることが報告されている⁶⁾。すなわち、接合端面の軸心部と外周部との中間位置 (以下、1/2 R 部という) にあたる圧接面を分析 TEM により観察したところ、後者の圧接面には、約 200 nm の幅を有する Al_3Ti 、 Mg_2Al_3 および $\tau\text{-Al}(\text{Ti}_2\text{Mg}_3\text{Al}_{18})$ の混合層からなる Ti と A 5083 との金属間化合物層の生成、ならびにこの金属間化合物層と Ti との間に Si の濃化 (以下、これらを中間層という) が認められた。一方、前者の圧接面には、約 50 nm の幅をもつ Mg の濃化領域 (以下、Mg 遷移領域という) が認められるものの、上述した中間層は見られなかった⁶⁾。以降、前者の圧接条件で接合した継手を FW 1 材、後者のそれを FW 2 材と述べることにする。

2.3 腐食電流分布測定

試験片を圧接後、旋盤によりバリを取り除き、圧接面から回転側、固定側の軸方向へそれぞれ 15 mm 離れた位置を切断した。次に、これを圧接面に垂直な軸方向で、かつ圧接面の中心線である軸心部を通る面で切断を行い、観察面にバフ研磨を施して走査振動電極用試験片を作製した。これを海水とほぼ同様な塩分濃度となる 3.5% NaCl 水溶液中に浸漬させ、種々の浸漬時間における圧接面近傍の腐食電流分布を測定した。また、測定範囲は、Fig. 3 に示すように 1/2 R 部を中心とする $2 \times 2 \text{ mm}$ 四方の範囲とした。

腐食電流分布の測定には、Fig. 4 に示すエヌエフ回路設計ブロック製の走査振動電極装置を用いた。電極とし

Fig. 3 Schematic illustration showing the measured area of corrosion current at the welded interface.

て $50\text{ }\mu\text{m}$ の白金線を用い、電極振動数を 130 Hz 、電極と振動電極用試験片間の距離を $30\text{ }\mu\text{m}$ として行った。なお、本研究では、振動電極用試験片が Ti/A 5083 摩擦圧接継手であるために、異種金属接触腐食を生じる可能性がある。異種金属接触腐食が進行する場合、アノードとカソードとの面積比が重要となることが知られている¹⁰⁾。そこで、振動電極用試験片に絶縁物質を塗布し、Ti と A 5083 との露出面積比を 1:1 にして浸漬実験を行った。

2.4 圧接面近傍の観察

$50.5 \times 3.6\text{ ks}$ 浸漬させた腐食電流分布測定後の試験片について、圧接面近傍のマクロ観察ならびに SEM 観察、EPMA による腐食箇所の成分分析を行った。なお、SEM 観察および EPMA 分析は、圧接面軸心部と $1/2 R$ 部の位置について行った。

3. 実験結果

3.1 腐食電流分布

FW 1 材および FW 2 材を 3.5% NaCl 水溶液にそれぞれ浸漬させ、種々の時間における腐食電流分布の測定結果を Fig. 5 に示す。なお、X 軸および Y 軸は走査位置であり、 $X=0\text{ mm}$ の位置が圧接面、Y 軸の $Y=0\text{ mm}$ が外周側、 $Y=2\text{ mm}$ が軸心側である。また、Z 軸は電流密度、 T は浸漬時間を表す。

FW 1 材について、浸漬時間 $T=4 \times 3.6\text{ ks}$ では、圧接面近傍の A 5083 側において、特に軸心部付近の電流密度が高くなっているのが認められた。また、 $T=20 \times 3.6\text{ ks}$ となると A 5083 側の測定範囲全域にわたってアノード電流が検出されたが、その絶対値は低下しているのが認められた。さらに、浸漬時間を $T=24 \times 3.6\text{ ks}$ と増加させると、A 5083 側の電流密度は低くなり、 $T=50 \times 3.6\text{ ks}$ となると、測定範囲全域において腐食電流はほとんど検出されなかった。しかし、すべての浸

Fig. 4 Schematic illustration of the scanning vibrating electrode system.

漬時間において、Ti 側では腐食電流はほとんど検出されなかった。一方、FW 2 材では、浸漬時間 $T=4 \times 3.6\text{ ks}$ 、 $T=20 \times 3.6\text{ ks}$ においては腐食電流がほとんど検出されず、 $T=24 \times 3.6\text{ ks}$ となると A 5083 側の測定範囲全域にピークが認められた。さらに、浸漬時間が $T=50 \times 3.6\text{ ks}$ となると、FW 1 材と同様に A 5083 側測定範囲全域において腐食電流はほとんど検出されなかった。また、すべての浸漬時間において Ti 側の腐食電流はほとんど検出されなかった。

FW 1 材において、 $T=4 \times 3.6\text{ ks}$ のように A 5083 側では Ti 側に比べて極端に電流密度が高く検出された。また、前述したように圧接面には Mg 遷移領域があるものの、中間層の生成は認められない。このため、FW 1 材では異種金属接触腐食が生じており、Ti、A 5083 単独ではともに耐腐食性に優れているものの、Ti と組み合わせた場合に卑な金属となる A 5083 側においてアノード溶解反応が生じ、A 5083 側が一方的に腐食されたものと思われる。また、浸漬時間の増加にともなう電流密度の低下は、A 5083 側の優先腐食により生成した腐食生成物が、A 5083 側およびカソード部である Ti 側の一部の測定表面を覆い、腐食反応の進行を抑制したためと考えられる。

一方、FW 2 材では、前述したように圧接面には薄い中間層が生成されている。この層が Ti と A 5083 の直接的な接触を阻害し、A 5083 側でアノード溶解反応の開始を遅らせ、このため、浸漬時間 $T=4 \times 3.6\text{ ks}$ および $T=20 \times 3.6\text{ ks}$ では、異種金属接触腐食が進行しなかったものと考えられる。その後、 $T=24 \times 3.6\text{ ks}$ では、A 5083 側においてアノード溶解反応が起こり、腐食が生じたと思われる。さらに、 $T=50 \times 3.6\text{ ks}$ については、FW 1 材と同様に、生成した腐食生成物が測定表面を覆い、腐食反応の進行を抑制したために電流密度が低下しているものと考えられる。これらの結果より、Ti/A 5083 摩擦圧接継手において、Ti と A 5083 の圧接面に存在する中間層の存在が、異種金属接触腐食の進行に大きく影響しているものと推察される。

3.2 腐食後の圧接面近傍の状態

腐食電流分布測定後の圧接面近傍の状態を Fig. 6 に示す。FW 1 材および FW 2 材ともに圧接面軸心部において白色の腐食生成物が認められた。また、FW 2 における腐食生成物は、FW 1 のそれと比較すると少なく、狭い範囲で生成しているのが見られた。これらについて

Fig. 5 Corrosion current density distribution in the vicinity of the welded interface.

SEMにより詳細に観察を行った結果をFig. 7に示す。FW 1材では、軸心部の A 5083 側において、腐食により生成した孔食（写真では黒色）が認められた。また、この孔食の周囲に白色の腐食生成物が認められたため、成長した孔食部の周囲と底部との間で局部電池が形成され、腐食が助長したと考えられる。さらに、1/2 R 部においてもこの孔食が認められたが、軸心部のそれと比べ

るとわずかに小さく、数も少なかった。一方、FW 2材では、軸心部において同様の孔食が見られるものの、その数は少なく、微小なものであった。また、1/2 R 部ではこの孔食は認められなかった。さらに、これら孔食について EPMA による分析をしたものの、相手材である Ti の偏析は認められなかった。両継手で見られたこのような孔食は、3.5% NaCl 溶液によって腐食され溶解

Fig. 6 Appearances in the vicinity of the welded interfaces after exposed to the 3.5% NaCl solution for 50.5×3.6 ks.

した局所アノード部であると思われる。また、Fig. 7 における軸心部付近での優先的な孔食の発生は、Fig. 5 に示した電流分布とも対応する。

4. 考 察

腐食電流分布結果より、FW 1 材では Ti と A 5083 との間において A 5083 側ではアノード溶解反応、Ti 側ではカソード反応が進行し、異種金属接触腐食が生じているのが認められた。一方、FW 2 材では中間層の存在により異種金属接触腐食が抑制されたものの、浸漬時間の経過にともない A 5083 側でアノード溶解反応が一時的に認められた。この理由は以下のように推察される。FW 1 材では、異種金属接触腐食により A 5083 側における初期の空気酸化被膜が容易に破壊し、測定開始直後から A 5083 側でアノード溶解反応が生じたと考えられる。他方、異種金属接触腐食が抑制されている FW 2 材では、A 5083 側においても初期空気酸化被膜が腐食電流分布測定期間の前半において保護的に作用していると考えられる。その後、この空気酸化被膜の破壊が生じ、 $T=24 \times 3.6$ ks の結果に見られるように A 5083 側の腐食が進行したものである。

また、アノード溶解反応の結果生じた孔食と腐食生成物の形成は、FW 1 材で顕著であった。この孔食と腐食生成物の形成過程は、以下のように考えられる。腐食生成物は、中性水溶液環境において

となる反応により孔食をともしながら生じると考えられる。この反応により生成した $\text{Al}(\text{OH})_3$ は、孔食の入り口に沈殿し、閉塞する。そのため、孔食内の Al^{3+} イオンの外部への拡散が遅れて停滞し、電気的中性条件を満たそうとして腐食性の強い塩化物イオンが呼び込まれる。これにより、孔食がより進行したものと考えられる。さらに、FW 1 材より FW 2 材の方が腐食生成物が

Fig. 7 SEM micrographs in the vicinity of the welded interfaces.

少なく、孔食が小さいことから、FW 1 材よりも FW 2 材の方が耐食性があるものと考えられる。

一方、Fig. 7 の観察結果からも明らかなように、FW 1 材では軸心部近傍で著しい孔食が生じ、腐食生成物が認められた。すなわち、1/2 R 部より軸心部で優先的に孔食が進行した。このような圧接面の軸心部と外周部において腐食生成物ならびに孔食の分布の差異は、以下のように考えられる。Mg は極めて卑な金属であるため、Al 中に固溶した Mg 量が増加すると腐食電位が低下する¹¹⁾。このために、FW 1 材の圧接面に存在する Mg 遷移領域では、A 5083 母材よりも優先的に腐食されることが考えられる。一方、摩擦圧接では、接合端面に摩擦熱を発生させて接合させており、一般的には接合面の軸心部を回転中心として摩擦熱を得ている。このため、圧接面の軸心部と外周部では発熱量が異なり、軸心部より外周部の発熱量が多くなることが予想できる。このような発熱量の差異により、中間層や今回のような Mg 遷移領域の幅は、軸心部から外周部に向かって広くなると一般に考えられる^{12,13)}。本研究の摩擦圧接機でも軸心部を回転中心とする方式を採用しており、Mg 遷移領域ならびに中間層の圧接面軸方向における幅は、軸心部より外周部で広がっているものと推察できる。これらより、FW 1 材の軸心部では Mg 遷移領域の幅が狭いとなると、狭い領域において隣接する相対的に貴な金属の影響により、その腐食が特に加速される。その結果、軸心部において著しい孔食が発生し、腐食生成物が堆積したものと考えられる。

以上の結果より、FW 2 材の方が FW 1 材よりも腐食の進行が抑制されたと考えられる。すなわち、圧接面に存在する中間層が Ti と A 5083 との直接的な接触を阻害し、異種金属接触腐食の進行を抑制する効果があると考えられる。したがって、Ti/A 5083 摩擦圧接継手では、中間層は継手強度の低下をもたらすものの、腐食の

観点からはこの中間層の存在は異種金属接触腐食を抑制する効果があると考えられる。

5. 結 言

本研究では、耐食性に優れた材料である工業用純 Ti と、耐食性に優れ、実用 Al 合金として最も広く用いられている Al-Mg 系合金中の、非熱処理型合金としては最も優れた強度を有する A 5083 との摩擦圧接継手について、3.5%NaCl 水溶液中における腐食電流分布を検討した。得られた知見を以下に示す。

(1) Mg 遷移領域を有する Ti/A 5083 摩擦圧接継手において、異種金属接触腐食が確認された。この継手では、測定開始直後から腐食電流のピークが認められ、孔食をともなった A 5083 の腐食が観察された。

(2) 圧接面から破断した中間層を有する継手では、異種金属接触腐食による腐食電流のピークは明確には認められなかった。

(3) Ti/A 5083 摩擦圧接継手では、圧接面に生成した中間層に異種金属接触腐食を抑制する効果があると思われる。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、姫路工業大学工学部工作センターに御協力を頂いたことに感謝を申し上げます。また、当時、熱心に実験に協力された姫路工業大学大学

院生の米澤泰輔君ならびに同学部生の河内保人君に感謝します。

参 考 文 献

- 1) 金属チタンとその応用編集委員会編：「金属チタンとその応用」，日刊工業新聞社，30 (1987)。
- 2) 圓城敏男，池内建二，金井雅仁，丸山敏治：溶接学会誌，46 [2] 32 (1977)。
- 3) 桃野 正，圓城敏男：軽金属，35 [7] 396 (1985)。
- 4) 富士明良，飴山 恵，二俣正美，嶋木雄二：溶接学会論文集，12 [1] 101 (1994)。
- 5) 金 裕哲，朴 正雄，富士明良，Tom. H. North，堀川 浩甫：高温学会誌，21 [5] 202 (1995)。
- 6) A. Fuji, M. Kimura, T. H. North, K. Ameyama, M. Aki: *Material Science and Technology*, 13, 673 (1997)。
- 7) 有年雅敏，沖田耕三：溶接学会誌，62 [7] 518 (1993)。
- 8) 大植義夫，中山英明，向井喜彦，小川恒一：溶接学会論文集，11 [1] 120 (1993)。
- 9) 大植義夫，沖田耕三，有年雅敏，中山英明：摩擦圧接，4 [4] 125 (1998)。
- 10) 腐食防食協会編：「防食技術便覧」，日刊工業新聞社，p. 65 (1986)。
- 11) 腐食防食協会編：「材料環境学入門」，丸 善，p.99 (1993)。
- 12) 蓮井 淳，雲英洋一：溶接学会論文集，1 [3] 366 (1983)。
- 13) S. Fukumoto, H. Tsubakino, K. Okita, M. Aritoshi, T. Tomita: *Material Science and Technology*, 15, 1080 (1999)。

(Manuscript received July 6, 2000 ;
in final form February 20, 2001)