Al-Mn-Si 系合金の 200°C での熱処理後の粒界腐食感受性に 及ぼす Cu と Mg の影響

岩尾 祥平*・麻野 雅三*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 59, No. 3 (2009), pp. 108-113

Effect of additional Cu and Mg in Al-Mn-Si alloy on intergranular corrosion susceptibility after heating at 200°C

Shohei IWAO* and Masami ASANO*

Effect of additional Cu and Mg in Al-Mn-Si alloy on intergranular corrosion susceptibility (corrosion characteristics) has been investigated by SWAAT after heating at 600°C, followed by reheating at 200°C. Intergranular corrosion occurred in Al-Mn-Si-Cu alloy after the heating for 1 to 10 h, while pitting corrosion was observed in Al-Mn-Si-Cu-Mg alloy. Intergranular corrosion in the former alloy was caused by selective dissolution of lacking zone containing less content of Cu. In the latter alloy precipitates including Cu were observed not only in grain boundary but also in grain even after shorter heating time at 200°C. Therefore, decreasing intergranular corrosion susceptibility of the alloy was caused by smaller potential difference between lacking zone and grain matrix. In conclusion, addition of Mg in Al-Mn-Si-Cu alloy has corrosion resistance improving effect after heating at higher temperature.

(Received July 18, 2008 Accepted October 23, 2008)

Keywords: Al-Mn-Si-Cu-Mg alloy, intergranular corrosion, pitting corrosion, pitting potential

1. 緒 言

近年、自動車用熱交換器の使用環境は苛酷化しており、従来より高温環境下で使用されるケースが増加している。特にインタークーラや CO₂ 冷媒用熱交換器などでは、部材温度が最高 200°C 前後まで上昇するとされている。このような高温にさらされた後では材料内の組織変化が生じ、熱交換器に用いられているブレージングシートの耐食性が時間の経過で変化することが考えられる。例えば、高強度化のため芯材に Cu を添加したブレージングシートは、ろう付後の高温の熱処理により Cu の粒界析出が進行し、粒界近傍に Cu 欠乏層が形成されることで粒界腐食感受性が高まることが知られている^{1)~3)}。この場合でも、板厚 1 mm 以上の比較的厚肉の材料では、Zn 含有ろう材を用いることで、ろう材が全面腐食することにより、実用可能な水準の外部耐食性を確保することができる⁴⁾。しかし、薄肉の材料の場合は侵食が容易に芯材に達し、早期に貫通孔が発生するため、芯材自体の粒界腐食感受性を抑制させる必要がある。

そこで本報では、200°C の高温環境にさらされた後でも更なる高強度と、芯材の粒界腐食感受性を低減させることを目的として、比較的高強度のブレージングシートの芯材を想定した Al-Mn-Si 系合金をベースに Cu, Mg の各元素を添加した場合の粒界腐食感受性への影響を調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材

Al-Mn-Si 系合金に、強度向上効果の高い Cu と Mg をそれぞれ添加した供試材を作製した。供試材は熱間圧延、冷間圧延を経て、板厚 0.5 mm にて 400°C で 3 h の最終焼なましを施した。これを 200 mm×100 mm に切出した後、ろう付を想定して窒素ガス雰囲気中で 600°C で 3 min 保持後、空冷（冷却速度 約 50°C/min）の熱処理を行った。さらに、高温での使用を想定して、ろう付処理後に 200°C の熱処理を 0.5~1000 h 施して供試材とした。それぞれの化学組成を Table 1 に示す。

2.2 引張試験

各供試材を JIS5 号試験片に加工し、100 kN 万能試験機で室温にて引張試験を行った。

Table 1 Chemical composition of specimens (mass%)

Alloy	Mn	Si	Mg	Cu
Al-1.2%Mn-0.75%Si	1.26	0.74	0.00	0.00
Al-1.2%Mn-0.75%Si-0.3%Mg	1.25	0.73	0.29	0.00
Al-1.2%Mn-0.75%Si-0.75%Cu	1.26	0.74	0.00	0.75
Al-1.2%Mn-0.75%Si-0.75%Cu -0.3%Mg	1.25	0.76	0.30	0.74

* 三菱アルミニウム(株)技術開発センター (〒410-1127 静岡県裾野市平松 85)。Mitsubishi Aluminum Company, Technical Development Center (85 Hiramatsu, Susono-shi, Shizuoka 410-1127). E-mail: iwao@malco.co.jp

Fig. 1 Crystal structure observation after brazing. a) Al-1.2%Mn-0.75%Si alloy, b) Al-1.2%Mn-0.75%Si-0.3%Mg alloy, c) Al-1.2%Mn-0.75%Si-0.75%Cu alloy, d) Al-1.2%Mn-0.75%Si-0.75%Cu-0.3%Mg alloy

2.3 腐食試験

外部腐食環境をシミュレートした促進試験である酸性人工海水噴霧試験 (SWAAT:ASTM G85-85) を行った。

2.4 導電率測定

各熱処理による添加元素の固溶析出状態を調査するため、導電率計 AutoSigma3000 (シグマテスタ) を用いて、導電率を測定した。また元素分布の分析には EPMA を用いた。

2.5 電気化学的分極測定

各供試材の孔食電位を測定するため、アノード分極測定を行った。分極測定は飽和カロメル電極 (SCE) を用い、高純度窒素ガスの吹込みにより十分脱気した 40℃ の 2.67% AlCl_3 水溶液中で電位掃引速度 0.5 mV/s で測定した。

3. 結果

3.1 組織観察結果

Fig. 1 に各供試材のろう付熱処理後の圧延方向断面組織を示す。いずれも結晶粒は、圧延方向に対して扁平に近い形状であり、Al-1.2%Mn-0.75%Si 合金の結晶粒が最も粗大であった。Mg または Cu が添加されると結晶粒は微細化する傾向を示し、Mg と Cu の両元素が添加された Al-1.2%Mn-0.75%Si-0.75%Cu-0.3%Mg 合金の結晶粒が最も微細であった。なお、ろう付熱処理後に 200℃ の熱処理を実施した場合でも、結晶粒の大きさおよび形状に変化は見られなかった。

3.2 強度測定結果

Fig. 2 に各供試材のろう付熱処理およびろう付後に 200℃ の熱処理を行った場合の 0.2% 耐力の測定結果を示す。Al-1.2%Mn-0.75%Si 合金と、これに Cu を添加した合金は、ろう付後の 200℃ の熱処理による耐力の変化は比較的小さかった。これに対して、Mg を添加した Al-1.2%Mn-0.75%Si-0.3%Mg 合金では、200℃ の熱処理が 10h で時効硬化により耐力が約 100MPa まで向上した。さらに Cu と Mg の両元素を添加した合金は、200℃ の熱処理が 1h 以上で約 180MPa まで向上した。

このように Cu と Mg の両元素が共存した場合、200℃ の熱処理による時効硬化によって、強度が著しく高くなることがわかる。なお 200℃ の熱処理が 1000h まで長くなると、過時効により耐力は低下した。一般的に時効硬化型の合金は、所定の熱処理により、微細な金属間化合物が粒内マトリクスに密に析出することで強度が高くなり、時効がさらに進むと、このような析出相が粗大化するとともに、粒内の元素固溶度が低下するために強度が低くなると言われており、本供試材においても同様の状態であると推測される。

Fig. 2 Variation of the 0.2% proof stress with heating time.

しかしながら、対象となる熱交換器の多くは、実車の走行寿命に対して、部材の温度が 200℃ まで達するのは比較的短時間と言われていることから、過時効域に及ぶ可能性は小さく、本合金の強度向上効果は実用上、有効であると考えられる。

3.3 腐食試験結果

Fig. 3 にろう付熱処理およびろう付後に 200℃ で 10~1000h の熱処理を行った各供試材の SWAAT 72h 後の圧延方向断面の腐食観察結果を示す。Al-1.2%Mn-0.75%Si 合金およびこれに Mg を添加した合金は、いずれの熱処理を行った場合でも腐食の程度は比較的小さく、著しい局部腐食は見られなかった。Cu を添加した Al-1.2%Mn-0.75%Si-0.75%Cu 合金は、200℃ で 10h および 100h の熱処理を行った場合、いずれも著しい粒界腐食を示した。熱処理が 1000h と長時間の場合には粒界腐食は抑制され、孔食型の腐食形態に変化した。これに対して、Cu と Mg の両元素を添加した合金は、200℃ の熱処理を行っても、若干粒界腐食は見られるものの、全体的にはいずれも孔食型の腐食形態を示した。

Fig. 4 に各供試材の SWAAT 後の腐食減量を示す (なお、明瞭な粒界腐食を生じたものは、中塗りプロットで示した)。Al-1.2%Mn-0.75%Si 合金およびこれに Mg を添加した合金では、ろう付後の 200℃ の熱処理時間 0.5~1000h ではいずれも著しい腐食減量の増加は見られなかった。Cu を添加した合金では、ろう付後の熱処理時間が 1~100h の範囲で粒界腐食を示し、熱処理が 1h では結晶粒の崩落には至らなかったものの、10h 以上では、粒界腐食に伴い結晶粒の崩落が生じたこ

Fig. 3 Cross section observation of localized corrosion after SWAAT 72h.

Fig. 4 Mass loss and corrosion form after SWAAT 72h. Black mark: intergranular corrosion.

とによって、見掛けの腐食減量が大幅に増加した。さらに熱処理が1000hと長時間の場合には粒界腐食は抑制され、腐食減量も低下した。これに対して、CuとMgの両元素を添加した合金では、熱処理時間が0.5~1000hでいずれも明瞭な粒界腐食は見られなかったことに伴って、著しい腐食減量の増加も見られなかった。これらの結果は、Fig. 3に示した腐食

Fig. 5 Variation of electric conductivity with heating time. Black mark: intergranular corrosion.

観察結果と一致した。

4. 考 察

これら合金のろう付後の熱処理による腐食形態の違いには、各添加元素の固溶析出状態、特に結晶粒界と粒内の差が影響していると考えられる^{5),6)}。そこで各供試材の導電率の変化およびEPMAによる元素分布測定で熱処理による各添加元素の固溶析出状態を確認するとともに電気化学的分極測定によって粒界腐食感受性との関係について調査を行った。

4.1 添加元素の固溶析出

Fig. 5に各供試材の導電率測定結果を示す。いずれの供試材もろう付後の熱処理時間の増加とともに導電率が高くなる傾向を示し、析出が進行していることがわかる。特にCuとMgの両元素を添加したAl-1.2%Mn-0.75%Si-0.75%Cu-0.3%Mg合金では、熱処理が1h以上で導電率が高くなった。これに対して、Al-1.2%Mn-0.75%Si-0.75%Cu合金では、腐食試験にて著しい粒界腐食を示した熱処理時間が1~100hの範囲では導電率の変化は比較的小さく、粒界腐食が抑制された1000hにおいて導電率は高くなった。

Fig. 6にろう付後に200°Cで100hの熱処理を実施した各供試材のEPMA面分析結果を示す。図中のカラーバーは各元素の濃度レベルを表しており、いずれも白部分が最も濃度が高く、黒部分が最も濃度が低いことを示している。なお、分析箇所は各供試材の板厚中央部の圧延方向断面とした。図に示すように、Al-1.2%Mn-0.75%Si合金ではマトリクスより濃度の低いSi欠乏層（図中の濃青部分）が見られた。またMgを添加したAl-1.2%Mn-0.75%Si-0.3%Mg合金では、Mg欠乏層が見られ、欠乏層上にはMgの高濃度領域（図中の黄部分）が多く見られた。これらMg欠乏層および高濃度領域は、ろう付処理直後には存在しないことを確認しており、200°Cの熱処理によりMg系の金属間化合物が析出するとともに、それに伴って近傍のMg固溶濃度が低下し、Mg欠乏層が形成されたと推測される。さらに、これら供試材断面のEPMA分析結果とFig. 1に示した断面組織とを比較すると、金属間化合物の析出は結晶粒界で生じており、欠乏層の形成は粒界近傍で生じていると考えてよい。Cuを添加したAl-1.2%Mn-0.75%Si-0.75%Cu合金では、SiおよびCuの欠乏層が見られた。またCu欠乏層上にはCu系の金属間化合物と思われる高

濃度領域が見られた。これに対して、Cu と Mg の両元素を添加した合金では、同様に Cu の欠乏層が見られるものの、Al-Mn-Si-Cu 合金に比べ、Cu 欠乏層が明瞭でない。また Mg については、高濃度領域および欠乏層のいずれもほとんど確認されない。

このように、いずれの供試材もろう付後の 200°C で 100 h の熱処理により粒界近傍に Si, Cu, Mg 等の欠乏層の形成が見

られたものの、腐食試験において顕著な粒界腐食が認められたのは、Al-1.2%Mn-0.75%Si-0.75%Cu 合金のみである。

また、結晶粒内における析出物は、結晶粒界のそれに比べて、非常に微細であると考えられ、Fig. 6 で示した EPMA 分析では確認が難しいことから、高倍率の TEM 観察により、粒内の析出状態を調査した。Fig. 7 にろう付後に 200°C, 10 h の熱処理を行った Al-1.2%Mn-0.75%Si-0.75%Cu 合金および Cu と Mg を添加した Al-1.2%Mn-0.75%Si-0.75%Cu-0.3%Mg 合金の結晶粒内における TEM 明視野像を示す。Fig. 7 に示すように、両供試材ともに結晶粒内では微細な球状の金属間化合物（化合物 No. 1）が確認された。さらに Cu と Mg の両元素を添加した合金では、針状の金属間化合物（化合物 No. 2）も確認された。これら球状および針状の各金属間化合物の EDS 分析結果の代表例を Fig. 8, Fig. 9 にそれぞれ示す。Fig. 8 に示すように、両供試材に見られた球状の化合物は、いずれも Al-Mn-Si 系の析出物であった。これに対して、Fig. 9 に示すように、Cu と Mg の両元素を添加した合金にのみ見られた針状の化合物は、Al-Mg-Si-Cu 系の析出物であった。これらの結果より、Al-Mn-Si 系合金に Cu のみを添加した合金では、Cu を含む化合物の粒内析出は生じなかったが、Cu と Mg の両元素を添加した合金では、電位に及ぼす影響の大きい Cu を含む微細な化合物の析出が 200°C の短時間の熱処理で結晶粒内において進行していた^{7)~9)}。

この粒内での微細析出は、Fig. 5 で示したように、本合金は 200°C の熱処理が 1 h 以上で導電率が高くなるとともに、Fig. 2 に示したように耐力が向上する結果とも整合している。

以上の EPMA 分析、TEM 観察結果をもとに、ろう付処理およびろう付後に 200°C の熱処理を行った各供試材の粒界近傍の金属組織の模式図を Fig. 10 に示す。いずれの供試材もろう付処理後では、高い固溶度を維持していると考えられるが、熱処理により、結晶粒界において Si, Cu, Mg 等の析出が進行し、それに伴って粒界近傍には各元素の欠乏層が形成される。さらに、Cu と Mg の両元素を添加した合金では、粒界のみならず、粒内においても Cu を含む微細な化合物の析出が短時間で進行する。各供試材の粒界腐食感受性は、これら粒界近傍に形成された欠乏層と粒内マトリックスの電位差が大きな影響を及ぼすと考えられる。

4.2 欠乏層と粒内マトリックスの電位差

ろう付後の熱処理による各添加元素の析出状態および欠乏層の形成と粒界腐食感受性の関係を明確にするため、電気化

Fig. 6 EPMA analysis after heating for 100 h at 200°C.

Fig. 7 TEM bright field images of matrix in grain. (Observation [001])
Heating for 10 h at 200°C after brazing.

Fig. 8 Example of EDS analysis result of spheroidal compound.

Fig. 9 Example of EDS analysis result of needle shape compound.

学的分極による電位測定を実施した。

分極測定では測定面において最も卑な電位が孔食電位として測定される¹⁰⁾ことから、ろう付処理後に200℃の熱処理を行い欠乏層の形成されたFig. 10(200℃熱処理後)に示すような供試材を分極測定することで、固溶して電位を上げるSi, Cu等の固溶濃度が低く、粒内マトリクスに対して電位的に卑な欠乏層の電位が測定される。また、欠乏層などの形成が見られないFig. 10(ろう付まま)に示すようなろう付処理後の供試材を分極測定することで近似的に粒内マトリクスの電位を測定できると考えられる。Fig. 11に各供試材の各熱処理後の孔食電位測定結果を示す。図に示すようにAl-1.2%Mn-0.75%Si合金では、粒界近傍の欠乏層と粒内マトリクスの電位差 ΔE は13mVと考えられる。前述のように本合金ではろう付後の熱処理により、粒界近傍にSi欠乏層の形成が見られたものの、欠乏層と粒内マトリクスとの電位差が比較的小さかったため、SWAATでは欠乏層の優先腐食、つまり粒界腐食は見られなかったと考えられる。同様にMgを添加した合金では、欠乏層と粒内マトリクスの電位差 ΔE は15mVであり、前述のAl-1.2%Mn-0.75%Si合金と ΔE に大きな差は見られなかった。したがって本合金においてMgが電位に及ぼす影響は比較的小さく、熱処理により粒界近傍にMgの欠乏層が形成された場合でも、粒界腐食感受性への影響は小さいと考えられる。同様に、Cuを添加したAl-1.2%Mn-0.75%Si-0.75%Cu合金では、欠乏層と粒内マトリ

Fig. 10 Schematic representation of metallurgical structure around grain boundary.

- a) Al-1.2%Mn-0.75%Si alloy,
- b) Al-1.2%Mn-0.75%Si-0.3%Mg alloy,
- c) Al-1.2%Mn-0.75%Si-0.75%Cu alloy,
- d) Al-1.2%Mn-0.75%Si-0.75%Cu-0.3%Mg alloy

Fig. 11 Variation of pitting potential on with heat treatment. Black mark: intergranular corrosion.

クスの電位差 ΔE は41mVと考えられる。このように本合金では、熱処理により形成される粒界近傍のSi, Cu欠乏層と粒内マトリクスの電位差が比較的大きいために、SWAATにおいて、粒界腐食が生じたと推測される。

これに対して、CuとMgの両元素を添加した合金では、同様の手法で測定した場合、 ΔE は35mVとなる。しかし本合金では、Fig. 7に示したように、200℃の熱処理により粒界近傍の欠乏層の形成とともに、粒内でも電位に及ぼす影響の大きいCuを含む化合物の析出が進行していた(Fig. 10参照)。したがって、本合金の粒内マトリクス電位は、200℃の熱処理により、ろう付処理直後のそれより低下し、実際の ΔE は上記値よりかなり小さくなるため、SWAATにおいて、粒界腐食を生じなかったと考えられる。各供試材の溶解形態を確

Fig. 12 Surface observation after anodic dissolution at 1 mA/cm² for 360 s in 2.67% AlCl₃ solution. Heating for 10 h at 200°C after brazing.

認するため、ろう付後に 200°C で 10 h の熱処理を行った供試材を、局部腐食環境を想定した常温の 2.67% AlCl₃ 水溶液中において、1 mA/cm² の電流密度で 360 s の定電流溶解試験を行った場合の表面観察結果を **Fig. 12** に示す。Al-1.2%Mn-0.75%Si-0.75%Cu 合金では、粒界近傍の Cu 欠乏層が優先的に溶解したのに対して、Cu と Mg の両元素を添加した合金では、粒界のみならず粒内マトリクスにも方位ピットが見られた。この溶解形態は、前述したように粒内マトリクスの電位の低下により、粒界の選択溶解だけでなく、粒内の局部溶解が生じたものと考えられる。

なお、**Fig. 3** で示したように Cu を添加した Al-1.2%Mn-0.75%Si-0.75%Cu 合金において、200°C の熱処理時間が 1000 h で粒界腐食が抑制されたのは、**Fig. 5** に示した導電率の変化からもわかるように、熱処理時間が長時間となることにより、本合金でも結晶粒内にて Cu を含む化合物の析出がさらに進み、粒内マトリクスの Cu 固溶量が低下したことで欠乏層と粒内マトリクスの電位差がなくなったことに起因すると考えられる。

5. 結 言

Al-Mn-Si 系合金の 200°C 保持後の粒界腐食感受性に及ぼす Cu と Mg 含有の影響を電気化学的分極測定などにより調査し、以下の結果を得た。

(1) ろう付処理後に熱処理を 1~100 h 行った場合、Al-Mn-Si-Cu 系合金では著しい粒界腐食を示したのに対して、Mg を添加した Al-Mn-Si-Cu-Mg 系合金では孔食型の腐食形態を示した。

(2) いずれの供試材も、熱処理により、結晶粒界に Si, Cu 等の金属間化合物が析出し、それに伴って粒界近傍に溶質元素の欠乏層の形成が見られた。

(3) Cu を添加した Al-1.2%Mn-0.75%Si-0.75%Cu 合金では、熱処理により、結晶粒界では Cu を含む化合物の析出が見られるものの、結晶粒内では析出は見られず、粒界近傍に形成された欠乏層と粒内マトリクスの電位差 ΔE は 41 mV と比較的大きかったため、欠乏層の優先腐食すなわち粒界腐食を生じたと考えられる。

(4) Cu, Mg の両元素を添加した合金では、200°C の熱処理が比較的短時間でも結晶粒界のみならず、粒内でも Cu 等を含む微細析出が進行し、時効硬化によって、耐力が著しく高くなるとともに、粒内マトリクスの電位が低下し、粒界近傍の欠乏層と粒内マトリクスとの電位差 ΔE が小さくなったことで粒界腐食感受性が低減したと考えられる。

以上のような結果より、Al-Mn-Si-Cu 系合金への Mg の添加は高温保持後の強度向上効果が大きいばかりでなく、粒界腐食の抑制という点で耐食性の改善効果も大きいと結論できる。

参 考 文 献

- 1) 海部昌治, 八木稲記: 軽金属, **31** (1981), 116-121.
- 2) 伊豆正弥, 皆川一泰, 佐藤栄一: 軽金属, **33** (1983), 386-391.
- 3) 大谷良行, 田中 哲, 二宮淳司, 土公武宜: Furukawa-Sky Review, **2** (2006) 35-40.
- 4) 岩尾祥平, 麻野雅三: 軽金属, **57** (2007), 589-594.
- 5) J. R. Galvele and S. M. DeDeMichell: Corrosion Sci., **10** (1970), 795.
- 6) 当摩 建, 菅井義裕, 竹内 庸: 軽金属, **31** (1981), 157-163.
- 7) 松田健二, 木戸耕介, 谷口昇平, 上谷保裕, 池野 進: 軽金属, **52** (2002), 398-402.
- 8) 桜井健夫, 江藤武比古: 神戸製鋼技報, **43** (1993), 95-98.
- 9) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 白石泰久, 塙 健三: 軽金属, **29** (1979), 575-581.
- 10) 例えば, 黒田 周, 板垣武志, 当摩 建: 軽金属, **46** (1996), 113-118.