アルミニウム合金/鋼摩擦攪拌重ね合せ接合界面における 層状組織の生成

渡邊 満洋*・大川 武士**・熊井 真次***

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 57, No. 11 (2007), pp. 536-541

Formation of laminate structure at the friction stir weld interface of aluminum alloy/steel lap joint

Mitsuhiro WATANABE*, Takeshi OOKAWA** and Shinji KUMAI***

Lap joining was carried out using friction stir welding (FSW) for 6022 aluminum alloy and low carbon steel sheets. Precise microstructural observation by a scanning and a transmission electron microscope were made in order to investigate the interfacial microstructure. Hardness measurement using nano-indenter was also performed to characterize the microstructural change at the weld interface. Characteristic laminate structure was formed in steel matrix in the vicinity of aluminum alloy/steel interface. TEM observation and an electron diffraction pattern analysis revealed that the laminate structure consists of periodical overlapping of two layers. One layer was a film formed by fine Fe grains, and the other was a film formed by the mixture of fine Al and Fe grains. Intermetallic compound particles ($\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, Al_5Fe_2) were also observed in the latter layer. Formation of an amorphous phase was also observed at the aluminum alloy/steel interface. It is considered that the laminate structure was formed by a repetitive mechanical alloying of Al and Fe grains below the rotating probe tip, which was slightly inserted into the steel sheet from the overlapped aluminum alloy sheet.

(Received June 1, 2007 Accepted August 8, 2007)

Keywords: friction stir welding, aluminum alloy/steel lap joint, laminate structure, transmission electron microscopy

1. 緒 言

著者らは摩擦攪拌接合法 (Friction Stir Welding, FSW) を利用し、アルミニウム合金と鋼の重ね合せ接合を行ってきた。前報では、プローブ先端位置をアルミニウム合金内に留める場合と鋼内に侵入させる場合における接合界面組織と接合強度について検討を行い、プローブ先端を鋼内に侵入させた場合の方がアルミニウム合金内に留める場合よりもせん断強度および剥離強度ともに大きいこと、この際接合界面近傍の鋼結晶粒は著しく微細化され、その微細粒領域の一部には特徴的な層状組織が形成されることを明らかにした¹⁾。さて、同様な層状組織は、FSWによりアルミニウム合金と鋼板を重ね合せ接合した場合に得られることが、ElrefaeyらやKimapongらによって報告されている^{2),3)}。彼らは、組成分析や微小硬さ試験により層状組織はAl-Fe系金属間化合物層であると報告しているが、このような微細な層状組織の構造を正しく理解するためには、組成分析や微小硬さ試験のみでは十分ではなく、透過型電子顕微鏡による観察や電子回折図形を用いた構造解析などによる詳細な解析が必要であると考え。そこで本研究では、摩擦攪拌を利用したアルミニウム合金/鋼重ね

合せ接合において、プローブ先端を鋼内に侵入させた場合に形成される層状組織についてナノインデンテーション法による硬さ測定や透過型電子顕微鏡による詳細な解析を行い、さらに層状組織の形成過程について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材および接合条件

供試材には、板厚 2.0 mm の 6022 アルミニウム合金 (Al-1.0%Si-0.6%Mg-0.13%Fe-0.07%Mn-0.02%Ti-0.01%Cr-0.01%Zn (mass%)), 以下アルミニウム合金) と板厚 1.0 mm の自動車ボディ用鋼板 (SPCC, Fe-0.028%C-0.006%Si-0.13%Mn-0.011%P-0.005%S (mass%)), 以下鋼) を使用した。接合ツールはSK51 高速度鋼製であり、ショルダ径 10 mm, プローブ径 3 mm, プローブ長さ 1.7 mm である。プローブには M3 のねじを施してあり、ねじ山の数 3 個程度である。両板表面を耐水研磨紙 (#4000) で研磨後、アセトンにより洗浄し、鋼板の上にアルミニウム合金板を重ね合せて接合を行った。ツール回転数、前進角 (ツールの傾斜角度)、接合速度 (台座の移動速度) はそれぞれ、3000 rpm, 4°, 25 mm/min で一定とし、プローブの挿入深さは Fig. 1(a) に示すように、プロー

* 東京工業大学大学院生 (〒226-8502 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259)。Graduate student, Tokyo Institute of Technology (4259 Nagatsuta-cho, Yokohama-shi, Kanagawa 226-8502). E-mail: watanabe.m.ao@m.titech.ac.jp

** 東京工業大学大学院生 (横浜市) [現在: 新日本製鐵(株)]。Graduate student, Tokyo Institute of Technology (Yokohama-shi, Kanagawa) [Present: Nippon Steel Co., Ltd.].

*** 東京工業大学大学院総合理工学研究科 (横浜市)。Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology (Yokohama-shi, Kanagawa).

Fig. 1 (a) Position of the probe tip applied for aluminum alloy/steel lap welding. The probe tip is inserted into steel. (b) Backscattered electron image of the aluminum alloy/steel lap weld interface¹⁾.

ブ先端がアルミニウム合金/鋼界面よりも鋼側に +0.1 mm 挿入される位置とした。本接合条件は、前報で報告した接合界面直下の鋼中に層状組織が観察された条件である (Fig. 1 (b))¹⁾。なお、本接合におけるプローブの摩耗は見られなかった。

2.2 組織観察

2.2.1 接合界面の微細組織観察

接合界面は、接合方向と垂直な断面を鏡面研磨し、光学顕微鏡観察および走査型電子顕微鏡 (SEM, 加速電圧: 15 kV) を用いた反射電子像観察を行った。さらに、層状組織の構造を明らかにするため、透過型電子顕微鏡 (HVEM, 加速電圧: 1000 kV) を用いた観察を行った。透過型電子顕微鏡観察のための薄膜試料は、過塩素酸: メタノール = 1:9 の電解液を用いて、ジェット研磨法 (液温 -40°C, 電圧 20 V) により作成した。

2.3 層状組織の組成分析

層状組織の組成分析は、電子プローブマイクロアナライザ (EPMA, 加速電圧: 20 kV) を使用して点分析を行った。分析ビーム径は約 1 μm である。

2.4 接合界面近傍の超微小硬さ測定

接合界面に形成された層状組織を構成する各層の各々の硬さを評価するため、圧痕の大きさが nm オーダであり、超微小領域の硬さを測定できる超微小押込み硬さ試験機 (試験荷重: 100 mgf) を用いて硬さ測定を行った。測定は層状組織を含む領域に対し (接合界面に対して垂直方向に 8 点, 平行方向に 4 点), 合計 32 点行った。圧痕の間隔は 5 μm で行ったため、測定領域は垂直方向に 35 μm, 平行方向に 15 μm である。

3. 実験結果

3.1 層状組織の形態

Fig. 2(a) はアルミニウム合金/鋼接合界面の光学顕微鏡組織である。写真上方がアルミニウム合金, 下方が鋼であり, プローブ寸法と対比できるように, 模式図を同時に示している。前報で述べたように, プローブ先端を鋼中に +0.1 mm 侵入させて接合を行ったため, アルミニウム合金/鋼界面は鋼側へ円弧状に入り込んでいる。**Fig. 2(b)** はプローブ中央部に対応する領域 B の接合界面の反射電子像 (組成像) である。また, **Fig. 2(c)** はプローブ外周部に対応する領域 C の反射電子像である。プローブ中央部の接合界面は, 各々 Fe および Al に対応する明暗のコントラストではっきりと区別され, 界面

Fig. 2 (a) Optical micrograph of the transverse cross section of aluminum alloy/steel lap joint interface. (b) Backscattered electron image of the interface of the region B. (c) Backscattered electron image of the interface of the region C. (d) Backscattered electron image of the longitudinal cross section of the region C.

に中間コントラストを持つ生成物は観察されなかった。一方, プローブ外周部の接合界面直下の鋼中には, Fe の明るいコントラストと Al の暗いコントラストの中間のコントラストを有する領域が形成された。これらは様々な幅を有した層状の形態を呈していた。また, **Fig. 2(a)** の領域 C に対して垂直な断面における組織, すなわちプローブ外周部に位置する接合方向に対して平行な断面の反射電子像を **Fig. 2(d)** に示す。この方向からの観察においても, Al と Fe の中間のコントラストを有する層が積み重なって生成している様子が明瞭に示されている。このように層状組織は, 箔状の相が三次元的に積層された構造を持つことがわかった。

3.2 層状組織の組成分析

Fig. 3 は EPMA による組成分析結果である。接合界面近傍のアルミニウム合金を分析した測定点①は, Al がほぼ 100 at% であった。層状組織中の比較的明るいコントラストを有する層を分析した測定点②は, Fe が支配的ではあるが Al も検出され, 組成比はおおよそ Al:Fe=1:3 であった。これに対し, 層状組織中の比較的暗いコントラストを有する層を分析した測定点③では, ここの組成比はおおよそ Al:Fe=3:1 であった。これらにより, 層状組織は Al-rich の組成を有する層と Fe-rich の組成を有する層から構成されていることがわかるが, 反射電子像には, さらにこれらの中間のコントラストを持つ層も観察されるため, 層状組織は様々な Al と Fe の組成比率を有する箔状相により構成されていると考えられる。

Fig. 3 Electron probe micro analysis of the weld interface. (a) Measurement points. (b) Results of the chemical composition analysis.

3.3 層状組織の微小硬さ分布

Fig. 4 に、接合界面近傍の Al と Fe の中間コントラストを有する層をまたぐ微小領域に対して行ったナノインデンテーション法による硬さ測定の結果を示す。層状組織内の硬さは、接合界面近傍のアルミニウム合金や鋼の硬さに比べ非常に大きい。また硬さのばらつきが大きく、鋼に近い硬さを呈する箇所もあれば、10 倍程度の硬さを呈する箇所もあった。よって、層状組織を形成している相は単相ではなく、複相構造をしている可能性があることがわかった。

3.4 透過型電子顕微鏡による微細組織観察および電子回折図形解析

3.4.1 層状組織の構造

透過型電子顕微鏡を用いて、さらに詳細に層状組織を観察した。**Fig. 5** に層状組織内のある領域において得られた明視野像およびこの視野全体から撮影した電子回折図形を示す。明視野像から、この領域は数 nm 径の微細な結晶粒から構成されていることがわかり、さらに電子回折図形は不連続なデバイリングを示すことから、これらの微細結晶粒はランダムな方位を有していることがわかる。デバイリングのリング径を測定し、面間隔を算出した結果、これは **Fig. 5(c)** に示すように α -Fe のデバイリングであることがわかった。これより、層状組織の一部は α -Fe の微細結晶粒により構成されていることがわかる。次に、層状組織内の他の領域において観察された明視野像およびこの視野全体から撮影した電子回折図形を **Fig. 6** に示す。この領域も数 nm 径の結晶粒から構成され、電子回折図形はデバイリングを示したが、これらのリング径を解析した結果、**Fig. 6(c)** に示すように Al と Fe のデバイリングが重なったものであることがわかった。実線が Al、点線が α -Fe に対応する。Al と α -Fe には、面間隔が一致する結晶面が多数ある。このような Al と α -Fe の判別が不可能なリングを一点鎖線で示した。これより、この領域は Al と α -

Fig. 4 Hardness distribution across the weld interface.

Fig. 5 (a) A bright field image of the laminate structure formed at the interface. (b) Electron diffraction pattern taken from one of the layer of the laminate structure. (c) Key diagram.

Fe の微細結晶粒の混合組織であることがわかる。これらの結果より、反射電子像によって層状組織の比較的明るいコントラストで観察された層は、主として Fe の微細結晶粒によって構成される領域に対応し、Al と Fe の中間コントラストを有する層は、Al と Fe の微細結晶粒の混合組織に対応すると考えられる。そしてコントラストの明暗の度合は、主として

Fig. 6 (a) A bright field image of the laminate structure formed at the interface. (b) Electron diffraction pattern taken from one of the layer of the laminate structure. (c) Key diagram.

Fig. 7 (a) A bright field image of the needle-like particle in the laminate structure. (b) Selected area diffraction pattern taken from the needle-like particle. (c) Key diagram.

Al 粒と Fe 粒の混合割合に依存して変化しているものと考えられる。

さらに、Al と Fe 微細粒の混合層中には針状の結晶や球状

Fig. 8 (a) A dark field image of the spherical particle in the laminate structure. (b) Selected area diffraction pattern taken from the spherical particle. (c) Key diagram.

の結晶が点在していた。**Fig. 7** は、Al と Fe の混合層中に観察された比較的大きな針状結晶を含む明視野像と針状結晶から撮影した電子回折図形である。電子回折図形解析の結果、針状結晶は単斜晶である $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 相 ($a=1.5492\text{ nm}$, $b=0.8078\text{ nm}$, $c=1.2471\text{ nm}$, $\beta=107.69^\circ$)⁴⁾ の入射方位 $\mathbf{Z}=[120]$ の電子回折図形と一致し、**Fig. 7(c)** に示したように指数付けできた。また **Fig. 8** は球状結晶を含む暗視野像と球状結晶から撮影した電子回折図形である。なお、この暗視野像は **Fig. 8(b)** の白丸で示した回折波から観察したものである。電子回折図形は、球状結晶が微細であるため、周りの結晶の電子回折図形と重なっているが、球状結晶からの電子回折図形は斜方晶である Al_5Fe_2 相 ($a=0.7655\text{ nm}$, $b=0.6415\text{ nm}$, $c=0.4218\text{ nm}$)⁵⁾ の入射方位 $\mathbf{Z}=[-136]$ の電子回折図形と一致し、**Fig. 8(c)** に示したように指数付けできた。

これらの結果により、層状組織は Fe の微細結晶粒の箔状層と Al と Fe の微細結晶粒が混合した箔状層が積層して構成されており、さらに混合粒中には Al_5Fe_2 相や $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 相の金属間化合物粒子が分散していることが明らかになった。

3.4.2 プローブ中央部の接合界面

前述のように、反射電子像観察ではプローブ中央部の接合界面には生成物は観察されなかった (**Fig. 2(b)**)。このプローブ中央部のアルミニウム合金/鋼接合界面の明視野像および接合界面の電子回折図形を **Fig. 9** に示す。写真上側がアルミニウム合金、中央の明るいコントラストの領域から下側が接合界面直下の鋼である。電解研磨法により接合界面を十分に薄膜化することが困難であり、薄膜試料の厚さが少し厚いため不鮮明ではあるが、写真中央部の鋼において、撮影された電子回折図形は弱い回折斑点からなるデバイリングとともにハローリングが見られた。これは微細結晶とともにアモルファス相が生成されていることを示している。なお、デバイ

Fig. 9 (a) A bright field image of the aluminum alloy/steel interface. (b) Electron diffraction pattern taken from the aluminum alloy/steel interface. (c) Key diagram.

リングの径は Al および α -Fe のデバイリングと一致した (Fig. 9(c)).

これらの結果により、プローブ中央部の接合界面には、極めて狭い範囲であるが微細な Al と α -Fe 結晶粒の混合領域が存在し、さらにアモルファス相が生成していることが明らかになった。

4. 考 察

摩擦攪拌を利用してアルミニウム合金/鋼重ね合せ接合を行い、プローブ先端を鋼側に +0.1 mm 挿入した接合界面の組織観察を行った。接合界面近傍の Fe 結晶粒は著しく微細化され、その微細粒領域には層状組織が形成されていた。ここでは、この層状組織の形成機構について考察する。

Fig. 5, Fig. 6 および Fig. 9 に示したように、接合界面近傍の Al および Fe 結晶粒は微細化され、一部には Al 微細粒と Fe 微細粒の混合組織を形成していた。これは、高速回転するプローブ先端が鋼側に挿入されることにより、Al および Fe は繰返し強加工されながら混合され、さらに摩擦熱により、動的再結晶を起こして微細粒化するためであると考えられる。本接合は Fig. 10 に示したように、プローブ先端は前進角を持ってアルミニウム合金/鋼界面に挿入されているため、回転ツールの移動に伴い、アルミニウム合金/鋼界面の Al はプローブ先端と鋼の間にプローブ外周をトレースするような形でひきこまれ、プローブの底面において Al 結晶粒と Fe 結晶粒が混合され、圧着された状態で強加工される。プローブの高速回転により、この圧着・強加工プロセスが繰返される。このようなプロセスは、固相状態のまま金属を練合せることにより合金化を行うメカニカルアロイング (MA) と類似している。MA では、異なる金属粉末が冷間圧着と破壊を繰返すことにより、様々な合金系で層状組織が形成されることが報

Fig. 10 Schematic illustration of the plastic flow of Al induced by traveling of the rotating probe tip.

告されている^{6)~9)}。また Al と Fe の微細結晶粒の混合組織中には、Fig. 7, Fig. 8 および Fig. 9 に示したように、金属間化合物 ($\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 相, Al_5Fe_2 相) やアモルファス相が観察されたが、これについては様々な組成の Al-Fe 合金に MA を行うことによって、過飽和固溶体や Al-Fe 系金属間化合物、そしてアモルファス相が生成されるという報告がある^{9)~13)}。

MA によるアモルファス化は、合金間の化学的親和力が強く、負の混合熱を持つ合金系において、形成相における成分元素の拡散速度に大差があるときに起こることが知られている⁹⁾。さて、本研究で用いた Al と Fe の組合せは、化学的親和力が強く、負の混合熱を持つ合金系である。しかし Al-Fe 系における相互拡散係数は、約 400°C までは同値であり、約 $5.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ である¹⁴⁾。ところが、Al への Fe の相互拡散係数は約 400°C 以上で急激に増大するのに対し、Fe への Al の相互拡散係数は約 800°C まで変化しないため、アルミニウム合金/鋼接合界面の温度 (550°C)¹⁵⁾ では、Fe への Al の相互拡散係数と Fe の Al への相互拡散係数には約 7 倍の差が生じ、上述の条件を満たす可能性がある。

Fedeeva らは Al-22.8at%Fe を MA することによって生成したアモルファス相は、その後の 770°C, 1h の熱処理によって Al_3Fe 相や Al_5Fe_2 相に変態すると報告している¹¹⁾。しかし先に述べたように、本接合におけるアルミニウム合金/鋼界面の温度は最高でも 550°C であり、接合後の余熱により金属間化合物が生成したと考えることは難しい。また Morris らは、Al-20at%Fe や Al-25at%Fe を MA することにより、ミリング時間が短時間 (10~30h) の場合は Al および Fe 微細粒の混合組織であり、長時間 (40~65h) では Al_3Fe 相が生成されることを報告している¹⁶⁾。しかし本接合は、ツールを移動させているため、一定の場所での攪拌時間は数秒であるので、Al と Fe の圧着・強加工プロセスによって金属間化合物が生成したと考えることは困難である。本研究で用いた 6022 アルミニウム合金は、接合前に Al-Fe 系金属間化合物や Al-Fe-Si 系金属間化合物が晶出していることが考えられる。また摩擦熱による加熱とその後の冷却により、Al-Fe 系金属間化合物の析出も想定できる。本研究で観察された金属間化合物粒子 ($\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 相, Al_5Fe_2 相) は、Al と Fe の混合粒中に観察されていることもあり、プローブの高速回転により圧着・強加工プロセスが繰返され、Al 粒とともに鋼内に導入されたものと考えられる。

5. 結 言

6022 アルミニウム合金板と軟鋼板を供試材とし、FSW に

よるアルミニウム合金/鋼重ね合せを行った。プローブ先端位置を鋼側に侵入させた場合に界面近傍の鋼中に形成される層状組織に注目し、主に透過型電子顕微鏡を用いて詳細に観察し、層状組織の形成過程について検討を行った。

プローブ先端を鋼側に侵入させて接合を行うと、結晶粒が微細化された鋼中には特徴的な層状組織が観察された。この層状組織は接合方向に平行な断面にも観察され、箔状の相が三次元的に積層された構造を持つことがわかった。透過型電子顕微鏡観察により、この層状組織は、主としてFeの微細結晶粒によって構成される層とAlとFeの微細結晶粒の混合組織によって構成される層により形成されていることが明らかとなった。さらにAlとFe微細粒の混合層中には、 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 相や Al_5Fe_2 相の金属間化合物粒が分散していた。プローブ直下の接合界面にはアモルファス相も観察された。このような接合界面におけるAlとFeの塑性流動はメカニカルアロイングプロセスと類似しており、接合界面に形成された層状組織は、前進角を持って高速回転するプローブ底面においてAl結晶粒とFe結晶粒が混合され、圧着・強加工プロセスが繰返されることにより形成されたと考えられる。

参 考 文 献

1) 熊井真次, 佐藤宏昌, 鈴木健太, 大川武士, 李 光鎮, 渡邊満

- 洋: 軽金属, **57** (2007), 529-535.
- 2) A. Elrefaey, M. Takahashi and K. Ikeuchi: Quarterly Journal of the Japan Welding Society, **23** (2005), 186-193.
 - 3) K. Kimapong and T. Watanabe: Materials Transactions, **46** (2005), 835-841.
 - 4) J. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner and K. Peter: Zeitschrift Fuer Kristallographie, **209** (1994), 479-487.
 - 5) U. Burkhardt, Y. Grin, M. Ellner, K. Peters: Acta Crystallographica, **50B** (1994), 313-316.
 - 6) 黄 斌, 小林紘二郎, 新宮秀夫: 軽金属, **38** (1988), 165-171.
 - 7) 山内克久, 朴 容浩, 橋本 等, 渡辺龍三: 粉体および粉末冶金, **38** (1991), 42-46.
 - 8) 石原慶一, ラデンカ・マリチ, 近藤暁裕, 新宮秀夫: 粉体および粉末冶金, **41** (1994), 949-952.
 - 9) 荻野喜清: 粉体工学会誌, **29** (1992), 906-911.
 - 10) S. Enzo, R. Frattini, R. Gupta, P. P. Macri, G. Principi, L. Schiffrini and G. Scipione: Acta Materialia, **44** (1996), 3105-3113.
 - 11) V. I. Fadeeva and A. V. Leonov: Materials Science and Engineering A, **206** (1996), 90-94.
 - 12) K. Wolski, G. Le Caer, P. Delcroix, R. Fillit, F. Thevenot and J. Le Coze: Materials Science and Engineering A, **207** (1996), 97-104.
 - 13) B. Huang, K. N. Ishihara and P. H. Shingu: Materials Science and Engineering A, **231** (1997), 72-79.
 - 14) M. J. Rathod and M. Kutsuna: Welding Journal, **83** (2004), 16-26.
 - 15) 松本裕司: 東京工業大学 修士論文, (2007).
 - 16) M. A. Morris and D. G. Morris: Materials Science Forum, **88-90** (1992), 529-536.