

(技術資料)

アルミニウム部材を使用した自動車ボディ表面処理の課題と対応技術

Solutions for Surface Treatment Problems in Aluminum Car Bodies



俵 真*
Makoto Tawara



徳田健二*
Kenji Tokuda



佐藤文博*(工博)
Dr. Fumihiro Sato



加藤良則*
Yoshinori Kato



正田良治**
Yoshiharu Masada



藤本日出男***
Hideo Fujimoto

To reduce the weight of car bodies, the use of aluminum materials has greatly increased recently. However, three major problems remain. These are: 1) problems related to the disposal of sludge containing cryolite; 2) the render down control of the aluminum ion that becomes the source of the sludge; 3) the development of conversion treatment processes in which toxic sludge is not generated. In this paper, mainly potential solutions to problem #1 were investigated.

まえがき = 地球環境，特に温暖化対策として，自動車の燃費向上が社会的ニーズとなってきた。自動車ボディの軽量化は燃費向上の有力な手段であり，アルミニウム部材などの軽量材料の使用が増大し始めている¹⁾。

アルミニウム部材が使用される自動車ボディは，オールアルミ車などの特殊な場合を除き，鋼部材とアルミニウム部材とで組立てられ，図1に示すように同一ラインで塗装下地である化成処理が施される。化成処理は一般的には鋼部材に適したリン酸亜鉛処理であるが，処理液中に溶出したアルミイオンは部材種類に関わらず素材表面へのリン酸亜鉛析出反応を阻害する²⁾。このため，遊離フッ素イオンが添加され，図2に示すようにアルミイオンはクリオライト(Na_3AlF_6)の形で沈殿し，他のリン

酸鉄などのスラッジ成分とともにリン酸亜鉛処理液から除去される。

このクリオライトを含むスラッジは，クリオライトを含まないスラッジのように焼結させてセメント原料などの建材への転換は難しく³⁾，現状の処分方法は埋立以外にない産業廃棄物であった。今後，アルミニウム部材の使用が増大すると，この処分しにくい産業廃棄物，すなわち，クリオライトを含むスラッジが増えることは確実に，アルミニウム部材の使用拡大の障害となると予測される。

そこで，アルミニウム部材を使用した自動車ボディの表面処理の課題としては，このクリオライトを含むスラッジに関し，以下の3点があると考えられる。

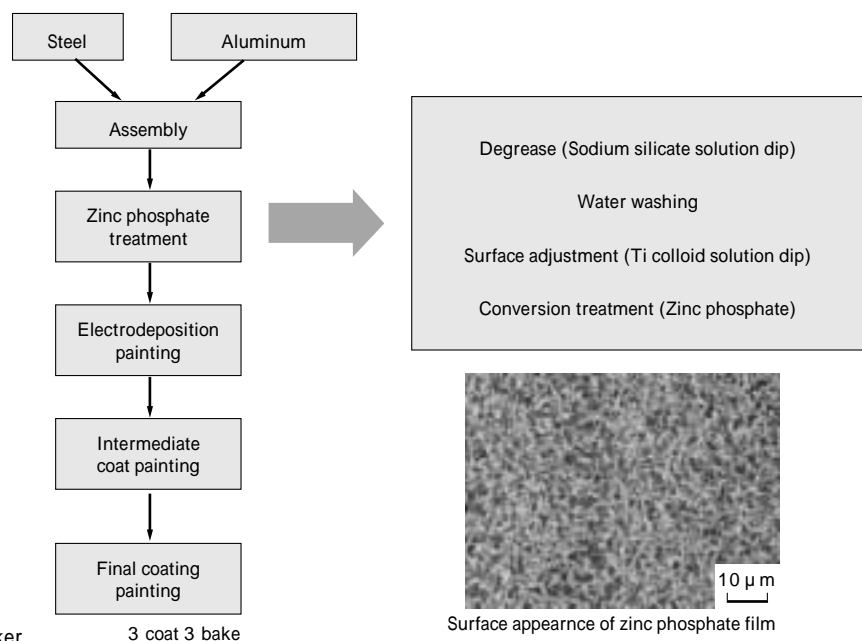


図1 自動車メーカーでの表面処理工程
Fig. 1 Surface treatment process in an automaker

*アルミ・銅カンパニー・真岡製造所・アルミ板研究部 **アルミ・銅カンパニー・技術部 ***神鋼真岡総合サービス課

図2 リン酸亜鉛処理におけるスラッジ発生メカニズム
Fig. 2 Sludge reaction mechanism in zinc phosphate treatment

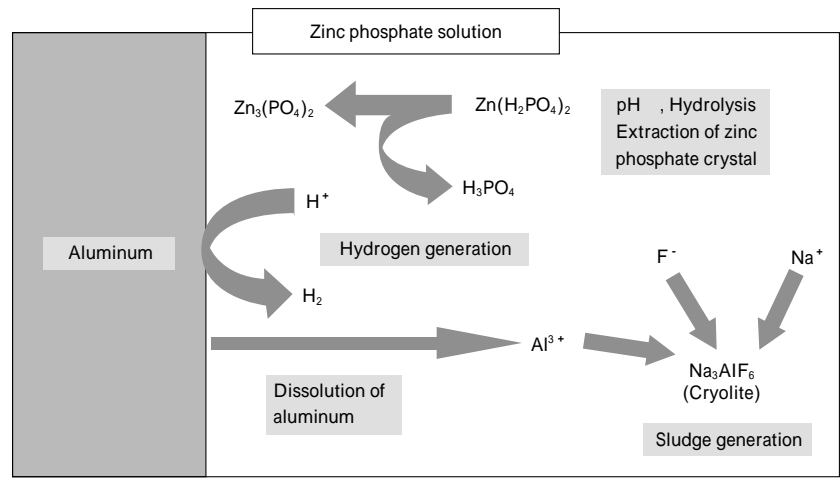
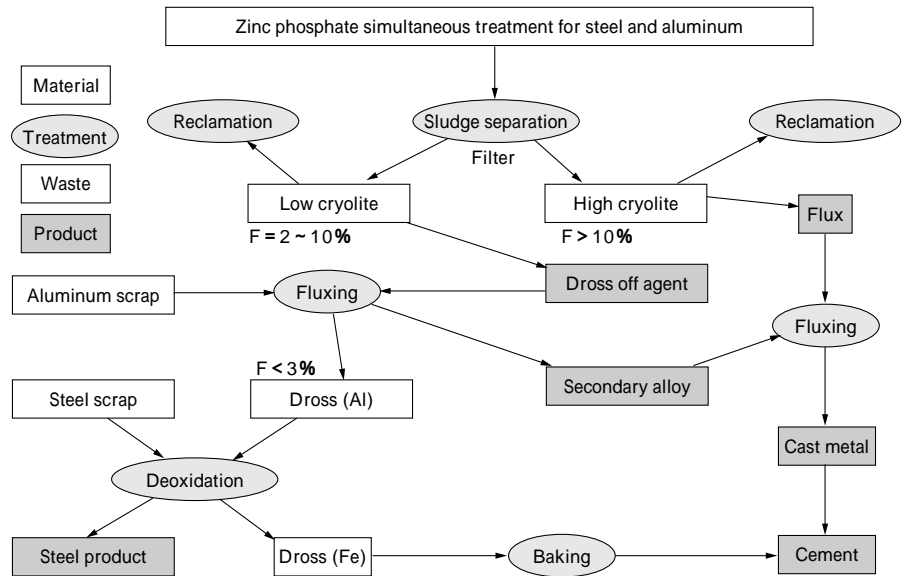


図3 スラッジ再資源化の全体イメージ
Fig. 3 Whole image of sludge recycling



- 1) リン酸亜鉛処理により発生したクリオライトを含むスラッジの処分問題
- 2) クリオライトを含むスラッジの発生源となるアルミイオンの溶出抑制
- 3) リン酸亜鉛処理の使用を取止めた場合の代替となるスラッジが発生しない化成処理の開発

本稿では、これら3点に関する対応技術の中で、主に1)のスラッジの処分問題に関する対応技術について述べる。

1. クリオライトを含むスラッジ再資源化

アルミニウム部材は、省資源化と低コスト化の観点からリサイクルされることが一般的となってきたが、合金種によって添加元素の含有量が異なることから、成分組成の調整が容易な二次合金や鋳物合金としてリサイクルされる場合が多い。クリオライトを含むスラッジは精錬剤成分とも類似しているため、特に二次合金や鋳物合金用精錬剤の代用として適当であると考えられる。そこで精錬剤としては図3に示すようにフラックスと除滓剤との2とおりで検討を進めた。すなわち、除滓能及び脱ガス能の両方を有するものをフラックスと称し、除滓能はあるが、脱ガス能を有しないものを単に除滓剤と称した。

1.1 クリオライトを含むスラッジを混合したフラックスの検討

1.1.1 試験方法

クリオライトを含むスラッジを混合したフラックスについて、まず実験室レベルで精錬試験後、特に問題無いことを確認し、次に実機規模での精錬試験により精錬性能を調べた。

1.1.1 試験方法

溶解炉は15トン反射炉、溶湯品種はADC12、精錬は(株)ファウンテック製フラックスのNF5Kをベースとして、溶湯重量の0.15wt%を添加し、670 × 15分間行った。このとき、スラッジの再利用性を検討するために、日本ペイント(株)調製スラッジ0% (混合なし)、5%、10%混合により調査した。使用したフラックス及びスラッジを表1及び2に示す。フラックス投入法は窒素ガスによるインジェクション、窒素ガス流量は300l/minにより実施した。評価は、溶湯汚染、ランズレー式真空溶融抽出法⁴⁾による水素濃度測定による脱ガス能、ドロス生成量、メタルロス、作業性などを調査した。

1.1.2 試験結果

1) 溶湯汚染

フラックス投入前後の溶湯中のPなどの不純物元素濃度は精錬前後に大きな変化が無く、スラッジ添加による溶湯汚染は認められなかった。

2) 脱ガス性能

精錬前後に採取した溶湯の水素ガス濃度の測定はラン

表1 フラックスの成分
Table 1 Composition of flux

Element	Content rate (%)
Na	22 ~ 28
K	14 ~ 20
Cl	31 ~ 39
F	9 ~ 14
Others	10 ~ 15

表2 スラッジの成分
Table 2 Composition of sludge

Element	Content rate (%)	Note
O	21.5	Metallic phosphate
P	8.6	
Fe	8.7	
Mn	0.5	
Ni	0.3	
Zn	3.0	
Na	19.0	Cryolite 54% (Na ₃ AlF ₆)
Al	7.0	
F	27.9	

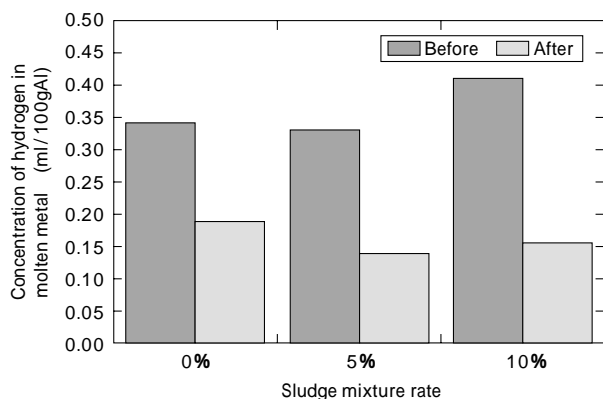


図4 スラッジを混合したフラックスの脱ガス性能
Fig. 4 Change of concentration of hydrogen before and after fluxing

表3 スラッジを混合したフラックスのメタルロス
Table 3 Metal loss of flux by that sludge is mixed

Sludge mixture (%)	Molten metal (ton)	Dross (kg)	Metal with draw (kg)	Dross rate (%)	Metal loss (%)
0	13.4	420	85	3.1	1.3
5	12.0	400	200	3.3	0.9
10	12.0	347	149	2.9	0.9

表4 スラッジを混合したフラックスの作業性及び環境性
Table 4 Effect of sludge-mixed flux on the environmental for workers

Sludge mixture (%)	Fluxing	Stench /smoking	Separation of dross and melten metal
0		/	
5		/	
10		/	

ズレー法により行った。精錬前後の溶湯中の水素ガス濃度変化を図4に示す。スラッジを5%、10%混合したフラックスでの水素ガス濃度は、スラッジを添加していないフラックスと大きな差異はない。

3) スラッジ発生率とメタルロス

精錬後に除滓したスラッジ量と灰絞りにより回収したメタル重量から算出したスラッジ発生率とメタルロスを表3に示す。スラッジの添加によるスラッジの増加、メタルロスの増加は認められない。なお、スラッジ発生率及びメタルロスは次式により算出した。

$$\text{スラッジ発生率 (\%)} : (\text{スラッジ量} / \text{溶湯重量}) \times 100$$

$$\text{メタルロス (\%)} : (\text{スラッジ量} - \text{回収メタル重量}) \times (2\text{Al} / \text{Al}_2\text{O}_3) \times 100 / \text{溶湯重量}$$

4) 作業性ほか

表4に示すようにスラッジ混合による吹込み時の詰まりなどは発生せず、スラッジを混合したフラックスはスラッジを混合しないフラックスと同等の吹込み性を有する。また、スラッジを添加したフラックスの吹込み時に、異臭や問題となるような発煙は生じなかった。スラッジを混合したフラックスの使用によるメタルとの分離性の低下やスラッジ量の増加は認められなかった。

クリオライトを含むスラッジを混合したフラックスは、スラッジを混合していないフラックスと同様に、精錬剤として使用可能と考えられる。

1.2 クリオライトを含むスラッジの除滓剤への転用の可能性

クリオライトを含むスラッジを用い、まず実験室レベルで精錬試験後、特に問題無いことを確認し、次に実炉での投入試験を実施し、スラッジ分離性・スラッジ性状を調べた。

1.2.1 試験方法

溶解炉は15トン反射炉、溶湯品種はUBCスクラップ、精錬条件は750 × 20分、使用したスラッジを表5に示す。スラッジは乾燥させた粉体約8kgをビニール袋に袋詰めし、15トン溶解炉の溶湯表面に投入した。評価は、溶湯汚染、メタルロス、除滓効果などを調査した。

1.2.2 試験結果

スラッジの発熱及び分離性は、市販品の除滓剤とほとんど差異が無かった。メタルロスの調査結果を表6に示す。メタルロスについても市販品とほとんど差異が無かった。次にスラッジ中の金属不純物による汚染を調べたが、

表5 除滓剤の検討に使用したスラッジの成分

Table 5 Composition of sludge used to examine dross off agent (mass%)

Element	Sludge A	Sludge B	Sludge C	Note
O	9.0	16.0	19.0	Phosphate and oxide chiefly
P	17.0	31.2	38.0	
Fe	9.0	14.0	17.6	
Zn	3.6	7.8	10.5	
Bal.	7.1	6.1	6.6	
Na	19.0	9.5	3.6	Fluoride chiefly
Al	7.0	2.4	0.9	
F	27.9	13.0	3.8	

表6 スラッジを除滓剤として使用した場合のメタルロス
Table 6 Metal loss in the case of sludge addition to flux as dross off agent

Sludge addition	Metal loss (%)
No addition	1.0
Addition	0.6

JIS 規格内であった。これらの調査結果から、スラッジはそのまま除滓剤として使用可能であることが確認できた。フッ素含有量の異なるスラッジを用いて同様の試験を行ったが、同様の結果であった。

溶湯の除滓剤としてアルミニウム合金のリン酸塩処理で発生したスラッジを利用することができ、しかも既存の除滓剤とその性能において大差なく、十分実用できるものである。その結果、これまで有効に利用されることがなかったスラッジのリサイクルが達成できる。

2. リン酸亜鉛処理時にアルミイオンを溶出させない表面処理

当社が開発した無機系処理⁵⁾はアルミ水和酸化皮膜をアルミ表面に生成させたものであり、陽極酸化皮膜とは異なり硫酸などの薬品、電力を必要としない環境に優しい表面処理である。本処理を施したアルミニウム部材は、自動車メーカーの塗装ラインで鋼部材と組合わされリン酸亜鉛処理された場合でも、アルミイオンの溶出が大幅に抑制され、鋼部材のリン酸亜鉛処理性を低下させない。

3. リン酸亜鉛代替処理

欧州で6価クロム全廃が唱えられ、自動車業界で大きな問題になって以来、ノンクロム化の波は急速に各業界に拡大している。また、リン酸亜鉛処理液に含まれるNiに発がん作用があることからリン酸亜鉛処理剤のNiレス化⁶⁾、さらにリン酸亜鉛そのものの使用を取止める動きも少ないがある。そのような中で、アルミニウム部材用の塗装下地としてノンクロム化成処理が開発され始めている。

欧州では酸化皮膜変化抑制のためTi-Zr系処理が実際にオールアルミ車及び部分アルミ車に採用されている

が、塗装下地用に再度処理し直すなど、処理工程が特殊であり日本国内での適用には向かない。さらに固形潤滑を主体とする表面の疵付き及び汚染を抑制しながら成形性を向上させ、リン酸亜鉛処理性も確保されている表面処理が、Ti-Zr系処理と併せて欧州で開発され一部の車種に採用されている⁷⁾が、日本国内では成形時のパウダリング 塗装工程での脱脂性などの解決すべき課題がある。

日本国内でもリン酸亜鉛処理と同等以上の耐系錆性、塗膜密着性などの性能を有するZr系処理が開発されているが、実車への採用例は未だ無い⁸⁾。

むすび=自動車材のアルミ化の進展にともない、鋼板-アルミ板同時処理でスラッジが発生しない化成処理薬剤やプレコートなどの開発が急務となっているが、実用化には至っていない。精錬剤中のハロゲンも将来的には規制を受ける可能性があるが、コストを抑制した地球環境対策技術として、本稿で紹介したスラッジの再資源化は有用な技術であると考えられる。当社では本技術により、自動車のアルミ化に大きく貢献できると期待している。

なお、スラッジ再資源化に関する調査にあたり、日本ペイント(株)、(株)ファウンテック、福岡アルミ工業(株)、(有)SSメタルの方々にも多大なご協力を頂きました。この場を借りて深甚な感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 軽金属協会：自動車に係わる法規制とその対応・アルミ化の動向、(1995)。
- 2) 安原清忠：塗装工学，Vol.27 (1992) p.494.
- 3) 佐藤与吉：日本パーカライジング技報，Vol.12 (2000) p.122.
- 4) 軽金属学会研究委員会 鑄造・凝固部会：アルミニウムおよびアルミニウム合金の溶湯処理について、(1980)。
- 5) 特許：第3217768号
- 6) 松下忠ほか：塗装技術，Vol.41, No.6 (2002) p.53.
- 7) C. Lahaye et al. : SAE 982304, (1998) p.97.
- 8) 軽部健志ほか：日本パーカライジング技報，Vol.14 (2002) p.68.