

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                             |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>(51) 国際特許分類 5</b><br><b>C23C 28/00, 22/73, C23F 1/20</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | <b>A1</b>                                                                                                                                                                                                                         | <b>(11) 国際公開番号</b><br><b>WO 93/05199</b><br><br><b>(43) 国際公開日</b><br>1993年3月18日(18.03.1993) |
| <b>(21) 国際出願番号</b><br>PCT/JP92/01131<br><b>(22) 国際出願日</b><br>1992年9月4日(04.09.92)<br><br><b>(30) 優先権データ</b><br>特願平3/253127 1991年9月4日(04.09.91) JP<br><br><b>(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)</b><br>古河アルミニウム工業株式会社<br>(FURUKAWA ALUMINUM CO., LTD.)(JP/JP)<br>古河電気工業株式会社<br>(THE FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.)(JP/JP)<br>〒100 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP)<br>川崎製鉄株式会社<br>(KAWASAKI STEEL CORPORATION)(JP/JP)<br>〒651 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号 Hyogo, (JP)<br><b>(72) 発明者; および</b><br><b>(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)</b><br>難波江元広(NABAE, Motohiro)(JP/JP)<br>石田洋治(ISHIDA, Yoji)(JP/JP)<br>〒100 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号<br>古河アルミニウム工業株式会社内 Tokyo, (JP)<br>栗原正明(KURIHARA, Masaaki)(JP/JP)<br>〒100 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号<br>古河電気工業株式会社内 Tokyo, (JP)                                                                                                                                                                       | <b>(74) 代理人</b><br>弁理士 鈴江武彦, 外(SUZUYE, Takehiko et al.)<br>〒100 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号<br>鈴榮内外国特許事務所内 Tokyo, (JP)<br><br><b>(81) 指定国</b><br>CA, DE(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許),<br>IT(欧州特許), JP, KR, SE(欧州特許), US.<br><br>添付公開書類 国際調査報告書 |                                                                                             |
| <b>(54) Title : ALUMINUM ALLOY SHEET FOR AUTOMOTIVE BODY AND PRODUCTION THEREOF</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                             |
| <b>(54) 発明の名称</b> 自動車ボディー用アルミニウム合金板およびその製造法<br><b>(57) Abstract</b><br><br>An aluminum alloy sheet for automotive bodies, wherein the alloy contains 2-10 wt.% of magnesium and the sheet comprises a metallic aluminum base, an aluminum phosphate coating formed thereon, an aluminum oxide coating further formed thereon, and further, if necessary, an oily layer formed as the uppermost layer. A process for producing the above sheet which comprises the steps of treating a sheet of an aluminum alloy containing 2-10 wt.% of magnesium with an acid having a pH of 4 or less to remove the magnesium oxide coating from the surface of the sheet, treating the resultant sheet with a phosphate solution to form an aluminum phosphate coating between the metallic base and the aluminum oxide coating, and further, if necessary, forming an oily layer as the uppermost layer. |                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                             |

(57) 要約

本発明は、Mgを2～10重量%含有するアルミニウム合金板の金属アルミニウム基体と、基体上に形成されたアルミニウムのリン酸塩皮膜と、リン酸塩皮膜上に形成された酸化アルミニウム膜とを具備し、さらに必要に応じて最上層に油膜を具備する自動車ボディー用アルミニウム合金板を提供する。

本発明は、Mgを2～10重量%含有するアルミニウム合金板をpH4以下の酸で処理して板表面の酸化マグネシウム膜を除去する工程と、酸処理された処理板をリン酸塩溶液で処理して金属基体と酸化アルミニウム膜との間にアルミニウムのリン酸塩皮膜を形成する工程とを具備し、必要に応じて最上層に油を塗布する工程とを具備する自動車ボディー用アルミニウム合金板の製造方法を提供する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

|    |           |    |             |    |           |
|----|-----------|----|-------------|----|-----------|
| AT | オーストリア    | FI | フィンランド      | MR | モーリタニア    |
| AU | オーストラリア   | FR | フランス        | MW | マラウイ      |
| BB | バルバドス     | GA | ガボン         | NL | オランダ      |
| BE | ベルギー      | GB | イギリス        | NO | ノルウェー     |
| BF | ブルキナファソ   | GN | ギニア         | NZ | ニュージーランド  |
| BG | ブルガリア     | GR | ギリシャ        | PL | ポーランド     |
| BJ | ベナン       | HU | ハンガリー       | PT | ポルトガル     |
| BR | ブラジル      | IE | アイルランド      | RO | ルーマニア     |
| CA | カナダ       | IT | イタリア        | RU | ロシア連邦     |
| CF | 中央アフリカ共和国 | JP | 日本          | SD | スーダン      |
| CG | コンゴ       | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | SE | スウェーデン    |
| CH | スイス       | KR | 大韓民国        | SK | スロヴァキア共和国 |
| CI | コートジボワール  | LI | リヒテンシュタイン   | SN | セネガル      |
| CM | カメルーン     | LK | スリランカ       | SU | ソヴィエト連邦   |
| CS | チェコスロヴァキア | LU | ルクセンブルグ     | TD | チャード      |
| CZ | チェコ共和国    | MC | モナコ         | TG | トーゴ       |
| DE | ドイツ       | MG | マダガスカル      | UA | ウクライナ     |
| DK | デンマーク     | ML | マリ          | US | 米国        |
| ES | スペイン      | MN | モンゴル        |    |           |

## 明 細 書

自動車ボディー用アルミニウム合金板およびその製造方法

発明の分野

本発明は自動車用、特に自動車ボディーに使用されるアルミニウム合金板およびその製造方法に関する。

従来技術の説明

近年、自動車の燃費向上や高性能化を目的として車体重量を低減することが望まれており、これに伴い、従来使用されている鉄鋼材料に代わって比重が鉄の約  $1/3$  であるアルミニウム材料の使用が増加している。アルミニウム材料は軽量であるばかりではなく、耐食性、加工性、表面処理性等に優れ、さらに再生が容易であるので、自動車用材料として最も注目されている。アルミニウム材料は、現在自動車ボディー、ホイール、バンパー、熱交換器、エンジン等に用いられており、さらに適用範囲も拡がりつつある。

例えば、アルミニウム合金板を自動車用ボディーに用いる場合には、成形性、溶接性、接着性、塗装後の耐食性、美観等が要求される。アルミニウム合金板を用いて自動車用ボディーを製造する方法は従来の鉄鋼板を用いる場合と基本的には同じであり、以下に示す通りである。

## ① 成形

コイル状のアルミニウム合金板もしくはコイル体から所定寸法に切断したアルミニウム合金板を所定形状に成形する。

## ② 接合

溶接および／または接着によりボディーに設置される部材

と接合する。その際、従来の鉄鋼材料からなる部材と組み合わせて次工程に流す。

### ③ 表面処理

- i) アルカリ系洗浄剤を用いて脱脂
- ii) 水洗
- iii) コロイダルチタン酸塩処理等による表面調整
- iv) リン酸亜鉛処理による化成処理
- v) 水洗

(ここで、必要に応じてクロム酸系溶液による「後処理」を実施)

- vi) 乾燥

### ④ 塗装

- i) 電着塗装による下塗り
- ii) 中塗り
- iii) 上塗り

### ⑤ 臓装

骨格部材に各パーツを取り付ける。

以上の①～⑤の工程を経て自動車用ボディーが製造される。

素材としてのアルミニウム合金板は、鑄造→ソーキング→熱間圧延→冷間圧延→仕上焼鈍（焼鈍は冷間圧延中に行う場合もある）を経て通常の工程で製造され、コイル状体または所定の寸法に切断した後板材の状態で成形に供される。

しかしながら、上記の方法により得られる自動車ボディー用アルミニウム合金板には以下に示すような問題がある。

第1に加工性の問題である。上記アルミニウム合金材料は、

自動車ボディー用材料として主流である鉄鋼材料と比べて加工性が悪い。このため、厳しい加工が施されると、割れや肌荒れ等が発生する。したがって、使用できる部材が限定されてしまう。

第2に接着性の問題である。苛酷な環境において耐久試験を行うと、接合部で剥離が生じたり、接合部での接着強度が所望の値を下回る。したがって、安全性や信頼性に問題がある。

第3に溶接性の問題である。スポット溶接の際に、連続して溶接できる打点の数が少なく、溶接性が悪い。このため、溶接器具、特に電極のメンテナンスの回数が多くなり、生産性を低下させる。

第4に塗膜密着性の問題である。塗装後苛酷な環境において耐久試験を行うと、塗膜が剥離したり、膨れが生じて外観上美観を損なう。

第5に耐食性の問題である。塗装後苛酷な環境において耐久試験を行うと、糸状の腐食 (Filiform corrosion) が生じ易くなり、外観上美観を損なうばかりでなく、さらにこれが進むと性能も低下する。

自動車ボディー用材料は、アルミニウム材料単独で使用する場合と、アルミニウム材料を鉄鋼材料と組み合わせて使用する場合とがあり、前述のごとくこれらの塗装の下地処理としてリン酸亜鉛処理が多く実施される。この場合、塗膜密着性不良および耐食性不良は、特にこの下地処理性に関係する。

#### 発明の概要

上記の種々の問題の原因は、アルミニウム合金板上に生成する酸化膜であることが発明者らの研究により確認されている。アルミニウムの酸化膜の構造は、アルミニウム合金組成に大きく影響されることが分かった。例えば、自動車ボディ用アルミニウム合金板のようにMgを0.3～10重量%含有する材料では、その合金板表面に酸化膜が存在しており、この酸化膜はアルミニウム酸化物および／または水酸化物だけでなくマグネシウム酸化物および／または水酸化物も共存している。このマグネシウム酸化物および／または水酸化物は、溶接性、接着性、塗膜密着性、耐食性に悪影響を及ぼすことが確認された。

アルミニウム酸化物は、大きく分けて2種類あり、1つはアモルファス状態の酸化膜( $Al_2O_3$ )、他の一つは結晶性の酸化膜である。この結晶性酸化膜はその生成雰囲気によって様々な相となるが、代表的な相はGibbsite( $\gamma-Al(OH)_3$ )、Bayerlite( $\alpha-Al(OH)_3$ )、Boehmite( $\gamma-AlOOH$ )等である。このような2種類の酸化膜は、摩擦抵抗が異なっており、結晶性の酸化膜の摩擦抵抗はアモルファス状態の酸化膜の摩擦抵抗よりも小さい。このため、結晶性の酸化膜の方が潤滑性が良好である。また、圧延後のアルミニウム合金板表面にはこのような2種類の酸化膜が混在しており、上記結晶性の酸化膜は湿潤雰囲気で高温に曝された時に生ずる。

アルミニウム合金板の製造において、熱間圧延工程でこのような結晶性の酸化膜が生成することが判明している。これ

は熱間圧延工程では、一般に水性の圧延油を使用して200℃以上で圧延されるからと考えられている。その後、結晶性の酸化膜は後工程の圧延処理で碎かれて延ばされるが、アルミニウム素地に埋め込まれた形で最終の板材まで残留することになる。

また、発明者らの研究により溶接性、接着性、塗膜密着性、および耐食性は、アルミニウム合金板上のアルミニウム酸化物とマグネシウム酸化物の2種類の酸化物により影響されることが分かった。特に、マグネシウム酸化物が多く存在すると上記特性に悪影響を及ぼすことが分かった。

本発明の目的は、アルミニウム合金板上のマグネシウム酸化物をできる限り除去処理して特性の向上を図り、前記除去処理時後加工までに長時間放置してもマグネシウム酸化物の生成を防止して特性の経時変化の少ない自動車ボディー用アルミニウム合金板を提供することである。

この目的を達成するために、本発明はMgを2～10重量%含有するアルミニウム合金板の金属アルミニウム基体と、該基体上に形成されたアルミニウムのリン酸塩皮膜と、リン酸塩皮膜上に形成された酸化アルミニウム膜とを具備するものであり、必要に応じてさらに該酸化アルミニウム膜上に油膜とを具備する自動車ボディー用アルミニウム合金板を提供する。

また本発明の目的は、特性の経時変化の少ないアルミニウム合金板を効率良く得ることができる自動車ボディー用アルミニウム合金板の製造方法を提供することである。

この目的を達成するために、本発明はMgを2～10重量%含有するアルミニウム合金板の表面をpH4以下の酸で処理して板表面の酸化膜のうち酸化マグネシウム膜を除去する工程と、酸処理された処理板をリン酸塩溶液で処理して金属アルミニウム基体と酸化アルミニウム膜との間にアルミニウムのリン酸塩皮膜を形成する工程とを具備するものであり、必要に応じてさらに酸化アルミニウム膜上に油を塗布して油膜を形成する工程とを具備する自動車ボディー用アルミニウム合金板の製造方法を提供する。

#### 好ましい態様の説明

本発明において、Mgを2～10重量%含有するアルミニウム合金としては、例えばJIS A5052合金、JIS A5182合金、JIS A5082合金、JIS A5083合金、JIS A5086合金、さらにAl-8重量%Mg合金等を用いることができる。Mg量を2～10重量%に限定した理由は、2重量%未満では強度が弱く、また10重量%を超えると板材の製造が困難となるからである。

前述のごとく、普通の方法で製造された前記アルミニウム合金板の表面には、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムの酸化膜が存在している。

本発明においては、まずアルミニウム合金板の金属アルミニウム基体上に当初から存在する酸化アルミニウムおよび酸化マグネシウムのうち、酸処理によって酸化マグネシウムのみを除去する。この処理に使用する酸のpHは4以下に設定する。これは、pHが4以下であれば基体金属であるアルミ

ニウムおよび板表面の酸化アルミニウムを溶解せずに板表面の酸化マグネシウムのみを溶解させることができるからである。これにより、熱間圧延時に生成した潤滑性の高い結晶性酸化アルミニウムを残存させることができる。このような酸としては、0.5～30重量%の硝酸、0.5～30重量%の硫酸を用いることができる。

本発明において、酸化マグネシウムの除去の程度は、金属基体上の全酸化物における酸化マグネシウムの重量比が20重量%以下であることが好ましい。全酸化物における酸化マグネシウムの重量比が20重量%を超えると接着時に酸化マグネシウム膜自身が脆弱層（剥離部）として働き、接着強度を低下させる。また、溶接時に電気抵抗が大きくなり、溶接器具の電極を損傷させ、連続使用時にナゲットと呼ばれる溶着部が小さくなり、所望の強度が得られなくなる。さらに、塗装下地処理であるリン酸塩処理を施した際のリン酸亜鉛皮膜の形成量が少なく、リン酸亜鉛結晶が粗大化して塗装後の密着性、耐食性を低下させる。

前記酸処理によって板表面の酸化マグネシウムを除去した後には、アルミニウム合金板の金属基体上には、大部分当初から存在している酸化アルミニウム膜が残ることになる。

この酸化アルミニウム膜の厚さは10～200オングストロームであることが好ましい。これは、酸化アルミニウム膜の厚さが10オングストローム未満であるとスポット溶接時に電気抵抗が小さすぎ、十分な発熱が得られないのでナゲットが形成せず、厚さが200オングストロームを超えると接

着時に酸化アルミニウム膜自身が脆弱層として働き、接着強度を低下させるからである。また、スポット溶接時においては電気抵抗が大きすぎ、電極が損傷して連続して打点できる数が少なくなるからである。

また、酸化アルミニウム膜の表面粗さは、 $R_a$ （平均粗さ）で  $0.1 \sim 2.5 \mu m$ 、 $R_{max}$ （最大粗さ）で  $0.5 \sim 40 \mu m$  であることが好ましい。 $R_a$  が  $0.1 \mu m$  未満および  $R_{max}$  が  $0.5 \mu m$  未満であると成形時に供給される潤滑油の保持性が悪く、成形性が低下し、さらに接着時においては付着面積が小さいので接着性も低下する。一方、 $R_a$  が  $2.5 \mu m$  を超えおよび  $R_{max}$  が  $40 \mu m$  を超えると塗装後の塗膜表面の平滑性（鮮映性）が低下し、外観上商品価値を低下させる。

前述のごとく、酸処理によって板表面の酸化マグネシウムを除去したのち、次にこの処理板をリン酸塩溶液で処理して、アルミニウム合金板の金属基体と酸化アルミニウム膜との間にアルミニウムのリン酸塩皮膜を形成する。アルミニウムのリン酸塩皮膜の厚さは、1 オングストロームから 5 オングストローム程度である。なお、単分子膜の状態でもアルミニウムのリン酸塩皮膜が存在すれば十分な効果が得られる。アルミニウムのリン酸塩皮膜の膜厚は、リン酸塩溶液の濃度を  $0.01 \sim 5$  重量%、液温を  $20^\circ C$  以上、処理時間 2 秒以上の範囲で条件を設定することにより調節することができる。

アルミニウムのリン酸塩皮膜を形成する際に使用される処理液としては、リン酸イオンまたはリン酸塩を含有した溶液

を用いることができる。このような溶液としては、リン酸ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム等の少なくとも1種を0.01重量%以上含有した溶液が挙げられる。

このようにリン酸塩溶液で処理を施すことにより、放置による酸化マグネシウムの生成を防止でき、これによりアルミニウム合金板の特性の経時変化を抑制することができる。なお、基体上にもともと形成されている酸化アルミニウム膜はポーラスであるので、処理中リン酸塩溶液は酸化アルミニウム膜を通過して、基体であるアルミニウムと反応して金属アルミニウム基体と酸化アルミニウム膜との間に強固なアルミニウムのリン酸塩皮膜が形成される。

本発明においては、酸化アルミニウム膜上にさらに油を塗布することが好ましい。前記のアルミニウムのリン酸塩膜により前述のアルミニウム合金板の処理から成形加工まで長時間放置される場合でも酸化マグネシウムの生成は十分に防止できるが、油を塗布することによりさらにその成長を防止することができる。この油としては、エマルジョン系またはワックス系の防錆油等を用いることができる。また、油の塗布量は、板表面全体を均一に被覆する量であれば充分効果が期待できるが、実用上 $0.1 \text{ g/m}^2$ 以上、好ましくは $1 \text{ g/m}^2$ 程度である。

本発明の製造方法において、材料をコイル状体から所定寸法に切り出して板状体として、これに各処理を施してもよいが、コイル状体のまま連続的に各処理を施してもよい。特に、

連続的に処理を施す方が効率が良くかつ生産性良くアルミニウム合金板を製造することができる。

以下、本発明の効果を確認するために行った実施例について説明する。本発明は、以下の実施例によって何ら制約を受けるものではなく、以下の実施例および上記記載以外でも本発明の趣旨を逸脱しない限り当業者の知識に基づいて種々の変更、修正、改良等を加えても良い。

#### 実施例 1

J I S A 5 1 8 2 合金 ( A 1 - 0 . 3 重量 % M n - 4 . 5 重量 % M g 合金 ) 材料に溶解、鑄造してインゴットを作製し、このインゴットに均質化処理、熱間圧延加工、冷間圧延加工、仕上げ焼鈍を順次施し、厚さ 1 . 0 mm の板材を作製した。

次いで、この板材に 5 重量 % 硝酸を用いてスプレー法により 10 秒間処理し、この板材を水洗して板材表面の酸化膜のうち酸化マグネシウム膜を除去し、乾燥を行った。

次に、0 . 1 重量 % ピロリン酸ナトリウム溶液を用いて、温度 40 °C、処理時間 300 秒間で処理して厚さ 5 オングストロームのアルミニウムのリン酸塩皮膜を金属アルミニウム基体とその上に形成されている酸化アルミニウム膜との間に形成してアルミニウム合金板 ( 本発明材 1 ) を得た。

得られた本発明材 1 について、処理後すぐ ( 1 週間程度放置後 ) 全酸化膜の厚さ ( 酸化マグネシウム膜と酸化アルミニウム膜との合計膜厚 )、全酸化膜における酸化マグネシウムの重量比、成形性、接着性、溶接性、塗膜密着性、耐食性を

調べた。その結果を下記表 1 に示す。さらに、本発明材 1 を温度 40℃、相対湿度 95% の恒温恒湿槽内に 90 日間放置し、放置後の本発明材 1 の上記特性の経時変化を調べた。その結果を下記表 1 に併記する。なお、各評価は以下のようにして行った。

(1) 全酸化膜の厚さおよび全酸化膜における酸化マグネシウムの重量比

ESCA (X 線光電子分光分析装置) により求めた。

(2) 成形性

本発明材 1 に対して JIS Z 2247 エリクセン試験 A 法を行い、そのエリクセン値 (mm) を測定した。

(3) 接着性

本発明材 1 を 25 × 100 mm に切断し、その 2 枚をラップ幅 13 mm で市販のエポキシ系接着剤を用いて貼り合わせ、170℃ で 30 分間焼き付ける。その後、JIS Z 2371 に準拠した塩水噴霧試験を 90 日間行い、塩水噴霧試験前後の引張剪断強さを測定し、下記式により求めた強度の残存率を算出した。

強度残存率 (%)

$$= (\text{試験後の剪断強さ} / \text{試験前の剪断強さ}) \times 100$$

(4) 溶接性

スポット溶接による連続打点数 (電極が損傷し、ナゲットが形成されなくなるまでの打点数) を調べた。

(5) 塗膜密着性

本発明材 1 から 70 × 150 mm の板を切り出し、弱アルカ

リ系脱脂剤を用いて45℃、30秒の脱脂を行い、水洗した後、コロイダルチタン系の液で室温で、30秒の表面調整を行い、そのままの状態です市販のリン酸亜鉛処理液で45℃、2分の化成処理を行う。その後、これを水洗、乾燥し、カチオン電着塗装による下塗り、吹き付けによる中塗り、および上塗りを行いサンプルを作製する。

このサンプルを50℃の温水中に20日間浸漬し、その後、JIS D0202に準拠した碁盤目試験(2mm×2mmの碁盤目を100個作製し、テープによる剥離試験)を行い、剥離せずに残った目の個数を以下のように示した。

残存個数／試験個数(100個)

#### (5) 耐食性

塗膜密着性試験のようにしてサンプルを作製し、サンプル表面に素地に達するクロスカット(×印)を入れ、JIS Z2371に準拠した塩水噴霧試験を24時間行い、その後、温度50℃で相対湿度95%の湿潤雰囲気中で2000時間放置した後、クロスカット部から発生した糸状腐食の最大長さを測定した。

#### 実施例2

0.1重量%ピロリン酸ナトリウムを用いて、温度40℃、処理時間300秒間で処理して厚さ5オングストロームのアルミニウムのリン酸塩皮膜を金属アルミニウム基体と酸化アルミニウム膜との間に形成する代わりに、0.05重量%リン酸ナトリウム溶液を用いて、温度90℃、処理時間10秒で処理して厚さ2オングストロームのアルミニウムのリン酸

塩皮膜を形成すること以外は実施例 1 と同様にしてアルミニウム合金板（本発明材 2）を得た。

得られた本発明材 2 について、全酸化膜の厚さ、全酸化膜における酸化マグネシウムの重量比、成形性、接着性、溶接性、塗膜密着性、耐食性、およびその経時変化を実施例 1 と同様にして調べた。その結果を下記表 1 に併記する。

### 実施例 3

0.1 重量%ピロリン酸ナトリウム溶液を用いて、温度 40℃、処理時間 300 秒間で処理して厚さ 5 オングストロームのアルミニウムのリン酸塩皮膜を金属アルミニウム基体と酸化アルミニウム膜との間に形成する代わりに、3 重量%ピロリン酸ナトリウム溶液を用いて、温度 50℃、処理時間 120 秒で処理して厚さ 5 オングストロームのアルミニウムのリン酸塩皮膜を形成すること、並びに酸化アルミニウム膜（最上層）に粘度 3 cSt のエマルジョン系防錆油を塗油量  $1 \text{ g/m}^2$  で塗布すること以外は実施例 1 と同様にしてアルミニウム合金板（本発明材 3）を得た。

得られた本発明材 3 について、全酸化膜の厚さ、全酸化膜における酸化マグネシウムの重量比、成形性、接着性、溶接性、塗膜密着性、耐食性、およびその経時変化を実施例 1 と同様にして調べた。その結果を下記表 1 に併記する。

### 従来例 1

J I S A 5 1 8 2 合金材料に溶解、鑄造してインゴットを作製し、このインゴットに均質化処理、熱間圧延加工、冷間圧延加工、仕上げ焼鈍を順次施し、厚さ 1.0 mm の板材を

作製した。

次いで、この板材に5重量%硝酸を用いてスプレー法により10秒間処理し、この板材を水洗して板材表面の酸化膜のうち酸化マグネシウム膜を除去し、乾燥を行った。

次に、残った酸化アルミニウム膜上に粘度5 cStのエマルジョン系防錆油を塗油量 $1\text{ g/m}^2$ で塗布してアルミニウム合金板(従来材1)を得た。

得られた従来材1について、全酸化膜の厚さ、全酸化膜における酸化マグネシウムの重量比、成形性、接着性、溶接性、塗膜密着性、耐食性、およびその経時変化を実施例1と同様にして調べた。その結果を下記表1に併記する。

#### 従来例2

粘度5 cStのエマルジョン系防錆油に代えてワックス系防錆油を用いること以外は従来例1と同様にしてアルミニウム合金板(従来材2)を得た。

得られた従来材2について、全酸化膜の厚さ、全酸化膜における酸化マグネシウムの重量比、成形性、接着性、溶接性、塗膜密着性、耐食性、およびその経時変化を実施例1と同様にして調べた。その結果を下記表1に併記する。

#### 従来例3

J I S A 5 1 8 2 合金材料に溶解、鑄造してインゴットを作製し、このインゴットに均質化処理、熱間圧延加工、冷間圧延加工、仕上げ焼鈍を順次施し、厚さ1.0 mmの板材を作製した。

次いで、この板材に5重量%硝酸を用いてスプレー法によ

り 1 0 秒間処理し、この板材を水洗して板材表面の酸化膜のうち酸化マグネシウム膜を除去し、乾燥を行ってアルミニウム合金板（従来材 3）を得た。

得られた従来材 3 について、全酸化膜の厚さ、全酸化膜における酸化マグネシウムの重量比、成形性、接着性、溶接性、塗膜密着性、耐食性、およびその経時変化を実施例 1 と同様にして調べた。その結果を下記表 1 に併記する。

表 1

|                  | リン酸塩溶液 | #2<br>油              | 全酸化膜厚<br>(Å) |     | 酸化マグネシウム<br>重量比 (重量%) |    | 成 形 性<br>(mm) |      | 強度残<br>存率(%) |    | 連続打点数<br>(個) |      | 塗膜密着性   |         | 糸状腐食最<br>大長さ(mm) |     |
|------------------|--------|----------------------|--------------|-----|-----------------------|----|---------------|------|--------------|----|--------------|------|---------|---------|------------------|-----|
|                  |        |                      | A            | B   | A                     | B  | A             | B    | A            | B  | A            | B    | A       | B       | A                | B   |
| 本<br>発<br>明<br>材 | 1      | 0.1重量%<br>ピロリン酸ナトリウム | 85           | 95  | 3                     | 5  | 11.3          | 10.8 | 96           | 87 | 2700         | 2400 | 100/100 | 100/100 | 1.2              | 1.8 |
|                  | 2      | 0.05重量%<br>リン酸ナトリウム  | 82           | 98  | 2                     | 4  | 11.5          | 11.0 | 98           | 88 | 2800         | 2600 | 100/100 | 100/100 | 1.3              | 1.9 |
|                  | 3      | 3重量%<br>ピロリン酸ナトリウム   | 85           | 85  | 3                     | 3  | 11.3          | 11.3 | 95           | 95 | 2800         | 2800 | 100/100 | 100/100 | 1.1              | 1.1 |
| 従<br>来<br>材      | 1      | —<br>エマルジョン系<br>防錆油  | 80           | 135 | 3                     | 9  | 11.3          | 10.1 | 96           | 80 | 2700         | 2100 | 100/100 | 98/100  | 1.2              | 2.8 |
|                  | 2      | —<br>ワックス系<br>防錆油    | 80           | 110 | 3                     | 7  | 11.2          | 10.1 | 97           | 81 | 2800         | 2100 | 100/100 | 98/100  | 1.3              | 2.5 |
|                  | 3      | —                    | 80           | 155 | 3                     | 32 | 11.2          | 9.0  | 95           | 45 | 2800         | 400  | 100/100 | 73/100  | 1.2              | 2.7 |

\* 1 酸化マグネシウム重量比は、全酸化膜 (酸化アルミニウム膜+酸化マグネシウム膜) に対するものである。

\* 2 A : 処理直後 (1週間放置後)

B : 温度 40°C, 湿度 95% において 90 日放置後

表1から明らかなように、本発明のアルミニウム合金板（本発明材1～3）は、特性の経時変化が少ないものであった。これに対して従来のアルミニウム合金板（従来材1～3）は、放置後の酸化膜の厚さが増加しており、特性の経時変化が大きいものであった。

以上説明した如く本発明の自動車ボディー用アルミニウム合金板は、板表面のマグネシウム酸化物を除去し、金属アルミニウム基体と酸化アルミニウム膜との間にアルミニウムのリン酸塩皮膜を形成し、必要に応じて最上層の酸化アルミニウム膜上に油膜を施すことにより特性（成形性、接着性、溶接性）の向上がなされており、その後のマグネシウム酸化物の発生をできる限り防止して特性の経時変化を少なくするものである。さらに、本発明の自動車ボディー用アルミニウム合金板は、塗装工程における化成処理時の化成皮膜の生成速度が大きくなり、液中へのアルミニウムイオンの溶出が抑制され、これにより、アルミニウム合金板上に化成皮膜を均一に形成させることができ、その結果、塗膜密着性、耐食性が向上する。また、本発明の自動車ボディー用アルミニウム合金板の製造方法は、特性の経時変化の少ないアルミニウム合金板を効率良く得ることができるものである。

## 請求の範囲

(1) Mgを2～10重量%含有するアルミニウム合金板の金属アルミニウム基体と、該基体上に形成されたアルミニウムのリン酸塩皮膜と、該リン酸塩皮膜上に形成された酸化アルミニウム膜とを具備する自動車ボディー用アルミニウム合金板。

(2) Mgを2～10重量%含有するアルミニウム合金板の金属アルミニウム基体と、該基体上に形成されたアルミニウムのリン酸塩皮膜と、該リン酸塩皮膜上に形成された酸化アルミニウム膜と、該酸化アルミニウム膜上に形成された油膜とを具備する自動車ボディー用アルミニウム合金板。

(3) Mgを2～10重量%含有するアルミニウム合金板をpH4以下の酸で処理して該合金板表面に存在する酸化アルミニウム膜と酸化マグネシウム膜からなる酸化膜のうち酸化マグネシウム膜を除去する工程と、

酸処理された処理板をリン酸塩溶液で処理して金属アルミニウム基体と酸化アルミニウム膜との間にアルミニウムのリン酸塩皮膜を形成する工程と、  
を具備する自動車ボディー用アルミニウム合金板の製造方法。

(4) さらに、酸化アルミニウム膜上に油を塗布して油膜を形成する工程を具備する請求項3記載の自動車ボディー用アルミニウム合金板の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP92/01131

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                     |                                                     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| <b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                     |                                                     |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                     |                                                     |
| Int. Cl <sup>5</sup> C23C28/00, 22/73, C23F1/20                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                     |                                                     |
| <b>II. FIELDS SEARCHED</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                     |                                                     |
| Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                     |                                                     |
| Classification System                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Classification Symbols                                                                                              |                                                     |
| IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | C23C28/00, 22/73-83, C23F1/20, 1/22, 1/44                                                                           |                                                     |
| Documentation Searched other than Minimum Documentation<br>to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                     |                                                     |
| Jitsuyo Shinan Koho                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                     | 1960 - 1991                                         |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                     | 1971 - 1991                                         |
| <b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                     |                                                     |
| Category <sup>10</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>      | Relevant to Claim No. <sup>13</sup>                 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | JP, B2, 62-24514 (Okuno Seiyaku Kogyo K.K.),<br>May 28, 1987 (28. 05. 87),<br>Line 6, columns 1 to 2 (Family: none) | 1-4                                                 |
| <p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> |                                                                                                                     |                                                     |
| <b>IV. CERTIFICATION</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                     |                                                     |
| Date of the Actual Completion of the International Search                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                     | Date of Mailing of this International Search Report |
| November 17, 1992 (17. 11. 92)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                     | December 15, 1992 (15. 12. 92)                      |
| International Searching Authority                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                     | Signature of Authorized Officer                     |
| Japanese Patent Office                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                     |                                                     |

# 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 92 / 01131

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                      |             |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| I. 発明の属する分野の分類                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                      |             |
| 国際特許分類 (IPC)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                      |             |
| Int. Cl. <sup>8</sup><br>C23C28/00, 22/73, C23F1/20                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                      |             |
| II. 国際調査を行った分野                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                      |             |
| 調査を行った最小限資料                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                      |             |
| 分類体系                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 分類記号                                                                                 |             |
| IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | C23C28/00, 22/73-83,<br>C23F1/20, 1/22, 1/44                                         |             |
| 最小限資料以外の資料で調査を行ったもの                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                      |             |
| 日本国実用新案公報 1960-1991年<br>日本国公開実用新案公報 1971-1991年                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                      |             |
| III. 関連する技術に関する文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                      |             |
| 引用文献の<br>カテゴリー※                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                    | 請求の範囲の番号    |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | JP, B2, 62-24514 (奥野製薬工業株式会社),<br>28. 5月. 1987 (28. 05. 87),<br>第1欄-第2欄第6行 (ファミリーなし) | 1-4         |
| <p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの<br/> 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの<br/> 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日<br/> 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献<br/> (理由を付す)<br/> 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br/> 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の<br/> 日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出<br/> 願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解<br/> のために引用するもの<br/> 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新<br/> 規性又は進歩性がないと考えられるもの<br/> 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の<br/> 文献との、当業者にとって自明である組合せによって進<br/> 歩性がないと考えられるもの<br/> 「&amp;」同一パテントファミリーの文献</p> |                                                                                      |             |
| IV. 認 証                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                      |             |
| 国際調査を完了した日<br>17. 11. 92                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 国際調査報告の発送日<br>15. 12. 92                                                             |             |
| 国際調査機関<br>日本国特許庁 (ISA/JP)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 権限のある職員<br>特許庁審査官 影山秀一                                                               | 4 K 7 2 1 7 |