

# Mgを含む熱交換器用Al-Mn系合金のろう付加熱後の時効挙動

## Aging Phenomena after Brazing of Mg-Containing Al Alloys for Heat Exchangers

安藤 誠  
Makoto Ando

鈴木 義和  
Yoshikazu Suzuki

新倉 昭男  
Akio Niikura

戸次 洋一郎  
Yoichiro Bekki

**概要** 少量のMgを含む熱交換器用Al-Mn系合金のろう付加熱後の時効挙動を検討した。MgおよびCu添加量の異なるAl-Mn系合金をろう付処理に相当する600°Cの加熱の後、200°C/minの冷却に供し、室温および90°Cにて保持した。その結果、Al-0.5Si-0.2Fe-0.15Cu-1.1Mn-0.3Mg合金は90°Cで90日間保持すると時効硬化によって耐力がろう付加熱後の3倍にまで増加し、MgまたはCuの添加量を0.5%に増加させると時効硬化はさらに増大することが明らかになった。TEMおよびDSCを用いた分析により、時効硬化はMg-Si または Al-Mg-Si-Cu クラスタが生成することによるものと推定された。

**Abstract:** Aging behavior of Al-Mn based alloys containing small amount of Mg was investigated. Al-Mn based alloys containing different amounts of Mg and Cu were heated to 600°C followed by cooling at the rate of 200°C/min, which simulated the heating pattern of brazing. After this, they were kept at room temperature and 90°C for 1 to 90days. As a result, it was revealed that the strength of the Al-0.5Si-0.2Fe-0.15Cu-1.1Mn-0.3Mg (mass %) alloy increased with time. The alloy aged for 90 days showed about three times higher yield strength than the alloy aged for 1day. This means that age hardening at 90°C after brazing is highly effective in strengthening the heat exchanger materials containing Mg. The other alloys which contain higher amounts of Mg or Cu showed larger age hardening. By means of TEM and DSC analysis, it was estimated that the aging precipitates were clusters of Mg-Si or Al-Mg-Si-Cu.

### 1. はじめに

ラジエータなどの自動車用熱交換器には、A3003アルミニウム合金に代表されるAl-Mn系合金の表層にA4045アルミニウム合金などのAl-Si系合金をクラッドしたブレイジングシートが広く用いられている。近年、軽量化を主な目的として、主構成部材であるチューブ材の薄肉化の要求が高まっており、それを達成するためには材料の強度向上が不可欠となっている。

ブレイジングシートの心材にMgが存在すると、ろう付加熱時に溶体化され、Mg<sub>2</sub>Siの析出によって大幅な高強度化が達成できる<sup>1)</sup>。Mgはろう付中に非腐食性フラックスと反応してろう付性を低下させるが、最近ではMgを添加した材料のフラックスレスろう付法が提案されている<sup>2)</sup>。しかしこのようなAl-Mn系合金にMgを添

加した合金が、室温および熱交換器の使用温度においてどのような時効挙動を示すかについては明らかになっていない。

そこで本研究においてはA3003合金にMgを添加した材料を作製し、ろう付加熱後の強度変化を調査した。なお、ろう付加熱時におけるクラッド層からの元素拡散の影響を除外するため、供試材には心材のみのベア材を用いた。時効の温度はラジエータの使用環境に相当する90°Cとし、室温時効の結果と比較して示した。

### 2. 実験方法

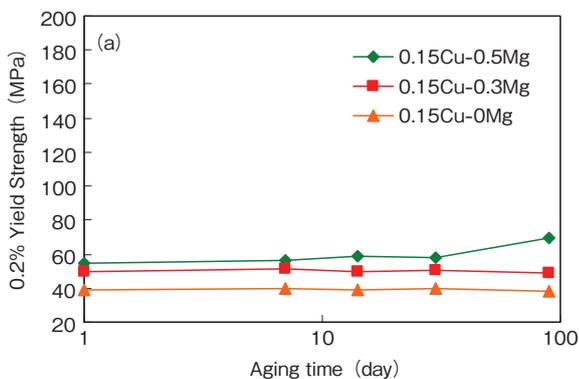
表1に実験に用いた合金の化学組成を示す。0.15Cu-0Mg合金はA3003の成分規格範囲の中でSiを高めに、Feを低めに設定したものである。0.15Cu-0.3Mg

合金および0.15Cu-0.5Mg合金はそれぞれ0.3%および0.5%のMgを添加した材料であり、0.5Cu-0.3Mg合金はCuの添加量を0.5%、Mgの添加量を0.3%としたものである。これらの合金を金型鑄造により厚さ50 mm、幅180 mmの鑄塊とし、板厚0.2 mmまで熱間圧延および冷間圧延を施し、圧延方向を引張方向として、W 25 mm×L 60 mmの平行部を有するJIS5号引張試験片を切り出した。上記のごとく作製した試験片を、ろう付加熱相当の熱処理(600℃に加熱)を施した。ろう付加熱後の冷却速度は約200℃/minまたは約50℃/minとした。冷却後直ちに室温およびラジエータの使用温度である90℃において保持し、1日後、7日後、14日後、30日後、90日後に引張試験に供した。引張試験は標点距離50 mm、クロスヘッドスピード10 mm/minで行なった。90℃で90日時効した材料について、昇温速度40℃/minのDSCによる熱分析を行なった。固溶元素量の分析には室温時効材を用い、1.0 gを測りとりフェノール溶液中でアルミニウム母相のみを溶解し、0.1 μmのフィルターでろ過することによりフェノール溶液中に溶解しない金属間化合物を除去し、ベンジルアルコールを添加して300 mlに定溶し、この溶液50 mlから10%クエン酸溶液へ抽出したものを発光分析に供した。TEM観察は、上記冷間圧延板を電解研磨によって薄膜とし、加速電圧200 kVで明視野像を撮影した。

表1 供試材の合金組成

Table 1 Chemical composition of laboratory-made alloys (mass %).

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Al
0.15Cu-0Mg	0.52	0.17	0.15	1.2	Tr.	Bal.
0.15Cu-0.3Mg	0.50	0.17	0.15	1.1	0.27	Bal.
0.15Cu-0.5Mg	0.50	0.17	0.15	1.1	0.48	Bal.
0.5Cu-0.3Mg	0.51	0.17	0.52	1.2	0.28	Bal.



### 3. 実験結果

#### 3.1 時効現象に及ぼすMg, Cu量の影響

図1は0.15Cu-0Mg, 0.15Cu-0.3Mgおよび0.15Cu-0.5Mg合金の時効後の耐力である。Mg無添加の合金は室温および90℃のどちらの時効においても耐力の増加が見られなかったが、0.3%および0.5%のMgを添加した合金は90℃の時効によって耐力が増加した。すなわちMg添加合金は、ろう付加熱後にラジエータ使用環境において時効硬化が生じており、顕著に強度が増加することが明らかになった。600℃のろう付加熱で添加元素が溶体化され、その後の冷却(200℃/min)によって焼入れの効果が得られていると考えられる。Mg添加量を0.5%に増やした0.15Cu-0.5Mg合金は室温時効でも耐力の上昇が見られた。図2には、0.15Cu-0.3Mg合金と、Cu添加量を増やした0.5Cu-0.3Mgの耐力変化を比較して示す。Cu添加量の増加にともない時効硬化性が増加し、0.5%のCuを添加した場合には室温時効でも耐力の増加が見られた。

0.15Cu-0Mg, 0.15Cu-0.3Mg, 0.15Cu-0.5Mgおよび0.5Cu-0.3Mg合金を90℃で90日時効した後にDSCに供した結果を図3に示す。Mgを添加していない0.15Cu-0Mg合金においては吸熱や発熱のピークが見られないが、それ以外のMgを添加している合金においてはいずれも200℃~300℃程度の温度域で吸熱のピークが見られた。Mg添加合金においては時効によって現れた析出物が再固溶した際に吸熱が起こったものと考えられる。0.15Cu-0.3Mg合金よりも0.15Cu-0.5Mg合金および0.5Cu-0.3Mg合金の方が大きなピークが現れており、MgやCuの添加量の多い方が析出量が多いことが分かる。なお0.5Cu-0.3Mg合金はほかの合金より低温でピークが現れているが、これについては考察の項で述べる。

90℃の時効によって現れた析出物をTEMで観察することを試みたが、図4に示すようにAl-Mn-Si系の析出物は見られるものの、時効析出相と思われるものは観察さ

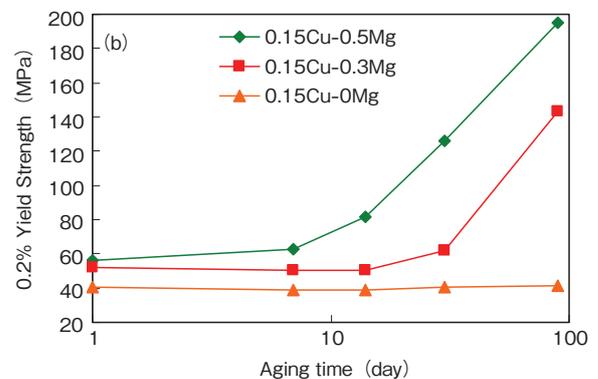


図1 (a) 室温および(b) 90℃における時効中の耐力変化に及ぼすMg添加量の影響

Fig.1 Yield strength vs. aging time curves of the alloys having varying Mg contents, aged at RT- (a) and 90°C- (b) after brazing.

れなかった。よって90℃の時効で現れる析出相はTEMで観察可能なG.P.ゾーンのようなものではなく、その前駆段階のクラスタ状のものであると推定される。

室温および90℃で1日および90日時効した各合金の耐力を比較して図5に示す。3003合金に0.3%のMgを添加した合金は室温時効では耐力の増加が見られないが、90℃で時効すると90日後には耐力が3倍ほどに増加していることが注目される。MgやCuの添加量を増やすと、90℃で90日時効した後の耐力はさらに増加している。よって、ラジエータを長期間にわたり使用している間の強度増加を考慮すると、Mgの添加は0.3%程度であっても高強度化に極めて有効であり、Cuの増量によりその効果はさらに増加することが明らかになった。

### 3.2 時効現象に及ぼすろう付加熱後の冷却速度の影響

既に述べたように、図1や図2で見られた時効現象はろう付加熱後の冷却速度が焼き入れの過程になっていると考えられる。よってこの冷却速度が変化した場合、時効硬化性が変化することが予測される。そこで、一般的なろう付の条件における冷却速度の下限値を想定し、ろ

う付加熱後の冷却速度を50℃/minとして時効硬化性への影響を検討した。図6は0.15Cu-0.3Mg, 0.15Cu-0.5Mg, 0.5Cu-0.3Mg合金のろう付加熱後の冷却速度を50℃/minまたは200℃/minとして、90℃で時効したときの耐力の変化を比較したものである。冷却速度が50℃/minの場合、0.15Cu-0.3Mg合金は30日時効してもほとんど耐力が増加せず、90日時効すると耐力の増加が見られるものの、冷却速度が200℃/minの場合よりも40 MPa程度低い。よって冷却速度の低下にともない時効硬化性が低下していることが分かる。0.15Cu-0.3Mg, 0.15Cu-0.5Mg合金においても冷却速度の低下にともなう時効後の強度の低下が見られる。しかしCu添加量を増加させた0.5Cu-0.3Mgについては冷却速度が200℃/minの場合と50℃/minの場合との90日時効後の耐力差は20 MPa程度であり、冷却速度の影響は比較的少ないことが分かる。

この原因を調べるため、ろう付加熱後90日室温時効したサンプルを用いフェノール溶解法にて固溶Si量を分析した結果を図7に示す。いずれの合金においても、冷却速度の低い方がSiの固溶量が少なくなっている傾向

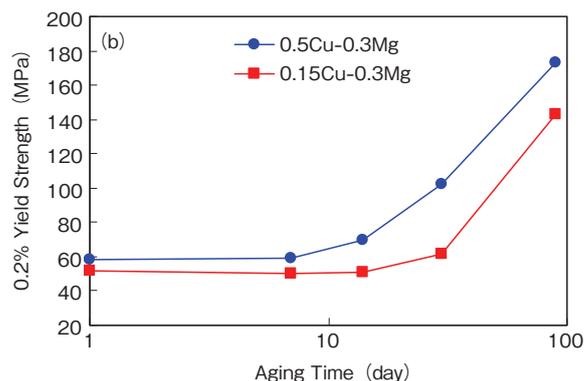
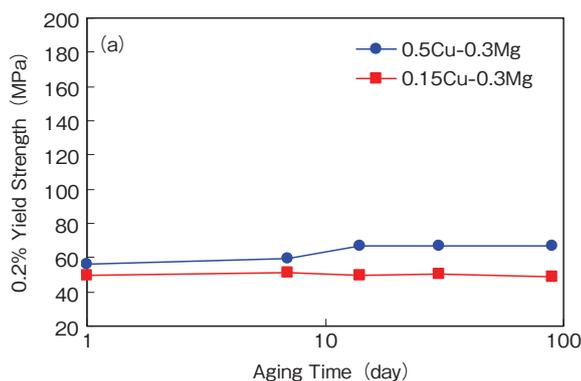


図2 (a) 室温および(b) 90℃における時効中の耐力変化に及ぼすCu添加量の影響

Fig.2 Yield strength vs. aging time curves of the alloys having varying Cu contents, aged at RT- (a) and 90°C- (b) after brazing.

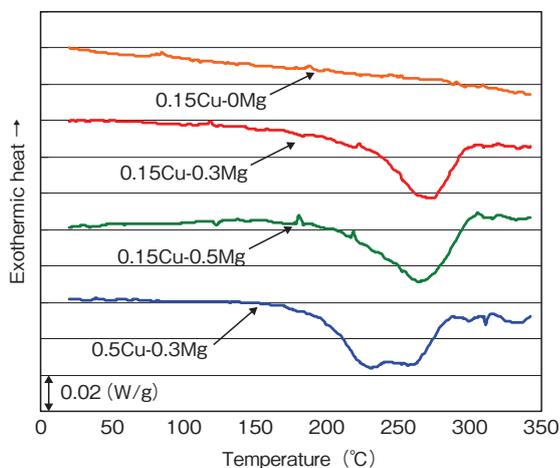


図3 90℃で90日間時効したサンプルのDSC曲線

Fig.3 DSC curves of the alloys aged for 90 days at 90°C.

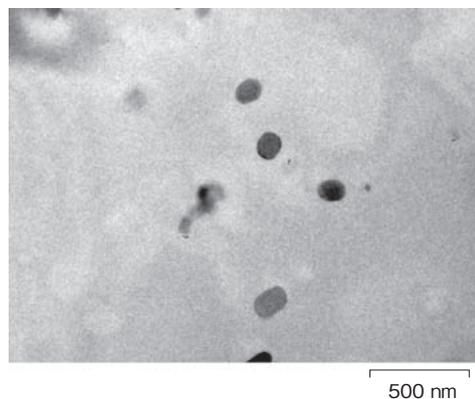


図4 0.15Cu-0.3Mg合金を90℃で90日間時効したサンプルのTEM写真。

Fig.4 Transmission electron micrographs of the 0.15Cu-0.3Mg alloy aged for 90days at 90°C.

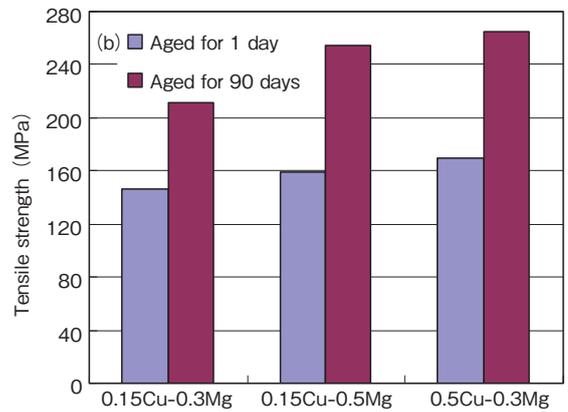
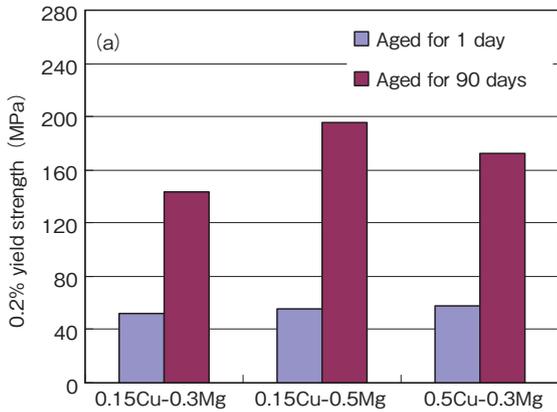


図5 90°Cで90日間時効した後の(a)耐力および(b)引張強さ  
Fig.5 Yield strength- (a) and tensile strength- (b) of the alloys aged for 90 days at 90°C.

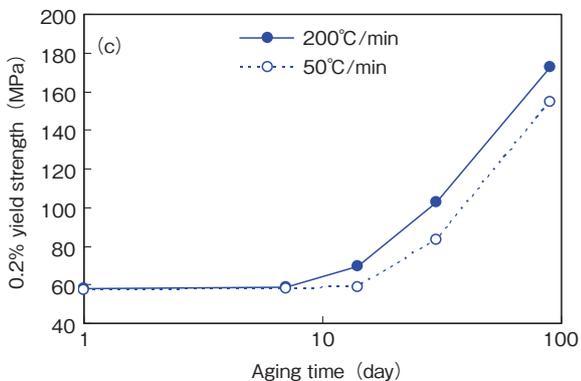
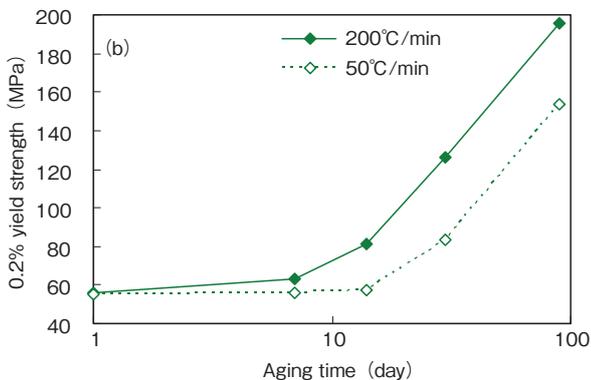
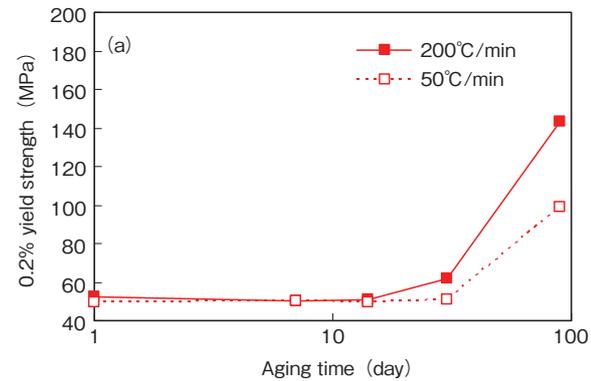


図6 時効中の耐力変化に及ぼすろう付加熱後冷却速度の影響, (a) 0.15Cu-0.3Mg合金, (b) 0.15Cu-0.5Mg合金, (c) 0.5Cu-0.3Mg合金。

Fig.6 Yield strength vs. aging time curves of the 0.15Cu-0.3Mg- (a), 0.15Cu-0.5Mg- (b) and 0.5Cu-0.3Mg- (c) alloys. The cooling rate after brazing is 200°C/min and 50°C/min.

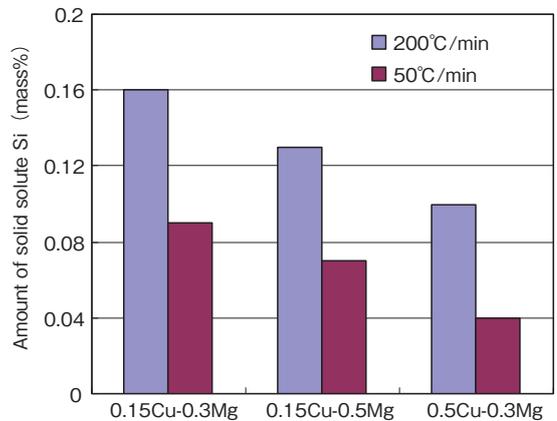


図7 ろう付加熱後の固溶Si量分析結果  
Fig.7 Compositions of solid solute Si. The cooling rate after brazing is 200°C/min or 50°C/min.

が見られる。これは、冷却速度の低い方がろう付加熱後の冷却中に析出するAl-Mn-Si系析出物の量が多いことによると考えられる。よって冷却速度が低い場合に時効による強度増加が少なくなったのは、冷却速度が高い場合よりも固溶Si量が少なくなったことが影響していると考えられる。

#### 4. 考察

Mgを含むAl-Mn系合金をろう付加熱後に90°Cで時効すると強度が大幅に増加した。この強度の増加がどのような時効析出物によってもたらされているのかについて考察を加える。図4で示したように、時効析出物をTEMで観察することはできなかった。そこで、より高温の180°Cで時効することにより準安定の中間相を析出させ、その分析結果から90°Cで現れるクラスタの組成を推定することを試みた。図8は180°Cで7日間時効した0.15Cu-0.3Mg合金のTEM観察結果および析出物の

EDS分析結果である。TEM写真において、球状の析出物のほかに、矢印で示したような針状の析出物が観察された。球状の析出物は図5で見られたものと同じくAl-Mn-Si系の析出物であり、材料の製造工程で析出したもの、あるいはろう付加熱後の冷却過程で析出したものであると考えられる。一方針状の析出物の分析結果においてはMgとSiのピークが現れており、そのピーク高さの比はおよそ2:1となっている。よって、この析出物はAl-Mg-Si系合金の時効で見られるMg<sub>2</sub>Siの針状中間相に相当するものと考えられる。よって90℃の時効においても、Al-Mg-Si系合金と類似した時効現象が

起こっていたと推定される。山田らによると、Al-Mg-Si系合金を溶体化後に70~100℃程度で時効した場合、G.P.ゾーンの前駆段階となるクラスタが析出するとされている<sup>3)</sup>。このクラスタの存在は、3Dアトムプローブ電界イオン電子顕微鏡法によって確認されている<sup>4)</sup>。以上のことを考慮すると、90℃の時効においてはMg<sub>2</sub>Si相の前駆段階であるMg-Si系のクラスタが生成していると推定される。

次に、ろう付加熱後の時効現象に及ぼすCuの影響に関して考察する。図9は0.5Cu-0.3Mg合金を、図8と同様に180℃で7日間時効した後のTEM観察結果および

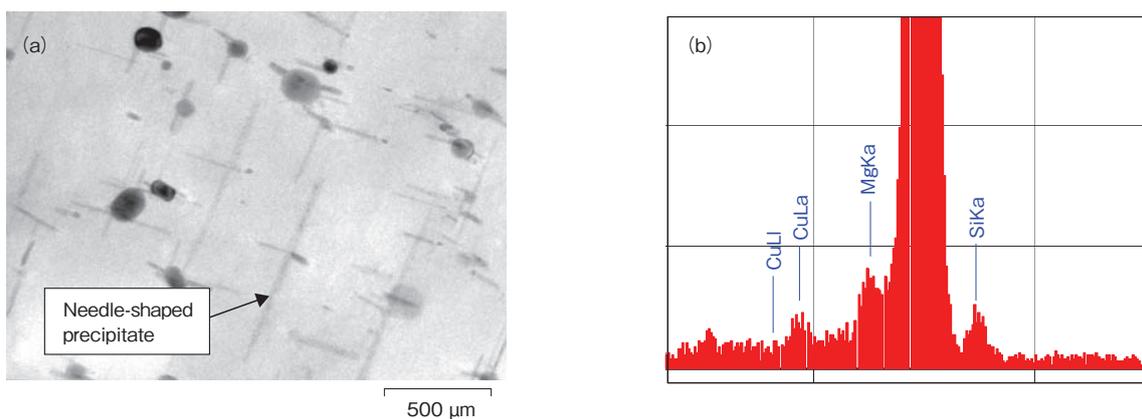


図8 (a) 0.15Cu-0.3Mg合金を180℃で7日間時効したサンプルのTEM写真 (b) 針状析出物(写真中矢印)のEDS分析  
Fig.8 Transmission electron micrographs of the 0.15Cu-0.3Mg alloy aged for 7days at 180°C- (a) and an EDS spectrum obtained from the needle-shaped precipitate indicated by the allow- (b) .

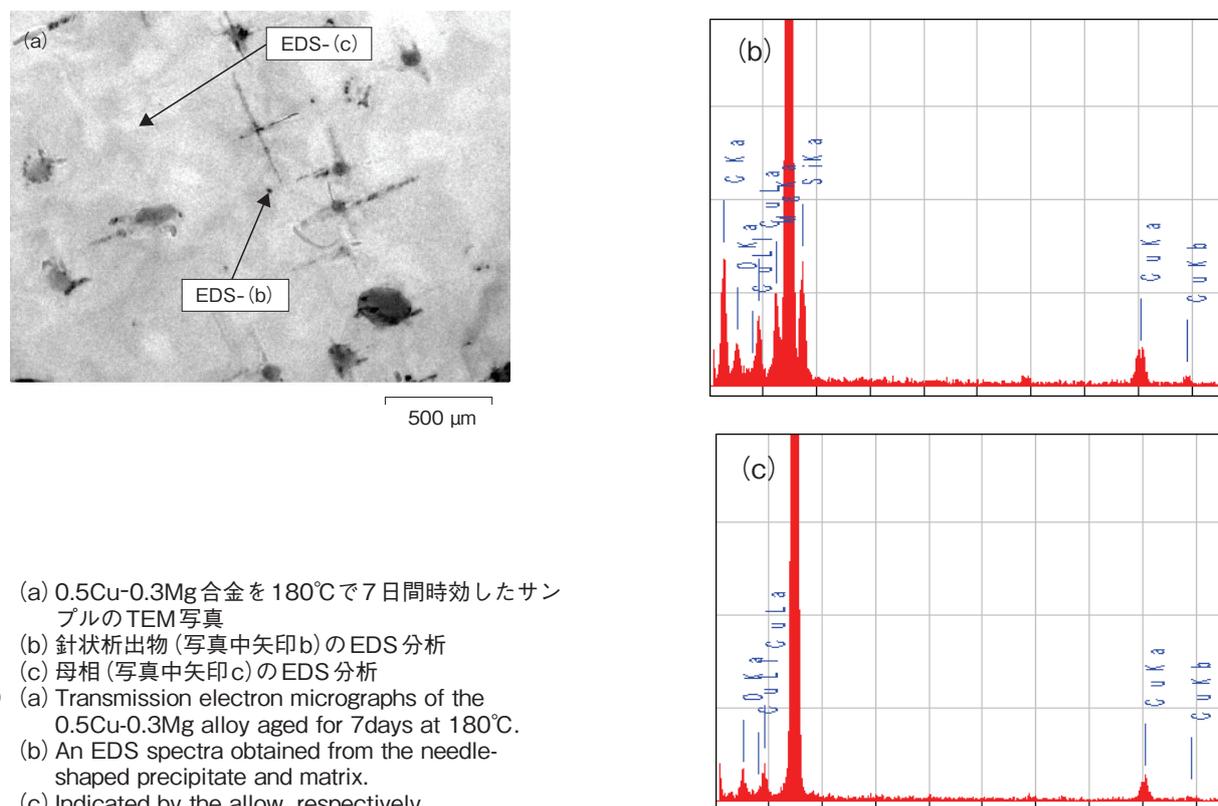


図9 (a) 0.5Cu-0.3Mg合金を180℃で7日間時効したサンプルのTEM写真  
(b) 針状析出物(写真中矢印b)のEDS分析  
(c) 母相(写真中矢印c)のEDS分析  
Fig.9 (a) Transmission electron micrographs of the 0.5Cu-0.3Mg alloy aged for 7days at 180°C.  
(b) An EDS spectra obtained from the needle-shaped precipitate and matrix.  
(c) Indicated by the allow, respectively.

EDS分析結果である。ここでは、Cu添加による析出物の組成変化がより明瞭に分かるように、観察面に対して垂直方向を向いており二次元的には点状に見える析出物を分析した。析出物のEDS分析結果においてMgとSiのピークが認められるのは図8と同様であるが、Cuのピークも高く現れている。マトリクス分析結果と比較すると析出物のほうがCuのピークが高いことから、0.5Cu-0.3Mg合金を180℃で時効した場合には、析出物中にCuが濃化して含まれていることが分かる。過去の文献においても、Al-Mg-Si系合金にCuを添加すると、時効の初期にAl-Mg-Si-Cu系のクラスタが現れることが、熱分析によって明らかにされている<sup>5)</sup>。さらに図3のDSC曲線において、0.5Cu-0.3Mg合金は吸熱のピークがほかの合金とは異なっていたことも考慮すると、90℃で長時間時効することにより、MgとSiに加えてCuも含まれる、Al-Mg-Si-Cu系のクラスタが生成していると推定される。

最後に、ろう付加熱後の冷却速度が遅くなると時効硬化性が低下したことについて考察する。Al-Mg-Si系合金に添加するMn量が増えると時効硬化性が低下することが知られており、その原因はAl-Mn-Si系化合物が分散して固溶Siが減少するためであることが報告されている<sup>6)</sup>。本研究においてもろう付加熱後の冷却速度が遅くなると固溶Si量が減少したために時効硬化性が低下するという結果が得られており、Al-Mg-Si系合金で検討されている傾向と一致する。しかしCu添加量を増加させた合金においては、ろう付加熱後の冷却速度を遅くすると固溶Si量がほかの合金と同程度に減少するにもかかわらず、時効硬化性の低下は比較的少なかった。これは、90℃における時効硬化に関与するクラスタがこれまでに述べたようなMg-Si系やAl-Mg-Si-Cu系のものだけでなく、Siを含まないAl-Mg-Cu系のクラスタも生成している可能性を示唆する結果である。また、Mn系化合物による時効硬化性の低下については、焼き入れ時の空孔がAl-Mn-Si系化合物の界面に吸収されるために時効硬化性を低下させるという報告<sup>7)</sup>もある。ろう付後の時効に関するこれらの現象について、今後詳細に検討する必要があると考えられる。

## 5. おわりに

Al-Mn系合金にMgを添加した材料のろう付加熱後の強度変化について検討したところ、次の知見を得た。

- (1) ろう付加熱およびその後の冷却(200℃/min)によって溶体化・焼き入れの効果が得られ、A3003合金に0.3%のMgを添加した合金の耐力は、90℃で90日の時効により3倍以上に増加した。

- (2) 90℃における時効硬化は、Mg-Si系またはAl-Mg-Si-Cu系のクラスタが生成することにより生じていると推定された。
- (3) ろう付加熱後の冷却速度の低い方が時効による強度上昇が小さかった。冷却中のAl-Mn-Si系化合物の析出により固溶Si量が少なくなることが影響していると考えられた。
- (4) MgおよびCuの添加量を増やすとさらに時効硬化性が増加した。Cu添加量を増加させた合金は、時効硬化性に対するろう付加熱後の冷却速度の影響が比較的少なかった。

## 参考文献

- 1) 伊藤章郎, 岩井克夫, 長良敏夫, 宮木美光, 藤本日出夫, 瀧川淳: 軽金属, **44** (1994), 246.
- 2) T. Doko, Y. Yanagawa, Y. Hasegawa and T. Nakamura: ALUMINIUM, **81** (2005), 1143.
- 3) 山田健太郎, 里達雄, 神尾彰彦: 軽金属, **51** (2001), 215.
- 4) A. Serizawa, S. Hirose and T. Sato: Mater. Sci. Forum, **519-521** (2006), 245.
- 5) 鈴木寿, 菅野幹宏, 白石泰久, 塙健三: 軽金属, **29** (1979), 575.
- 6) J. M. Dowling and J. W. Martin: Acta. Met., **24** (1976), 1147.
- 7) 池野進, 松田健二, 神谷保裕, 多々静夫: 軽金属, **38** (1988), 22.



安藤 誠 (Makoto Ando)  
技術研究所



鈴木 義和 (Yoshikazu Suzuki)  
技術研究所



新倉 昭男 (Akio Niikura)  
技術研究所



戸次 洋一郎 (Yoichiro Bekki)  
技術研究所