

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-55145
(P2021-55145A)

(43) 公開日 令和3年4月8日(2021.4.8)

(51) Int. Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 2 3 F 15/00 (2006.01)	C 2 3 F 15/00	4 F 1 0 0
B 3 2 B 15/01 (2006.01)	B 3 2 B 15/01	B 4 K 0 6 2
B 3 2 B 15/18 (2006.01)	B 3 2 B 15/18	
B 3 2 B 15/20 (2006.01)	B 3 2 B 15/20	
B 3 2 B 3/26 (2006.01)	B 3 2 B 3/26	Z
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 14 頁)		

(21) 出願番号 特願2019-179825 (P2019-179825)
(22) 出願日 令和1年9月30日(2019.9.30)

(71) 出願人 000006655
日本製鉄株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(74) 代理人 110000338
特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK
(72) 発明者 内山 真明
東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 日鉄日新製鋼株式会社内
(72) 発明者 辻村 太佳夫
東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 日鉄日新製鋼株式会社内

最終頁に続く

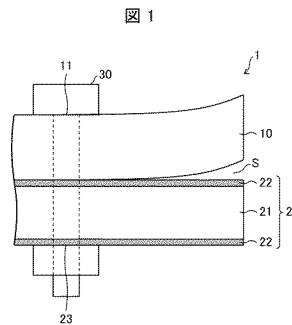
(54) 【発明の名称】 接合体

(57) 【要約】

【課題】 アルミニウム合金材とめっき鋼材との接合体における、アルミニウム合金材の腐食を抑制する。

【解決手段】 接合体(1)は、アルミニウム合金で構成される合金板(10)と、鋼板(21)の表面にめっき層(22)を有するめっき鋼板(20)との接合体であって、合金板とめっき層との間に空間(S)が形成されており、空間における合金板とめっき層との間隔が500 μm以下であるように調整されている。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

アルミニウム合金で構成される第 1 の部材と、
鋼材の表面に表面処理層を有する第 2 の部材との接合体であって、
前記第 1 の部材と前記表面処理層との一部が接触するように、前記第 1 の部材と前記表面処理層とが対向しており、
前記表面処理層は、亜鉛合金の層であり、1 ~ 25 質量%のアルミニウム、および 0 . 2 ~ 10 質量%のマグネシウムを含み、
前記第 1 の部材と前記表面処理層との間に空間が形成されており、前記空間における前記第 1 の部材と前記表面処理層との間隔が 500 μm 以下であるように調整されていることを特徴とする接合体。

10

【請求項 2】

前記第 1 の部材および前記第 2 の部材には、開口部が形成されており、
前記開口部に挿入された固定部材によって、前記第 1 の部材と前記第 2 の部材とが接合されていることを特徴とする請求項 1 に記載の接合体。

【請求項 3】

前記表面処理層は、3 ~ 10 質量%のマグネシウムを含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の接合体。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

20

【0001】

本発明は、アルミニウム合金材と鋼材とが接合された接合体に関する。

【背景技術】**【0002】**

アルミニウム合金、および鋼板、特に亜鉛系めっき鋼板はいずれも、自動車部品、家電製品、電子部品、建材等様々な分野で用いられている。アルミニウム合金は軽量で耐食性に富む。一方、亜鉛系めっき鋼板は比較的安価で強度に優れた材料である。特許文献 1 には、主にアルミニウム合金で構成される部材と、主に鋼板で構成される部材が、金属薄膜層を介して接触する状態で一体化された接合体が開示されている。

【先行技術文献】

30

【特許文献】**【0003】**

【特許文献 1】特開 2018 - 70973 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

しかしながら、アルミニウム合金と亜鉛系めっき鋼板との接合体においては、接合された状態において互に対向する面である接合面に隙間がある場合、接合体の使用環境によっては当該隙間に水が侵入することがある。侵入した水の pH が中性域 (pH 6 . 5 ~ 9 程度) である場合には、アルミニウムと比較して自然電位が卑であるめっき層の腐食が起こり、最終的にはめっき層が消失する。めっき層の消失後には、めっき鋼板の母材である鉄とアルミニウム合金とが接触することとなり、自然電位が鉄よりも卑であるアルミニウム合金の腐食が著しく進行する。

40

【0005】

本発明の一態様は、アルミニウム合金材とめっき鋼材との接合体における、アルミニウム合金材の腐食を抑制することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係る接合体は、アルミニウム合金で構成される第 1 の部材と、鋼材の表面に表面処理層を有する第 2 の部材との接合体であって

50

、前記第1の部材と前記表面処理層との一部が接触するように、前記第1の部材と前記表面処理層とが対向しており、前記表面処理層は、亜鉛合金の層であり、1～25質量%のアルミニウム、および0.2～10質量%のマグネシウムを含み、前記第1の部材と前記表面処理層との間に空間が形成されており、前記空間における前記第1の部材と前記表面処理層との間隔が500μm以下であるように調整されている。

【発明の効果】

【0007】

本発明の一態様によれば、アルミニウム合金材とめっき鋼材との接合体における、アルミニウム合金材の腐食を抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明の一態様に係る接合体の構成を示す側面図である。

【図2】検証実験に用いる接合体を作製するための合金板の加工方法を示す図であって、合金板がプレス台に載置された状態を示す図である。

【図3】検証実験に用いる接合体を作製するための合金板の加工方法を示す図であって、合金板がプレスされた状態を示す図である。

【図4】検証実験における接合体の外観を示す側面図である。

【図5】めっき鋼板の分極曲線を示すグラフである。

【図6】合金板とめっき鋼板とをカップリングさせた状態での腐食電流密度の測定方法を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明の一実施形態について、詳細に説明する。なお、以下の記載は発明の趣旨をよりよく理解させるためのものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。本出願において、「A～B」とは、A以上B以下であることを示している。化学組成に関する「%」の記載は、特に断らない限り「質量%」を意味する。

【0010】

<発明の知見の概略的な説明>

アルミニウム合金と亜鉛系めっき鋼材との接合体においては、接合された状態において互いに対向する面である接合面に隙間がないことが理想であるが、そのような接合体の製造は容易ではない。接合面に隙間がある場合、接合体の使用環境によっては当該隙間に水が侵入することがある。

【0011】

侵入した水のpHが中性域である場合、接合体における自然電位の序列はアルミニウム合金>亜鉛系めっきとなる。このため、アルミニウム合金と亜鉛系めっき鋼材との接合体においては、めっき層の腐食が起り、最終的にはめっき層が消失する。めっき層の消失後には、めっき鋼材の母材である鉄とアルミニウム合金とが接触することとなり、鉄よりも卑であるアルミニウム合金の腐食が著しく進行する。

【0012】

本発明者は、アルミニウム合金と亜鉛系めっき鋼材との接合体において、アルミニウム合金の腐食を抑制する方法について鋭意検討を行った結果、以下の知見を得た。すなわち、アルミニウム合金と亜鉛系めっき鋼材との隙間を500μm以下とすることで、アルミニウム合金の腐食を抑制することができる。また、亜鉛系めっき鋼材のめっき層が、1.0～25%のアルミニウム、および0.2～10%のマグネシウムを含むことで、アルミニウム合金の腐食をさらに抑制することができる。

【0013】

<接合体>

図1は、本実施形態に係る接合体1の構成を示す側面図である。図1に示すように、接合体1は、合金板10(第1の部材)とめっき鋼板20(第2の部材)との接合体である。合金板10は、アルミニウム合金で構成される。めっき鋼板20は、鋼板21(鋼材)

10

20

30

40

50

の表面にめっき層 2 2 (表面処理層) を有する。めっき層 2 2 は、亜鉛合金で形成される層である。

【 0 0 1 4 】

接合体 1 においては、合金板 1 0 とめっき層 2 2 との一部が接触するように、合金板 1 0 とめっき層 2 2 とが対向している。具体的には、合金板 1 0 およびめっき層 2 2 には、それぞれ開口部 1 1 および開口部 2 3 が形成されている。開口部 1 1 および 2 3 に挿入された固定部材 3 0 によって、合金板 1 0 とめっき層 2 2 とが接合されている。このため、固定部材 3 0 の近傍では、合金板 1 0 とめっき層 2 2 とが接触している。一方、固定部材 3 0 から離隔した接合体 1 の端部では、合金板 1 0 とめっき層 2 2 とが互いに離隔している。すなわち、対向する合金板 1 0 とめっき層 2 2 との間に空間 S が形成されている。

10

【 0 0 1 5 】

開口部 1 1 および開口部 2 3 の数、換言すれば、固定部材 3 0 の数は特に限定されず、1 つ以上であればよい。合金板 1 0 とめっき層 2 2 との接合状態を安定させるためには、複数箇所において固定部材 3 0 で両者を固定することが好ましい。

【 0 0 1 6 】

空間 S における合金板 1 0 とめっき層 2 2 との間隔は、5 0 0 μ m 以下であるように調整されている。具体例としては、空間 S に対して 5 0 0 μ m のシム板の挿入を試行し、挿入できる場合には合金板 1 0 とめっき鋼板 2 0 との接合を解除し、合金板 1 0 およびめっき鋼板 2 0 のうち一方または両方の形状を調整する。その後、合金板 1 0 とめっき鋼板 2 0 とを再度接合する。

20

【 0 0 1 7 】

めっき層 2 2 は、例えば、1 ~ 2 5 % のアルミニウム、および 0 . 2 ~ 1 0 % のマグネシウムを含み、残部は、亜鉛および不可避免的不純物を含む。

【 0 0 1 8 】

上述のように空間 S の高さは、5 0 0 μ m 以下であるため、空間 S 内に侵入した水は、外部の水と入れ替わりにくい。したがって、空間 S 内の水の pH は、溶存酸素還元反応 ($O_2 + 2 H_2 O + 4 e^- \rightarrow 4 O H^-$) により 1 0 ~ 1 2 程度まで上昇する。

【 0 0 1 9 】

亜鉛単体の自然電位は、pH によらずほぼ一定である。一方、アルミニウム合金の自然電位は、pH の上昇に伴って低化し、pH 1 0 以上では亜鉛合金の自然電位よりも卑となる。このため、接合体 1 においては、pH 1 0 以上ではアルミニウム合金が腐食することとなる。

30

【 0 0 2 0 】

しかし、めっき層 2 2 がアルミニウムを含むことで、pH の上昇に伴う自然電位の低下が生じ、pH 1 0 以上において、めっき層 2 2 と合金板 1 0 との自然電位の差が小さくなる。したがって、接合体 1 においては、合金板 1 0 の腐食が抑制される。ただし、めっき層 2 2 に含まれるアルミニウムが 1 % 未満ではめっき層 2 2 の自然電位の低下が小さいため、pH 1 0 以上におけるめっき層 2 2 と合金板 1 0 との自然電位の差が十分に小さくならない。めっき層 2 2 に含まれるアルミニウムが 2 5 % を超えると、pH 1 0 以上におけるめっき層 2 2 の耐食性が低下する。そのため、めっき層 2 2 におけるアルミニウムの含有量は、1 ~ 2 5 % であることが好ましい。

40

【 0 0 2 1 】

また、めっき層 2 2 がマグネシウムを含むことで、後述する防食性能の高い腐食生成物が生成され、めっき層 2 2 の耐食性が向上する。ただし、めっき層 2 2 に含まれるマグネシウムが 0 . 2 % 未満では腐食生成物の量が少ないため、めっき層 2 2 の耐食性の向上が十分ではない。一方、めっき層 2 2 に含まれるマグネシウムが 1 0 % を超えると、めっき層 2 2 を形成するためのめっき浴中にドロスが発生しやすくなるため、めっき鋼板 2 0 の製造性に難が生じる。そのため、めっき層 2 2 におけるマグネシウムの含有量は、0 . 2 ~ 1 0 % であることが好ましい。

【 0 0 2 2 】

50

< 検証実験 >

接合体 1 における電食について、空間 S における合金板 1 0 とめっき層 2 2 との間隔、およびめっき層 2 2 の成分による違いを検証する実験を行った。

【 0 0 2 3 】

本検証実験における合金板 1 0 は、5 0 5 2 番および 6 0 1 6 番のアルミニウム合金により形成された。合金板 1 0 は、板厚が 1 . 0 mm であるアルミニウム合金板を、幅 3 0 mm、長さ 7 0 mm に切断し、めっき鋼板 2 0 との間に空間 S を形成するための加工（後述）を行った後、直径 8 mm の開口部 1 1 を 2 箇所形成することで製造された。接合体 1 の状態においてめっき層 2 2 と対向する面以外の面については、腐食を防止するためにポリエステルテープにより保護した。

【 0 0 2 4 】

本検証実験におけるめっき鋼板 2 0 は、溶融めっきプロセスにおいて、溶融垂鉛浴中へのアルミニウムおよびマグネシウムの添加量を適宜変更して作成したものである。鋼板 2 1 は、J I S G 3 1 4 1 に定められる冷間圧延鋼板である。めっき鋼板 2 0 は、板厚が 0 . 8 mm である鋼板に、めっき付着量を $5 0 \text{ g / m}^2$ に揃えて溶融めっきを施した後、幅 5 0 mm、長さ 1 2 5 mm に切断し、直径 8 mm の開口部 2 3 を、開口部 1 1 の位置と対応する 2 箇所に形成することで製造された。合金板 1 0 と接合された状態において合金板 1 0 と対向する面と逆側の面、および端面は、腐食を防止するためにポリエステルテープにより保護された。

【 0 0 2 5 】

製造した合金板 1 0 およびめっき鋼板 2 0 を、2 箇所の開口部 1 1 および 2 3 の位置を一致させた状態で重畳させ、固定部材 3 0 を用いて接合することで接合体 1 を作製した。本検証実験では、固定部材 3 0 による電食を避けるため、塩化ビニル製のボルト、ナットおよびワッシャを固定部材 3 0 として用いた。

【 0 0 2 6 】

図 2 は、本検証実験に用いる接合体 1 を作製するための合金板 1 0 の加工方法を示す図であって、合金板 1 0 がプレス台 1 0 0 に載置された状態を示す図である。図 2 においては、左右方向が合金板 1 0 の幅方向である。上記のとおり切断された合金板 1 0 が、図 2 に示すように、ステンレス板 3 1 を介してプレス台 1 0 0 に載置される。ステンレス板 3 1 は、合金板 1 0 の幅方向における両端から 3 mm の領域を支持する。さらに、幅 1 5 mm のステンレス板 3 2 が、幅方向における中心が合金板 1 0 の幅方向における中心と一致するように、合金板 1 0 の上に載置される。

【 0 0 2 7 】

図 3 は、本検証実験に用いる接合体 1 を作製するための合金板 1 0 の加工方法を示す図であって、合金板 1 0 がプレスされた状態を示す図である。図 2 と同様、図 3 においても左右方向が合金板 1 0 の幅方向である。図 2 に示したようにプレス台 1 0 0 に載置された状態の合金板 1 0 を、図 3 に示すように、油圧プレス機 2 0 0 により矢印 2 1 0 の方向にプレスすることで加工する。

【 0 0 2 8 】

図 4 は、本検証実験における接合体 1 の外観を示す側面図である。簡単のため、図 4 においては固定部材 3 0 を省略している。図 2 および図 3 に示した加工方法により得られた合金板 1 0 を、固定部材 3 0 によりめっき鋼板 2 0 と接合することで、図 4 に示したように、幅方向における両端に空間 S が形成された接合体 1 が得られる。

【 0 0 2 9 】

空間 S における合金板 1 0 とめっき層 2 2 との間隔は、ステンレス板 3 1、3 2 の厚さに等しい。本検証実験では、厚さが $2 5 0 \mu\text{m}$ 、 $5 0 0 \mu\text{m}$ 、 $6 0 0 \mu\text{m}$ および $1 0 0 0 \mu\text{m}$ のそれぞれであるステンレス板 3 1、3 2 を用いて、上記の方法により合金板 1 0 を加工した。すなわち、本検証実験では、空間 S における合金板 1 0 とめっき層 2 2 との間隔が $2 5 0 \mu\text{m}$ 、 $5 0 0 \mu\text{m}$ 、 $6 0 0 \mu\text{m}$ および $1 0 0 0 \mu\text{m}$ のそれぞれである接合体 1 を作製した。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 0 】

作製した接合体 1 のそれぞれを、サイクル腐食試験 (C C T、Cyclic Corrosion Test) に供した。C C T の条件は、J I S H 8 5 0 2 に規定される中性塩水噴霧サイクル試験に準拠したものである。具体的には、C C T は、(i) 2 時間の塩水噴霧 (5 % 塩水、3 5)、(i i) 4 時間の乾燥 (6 0 、 2 5 % R H (Relative Humidity))、および (i i i) 2 時間の湿潤 (5 0 、 9 8 % R H) の 3 工程を 1 サイクルとする。C C T を 1 0 ~ 1 5 0 サイクル実施した後、接合体 1 の締結を外し、めっき鋼板 2 0 および合金板 1 0 の、それぞれの腐食量の測定を経時的に行った。

【 0 0 3 1 】

めっき鋼板 2 0 の評価は、接合面の中央部分を 1 0 m m 四方に切断し、樹脂に包埋した後、断面研磨を行い、めっき層 2 2 の腐食状況を光学顕微鏡で観察することで行った。各接合体 1 のめっき鋼板 2 0 について、めっき層 2 2 が完全に消失したサイクル数を記録し、当該サイクル数に応じて下記の 5 段階で耐食性についての評点付けを行った。

10

- 5 : 1 5 0 サイクル時点でめっき層 2 2 が残存していた。
- 4 : 1 1 1 ~ 1 5 0 サイクルでめっき層 2 2 が完全に消失した。
- 3 : 7 1 ~ 1 1 0 サイクルでめっき層 2 2 が完全に消失した。
- 2 : 3 1 ~ 7 0 サイクルでめっき層 2 2 が完全に消失した。
- 1 : 3 0 サイクルまでにめっき層 2 2 が完全に消失した。

【 0 0 3 2 】

合金板 1 0 の評価は、6 0 % 硝酸に浸漬して腐食生成物を除去した後、ポイントマイクロメーターで板厚を測定し、腐食による侵食深さを測定することで行った。侵食深さの測定は、目視で腐食の著しい箇所を 1 0 カ所選んで測定し、最大の値を代表値として用いた。当該代表値について、下記の 5 段階で評点付けを行った。

20

- 5 : 代表値が 5 0 μ m 未満であった。
- 4 : 代表値が 5 0 μ m 以上かつ 1 5 0 μ m 未満であった。
- 3 : 代表値が 1 5 0 μ m 以上かつ 3 0 0 μ m 未満であった。
- 2 : 代表値が 3 0 0 μ m 以上かつ 5 0 0 μ m 未満であった。
- 1 : 代表値が 5 0 0 μ m 以上であった。

【 0 0 3 3 】

表 1 は、合金板 1 0 の材料が 5 0 5 2 番である場合における接合体 1 の実験結果を示す表である。

30

【 0 0 3 4 】

【表 1】

区分	No	めっき鋼板						アルミ合金	鋼板/アルミ間のすきま(μm)	めっき鋼板/アルミ合金接合材の耐食性			
		浴組成(質量%)								pH	めっき層の腐食	アルミ合金の腐食	評価
		Al	Mg	Ti	B	Si	Zn						
比較例	1	0.1	0.1	-	-	-	残部	5052	250	11.0	2	2	×
	2			-	-	-	残部		500	10.2	2	2	×
	3			-	-	-	残部		600	8.0	2	1	×
	4			-	-	-	残部		1000	7.5	2	1	×
	5	0.2	-	-	-	-	残部		250	11.2	1	2	×
	6			-	-	-	残部		500	10.1	1	2	×
	7			-	-	-	残部		600	8.2	1	1	×
	8			-	-	-	残部		1000	7.3	1	1	×
本発明例	9	1.0	0.2	-	-	-	残部	250	11.7	4	4	○	
比較例	10			-	-	-	残部	500	11.0	4	4	○	
比較例	11			-	-	-	残部	600	8.8	2	2	×	
比較例	12			-	-	-	残部	1000	7.6	2	2	×	
本発明例	13	4.0	0.5	-	-	-	残部	250	11.5	4	4	○	
比較例	14			-	-	-	残部	500	10.5	4	4	○	
比較例	15			-	-	-	残部	600	8.3	2	2	×	
比較例	16			-	-	-	残部	1000	7.3	2	2	×	
本発明例	17	1.5	1.5	-	-	-	残部	250	11.1	4	4	○	
比較例	18			-	-	-	残部	500	10.5	4	4	○	
比較例	19			-	-	-	残部	600	7.9	3	2	×	
比較例	20			-	-	-	残部	1000	7.2	3	2	×	
本発明例	21	3.7	3.0	-	-	-	残部	250	11.1	5	5	○	
比較例	22			-	-	-	残部	500	10.6	5	5	○	
比較例	23			-	-	-	残部	600	8.1	4	3	×	
比較例	24			-	-	-	残部	1000	7.1	4	3	×	
本発明例	25	6.0	3.0	0.02	0.005	0.025	残部	250	10.9	5	5	○	
比較例	26						残部	500	10.1	5	5	○	
比較例	27						残部	600	8.0	4	3	×	
比較例	28						残部	1000	7.2	4	3	×	
本発明例	29	11.0	3.0	-	-	-	残部	250	10.8	5	5	○	
比較例	30			-	-	-	残部	500	10.2	5	5	○	
比較例	31			-	-	-	残部	600	8.3	4	3	×	
比較例	32			-	-	-	残部	1000	7.1	4	3	×	
本発明例	33	25.0	10.0	-	-	-	残部	250	11.2	5	5	○	
比較例	34			-	-	-	残部	500	10.4	5	5	○	
比較例	35			-	-	-	残部	600	8.6	4	3	×	
比較例	36			-	-	-	残部	1000	7.4	4	3	×	
比較例	37	30.0	0.5	-	-	-	残部	250	11.7	3	3	×	
比較例	38			-	-	-	残部	500	11.0	3	3	×	

【0035】

表 2 は、合金板 10 の材料が 6016 番である場合における接合体 1 の実験結果を示す

表である。

【 0 0 3 6 】

【 表 2 】

区分	No	めっき鋼板						アルミ合金	鋼板/アルミ間のすきま(μm)	めっき鋼板/アルミ合金接合材の耐食性			
		浴組成(質量%)								pH	めっき層の腐食	アルミ合金の腐食	評価
		Al	Mg	Ti	B	Si	Zn						
比較例	39	0.1	0.1	-	-	-	残部	6016	250	11.6	2	2	×
	40			-	-	-	残部		500	10.2	2	2	×
	41			-	-	-	残部		600	8.6	2	1	×
	42			-	-	-	残部		1000	7.2	2	1	×
	43	0.2	-	-	-	-	残部		250	11.3	1	2	×
	44			-	-	-	残部		500	10.5	1	2	×
	45			-	-	-	残部		600	8.4	1	1	×
	46			-	-	-	残部		1000	7.4	1	1	×
本発明例	47	1.0	0.2	-	-	-	残部		250	11.6	4	4	○
48	-			-	-	残部	500		10.9	4	4	○	
比較例	49			-	-	-	残部		600	8.9	2	2	×
50	-			-	-	残部	1000		8.0	2	2	×	
本発明例	51	4.0	0.5	-	-	-	残部		250	11.6	4	4	○
52	-			-	-	残部	500		10.7	4	4	○	
比較例	53			-	-	-	残部		600	8.3	2	2	×
54	-			-	-	残部	1000		7.5	2	2	×	
本発明例	55	1.5	1.5	-	-	-	残部	250	11.7	4	4	○	
56	-			-	-	残部	500	10.6	4	4	○		
比較例	57			-	-	-	残部	600	8.0	3	2	×	
58	-			-	-	残部	1000	7.3	3	2	×		
本発明例	59	3.7	3.0	-	-	-	残部	250	11.4	5	5	○	
60	-			-	-	残部	500	10.5	5	5	○		
比較例	61			-	-	-	残部	600	8.2	4	3	×	
62	-			-	-	残部	1000	7.0	4	3	×		
本発明例	63	6.0	3.0	0.02	0.005	0.025	残部	250	11.4	5	5	○	
64	残部						500	10.1	5	5	○		
比較例	65						残部	600	7.9	4	3	×	
66	残部						1000	7.1	4	3	×		
本発明例	67	11.0	3.0	-	-	-	残部	250	11.2	5	5	○	
68	-			-	-	残部	500	10.3	5	5	○		
比較例	69			-	-	-	残部	600	8.1	4	3	×	
70	-			-	-	残部	1000	6.9	4	3	×		
本発明例	71	25.0	10.0	-	-	-	残部	250	11.5	5	5	○	
72	-			-	-	残部	500	10.3	5	5	○		
比較例	73	25.0	10.0	-	-	-	残部	600	8.6	4	3	×	
	74			-	-	-	残部	1000	7.7	4	3	×	
	75	30.0	0.5	-	-	-	残部	250	11.5	3	4	×	
	76			-	-	-	残部	500	11.1	3	4	×	

【 0 0 3 7 】

表 1 および表 2 における「評価」の項目は、めっき鋼板 2 0 および合金板 1 0 についての上述した評点の合計に基づいて決定される。具体的には、「評価」の項目は、めっき鋼板 2 0 におけるめっき層 2 2 の耐食性の評価（「めっき層の腐食」）と、合金板 1 0 における浸食深さの評価（「アルミ合金の腐食」）の評点の合計が 8 以上であれば「○」、7 以下であれば「×」となる。

【 0 0 3 8 】

また、空間 S 内の溶液の pH（「pH」）の測定は、微量測定用の pH 電極が付属した pH メーターを用いて行われた。いずれのめっき組成でもめっき層 2 2 が完全には消失していない、2 0 サイクル目の CCT の、塩水噴霧過程の開始から 1 . 5 時間後に、接合体 1 の締結を外し、サンプルが濡れた状態で接合面に付着した液滴の pH を測定した。

10

【 0 0 3 9 】

表 1 および表 2 に示すように、合金板 1 0 とめっき層 2 2 との間隔が 5 0 0 μ m 以下、めっき層 2 2 の Al が 2 5 % 以下、かつめっき層 2 2 の Mg が 0 . 2 % 以上である場合に、評点の合計が 8 以上（すなわち評価が「○」）となった。このような耐食性に優れる接合体を本発明例として表 1 および表 2 に示している。

【 0 0 4 0 】

本発明例に係る接合体 1 が耐食性に優れる理由の 1 つとして、高 pH 域における自然電位の変化の影響がある。上述したとおり、空間 S における合金板 1 0 とめっき層 2 2 との間隔を 5 0 0 μ m 以下とした場合、空間 S に侵入した水分の pH は、上述した溶存酸素還元反応によりアルカリ側（pH 1 0 ~ 1 2）に変化する。

20

【 0 0 4 1 】

表 3 は、めっき鋼板 2 0 のめっき層 2 2 の種類ごとに、pH を 6 . 5 および 1 2 に調整した溶液における、めっき層 2 2（「めっき鋼板」）および合金板 1 0（「アルミ合金」）の自然電位を測定した結果、ならびに当該自然電位の差を示す。めっき層 2 2 の種類は、Zn - 0 . 2 Al めっき（「A」、従来の溶融亜鉛めっき）および Zn - 6 Al - 3 Mg めっき（「B」）の 2 種類とした。合金板 1 0 を構成するアルミニウム合金はいずれも 5 0 5 2 番とした。溶液の pH は、5 % NaCl 溶液に NaOH を加えることにより調整された。

【 0 0 4 2 】

【表 3】

30

No	接合材組合せ		自然電位(V vs SCE)					
	めっき鋼板	アルミ合金	pH6.5			pH12		
			めっき鋼板	アルミ合金	電位差	めっき鋼板	アルミ合金	電位差
A	Zn-0.2Al	5052	-1.05	-0.75	0.30	-1.03	-1.44	-0.41
B	Zn-6Al-3Mg	5052	-1.06	-0.75	0.31	-1.22	-1.44	-0.22

【 0 0 4 3 】

pH 1 2 においては、Zn - 0 . 2 Al めっきとアルミニウム合金との電位差よりも、Zn - 6 Al - 3 Mg めっきとアルミニウム合金との電位差の絶対値の方が小さい。このため、めっき鋼板 2 0 と合金板 1 0 との間隔を 5 0 0 μ m 以下とした場合、めっき層 2 2 が Zn - 6 Al - 3 Mg めっきであるほうが、めっき層 2 2 に対する電食が小さくなる。

40

【 0 0 4 4 】

また、実際の腐食環境では、接合面に腐食生成物が生成される。腐食生成物の防食性能も、めっき層 2 2 の腐食に影響を与える。

【 0 0 4 5 】

図 5 は、めっき鋼板 2 0 の分極曲線を示すグラフである。図 5 には、めっき層 2 2 が Zn - 6 Al - 3 Mg または Zn - 0 . 2 Al であるめっき鋼板 2 0 のそれぞれについて、CCT を実行する前の分極曲線が実線で、CCT を 3 サイクル実行した後の分極曲線が破

50

線で、それぞれ示されている。図5において、横軸は電位、縦軸は電流密度を示す。

【0046】

図5に示すように、めっき層22がZn-0.2Alであるめっき鋼板20においては、CCT前の腐食電流密度が約5μA/cm²であるのに対し、CCT後には約100μA/cm²に増大した。これに対し、めっき層22がZn-6Al-3Mgであるめっき鋼板20においては、CCT前の腐食電流密度が約6μA/cm²であるのに対し、CCT後には約0.9μA/cm²に減少した。これは、めっき層22に含まれるMgにより保護性の高い腐食生成物が形成されることで、カソード電流が減少するためである。

【0047】

図6は、合金板10とめっき鋼板20とをカップリングさせた状態での腐食電流密度の測定方法を示す図である。図6に示す測定方法では、ポテンショスタット310の1つの電極に、合金板10およびめっき鋼板20を、互いに10mm離隔した状態で接続する。ポテンショスタット310の対極に、白金めっきチタン棒320を接続する。ポテンショスタット310の参照電極に、銀/塩化銀電極330を接続する。銀/塩化銀電極330は、めっき鋼板20に接触した状態とする。合金板10、めっき鋼板20、白金めっきチタン棒320および銀/塩化銀電極330を、5%NaCl溶液340に浸漬して、合金板10の評価面12、およびめっき鋼板20の評価面24における腐食電流密度を測定した。評価面12は、合金板10の、めっき鋼板20と対向する面における、10mm四方の領域である。評価面24は、めっき鋼板20の、合金板10と対向する面における、10mm四方の領域である。

10

20

【0048】

表4は、図6に示した方法で測定した腐食電流密度の、CCTを実行する前(「耐食試験前」)とCCTを10サイクル実行した後(「CCT10サイクル後」)とでの変化を示す表である。

【0049】

【表4】

No	接合材組合せ		腐食電流密度(μA/cm ²)	
	めっき鋼板	アルミ合金	耐食試験前	CCT 10サイクル後
A	Zn-0.2Al	5052	4.8	110
B	Zn-6Al-3Mg	5052	7.1	0.8

【0050】

めっき層22がZn-0.2Alであるめっき鋼板20を備える接合体1の腐食電流密度の変化量は、110-4.8=105.2(μA/cm²)であった。この変化量は、図5を参照して上述した、当該めっき鋼板20の腐食電流密度の変化量(約95μA/cm²)に概ね対応する。また、めっき層22がZn-6Al-3Mgであるめっき鋼板20を備える接合体1の腐食電流密度の変化量は、0.8-7.1=-6.3(μA/cm²)であった。この変化量は、図5を参照して上述した、当該めっき鋼板20の腐食電流密度の変化量(約-5.1μA/cm²)に概ね対応する。このことから、めっき鋼板20と合金板10とをカップリングさせた場合においても、めっき層22の腐食生成物に起因するカソード電流の増減が、めっき層22の耐食性の良否に影響する支配的な要因となることが分かる。

40

【0051】

例えば、表1の比較例No.7とNo.27とを比較すると、いずれも本発明例と比較すると耐食性は低いものの、No.27の方がNo.7よりも優れた耐食性を示している。これは、No.27はめっき層22にマグネシウムを含むために、腐食の過程で防食性能の高い腐食生成物が生成され、腐食電流が抑制されたものと考えられる。

【0052】

50

上述したNo. 7およびNo. 27の例では、表1に示した通り、接合体1の空間SのpHは8程度であった。しかし、亜鉛合金の腐食生成物は、pH10~12であっても安定的に存在する。このため、接合体1の空間Sにおける合金板10とめっき層22との間隔が500 μ m以下でpHが上昇する場合、すなわち本発明例に係る接合体1の場合であっても、腐食生成物による防食性能の向上は、同様に得られていると考えられる。換言すれば、本発明例におけるめっき層22の耐食性には、高pH域における自然電位の変化のみならず、めっき層22の腐食生成物も寄与していると考えられる。

【0053】

以上のとおり、本発明例に係る接合体1は、以下の(i)および(ii)の理由により、優れた耐食性を示す。

【0054】

(i)合金板10とめっき層22との隙間におけるpHが10~12程度に上昇し、合金板10を構成するアルミニウム合金とめっき層22を構成する亜鉛合金との自然電位の差が小さくなること。

【0055】

(ii)めっき層22の腐食により生じる腐食生成物により腐食電流が抑制されること。

【0056】

特に、本発明例のNo. 21、22、25、26、29、30、33、34、59、60、63、64、67、68、71、72においては、めっき層22の耐食性および合金板10の浸食深さの、両方の評点が「5」となっている。これらの本発明例においては、めっき層22に含まれるマグネシウムが3%以上となっている。したがって、接合体1において、めっき層22は、3~10質量%のマグネシウムを含むことがより好ましいといえる。

【0057】

比較例No. 1~8およびNo. 39~46では、めっき層22のMg濃度が0.2%よりも低かったために耐食性が乏しく、早期にめっき層22が消失した。このため、めっき層22の消失後に、自然電位が卑であるアルミニウム合金で構成された合金板10の腐食が著しく進行した。

【0058】

また、比較例No. 11、12、15、16、19、20、23、24、27、28、31、32、35、36およびNo. 49、50、53、54、57、58、61、62、65、66、69、70、73、74では、めっき層22と合金板10との隙間が500 μ mよりも大きかった。このため、これらの比較例に係る接合体1においては、空間Sの溶液が外部と交換されやすかった。このため、空間S内の溶液のpHが上昇しにくく、pHが9未満であった。概ねpH10未満の領域では、自然電位がZn<Alとなることから、卑であるZnの腐食が促進され、150サイクルまでにめっき層22が消失した。このため、めっき層22の消失後に、合金板10の腐食が著しく進行した。

【0059】

また、比較例No. 37、38およびNo. 75、76では、めっき層22のAl濃度が25%よりも高かったために、アルカリ環境での耐食性が低く、めっき層22が早期に消失した。このため、めっき層22の消失後に、合金板10の腐食が著しく進行した。

【0060】

接合体1の実際の使用環境では、乾燥と湿潤とが交互に繰り返される。このため、合金板10とめっき層22との間の空間Sは、常にアルカリ性の水を含むわけではない。しかし、空間Sにおける合金板10とめっき層22との間隔を500 μ m以下とし、空間Sに存在する水がアルカリ性となる期間を設けることで、めっき層22の腐食を抑制し、防食性能を向上させることができる。

【0061】

本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の

10

20

30

40

50

変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

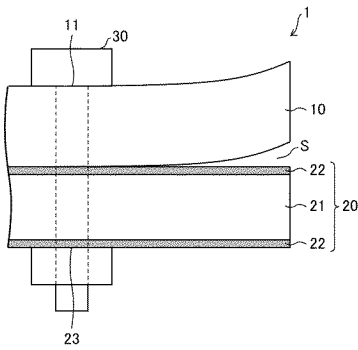
【符号の説明】

【0062】

- 1 接合体
- 10 合金板（第1の部材）
- 20 めっき鋼板（第2の部材）
- 21 鋼板（鋼）
- 22 めっき層（表面処理層）
- 30 固定部材

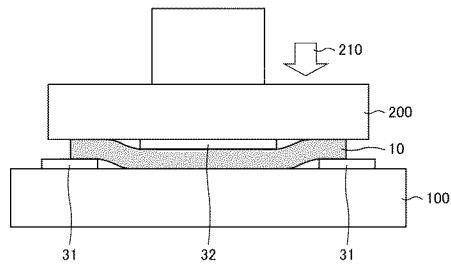
【図1】

図1



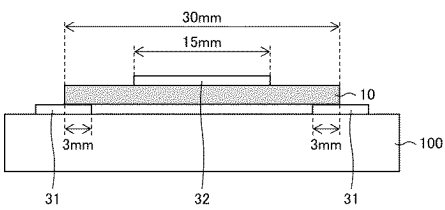
【図3】

図3



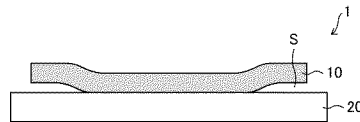
【図2】

図2



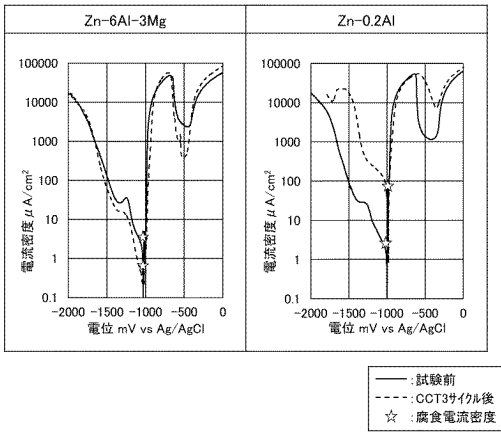
【図4】

図4



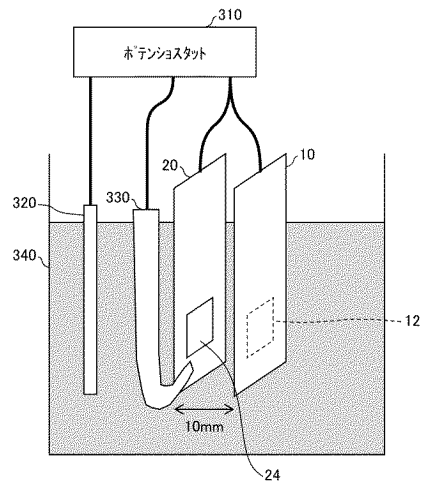
【図5】

図5



【図6】

図6



フロントページの続き

(72)発明者 服部 保徳

東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 日鉄日新製鋼株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AB03C AB10A AB10B AB18B AB31A AB31B BA03 BA07 BA10A BA10C

DC12A DC12C EH71 EJ64B GB07 GB32 GB48 JB02 YY00B

4K062 AA10 BA01 DA07 FA16 FA18 GA10