

アルミニウムボデーのための クロムフリー表面処理システムの開発

Development of Chrome Free Pretreatment System for Aluminum Body

西 野 俊 哉* 和 泉 浩 一 郎*
Toshiya NISHINO Koichiro IZUMI

要 旨

アルミニウムボデーの表面処理法として、クロムを用いない方法を開発した。従来の鋼板処理用のリン酸亜鉛処理液に、フッ素イオンおよび鉄錯体化合物を添加することにより、処理液の反応性を高め、アルミニウム材上に密なリン酸亜鉛皮膜を得ることが可能になった。また、処理液中のマンガンを濃度を増加することにより、耐アルカリ性に優れたリン酸亜鉛皮膜を得ることが可能になった。これらの結果、クロムを用いなくても、ボデーの塗装として十分な耐水二次密着性と耐糸さび性が得られるようになった。塗装工程からクロムを撤廃することができ、環境負荷物質の削減が図られた。

ABSTRACT

A surface treatment method that doesn't use chromium is developed for aluminum body. Adding fluorine and iron complex to the current zinc phosphate to accelerate the reaction of zinc phosphate, create a fine zinc phosphate film that appears on aluminum. Increasing the concentration of manganese in zinc phosphate promotes improvement of anti-alkaline property of zinc phosphate film. The developed zinc phosphate film has enough water resistance without chromium post-rinse and has enough anti-filiform corrosion performance without chromium pigment in E-coat. Therefore, chromium is eliminated from paint process of aluminum automotive body.

1. はじめに

自動車のボデーにアルミニウム材を適用する場合は、鋼板と同様に塗装後の耐食性を考慮する必要がある。種々の塗装技術が研究されてきている。これまでに開発されたアルミニウムボデーの塗装方法とその工程をFig.1に示す。我が国では、一時的にクロメート処理が適用された場合があるが、現在はアルミニウム材・鋼板の混在したボデーを塗装できるアルミニウム・鋼板混合処理用リン酸亜鉛処理が主に用いられている。これは、鋼板用のリン酸亜鉛処理液にフッ素イオン(F)を添加し、アルミニウム材にもリン酸亜鉛皮膜が生成するように工夫されたものである。

しかし、フッ素イオンの添加により塗膜の密着性が低下することも知られている。これは、リン酸亜鉛皮膜の表面に付着したフッ素化合物が塗膜の密着性を阻害するためと考えられている。密着性を向上する方法として、リン酸亜鉛処理の後工程でクロムリンスを実施し、フッ素化合物を除去

する方法がある。

また、フッ素イオンを添加してもアルミニウム材の研削面(ボデーの成形歪み、溶接歪みをサンドペーパーなどで研削修正した領域)のようにリン酸亜鉛処理皮膜が生成しにくい部分は、一般面(研削修正を行っていない領域)と比べて塗装後の耐食性が劣る。そこで、電着塗料にクロム系防食顔料を添加し、耐食性を補う方法がある。

一方、クロムを含む表面処理は環境に対する悪影響が懸念されることや、排水処理にコストがかかることから、クロムリンスは徐々に使用されなくなっている。また将来、欧州では防食コーティング中の6価クロム量が制限されることが決まっている。

そこで、クロムを用いないアルミニウムの表面処理が必要になってきた。これに対して、リン酸亜鉛処理液にフッ素及び鉄錯体化合物を反応促進剤として添加する方法を開発し、塗装工程よりクロムを含む材料を廃止することができたのでここに報告する。

*栃木研究所

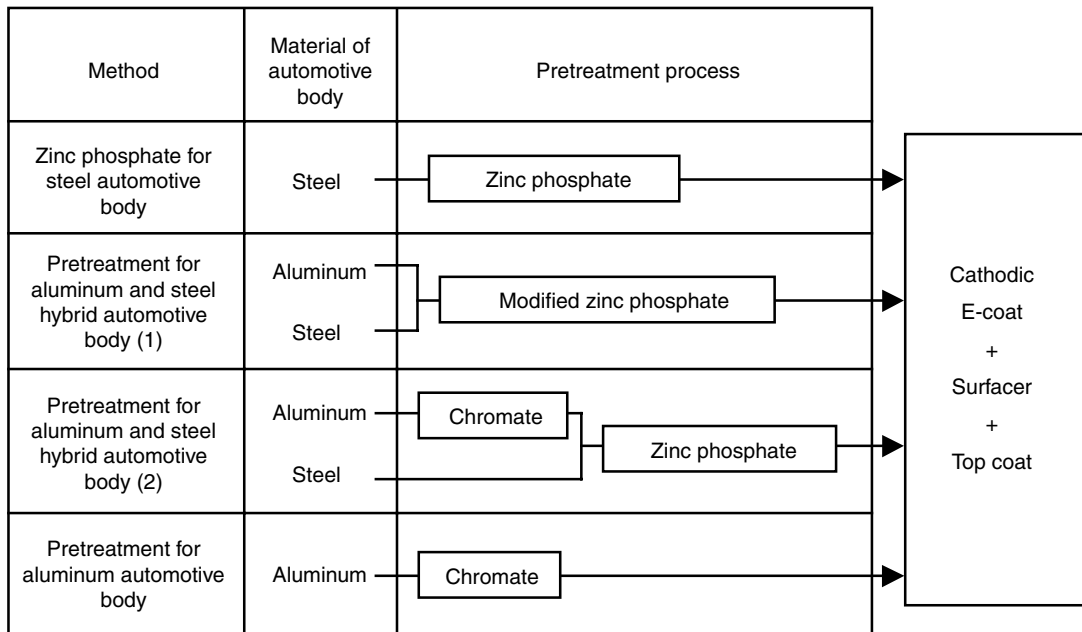


Fig.1 Pretreatment methods for aluminum and steel body

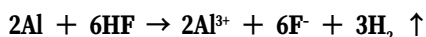
2. 従来表面処理方法の課題

ボデーの耐食性は、塗膜のふくれ、はがれ、ブリスト等の塗膜密着性と、スキャップ腐食、糸状腐食等の塗装後耐食性を考慮する必要がある。一般にアルミニウム材は鋼板より素材の耐食性が良いと言われているが、鋼板用のリン酸亜鉛処理液をアルミニウム材に用いた場合は、アルミニウム上には十分な皮膜が得られず、耐食性も不十分となる。

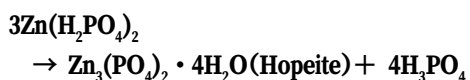
そこで従来から、アルミニウム材を処理する場合は、リン酸亜鉛皮膜の生成を促進するために、リン酸亜鉛処理液中にエッチング剤としてフッ素イオンを添加する方法が用いられている。フッ素イオンはケイフッ酸(H_2SiF_6)及びフッ化ソーダ(NaHF_2)で添加され、その濃度管理によって皮膜の生成量が制御される。

処理液中に溶出し一定量以上蓄積したアルミニウムイオン(Al^{3+})は、リン酸亜鉛皮膜の析出反応を妨害するため系外に除去する必要がある⁽¹⁾。アルミニウム上のリン酸亜鉛反応及び、液中アルミニウムイオンの系外除去は一般に次のように考えられている⁽²⁾。

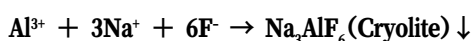
(1) アルミニウム材表面のエッチング



(2) アルミニウム材表面の pH 上昇によるリン酸亜鉛皮膜の析出



(3) 液中アルミニウムイオンの系外除去



このように、従来のアルミニウム・鋼板混合処理用リン酸亜鉛処理では、フッ素イオンを添加することによって、アルミニウム材のリン酸亜鉛処理性を向上させており、また、連続的な処理を可能としている。

しかし、このフッ素イオン濃度が高すぎると塗膜の密着性が低下することも知られている。これは、アルミニウム材の表面に付着したフッ素化合物が塗膜の密着性を阻害するためと考えられている。密着性を向上するために、リン酸亜鉛処理の後工程でクロムリンスを実施し、フッ素化合物を除去する必要がある。Fig.2にクロムリンス後処理を施した場合と施さなかった場合の、耐水二次密着性試験結果を示す。クロムリンス後処理により、耐水二次密着性が改善されているのがわかる。

また、フッ素イオンを添加しても、アルミニウム材の研削面では、研削溝の部分が十分に皮膜で被覆されにくく、その結果、研削面は耐食さび性が低下するという問題が生じる。これに対して、電着塗料中にクロム系防食顔料を添加す

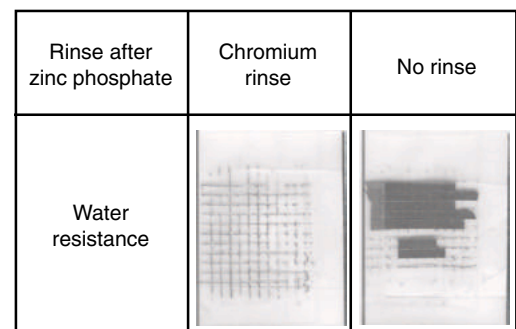


Fig.2 Paint adhesion on sanded area after water resistance test

ると耐食さび性が改善されることが知られている。Fig.3に、クロム系防食顔料の効果を示す。

以上のように、従来のアルミニウム・鋼板混合処理用リン酸亜鉛処理は、塗膜の密着性や耐食さび性を良好に保つために、工程中にクロムを含有した材料を用いなければならなかった。

3. 鉄錯体化合物の添加によるリン酸亜鉛処理性の向上

クロムリンス後処理や電着塗料中のクロム系防食顔料を使用せずにアルミニウム材の塗装後耐食性を確保するためには、リン酸亜鉛処理液の反応性を高めることにより、ち密で均一なリン酸亜鉛皮膜を形成し被覆性(素材表面をリン酸亜鉛皮膜が被覆する割合)を向上することが必要と考えた。

一般に、酸性液中のアルミニウムのエッチング促進剤として鉄イオン(Fe^{3+})の効果が知られている^{(3), (4)}。また、リ

ン酸亜鉛処理液中に鉄イオンを添加すると鋼板表面上にち密で均一なリン酸亜鉛被膜を形成することが知られている。しかし、ボデー向けに適用されるリン酸亜鉛処理液中(pH 3 ~ 3.5, NO_2^- イオン共存)で鉄イオンはリン酸鉄としてスラッジ化してしまうため、一定量の鉄イオンを長時間安定に保持することができない。

そこで、鉄イオンを錯体化することでリン酸亜鉛処理液中に保持し、上記のような鉄イオンの効果をアルミニウム材上のリン酸亜鉛皮膜形成において発現させることを試みた。鉄錯体化合物は、クエン酸鉄(III)アンモニウム($[\text{Fe}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7(\text{FeO})(\text{NH}_4)_2\}_2(\text{OH}_2)_2\}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)を用いた。Fig.4, 5 に 6000 番系アルミニウム材のリン酸亜鉛処理時間と皮膜重量の変化、皮膜結晶の析出状態を示す。鉄錯体化合物の添加によりリン酸亜鉛処理皮膜の析出量が増加し、

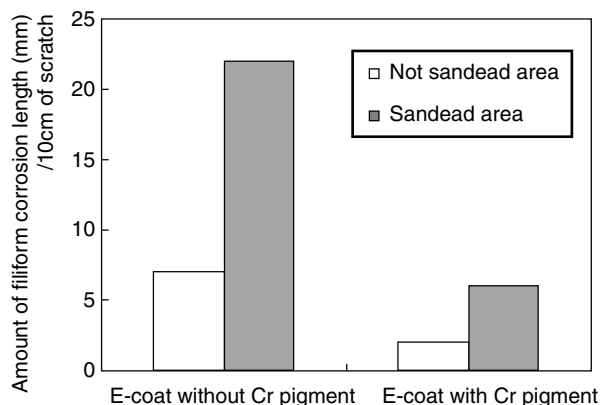


Fig.3 Effect of anti-corrosion pigment in E-coat

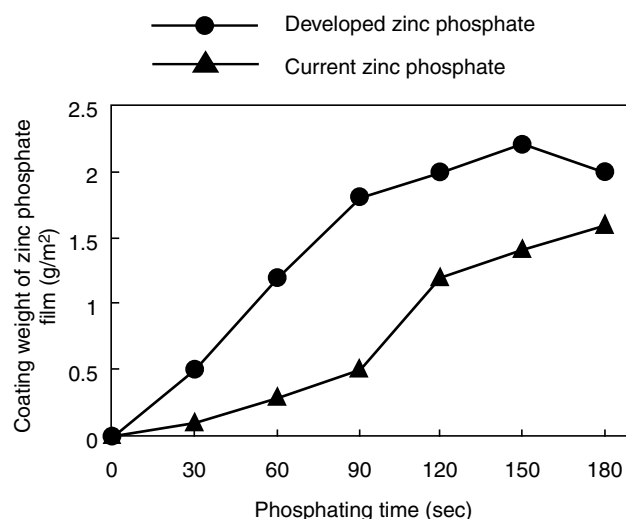


Fig.4 Phosphating time vs coating weight of zinc phosphate film

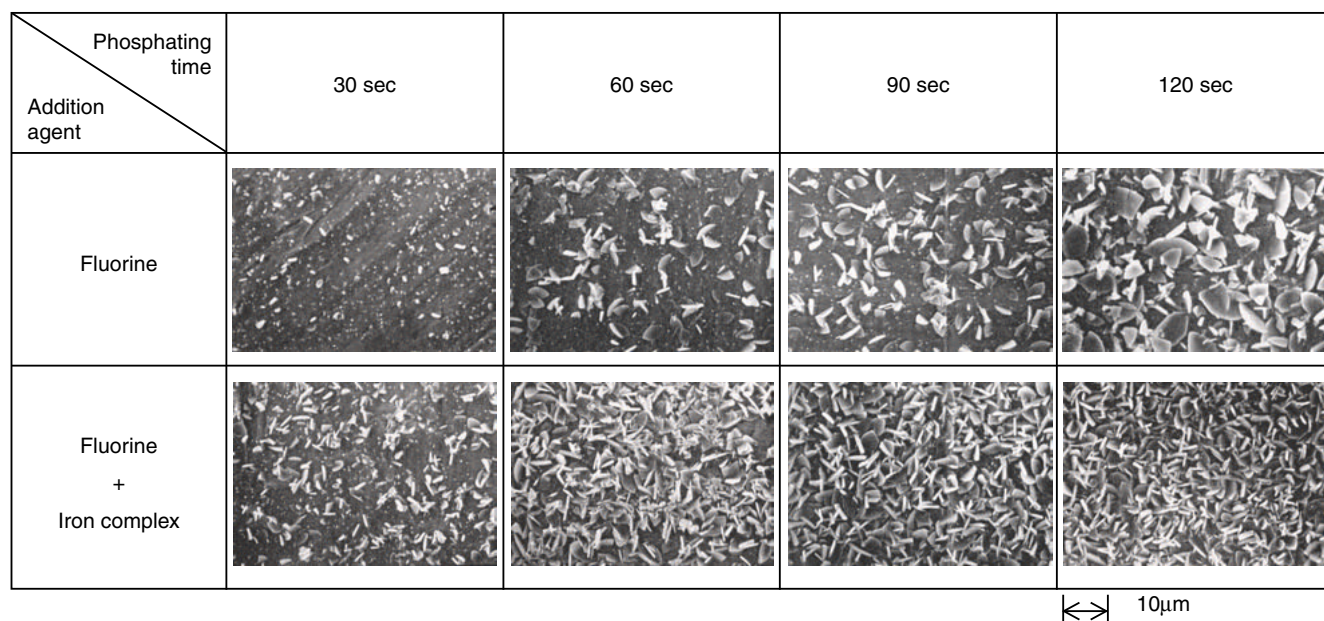


Fig.5 SEM images of zinc phosphate films

従来の処理と比較してリン酸亜鉛皮膜の被覆性が向上していることがわかる。

Fig.6 に 6000 番系アルミニウム合金のエッチング時の自然電位挙動を示す。ここでは、リン酸亜鉛反応時のエッチング挙動を観察する目的で処理液より皮膜形成成分である亜鉛(Zn)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)を抜いた液を供試した。鉄錯体化合物の添加によりエッチング時の自然電位が貴にシフトしているのがわかる。これより、カソード反応の促進によりアルミニウムのエッチング反応が促進されると推定される。

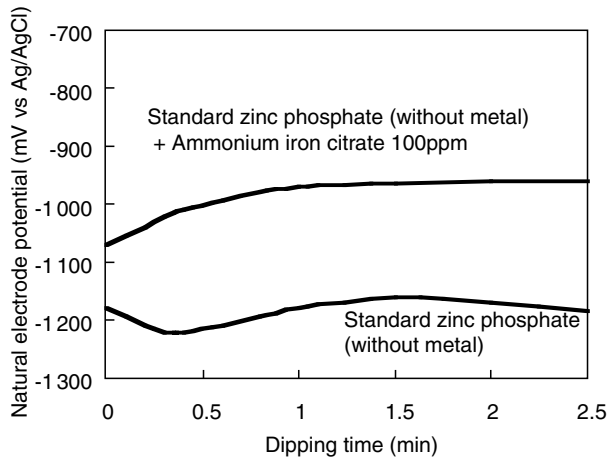


Fig.6 Change of natural electrode potential during the etching reaction of Aluminum

4. 耐水二次密着性の向上

塗膜密着性が低下すると、塗膜のはがれ、ふくれなどによりボデーの外観が損なわれたり、塗膜下腐食に発展するため十分な注意が必要である。

塗膜密着性能の支配因子は、塗料、塗装方法、化成処理法、金属素材にそれぞれ存在すると考えられる。また、塗膜密着性の評価方法としてさまざまな試験方法が考えられている。ここでは、リン酸亜鉛処理と耐水二次密着性の関係について述べる。

これまでに、鋼板のリン酸亜鉛処理において耐水二次密着性の確保を目的とした処理液の改良がなされてきた。例えば、亜鉛めっき鋼板がボデーに適用され始めた際には、リン酸亜鉛処理液中に Mn を添加し皮膜の一部を Mn で置換し皮膜を改質し、温水浸漬時の皮膜の復水を抑えた。この結果、耐水二次密着性が改善された⁽⁵⁾。

アルミニウム材上のリン酸亜鉛においても、Mn により皮膜が改質されていると考えられるが、研断面のようにリン酸亜鉛皮膜が生成しにくい部分は耐水二次密着性が低下してしまう。また、先述のように皮膜被覆性を上げるために過剰量のフッ素イオンを添加するとアルミニウム材の表面にフッ素化合物が析出するとされており、耐水二次密着

性能が低下することも知られている。

これに対して、鉄錯体化合物を添加したリン酸亜鉛処理では、Table 1 に示すよう耐水二次密着性が向上しているのがわかる。ここで、表中の表層 F/Zn 比はリン酸亜鉛処理後のアルミニウム表面のフッ素(F)と亜鉛(Zn)を XPS(X 線光電子分光法)で測定し原子濃度比として算出した。

また、ドレイン時間(リン酸亜鉛工程から水洗工程までの時間)が 5 秒以下の場合(リン酸亜鉛処理後すぐに水洗した場合)や、リン酸亜鉛処理時間が 10 分の場合も耐水二次密着性は良好であった。この時の F/Zn 比は 0 であり、フッ素化合物が生成していないことがわかる。

これらの結果から、耐水二次密着性能が向上したメカニズムを次のように考えている。Fig.7 に示すように、アルミニウム材表面に皮膜未被覆部が残存していると、水洗によってリン酸亜鉛処理液が除去されるまでの間に、処理液

Table 1 Water resistance and F/Zn ratio

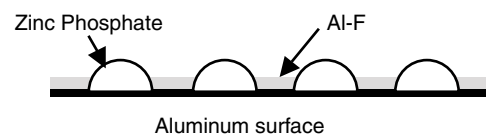
	Water resistance (Percentage of remained paint)	F/Zn ratio
Zinc Phosphate for aluminum and steel (STD condition)	0~50%	5.1
Developed zinc phosphate (STD condition)	100%	0.1~1.3
Developed zinc phosphate (Drain time < 5 sec)	100%	0
Developed zinc phosphate (Phosphating 10min)	100%	0

* STD condition : Phosphating time 2min, Drain time 30sec

(1) Drain time after phosphating



Al-F on the surface of aluminum will reduce paint adhesion



(2) Al-F doesn't appear on the surface of aluminum covered with fine zinc phosphate film

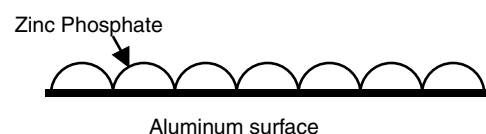


Fig.7 Mechanism of the decrease in the paint adhesion

中のフッ素イオンと皮膜未被覆部が反応し、アルミニウムとフッ素の化合物(Al-F 化合物)が析出する。この Al-F 化合物が密着性を阻害するものと考えられる。鉄錯体化合物を添加したリン酸亜鉛処理では、Fig.4, 5にも示した通り、リン酸亜鉛皮膜の被覆性が向上しており、Al-F 化合物が生成しにくくなっていると考えられる。また、リン酸亜鉛処理のすぐ後に水洗した場合は、フッ素イオンが存在しなくなるため、Al-F 化合物が生成しなかったと考えられる。処理時間 10min の場合は、アルミニウム材がリン酸亜鉛皮膜で十分に被覆されているため、やはり Al-F 化合物が生成しなかったと考えられる。

また、表層 F/Zn 比は耐水二次密着性能を判断する一つの指標として有効であると言える。

5. 耐糸さび性の向上

糸さびとは塗装金属などに見られる大気腐食の一種で、塗膜の傷やエッジからさびが表面を糸状に成長していく特異な形態を示す。特にアルミニウム材は糸さびが発生しやすいため、ボデーの塗装においても十分に注意する必要がある。糸さびの発生と成長に影響する外的因子は、相対湿度、塗料、顔料などと言われており⁽⁶⁾、先にふれたよう従来のリン酸亜鉛処理ではアルミニウム材の耐糸さび性向上手法として、電着塗料中にクロム系防食顔料が適用される場合があった。

アルミニウム上の糸さびの腐食モデルは Fig.8 のように報告⁽⁶⁾されており、糸さびの先端(アノード部)は酸性雰囲気であり、糸さびの先端周辺(カソード部)はアルカリ性雰囲気となっている。

Fig.9 に、従来のアルミニウム・銅板処理用リン酸亜鉛処理と、それに鉄錯体化合物を添加したものとの、耐糸さび性

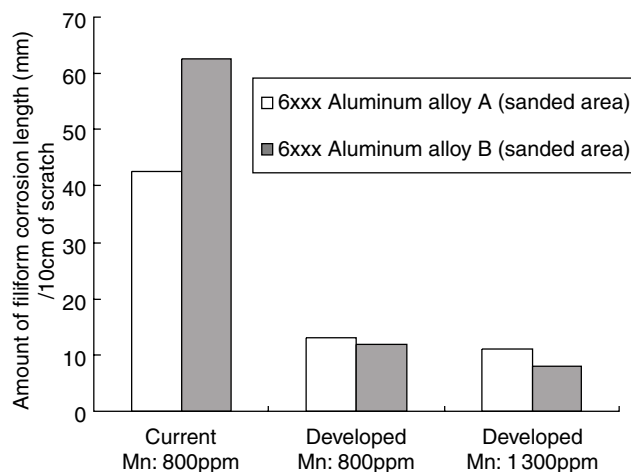
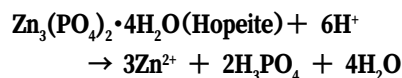


Fig.9 Evaluation of filiform corrosion on each treatment

を比較した結果を示す。従来と比較して、耐糸さび性が向上していることがわかる。

このような耐糸さび性の向上は、リン酸亜鉛皮膜の被覆性を上げることで糸さびのアノード部が以下のようにリン酸亜鉛皮膜で中和されることにより、アノード反応が抑制されているためと考えられる。



また、リン酸亜鉛液中成分の Mn 濃度を上げることで耐糸さび性が向上していることがわかる。これは、Mn濃度を増加し皮膜中の Mn 量を多くすることで皮膜の耐アルカリ性が向上し、糸さびのカソード反応が抑制されたものと考えている。

Table 2 に Mn 濃度とリン酸亜鉛皮膜の耐アルカリ性を示す。

Table 2 Relationship between concentration of Mn ion and anti-alkaline property

Concentration of Mn (ppm)	Dissolved weight in alkaline (g/m ²)
800	0.2036
1300	0.0643

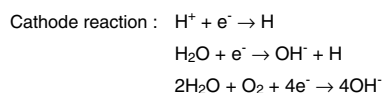
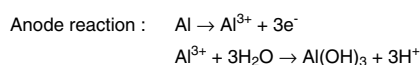
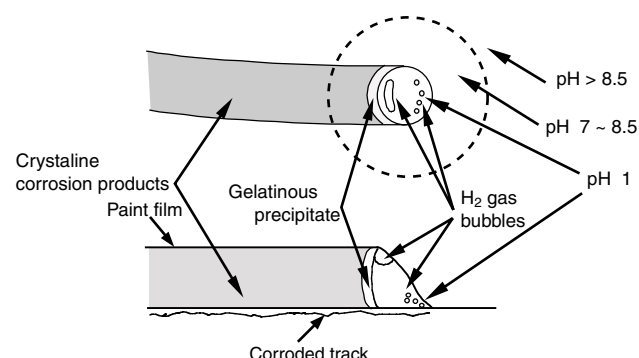


Fig.8 Mechanism of filiform corrosion

以上の検討を行なった結果、クロムを用なくとも、ボデーの塗装として十分な耐水二次密着性と耐糸さび性が得られるようになった。塗装工程からクロムを撤廃することができ、環境負荷物質の削減が図れた。Fig.10 に表面処理システムの概要を示す。

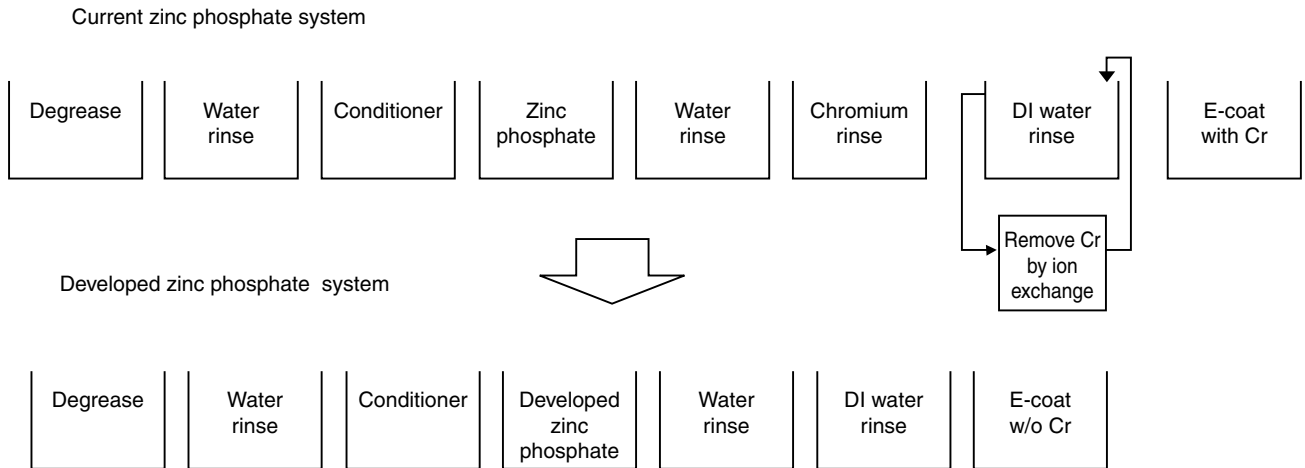


Fig.10 Developed zinc phosphate Process

6. まとめ

アルミニウム・鋼板混合処理用リン酸亜鉛処理の添加剤として、従来のフッ素に加え、新たに鉄錯体化合物を検討し、反応性の向上を図った。更に、皮膜の改質としてMn濃度の増加を検討し、次の成果を得ることができた。

- (1) 鉄錯体化合物の添加により、リン酸亜鉛の析出反応が促進され、アルミニウム材に対するリン酸亜鉛皮膜の被覆性が向上した。従来リン酸亜鉛皮膜が析出しにくかった研削部にも、リン酸亜鉛皮膜が析出させることが可能になった。
- (2) この結果、塗膜密着性に悪影響を与える Al-F 化合物の析出を抑制することができ、クロムリンス後処理が無くても十分な耐水二次密着性が確保できることがわかった。また、従来の処理と比較して耐糸さび性も向上した。
- (3) リン酸亜鉛処理液中の Mn 濃度増加により、耐アルカリ性に優れたリン酸亜鉛皮膜が得られた。
- (4) これらの結果、電着塗料中にクロム系防食顔料を添加しなくても十分な耐糸さび性が確保できることがわかった。

謝 辞

本研究を進めるにあたって多大なご協力をいただきました、日本ペイント(株)の関係者の皆様に深く感謝致します。

参考文献

- (1) 安原 清忠：自動車用アルミニウム材の表面処理，テクノコスモス，1，p.61-69 (1992)
- (2) 長谷川 義文，清谷 明弘，伊藤 秀男，宇佐見 勉，小

山 高弘：自動車ボディ用アルミニウム合金板の表面処理，住友軽金属技報，Vol.32，No.1，p.80(1991)

- (3) 山添 勝芳，池田 哲，安原 清忠：特開昭61-106783(1986)
- (4) 小浦延幸，関口 攻：AC インピーダンス法を用いた酸性浴中の Al の化学エッチング機構の解析，表面技術，43，No.3，p.205-210 (1992)
- (5) 吉岡 克昭，吉田 佑一，渡辺 ともみ：りん酸亜鉛皮膜結晶水挙動の耐水密着性能に与える影響，鉄と鋼，72，No.8，p.1125-1132 (1986)
- (6) Hoch, G.M., Tobias, R.F.: Mechanism of Filiform Corrosion, Corrosion-NACE/71, No.19 (1971)

■ 著 者 ■



西野 俊 哉



和泉浩一郎