

アルミニウム・鋼板ハイブリッドボディの 表面処理技術

Surface Treatment Technology for Aluminum-Steel Hybrid Automotive Body

西 野 俊 哉* 和 泉 浩一郎*
Toshiya NISHINO Koichiro IZUMI

要 旨

鋼板・アルミニウムハイブリッドボディの表面処理として、耐食性に優れたリン酸亜鉛処理技術を開発した。

アルミニウムの耐食性向上のため、合金中のCu量、リン酸亜鉛処理液のフッ素添加量、電着塗料の防錆顔料の最適化を図った。また、リン酸亜鉛皮膜の表面分析によってフッ化物が塗膜の密着を阻害することが明確になり、密着性向上のために後処理としてクロムリンス工程が必要であることがわかった。

また、従来の鋼板専用リン酸亜鉛処理工程を、アルミニウム・鋼板両用のリン酸亜鉛処理工程に変更することが可能となり、生産性の向上が実現できた。

ABSTRACT

Zinc phosphate process with high corrosion resistance is developed as the surface treatment of aluminum-steel hybrid automotive body.

Copper contents of aluminum alloy, concentration of fluoride in zinc phosphate solution and composition of anti-corrosion pigment in E-coat are optimized to improve the corrosion resistance of aluminum alloy sheet. Analyzing the surface of the zinc phosphate film, it is found that fluoride on the zinc phosphate film reduces the adhesion of paint film and that chrome rinsing is necessary to improve the adhesion.

The new zinc phosphate process, which we developed, achieved simultaneous treatment for steel and aluminum body. And the surface treatment process productivity was improved.

1. まえがき

1990年に量産を開始したホンダNSXは、オールアルミニウムモノコックボディを採用し大幅な車体の軽量化を達成した。車体の軽量化は、動力性能や操縦安定性を向上させる技術であると同時に、燃費向上による省資源化や排出ガス低減による環境改善等に有効な技術であることは言うまでもない。しかし、後者の目的のためには、大量生産を可能とするアルミニウムボディ技術を確立しなければ、十分な効果は期待できない。

そこで筆者らはNSXの量産実績を踏まえ、表面処理技術の面からアルミニウムボディの大量生産技術を検討した結果、アルミニウム・鋼板混合表面処理技術を開発したのでその内容を報告する。

2. アルミニウムボディの表面処理

アルミニウムボディの表面処理については、従来よりクロム酸クロメート処理およびリン酸亜鉛処理が用いられている。クロム酸クロメート処理は耐食性に優れており、オールアルミニウムボディ用の表面処理として用いられる。リン酸亜鉛処理は、アルミニウムだけではなく鋼板の表面処理としても用いることができるため、ボディ骨格が鋼板でつくられボディ外板がアルミニウムでつくられた、いわゆる鋼板・アルミニウムハイブリッドボディなどの表面処理として適用可能である。したがって、リン酸亜鉛処理はボディ塗装ラ

*栃木研究所

インの汎用性という点でクロム酸クロメート処理より優れているといえる。しかし、アルミニウムの耐食性の点ではリン酸亜鉛処理はクロム酸クロメート処理と比べ劣るため、耐食性に優れたリン酸亜鉛処理技術の開発が望まれている。そこで、アルミニウムと鋼板の混合処理が可能なリン酸亜鉛処理の耐食性の向上を検討した。

3. アルミニウム合金成分

アルミニウム合金は、一般に優れた耐食性を有するため、耐穴明き性は鋼板に比べて優れている。アルミニウムの耐食性で注意が必要なものは、塗膜下腐食の一種である糸錆（糸状腐食）である。6000系アルミニウム合金では、バークハード性を高めるために、Cuを添加する場合があるが、T4材ではCuを含む Mg_2Si が粒界に優先析出し粒界腐食感受性が高まり、耐糸錆性が低下するといわれている¹⁾。そこで、合金中のCu量と耐糸錆性の関係を確認したのがFig.1である。パネルアウトに関しては、表面の仕上げのために塗装工程前にサンドペーパー等による研削を行う場合があるため、研削を行っていない部分だけでなくサンドペーパーによる研削部分（以下、研削部分と記す）についても確認している。この結果から、耐糸錆性向上のため、合金中のCu量は0.01wt%以下とした。

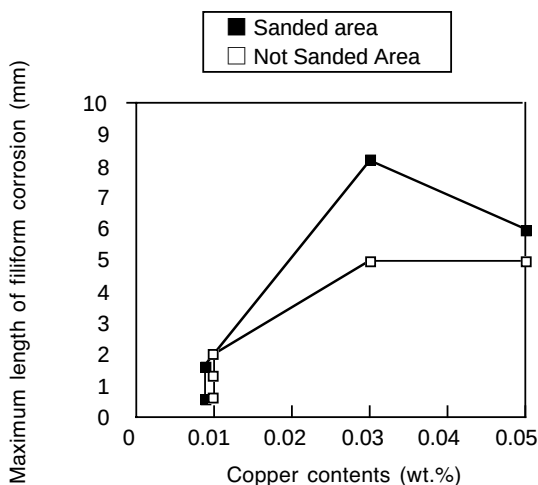


Fig.1 Copper contents of aluminum alloy sheet and corrosion resistance

4. アルミニウム・鋼板混合リン酸亜鉛処理

4. 1. リン酸亜鉛の皮膜付着量

アルミニウムのリン酸亜鉛処理では、皮膜付着量が耐糸錆性に大きく影響するといわれている。6000系アルミニウム合金について、リン酸亜鉛皮膜付着量と糸錆長さの関係をFig.2に示す。

研削を行っていない部分では皮膜付着量が増えるに従って耐糸錆性は向上し、皮膜付着量が $1.0g/m^2$ 以上でクロム酸クロメート皮膜と同等の性能を有することがわかる。一方、研削部分では研削を行っていない部分に比べ耐食性が低下する傾向にあり、皮膜付着量を $1.5g/m^2$ 程度まで増しても、クロム酸クロメート皮膜と同等の耐糸錆性を得ることは不可能であることがわかる。

研削部分と研削を行っていない部分のリン酸亜鉛皮膜をSEM（走査電子顕微鏡）で観察した結果をFig.3に示す。研削部分では、研削の溝の部分に皮膜が付いていないことがわかる。このため、研削部分では皮膜量を増加させても部分的に皮膜が析出せず、耐食性が顕著には向上しなかったと考えられる。

これらのことから、適性な耐食性を得るためのリン酸亜鉛の皮膜付着量は、研削を行わない部分で $1.0g/m^2$

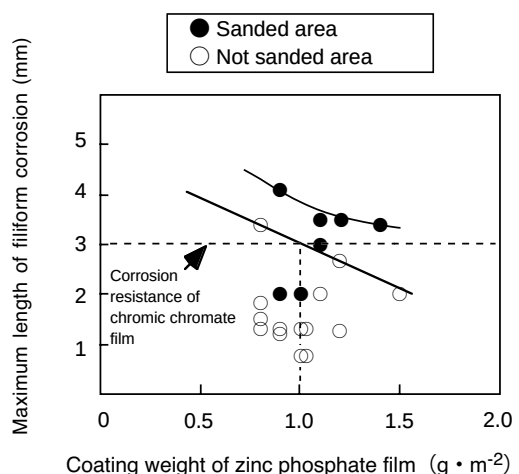
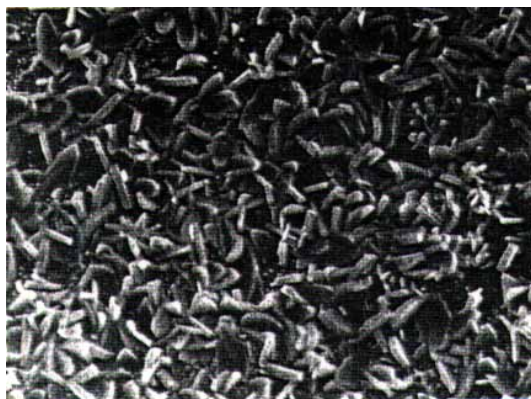
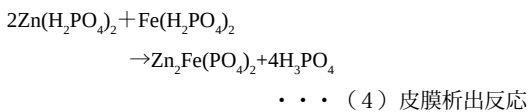
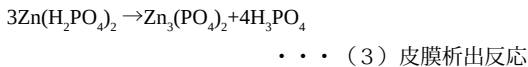


Fig.2 Coating weight of zinc phosphate film and corrosion resistance

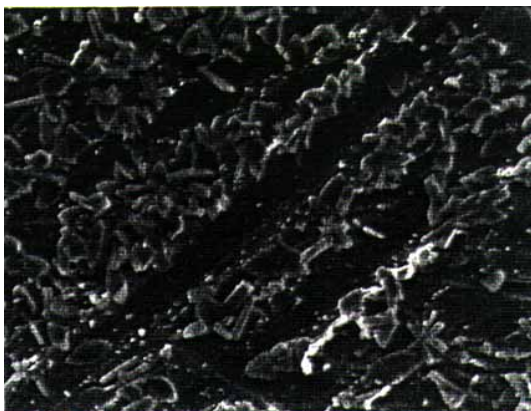
以上とした。また、研削部分の耐食性に関しては、リン酸亜鉛の皮膜付着量だけでは制御が困難と考え、後述のような電着塗装の性能向上を検討した。

4. 2. フッ素イオンの添加量

冷延鋼板上のリン酸亜鉛皮膜の析出反応を次式に示す。



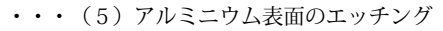
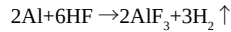
Not sanded area



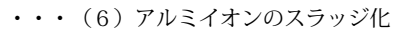
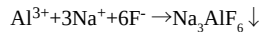
Sanded area

Fig.3 Scanning electron micrographs of zinc phosphate film

鋼板用のリン酸亜鉛処理液をそのまま用いてアルミニウムを処理しても、アルミニウムはエッチングされにくい。しかし、これにフッ素イオン（F⁻）を添加すると、フッ素イオンはアルミニウムのエッチングを促進するため、リン酸亜鉛皮膜が析出しやすくなる。



エッチングされたアルミニウムが処理液中に蓄積されてくると、リン酸亜鉛皮膜は生成しにくくなるが、フッ素イオンを添加し続けると、フッ素イオンはアルミニウムイオンと化合物を形成し沈殿するため、系外へ除去でき、再びリン酸亜鉛皮膜が析出しやすくなる。



これらのことから、リン酸亜鉛皮膜析出に必要なフッ素イオンの添加量について検討した。

リン酸亜鉛処理液中のフッ素イオン濃度と皮膜付着量の関係をFig. 4に示す。フッ素イオンはケイフッ酸（H₂SiF₆）およびフッ化ソーダ（NaHF₂）として添加した。ケイフッ酸をフッ素イオンとして700ppm以上、フッ化ソーダをフッ素イオンとして300ppm以上添加すれば、リン酸亜鉛皮膜の付着量が1.0g/m²以上になることがわかった。

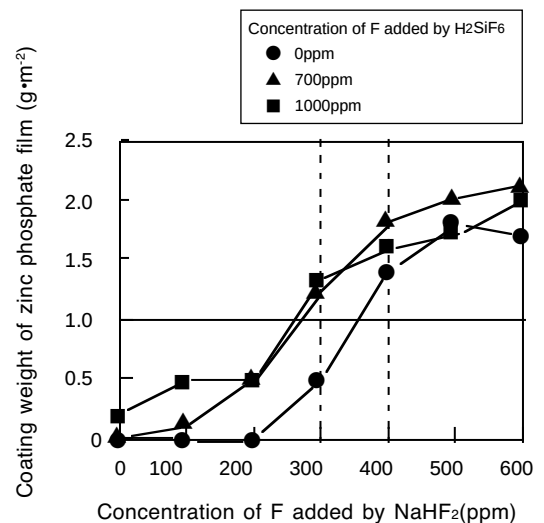


Fig.4 Coating weight of zinc phosphate film depending on concentration of F

4. 3. フッ素イオン濃度の管理方法

フッ素イオン濃度の管理方法については、イオンメータによる測定およびSi-Pt（シリコン-白金）電極による測定を検討した。リン酸亜鉛処理液中でケイフッ酸とフッ化ソーダの濃度を変えてフッ素イオン濃度を測定した結果をFig.5、6に示す。イオンメータでは、ケイフッ酸中のフッ素イオンとフッ化ソーダ中のフッ素イオンを合計したトータルフッ素イオン濃度を測定できることがわかる。また、Si-Pt電極ではフッ化ソーダ中のフッ素イオンのみを測定できることがわかる。この結果から、これらの二つの測定方法を併用することでケイフッ酸中のフッ素イオンとフッ化ソーダ中のフッ素イオンの濃度を測定、管理できることがわかった。

4. 4. 異材接合部絶縁の必要性

4. 2. の式（1）～（4）に示したように、リン酸亜鉛皮膜の析出はアノード反応による被処理材表面の溶解とカソード反応による H^+ の消費（pH上昇）とによって起こる。つまり、アノード反応により被処理材の活性面が露出し、カソード反応である水素ガスの発生がpHを上昇させ処理液中に溶解していたリン酸亜鉛を析出させる。これらの反応がお互いごく近傍で起こることにより被処理材の活性表面にリン酸亜鉛が皮膜として付着する。

ところが、被処理材はその金属材料種によりリン酸亜鉛処理液中で異なる電位を示す。Fig.7に冷延鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびアルミニウム材のリン酸亜鉛処理液中における自然電極電位を示す。

アルミニウム材と冷延鋼板は処理液中で約500mVの電位差があるため、これらを電氣的に接続したまま同時にリン酸亜鉛処理を行うとアルミニウム材と冷延鋼板との間に電流（カップリング電流）が流れる。Fig.8にリン酸亜鉛処理液中でのカップリング電流測定結果を示す。この結果より、卑なアルミニウム材でアノード反応が、貴な冷延鋼板でカソード反応が優先的に起こっていることが推測できる。このため、アルミニウム材側では溶解反応が優先的に進行し、リン酸亜鉛の析出に必要なpHの上昇が起こりにくく、皮膜はほとんど生成しない。一方、冷延鋼板側では水素ガスの発生によりpHが上昇しリン酸亜鉛が析出するが、活性面の

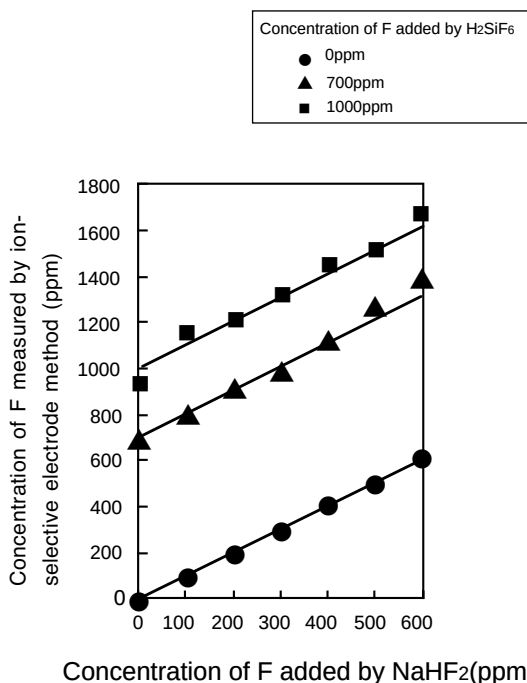


Fig.5 Concentration of F in zinc phosphate solution measured by Ion-selective electrode

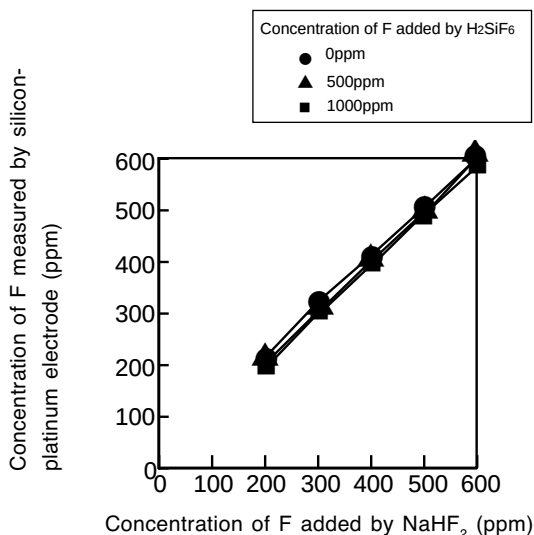


Fig.6 Concentration of F in zinc phosphate solution measured by silicon-platinum electrode

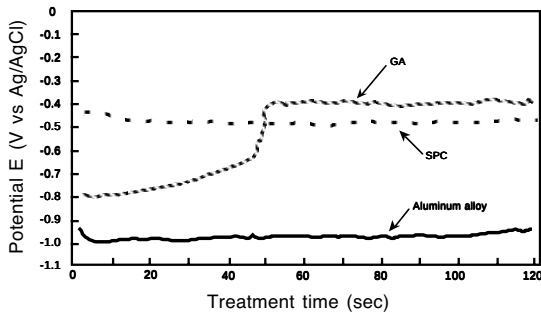


Fig. 7 Potential in zinc phosphate solution

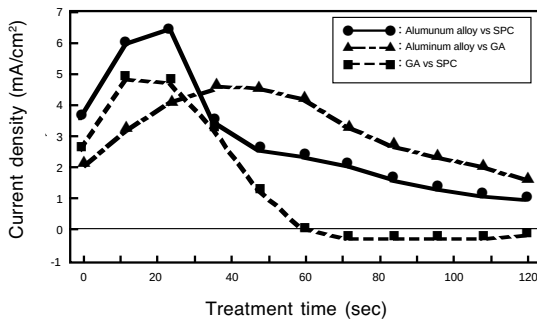


Fig. 8 Cuppling current density in zinc phosphate solution

露出が起こりにくいため析出したリン酸亜鉛は冷延鋼板表面に付着せず浴中にスラッジとして沈降してしまう。したがって、いずれの被処理材とも正常なリン酸亜鉛皮膜が得られなくなる。Fig. 9にアルミニウム材と冷延鋼板を電気的に接続した状態でリン酸亜鉛処理した場合の反応模式図を示す。

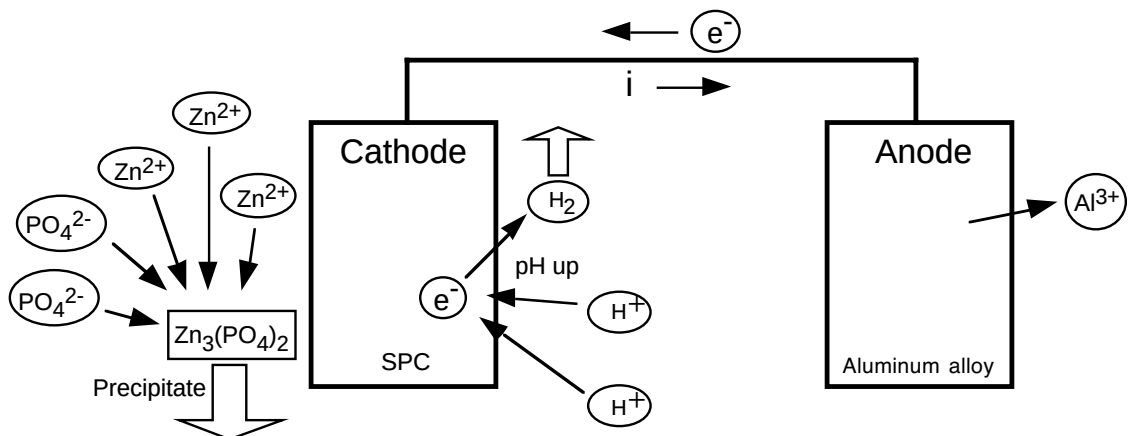


Fig. 9 Reaction model of aluminum alloy vs SPC in zinc phosphate solution

Table 1 Characteristic of zinc phosphate in concluded defferent kind metals

		concluded metal		
		Aluminum Alloy	SPC	GA
Characteristic	Aluminum Alloy		No Good (Poor)	No Good (Inuniformity)
	SPC	No Good (Poor)		Good (Uniformity)
	GA	Good (Uniformity)	Good (Uniformity)	

アルミニウム材と合金化溶融亜鉛めっき鋼板の組合せにおいても同様の傾向が見られ、アルミニウム材にはほとんどリン酸亜鉛皮膜が析出しない。しかし、合金化溶融亜鉛めっき鋼板は処理液中で溶解しやすいため、ほぼ正常にリン酸亜鉛皮膜が生成する。

合金化溶融亜鉛めっき鋼板と冷延鋼板の組合せではFig. 8からわかるように、リン酸亜鉛処理反応中に電位差、電流がほぼゼロとなるため、いずれの被処理材にも正常なリン酸亜鉛皮膜が得られる。

Table 1に被処理材組合せとリン酸亜鉛処理性の関係を示す。

以上の結果より、アルミニウム材と鋼板を電気的に接続した状態で生じるリン酸亜鉛処理不良は、これら異種金属材の間に電位差があるかぎり避けることはできないと考えられる。このため、電位差によるリン酸亜鉛処理不良を防止するためにはアルミニウム材と冷延鋼板、アルミニウム材と合金化溶融亜鉛めっき鋼板との締結部は電気的に絶縁することが必要である。

5. 電着塗装の密着性

リン酸亜鉛皮膜を十分生成させるためにはフッ素イオンの添加が必要であることはすでに述べたが、石井らが報告しているように²⁾、フッ素イオンの添加によって塗膜の密着性が低下することも知られている。リン酸亜鉛皮膜の皮膜重量を覚えて処理したものおよびそれらに後処理としてクロムリンスをおこなったものの、塗装後の耐水二次密着性を調べた結果をFig.10に示す。耐糸錆性を向上させるためには、皮膜重量を増加することが望まれるが、耐水二次密着性は逆に低下する傾向にあることがわかる。また、クロムリンスを行ったものは、いずれも耐水二次密着性が良好であることがわかる。石井らは、耐水二次密着性の低下の原因としてリン酸亜鉛皮膜表面へのフッ化物の付着を挙げている。そこで、密着性の低い皮膜とそれにクロムリンスを行った皮膜の表面をXPS（X線光電子分光法）によって分析した。結果をFig.11に示す。クロムリンスを行うことにより、表面のフッ素（F）のピーク強度が減少していることがわかる。フッ化物がクロムリンスにより溶解され、これにより密着性が向上されたと考えられる。

これらの結果から、電着塗装の耐水二次密着性を確保するために、後処理工程が必要であることがわかった。

6. 電着塗装と耐糸錆性

3. 1. で述べたように、研削部分の耐食性に関しては、電着塗装の防錆性向上が必要だと考え、これを検討した。Fig.12に電着塗料にクロム系顔料を含むものとそうでないものの耐糸錆性の比較を示す。クロム系の防錆顔料を含むものが耐糸錆性にすぐれており、研削部分においてもクロム酸クロメート処理と同等の耐食性が得られた。

7. まとめ

以上の検討より次のようなことがわかった。

- 1) 6000系アルミニウム合金中のCu量は耐糸錆性向上のため0.01wt%以下にする必要がある
- 2) リン酸亜鉛の皮膜付着量は、研削を行わない部分で $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 以上必要である。

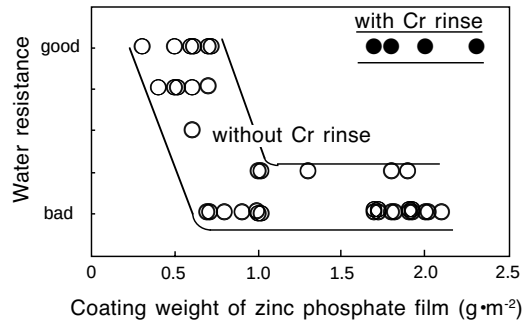


Fig.10 Coating weight of zinc phosphate film and water resistance

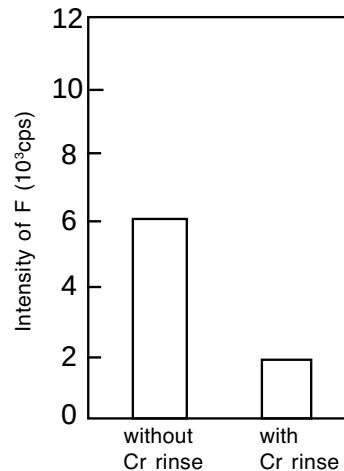


Fig.11 XPS analysis of zinc phosphate film

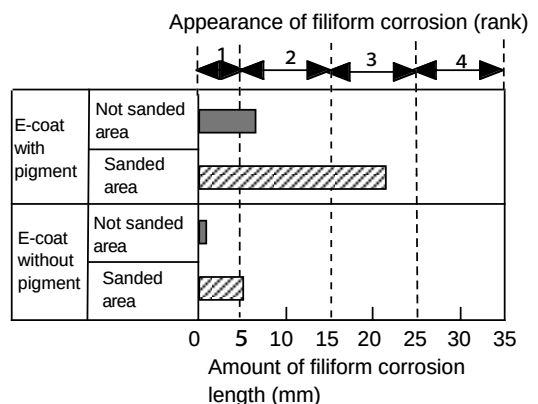
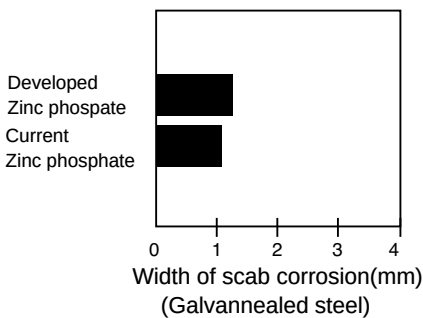
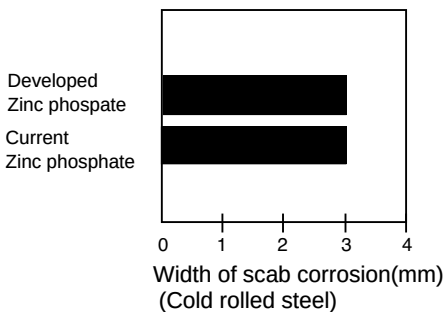
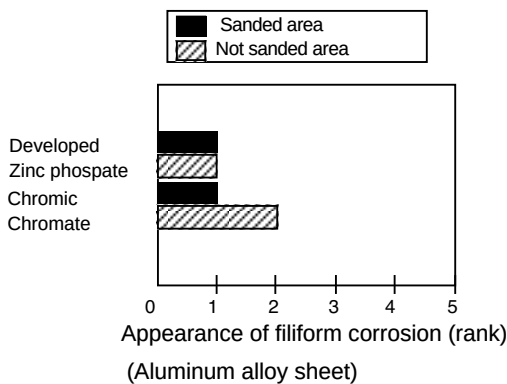


Fig.12 Effect of anti-corrosion pigment in E-coat

- 3) 皮膜重量の確保は、フッ素濃度を十分管理することにより可能になるが、アルミニウム材と鋼板との締結部は電氣的に絶縁することが必要である。
- 4) 耐水二次密着性を確保するために、後処理工程が必要である
- 5) 電着塗料はクロム系顔料を含むものがすぐれており、研削部分においてもクロム酸クロメート処理と同等の耐食性が得られる。



これらの知見をもとに、耐食性に優れたアルミニウム・鋼板両用表面処理技術が確立でき、アルミニウムに関してはクロム酸クロメート処理と同等、鋼板に関しては従来リン酸亜鉛処理と同等の耐食性を実現した (Fig.13)。従来の鋼板専用リン酸亜鉛処理工程をアルミニウム・鋼板両用のリン酸亜鉛処理工程に変更することにより、同一ラインで鋼板ボディ、オールアルミニウムボディおよびアルミニウム・鋼板ハイブリッドボディの生産が可能となり、生産性の向上が実現できた。

参考文献

- 1) 栗原正明 難波江元広、「軽金属学会 第88回春期大会講演概要集」、pp.197-198, 1995
- 2) 石井均 吉田敦紀 宮脇憲、「第39回腐食防食討論会要旨集」、pp.449-452, 1992

■ 著 者 ■



西 野 俊 哉



和 泉 浩 一 郎

Fig.13 Corrosion resistance of developed zinc phosphate