

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5849174号
(P5849174)

(45) 発行日 平成28年1月27日(2016.1.27)

(24) 登録日 平成27年12月4日(2015.12.4)

(51) Int.Cl.		F I	
C 2 3 C	2/06	(2006.01)	C 2 3 C 2/06
C 2 2 C	18/04	(2006.01)	C 2 2 C 18/04
B 6 0 J	5/00	(2006.01)	B 6 0 J 5/00 Z

請求項の数 8 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2015-523616 (P2015-523616)	(73) 特許権者	515214729
(86) (22) 出願日	平成25年5月13日 (2013.5.13)		アルセロールミタル
(65) 公表番号	特表2015-532677 (P2015-532677A)		ルクセンブルク国、1160・ルクセンブ
(43) 公表日	平成27年11月12日 (2015.11.12)		ルク、プールパール・ダブランシュ、24
(86) 国際出願番号	PCT/IB2013/000929		-26
(87) 国際公開番号	W02014/184599	(74) 代理人	110001173
(87) 国際公開日	平成26年11月20日 (2014.11.20)		特許業務法人川口国際特許事務所
審査請求日	平成27年1月26日 (2015.1.26)	(72) 発明者	アレリー、クリスチャン
早期審査対象出願			フランス国、57283・メジエールレ
			ーメス・セデックス、ボワ・ロメンヌーベ
			・ペ・30320、アルセロールミタル・グ
			ローバル・リサーチ・アンド・デベロップ
			メント
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウム製構成部品および Zn Al Mg 合金被膜を有する鋼鉄製構成部品の組立体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミニウムを主体とした構成要素(2)および鋼鉄製の構成要素(3)の組立体(1)であって、鋼鉄製の構成要素(3)がこの表面の少なくとも1つに、2.3重量%から3.3重量%までのマグネシウム、3.5重量%から3.9重量%までのアルミニウムを含む亜鉛-アルミニウム-マグネシウム合金製の金属被膜を備え、金属被膜の残り部分が、亜鉛、不可避免的な不純物および場合により Si、Sb、Pb、Ti、Ca、Mn、Sn、La、Ce、Cr、Ni または Bi の中から選択される1つ以上の別の元素からなり、鋼鉄製の構成要素(3)の被覆された表面が、アルミニウムを主体とした構成要素(2)と少なくとも部分的に接触している組立体(1)。

【請求項 2】

少なくとも部分的な接触が、厚さが5mm未満の接着剤および/またはシーリング材の層によって実現されている、請求項1に記載の組立体(1)。

【請求項 3】

亜鉛-アルミニウム-マグネシウム合金製の金属被膜が、2.3重量%から3.3重量%までのマグネシウムおよび3.6重量%から3.9重量%までのアルミニウムを含み、金属被膜の残り部分が、亜鉛、不可避免的な不純物および場合により Si、Sb、Pb、Ti、Ca、Mn、Sn、La、Ce、Cr、Ni または Bi の中から選択される1つ以上の別の元素からなる、請求項1または2に記載の組立体。

【請求項 4】

アルミニウムを主体とした構成要素(2)および鋼鉄製の構成要素(3)が、圧着によって組み立てられる、請求項1から3のいずれか一項に記載の組立体(1)。

【請求項 5】

請求項1から4のいずれか一項に記載の少なくとも1つの組立体(1)を含む、車両用の部品。

【請求項 6】

車両ドアを構成する、請求項5に記載の部品であって、アルミニウムを主体とした構成要素(2)が前記車両ドアの外側部分を構成し、鋼鉄製の構成要素(3)が前記車両ドアの内側部分を構成する、部品。

10

【請求項 7】

請求項5または6に記載の少なくとも1つの部品を含む、車両。

【請求項 8】

請求項1から4のいずれか一項に記載の組立体(1)または請求項5または6のいずれか一項に記載の部品の製造のための、鋼鉄製の部品の使用であって、鋼鉄製の部品がこの表面の少なくとも1つに、2.3重量%から3.3重量%までのマグネシウム、3.5重量%から3.9重量%までのアルミニウムを含む亜鉛-アルミニウム-マグネシウム合金製の金属被膜を備え、金属被膜の残り部分が、亜鉛、不可避免的な不純物および場合によりSi、Sb、Pb、Ti、Ca、Mn、Sn、La、Ce、Cr、NiまたはBiの中から選択される1つ以上の別の元素からなる、使用。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルミニウムを主体とした部品および鋼鉄製の部品の組立体であって、鋼鉄製の該部品がこの表面の少なくとも1つに、アルミニウムを主体とした部品と少なくとも部分的に接触するように配置された、亜鉛-アルミニウム-マグネシウム合金製の被膜を備える、組立体に関する。

【背景技術】

【0002】

こうした組立体は例えば、ドア開口部等の車体部品の製造における使用向けのものであるが、これに限定されるわけではない。

30

【0003】

亜鉛を本質的に含む金属被膜は伝統的に、腐食に対する良好な保護性を求めて使用されてきた。被膜へのマグネシウムの添加がこうした被膜の耐食性を顕著に増大させると、被膜の厚さを低減することができるようになりまたは経時での腐食に対して保護をより確実にすることができるようになる。さらに、アルミニウムの添加は、耐食性の改善も可能にする。

【0004】

CO₂排出削減のために重量の低減を追い求める恒常的な必要性は、特にアルミニウムと亜鉛によって被覆された鋼鉄とを組み合わせた複合的な解決策を追い求める必要性につながる。しかしながら、このような組合せは、これら2つの材料のガルバニック対形成により、複雑な腐食現象を生む。

40

【0005】

特許出願EP2141255は組立体を開示しており、ここで、このプロセスは、特に0.8重量%から10重量%の間で変動する量のマグネシウムを鋼鉄被膜に添加することを含む。この同じ被膜への0.8%から3.5%までのアルミニウムの添加もまた想定できる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

50

【特許文献１】欧州特許第２１４１２５５号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

しかしながら、こうした組立体の耐食性は、経時であまりに低く留まり続けており、したがって、この耐食性を改善する必要性がある。

【０００８】

この目的の達成のために、本発明は、請求項１に記載の組立体および請求項６に記載のこの使用に関する。

【０００９】

組立体は、請求項２または請求項３に記載の特徴も含まれてもよい。

【００１０】

本発明は、請求項４または５に記載の部品、請求項６に記載の車両および請求項７に記載の使用にも関する。

【００１１】

ここで本発明を、添付図面を参照しながら、情報提供のみを目的として与えられており限定されず、例示によって説明する。

【図面の簡単な説明】

【００１２】

【図１】本発明による組立体を概略的に示す図である。

【図２】従来技術による組立体と比較した、本発明による組立体内部のアルミニウムパネルの腐食の平均的な深さの推移を描写している測定値曲線を示す図である。

【図３】従来技術に基づいた組立体と比較した、本発明による組立体のガルバニック対形成の電流密度の推移を描写している測定値曲線を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【００１３】

本発明による組立体１は第１に、アルミニウムを主体とした第１の構成要素を含み、ここで第１の構成要素はパネル２の形態になっている。アルミニウムを主体とした第１の構成要素は、少なくとも８５重量％のアルミニウムを含む純アルミニウムおよびすべてのアルミニウム合金を包含することを意図されており、純アルミニウムおよびすべてのアルミニウム合金の中には、合金化添加剤構成要素を全く含まないアルミニウムおよび様々な組成の合金を含む１０００番台から７０００番台までの系統を含める：

- 合金化元素を含まないアルミニウム：１０００番台
- アルミニウム＋銅：２０００番台
- アルミニウム＋マンガン：３０００番台
- アルミニウム＋ケイ素：４０００番台
- アルミニウム＋マグネシウム：５０００番台
- アルミニウム＋マグネシウム＋ケイ素：６０００番台
- アルミニウム＋亜鉛＋マグネシウム：７０００番台

【００１４】

このパネル２は、本発明による組立体の将来の使用に適合された適切な寸法を有する。好ましい実施形態において、論題の組立体１は、車両ドアに組み入れられており、アルミニウムを主体としたパネルが車両の外面に配置されている。

【００１５】

アルミニウムを主体としたパネル２はこの表面の少なくとも一部に、車両のホワイトボディに通例施される被膜等のリン酸塩処理方式および／または電気泳動方式による被膜のような、１つ以上の保護被膜をさらに含むことができる。被覆された鋼鉄製の第２の構成要素３を用いた組立ては一般に、リン酸塩処理による被覆および／または電気泳動による被覆といった種類の被覆を含む浴の中をホワイトボディが通り抜ける前に実施され、この結果、組立領域の外側に位置する部品のみが被覆される。

10

20

30

40

50

【0016】

したがって、本発明による組立体の第2の構成要素は、鋼鉄製の構成要素3であり、鋼鉄製の該構成要素3はこの表面の少なくとも1つに、2.3重量%から3.3重量%までのマグネシウム、3.5重量%から3.9重量%までのアルミニウムを含む亜鉛-アルミニウム-マグネシウム合金製の金属被膜を備え、金属被膜の残り部分は、亜鉛、不可避免な不純物および場合によりSi、Sb、Pb、Ti、Ca、Mn、Sn、La、Ce、Cr、NiまたはBiの中から選択される1つ以上の別の元素からなる。

【0017】

別の元素のそれぞれに関する重量基準での含量は、一般に0.3%未満である。別の元素はとりわけ、被膜の延性または鋼鉄製構成要素への被膜の接着性を改善する能力を提供することができる。被膜の特性に対するこれらの元素の効果を知っている当業者ならば、さらなるまたは補完的な所望の目標に応じてこれらの元素を使用することも知っている。

【0018】

被膜は最後に、例えば溶融めっき法が使用された場合のめっき浴に由来する残留元素を含む場合がある。被膜は、供給原料の鋳塊に由来する不純物によって汚染され得または鋼鉄製構成要素がめっき浴の中を通り抜けたことにより生じた不純物によって汚染される場合がある。これらの中でも鉄は特に言及され得、鉄の含量は被膜中で5重量%にも達することがあり、一般に2重量%から4重量%の間である。

【0019】

好ましい実施形態において、被膜は、2.3重量%から3.3重量%までのマグネシウムおよび3.6重量%から3.9重量%までのアルミニウムを含む。

【0020】

好ましい実施形態において、金属被膜中でのマグネシウムとアルミニウムとの重量比は、厳密に1以下であり、好ましくは厳密に1未満であり、より好ましくは厳密に0.9未満である。

【0021】

金属被膜は一般に、30 μm (ミクロン) もしくは25 μm 以下3 μm もしくは5 μm 以上の厚さを有する。

【0022】

上記で先述した通り、2つの構成要素2、3は、鋼鉄製の構成要素3の被覆された表面が、アルミニウムを主体とした構成要素2と少なくとも部分的に接触するようなやり方で組み立てられる。好ましい実施形態において、組立は特に、図1において示された実施例において組立体1によって形成されたドアの下側部分のところに配置されている組立領域5の中で、2つの構成要素を圧着すること等、機械的方法によって行うことができる。

【0023】

このような圧着は、図1において示されているように、他の構成要素を取り巻くように構成要素のうちの1つを簡素に折り曲げることからなり得、図1において、構成要素2は構成要素3を覆うように配置されている。当然ながら、当業者に知られたその他の任意の種類の機械的組立てを実施することができる。

【0024】

構成要素2、3の一方または他方に加えられる機械的応力が他方の構成要素3、2に伝達されるようになった組立体を可能にする、接着剤または構造用シーリング材を用いた構造接合により、本発明によるパネルを組み立てることもできる。接着剤および/またはシーリング材の層が非常に薄い(一般に5 mm未満であり、さらには1 mm未満であり、さらには200 μm 未満である)ため、接合されたこのような組立体は、簡素な機械的組立体と同じようにして、2つの構成要素2、3と接触することになると考えられている。

【0025】

非常に明白ながら、組立体の頑健性を向上させるために構造接合と機械的組立てを組み合わせることができる。

【0026】

本発明による組立体の使用によって得られた高い性能を強調するために、いくつかの実施形態の具体例を、従来技術に基づいた組立体と比較して詳述する。

【実施例】

【0027】

詳述される実施形態の例のすべてにおいて、組立体供試品は、アルミニウム A A 6 0 6 1 製のパネルと変更可能な組成のアルミニウム - 亜鉛 - (マグネシウム) 合金によって被覆された鋼鉄パネルとを組み立てて作り出し、被膜は、 $7.5\text{ }\mu\text{m}$ の均一な厚さを有していた。

【0028】

これらの組立体は、幅 10 cm 高さ 20 cm のサイズを有する、被覆された第 1 の鋼鉄パネルからなる。これらの組立体は、幅 10 cm 高さ 4 cm のサイズを有し 1 mm の厚さを有するアルミニウムパネルを接合によって組み立てられる。アルミニウムパネルは、鋼鉄パネルの中心に配置されており、接着剤の存在によるこれら 2 枚のパネル間の間隔は $120\text{ }\mu\text{m}$ であり、自動車両のドアにある組立体のような組立体をまねている。塗装されていない 2 枚の張り板が互いに向き合っている活性領域は、幅 6 cm 高さ 4 cm の寸法を有する。銅線は、これら 2 枚の張り板を電氣的に接触させ、この結果、活性領域内での電界腐食を模擬実験できるようにするために、これら 2 枚の張り板を連結している。

【0029】

これら 2 枚の張り板の不活性領域は、リン酸塩処理を行った後に電気泳動を行って得られた塗料によって保護されている。リン酸塩処理は、Chemetal 社の製品：(i) 脱脂剤 Gardoclean S5176 + 添加剤 H7352、(i i) 清澄剤 Gardolene ZL6、(i i i) リン酸塩処理浴 Gardobond R24TA を用いて、3 つのステップにより実施される。電気泳動は、PPG 社の製品：接合剤 W772 + 添加剤 P978； $T = 32$ ； $t = 150$ 秒； $U = 200\text{ V}$ ；蒸解： $T = 180$ ；継続時間 = 35 分；電気泳動厚さ： $20\text{ }\mu\text{m}$ を用いて実施した。

【0030】

腐食試験

使用される試験は、各サイクルが一週間継続する一連の処理サイクルを供試品に施し、続いて各 24 時間のサブサイクル A、B および C を施すことを行う、VDA 233 - 102 試験である。

- サイクル A： 35 において塩水噴霧用ミストの存在下に置くことによる 3 時間の処理を用いたサイクル；

- サイクル B： 25 から 50 の間で変動する温度および 70% から 95% の間で変動する相対湿度における、塩水噴霧用ミストを用いた処理をしない 24 時間のサイクル；

- サイクル C： -15 から 50 の間で変動する温度および 70% から 95% の間で変動する相対湿度における、塩水噴霧用ミストを用いた処理をしないサイクル

使用される食塩水は、1 重量の % 塩化ナトリウムを含む水溶液である。

【0031】

ガルバニック対形成試験

アルミニウムおよび被覆された鋼鉄の組立体によって発生するガルバニック電流密度を評価するために、無抵抗電流計 (Bio - Logic Potentiostat VM P3) を間に置くことにより、電気泳動処理によって被覆された領域内のアルミニウムパネルと、被覆された鋼鉄パネルの下側領域とを電氣的に接続することが必要である。

【0032】

レーザー式三角測量試験

先述した組立体供試品の中に含まれている被覆された鋼鉄パネルの領域における腐食度合いを評価するために、測定を実施して、レーザー式三角測量により供試品の表面全体にわたってアルミニウムにおける腐食によるエッチングの深さを測定した後、マイクロメートル換算での最大実測値を測定から抜き出す。

【0033】

試験

アルミニウムパネルおよび上記で先述したような変更可能な組成の亜鉛 - アルミニウム - (マグネシウム) 合金によって被覆された鋼鉄パネルの組立体供試品を製造し、次いで V D A 2 3 3 - 1 0 2 試験を受けさせた。

【 0 0 3 4 】

各サイクルの終了時、第 1 の供試品には、レーザー式三角測量法により、アルミニウム製構成要素における腐食によるエッチングの深さの測定を行った。

【 0 0 3 5 】

6 サイクルおよび 1 2 サイクル時点での結果は、表 1 の中に要約して提示しており、サイクルごとの詳細な結果は、図 2 の中に提示している。

10

【 0 0 3 6 】

第 2 の供試品には続いて、ガルバニック対形成の電位の測定を行った。6 サイクルおよび 1 2 サイクル時点での結果は、表 2 の中に要約して提示しており、サイクルごとの詳細な結果は、図 3 の中に提示している。

【 0 0 3 7 】

【表 1】

表1-腐食によるエッチングの最大深さ

供試品	Alの重量%	Mgの重量%	6サイクル後のP (μm)	12サイクル後のP (μm)
1	0.3	0	550	660
2	1.5	1.5	460	570
3	3.7	3.0	30	310

20

【 0 0 3 8 】

供試品 3 は、比較試験 1 および 2 よりはるかにずっと良好な結果を達成できるようにすることが見出される。確かに、耐食性のある程度の改善が 1 2 サイクル後に供試品 2 と供試品 1 との間で実際に観察されるが、供試品 3 において得られた改善は、著しく程度が増しており、全くもって非常に驚くべきものである。さらに、6 サイクル完了時の結果を検討しようとしたならば、本発明による試験と比較試験との間に極めて著しい挙動の差異が明瞭に指し示されており、アルミニウム製構成要素における腐食によるエッチングの最大深さは、1 5 倍を超える差がある。

30

【 0 0 3 9 】

【表 2】

表2-ガルバニック対形成

供試品	Alの重量%	Mgの重量%	6サイクル後のQ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2/\text{時間}$)	12サイクル後のQ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2/\text{時間}$)
1	0.3	0	3 800	8 470
2	1.5	1.5	540	5 900
3	2.0	2.0	490	5 900
4	3.7	3.0	80	330

40

【 0 0 4 0 】

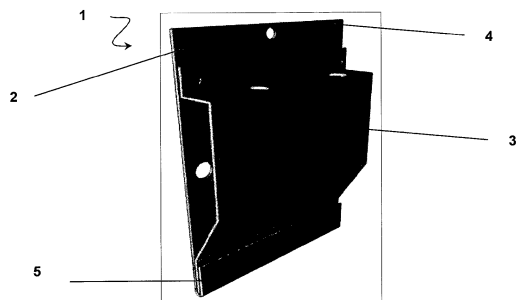
供試品 4 は、比較試験 1 から 3 よりはるかにずっと良好な結果を達成できるようにすることが判る。確かに、耐食性のある程度の改善が供試品 2 および 3 と供試品 1 との間で実

50

際に観察されるが、供試品 4 において得られた改善は、この場合においてもやはり著しく程度が増しており、特に供試品 2 より高いアルミニウム含量およびマグネシウム含量を含む供試品 3 が、最終的には供試品 2 の性能水準と同一の性能水準を示しているが、このことからアルミニウム含量およびマグネシウム含量のさらなる増大が特にこれらの比率で性能水準を改善することが予想されないので、全くもって非常に驚くべきものである。

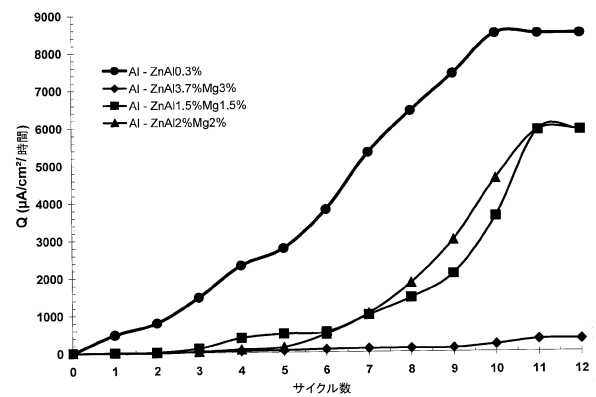
【図 1】

Figure 1



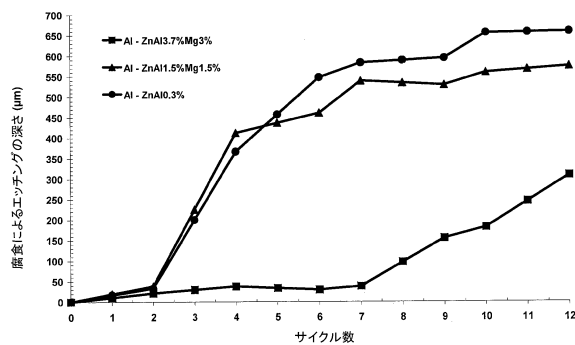
【図 3】

Figure 3



【図 2】

Figure 2



フロントページの続き

- (72)発明者 コフィグニー - グレゴワール, アストリッド
フランス国、5 7 5 2 5 ・タランジュ、リュ・デ・コロンプ・2 5 .
(72)発明者 ドダ, ロランス
フランス国、5 7 1 6 0 ・ロゼリユ、リュ・デュ・ショーフル、9
(72)発明者 モレル, ステファーン
フランス国、5 7 0 7 0 ・メッス、リュ・ビルジニ・デュ・ベルジエ、2 1

審査官 國方 康伸

- (56)参考文献 欧州特許出願公開第2 1 4 1 2 5 5 (E P , A 1)
欧州特許出願公開第1 8 0 6 2 0 0 (E P , A 1)
特開2 0 0 8 - 2 2 1 2 2 7 (J P , A)
特開2 0 0 6 - 1 7 5 5 0 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 2 3 C 2 / 0 0 - 2 / 4 0
C 2 2 C 1 8 / 0 0 - 1 8 / 0 4
B 6 0 J 5 / 0 0
B 2 3 K 1 1 / 0 0 - 1 3 / 0 8