自動車用エアコンの臭気抑制

— 表面処理皮膜臭とその抑制 —

金子 秀昭*, 竹中 修**, 水野 博好**

Control of Car Air Conditioner Odors — Coating Odor —

Hideaki KANEKO*, Osamu TAKENAKA** and Hiroyoshi MIZUNO**

In order to improve corrosion resistance and thermal efficiency of aluminium car air conditioning units, a coating which provides hydrophilicity is formed over the chromate coating. However, the odors associated with this hydrophilic coating have become an issue.

This paper reviews odors associated with surface treatment coatings, and discusses a resin coating process which provides corrosion resistance and hydrophilicity to air conditioning units, without any odor.

Key Words: Car Air Conditioner, Odor, Hydrophilic

1. 緒 言

自動車用エアコンには、四季を通じて快適な車室環境を維持することが求められている。エアコンはアルミニウム材で構成されており、白錆防止には、主としてクロメート皮膜が用いられている。一方、空調の快適性は、温熱感覚、聴覚、および嗅覚などによって左右される。温熱感覚に対しては、熱交換器の熱交換率の向上、聴覚に対しては、エアコン送風時の騒音の低減が要求される。

熱交換率の向上の一つの方法として、風量を増せば、(風速を上げれば) 全体の熱交換量を増やすことができるが、騒音が増大する。これらの熱交換率の改良はエアコンの設計とともに、フィン表面に親水性の機能を付加することによって達成されつつある。しかしながら、近年、嗅覚に関して、エアコンから発生する臭気問題が顕在化し、その低減が求められるようになってきた。

カーエアコンから発生する臭気は、表面処理皮膜臭、経年使用に伴うカビ、バクテリアの繁殖による臭気、ならびに、臭い発生物質の脱吸着に起因するものに、大きく区分される。

本報の実験1では、アルミニウムの表面処理として用いられる各種皮膜から発生する臭気、ならびに親水性について検証し、実験2では、カーエアコンとして必要不可欠な耐食性、親水性を有し、且つ、臭気抑制性を有す

る表面処理方法について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

＜実験1＞では、

- ① 素材そのままの状態
- ② 酸洗浄処理
- ③ 化成処理：a)～d)
- ④ 化成処理a)+有機および無機塗布型処理A)～G)

＜実験2＞では、

- ⑤ 化成処理a)+反応性有機塗布型処理

を検討した。

2.1 実験方法1

2.1.1 供試材料

(1) 真空ブレージング用フィン材；ブレージング条件で熱処理済のもの。

(2) 真空ブレージング法で製造したエバポレータコア。

2.1.2 表面処理工程と条件

表面処理は、供試材料—酸洗浄—水洗—化成皮膜処理—水洗—塗布皮膜処理—乾燥の工程で行った。各々の条件を下記に示す。

1) 酸洗浄条件

3% HNO₃, 常温, 60秒 浸せき。

2) 化成皮膜処理条件

供試材を上記酸洗条件で洗浄、水洗後、引き続き以下の条件にて化成皮膜処理を行い、水洗後、エアブローで水切り乾燥した。

化成皮膜処理条件を、a)～d)に示す。

a) クロム酸クロメート処理

商品名；アルクロム20 (日本パーカライジング(株)製)

72g/L, 50℃, 40秒浸せき, 皮膜量 (Crとして) 約

* 日本パーカライジング(株) 技術統括部 (〒103 東京都中央区日本橋1-15-1)

Technical Dept. Nihon Parkerizing Co., Ltd. (15-1, Nihonbashi 1-chome, Chuo-ku, Tokyo 103)

** (株)デンソー 生産技術開発2部 (〒448 愛知県刈谷市昭和町1-1)

Dept 2, Production Eng. R&D, Denso Corp. (1-1, Showa-cho, Kariya-shi, Aichi 448)

100mg/m²。

b) リン酸クロメート処理

商品名；アルクロム 702（日本パーカライジング®製）
40g/L, F 800ppm, 50℃, 80 秒浸せき, 皮膜量（Cr
として）約100mg/m²。

c) 亜鉛置換めっき処理

ZnO 12g/L, NaOH 50g/L, クエン酸 1g/L, 30℃,
60 秒浸せき, 皮膜量（Zn として）約2.0g/m²。

d) フッ化亜鉛処理

商品名；アルボンド A（日本パーカライジング®製）
20g/L, 95℃, 60 秒浸せき, 皮膜量（Zn として）約 1
g/m²。

3) 塗布型皮膜処理条件

真空ブレーシング用フィン材を用いて, 上記 a) で作
製したクロム酸クロメート化成皮膜上に, 下記に示す有
機および無機の各種水溶液をバーコート法で塗布後, 熱
風循環式乾燥炉にて, 雰囲気温度 130℃, 3 min 乾燥し,
膜厚約 1.0μm の皮膜を得た。

真空ブレーシング法で製造したエバポレータコアは,
上記 a) のクロム酸クロメート化成処理を行った後, 乾
燥後の皮膜厚が約 0.4μm になるように固形分濃度を調
整した水溶液に 1 分間浸せきし, 引き上げた後, エア
ブローを行い, 熱風循環式乾燥炉にて, 雰囲気温度 180
℃, 20min 乾燥した。

(1) 有機塗布型処理に用いた樹脂を, A)～D) に示す。

A) アクリル系樹脂

商品名；ジュリマー 70C（日本純薬®製）

B) ウレタン系樹脂

商品名；エラストロン 38（第一工業製薬®製）

C) アミド系樹脂

商品名；AQ ナイロン A 70（®東レ製）

D) 水溶性ポリビニル樹脂

ポリビニルアルコール 500（試薬）

(2) 無機塗布型処理に用いた薬品を, E)～G) に示す。

E) 水ガラス

ケイ酸ナトリウム（試薬）

F) コロイダルシリカ

商品名；スノーテックス O（日産化学®製）

G) アルミナゾル

商品名；アルミナゾル 100（日産化学®製）

2. 2 実験方法 2

2. 2. 1 供試材料

実験方法 1 と同じ。

2. 2. 2 フィン材の表面処理工程と条件

表面処理は実験方法 1 に準じ,

① 酸洗－水洗－反応性有機塗布型処理（浸せき）－水洗－乾燥

② 酸洗－水洗－クロメート化成処理－水洗－反応性有

Table 1 Rating standard.

Odor level
5 : Strong odor
4 : Medium odor
3 : Slight odor
2 : Very slight odor
1 : Very slight odor but fades out instantly
0 : No odor
Comfort level
0 : Very comfortable
− 1 : Comfortable
− 2 : Somewhat uncomfortable
− 3 : Uncomfortable
− 4 : Very uncomfortable

機塗布型処理（浸せき）－水洗－乾燥

の 2 工程で行った。

1) 反応性有機塗布型処理液組成

水溶液の組成¹⁾ は, カチオン性ポリアミド系樹脂 20
g/L, H₂ZrF₆; Zr として 2 g/L, H₃PO₄; P として
1 g/L で, NH₄OH にて水溶液 pH を 3.4, 4.4, 5.4 に
調整した。

2) 皮膜処理条件

フィン材の処理方法は, 浸せきで行い, 処理液の温度
は, 25, 35, 45℃ の 3 水準, 処理時間は, 1.0, 1.5,
3.0 分の 3 水準で行った。

2. 2. 3 エバポレータコアの表面処理工程と条件

2. 2. 2 ② の工程で, クロム酸クロメート処理, 皮
膜量（Cr として）約 100mg/m² 行い, 反応性有機塗布
型処理を pH 4.4, 処理液温度 35℃, 処理時間 1.5 分
で行った。以下, この条件を標準条件とした。

2. 3 性能試験・評価方法

2. 3. 1 表面処理皮膜臭の評価

表面処理を行った実機エバポレータコアを用い, 脱イ
オン水を用い霧吹きで湿潤状態にした後, 5 名にて臭気
評価を行い中位 3 名の上下限の値を示した。評価基準を
表 1 に示す。

オートカーエアコンは, 図 1 に示すようにフィン表面
温度が変化し, 湿潤・乾燥状態が変化する。これにより,
臭気の発生強度と種類が異なる。本報告では, コンプレッ
サーが入った直後の図 1 の評価タイミング B にて, 臭気
の測定を行った。

2. 3. 2 大気中放置条件

表面処理を行ったフィン材を, 25℃, シリカゲル乾燥
容器内に保管した。

2. 3. 3 水中放置条件

50L の容器を用い, 5 L/min の脱イオン水を流しな
がら常温にて表面処理品を 72 時間浸せきした。

2. 3. 4 接触角の測定

協和界面科学®製, FACE 接触角計 CA-X 型を用い,

図2に基づき表面の水の接触角 θ を測定した。

2. 3. 5 通風抵抗の測定

エバポレータを実用と同じ状態に組み立て、35℃、75%RH、恒温、恒湿の室内にて通風抵抗 (ΔP =入り側

Fig. 1 Method for rating odor intensity with ventilation.

- A : Air blow only,
B : Immediately after A/C on,
C : Immediately after A/C off,
D : At end of each cycle

Fig. 2 Contact angle θ of water droplet on coating.

風圧—出側風圧)を測定した。

2. 3. 6 皮膜量の測定

表面処理皮膜量は以下の機器を用いて測定した。

- (1) 樹脂皮膜量: 表面炭素測定器, LECO 社製, LECO RC-212を用い, 炭素量から樹脂皮膜量に換算した。
- (2) クロム, 亜鉛, ジルコニウム量: 蛍光X線分析装置, 理学電機工業(株)製, 3270E型を用いた。

2. 3. 7 表面分析

- (1) アルミニウム金属表面分析には, XPS : X-ray photo-electron spectroscopy (株式会社島津製作所製, ESCA-850 M型)を用いた。
- (2) 析出形成した皮膜のデプスプロファイルには, HF-GDS : High frequency-Glow discharge emission spectroscopy (理学電機工業(株)製, システム 3860)を用いた。

2. 3. 8 耐食性試験

- (1) 塩水噴霧試験: JIS Z 2371に基づいた。
- (2) キャス試験: JIS H 8681に基づいた。

3. 結果および考察

3. 1 表面処理皮膜と臭気発生

アルミニウムの代表的な表面処理皮膜²⁾から発生する臭気について、検討した結果を表2に示す。表2に示すように、アルミニウム金属表面、無機化成皮膜表面、および無機塗布型皮膜表面は、いずれも臭気強度ならびに嫌悪性で大きい値を示した。一方、高分子樹脂皮膜は

Table 2 Odor test.

Coating	Intensity					Comfort level					Odor		
	0	1	2	3	4	5	0	- 1	- 2	- 3		- 4	
Metal (Control)													
As received						↔						↔	fishy
After acid cleaning	↔										↔	fishy	
Conversion coating													
a) Chromate						↔						↔	chromate
b) Chromium phosphate						↔						↔	chromate
c) Zincate						↔						↔	dusty
d) Zinc fluoride						↔						↔	dusty
Resin Coating													
A) Acryl type	↔					↔					—		
B) Urethane type	↔					↔					—		
C) Amide type	↔					↔					—		
D) PVA	↔					↔					—		
Inorganic coating													
E) Water glass						↔						↔	dusty
F) Colloidal silica						↔						↔	dusty
G) Alumina sol.						↔						↔	dusty

Fig. 3 Depth profile of fin stock by XPS.

いずれも異臭は感じられず良い結果を示した。

3. 1. 1 素材臭

真空ブレージング炉で製造された未洗浄状態のエバポレータコアの臭気は強く、特に60℃以上の熱湯中に浸せきすると細かい気泡とともに、生臭い激しい臭気が発生した。このエバポレータコアのフィン部をESCAにより表面分析した結果を図3に示した。図3のプロファイルからフィン表面にマグネシウムが濃化しており、マグネシウム金属に起因するものと考えられる。

マグネシウムは、アルミニウム製熱交換器を真空ろう付け法で製造する際、通常のAl-Si系ろう材に1～2%添加されており、雰囲気気を低酸素、低H₂Oとし、ろう付け性を向上させている³⁾。これが表面に残留して、水分と反応し、H₂の発生とともに、素材に吸着している汚れ成分が揮散し、激しい異臭を発生させると考えられる。

この表面のマグネシウムは酸洗によって除去することができ、エバポレータコアからの臭気は減少した。

3. 1. 2 表面処理皮膜臭

表面処理皮膜が、異臭を発生する原因として、表2に示す官能評価から異臭の種類は、処理薬品の残留成分、皮膜の飛散ならびに吸着した成分の脱着によるものなどが考えられる。

3. 2 表面処理皮膜と親水性、ならびに耐食性

エアコンの熱交換率の向上、ならびに送風時の騒音低減を目的に、親水性の機能が要求される。

3. 2. 1 各種表面処理皮膜と接触角

表3に各種表面皮膜の形成直後と容器内7日間大気放置後の接触角を示した。表3に示すように、酸洗浄後のアルミニウム素材、ならびにクロメート化成皮膜表面は大気中に放置すると、時間の経過につれて接触角は上昇する。一方、高分子樹脂皮膜の接触角は高く、水可溶性

Table 3 Contact angle of coatings.

Coating	Contact angle	
	Fresh coating	Aged coating
Metal (control)		
As received	90	90
After acid cleaning	30	50
Conversion coating		
a) Chromate	0	50
b) Chromium phosphate	0	50
c) Zincate	0	10
d) Zinc fluoride	0	10
Resin coating		
A) Acryl type	80-90	80-90
B) Urethane type	70-80	70-80
C) Amide type	70-80	70-80
D) PVA	40-60	40-60
Inorganic Coating		
E) Water glass	0	5
F) Colloidal silica	0	5
G) Alumina sol.	0	5

のPVA皮膜も水滴を垂らした直後の接触角は高い。水分子を強く吸着する水ガラス、コロイダルシリカなどの皮膜は親水性が高く、経時による接触角の変化も小さい。

3. 2. 2 耐食性

アルミニウム製のカーエアコンはまず耐食性能が要求される。常時乾湿が繰り返される環境下にあるエバポレータは、防錆処理がされていない場合、腐食されやすく、エアコン作動時に、腐食生成物は白粉として車内に飛散し、汚す。

エバポレータは、アルミニウムフィン材とチューブ材の溶接によって製造されるため、予めこれらの素材表面に耐食皮膜処理を行うことは難しい。更に、形状が複雑なため、その防錆処理方法は限られている。現在、クロメート化成処理方法が広く採用されており、その耐久性

Fig. 4 Change of hydrophilic property with time.
— Chromic chromate
--- Chromate phosphate

は実用上問題はない。従って、ここでは、耐食性皮膜としてのクロメート処理を検証した。

3. 2. 3 クロメート化成皮膜の経時変化性

クロム酸クロメート皮膜およびリン酸クロメート皮膜の大気中と水中における接触角の経時変化について測定した結果を、図4に示した。大気中の場合、クロム酸クロメート皮膜はリン酸クロメート皮膜に比べて、水の接触角は約10度高い。

一方、皮膜を水中に浸せき放置した場合は、変化の度合いは小さいが、大気中と同様に、接触角の増加が起こる。しかし、クロム酸クロメート皮膜とリン酸クロメート皮膜の差はほとんどない。経時変化する理由については、非晶質クロメートの構造変化 $\text{Cr}(\text{OH})_2 \cdot \text{HCrO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ などが考えられる⁴⁾が、更に解明が必要である。

クロメート皮膜上の水ガラス、およびコロイダルシリカ皮膜の接触角は、ほとんどゼロであり、容器内大気中保管での経時変化はない。

3. 3 クロメート皮膜の通風抵抗

クロメート化成処理した後24時間以内の接触角が10～20度のエバポレータコア、数週間室内に放置した接触角50～60度のエバポレータコア、およびクロメート皮膜上に水ガラスをコーティングした接触角0～5度のエバポレータコアについて、通風抵抗を測定した結果を図5に示した。通風抵抗は風量の増加につれて、増加するが、水の接触角が低い程、増加傾向は抑制される。

近年、カーエアコンの熱交換率の向上、および小型化に伴い風量も益々増加されており、フィンの水に対する接触角はできる限り低いことが好ましい。通風抵抗は、エアコンのフィンの形状、システム全体の形状および設計によって左右されるが、通風抵抗の値が4～5mmHgを越えると、結露水がエバポレータコア前面から飛散し易くなり、送風による騒音も大きくなる傾向がある。従って、よりよい親水性の付与は益々重要な要求項目となっ

Fig. 5 Wind volume- ΔP curve for chromic chromate coating.

Fig. 6 Bath pH and coating weight.
○—○ ●---● Cleaned panel
□—□ ■---■ Chromated panel

てきている。

3. 4 親水性樹脂皮膜の検討

3.1で述べたように、臭気は樹脂皮膜が特に優れていたことから、実験2では、下地に耐食性を有するクロメート皮膜を用い、その上に臭気発生を抑制する親水性表面を形成する高分子樹脂皮膜について検討した。さらに、金属塩として、樹脂に架橋性を持ち、且つアルミニウム表面に対してエッチング性を有する H_2ZrF_6 を用いた¹⁾。このジルコニウムはアルミニウム表面に、耐食性のある皮膜を形成することが知られている⁵⁾。

処理液のpHは、クロメート化成皮膜の防食性を損わないpH領域を検討した。

3. 4. 1 処理液 pH と皮膜形成性

図6に、処理液温度35℃、処理時間1.5分での、処理液pHと樹脂析出量およびジルコニウム析出量との関係を示す。樹脂の析出量は、クロメート処理皮膜上より、裸材表面上の方が多く、pH4.4以下でその差がより大

Fig. 7 Bath temperature and coating weight.

○—○ ●—● Cleaned panel
□—□ ■—■ Chromated panel

Fig. 8 Immersion time and coating weight.

○—○ ●—● Cleaned panel
□—□ ■—■ Chromated panel

きくなる。pHの低下につれて、皮膜析出量は増加するが、pH 3.5以下では、界面からはく離し易くなる。樹脂析出量はジルコニウムの約20倍量であり、処理液成分比10よりも大きい。

3. 4. 2 処理液温度と皮膜形成性

図7に、処理液 pH 4.4、処理時間1.5分で、処理温度と樹脂析出量およびジルコニウム析出量との関係を示す。処理液温度が35℃以上になると、化成処理無しの裸材への析出が急激に増加する傾向を示す。

3. 4. 3 処理時間と皮膜形成性

図8に、処理液 pH 4.4、処理温度35℃で、処理時間と樹脂析出量およびジルコニウム析出量との関係を示す。処理時間の増加につれて、皮膜析出量は増加する。

これらの結果から、クロメート皮膜上にリン、および

Fig. 9 Depth profile of the coating by GDS.

ジルコニウムの析出とともに、樹脂が析出していることが認められる。樹脂の析出は、素材のエッチングによって界面 pHの上昇が起こることで、アルミニウム、クロムおよびジルコニウムを含むアニオン性化合物とカチオン性樹脂とが共析するためと考えられる。化成反応による樹脂の析出に関する報文⁶⁾は少なく、析出機構については今後、更に検討を加えたい。

3. 4. 4 皮膜構造

標準条件の皮膜の GDS分析結果について、図9に示した。図9から、皮膜最表面は高分子樹脂由来の炭素組成が多く、樹脂による表面処理臭の抑制が効果的に働いているものと考えられる。また、リンはクロメート皮膜の下層部に、ジルコニウムは上層部に認められる。

3. 5 親水性樹脂皮膜処理エバポレーターの性能

3. 5. 1 耐食性、耐孔食性

塩水噴霧促進試験240時間でアルミニウムの白錆発生、ならびにキャス試験1000時間でアルミニウムチューブの貫通孔は起こらなかった。これらの結果は、従来のクロメート単独処理皮膜と同等以上の性能を示した。

3. 5. 2 親水性

初期の接触角は約20度であり、24ヶ月実車搭載テストにおいても、40度以内を保ち良好な結果を示し、車内への凝縮水の飛散はなかった。

3. 5. 3 臭気抑制性

官能評価の臭気強度は2（ごく僅かに臭う）以下で、嫌悪性は-1以上（不快臭はない）であり、実用上問題ないものであった。

4. 結 論

自動車用エアコンから発生する臭気抑制方法について検討した結果、実験1からは、

(1) 素材そのままの状態では、真空ろう付け時のアルミニウム表面に濃化したマグネシウムが激しい臭気発生の

原因となる。マグネシウムは、酸洗浄によって除去することができる。

(2) 各種化成処理の単独皮膜では、異臭の発生を抑制することは難しい。

(3) クロメート化成皮膜に有機塗布型処理は、異臭の発生を抑制するが、水の接触角（通風抵抗）の点で、問題がある。

(4) クロメート化成皮膜に無機塗布型処理では、水の接触角は良好であるが、臭気の点で問題がある。

との結論を得た。実験2では、

(5) 臭気と通風抵抗の両立のため、クロメート皮膜上に

親水性樹脂皮膜を形成する方法を開発した。

(Received December 27, 1996 ; Accepted May 23, 1997)

文 献

- 1) 大原敏夫, 高橋俊夫, 西川正義, 丹羽 勉, 荻野陸雄, 迫良輔, 金子秀昭; 特許第2008502号 (1996)
- 2) 金子秀昭; 日本パーカライジング技報, (1), 120 (1988)
- 3) 竹内桂三, 森 政巳, 井口 健; 軽金属, 41, (3), 208 (1991)
- 4) J. A. Treverton, N. C. Davies; *Metals Technology*, Oct., 408 (1977)
- 5) John W. Bibber; *Metal Finishing*, Dec., 46 (1993)
- 6) 妹尾 学, 金子秀昭; 生産研究, 33, (6), 49 (1981)