

特集 エバポレータ用ノンクロメート表面技術の開発*

Development of Non-Chromate Surface Technology for Evaporators

小林 健吾

Kengo KOBAYASHI

本澤 正博

Masahiro MOTOZAWA

菅原 博好

Hiroyoshi SUGAWARA

小嶋 弘樹

Hiroki KOJIMA

野々垣 昌之

Masayuki NONOGAKI

大迫 友弘

Tomohiro OSAKO

Evaporator surface treatment technology is important for air conditioners in that it provides resistance to rust, odor and bacteria, while imparting hydrophilicity. However, since the first-layer chromate coating contains hexavalent chromium, an environmental loading substance whose stricter regulation is under consideration, development of an alternative technology is needed. We selected titanium coating for the first-layer non-chromate coating, and added an inhibitor to the second-layer multifunctional resin coating to impart a self-healing effect without undermining the other functions. As a result, we succeeded in developing a non-chromate surface technology that ensures the same level of rust resistance and other qualities as with conventional technology.

Key words : Surface treatment, Environment, Air conditioning, Evaporator, Non-chromate, Rust resistance, Self-healing

1. 緒言

カーエアコンユニットは、グローブボックス等の裏側に取り付けられており、Fig.1に示すようなシステムで構成されている。その構成部品であるエバポレータは、送風される空気を冷媒との熱交換により冷却する役割を持つ、アルミニウム製の熱交換器である。従って、エアコン使用時は、凝縮水が発生し、エバポレータの表面は、常に濡れた状態となっている。

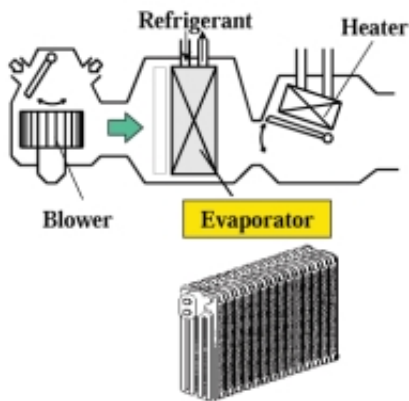


Fig.1 Air-conditioner system and evaporator

臭の低減も要求されるようになってきた。そして現在では、耐白錆性・親水性・耐臭気性・防菌性を付与する重要な技術となっている。このような要求を満たすため、Fig.2に示すように、現在は耐白錆性を付与するクロメート皮膜（第一層）の上に、耐臭気性・親水性・防菌性を付与する多機能樹脂皮膜（第二層）を形成している¹⁾。

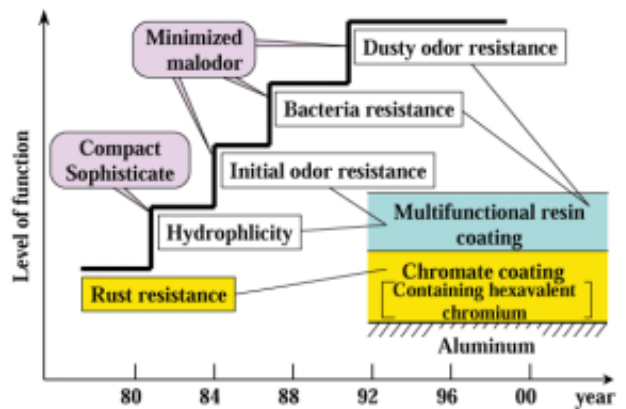


Fig.2 Changes of surface treatment function for evaporators

エバポレータの表面処理に対する要求機能は時代とともに多様化している。当初は、耐白錆性を付与のためクロメート皮膜のみであった。しかしながら、その後エアコンシステムの小型・高性能化に伴う凝縮水飛散防止のため、フィン表面に親水性の付与が要求されるようになった。さらに、最近ではエアコンからの異

しかしながら、クロメート皮膜には、環境負荷物質に指定されている6価クロムが含有されており、EU 廃車指令のように規制強化の動きがある。そこで、この規制に対応するため、従来の要求機能を維持しつつ、6価クロムを含まないエバポレータ用ノンクロメート表面技術の研究を進めた。

* SAEの了解を得て、SAE2002-01-0947を和訳し一部加筆して転載

Reprinted with permission from SAE Paper No. 2002-01-0947(2002.3)(© 2002 Society of Automotive Engineers, Inc.)

当時、ノンクロメート皮膜は市販およびメーカ研究段階のものが数種類あった。その中からエバポレータの材質であるアルミ表面に安定な皮膜を形成し、耐白錆性を付与する化成処理型のノンクロメート皮膜について基礎評価を実施した。ノンクロメート化成皮膜(第一層)の上に、従来の多機能樹脂皮膜(第二層)を形成して、耐白錆性・親水性・耐臭気性について評価した。その結果、どのノンクロメート皮膜もクロメート皮膜と同等の耐白錆性は得られなかった。そこで我々は、クロメート皮膜の代替としては、親水性・耐臭気性を阻害しなかったチタン系化成皮膜を選定した。このチタン系化成皮膜がクロメート皮膜に比べ耐白錆性が劣る理由は、クロメート皮膜のような自己補修作用がないためであった。

そこで、この第一層のチタン系化成皮膜の耐白錆性不足を補うために、第二層の多機能樹脂皮膜にインヒビタを添加し、総合的に耐白錆性を確保することとした。多機能樹脂皮膜の構造を模式的に表わしたものをFig.3に示す。皮膜は、親水性官能基を有する高分子樹脂皮膜からなり、無機皮膜などで新品時に問題となる皮膜臭すなわち初期臭を抑制している。また、ほこり臭と呼ばれるアルミ素地の露出・腐食に起因する経年臭は、樹脂皮膜の耐水性を向上して抑制を図っている。さらに、腐敗臭は、その原因が微生物の繁殖に起因することを明らかにし、防菌剤を添加して抑制している。以上のように、従来の樹脂皮膜は、耐臭気性・親水性・防菌性を付与できる多機能皮膜となっている²⁾。そして今回のノンクロメート化において、この多機能樹脂皮膜にインヒビタを添加し自己補修作用を持たせ、総合的に耐白錆性を確保した。

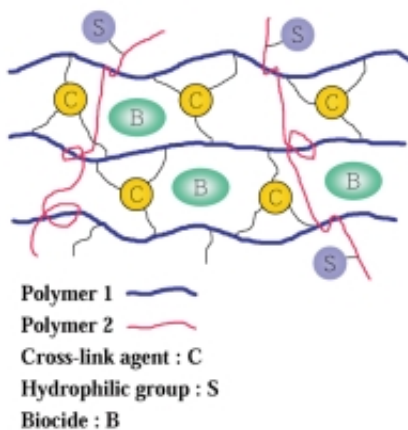


Fig.3 Typical composition of multifunctional resin coating

この結果、従来品と同等の耐白錆性や他の品質を有するノンクロメート表面技術を開発した。今回は、この多機能樹脂皮膜へのインヒビタ添加の効果について報告する。

2. 研究内容

2.1 インヒビタ成分の検討

多機能樹脂皮膜へのインヒビタ成分の添加にあたっては、クロメート皮膜の自己補修作用に着目した。クロメート皮膜の自己補修作用をFig.4に示す。腐食環境において、アルミが溶解(腐食)し、電子が発生すると、その近傍に溶解しているクロメート皮膜中の三酸化クロム(6価クロム)は、その電子を受け取り3価クロムに還元される。この時、界面付近のpHは上昇しているため、水酸化クロムとして析出して腐食を抑制するバリア皮膜となる。

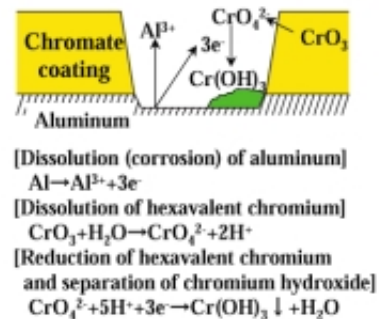


Fig.4 Self-healing effect of chromate coating

この水酸化物の析出による補修に着目し、多機能樹脂皮膜へのインヒビタ成分の添加検討を進め、以下のことを考慮してインヒビタ成分を選定した。

- (1) 水酸化物の析出範囲が、エバポレータの通常使用環境であるpH7付近に存在すること。
- (2) 耐孔食性に悪影響しないよう、アルミとの電位差が小さいこと。
- (3) 人体・環境に対する安全性が高いこと。

2.2 耐白錆性評価

選定したインヒビタを多機能樹脂皮膜に添加し、その耐白錆性を評価した。耐白錆性は塩水噴霧試験(Salt Spray Test: 以下SSTと記載する)により、試験時間に対する白錆発生率で評価した。サンプルは、チタン系化成皮膜を形成し、さらにインヒビタを添加した樹脂皮膜を形成したエバポレータを使用した。比較として、チタン系化成皮膜にインヒビタ無添加の樹脂皮膜を形成したエバポレータ、および従来のクロメー

ト皮膜に樹脂皮膜を形成したエバポレータ，についても評価した。

その結果をFig.5に示す．インヒビタを添加していないエバポレータはSST72時間後で既に白錆が約5%発生し，240時間後では10%に達したのに対し，インヒビタを添加した樹脂皮膜をチタン系化成皮膜上に形成したエバポレータは，従来のクロメート皮膜品と同等の耐白錆性を確保し，240時間後も白錆の発生は認められなかった。

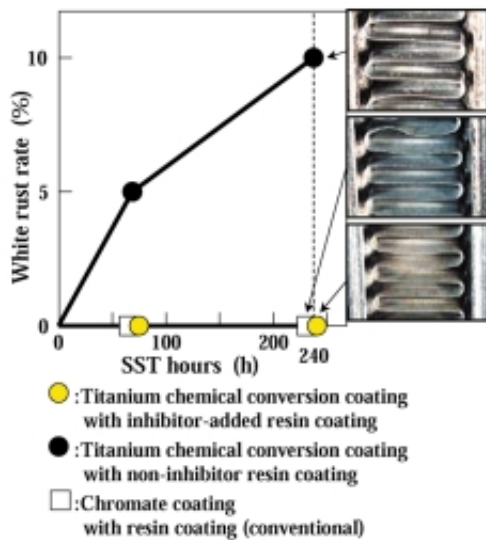


Fig.5 Rust resistance evaluation results

2.3 インヒビタによる耐白錆性付与の検証

インヒビタによる耐白錆性付与の検証を行った．多機能樹脂皮膜に添加したインヒビタは，Fig.6に示すように，アルミ素地露出部に対し，バリア皮膜を形成し，白錆発生を抑制していると考えられる．そこで，走査振動電極法（Scanning Vibrating Electrode Technique：以下SVETと記載する）により，試料面から発生する腐食電流の経時変化を測定して，その変化をインヒビタの有無で比較した．さらに，カップリング試験において，試料面の試験前後におけるインヒビタ量を測定し，インヒビタ成分の動きを調べた．これらの結果から，多機能樹脂皮膜中のインヒビタの働きを確認した．

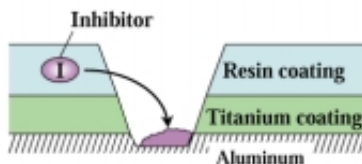


Fig.6 Inhibitor-imparted rust resistance

2.3.1 SVET測定

Fig.7にSVET測定の原理を模式的に示す³⁾表面処理を行ったフィン材に幅0.8mmの人工欠陥部を設ける．そして，この試料を10ppmNaCl水溶液に浸漬し，その試料面から発生する腐食電流の経時変化をセンサプローブにより測定する．試料は，多機能樹脂皮膜にインヒビタを添加したサンプル，および無添加のサンプルを使用した．

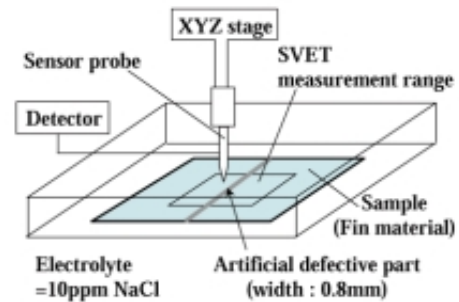


Fig.7 SVET measurement mechanism

SVET測定結果をFig.8に示す．この図で，盛りあがっている部分が腐食電流が発生していることを示す．インヒビタを添加していないサンプルでは，実験開始から8時間後でもまだ腐食電流が認められるのに対し，インヒビタを添加したサンプルでは，実験開始当初に認められた腐食電流が，8時間後には認められなくなった．このことは，多機能樹脂皮膜に添加したインヒビタが腐食電流の発生していた人工欠陥部，すなわちアルミ素地の露出部分を補修したことを示唆する．

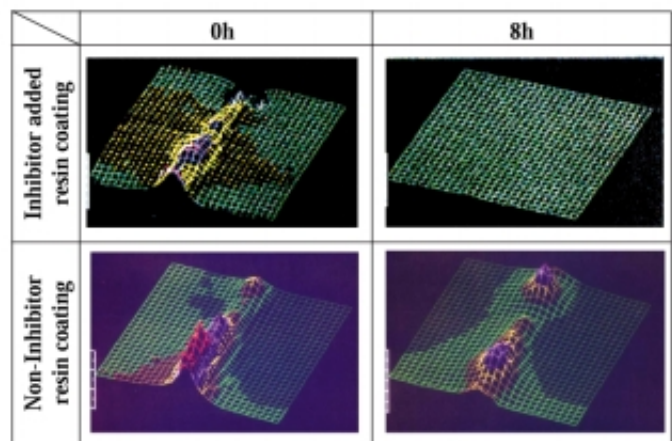


Fig.8 SVET measurement results

2.3.2 カップリング試験

カップリング試験において、試料面の試験前後におけるインヒビタ量を測定し、インヒビタ成分の動きを調べる。

Fig.9に示すようにインヒビタを添加して多機能樹脂皮膜を形成した処理板と、無処理のアルミ板を脱イオン水に8時間常温浸漬し、試験前後の各板表面をESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) で分析し、そのピークからインヒビタ量の変化を見るものである。

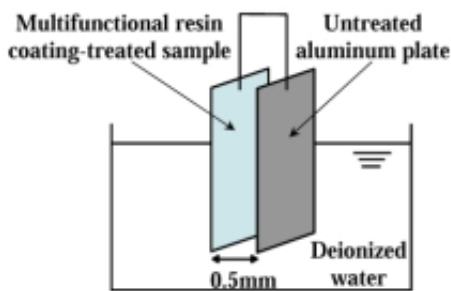


Fig.9 Coupling test method

Fig.10にカップリング試験結果を示す。多機能樹脂皮膜処理板のインヒビタは試験後に減少し、反対に無処理アルミ板では、試験前0であったインヒビタが試験後に認められた。このことから、インヒビタは多機能樹脂皮膜から溶出し、無処理アルミ板へ析出したことが示唆される。

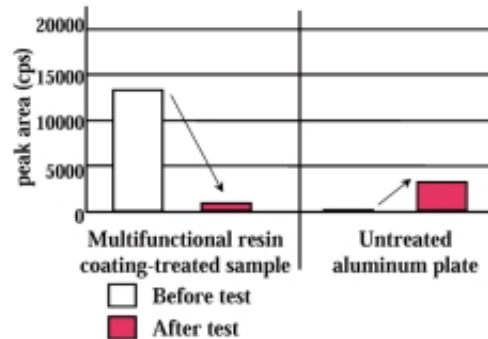


Fig.10 Coupling test results

以上のSVET測定結果とカップリング試験結果から、多機能樹脂皮膜中のインヒビタは、アルミ露出面を補修することにより、耐白錆性を付与していることが確認できた。

すなわち、本多機能樹脂皮膜は、自己補修作用を持っている。

3. 結言

最後に、今回開発したノンクロメート表面処理を行ったエバポレータの総合品質確認結果をFig.11に示す。

耐白錆性はSSTで評価した。耐臭気性は、臭気パネルによる官能評価で行い、臭気強度は無臭から非常に強くおのうの6段階で評価した。親水性は、水滴接触角を測定し、数値が低いほど親水性は良好となる。防菌性は、培養試験前後の生菌数の増減で評価した。

この結果、耐白錆性および耐臭気性・親水性・防菌性ともに従来品と同等の品質を確保した。

Item	Rust resistance	Odor resistance	Hydrophilicity	Bacteria resistance
	White rust rate 240 hours after SST	Odor intensity 0: No odor 1: Little bit 2: Easily detectable 3: Definite odor 4: Strong odor 5: Very strong	Contact angle Water droplet $\frac{1}{2}\theta$ (°)	Number of live cells ratio (After / Initial)
Coating	(%) 0 10 20	0 1 2	0 20 40	10^{-3} 10^{-1} 10^1
Development non-chromate coating	0%	1	20	10^{-1}
Conventional chromate coating	0%	1	20	10^{-1}

Fig.11 Comprehensive evaporator quality evaluation results

環境負荷物資に指定されている6価クロムの規制に対応するため、エバポレータ用表面処理のノンクロメート化を検討した結果、

(1) 第一層にノンクロメート皮膜としてチタン系化成皮膜を選定

(2) 第二層の多機能樹脂皮膜にインヒビタを添加し自己補修作用を持たせて耐白錆性を付与

以上により、従来品と同等の耐白錆性・耐臭気性・親水性・防菌性を確保する6価クロムフリー表面技術を開発した。

本表面処理を適用したエバポレータは、2000年より流動中である。

<参考文献>

- 1) 菅原博好, 竹中 修, 金子秀昭: “自動車用エアコンの表面処理”, 表面技術, Vol.49, No.8(1998), p.812.
- 2) Hiroyoshi Mizuno, Kazuhisa Uchiyama, Shigeyuki Sato, Kiyomi Sakakibara, Ryosuke Sato: “Multifunctional Surface Treatment for Car Air Conditioners”, SAE Technical Paper Series, 980284 (1998)
- 3) 須田 新, 浅利満瀬: “クロメート皮膜の自己補修作用による亜鉛めっき鋼材の防食挙動とその機構”, 材料と環境, Vol.46, No.2(1997), p.95.

<著者>



小林 健吾
(こばやし けんご)
材料技術部
表面技術(化成処理, 親水性処理)
研究に従事



菅原 博好
(すがわら ひろよし)
材料技術部
表面技術研究に従事



野々垣 昌之
(ののがき まさゆき)
冷暖房開発3部
エバポレータの設計・開発に従事



大迫 友弘
(おおさこ ともひろ)
日本パーカライジング(株)
総合技術研究所製品開発研究センター
金属表面処理薬剤の研究・開発に従事



本澤 正博
(もとざわ まさひろ)
日本パーカライジング(株)
製品事業本部マーケティング部(非鉄グループ)
非鉄関係の技術統括に従事



小嶋 弘樹
(こじま ひろき)
日本パーカライジング(株)
中京事業部中京SEセンター
中京地区に対応した技術開発及び技術フォローに従事