Al-Mg-Si-Cu 系合金の糸錆成長に及ぼす析出物の影響

小澤敬祐^{1)*}, 奥平義弘²⁾, 尾崎 心²⁾, 高田 悟¹⁾, 漆原 亘¹⁾,
有賀康博¹⁾, 松本克史¹⁾

¹⁾ 株式会社神戸製鋼所 技術開発本部 材料研究所

²⁾ 株式会社神戸製鋼所 技術開発本部 開発業務部

Effect of Precipitates on Filiform Corrosion Growth of Al-Mg-Si-Cu Alloy

Takahiro Ozawa^{1)*}, Yoshihiro Okuhira²⁾, Kokoro Ozaki²⁾, Satoru Takada¹⁾, Wataru Urushihara¹⁾,
Yasuhiro Aruga¹⁾ and Katsushi Matsumoto¹⁾

¹⁾ *Materials Research Laboratory, KOBE STEEL, LTD.*

²⁾ *Technical Development Group, KOBE STEEL, LTD.*

*責任著者 (Corresponding Author) 〒 651-2271 神戸市西区高塚台 1-5-5 (1-5-5Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe, 651-2271, Japan)
E-mail: ozawa.takahiro@kobelco.com

The effect of precipitates on filiform corrosion (FFC) growth of coated Al-Mg-Si-Cu alloys with different coolings and chemical components was investigated using a cyclic corrosion test and dynamic polarization in an acid solution. Total FFC growth was accelerated by air cooling, while being suppressed by water quenching for high Cu contained Al alloy. Comparing water quenching with air cooling, cathodic current densities and the number of precipitates including Cu were lower after water quenching at high Cu contained Al alloy. These results suggest that suppression of precipitates including Cu improves FFC growth resistance of Al-Mg-Si-Cu alloys.

Key words : filiform corrosion, Al-Mg-Si-Cu alloy, heat treatment, precipitates, electrochemical polarization

1. 緒 言

近年, CO₂ 排出や燃費の低減を目的に自動車の軽量化が求められており, 自動車ボディパネルへのアルミ合金の適用が進められている. Al-Mg-Si 系合金は, 機械特性, 加工性及び耐食性を兼ね備えた合金系であるが, 強度や成形性向上のために Cu を添加すると耐食性が低下し, 塗膜下に糸状腐食(糸錆)¹⁾⁻³⁾が発生することが知られている. 糸錆は塗膜/金属界面において錆が糸状に成長していく現象であり, 糸錆後端で酸素の還元反応, 先端部で pH 低下による腐食反応が進行し, 成長はカソード反応律速であることが知られている. また近年の研究により糸錆成長には糸錆先端ないし糸錆未発生部の析出物が寄与している可能性が示唆されている⁴⁾. 本研究では, 糸錆先端における析出物が糸錆成長に及ぼす影響に着目し, Al-Mg-Si-Cu 系合金を用いて電気化学的観点から検討を行った.

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材には, Table 1 に示す化学成分の合金を用いた. 本合金を 70×150 mm に切断した後, Table 2 に示すように溶体化処理を行い, 所定の手法で冷却処理を実施した. 電気化学測定用試験片は Table 3(1), 糸錆試験片は Table 3(1)~(3) に示す処理を行った.

Table 1 Chemical compositions of Al-Mg-Si-Cu alloy (mass, %).

No.	Mg	Si	Cu	Mn	Fe	Ti-B	Al
1	0.58	1.00	-	0.07	0.17	0.02	bal.
2	0.40	1.00	0.17	0.07	0.17	0.02	bal.
3	0.43	0.94	0.66	0.07	0.16	0.02	bal.

Table 2 Heat treatments of Al-Mg-Si-Cu alloy.

Solutionizing	Cooling	Target number of precipitates
550 °C for 1 hr	Water quenching (WQ)	min
530 °C for 1 hr	Air cooling (AC)	max

Table 3 Surface treatment process.

Process	Note
1) Cleaning	Degreasing for 1min Deoxidizing for 3min 5 % NaOH 30 % HNO ₃
2) Zinc phosphate treatment	Surface adjustment for 1min Conversion treatment 3.0 g/m ²
3) Cation ED painting	Baked at 175°C for 20 min 20 μm

*ED painting: 電着塗装

2.2 糸錆試験

供試材にカッターナイフを用いて 100 mm のクロスカット傷を付与し, Table 4 に示すサイクル試験⁵⁾を行い材料の糸錆性を評価した. クロスカット傷深さは素地の金属に達するまでとした. 材料の糸錆性は, 傷から成長した糸錆長さ(L_x)の総和により評価した(総糸錆長さ ΣL_x). このとき各々の糸錆長さ(L_x)はクロスカット部を起点として糸錆終点までの垂直長さとした.

Table 4 Cyclic corrosion test condition.

Test conditions			Total cycles	Total time
5 % salt spray test 35 °C, 24 hr	⇒	Wet 85 %RH, 40 °C, 120 hr	⇒	Dry R. T., 24 hr
			4	672 hr

2.3 電気化学試験

材料の電気化学特性を評価するため、40°C、0.1 mol/l NaCl 溶液中で 3 電極セルにてカソード分極曲線測定

Fig. 1 Plot of total maximum FFC length (ΣL_x) vs Cu mass fraction.

(1 mV/s)を行った。参照極には飽和カロメル電極(SCE)を、対極には Pt を用いた。溶液は糸鋸先端環境を模擬するため HCl を用いて pH 1.0 に調整し、事前に Ar ガスにて脱気した。

3. 結果及び考察

Fig. 1 に各材料の総糸鋸長さ(ΣL_x)を示す。Cu レス材 (No. 1) に対し高 Cu 添加材 (No. 3) では総糸鋸長さは大幅に増加した。一方、水冷処理 (WQ) と空冷処理 (AC) を比較すると No. 1 材及び No. 2 材では処理による差は顕著でないのに対し、No. 3 材では AC に対し WQ で大幅な総糸鋸長さ(ΣL_x)の抑制が認められた。Fig. 2(a), (b) に材料の断面 SEM 写真を示す。Fig. 2(a) より数 μm 以上の Al-Fe-Si 系及び Al-Mg-Si 系析出物の数密度は Cu 添加量及び熱処理により大きく変化しないことがわかる。一方、Fig. 2(b) より $1\mu\text{m}$ 以下の析出物の数密度は高 Cu 添加材である No. 3 材では、他の材料に対して析出物量の増加が認められ AC 材で顕著となる。これは Cu を過剰に添加したため材料冷却時に Cu を含有する微細析出物が発生したためと推定される。Fig. 3. にカソード分極曲線を示す。Cu 量の増加とともにカソード電流密度は増加するが、高 Cu である No. 3 材において AC に対し WQ でカソード電流値の低下が認められた。以上の結

Fig. 2(a) Cross-section SEM images of test pieces ($\times 400$).

Fig. 2(b) Cross-section SEM images of test pieces ($\times 10000$).

Fig. 3 Polarization curves for Al alloys in 0.1 M NaCl (pH 1.0 adjusted by HCl) solution at 40°C .

果より, AC に対し WQ で No. 3 材の総糸錆長さが減少した原因は, WQ により Cu を含有する微細析出物発生が抑制されたことでカソード起点が減少したためと推定された。

4. 結 言

冷却条件及び Cu 添加量の異なる Al-Mg-Si-Cu 系合金を用いて, 析出物量と糸錆成長についての検討を行った。糸錆成長は高 Cu 添加かつ空冷により増加するが, 水冷処理により改善が認められた。これは組織観察及び電気化学測定から, 微細な Cu 含有析出物の発生抑制に伴うカソード起点減少に起因すると推定された。

参 考 文 献

- 1) K. Kobayashi, *Journal of the Japanese Anodizing Association*, **301**, p.1 (1996).
- 2) Y. Komatsu, E. Suzuki, K. Miyazaki and T. Nishino, *J. Soc. Automob. Eng. Jpn.*, **45**, p.49 (1991).
- 3) K. Ueda, H. Esaki and K. Shibue, *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **8**, p.391 (2010).
- 4) C. Senöz and M. Rohwerder, *Electrochimica Acta*, **56**, p.9588 (2011).
- 5) H. Shige, T. Nakayama, K. Ikeda, L. F. Vega and E. L. Colvin, *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, **49**, p.1193 (2000).

(Manuscript received December 13, 2017;
in final form February 9, 2018)

要 旨

冷却条件及び Cu 添加量の異なる Al-Mg-Si-Cu 系合金を用いて, 析出物が材料の糸錆成長に及ぼす影響について複合サイクル試験及び酸性環境での分極曲線測定による検討を行った。空冷処理を行った高 Cu 添加材において材料の糸錆性長は促進されたが, 水冷処理を行うことで高 Cu 材の糸錆性長は抑制された。組織観察及びカソード分極曲線測定の結果, 水冷処理を行った材料では Cu 含有析出物の数密度の減少及びカソード電流密度の低下が認められた。以上の結果から Al-Mg-Si-Cu 系合金の耐糸錆性は Cu 含有析出物の発生抑制により改善できる可能性が示唆された。

キーワード 糸錆, Al-Mg-Si-Cu 合金, 熱処理, 析出物, 分極曲線測定