

ろう付加熱後に熱処理を施した Al-Mn-Cu 合金の粒界腐食感受性

Intergranular Corrosion Susceptibility of Al-Mn-Cu Alloy
Subjected to Heat Treatment after Brazing Heating

大谷 良行
Yoshiyuki Oya

田中 哲
Satoshi Tanaka

二宮 淳司
Junji Ninomiya

土公 武宜
Takeyoshi Doko

概要 地球温暖化対策の一環としてカーエアコンの冷媒がフロン系冷媒からCO₂冷媒に切り替わった場合、動作温度が180℃まで達すると言われている。カーエアコン用アルミニウム材料の使用温度環境での金属組織変化に伴う腐食挙動把握を目的として、600℃、3minのろう付加熱後に180℃において熱処理を行ったAl-Mn-Cu合金の粒界腐食感受性をアノード溶解試験によって調査した。

Mn, Cu添加量の増加およびろう付加熱後の180℃での熱処理時間の増加とともに粒界腐食感受性は増大し、TEM観察により、Al-Cu系金属間化合物の析出量増加、粒界への優先析出が確認された。粒界におけるAl-Cu系金属間化合物の析出によって、粒界に沿ったCu欠乏層が形成されたことが、粒界腐食感受性が増加した理由であると考えられる。

Abstract: As one of the measures against global warming, a changeover of the refrigerant of car air conditioners is taking place from freon-based refrigerants to carbon dioxide. In this case, the operating temperature is said to reach 180°C. Aluminum materials for car air conditioners will experience a change of metallic structure in such a service temperature environment. To understand the corrosion behavior accompanying the metallic structure change, an Al-Mn-Cu alloy was subjected to a heat treatment at 180°C after brazing heating at 600°C for 3 minutes, and its intergranular corrosion susceptibility was investigated by an anodic dissolution test.

The intergranular corrosion susceptibility increased with an increase in the amount of Mn and Cu added and an increase in the heating time at 180°C after brazing heating. TEM observation verified an increase in the amount of precipitation of Al-Cu intermetallic compounds and their selective precipitation at the grain boundary. The reason for the increase of intergranular corrosion susceptibility is thought to be the Cu-depleted zone formed along the grain boundary by the precipitation of Al-Cu intermetallic compounds at the grain boundary.

1. はじめに

カーエアコンの冷媒には現在R-134a (CH₂FCF₃) など代替フロン系冷媒が使用されているが、地球温暖化問題を受けて将来地球温暖化係数の小さいCO₂冷媒に切り替わる可能性がある。CO₂冷媒を用いた熱交換器では使用圧力が従来よりも高くなるとともに、180℃程度の高温になると言われている¹⁾。

JIS3003合金に代表されるAl-Mn系合金はアルミニウム合金の中で強度および耐食性に優れた材料の1つであることから、ろう付法による熱交換器用の材料として

広く用いられている。一般にAl-Mn系合金は粒界腐食感受性が低いと言われている²⁾が、熱処理条件および合金成分によっては粒界腐食が発生することがある³⁾⁻⁵⁾。Al-Mn系合金の粒界腐食は粒界近傍の固溶Mnの欠乏に起因するため、粒界にAl₆MnもしくはAl₆(MnFe)が優先析出するような条件の場合に粒界腐食が発生する。

また、最近Al-Mn系合金にCu, Siを添加した高強度材が熱交換器用に使用されているが、合金成分中のMn, Cuは粒界腐食感受性を増大させ、逆にSiは粒界腐食感受性を抑制するという報告がある³⁾。合金中のMn含有量およびFeなどの不純物の増加によって粒界腐食

感受性が増加するという報告もある⁴⁾。

特に、Cuに起因する粒界腐食はAl-Cu系合金で詳細に検討されている⁶⁾⁻⁹⁾。その発生機構は、熱処理によって粒界にAl₂Cuが優先析出し、それに伴い粒内と粒界のCuの拡散速度の違いから粒界に沿ってCu濃度の低いCu欠乏層が形成されることに起因するとされている。Al-Cu合金中のCuは合金の孔食電位を貴にすることが知られており、形成されたCu欠乏層と合金マトリックスの孔食電位差により、Cu欠乏層が優先溶解し、粒界腐食が発生するというものである^{6),7)}。

以上のように、Al-Mn-Cu合金をCO₂冷媒用の熱交換器に使用する場合には、ろう付け加熱および使用温度環境によって合金中の固溶元素が粒界に優先析出し、粒界腐食発生の危険性があると推定される。そこで、本研究では、ろう付加熱後にCO₂冷媒の最高使用温度とされる180℃で熱処理を行った場合のAl-Mn-Cu合金の粒界腐食感受性およびその発生機構について調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材の化学成分を表1に示す。試料はAl-1.1mass%Mn (以下massを省略)合金にCuを0.01%~0.43%の範囲で添加した合金およびAl-0.4%Cu合金にMnを0.05%~1.1%の範囲で添加した合金である。供試材は溶解、金型鑄造後、600℃にて3hの均質化処理を施し、面削後520℃に加熱し、3.5mmまで熱間圧延を行った。さらに冷間圧延により1mmの板とし、最後に400℃、2hの焼鈍処理を行って実験に供した。供試材にろう付加熱に相当する600℃、3minの熱処理を施し、50℃/minの速度で冷却した後、CO₂冷媒の最高使用温度とされる180℃で熱処理を施した。図1に熱処理条件の模式図を示すが、ろう付加熱後の熱処理を行わない試料およびろう付加熱後に180℃において熱処理を24h、720h行った試料を用い、以下の評価を行った。

2.2 評価方法

1) 粒界腐食感受性評価

粒界腐食感受性の評価方法を図2に示す。アノード溶

表1 供試材の化学組成

Table 1 Chemical composition of specimens. (mass%)

Si	Fe	Cu	Mn	Al
0.18	0.38	0.01	1.13	bal.
0.19	0.36	0.14	1.11	bal.
0.19	0.38	0.43	1.07	bal.
0.20	0.43	0.46	0.05	bal.
0.20	0.43	0.44	0.47	bal.
0.19	0.42	0.43	0.64	bal.

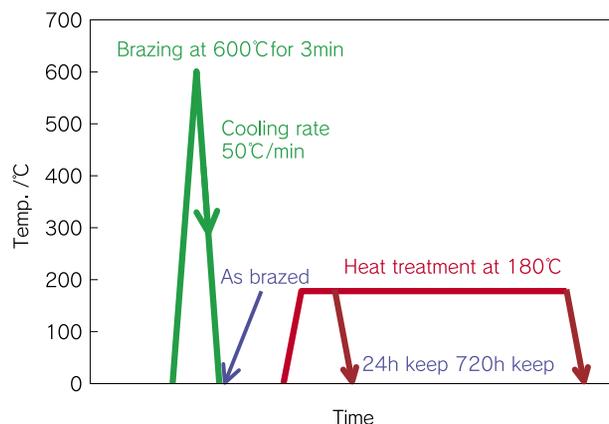


図1 熱処理条件の模式図
Fig.1 Schematic of heat treatment conditions.

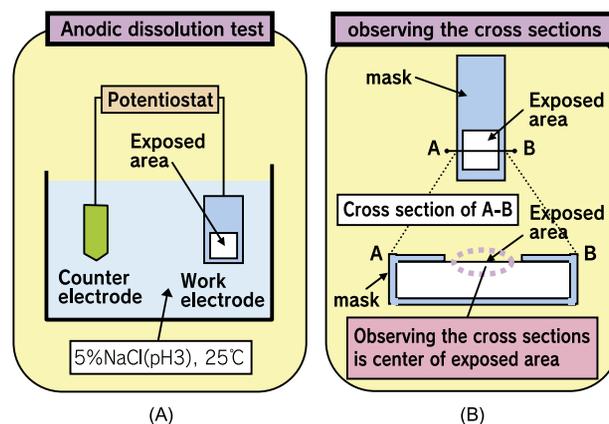


図2 粒界腐食感受性の評価方法
Fig.2 Evaluation method of intergranular corrosion susceptibility.

解試験(図2(A))は、対極にPtを用い、酢酸でpHを3に調整した5%NaCl水溶液中にて行った。試験面は、1cm角を残しマスキングし、60℃の5%NaOH水溶液中に30s浸漬し、続いて室温の30%HNO₃水溶液中に60s浸漬したのち水洗処理を施した。印加電流は、10A/m²、印加時間は6hとした。試験面の中央部の断面観察により粒界腐食の有無とその程度を観察した(図2(B))。

2) ミクロ観察

粒界およびその近傍の化合物の分布や組成、また粒界のCu濃度分布をTEMおよびSTEM-EDS(日本電子製、JEM-3100FEF、加速電圧300kV)を用い調査した。試料は今回作製した合金の中で最もMn、Cu濃度の高いAl-1.1%Mn-0.43%Cu合金およびMn添加量の最も少ないAl-0.05%Mn-0.46%Cu合金とした。

3. 実験結果および考察

3.1 ろう付加熱後の粒界腐食感受性

ろう付加熱後に熱処理を行わない材料のアノード溶解後の断面光学顕微鏡観察結果を図3に示す。Al-1.1%Mn-Cu合金の腐食形態は合金中のCu添加量に依存しており、Cu添加量が0.01%では孔食であるのに対

し、Cu添加量が0.14%以上では粒界腐食が発生している。さらに0.14%Cu添加材よりも0.43%Cu添加材の方が粒界腐食は平面方向および深さ方向に進行している。

Al-Mn-0.4%Cu合金は、Mn添加量とともに粒界腐食感受性が変化した。Mn添加量0.64%以下では粒内へ腐食が進行している。一方、Mn添加量が1.1%では明瞭な粒界腐食が発生している。

Al-Mn系合金において、ろう付加熱後の冷却速度が40°C/min以上であればAl₆MnもしくはAl₆(MnFe)の粒界析出に起因する粒界腐食は発生しないという報告がある³⁾。本研究で行ったろう付加熱後の冷却速度は50°C/minと大きい。さらに、Al-1.1%Mn-0.01%Cu合金において粒界腐食が発生していないことから、本研究で認められた粒界腐食はMnに起因する粒界腐食ではないと考えられる。本研究で認められた粒界腐食はCuに起因しており、Mnは間接的に作用していると推定される。

3.2 ろう付加熱後に熱処理を行った場合の粒界腐食感受性

24h熱処理材のアノード溶解後の断面光学顕微鏡観察結果を図4に示す。Al-1.1%Mn-Cu合金ではCu添加量による粒界腐食発生の傾向は熱処理無し材と同様であった。すなわち、Cu添加量が0.01%では孔食が発生し、Cu添加量が0.14%以上では粒界腐食が発生している。Cu添加量が0.01%において粒界腐食が発生していないことから、180°Cの熱処理を行ってもMnに起因する粒界腐食は発生せず、粒界腐食発生の原因は合金中のCuであると推定される。

Al-Mn-0.4%Cu合金では、添加Mn量によらず明瞭な粒界腐食が発生している。粒内への腐食の進行はほとんど起こっておらず、180°Cの熱処理によって粒界腐食感受性が増加すると考えられる。また、Mn添加量が少ないほど結晶粒が大きく、腐食深さは深くなる。熱処理材のMn添加量による粒界腐食感受性への影響は明確には分からない。

720h熱処理材のアノード溶解後の断面光学顕微鏡観察結果を図5に示す。Al-1.1%Mn-Cu合金においてCu添加量が0.14%以下の腐食形態は孔食であり、Al-Mn-0.4%Cu合金はMn添加量によらず粒界腐食が発生している。

長時間の熱処理による腐食形態の変化は、Al-1.1%Mn-0.14%Cu合金のみで観察された。Al-1.1%Mn-0.14%Cu合金において、24h熱処理材では粒界腐食が発生しており、熱処理無し材よりも粒界腐食感受性は増加している。しかし、720h処理材では明確な粒界腐食は認められない。

Thermo-Calc¹⁰⁾の計算では、Al-0.2%Si-0.4%Fe-1.1%Mn-Cu合金の180°CにおけるAl-Cu系金属間化合

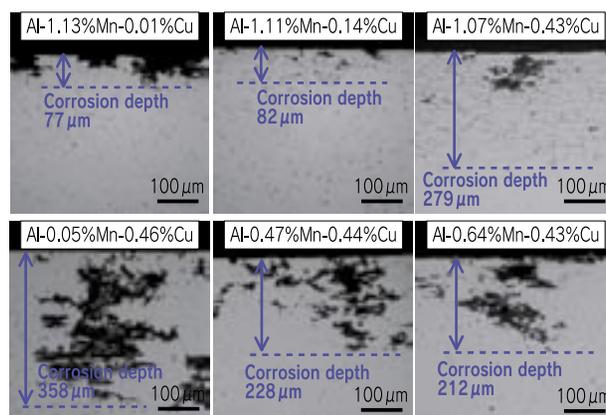


図3 Al-Mn-Cu合金のアノード溶解後の断面光学顕微鏡観察結果 (180°C熱処理無し)

Fig.3 Optical micrographs after anodic dissolution of Al-Mn-Cu alloy without heat treatment at 180°C.

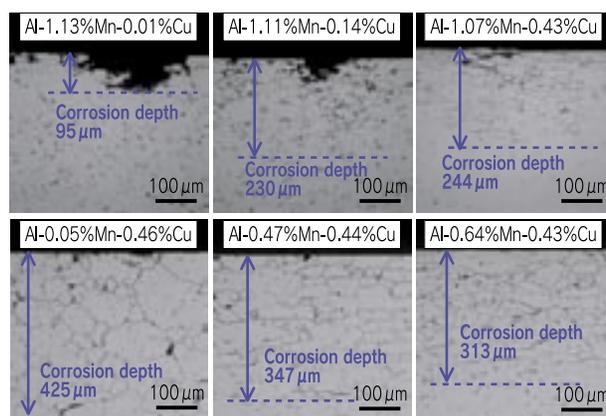


図4 Al-Mn-Cu合金のアノード溶解後の断面光学顕微鏡観察結果 (180°C, 24h)

Fig.4 Optical micrograph after anodic dissolution of Al-Mn-Cu alloy (180°C 24h).

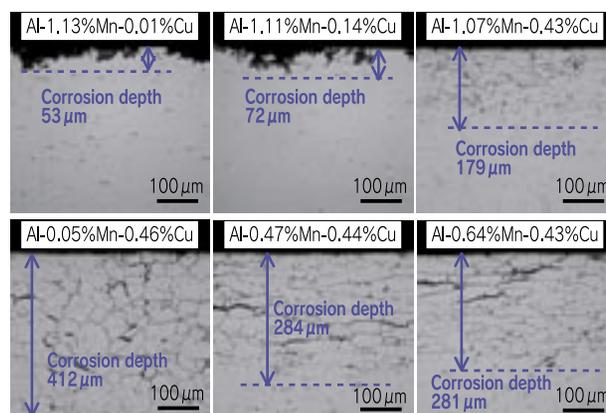


図5 Al-Mn-Cu合金のアノード溶解後の断面光学顕微鏡観察結果 (180°C, 720h)

Fig.5 Optical micrograph after anodic dissolution of Al-Mn-Cu alloy (180°C 720h).

物とα相の平衡Cu濃度は0.12%であった。これよりCu添加量が多い場合、熱処理によってAl-Cu系金属間化合物の析出が起り、粒界腐食の発生の可能性があると考えられる。Al-1.1%Mn-0.14%Cu合金のCu添加量は、Al-Cu系金属間化合物とα相の平衡Cu濃度に近く、長時間の熱処理によりCu欠乏層と粒内のCu濃度が同程度

まで近づいたことで粒界腐食が発生しなかったと推定される。

Al-1.1%Mn-0.43%Cu合金ではろう付加熱後の180℃における熱処理時間によらず粒界腐食が発生している。しかし、720h熱処理材では、熱処理無し材と比べて粒界腐食の深さは浅い。そこで、SEMにより詳細な観察を行った結果を図6に示す。熱処理無し材は、粒界腐食部の幅は狭く、分断されている。それに対し、720h熱処理材は、粒界腐食部の幅は広く、腐食は粒界に沿って連続している。720h熱処理材で粒界腐食が浅くなるのは、腐食が粒界の幅方向に進行するためであると考えられる。Al-1.1%Mn-0.43%Cu合金はCu添加量が多いために、720hの熱処理を行っても、粒内とCu欠乏層のCu濃度差は大きいままで、粒界腐食が発生すると考えられる。しかし、さらに長時間もしくは高温で熱処理を行えばCu添加量が0.14%より高い合金でも粒界腐食が発生しなくなると推定される。

3.3 TEM観察

これまでの結果から、ろう付加熱およびその後の180℃の熱処理によって発生する粒界腐食はAl-Cu系金属間化合物の粒界析出に起因すると考えられる。Al-Cu系金属間化合物の析出状態をTEMによって調査した。

熱処理無しのAl-1.1%Mn-0.43%Cu合金の粒界析出物の明視野TEM像およびEDS分析結果の例を図7に示す。図7(1)はAl-Cu系金属間化合物、図7(2)はAl-Mn系金属間化合物、図7(3)はマトリックスをそれぞれ示しており、粒界にAl-Cu系金属間化合物が析出しているのが確認できる。また、熱処理材でも、粒界にAl-Cu系金属間化合物が析出していた。

図8および図9に、熱処理無しおよび720h熱処理のAl-1.1%Mn-0.43%Cu合金の粒界析出物の明視野TEM像を示す。熱処理無し材ではAl-Cu系金属間化合物はAl-Mn系金属間化合物に隣接した位置に析出している(図8)。一方、720h熱処理材ではAl-Mn系金属間化合物はほとんど成長していないが、Al-Cu系金属間化合物は成長している(図9)。

また、Al-Mn系金属間化合物の無い粒界においてもAl-Cu系金属間化合物が単独で析出していることが確認された(図9)。

ろう付加熱後に種々の熱処理を行ったAl-0.05% Mn-0.46%Cu合金の粒界析出物の明視野TEM像を図10に示す。熱処理無しでは、粒界上にAl-Mn系金属間化合物が無いために、Al-Cu系化合物は析出していない。24h熱処理では、粒界にAl-Cu系金属間化合物が単独で析出している。さらに720h熱処理では、Al-Cu系金属間化合物の成長が確認された。

以上、粒界の析出物について示したが、次に、粒内

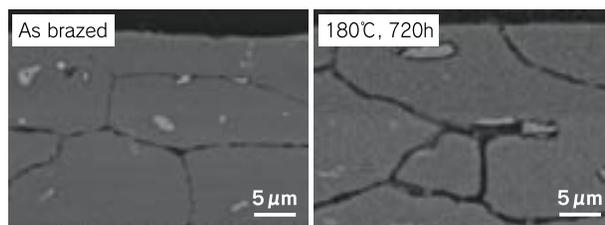


図6 Al-1.1%Mn-0.43%Cu合金のアノード溶解後のSEM観察結果

Fig.6 SEM image of Al-1.1%Mn-0.43%Cu alloy after anodic dissolution.

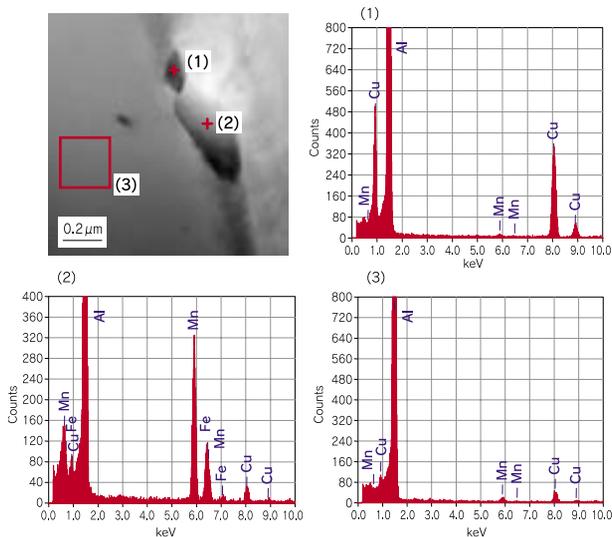


図7 Al-1.1%Mn-0.43%Cu合金の粒界析出物の明視野TEM像およびEDS分析結果(180℃熱処理無し)

Fig.7 Bright-field TEM image and EDS analysis results of intergranular precipitate of Al-1.1%Mn-0.43%Cu alloy (without heat treatment at 180°C).

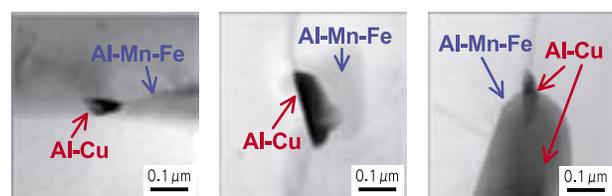


図8 Al-1.1%Mn-0.43%Cu合金の粒界析出物の明視野TEM像(180℃熱処理無し)

Fig.8 Bright-field TEM image of intergranular precipitate of Al-1.1%Mn-0.43%Cu alloy (without heat treatment at 180°C).

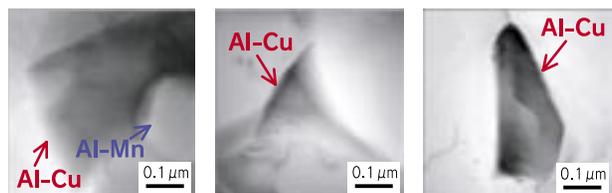


図9 Al-1.1%Mn-0.43%Cu合金の粒界析出物の明視野TEM像(180℃, 720h)

Fig.9 Bright-field TEM image of intergranular precipitate of Al-1.1%Mn-0.43%Cu alloy (180°C, 720 h).

の析出物に調べた結果を示す。ろう付加熱後に種々の熱処理を行ったAl-1.1%Mn-0.43%Cu合金およびAl-0.05%Mn-0.46%Cu合金の粒内の明視野TEM像を図11に示す。Al-1.1%Mn-0.43%Cu合金においては、熱

処理無しでは、粒内にAl-Mn系金属間化合物が認められる。熱処理ありでは、Al-Mn系金属間化合物に隣接した位置でAl-Cu系金属間化合物の析出が確認できる。Al-0.05%Mn-0.46%Cu合金においては、熱処理無しでは、粒内に金属間化合物は認められない。熱処理ありでは、Al-Cu系金属間化合物の析出が確認できる。さらに、長時間の熱処理によって、Al-Cu系金属間化合物は成長している。

粒界のCu欠乏層を確認するために、720h熱処理材したAl-1.1%Mn-0.43%Cu合金の粒界付近のCu濃度分布をSTEM-EDSによって分析した(図12)。STEM像中の横線がライン分析を行った位置である。STEM像と分析結果のグラフの横幅を合わせた。縦線は位置合わせのために使用したもので、粒界は縦線のわずかに右側にある。粒界から十分に離れた位置を粒内と考え、その位置のCu強度を0.43%としCu濃度の定量化を行った。Cuの濃度は粒界で0.2~0.3%程度に減少しており、これがCu欠乏層であると考えられる。また、Alの強度はほぼ一定値であるため、分析サンプルの厚さは一定であり、粒界でのCu濃度の減少はサンプルの厚さの減少によるものではないと考えられる。この粒界でのCu欠乏層が粒界腐食の原因になったと考えられる。また、熱処理無しのAl-1.1%Mn-0.43%Cu合金ではCu欠乏層を確認することはできなかったが、この合金においても粒界腐食は発生している。今回使用したSTEM-EDSの分解能よりも幅の小さいCu欠乏層でも粒界腐食は発生すると考えられる。

以上の結果から推定されるろう付加熱とその後の180℃の熱処理による粒界近傍の組織の模式図を図13に示す。Al-1.1%Mn-Cu合金では、ろう付加熱後の冷却中に粒界に存在しているAl-Mn系金属間化合物に隣接してAl-Cu系金属間化合物が粒界に析出する。この場合、粒内およびAl-Mn系金属間化合物のない粒界は核発生しにくく、Al-Cu系金属間化合物はほとんど析出しない。このため、Cu欠乏層は狭く、断続的であり、粒界腐食の幅は狭く不連続となる(図6参照)。180℃の熱処理によって、Al-Cu系金属間化合物は成長し、Al-Mn系金属間化合物の無い粒界にもAl-Cu系金属間化合物の析出・成長が起これると考えられる。Al-Cu系金属間化合物の析出量の増加とともにCu欠乏層は連続し、幅が広くなる。このため、幅が広く、連続した粒界腐食が発生すると推定される(図6参照)。180℃の熱処理を720h行った場合、Al-1.1%Mn-0.14%Cu合金では、粒内にAl-Cu系金属間化合物が大量に析出し、粒内とCu欠乏層のCu濃度が近づくことにより、粒界腐食が発生しなくなる。Al-1.1%Mn-0.43%Cu合金は、720hの熱処理では粒界腐食が発生したが、さらに長時間の熱処理を行え

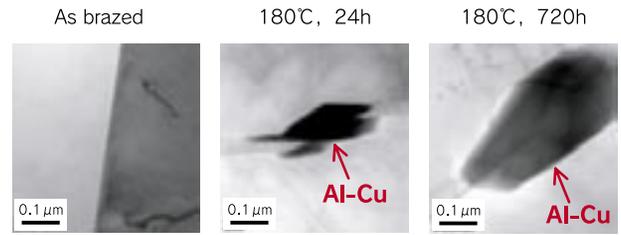


図10 Al-0.05%Mn-0.46%Cu合金の粒界析出物の明視野TEM像
Fig.10 Bright-field TEM image of intergranular precipitate of Al-0.05%Mn-0.46%Cu alloy.

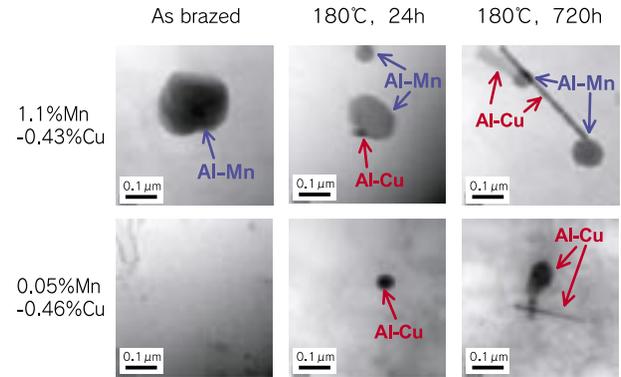
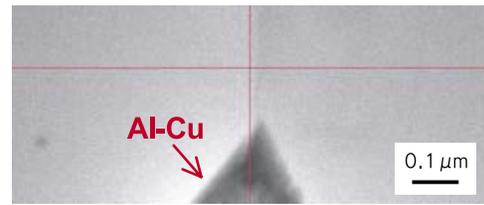


図11 Al-1.1%Mn-0.43%Cu合金およびAl-0.05%Mn-0.46%Cu合金の粒内析出物の明視野TEM像
Fig.11 Bright-field TEM image of intergranular precipitate of Al-1.1%Mn-0.43%Cu and Al-0.05%Mn-0.46%Cu alloys.



STEM IMAGE

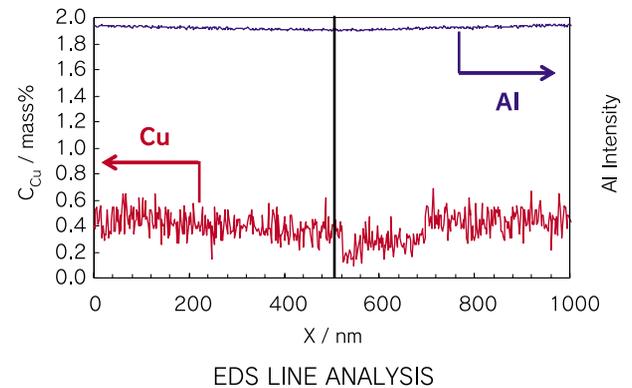


図12 Al-1.1%Mn-0.43%Cu合金のCu欠乏層の分析例
Fig.12 Analysis example of Cu-depleted zone of Al-1.1%Mn-0.43%Cu alloy.

ば粒界腐食が発生しなくなると推定される。

一方、Al-0.05%Mn-0.46%Cu合金では、ろう付加熱後に熱処理を行っていない場合には、粒界に析出を促進する化合物が存在しないために、Al-Cu系の化合物は析出せず、粒界腐食は発生しなかったと推定される(図3)。ろう付加熱後に熱処理を行った場合には、Al-Cu系

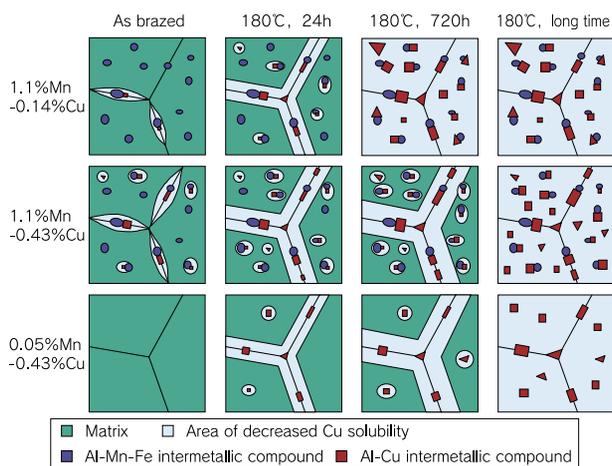


図13 粒界近傍の金属組織の模式図
Fig.13 Schematic of metallic structure near the grain boundary.

金属間化合物が単独で析出するために、Al-1.1Mn-Cu合金と同様の機構で粒界腐食感受性が変化すると推定される。

4. おわりに

Al-Mn-Cu系合金にろう付加熱後180°Cで熱処理を行った場合の粒界腐食感受性とその発生機構について調べた。得られた知見を以下に示す。

- (1) 粒界腐食感受性はMn, Cu添加量に依存した。Al-1.1%Mn-Cu系合金において、ろう付加熱後はCu添加量0.14%以上で粒界腐食が発生した。
- (2) ろう付加熱後の180°Cでの熱処理を行うことにより粒界腐食感受性は増大した。しかし、Al-1.1%Mn-0.14%Cu合金では、長時間の熱処理である180°C, 720hの熱処理で、粒界腐食は発生しなかった。
- (3) ろう付加熱後に180°Cで熱処理を行っていない場合には、粒界腐食の原因と推定されるAl-Cu系金属間化合物は粒界上のAl-Mn系金属間化合物に隣接して析出していた。180°Cで熱処理を行った場合には、Al-Mn系金属間化合物の無い粒界においても、Al-Cu系金属間化合物の析出が確認された。
- (4) 本研究で行った熱処理条件における粒界腐食はCuに起因している。Mn量とともに粒界腐食感受性が変化したのはAl-Cu系金属間化合物の析出を促進するAl-Mn系金属間化合物が添加Mn量とともに変化するためと考えられた。

参考文献

- 1) 2nd international Congress Aluminum Brazing”, 15th to 17th May 2002, Dusseldorf.
- 2) H.P.Godard, Corrosion of Light Metals, (1967), 71.
- 3) M.Kaihu, H.Huzimoto, M.Takemoto, J.Jpn.Inst.Light Met., **32**, (1982), 135.
- 4) K.Toma, J.Jpn.Inst.Met., **46**, (1982), 973.
- 5) M.Zamin, Corrosion, **37**, (1981), 627.
- 6) H.K.Farmery and U.R. Evans, J.Inst.Meatls, **84**(1955-56), 413.
- 7) J.R.Galvele, S. M.De De Michel, Corros.Sci., **10**, (1970), 795.
- 8) K.Sugimoto, K.Hoshino, M.Kageyama, Y.Sawada, Corros. Sci., **15**, (1975), 709.
- 9) M.Izu, K.Minakawa, E.Sato, J.Jpn.Inst.Light Met., **33**, (1983), 386.
- 10) B.Sundman, B.Jansson and J.- O.Andersson, CALPHAD, **9**, (1985), 153.



大谷 良行 (Yoshiyuki Oya)
技術研究所



田中 哲 (Satoshi Tanaka)
技術研究所



二宮 淳司 (Junji Ninomiya)
技術研究所



土公 武宜 (Takeyoshi Doko, Ph.D)
工学博士
製板事業部 日光工場