6061アルミニウム合金押出材の粒界腐食性に及ぼす ミクロ組織の影響*

箕田 正**・吉田 英雄**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 49, No. 11 (1999), pp. 548-552

The effect of microstructures on intergranular corrosion resistance of 6061 aluminum alloy extrusions*

Tadashi MINODA** and Hideo YOSHIDA**

Intergranular corrosion (IGC) behavior of 6061 aluminum alloy extrusions was investigated. After IGC test in accordance with ISO/DIS 11846 (method B), heavy IGC was observed and the corrosion reached about 300 μm deep from the surface. However, it became clear that the IGC did not propagate more than 300 μm deep from the surface during IGC test for a long period. It was considered that the IGC was caused by the existence of PFZs because PFZs were clearly observed on the surface layer of the extrusion but were not observed in the center position of the extrusion thickness. Furthermore, it was considered that the formation of PFZs was associated with the grain boundaries characteristics. That is, it was suggested that most of the grain boundaries had random high angle in the extrusion surface, but had small angle in the center plane of the thickness. To verify this hypothesis, the center plane which was cold rolled and recrystallized was examined by the IGC test. As a result, heavy IGC was observed because the center plane had random high angle boundaries and PFZs.

(Received April 30, 1999)

Keywords: Al-Mg-Si, 6061 aluminum alloy, PFZ, intergranular corrosion, grain boundary characteristic

1. 緒 言

6061アルミニウム合金はAl-Mg-Si系の代表的な合金の一つであり、ポートホール押出しが可能なことや、比較的強度が高いことなどから、構造用部材として広く用いられている。しかし6061合金のように、銅を含有したAl-Mg-Si合金は一般に粒界腐食を生じる可能性があることが知られており^{1)~3)}、海上などの腐食の起こりやすい環境ではその適用範囲が制限されることが多い⁴⁾。近年、自動車ボディパネル材へのAl-Mg-Si合金の適用が進んでおり、銅を含有したAl-Mg-Si合金においても、人工時効処理条件や亜鉛添加による電位の調整などによって、耐粒界腐食性が改善されることが報告されている²⁾。ボディパネル材の場合は冷間圧延後に溶体化処理を行うが、押出材、特に型材の場合には熱間押出中に固溶を促進させ、押出機出側で焼入れを行うプレス焼入れにより製造することが多い⁵⁾。型材とシート材でミクロ組織が異なることから、型材の腐食特性について知見を得ることは重要である。

本研究では、6061-T6押出材の粒界腐食挙動について調査を行うとともに、粒界腐食に及ぼすミクロ組織の影響について検討を行った。

2. 実験方法

Table 1に示す成分を有する $\phi 250\text{ mm}$ の6061合金鋳塊を半連続鋳造法により作成し、550°Cにて均質化処理を行った。これを誘導加熱炉にて520°Cに約300 sで加熱し、Fig. 1に示す形状に熱間押出しを行い、押出機出側でシャワー水冷によるプレス焼入れを行った。このとき押出速度は133 mm/sとした。得られた押出材について、175°C-8 hの人工時効処理を行い、供試材とした。

供試材について、その上面より50×60 mmの試験片を採取し、粒界腐食試験に供試した。粒界腐食試験はISO/DIS 11846 (Method B)に準拠した方法で行った。すなわち、試験片をアセトンにて脱脂し、化学洗浄を行った後、常温に保持した試験液 (3 mass% NaCl+1 vol% HCl水溶液) に浸漬させた。このとき腐食試験時間は、標準条件である24 hお

Table 1 Chemical composition of 6061 aluminum alloy extrusion (mass%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
0.54	0.23	0.33	0.03	1.03	0.06	0.03	0.02

* 軽金属学会第93回秋期大会 (平成9年11月) にて一部発表。

** 住友軽金属工業(株)研究開発センター (〒455-8670 愛知県名古屋市中区千代田3-1-12)。Research & Development Center, Sumitomo Light Metal Ind., Ltd. (3-1-12, Chitose, Minato-ku, Nagoya-shi, Aichi, 455-8670)。

Fig. 1 Geometry of extruded section.

よびさらに長時間である96 h, 240 hの3条件とした。長時間の腐食試験は試験液の劣化を考慮し, 24 hごとに液を交換した。

また, 押出材表層部と内部の腐食挙動の差を明確にするために, 供試材の片面を厚さ3 mmまで面削し, 機械加工の影響を除去するため耐水研磨紙にて#1200まで研磨を行った後, 24 hの粒界腐食試験に供試した。

粒界腐食試験の終了した試験片は, 水洗を行った後, 断面観察を行い腐食状況の調査を行った。また, 腐食試験前の試験片を用い, 表層部および肉厚中心部について, L-ST断面の偏光光学顕微鏡組織観察およびL-LT断面の集合組織の調査($\{111\}$ 極点図)を行うとともに, 透過電子顕微鏡(TEM)による粒界の組織観察を行い, 粒界腐食のメカニズムについて検討を行った。

さらに型材の集合組織をランダムに配向させることによる粒界腐食挙動への影響を調査するため, プレス焼入れまで行った6061-T4材について, 片面のみ3 mmの面削を行い, 加工度25%の冷間圧延を行った後, 空気炉にて520°C-1 hの溶体化処理および水焼入れを行い, 175°C-8 hの人工時効処理を施した試験片を作成し, 24 hの粒界腐食試験に供試するとともに, 偏光光学顕微鏡組織観察, 集合組織の調査および透過電子顕微鏡組織観察を行った。このとき, 比較材として冷間圧延を行わずに同様の面削および熱処理を行った試験片も作成し, 同様の調査を行った。

3. 結 果

Fig. 2に長時間の粒界腐食試験結果を示す。24 hで300 μm 程度の深さの顕著な粒界腐食が観察される。しかし, 時間の経過に伴って押出方向への腐食の進展はみられるものの, 肉厚方向への進展はほとんどみられない。Fig. 3に3

mmの面削を行った供試材の粒界腐食試験結果を示す。Fig. 2の結果と異なり, ほとんど粒界腐食が観察されない。このことから, 押出材の表層と内部で腐食挙動が異なり, 表層では粒界腐食が起こりやすいが, 内部では粒界腐食が起こりにくいことが明らかである。Fig. 4に供試材の透過電子顕微鏡組織を示す。表層より100 μm 内部では結晶粒界に明瞭なPFZが観察されるのに対し, 肉厚中心部では粒界析出物は観察されるがPFZは不明瞭である。従来ピーク時効のAl-Mg-Si-Cu合金において, 電位は粒内が最も貴であり, 次いでPFZ, 粒界析出物の順に卑であると考えられており, 粒界腐食は粒界析出物の選択溶解の後, 粒内とPFZの電位差によってPFZが溶解することで説明されている^{2), 6)}。6061-T6押出材においても, 表層ではPFZの発達が顕著であることから, 粒界析出物およびPFZの選択溶解によって粒界腐食が起こりやすいと考えられる。Fig. 5に供試材のL-LT断面における $\{111\}$ 極点図を示す。表層では特定方位への集積はみられず結晶粒が比較的ランダムに配向しているのに対し, 肉厚中心部では $\{100\}\langle 001\rangle$ 方位(Cube方位)への集積が大きいことがわかる。さらに, Fig. 6はL-ST断面の偏光光学顕微鏡組織を示しているが, 表層付近では結晶粒のコントラストが明瞭であるのに対し, 肉厚中心部ではコントラストがほとんどつかない。これは押出中あるいは直後の再結晶過程において, 表層ではダイスとのせん断ひずみが大きく, さらに加工発熱も大きいことから, 再結晶粒が比較的ランダムに配向したためと考えられる。

4. 考 察

押出材表層では, PFZが形成され粒界腐食が起こりやすいが, 肉厚中心部ではPFZが観察されず, 粒界腐食もほとんど進展しない。PFZと結晶粒の関係を考えると, 押出材表層の集合組織は特定方位への集積が小さく, 偏光顕微鏡組織におけるコントラストが明瞭であったことから, 大傾角粒界が多いのではないかと推測される。また肉厚中心部の集合組織はCube方位への集積が大きく, さらに偏光顕微鏡組織におけるコントラストが不明瞭であったことから, 比較的傾角の小さな粒界が多いのではないかと推測される。ところで, Al-Zn-Mg合金において粒界析出物の生成と成長が粒界構造に影響されることが報告されている⁷⁾。さらに, オーステナイト系ステンレス鋼のウェルドディケイ(溶接熱影響部に見られる粒界腐食)は, Cr_{23}C_6 炭化物が粒界に析出することによって生じるクロム欠乏域に起因することが知られているが, そのクロム欠乏域の形成には粒界構造が影響してい

Fig. 2 Effect of immersed time on intergranular corrosion (IGC). Specimens were immersed in a solution for (a) 24 h, (b) 96 h, (c) 240 h.

Fig. 3 Cross section of a specimen after IGC test. The specimen was ground to half thickness before IGC test.

Fig. 4 TEM structures of a 6061 aluminum alloy-T6 extrusion, (a), (c) surface and (b), (d) center of thickness.

ると考えられており、小傾角粒界や対応粒界のような規則粒界ではクロム欠乏域が小さく、ランダム粒界ではクロム欠乏域が大きくなることが報告されている⁸⁾。一般に粒界エネルギーは小傾角粒界や対応粒界のような規則粒界ほど低く、ランダム粒界では高いことが知られており^{9)~10)}、このエネルギーの差によって粒界析出のしやすさも変化すると考えられる。6061合金においてもステンレス鋼の場合と同様に、小傾角粒界のような比較的規則度の高い粒界には粒界析出が起こりにくいためPFZが形成されにくく、傾角の大きなランダム粒界には析出が起こりやすいためPFZが形成されやすいのではないかと推測される。ただし、詳細な検討にはECPやEBSPなどを用いた解析が必要であり、今後の課題としたい。

以上の結果より、押出材内部は結晶粒方位が比較的揃っているため粒界腐食が起こりにくいが、これをランダムにすれば粒界析出およびPFZの形成が起こり、粒界腐食が起こりやすくなるのではないかと考えられる。そこで、結晶方位をランダムに配向させるため、面削+（冷間圧延）+溶体化処理+人工時効処理を行った供試材の偏光光学顕微鏡組織をFig. 7に示す。圧延を行わないものはFig. 6(b)に比べると

Fig. 5 $\{111\}$ pole figures of a 6061 aluminum alloy-T6 extrusion, (a) surface and (b) center of thickness.

Fig. 6 Optical microstructures of L-ST cross section, (a) surface and (b) center of thickness.

Fig. 7 Effect of the reduction of cold rolling on the recrystallized grains after cold rolling, solution heat treatment and artificial aging. The reductions of cold rolling were (a) 30% and (b) 0%.

Fig. 8 Cross section of recrystallized specimens after IGC test. The reductions of cold rolling before solution heat treatment were (a) 30% and (b) 0%.

若干コントラストが明瞭になっているものの、全体的にはコントラストが不明瞭である。しかし、圧延を行ったものはコントラストが明瞭であり、結晶粒が比較的ランダムに配向しているものと考えられる。これらの粒界腐食試験結果を Fig. 8 に示すが、圧延を行わないものは若干の粒界腐食が観察される程度であるのに対し、圧延を行ったものは顕著な粒

Fig. 9 $\{111\}$ pole figures of recrystallized specimens. The reductions of cold rolling before solution heat treatment were (a) 30% and (b) 0%.

界腐食が観察される。さらに、供試材の $\{111\}$ 極点図を Fig. 9 に示す。圧延を行わないものは Cube 方位からの結晶粒の回転がみられるものの、Cube 方位への集積も大きい。ダイクエンチ材は押出直後からの高温での保持時間が比較的時間が短いため、再結晶の途中過程で焼入れが行われ、Cube 方位への結晶粒の集積が特に大きかったが、これを再溶体化処理することにより、中断していた再結晶が再び進展するため、Cube 方位からの結晶粒の回転が起こり、ランダム粒界が増加することによって、粒界腐食が若干起こりやすくなったものと推測される。これに対し、圧延を行ったものは Cube 方位への集積はみられず、集合組織の点からも結晶方位がランダムに配向していることがわかる。そして、供試材の電子顕微鏡組織を Fig. 10 に示すが、圧延を行わないものは PFZ が観察されないのに対し、圧延を行ったものは PFZ が形成されている。このように、PFZ の形成には粒界構造が強く影響していることが明らかである。

これまで Al-Mg-Si 合金に銅元素を添加すると粒界腐食が起こりやすくなることが知られているが、本結果は銅元素を添加した場合でも粒界構造を制御することによって粒界腐食の抑制も可能であることを示唆するものと考えられる。

Fig. 10 TEM structures of recrystallized specimens. The reductions of cold rolling before solution heat treatment were (a) 30% and (b) 0%.

5. 結 言

プレス焼入れによって作成した6061-T6 押出材の粒界腐食性について調査を行ったところ、以下の結論を得た。

(1) 粒界腐食試験を行ったところ、押出材の表層にのみ顕著な粒界腐食が観察され、押出材中心部では粒界腐食の進展はほとんどみられなかった。

(2) 透過電子顕微鏡組織観察により、押出材表層には明瞭な PFZ が観察されたが、中心部では明瞭な PFZ は観察されなかった。押出材表層では粒界析出物および PFZ の選択溶解によって粒界腐食が起こったと考えられた。

(3) 押出材の中心部では Cube 方位への結晶粒の集積が観

察され、比較的小傾角の粒界が多いと推測されたが、表層では特定方位への集積は観察されず、結晶方位が比較的ランダムであり、比較的大傾角の粒界が多いと推測された。

(4) 粒界腐食には粒界析出物および PFZ が関与しているものと考えられたが、これらの形成には粒界構造が影響を及ぼしているものと考えられた。大傾角粒界では粒界析出および PFZ 形成が起こりやすいため粒界腐食が起こりやすく、小傾角粒界ではこれらの形成が起こりにくいため粒界腐食が起こりにくいものと考えられた。

参 考 文 献

- 1) 当摩 建：軽金属, 34 (1984), 351.
- 2) 山口恵太郎, 当摩 建：軽金属, 47 (1997), 285.
- 3) M. Bloeck and J. Timm: Aluminium, 70 (1994), 87.
- 4) アルミニウム合金船建造技術指導書設計編再版, 日本小型船舶工業会, (1996), 13.
- 5) 大堀紘一：アルミニウムの組織と性質, 軽金属学会, (1991), 278.
- 6) R. Dif, D. Bechet, T. Warner and H. Ribes: Proc. 6th Int Conf. on Aluminum Alloys, (1998), 1991.
- 7) P. Czurratis, R. Kroggel and H. Löffler: Z. Metallkde., 79 (1988), 307.
- 8) 粉川博之：まてりあ, 35 (1996), 655.
- 9) 藤田英一：金属物理—材料科学の基礎—, アグネ技術センター, (1996), 350.
- 10) P. J. Goodhew: Grain-Boundary Structure and Kinetics, ASM, Ohio, (1979), 165.