

(解説)

# アルミニウム合金の自動車用表面処理技術

## Surface Treatment Technologies of Aluminum Alloy for Automobiles



太田陽介\*1  
Yosuke OTA



小島徹也\*1  
Tetsuya KOJIMA

Light materials, such as aluminum alloy sheets, are being increasingly used for the weight reduction of automotive bodies. Regarding the surface characteristics required for such aluminum alloy sheets, emphasis is being placed, especially in Europe, on the bonding durability to suppress the deterioration of bonded joints in environments such as salt water spray. Titanium/zirconium (Ti/Zr) treatment is a surface treatment adopted by automotive manufacturers outside Japan to improve the bonding durability of automotive aluminum materials. In Europe, electric discharge texturing (EDT) surfaces, as well as dry lubricants, are being used in addition to Ti/Zr treatment. In order to use materials that are surface treated in accordance with European specifications, the process conditions, including conversion coating conditions, must be optimized. Kobe Steel can provide Ti/Zr treatment, EDT surfaces and dry lubrication.

まえがき = 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おり、その有力な手段となる自動車ボデーの軽量化のために、アルミニウム合金板材などの軽量材料の使用が拡大している。自動車パネル用アルミニウム合金板材に必要とされる表面特性としては、溶接性や成形加工のための潤滑性がある。また、塗装外観や耐食性付与のためにりん酸亜鉛処理などの化成処理が均一になされる必要があり、脱脂性や化成処理性の確保も必要である。いっぽうで、最近では欧州を中心に、接着剤による接合部位が塩害環境などで劣化することを抑制するために、接着耐久性が重視されている。接着剤による接合は、機械的接合または溶接の補助的役割とされているが、剛性、衝突時の安全性、NVH性（Noise, Vibration, Harshness）の向上にも寄与する<sup>1)</sup>。接着剤を用いた接合における接着耐久性を向上させるために、接着剤と素材の界面の劣化を抑制するための表面処理が開発されている。

本稿では、接着耐久性向上のために欧州を中心に広く採用されている表面処理のTi/Zr処理を、当社製品に適用した場合の特性評価を行った。また、潤滑性向上のための固形潤滑、および表面粗さを制御する放電テクスチャリング法（Electron Discharge Texturing, 以下EDTという）の当社製品への適用についても検討した。これらの結果を報告する。

### 1. Ti/Zr処理

自動車パネル用のアルミニウム合金板材は、焼鈍工程で生成する酸化皮膜を除去するために、日本国内では酸洗などが一般的に実施され<sup>2)</sup>、素材として出荷される。いっぽう、欧州ではこうした酸洗処理などに加えて、表

面処理としてTi/Zr処理が素材段階で適用されている<sup>1), 3)</sup>。Ti/Zr処理はドイツ系を中心とする海外自動車メーカーで広く採用されている技術であり、酸化皮膜を除去したアルミニウム合金の表面に、TiとZrの6ふっ化合物を利用してTi, Zrの酸化物皮膜を形成させることを特徴とする<sup>4)</sup>。表面に形成された皮膜は接着耐久性の向上に寄与することに加えて、成形性や溶接性、りん酸亜鉛処理性を阻害しないとされている<sup>1)</sup>。

#### 1.1 Ti/Zr処理工程

図1に、表面処理に関連する技術からみた自動車パネル用アルミ板の製造・加工工程を示す。また、図1の表

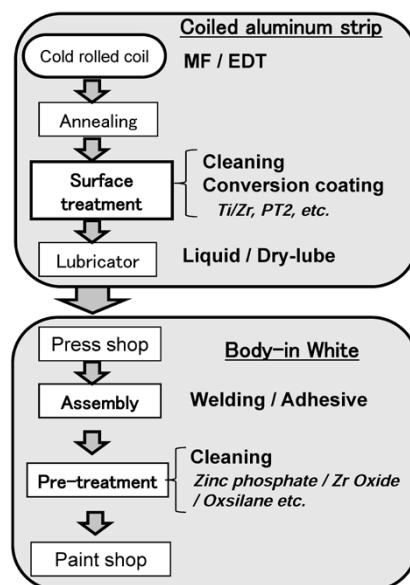


図1 自動車用アルミ板の製造・加工工程  
Fig. 1 Manufacturing process of automotive aluminum sheet (surface related technology)

\*1 アルミ・銅事業部門 真岡製造所 アルミ板研究部

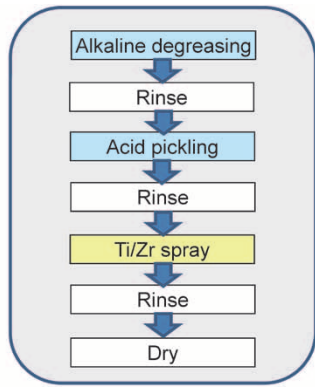


図2 アルミ板コイルの表面処理工程

Fig. 2 Process flow of surface treatment for coiled aluminum strip

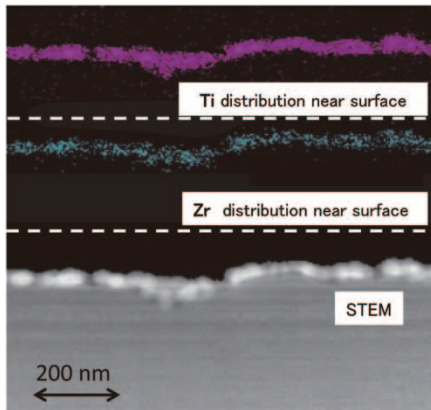


図3 Ti/Zr処理皮膜の断面およびTi, Zr分布

Fig. 3 Cross-sectional image and distribution of Ti, Zr in Ti/Zr conversion coating

面処理工程において実施されるTi/Zr処理工程を図2に示す。熱処理された冷延コイルは、アルカリ脱脂後に実施する酸洗によってあらかじめ酸化皮膜を除去される必要がある。その後、Ti/Zr処理の薬剤をスプレー処理および水洗・乾燥することでTi/Zr処理皮膜が形成される。Ti/Zr処理用薬剤にChemetall社のGardobond® X4591を使用して、Ti/Zr処理皮膜を形成させた。このTi/Zr処理皮膜の断面観察写真を図3に示す。これより、厚さ数十nmのTiおよびZrを含有する酸化皮膜が形成されていることが確認できる。

### 1.2 Ti/Zr処理材の接着耐久性と水和量

当社6022合金のTi/Zr処理材と酸洗洗浄のみを実施した材料（以下、洗浄処理材という）について、耐久条件として塩水噴霧試験3,000h実施後の接着耐久性の評価結果を図4に示す。ここでは、エポキシ樹脂系接着剤を用いてせん断試験片を作製し、りん酸亜鉛処理・電着塗装を実施した後、耐久試験前後でのせん断試験を実施した。これより、Ti/Zr処理材は洗浄処理材よりも凝集破壊率や接着強度の低下が小さく、接着耐久性に優れることが分かる。

接着剤とアルミ基材との界面における接着耐久性の劣化因子としては、水分が界面付近に浸透・拡散することによりアルミニウム表面に水和酸化物が生じることが挙げられている<sup>1)</sup>。表面処理の差異による水和挙動への影響を調べた結果を図5に示す。Ti/Zr皮膜を形成させる

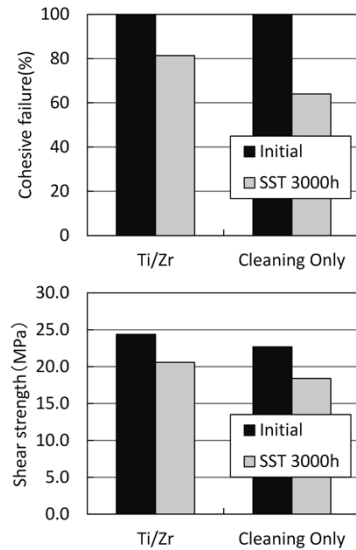


図4 Ti/Zr処理材と洗浄処理材の接着耐久性（凝集破壊率、強度変化）

Fig. 4 Adhesive durability (cohesive failure ratio and shear strength) of 6022 alloy with and without Ti/Zr coating

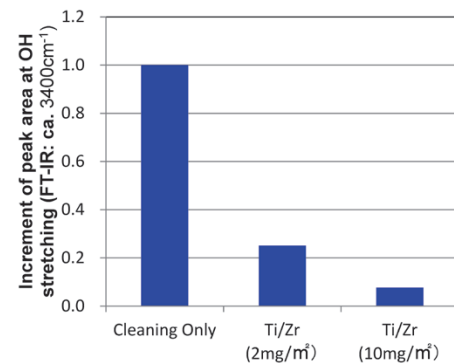


図5 Ti/Zr処理の水和量への影響（50℃、95%RH、24h）

Fig. 5 Influences of Ti/Zr coating on hydration (50℃, 95%RH, 24h)

ことによって、接着界面に相当する素材表面の水和が抑制されることが確認できる。この水和挙動の違いが接着耐久性に対応すると考えられる<sup>5)</sup>。

### 1.3 Ti/Zr処理がりん酸亜鉛処理、耐糸さび性、溶接性に及ぼす影響

りん酸亜鉛処理および耐糸さび性に対するTi/Zr処理の影響について、6022合金を用いて一般的な試験条件で評価した。通常の洗浄処理材とTi/Zr処理材について、りん酸亜鉛処理浴中のふっ素量を変化させたときのりん酸亜鉛皮膜量の変化および皮膜形態の観察結果を図6に示す。これより、Ti/Zr処理材では洗浄処理材と同等のりん酸亜鉛処理性が得られていることが分かる。ただし、Ti/Zrの皮膜量が多い材料やりん酸亜鉛処理の条件によっては、りん酸亜鉛皮膜量が低下することがある。なお、環境対策としてりん酸亜鉛以外の化成処理薬剤も使用されてきているが<sup>6), 7)</sup>、処理条件を調整することでTi/Zr処理剤はこうした各種化成処理薬剤に対して適用可能と考えられる。

りん酸亜鉛処理および電着塗装を行った後に糸さび試験を実施した結果を図7に示す。Ti/Zr処理材では、洗浄処理材とほぼ同等の耐糸さび性が得られることが確認された。

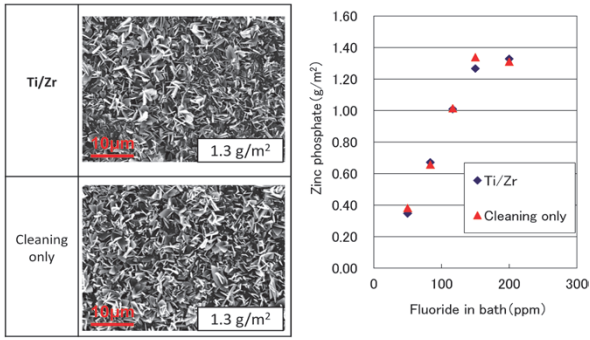


図6 りん酸亜鉛処理後の表面形態と皮膜量

Fig. 6 Surface morphology and film weight of zinc phosphate coating

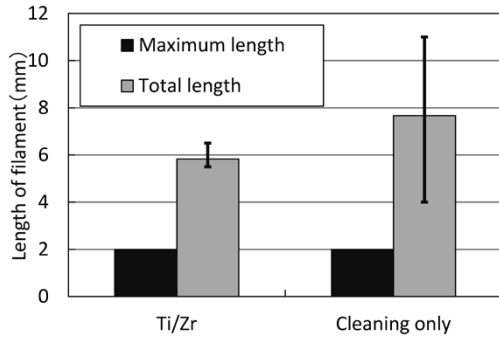


図7 Ti/Zr処理材と洗浄処理材の糸さび試験結果(8サイクル後)

サイクル: SST 35°C×24h-40°C, 85%RH×120h-r.t. 24h

Fig. 7 Filiform corrosion test results of materials with and without Ti/Zr coating after 8 cycle

Cycle: SST 35°C×24h-40°C, 85%RH×120h-r.t. 24h

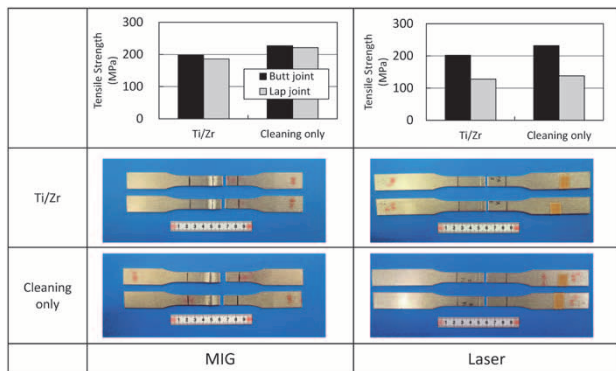


図8 溶接後引張試験に対するTi/Zr処理の影響

Fig. 8 Tensile strength test after welding

溶接性評価について、当社6016合金を用いてMIGおよびレーザー溶接試験を実施した結果を図8に示す。いずれのサンプルも引張試験後の破断は溶接部ではなく母材で発生しており、強度も同等であることから、Ti/Zr処理材では洗浄処理材と同等の溶接性が得られることが確認された。

## 2. EDTおよび固形潤滑

### 2.1 EDTによる表面粗度の制御

日本国内では、通常の圧延ロールで仕上げた表面Mill Finish (以下、MFという)の材料が用いられているが、欧州ではEDTが広く採用されている。EDTは放電ゲル加工されたロールで圧延することによって形成された表面形態が特徴である。6022合金のEDT、MFの表面形態の比較を図9に示す。EDTの表面形態はMFの圧延目がなくなっており、異方性のない凹凸を有する形態である

ことが確認された。

なお、後述する固形潤滑を使用した場合、積み重ねられたアルミ製品板を持ち上げる工程であるデスタック(de-stacking)時に、2枚の板が固着した状態となる場合がある。しかし、素材表面がEDTの形態になっていれば、固着が抑制されてデスタック時の作業性が改善する効果があるといわれている<sup>3)</sup>。また、成形加工時の加工方向による影響がなくなること、潤滑剤を保持しやすくなり加工性向上に寄与すること、塗装後の外観に異方性がなくなることなど、固形潤滑の利点が挙げられている<sup>8)</sup>。

### 2.2 固形潤滑の適用による加工性向上

成形加工性を向上させるため、融点が40~50°C程度のパラフィンワックスや界面活性剤などが固形潤滑として、使用されている。固形潤滑剤を塗布する方法としては、加熱溶解させて静電塗布する方式が多く採用されている。図10に、6022合金および当社5182合金にZeller+Gmelin社製の固形潤滑剤E1を使用した場合の加工性を示す。液体油と比較して、優れた張り出し高さや絞り高さが得られている。一方、固形潤滑は脱脂性が劣るため、液体油と同等の脱脂条件では十分に固形潤滑を除去できない場合がある。固形潤滑適用時には脱脂浴の濃度・温度の調整が必要と考えられる。

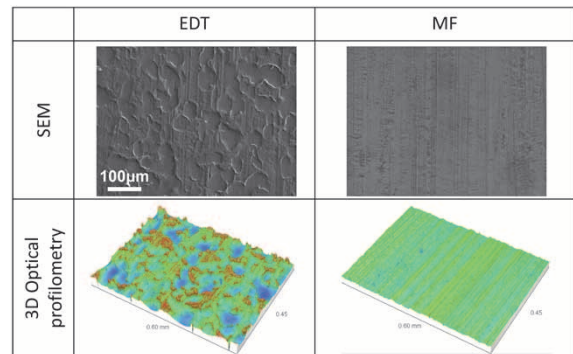


図9 EDTとMFの表面形態の比較

Fig. 9 Comparison of surface morphology between EDT and MF

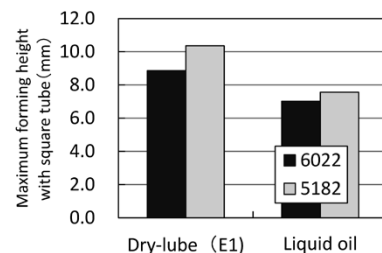
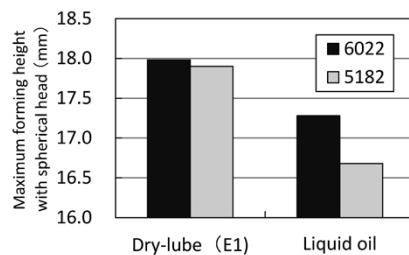


図10 張り出し加工に対する固体潤滑の影響(球頭50mmφおよび角筒50mm使用時)

Fig.10 Influences of dry lubrication on punch stretch forming with spherical head (φ50mm) and with square tube (50mm)

むすび = Ti/Zr処理は海外自動車メーカーで採用されている処理であり、自動車用アルミニウム材料の接着耐久性を向上させる。欧州ではTi/Zr処理に加えて、EDT表面や固形潤滑が成形性向上のために使用されている。また、欧州だけでなく北米も含めて接着耐久性の向上のニーズがあり、クロムフリーでありコロイダルシリカを成分とするPT2（=ノベリス社が開発）、有機系成分からなるALCOA951、および薄膜陽極酸化処理などの新規の表面処理も適用され始めており、海外の自動車メーカーに供給されている<sup>1)</sup>。ただし、こうした「海外向けの表面処理剤」を日本国内で使用する場合、化成処理条件などの最適化が必要であるため、当社では国内自動車メーカーの表面処理条件に対応した表面処理技術の開発を推進している。なお、当社ではTi/Zr処理材、EDTおよび固形潤滑処理材の生産が可能となっている。

#### 参 考 文 献

- 1) EAA Aluminium Automotive Manual - Joining 9. Adhesive bonding. [http://c.ymcdn.com/sites/www.aec.org/resource/resmgr/PDFs/9-Adhesive-Bonding\\_2015.pdf](http://c.ymcdn.com/sites/www.aec.org/resource/resmgr/PDFs/9-Adhesive-Bonding_2015.pdf), (参照2016-04-26).
- 2) 石井 均. 表面技術. 1997, Vol.48, No.10, p.691.
- 3) G. M. Scamans et al. Surface and Interface Analysis. 2013, Vol.45, No.10, p.1430-1434.
- 4) O. Lunder et al. Surface and Coatings Technology. 2004, Vol.184, No.2, p.278-290.
- 5) 小島徹也ほか. 軽金属学会第127回秋期講演概要. 2014, p.143-144.
- 6) Werner Rentsch. Automotive Finishing JOT-International Surface Technology, 2012, Vol.5, Issue 1, p.16-19.
- 7) 東井輝三. 塗装技術. 2013, Vol.52, No.7, p.51-55.
- 8) The Aluminium Automotive Manual - Manufacturing - Surface finishing. <http://european-aluminium.eu/media/1529/aam-manufacturing-4-surface-finishing.pdf>, (参照2016-04-26).