

摩擦攪拌接合における陽極酸化処理後の変色防止

大石 郁, 坂村 勝, 高橋謙治*1, 津村卓也*2, 中田一博*2

Discoloration Prevention on Weld Zone of Products Formed by FSW at the Anodizing

OHISHI Kaoru, SAKAMURA Masaru, TAKAHASHI Kenji*1, TSUMURA Takuya*2 and NAKATA Kazuhiro*2

Product made by aluminum alloy is used in a lot of industries such as the transport equipment manufacturing and machinery manufacturing. In a lot of industrials using by aluminum alloy products, the products are welded, and then the product of the aluminum alloy is anodized in order to improve the corrosion resistance and hardness at the surface of product, and the anode oxidation coating is formed. However, weld zone of product get discolored after anodizing, and lose the commercial value.

In this work, the specimens of A6061 aluminum alloy was fabricated by friction stir welding, and then anodized in order to examine discoloration of weld zone. With increasing the thickness of anodic oxidation coating, the discoloration (color difference) on the weld zone increased and leveled out above a certain thickness. According as alloy content and dispersion condition of sulfur in the anode oxidation coating is increased, the discoloration is increased. Additionally, the reaction between the precipitate in aluminum alloy and the sulfuric acid in the electrolytic solution was considered the cause of discoloration. By heat treatment (T6 treatment), the discoloration on weld zone in the specimen formed by FSW was prevented by the control of alloy content and dispersion condition of sulfur in the anodic oxidation coating.

輸送用機械器具製造業や一般機械器具製造業など多くの産業界でアルミニウム合金が使用されている。一般的にアルミニウム合金の製品は溶接した後に耐食性や硬度向上のために陽極酸化処理を施しているが、陽極酸化処理すると溶接部が変色するため商品価値を低下させるという問題を抱えている。

そこで本研究では摩擦攪拌接合したA6061アルミニウム合金の陽極酸化処理後の変色状況について調べたところ、膜厚が厚くなるに従って色差も大きくなるが、その後色差は一定となることが判った。また、陽極酸化皮膜中の硫黄の量が増えることで変色を引き起こす一つの原因であることが判り、アルミニウム合金中の析出物が陽極酸化処理時の硫酸系電解液と反応して変色を引き起こすことが示唆された。これに対し、熱処理(T6処理)を施し非接合部と接合部の陽極酸化皮膜中の硫黄量を同程度にすることで変色を抑制できることが判った。

キーワード：摩擦攪拌接合, アルミニウム合金, 陽極酸化処理, 変色防止, 熱処理

1. 緒 言

軽量化が求められている自動車や造船などの輸送用機械器具製造業を中心に多くの産業界でアルミニウム合金が使用されている。アルミニウムの特徴として、軽い(鉄の1/3)、リサイクルし易い、腐食し難い、加工しやすい、熱伝導率が良いことなどが挙げられる。

しかしながらアルミニウム合金の溶接には熟練の技術が必要である。そして近年、熟練の技術者が退職を迎えるなど、アルミニウム合金の溶接を行う企業では熟練の技術者の確保が問題となってきた。その為、アルミニウム合金を扱う様々な業界において、接合方法が簡単で、かつ非溶融接合法である摩擦攪拌接合(FSW)¹⁾が注

目されてきている。

また、一般的にアルミニウム合金の製品は、溶接した後に耐食性や硬さを向上させるため陽極酸化処理²⁾を施している。しかし陽極酸化処理すると図1に示すよう溶接部が変色するため商品価値を低下させるという問題を抱えている。これまでこの問題を解決できる手法は全く



図1 TIG溶接部の変色状況(A6061)

2008. 6. 27 受理 加工技術研究部

*1 (株)共立機械製作所

*2 大阪大学接合科学研究所

ない状態であった。佐藤ら³⁾は、アルミニウム合金を陽極酸化処理する際、合金成分や熱処理状況によって色調が変化することを報告している。これによって考察すると、TIG 溶接では溶加材を加えることや接合部が凝固組織となっていることから、非接合部と接合部での成分や組織が異なり、変色が発生すると推測される。

一方、著者らは、これまでの研究でFSW 接合時の入熱量と色差に相関関係があることを確認しており^{4,5)}、その続きとして本研究では、一般的なアルミニウム合金(A5052, A6061)を試料として用いた。そして試料を摩擦攪拌接合した後に陽極酸化処理し、その際の陽極酸化皮膜の膜厚と変色の相関性について調べ、さらに熱処理による変色抑制技術を検討した。

2. 実験方法

摩擦攪拌接合の工具にはショルダ径 15mm、プローブ径 5mm、プローブ長さ 2.9mm の形状を持ち、さらにプローブ部には逆ネジ加工を施した材質がSKD61のものを用いた。また試料として A5052 材と A6061 材のプレート (100mm × 150mm × 4mm) を用い、大阪大学接合科学研究所所有の摩擦攪拌接合装置を用いて、接合時の入熱量が 150J/mm となるように、工具の回転速度や送り速度を表 1 に示すような条件で変化させスターインプレートを実施した。

表 1 摩擦攪拌接合試料の作製条件

材質	回転速度 N (rpm)	加重 P (kg)	送り速度 S (mm/min)	工具角度 (°)
A5052	750	1000-1100	100	3
A6061	750	800-900	80	3

ここで、入熱量の計算方法は次のように定義される。

$$H = 4/3 \times \pi \times P \times N \times R^3 \dots\dots\dots (1)^{6)}$$

$$I = H / S \dots\dots\dots (2)$$

ここで、H はショルダ表面による摩擦発熱量 (J/min)、P は圧力 (N/m²)、N は回転速度 (rad/s)、R はショルダ径 (m)、S は送り速度 (mm/min)、I は入熱量 (J/mm) である。

次に作製した試料の表面を粒度 400 の GC 砥石を用いて研削した後、試料表面を洗浄後、低温の硫酸系電解液を用いて陽極酸化処理した。この際、処理時間を変化させることによって陽極酸化皮膜の膜厚が 5, 10, 20, 50, 75 μm となる試料を作製した。そしてその後、約 80℃ の水中に試料を 30 分間浸すことによって陽極酸化皮膜の封孔処理を行い、本研究で調査する変色試料を作製した。

このようにして作製した試料の非接合部と接合部との間の色差を 1 試料あたり 10 箇所測定し、その平均値を計算した。ここで色差と人の感覚との関係は表 2 のように定義されている。ここで色差が 1.5 以下ではわずかに感じられる程度となっていることから、今回の変色防止の研究では色差が 1.5 以下にすることを目標とした。

表 2 色差と感覚

色差	色差の感覚	
0 ~ 0.5	Trace	かすかに感じられる
0.5 ~ 1.5	Slight	わずかに感じられる
1.5 ~ 3.0	Noticeable	かなり感じられる
3.0 ~ 6.0	Appreciable	目立って感じられる
6.0 ~ 12.0	Much	大きい
12.0 以上	Very Much	非常に大きい

3. 結果及び考察

図 2 に A5052 材と A6061 材の陽極酸化皮膜の膜厚を 5, 20, 75 μm と変化させた試料の外観を示す。図 2 より膜厚が厚くなるに従って試料の色も濃くなっており、また接合部がはっきりと区別できるようになった。さらにこの傾向は A6061 材が顕著であることが判った。

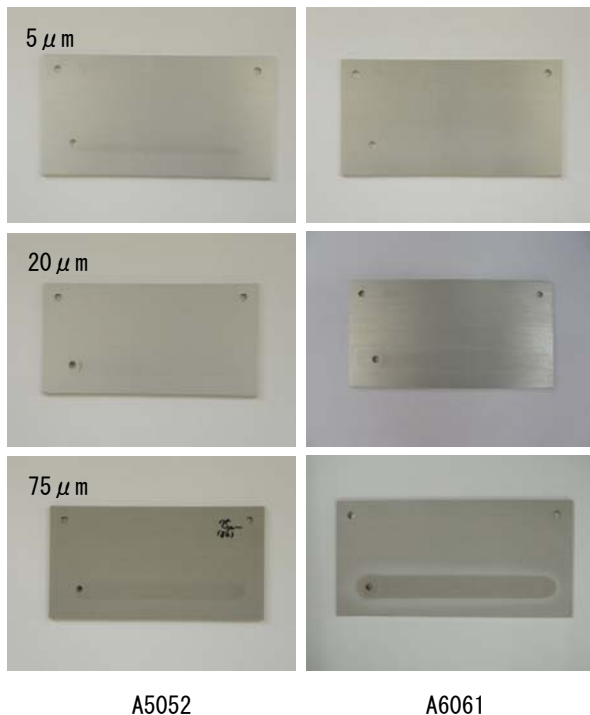


図 2 各材質の陽極酸化皮膜を変化させた際の外観写真

次にこれら試料の非接合部と接合部の色差を測定した結果を図 3 に示す。A5052 材では、膜厚を変化させても非接合部と接合部の色差は 1.5 以下であることが判った。

一方、A6061 材では、膜厚が厚くなるに従って色差の値は大きくなり、その後ある一定の膜厚まで達すると色差の変化量は小さくなることが判った。これは、膜厚が薄い場合は下地のアルミニウム合金の影響を受け、膜厚が厚くなるに従って皮膜自身の色が反映されたものと考えられる。

ここで変色原因について、陽極酸化皮膜が発色する原因として陽極酸化皮膜中に合金成分が分散しているため

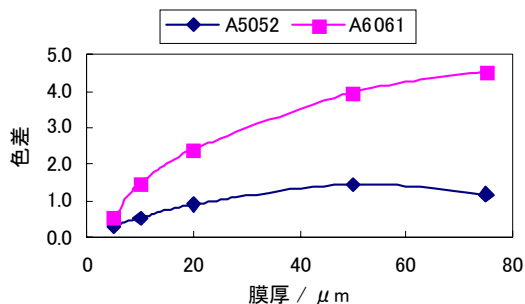


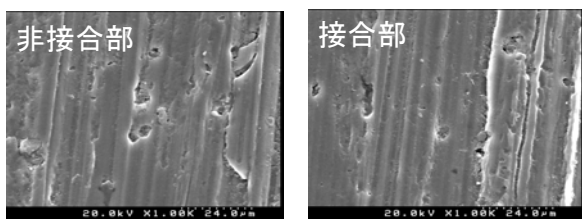
図3 色差に及ぼす膜厚の影響

に光が散乱, 吸収されて発色することが言われている³⁾。すなわち変色の原因として,

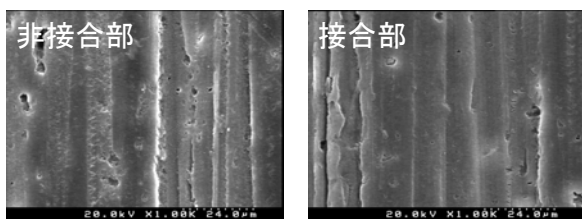
- ① 皮膜中の合金成分元素が異なる。
- ② 皮膜中の合金元素量が異なる。
- ③ 皮膜中の合金元素の分散状況が異なる。
- ④ 皮膜表面の形状により光の分散状況が異なる。

ことが考えられる。そこで, 次に走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて, A6061 材の膜厚 20 μm および 75 μm の試料における表面状態について調べた結果を図 4 に示す。図 4 より, 膜厚 20 μm, 75 μm の試料ともに非接合部と接合部との間に顕著な表面状態の差は観られなかった。その為, 皮膜表面の形状の影響は小さいものと考えられる。

次に, 合金元素の分散状況についてグロー放電発光分析装置 (GDS) を用いて調べた結果を図 5 に示す。ここで, この図の横軸は Ar イオンによる試料表面のスパッタリング時間を示し, 縦軸は試料を構成する各元素からの発光強度を示す。スパッタリング時間 0 秒とは陽極酸化皮膜の表面を表しており, さらに時間が経つほど表面から深くなることを表す (グラフの右側)。この図において酸素量をみると, 約 1300sec にて酸素量が低下している。これは, 陽極酸化皮膜の表面からアルミニウム合金母材へ

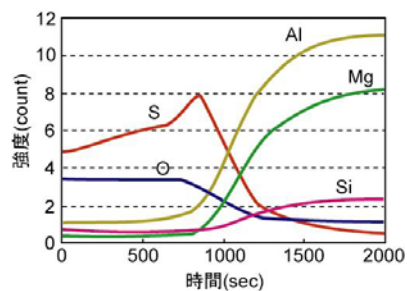


膜厚 20 μm

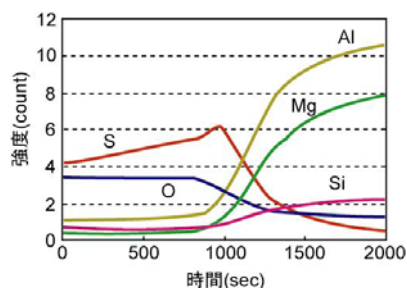


膜厚 75 μm

図4 A6061 の表面状態 (SEM 像)



非接合部



接合部

図5 A6061 材の表面からの GDS 結果 (熱処理なし, 膜厚 20 μm)

と測定が進行したことを示す。

また, 表 3 には走査型電子顕微鏡 (SEM) に付属するエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) を用いて測定した陽極酸化皮膜の合金元素量を示す。

表 3 A6061 材の陽極酸化皮膜中の成分 (熱処理なし, 膜厚 20 μm, 単位: %)

	O	Mg	Al	Si	S
非接合部	35-50	0.0	45-53	0.7-1.1	6.2-10.6
接合部	53-54	0.0	40-41	0.6-0.9	5.2-5.5

これら結果から, 非接合部と接合部ともに陽極酸化皮膜とアルミニウム合金母材との界面にて硫黄の量が多くなることが判った。これは界面付近の皮膜にはバリア層と呼ばれる密度の濃い皮膜が形成されることから発生したものと考えられる。さらに表 3 の結果より, 非接合部の皮膜中の硫黄の量は接合部よりも最大 4%ほど多いことが判った。ここで, 接合部と非接合部の違いを示すと,

- ・摩擦攪拌接合により接合部の結晶粒が微細化することが予測されている⁷⁾。
- ・A6061 材のような熱処理型アルミ合金では, 摩擦攪拌接合によって析出物が再固溶されることが予測される。
- ・栗原ら⁸⁾によると, A2024 材では FSW 熱影響部にて析出物 Al₂CuMg が腐食に大きな影響を及ぼすことが報告されている。

以上が考えられる。そこで, 次に A6061 材において摩擦攪拌接合によって再固溶された析出物を再び析出させる

表 4 A6061 材の陽極酸化皮膜中の成分
(T6 処理, 膜厚 20 μm, 単位: %)

	O	Mg	Al	Si	S
非接合部	51-52	0.0	41-43	0.5-0.8	5.0-5.3
接合部	52-53	0.0	41-42	0.5-0.9	5.0-5.5

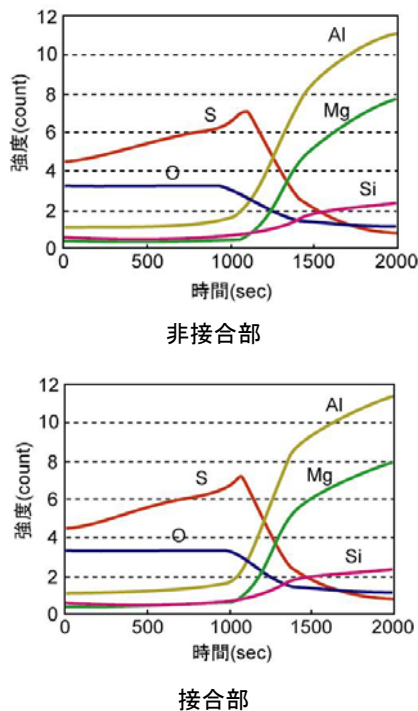


図 6 A6061 材の表面からの GDS 結果
(T6 処理, 膜厚 20 μm)

ため、摩擦攪拌接合後に熱処理 (T6 処理) した試料を作製した。そして、その試料を陽極酸化処理した後、表面からの元素の分散状況及び陽極酸化皮膜全体の合金元素量について測定した。その結果を図 6 と表 4 に示す。この結果から T6 処理によって、接合部と非接合部の陽極酸化皮膜中の合金元素量および元素の分散状況がほぼ同じである試料が作製できた。

次に、この試料の色差を測定した結果を図 7 に示す (図中の 20 μm の試料)。熱処理なしと比較すると、色差が

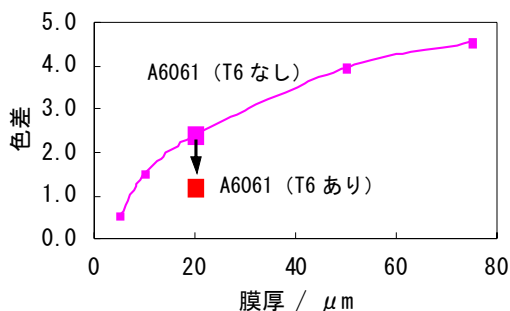


図 7 色差に及ぼす熱処理の影響 (A6061)

2.4 ポイントから 1.2 ポイントとなり、その結果 1.2 ポイント下げることができ、変色を防止することができた。このことから変色の 1 つの原因として陽極酸化皮膜中の硫黄の量に関係していると考えられる。また、その硫黄は、陽極酸化処理時においてアルミニウム合金中の析出物が電解液の硫酸と反応して、形成される陽極酸化皮膜中に留まり変色となって表れたものと推察される。

4. 結 言

本研究ではアルミニウム合金を摩擦攪拌接合し、その後陽極酸化処理した際の変色状況について調べ、次のことが判った。

- 1) A5052 材においては、陽極酸化皮膜の膜厚に関係なく色差が 1.5 以下になることが判った。一方、A6061 材においては膜厚が厚くなるに従って色差も大きくなるが、膜厚が 50 μm を超えると色差の変化量は小さくなることが判った。
- 2) 陽極酸化皮膜中の硫黄の量が変色を引き起こす一つの原因であることが判った。つまりアルミニウム合金中の析出物が陽極酸化処理時の硫酸系電解液と反応して変色を引き起こすことが示唆された。
- 3) 摩擦攪拌接合後に熱処理 (T6 処理) を施し、非接合部と接合部における陽極酸化皮膜中の硫黄の量を同じにすることによって変色を抑制できることが判った。
- 4) 本研究により析出物の影響により変色することが判ったが、今後結晶粒径の影響についても検討する必要がある。

本研究は大阪大学接合科学研究所共同研究員制度を利用して行いました。

文 献

- 1) W. M. Thomas et al. : International Patent Appl. No. PCT/GB92/02203.
- 2) (財)日本規格協会:アルミニウムのおはなし, 2005, P. 200.
- 3) 佐藤敏彦, 神長京子:新アルマイト理論, カロス出版, 1997, P. 17-97.
- 4) 坂村勝:2004 年度大阪大学接合科学研究所共同研究報告, 24 (2005) .
- 5) 坂村勝, 大川正巳, 大石郁, 津村卓也, 中田一博:溶接学会概要集, 79, 76 (2006) .
- 6) 青田欣也:溶接学会誌, 72 (2003) 185-188.
- 7) 時末光:FSW の基礎と応用, 日刊工業新聞 63-79.
- 8) 栗原伸之佑, 佐藤裕, 粉川博之:溶接学会概要集, 79, 72 (2006) .