

ろう付加熱後に180°C熱処理したAl-Mn-Cu系合金の粒界腐食感受性

Intergranular Corrosion Susceptibility for Al-Mn-Cu Alloys
Subjected to Heat Treatment at 180°C after Brazing Process大谷 良行
Yoshiyuki Oya田中 哲
Satoshi Tanaka二宮 淳司
Junji Ninomiya土公 武宣
Takeyoshi Doko兒島 洋一
Yoichi Kojima

概要 カーエアコンの熱交換器の冷媒がフロン系からCO₂へと切り替わると言われている。CO₂冷媒の熱交換サイクルにおける温度は最大180°Cに達するとされており、Alがこのような熱を受けた場合、粒界腐食の発生が危惧される。前報(本誌, 2(2006), 35.)において、ろう付後に180°Cの熱処理を施したAl-Mn-Cu系合金の粒界腐食感受性に及ぼすCu, Mn添加量の影響および粒界腐食発現機構について報告した。本報では、これに腐食深さの経時変化のデータを追加し再考察するとともに、Al-Mn-Cu系合金の粒界腐食感受性に及ぼす均質化処理条件の影響についても報告する。

Abstract : The alternation of an air-conditioner refrigerant from a freon-based refrigerant to CO₂ is proposed. A maximum temperature in the CO₂ heat-exchange cycle approaches to 180°C after brazing, which might affect susceptibility to intergranular corrosion. In this work, the intergranular corrosion susceptibility of Al-Mn-Cu alloys heat treated at 180°C after brazing was investigated. In both of the heat treated and non-treated Al-Mn-Cu alloys, Al-Cu intermetallic compounds were observed at grain boundaries, while in the non-treated Al-Mn-Cu alloys, Al-Mn intermetallic compounds also existed at the grain boundaries, being in contact with the Al-Cu compounds. The observation indicates that the Al-Mn compounds promote precipitation of the Al-Cu compounds at the grain boundaries. It also means development of Cu depleted zone along the grain boundaries. However, the intergranular corrosion susceptibility was decreased when the heat-treatment time become longer because Cu solid solubility in the grains decreased down to the same level of the Cu depleted zone. With the Mn concentration, the decreasing rate is accelerated and the time needed to show no susceptibility is shortened.

1. はじめに

JIS A3003合金に代表されるAl-Mn系合金は、強度および耐食性にバランスのとれたアルミニウム(Al)合金であることから、熱交換器の材料として広く用いられている。現在、カーエアコンの熱交換器はろう付法で作製され、冷媒にはCFC-134a(CH₂FCF₃)などの代替フロンが使用されている。この冷媒は、将来的に、地球温暖化係数のより小さい二酸化炭素(CO₂)に切り替わる可能性がある¹⁾。CO₂冷媒を用いた場合、熱交換器の圧力および温度がともにフロン系冷媒の場合よりも高くなる。高圧化には、最近の熱交換器に使用されている銅(Cu)、

けい素(Si)を添加した高強度Al-Mn系合金での対処が考えられる。しかしながら、こうした高強度Al-Mn系合金が最高で180°C程度に達する¹⁾使用温度環境に曝されると、母相中の固溶元素が粒界に優先析出しうるため、粒界腐食感受性の発現が危惧される。

一般にAl-Mn系合金の粒界腐食感受性は比較的低いが、熱処理条件および合金成分によっては高まることが報告されている²⁾⁻⁴⁾。これらの報告によると、Al₆MnもしくはAl₆(MnFe)が粒界に優先析出するような熱処理条件では、同時に粒界近傍に固溶マンガン(Mn)欠乏層が生じる。この欠乏層が優先溶解して粒界腐食が進展する。さらに高強度Al-Mn系合金について、合金成分の

Mn, Cuおよび不純物鉄(Fe)の増加は粒界腐食感受性を増大させ^{2),3)}, Siは抑制する²⁾としている。熱処理による粒界腐食感受性の発現機構については, Al-Cu系合金において詳細に検討されている³⁾。この報告では, Al₂Cuが粒界に優先析出する熱処理によって, 粒界近傍にCu濃度の低いCu欠乏層が形成される。これは, Cuの拡散速度が粒界において粒内よりも速く, 粒界がCuの通り道となってその近傍のCuを吸い上げることによる。一般に, 固溶Cuは, Al合金の孔食電位を貴化させる。したがって, 熱処理によって形成されたCu欠乏層とその粒内側母相とに生じた孔食電位差により, 孔食電位のより卑なCu欠乏層が優先溶解するとしている。ただし, ここで用いている孔食電位とは, 成長性食孔が発生しうる下限界電位という一般的定義とは一致しておらず, 各組成の層・相が局部的に溶解しうる下限界電位を意味する用語として用いられている。このような, Al-Cu系合金に関する機構は, 先述のAl-Mn系合金に関するそれと類似すると考えられる。

以上のことから, CO₂冷媒熱交換器にAl-Mn系合金を選定する場合, 粒界腐食感受性の検討が必須となる。そこで本研究では, 成分としてCu, Mn濃度が, また熱処理条件としてろう付加熱後の180℃熱処理, さらに鋳造後の均質化処理が粒界腐食感受性に及ぼす影響を調査し, このような系における粒界腐食感受性の発現機構を推察した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材①~⑦の化学組成および均質化処理条件を表1に, CuおよびMnに関する成分図を図1に示す。①, ②, ③はAl-1.1 mass%Mn (以下massを省略)合金に濃度がそれぞれ0.01, 0.16, 0.43%となるようにCuを添加した合金, ④, ⑤, ⑥はAl-0.4%Cu合金に濃度がそれぞれ0.05, 0.64, 1.07%となるようにMnを添加した合金, および⑦, ②はいずれもAl-1.11%Mn-0.16%Cu合金で, 均質化処理条件が, それぞれ, なし, 470℃×3h, 600℃×3hである。これらは溶解, 金型鋳造, 表中の各均質化処理, 面削, 520℃加熱, 3.5mmまで熱間圧延, さらに冷間圧延を順次行い1mmの板とし, 次いで400℃, 2hの焼鈍, ろう付加熱に相当する600℃, 3minの保持および50℃/minでの冷却を施して作製した。これらに, 先述したCO₂冷媒の最高使用温度である180℃での0~720h保持の熱処理を施してから各分析・評価に供した。ただし, ここでの0h保持はろう付加熱のままである。

2.2 TEM 観察

180℃熱処理した供試材について, 結晶粒内および粒

界の化合物の析出状態をTEM(日本電子製, JEM-3100FEF, 加速電圧300kV)により調査した。

2.3 粒界腐食感受性評価

180℃熱処理した供試材から15×50mmの試片を切り出し, 試験面1cm²を残してマスキングした。前処理として, 60℃の5%NaOH水溶液中に30s浸漬, イオン交換水洗浄, 25℃の30%HNO₃水溶液中に60s浸漬, イオン交換水洗浄処理を施した。この試片を酢酸でpHを3に調整した5%NaCl水溶液中でアノード電流密度10A/m²に6h保持した。酢酸でpHを3に調整した5%NaCl水溶液中における孔食電位直下の不動態保持電流密度は, 本論文における合金では約0.1A/m²であり, 10A/m²のアノード電流の印加によって試片は孔食電位よりも高い電位に保持される。さらに, アルミニウム合金の粒界腐食感受性は, 10A/m²程度のアノード電流を印加することによって判定できると報告されている⁶⁾。この後に試験面中央部の断面を光学顕微鏡観察し, 腐食形態の同定

表1 供試材の化学組成および均質化処理条件
Table 1 Chemical compositions and homogeneous treatment conditions of specimens.

No.	(mass%)					Homogeneous treatments
	Si	Fe	Cu	Mn	Al	
①	0.18	0.38	0.01	1.13	Bal.	600℃×3h
②	0.19	0.42	0.16	1.11	Bal.	600℃×3h
③	0.19	0.38	0.43	1.07	Bal.	600℃×3h
④	0.20	0.43	0.46	0.05	Bal.	600℃×3h
⑤	0.19	0.42	0.43	0.64	Bal.	600℃×3h
⑥	0.19	0.42	0.16	1.11	Bal.	No
⑦	0.19	0.42	0.16	1.11	Bal.	470℃×3h

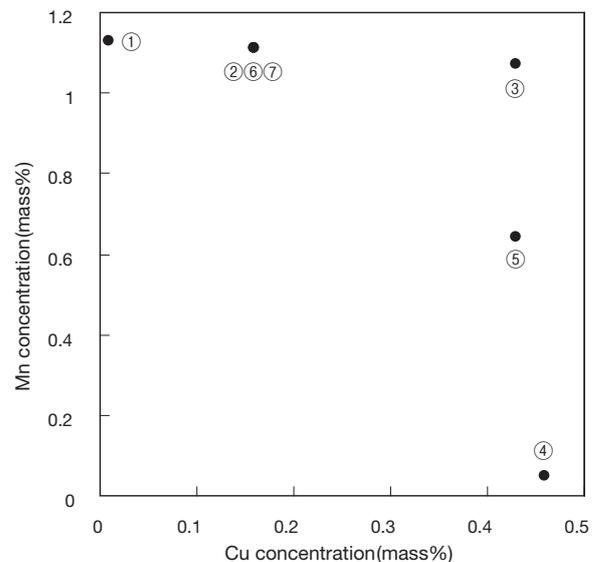


図1 供試材のCuおよびMnの成分図

Fig. 1 Composition map in terms of Cu and Mn concentration of specimens.

および腐食深さの測定を実施した。この腐食深さとは、任意の一断面における試片10 mmの観察範囲における腐食の試片表面から板厚方向への最大進行距離である。

3. 実験結果および考察

3.1 Cuの影響

3.1.1 粒界腐食感受性

表1中①, ②および③のCu濃度がそれぞれ0.01%, 0.16%および0.43%の各Al-1.1%Mn-Cu合金に0 h, 24 hまたは720 hの180℃熱処理を施した試片について, アノード溶解後の断面光学顕微鏡写真を図2に示す。ろう付加熱のままの腐食形態はCu濃度に依存し, ①(0.01%Cu)では孔食であるのに対し, ②および③(0.16%以上Cu)では粒界腐食となり, 濃度の高い③(0.43%Cu)の方が②(0.16%Cu)よりも腐食深さが深い。24 h熱処理した場合の腐食形態は, ろう付加熱のままと同様であったが, 腐食深さはろう付加熱のままよりも深い。720 h熱処理した場合の腐食形態は, ①, ②(0.16%以下Cu)では孔食であり, ③(0.43%Cu)では粒界腐食となっている。

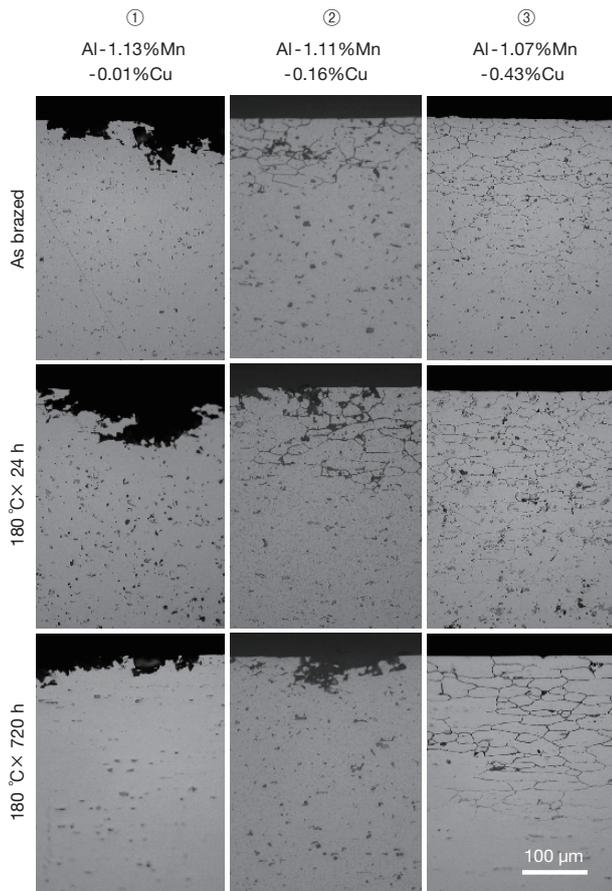


図2 Al-1.1%Mn-Cu合金のアノード溶解後の断面光学顕微鏡写真
Fig. 2 Optical micrographs of the cross section after anodic dissolution for Al-1.1%Mn-Cu alloys.

Al-1.1%Mn-Cu合金①, ②および③に関する上述の試験結果などを180℃熱処理時間と腐食深さとの関係として, また各試片の腐食形態を図3に示す。一定の電気量(10 A/m² × 6 h = 36 × 10³ C/m²)を流したアノード溶解において, 電流効率等が一定で, 一定体積のAlが溶解したと仮定すると, 腐食深さは粒界腐食の傾向の大小を示す。即ち, 腐食体積および結晶粒径が同じであれば, 腐食深さが深いほど粒内へ腐食がしにくく, 粒界が優先的に溶解する傾向が強いと言える。①(0.01%Cu)では, 腐食深さは熱処理時間の影響をあまり受けずにいずれも比較的浅く, 腐食形態は孔食である。一方, ②および③(0.16%以上Cu)では, 腐食形態と腐食深さは熱処理時間の影響を受ける。②(0.16%Cu)では24 hまでは粒界腐食で熱処理時間とともに腐食深さが深くなる。288 hでも粒界腐食がみられたが腐食深さが急激に減少している。720 hでは孔食となり腐食深さは288 hより少し浅い。③(0.43%Cu)では720 hまで粒界腐食の進展がみられる。腐食深さは24 hが最も深く, 96 h以上では24 hに比べ100 μm程度浅くなっている。即ち, ②および③(0.16%以上Cu)の粒界腐食感受性は, 180℃熱処理時間とともに一旦増大し, 24 hでピークを向かえたあと減少に転じた。

ろう付加熱ままおよび180℃, 720 h熱処理した③(0.43%Cu)の腐食部断面のSEM像を図4に示す。ろう付加熱のままでは粒界溶解部の幅が狭く, 局所的に未溶解の粒界が認められるのに対し, 720 hでは粒界溶解部の幅が広く, 粒界に沿って連続している。図3において720 h

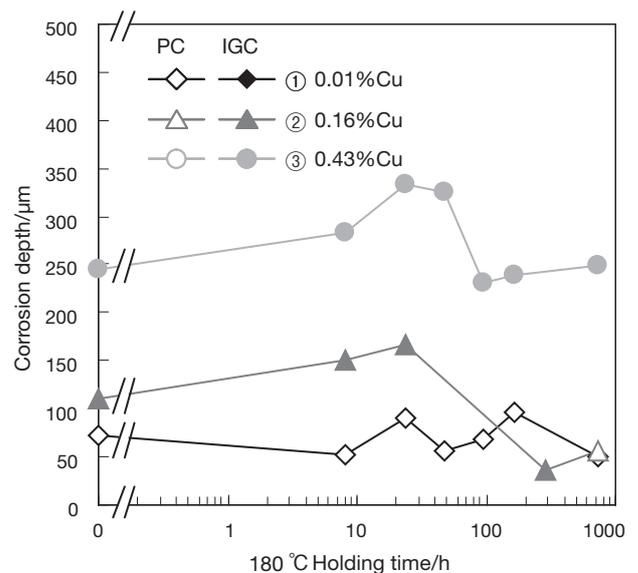


図3 Al-1.1%Mn-Cu合金のアノード溶解後の腐食深さの180℃熱処理時間変化, PC: 孔食, IGC: 粒界腐食
Fig. 3 180℃ holding time variation of corrosion depth after anodic dissolution for Al-1.1%Mn-Cu alloys. Pitting corrosion and intergranular corrosion is denoted as PC and IGC, respectively.

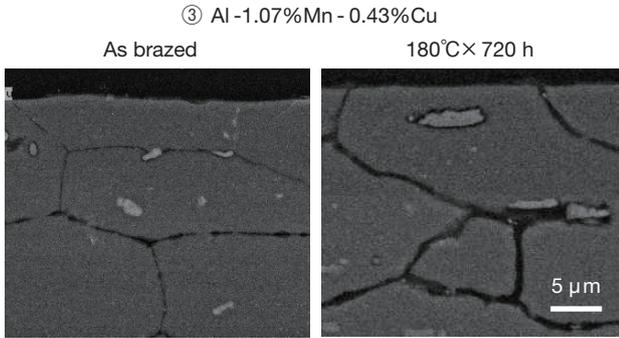


図4 Al-1.07%Mn-0.43%Cu合金のアノード溶解後の断面SEM像

Fig. 4 SEM images of the cross section after anodic dissolution for Al-1.07%Mn-0.43%Cu alloy.

で腐食深さが浅くなるのは、アノード溶解が粒界の幅方向に進行したためと考えられる。

3.1.2 TEM 観察

ろう付加熱のまま、および720 hの180°C熱処理した③(0.43%Cu)の粒界析出物の明視野TEM像を図5に示す。Al-Mn系もしくはAl-Mn-Fe系化合物は灰色であり、Al-Cu系化合物はこれらよりも濃い黒色である。ろう付加熱のままでは、観察範囲では、Al-Cu系化合物はAl-Mn系化合物に隣接して析出しており、Al-Cu系化合物の単独析出はなかった。Al-Mn系化合物はAl-Cu系化合物の析出を促進すると推定される。一方、720 h熱処理によってAl-Mn系化合物はほとんど成長していないが、Al-Cu系化合物は成長している。また、Al-Mn系化合物のない粒界においてもAl-Cu系化合物が単独析出している。180°C熱処理によってAl-Cu系化合物が析出し、成長したことが分かる。

720 h熱処理した③(0.43%Cu)の粒界付近をSTEM-EDS分析し、得られたSTEM像およびCuとAlのライン分析結果を図6(a)および(b)にそれぞれ示す。STEM像中の横線がライン分析位置であり、図6(b)の横軸は図6(a)と対応している。粒界は中央の縦1点鎖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強度の平均値を0.43%として校正した値を図6(b)の縦軸に示した。Cu濃度は粒界近傍の50 nm幅程度では約0.2~0.3%に減少しており、Cu欠乏層が実測できた。また、Alの強度はほぼ一定であることから、分析サンプルの厚さは一定で、粒界でのCu濃度の減少はサンプル厚さの減少によるものではない。粒内とCu欠乏層とのCu濃度差は0.1~0.2%である。また、③(0.43%Cu)のろう付加熱のままでも粒界腐食が進展したが、Cu欠乏層は確認できなかった。今回の分解能よりも幅の狭い数十nm以下のCu欠乏層でも粒界腐食感受性は発現しうると考えられる。

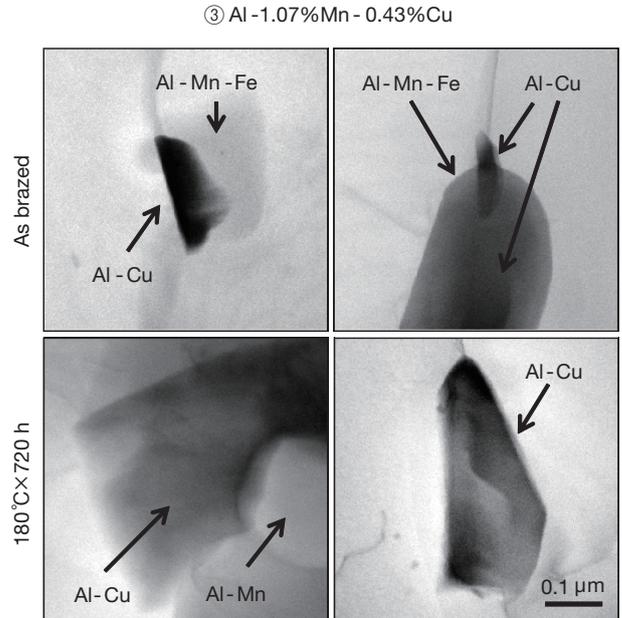


図5 Al-1.07%Mn-0.43%Cu合金の粒界析出物のTEM像
Fig. 5 TEM images of precipitates on grain boundaries for Al-1.07%Mn-0.43%Cu alloy.

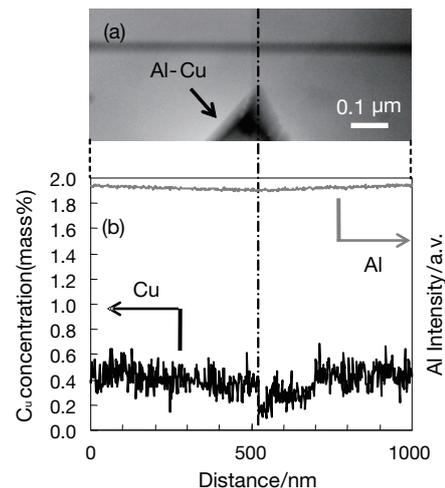


図6 ろう付後に180°C、720 h熱処理したAl-1.07%Mn-0.43%Cu合金の粒界のCu欠乏層の(a)STEM像、(b)EDSライン分析結果
Fig.6 STEM image (a), and EDS line analysis (b) for Cu-depleted zones on grain boundary for Al-1.07%Mn-0.43%Cu alloy heat treated at 180°C for 720 h after brazing.

3.1.3 粒界腐食感受性発現・消滅機構

Al-Mn系合金において、ろう付加熱時の冷却速度が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²⁾があり、本報では50°C/minとこれより大きい。また、①(0.01%Cu)では熱処理によらず粒界腐食は発生していない。したがって、本報で実施したろう付加熱およびそれに次ぐ180°C熱処理ではMnに起因した粒界腐食は発生せず、②および③(0.16%以上Cu)に発生した粒界腐食

はCuに起因すると推察される。

上述のようなCuに起因する粒界腐食感受性の発現機構は、1章で述べたAl-Cu系合金のそれ⁵⁾と同様と考えられる。再述すると、粒界に沿ったCu欠乏層と粒内との固溶Cu濃度差に応じた孔食電位差によるCu欠乏層の優先溶解である。これにしたがえば、Cu添加濃度とともに孔食電位差が大きくなることで腐食深さは深くなるが、この傾向は図2および図3からもみてとれる。図6(b)でみられた720 h熱処理した③(0.43%Cu)のCu欠乏層と粒内との0.1～0.2%の固溶Cu濃度差は、2元合金での固溶Cu濃度と孔食電位との関係⁷⁾から、孔食電位差4～8 mVに相当する。この程度の電位差の図6(b)に示した幅50 nmの層でも、実施したアノード電解では、図4に示した溶解幅1 μm程度の粒界腐食が進行した。

図3に示したように、腐食深さは180℃の熱処理時間とともに一旦増大した後に減少した。このような腐食深さが熱処理時間依存性をもつ機構は次のように推察できる。即ち、図5から、180℃熱処理はAl-Cu系化合物を析出させる。短時間の熱処理では、粒界に優先的にAl-Cu系化合物が析出し、粒界に沿って連続したCu欠乏層が形成されるため、粒界の優先溶解の傾向が強くなり、腐食深さが増大する。さらに長時間の熱処理では、粒内においてもAl-Cu系化合物の析出が進行し、粒内のCu濃度がCu欠乏層と同程度まで低下することで、粒内にも腐食が進行するために腐食深さが減少するというものである。こうした機構にしたがって図2および図3に示すように、③(0.43%Cu)ではCu濃度が高いために、720 hでも粒内とCu欠乏層とのCu濃度差は十分に小さくならず粒界腐食が発生したが、さらに高温長時間の熱処理により粒界腐食感受性が消滅すると予想できる。②(0.16%Cu)では、720 hの180℃熱処理で粒界腐食感受性が消滅した。

3.2 Mnの影響

3.2.1 粒界腐食感受性

表1中④、⑤および③のMn濃度がそれぞれ0.05、0.64および1.07%の各Al-Mn-0.4%Cu合金に0 h、24 hまたは720 hの180℃熱処理を施した試片について、アノード溶解後の断面光学顕微鏡写真を図7に示す。ろう付加熱のままの場合、④および⑤(0.64%以下Mn)の腐食形態は孔食であり、③(1.07%Mn)では粒内への進行は少なく、明瞭な粒界腐食がみられた。これに対し、24 hおよび720 hの180℃熱処理では、Mn濃度によらず粒内へ腐食の進行はほとんどなく、明瞭な粒界腐食がみられMn濃度の影響はみられなかった。Mn濃度の低い④および⑤(0.64%以下Mn)では、180℃の熱処理によって明瞭な粒界腐食がみられた。一方、Mnの多い③(1.07%Mn)では、180℃の熱処理の影響はみられなかった。

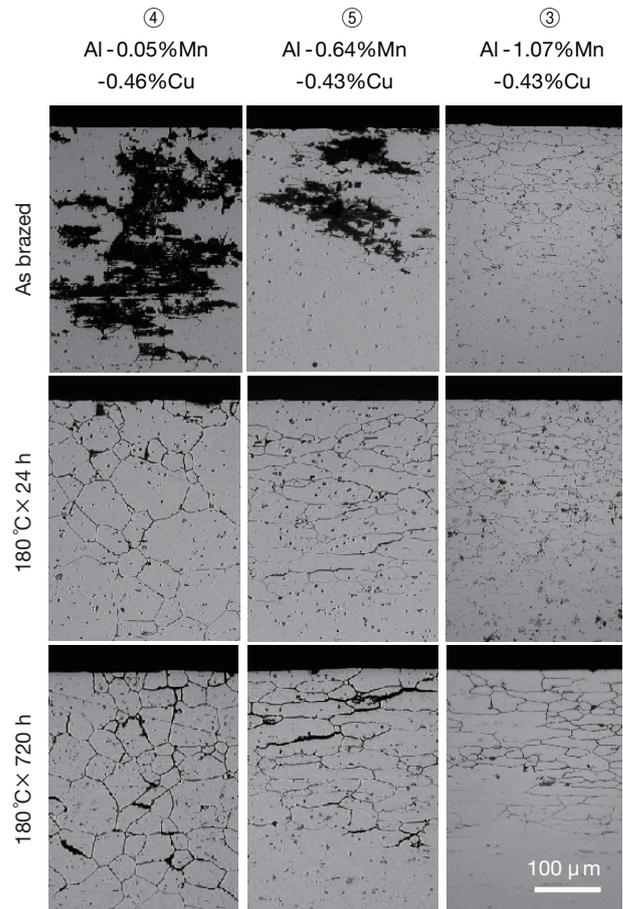


図7 Al-Mn-0.4%Cu合金のアノード溶解後の断面光学顕微鏡写真

Fig. 7 Optical micrographs of the cross section after anodic dissolution for Al-Mn-0.4%Cu alloys.

Al-Mn-0.4%Cu合金④、⑤および③に関する、上述の試験結果等を180℃熱処理時間と腐食深さとの関係として、また各試片の腐食形態を図8に示す。腐食形態は、④および⑤(0.64%以下Mn)のろう付加熱のままのみ明瞭な孔食で、これら以外は全て粒界腐食がみられた。腐食深さはいずれの供試材でも180℃熱処理時間とともに一旦深くなり、その後浅くなる。最も深くなる時間は④(0.05%Mn)は168 h、⑤(0.64%Mn)は48 h、③(1.07%Mn)は24 hで、Mn濃度とともに短時間側にシフトしている。これらMn濃度の異なる供試材間で比較すると、腐食深さは、Mn濃度が低い方が深くなっているが、これは結晶粒径がMn濃度の低いほど大きいため、粒界の優先腐食の強弱とは対応していない。

3.2.2 TEM観察

ろう付加熱のまま、およびろう付加熱後に180℃熱処理した④(0.05%Mn)の粒界析出物の明視野TEM像を図9に示す。ろう付加熱までは粒界上の析出物を確認できなかった。24 hでは粒界にAl-Cu系化合物が単独析出している。さらに720 hではAl-Cu系化合物が成長している。図5でみられたAl-Mn系化合物のようなAl-Cu系化

合部の析出を促進する粒界析出物が存在しない場合、実施したろう付加熱のみではAl-Cu系の化合物が析出しないことが分かる。

3.2.3 粒界腐食感受性発現・消滅機構

実施したろう付加熱の冷却速度50°C/minでは、Mnに起因する粒界腐食感受性の発現しない報告のあることは先に述べた。本報でも①(1.13%Mn-0.01%Cu)には、図2および図3で示した如く熱処理によらず粒界腐食感受性は発現しない。しかるに、図7のろう付加熱のままにおいて、Mn濃度とともに粒界腐食感受性が発現した。この機構を次のように推定した。ろう付加熱前もしくはろう付加熱後の冷却のプロセスで生成するAl-Mn系化合物は、Mn濃度とともに増加した。3.2.2項で図5について述べたとおり、こうしたAl-Mn系化合物がAl-Cu系化合物の析出を促進した。即ち、Mnはろう付加熱のままでもCuの固溶量差による粒界腐食感受性を引き起こすた

めの間接的な要因となったと言える。一方、図7の180°C熱処理材では、Mn濃度によらず粒界腐食感受性をもつ。これも図5でみられた如く、180°C熱処理ではAl-Cu系化合物が単独でも析出・成長しうるからである。

図7および図8にみられる如く、Al-1.1%Mn-Cu合金④、⑤および③の腐食深さは熱処理時間依存性をもつ。また、図8では腐食深さが最も深くなる180°C熱処理時間が、Mn濃度とともに短時間側にシフトした。180°C熱処理時間依存性の機構は3.1.3項で述べた①、②および③に関するものと同様である。短時間側へのシフトは、Mn濃度とともにAl-Mn系化合物が増加し、Al-Cu系化合物の析出が促進されたためと推定される。

3.3 均質化処理の影響

3.3.1 粒界腐食感受性

表1中⑥、⑦および②のなし、470°C×3hおよび600°C×3hの均質化処理をそれぞれ施したAl-1.11%Mn-0.16%Cu合金に0h、24hまたは720hの180°C熱処理を施した試片について、アノード溶解後の断面光学顕微鏡写真を図10に示す。ろう付加熱のまま、24hでは均質化処理条件によらず粒界腐食が発生している。720hでは、

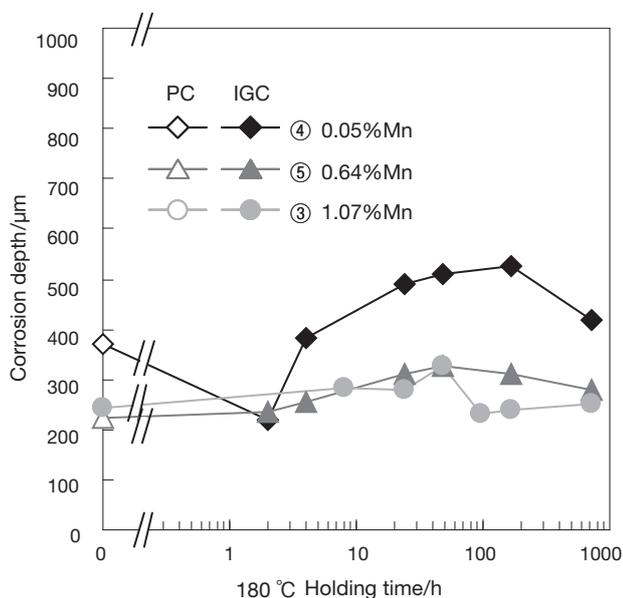


図8 Al-Mn-0.4%Cu合金のアノード溶解後の腐食深さの180°C熱処理時間変化、PC：孔食、IGC：粒界腐食
Fig. 8 180°C holding time variation of corrosion depth after anodic dissolution for Al-Mn-0.4%Cu alloys. Pitting corrosion and intergranular corrosion is denoted as PC and IGC, respectively.

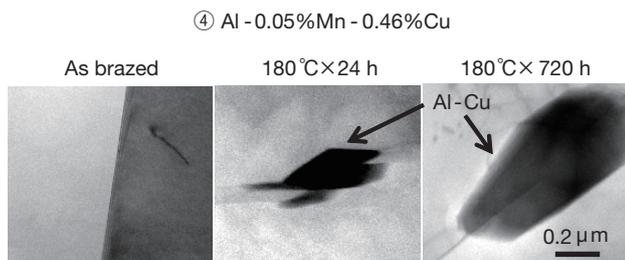


図9 Al-0.05%Mn-0.46%Cu合金の粒界析出物のTEM像
Fig. 9 TEM images of precipitates on grain boundaries for Al-0.05%Mn-0.46%Cu alloy.

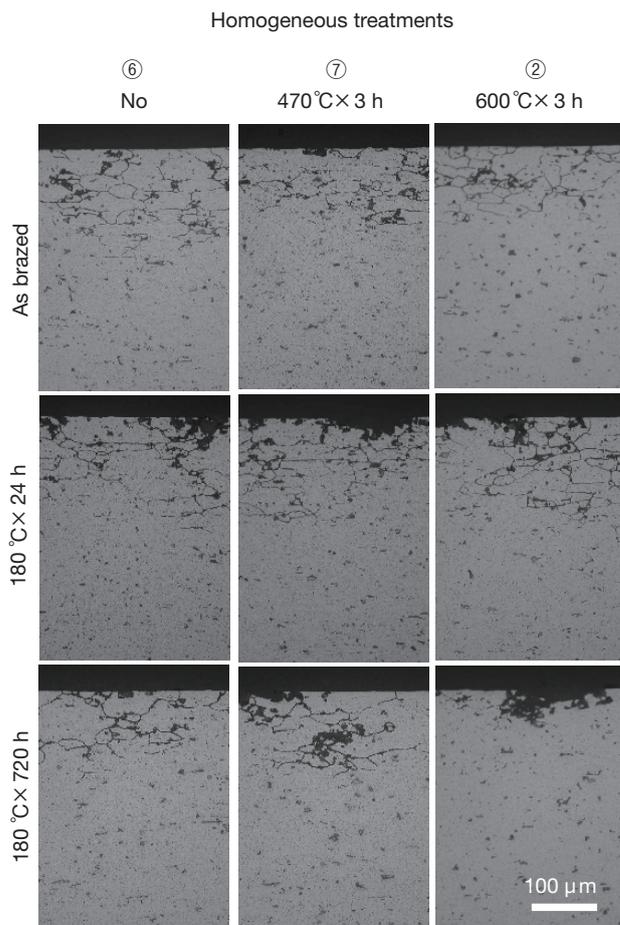


図10 Al-1.11%Mn-0.16%Cu合金のアノード溶解後の断面光学顕微鏡写真
Fig.10 Optical micrographs of the cross section after anodic dissolution for Al-1.11%Mn-0.16%Cu alloy.

② (600℃ × 3 h) のみ粒界腐食が発生していない。

これらのAl-1.11%Mn-0.16%Cu合金に関する試験結果等を180℃熱処理時間と腐食深さとの関係として、また各試片の腐食形態を図11に示す。腐食深さが最も深くなる180℃熱処理時間は、均質化処理条件によらず24 hであった。24 h以降の腐食深さは、均質化処理条件による差が大きくなり、② (600℃ × 3 h) の腐食深さが最も浅く、720 hでその腐食形態は孔食となった。

3.3.2 TEM 観察

3条件の均質化処理を施したAl-1.11%Mn-0.16%Cu合金⑥、⑦および②のろう付加熱のままにおける粒内の明視野TEM像を図12に示す。Al-Mn系化合物の分布は、⑥ (なし) の大きさが最も微細であり、⑦ (470℃ × 3 h) では大きさは微細であるが、最も数が多く、② (600℃

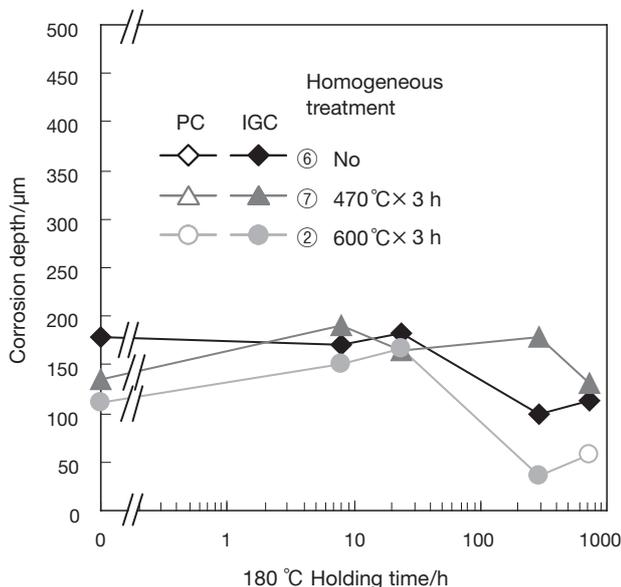


図11 Al-1.11%Mn-0.16%Cu合金のアノード溶解後の腐食深さの180℃熱処理時間変化, PC: 孔食, IGC: 粒界腐食

Fig.11 180°C holding time variation of corrosion depth after anodic dissolution for Al-1.11%Mn-0.16%Cu alloy. Pitting corrosion and intergranular corrosion is denoted as PC and IGC, respectively.

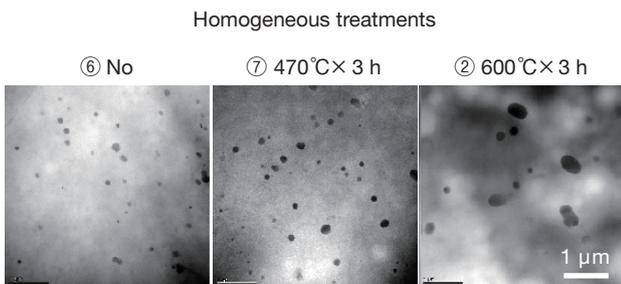


図12 Al-1.11%Mn-0.16%Cu合金の粒内析出物のTEM像
Fig.12 TEM images of precipitates within a grain for as brazed Al-1.11%Mn-0.16%Cu alloy.

× 3 h) では大きさは粗大で数が少ない。

3.3.3 粒界腐食感受性発現・消滅機構

図10および図11に示したように、② (600℃ × 3 h) では720 hの180℃熱処理で粒界腐食感受性が消滅したのに対し、⑥ (なし) および⑦ (470℃ × 3 h) では、720 hでも粒界腐食が進展した。3.2.3項で述べた、Al-Cu系化合物の析出速度のMn濃度依存性に関する考察をここにあてはめると、Al-Cu系化合物の析出速度は、② (600℃ × 3h) において⑥ (なし) および⑦ (470℃ × 3h) より速いと考えられる。この速度差と図12とから、Al-Mn系化合物は、より大きい方がAl-Cu系化合物の析出促進効果が強いと推定される。Al-Mn系化合物を大きく育てる高温での均質化処理では、粒界腐食感受性が発現しやすいと言える。

4. おわりに

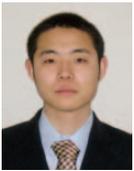
ろう付加熱のまま、およびろう付加熱後に180℃熱処理したAl-Mn-Cu系合金に関する粒界腐食の感受性の発現・消滅機構について次の知見を得た。

- (1) Cu添加により粒界腐食感受性が発現する。ろう付加熱のままの1.1%Mnでは、Cu濃度0.16%以上で粒界腐食が発生した。
- (2) 粒界腐食の原因となる粒界へのAl-Cu系化合物の析出は、ろう付加熱までのプロセスではAl-Mn系化合物に隣接して起こる。
- (3) ろう付加熱後の180℃熱処理により、粒界の優先腐食傾向は一旦増大するが、数十時間以上の長時間熱処理により減少する。
- (4) 180℃熱処理では、粒界のAl-Cu系化合物が成長し、単独でも析出し、Cu欠乏層が粒界に沿って形成される。長時間処理では粒内にもAl-Cu系化合物が析出し、粒内の固溶Cu濃度も下がる。これが(3)の熱処理時間依存性の理由である。
- (5) Al-Mn系化合物はAl-Cu系化合物の析出を促進する。Mn添加は粒界腐食感受性を発現しやすくする間接的要因となる。
- (6) Al-Mn系化合物は、大きい方がAl-Cu系化合物の析出を促進する。高温での均質化処理は、Al-Mn系化合物を大きく成長させることで、粒界腐食感受性を発現しやすくさせる。
- (7) Mn添加および高温均質化処理は粒界腐食感受性を発現しやすくするが、長時間180℃熱処理による感受性消滅も起こりやすくする。

なお、本論文は(一社)軽金属学会発行の軽金属、62 (2012)に掲載されたものを転載しています。

参考文献

- 1) J. K. Kunesch : Proceedings of the 2nd International Congress Aluminium Brazing, (2002), 15.
- 2) 海部昌治, 藤本日出男, 竹本政男 : 軽金属, **32** (1982), 135.
- 3) 当摩建 : 軽金属, **46** (1982), 973.
- 4) M. Zamin : Corrosion, **37** (1981), 627.
- 5) J. R. Galvele and S. M. De De Michel : Corros. Sci., **10** (1970), 795.
- 6) 当摩建, 菅井義裕, 竹内庸 : 軽金属, **31** (1981), 157.
- 7) Hollingsworth E. H. and Hunsicker H. Y. : Corrosion of aluminum and aluminum alloys, Handbook ASM, **30** (1990), 583.



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)
乳源東陽光製箔有限公司



兒島 洋一 (Yoichi Kojima)
技術研究所