

アノード酸化による高密着性アルミニウム表面の作製*

中島 大希**, 斉藤 聡平***, 京 良彦**

Fabrication of Highly Adherent Aluminum Surface by Anodizing*

Daiki Nakajima**, Sohei Saito*** and Yoshihiko Kyo**

The relation between the nanostructure and adhesion of the porous oxide formed by anodizing of aluminum was investigated. Porous anodic oxide with large pore was found to have higher adhesion for the aluminum surface. However, much lower adhesion was found when excess chemical dissolution formed fibrous and irregularly shaped oxides on aluminum. Moreover, the adhesive force was low for oxide with shallow pore depth, even for large pore diameters. However, the aluminum surface adhesion was high when the anodic oxide pore depth was approximately 300 nm or more. By controlling the electrolyte temperature and the Joule heat generation appropriately using high current density anodizing, the aluminum surface adhesion was improved considerably by one-step constant current anodizing treatment. The surface-treated aluminum also showed good adhesion to paint.

Keywords: aluminum, anodizing, nanostructure, adhesion

1. 緒言

アルミニウム及びその合金は、軽さ・熱伝導性・加工性の高さといった特徴を持つことから、様々な分野で用いられる金属材料である。近年では環境意識の高まりから、アルミニウム材料のリサイクル性の高さにも注目が集められており、幅広い分野でのさらなる需要の拡大が期待されている^{1), 2)}。アルミニウム材料に絶縁性や放熱性といったさらなる機能性を付与するために、アルミニウム表面には塗装やアノード酸化といった表面処理が施される用途も多く、アルミニウム材料の高付加価値化を実現している^{3)~5)}。

表面処理手法の一つであるアノード酸化はアルミニウム・チタン・ニオブといったバルブ金属に主として用いられる電気化学的手法であり、対象となる金属表面に酸化物を形成させることができる^{6)~9)}。特に、酸を利用したアルミニウムのアノード酸化は、厚いポーラス型の酸化皮膜を形成させたのちに封孔処理を施す

ことで見かけ上厚い酸化皮膜として利用する「アルマイト処理」と呼称されて工業的に広く用いられている。酸を利用したアルミニウムのアノード酸化は、1923年理化学研究所の鯨井ら及びイギリスのBengoughらによって見出されたプロセスである¹⁰⁾とされることも多いが、近年の海老原の調査によって、意図的に行ったアルミニウムのアノード酸化の起源とするべきは1857年のBuffであるという考えも提唱されている¹¹⁾。アルミニウムのアノード酸化により生成する酸化皮膜のナノ構造は電解質化学種やアノード酸化条件に強く依存することが知られており、適切な条件下でアノード酸化を行うことにより様々なナノ構造を有する酸化物をアルミニウム表面に形成させることができる^{12)~14)}。また、アノード酸化の後に酸への浸漬やさらなるアノード酸化を組合せることにより、酸化物のナノ構造を精緻に制御することも可能であり、様々な応用が提案されている^{15)~17)}。

アルミニウムの持つ高い放熱特性を利用した用途の

* 本稿は、表面技術, 75 (2024), 339-345 より転載。

This paper has been published in Journal of the Surface Finishing Society of Japan, 75 (2024), 339-345.

** 株式会社 UACJ マーケティング・技術本部 R&D センター 基盤研究部, 博士 (工学)

Fundamental Research Department, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation, Ph. D. (Eng.)

*** 株式会社 UACJ マーケティング・技術本部 R&D センター 基盤研究部

Fundamental Research Department, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation

一つであるアルミニウムベースプリント配線基板は、アルミニウム表面の密着性が低いと表面に被覆された絶縁樹脂と基材とが熱応力により剥離し、基板の破損が懸念されることから高い密着性が求められる^{18), 19)}。アノード酸化によるアルミニウム表面へのポーラス皮膜形成を利用したアルミニウム表面の接着性向上についてはいくつか報告例があるが、アノード酸化条件には単純な定電圧アノード酸化及び定電流アノード酸化が採用されており、酸化物に生成した細孔がアノード酸化初期に生成した微細ピットの影響を受けた、大小形状の異なる細孔を持つ表面における接着性が議論されている^{20), 21)}。アルミニウムのアノード酸化により生成するポーラス型酸化皮膜はあらかじめアルミニウム表面に凹凸構造を形成させることで、凹部に細孔の生成起点が誘起されることが知られており、この手法を利用すれば形状が一定程度揃い、なおかつ最表面から素地金属方向に垂直に成長した細孔を有する酸化物を形成することができる^{15), 22)}。

本研究においては、表面のナノ構造が密着性へ与える影響を調査するために、表面構造を電解条件により容易に制御可能なアノード酸化技術に着目し、ナノ形態を制御した酸化物をアルミニウム表面に形成させることで、表面に発現する密着性との関係について調査した結果を報告する。また、得られた結果を基に、工業的に広く用いられている定電流アノード酸化一段階で、アルミニウム表面の密着性を向上させる手法についても検討を行った。

2. 実験方法

純度4N(試料厚さ(t) = 0.3 mm) 及び1050(t = 1.0 mm) のアルミニウム材料を所定の大きさに切り出し、試料として用いた。アルミニウム試料をアセトン中で5分間超音波洗浄したのち、一部の試料を20 vol% 過塩素酸/80 vol% 酢酸混合溶液(温度(T) < 283 K) 中で電圧(V) = 28 Vの電解研磨を1分間施した。電解研磨試料及び超音波洗浄試料を0.3 Mしゅう酸水溶液(T = 293 – 353 K) 中に浸漬し、アノード酸化を行った。アノード酸化は電流密度(i) = 10 – 50 mA/cm²の定電流アノード酸化及び V = 50 Vの定電圧アノード酸化とし、アノード酸化時間は最大60分とした。対極には純度99.95%の白金板(5 cm × 5 cm, t = 0.1 mm)を用いた。定電圧アノード酸化試料を353 Kに保持した0.2 Mクロム酸/0.51 Mりん酸混合溶液中に浸漬し、酸化皮膜のみを化学溶解して再び同じ電圧でアノード酸化を行うことで(二段階アノード酸化)、周

期性の高いポーラス型アノード酸化皮膜をアルミニウム表面に形成させた。その後、周期性の高いポーラス型アノード酸化皮膜形成試料を288 Kの0.3 Mりん酸水溶液に最大3時間浸漬した。

アノード酸化ののち、試料をFE-SEM (SU-8230, Hitachi High-Tech) により観察し、酸化物のナノ構造を評価した。SEM観察前にはPt層をスパッタリングにより試料表面に形成させた(MSP-1S, 真空デバイス)。また、密着性を評価するためにJIS Z 1522:2009を満たすアクリル系粘着剤ポリエステルテープ(No.29, 日東電工CSシステム)を試料表面に強く押しつけて貼り付け、90°剥離試験機(テスター産業)により50 – 150 mm/minの速度で引き剥がす際の荷重を測定して定常域における平均値をテープ剥離強度として採用した。テープ貼付時の押し付け圧力は圧力測定フィルム(富士フィルム, LLLWPS)により測定したところ、0.3–0.5 MPa程度であった。また、今回の試験条件における90°剥離試験では、試験値に最大±5%程度のばらつきを有する。

さらに、より実用的な観点から今回作製したアルミニウム表面の密着性を評価するために、1050アルミニウム合金表面にアノード酸化を施し、絶縁性のエポキシ樹脂を塗布した後に、砵盤目試験によりその密着性を評価するモデル実験を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 密着性に及ぼす酸化物ナノ形状の影響

一般的なアノード酸化により生成するポーラス型酸化皮膜の最表面は細孔が無秩序に配列し、細孔形状も楕円形や大小異なる形状が混在して不均一となる。細孔形状を揃えるために二段階アノード酸化法を用いてアノード酸化皮膜を形成し、周期的な構造を有するポーラス型酸化物を用いることで密着性に及ぼす酸化物ナノ構造の影響について検討した。生成した酸化皮膜を一度溶解除去する二段階アノード酸化法は耐食性や装飾性を要求される一般的な用途としては、作業工数・コストの観点から工業的に不向きである。しかし、表面を精緻に制御することで表面特性に及ぼすポーラス型酸化皮膜の孔径や酸化皮膜厚さといった各表面構造の因子の影響を独立して評価できる。密着性に及ぼす酸化物のナノ構造の影響を調査し、密着性発現に必要な表面構造の指針を立てることが出来れば、単純なアノード酸化による機能性表面の設計に繋げることが可能となる。単純なアノード酸化による高密着表面の作製手法確立に先立ち、二段階アノード酸化による表面

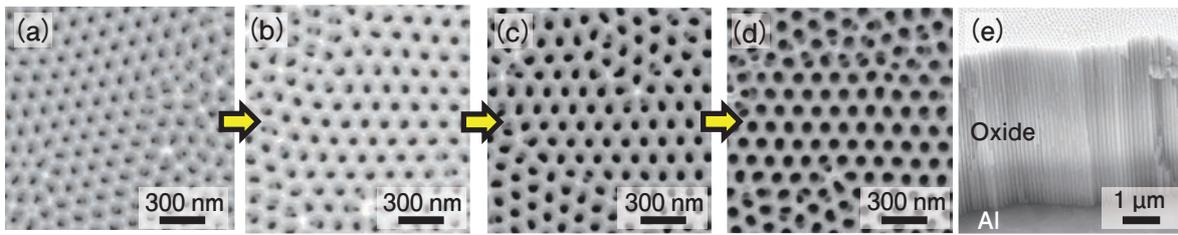


Fig. 1 SEM images of the highly ordered porous type anodic oxide fabricated by two-step anodizing and pore-widening for a) 0 min, b) 40 min, c) 80 min and d) 120 min. e) An SEM image of the fracture surface of anodic oxide shown in Fig. 1 (d).

構造の構築及びそれらが密着性に与える影響について調査を行った。**Fig. 1** (a)は二段階アノード酸化によりアルミニウム表面に生成したポーラス型アノード酸化皮膜の表面SEM像を示している。一段階目の定電圧アノード酸化によりアルミニウム表面上に形成されたアルミニウムディンプルに沿って初期の細孔形成が誘起されるため²²⁾、直径 (D) = 38 nm程度の細孔が約120 nm間隔で規則的に配列している様子が観察された。周期的な細孔を有する酸化物形成試料を0.3 Mりん酸水溶液中に浸漬し、酸化物の化学溶解を促進すると、Fig. 1 (b) ~ 1 (d)に示すように、細孔の直径が徐々に増大し、それぞれ、りん酸への浸漬時間 (t_p) = 40 minで $D = 43$ nm, $t_p = 80$ minで $D = 54$ nm, $t_p = 120$ minで $D = 58$ nm程度の平均直径を有する細孔が生成している様子が観察された。細孔の生成する間隔にはりん酸への浸漬前後で変化は認められなかった。

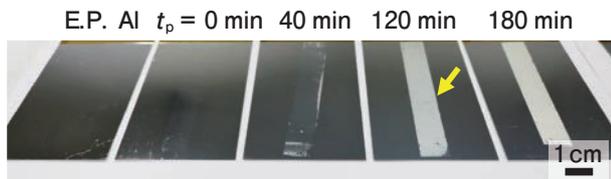


Fig. 2 Surface appearance of the electropolished and anodized specimens after tape peel test. Adhesive layer of a tape remained on the anodized aluminum surface with long-term pore-widening treatment (yellow arrow).

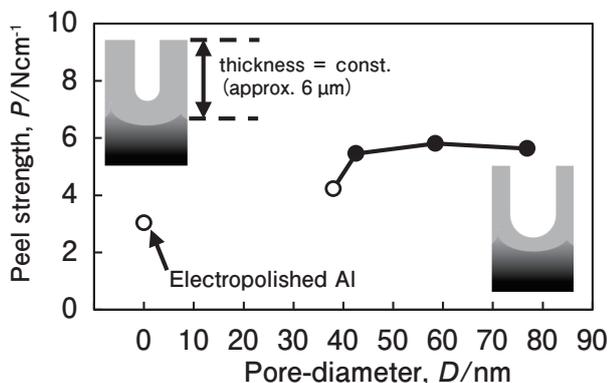


Fig. 3 The relationship between peel strength of tape and pore diameter of anodic oxide.

Fig. 1 (e)は $t_p = 120$ minのりん酸浸漬を行った後の酸化物の破断面をSEMにより観察した結果を示している。最表面から素地金属方向に垂直な細孔が直線的に成長している様子が観察され、その酸化皮膜厚さ (D_{thick}) はおよそ6 μm 程度であった。

このような酸化物のナノ形状を変化させた試験片表面にアクリル系粘着剤ポリエステルテープを貼付し、引き剥がした後の外観写真を**Fig. 2**に示す。また、比較として、図中左には電解研磨試料を用いて同様の試験を行った際の試料外観を示した。電解研磨試料及びりん酸浸漬を行わなかった $t_p = 0$ minの試料表面においてはテープ貼付及び引き剥がしの前後で外観に大きな変化は認められなかった。一方、 $t_p = 40$ minとなり細孔径が大きくなると、テープ剥離後の試料表面には薄くテープの接着痕が残存しており、剥離後にテープ剥離の痕跡が認められた。りん酸浸漬時間をさらに増大し、 $t_p = 120$ min, 180 min ($D = 77$ nm)とすると、試料表面には貼付したテープの全幅に相当する領域において引き剥がし後にテープ粘着剤の糊残りが発生した。このようなテープ粘着剤の糊残りは、テープ粘着剤の凝集力が粘着剤/被着体界面の密着力を下回った際に発生する現象であることから、りん酸浸漬時間の増大、すなわち細孔直径の増大とともにアルミニウム表面の密着性が高くなったものと考えられる。

Fig. 3は試料表面のテープ密着性を90°剥離試験機(剥離速度50 mm/min)により測定した結果を示しており、横軸がアルミニウム表面に生成した酸化物の細孔径、縦軸が粘着テープの剥離強度を示している。比較のため、細孔が生成していない試料として電解研磨試料表面で測定された剥離強度を細孔径0 nmとして示した。また、図中白抜きマークの水準はテープ粘着剤の糊残りが目視判別により認められなかった水準であり、黒塗りマークの水準はFig. 2の $t_p = 40$ min以上の水準において写真で示したような、テープ粘着剤の糊残りが試料表面に発生した水準を示している。しゅう酸アノード酸化条件は一定としているため、アノード酸化試料表面にはいずれの試料にも約6 μm 程度の厚さを有

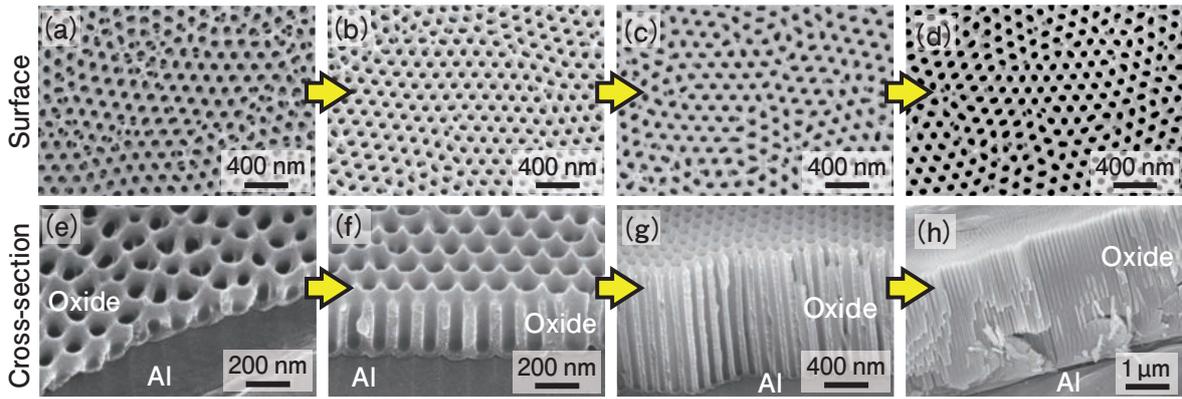


Fig. 4 SEM images of the aluminum specimens anodized in oxalic acid solution (293 K) at 50 V for (a) 30 s, (b) 1 min, (c) 5 min and (d) 10 min. (e)-(h) SEM images of the fracture surface shown in Fig. 4(a)-(d).

するポーラス型酸化皮膜が生成しているものと考えられる。電解研磨試料表面上のテープ剥離強度はおよそ 3 N/cm 程度であったのに対し、アノード酸化を行うとテープ剥離強度は 4.2 N/cm 程度まで増大した。このようなアノード酸化による密着性の向上は、表面のナノ構造が変化し、酸化物表面に加えて細孔の内壁が接着面として機能して接着面積が増大したためと考えられる。ポアワイドニング処理によりポーラス型酸化物のナノ細孔径を増大させると、Fig. 2でも示したようにテープ粘着剤の凝集破壊が発生し、剥離強度はおよそ 6 N/cm 程度を示した。すなわち、酸化物のナノ形状を変化させることでアルミニウム表面の密着性が変化した。テープ剥離強度が 6 N/cm 程度の値を示した以降は細孔径に依存せず剥離強度が一定値を示したが、これはいずれの試料においても糊残りが発生していることから、粘着剤の凝集破壊によって粘着剤の凝集力以上の界面密着力が測定できていないため同程度の値を示したものと考えられる。このような孔径の増大と共にアルミニウム表面の密着性が向上する傾向は、樹脂を用いて試験及び解析を検討した佐藤ら²⁰⁾及びNagatoら²³⁾の報告と一致した。

アルミニウム表面に形成されるアノード酸化皮膜は、アノード酸化時間を制御することで膜厚を変化させることができる。Fig. 4は二段階目の定電圧アノード酸化時間を30 sから10 minまで変化させた際の、アルミニウム試料表面に生成した酸化物の(a)-(d)表面及び(e)-(f)破断面SEM像を示している。生成した酸化物の密着性を高めるため、Fig. 2及びFig. 3で示した結果を参考に、アノード酸化後にポアワイドニング処理を120 min施した。Fig. 4(a)-(d)いずれの試料においても表面は細孔が規則的に配列した様子が観察された。また、その孔径はおよそ 58 nm 程度であり、アノード酸化時間によらず表面から見た酸化物の構造に大きな差は見受けられなかった。一方、酸化物の破断面を観

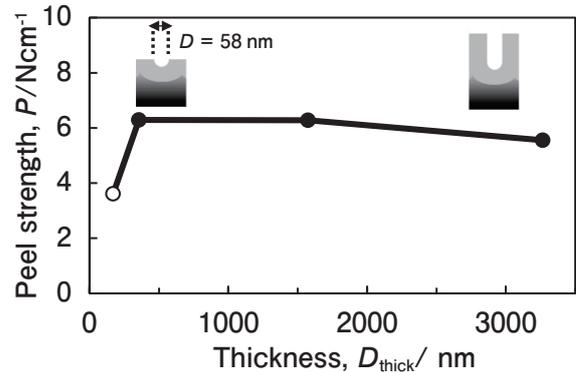


Fig. 5 The relationship between peel strength of tape and thickness of anodic oxide.

察すると、アノード酸化時間の増大と共に酸化物が厚く成長している様子が観察された。アノード酸化時間30 sの試料表面に生成した酸化物は膜厚が 170 nm で細孔深さが 110 nm 程度となっているのに対し (Fig. 4 (e)), アノード酸化時間1 minでは孔深さ 310 nm (Fig. 4 (f)), 10 minのアノード酸化を施した試料表面には $3.3 \mu\text{m}$ 程度の厚さを有するポーラス型アノード酸化皮膜が生成していた (Fig. 4 (h))。このようにアノード酸化皮膜の膜厚のみを変化させた試料表面におけるテープ剥離強度 (剥離速度 50 mm/min) を評価した結果を Fig. 5に示す。アノード酸化時間30 sで生成した比較的浅いポーラス型酸化物形成表面ではテープ剥離強度はポアワイドニング処理により孔径を拡大しても 3.6 N/cm 程度であったのに対し、アノード酸化時間を長くすることで酸化皮膜厚さが厚くなるとテープ剥離強度は 6 N/cm 程度の値を示し、テープ粘着層の凝集破壊による糊残りが発生した。この結果は、ポーラス型アノード酸化皮膜が厚くなるとテープとアルミニウム表面との密着性が増大したことを示しており、ポーラス型酸化物の厚膜化によって細孔が深くなると、細孔に侵入した粘着剤によりテープ粘着剤と酸化物の界面積が増大することからテープ剥離強度が増大したもの

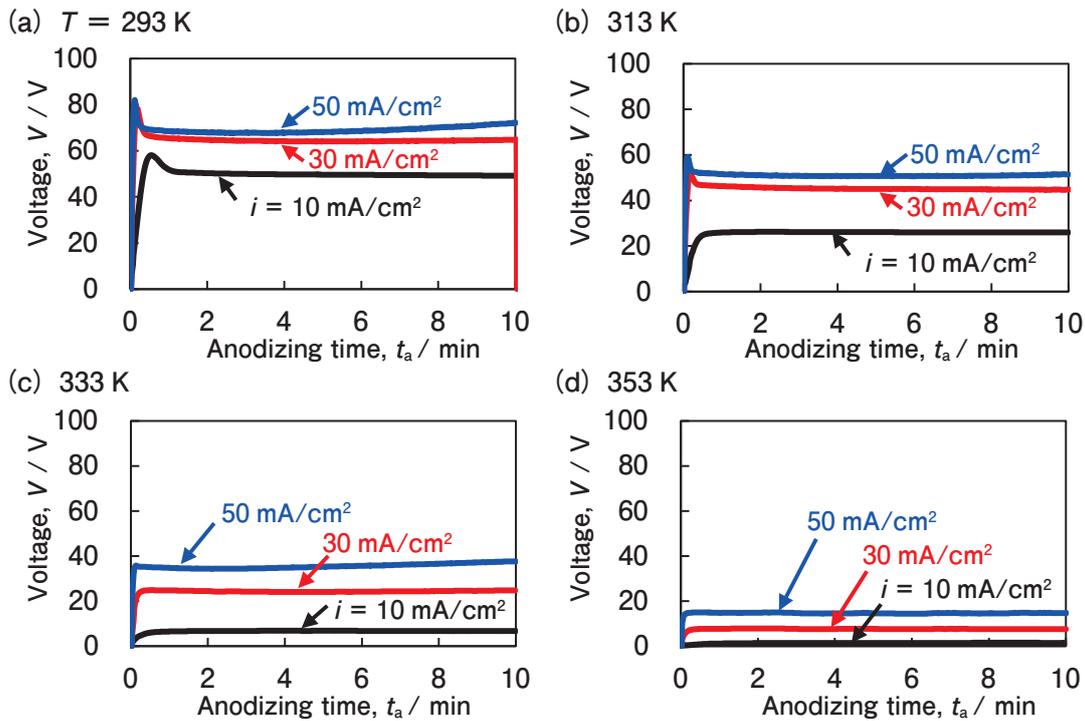


Fig. 6 Changes in the anodizing voltage, V, as a function of anodizing time, during anodizing in 0.3 M oxalic acid at (a) 293 K, (b) 313 K, (c) 333 K and (d) 353 K and constant current densities of 10–50 mA/cm².

と予想される。

ここまでの結果をまとめると、アルミニウムのアノード酸化による表面の密着性向上には、①孔径の大きな、②少なくとも200 nm程度以上の細孔深さを有する酸化物をアルミニウム表面に形成させることが重要であるものと予想される。次節では工業的によく用いられる定電流アノード酸化プロセスにより、アルミニウム表面の密着性向上を試みた結果について述べる。

3.2 定電流アノード酸化によるアルミニウム表面の高密着化

Fig. 6は電解研磨を施したアルミニウム試料を所定の温度に保持した0.3 Mしゅう酸水溶液中に浸漬し、定電流アノード酸化を10 min行った際に測定された電圧-時間曲線を示している。Fig. 6 (a)は電解液温度を293 Kとした際の電圧-時間曲線を示しており、それぞれ電流密度を10 mA/cm², 30 mA/cm², 50 mA/cm²とした際の電圧の時間変化を示した。いずれの電流密度においても、電圧はアノード酸化初期に直線的に増大し、若干のピークを経たのちに定常値を示した。このような電圧の時間変化は典型的なポーラス型酸化物の形成時に観察される電圧挙動であり、それぞれ、バリアー皮膜の形成、ポーラス皮膜の形成、ポーラス皮膜の定常的な成長に対応する²⁴⁾。電解液温度を高くすると (Fig. 6 (b)), 各電流密度条件における電圧の定常値が低下した。これは、電解液温度が高くなることで生

成した酸化物の化学溶解が促進され、より低い電圧で酸化物底部のバリアー層における酸化物の生成と溶解が釣り合ったためと考えられる。電解液温度をさらに増大すると、定常電圧値は徐々に低下し、電解液温度が353 Kとなると (Fig. 6 (d)), 10 mA/cm²の定電流アノード酸化時には電圧は極めて低い値を示した。これは、電解液温度の増大により促進された酸化物の化学溶解速度が、アノード酸化による酸化物の生成速度と同等もしくはそれ以上となったため、アルミニウム表面に厚い酸化物が成長できなかったためと考えられる。

Fig. 7は定電流アノード酸化によりアルミニウム表面に生成した酸化物の典型的な表面SEM像の一例を示している。Fig. 7 (a)は313 K-10 mA/cm²の定電流アノード酸化を10 min施すことによりアルミニウム表面に生成した酸化物の表面SEM像を示している。二段階アノード酸化により細孔の成長起点を制御していないため、最表面には大小異なる無数のピットが生成しており、その一部が紙面奥行方向、すなわち素地金属側に成長して細孔となっている様子が観察された。Fig. 7 (b)は333 K-30 mA/cm²のアノード酸化を10 min行った際に生成した酸化物の表面SEM像を示している。電流密度が高くなると、高電流密度電解時に電極表面で発生するジュール熱の効果²⁵⁾も大きくなるため、電解液の温度上昇の効果と相まって生成した酸化物の化学溶解が促進される。そのため、アルミニウム表面に生成したポーラス型酸化物のナノ細孔は化学溶解により

孔径が拡大される。言い換えれば、電解液温度と電流密度を適切な範囲に制御することで、ポアワイドニング処理を施したものと類似した構造を有するポーラス型酸化皮膜を定電流アノード酸化一段階で作製することが出来る。Fig. 7(c)は電解液温度をさらに高温化し、電流密度も高くした353 K-50 mA/cm²の定電流アノード酸化を10 min施した試料表面上に生成した酸化物のSEM写真を示している。酸化物の過剰な化学溶解によりポーラス型酸化物のセル構造は崩壊し、細長いファイバー状の酸化物や貫通孔が空いたセル壁の残存物から構成される不規則な酸化物が生成している様子が観察された。定電流アノード酸化によりアルミニウム表面に形成された酸化皮膜のナノ構造は、上述したように、①小さな細孔を有するポーラス型酸化皮膜、②化学溶解の促進により孔径が拡大したポーラス型酸化皮膜、③化学溶解がさらに促進された不規則な酸化物の3種類に大別された。

このような異なるナノ形態を有するアノード酸化皮膜をアルミニウム表面に形成し、粘着テープを貼付した後に150 mm/minの速度で引き剥がした際の剥離強度を評価した結果をFig. 8に示す。横軸にアノード酸化時の電流密度、縦軸にテープの剥離強度を示し、電解液温度毎に測定結果を整理した。また、Fig. 3及びFig. 5と同様に、テープ粘着剤の糊残りが発生した水準はマーカを黒塗りで表記した。電解液温度293 Kの条件で作製した試料表面の剥離強度はいずれも4 N/cm未満であり、粘着剤の糊残りも認められなかった。一方、電解液温度を313 Kとすると、10-30 mA/cm²の電解条件で作製した試料表面上における剥離強度は293 Kの条件と同じく4 N/cm程度であるものの、50 mA/cm²の定電流アノード酸化で作製した試料表面では粘着剤の凝集破壊が生じ、剥離強度も7.5 N/cmを示した。Fig. 8中黒塗りで示した水準ではFig. 3及びFig. 5と同様にテープ粘着剤の凝集破壊が生じているにもかかわらず、剥離強度の値はFig. 3やFig. 5に示した値と比較し

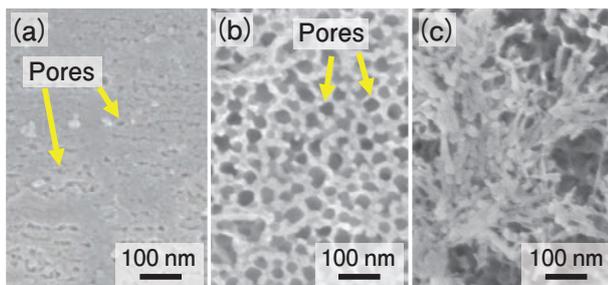


Fig. 7 SEM images of anodic oxide formed on aluminum specimens via anodizing in a 0.3 M oxalic acid solution at (a) 313 K, 10 mA/cm², (b) 333 K, 30 mA/cm² and 353 K, 50 mA/cm².

て大きくなっているが、これは剥離速度が異なるためである。一般にテープの粘着剤のような粘弾性体の変形に対する抗力は力を早く加えると大きくなることが知られている²⁶⁾。電解液温度をさらに増大し、333 K, 353 Kとすると、10-30 mA/cm²の電解条件で作製した試料表面においてもテープ粘着剤の凝集破壊が生じ、7 N/cm程度の高い剥離強度を示した。一方、これらの温度域においては、50 mA/cm²の高電流密度アノード酸化を行うと、試料表面の密着性は著しく低下した。

333 K-30 mA/cm²の条件で作製した密着性の高い表面及び333 K-50 mA/cm²の条件で作製した密着性の低い表面それぞれのテープ剥離試験前後の外観及び表面構造をSEMにより観察した結果をFig. 9に示す。Fig. 9(a), 9(b)がそれぞれ剥離試験後の試料外観写真であり、写真中枠線で囲った領域がテープ引き剥がし後の領域に相当する。また、Fig. 9(a₁), 9(b₁)はテープ貼付を行わなかった領域の表面SEM写真、Fig. 9(a₂), 9(b₂)はテープ剥離試験後のテープ貼付領域の表面SEM写真を示している。密着性の高い表面ではテープ剥離後に枠線内にアクリル系粘着剤の糊残りが明瞭に見受けられた。一方、密着力の低い表面ではテープの粘着剤は試料表面に一切残っていないように見受けられた。テープ剥離試験前後の試料表面を高倍率で観察すると(Fig. 9(a₁), 9(a₂)), テープ貼付前に生成した孔径の大きなポーラス型酸化物表面に粘着剤が付着していた。密着力の低い表面をSEMにより高倍率で観察すると、テープ剥離試験を行う前は酸化物の過剰な化学溶解により生成したファイバー状の酸化物が無数に生成している様子が観察された(Fig. 9(b₁))。また、その底部には酸化物の化学溶解が比較的進行していないポーラス構造を有する酸化物の生成が認められた。テープ剥離試験後の試料表面を観察すると、ファイバー状酸化物の大部分が消失し、残存した不規則な酸化物及びポーラス構造を持つ酸化物のみが観察された。このようなテープ剥離試験前後における表面形態の変化は、

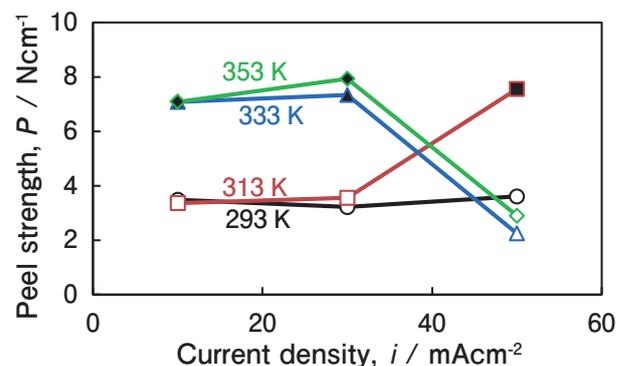


Fig. 8 The relationship between peel strength of tape and current density at each temperature.

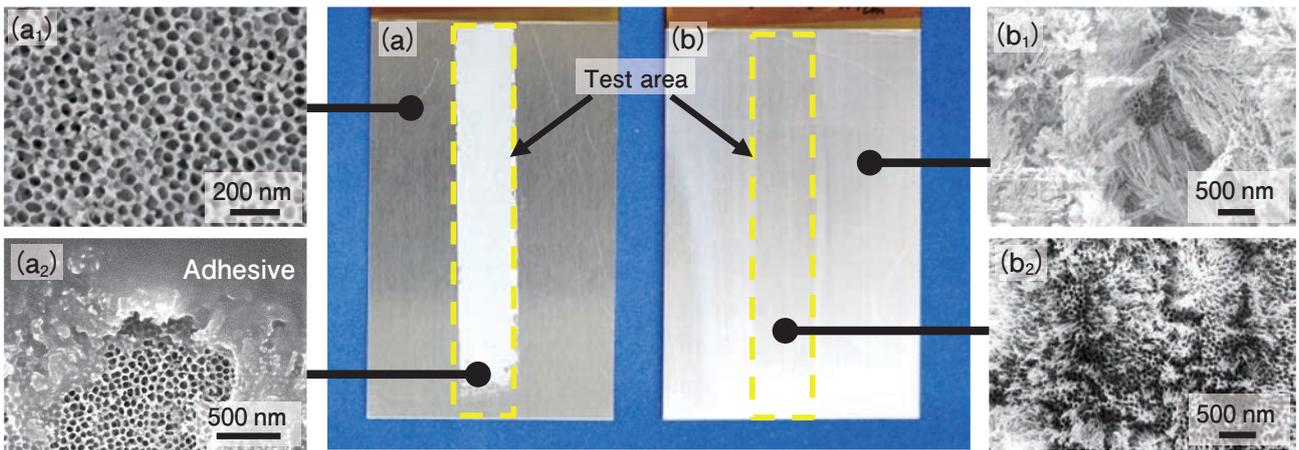


Fig. 9 Photographs and SEM images of aluminum specimens after tape-peel test.

テープの粘着剤によって試料の最表面に形成されたファイバー状酸化物の集合体が絡めとられ、テープ引き剥がしの際に機械的強度が弱いファイバー状酸化物が破断してテープ粘着剤に巻き込まれた結果、ファイバー状酸化物の底部に生成したポーラス構造及び一部のファイバー状酸化物のみが表面に残存したことにより引起されたものと考えられる。

以上の結果より、高温・高電流密度条件で酸化物の化学溶解を促進しながらアルミニウムのアノード酸化を行うことにより、アルミニウム表面の密着性を制御できることを明らかにした。適切な化学溶解を促進すれば試料表面の密着性は高く、過剰な化学溶解を誘起すれば酸化物の破断により糊残りが生じない表面を得ることができた。

3.3 高密着面における塗膜密着性評価

工業的に広く用いられているアルミニウム合金表面においても同様の密着性向上効果が認められれば、アルミニウム材料のさらなる用途拡大が期待できる。1050アルミニウム合金を353 K、 10 mA/cm^2 の定電流アノード酸化を2 min施した試料のテープ密着性を評価すると、そのテープ剥離強度は 7.5 N/cm (剥離速度 150 mm/min) を示し、テープ粘着剤の凝集破壊が生じた。より実用的な観点からさらに密着性について検討するために、エポキシ樹脂塗料と表面処理アルミニウム材料との密着性をモデル実験として基盤目剥離試験により評価した。Fig. 10は1050アルミニウム合金表面にエポキシ系塗料を焼き付け塗布し、2 mm角100マスからなる切込みを入れた後に 30°C 、95RH%の環境下で72 h恒湿劣化を行った試料の密着性を塗膜のテープ剥離により評価した結果を示している。Fig. 10 (a)は無処理の1050アルミニウム合金表面上に塗布した塗膜の試験後外観写真を示しており、基盤目の一部で塗膜が

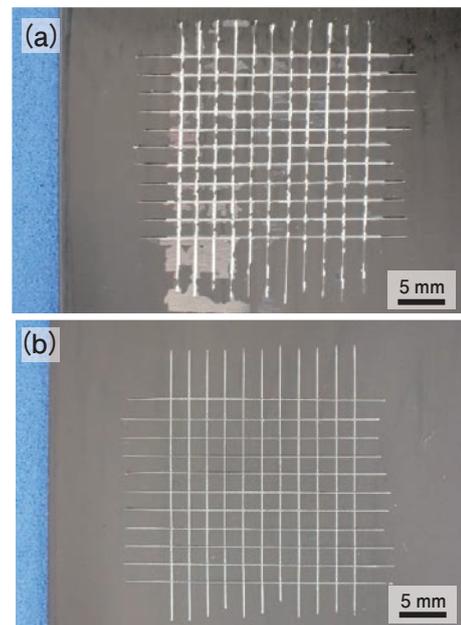


Fig. 10 Surface appearance of paint on (a) bare 1050 and (b) anodized 1050 after cross-cut and peel-off tests.

剥離し四角形状を維持できていない。一方、 353 K 、 10 mA/cm^2 の条件で試料表面を高密着化させた試験片表面に対して同様の試験を行うと (Fig. 10 (b))、目視観察から明らかなように、塗膜/基板界面の密着性が改善されたことでテープ剥離後も塗膜は基材表面に強く担持されている様子が観察された。

本研究において提案した表面処理によりテープの粘着剤及びエポキシ樹脂系塗料とアルミニウム表面の密着性が改善されることを見出した。一方、テープの粘着剤と比較して塗料は流動性が高いため、より表面構造に含浸しやすいものと予想される。したがって、塗装下地としては表面構造をさらに最適化することで、より強固な密着耐久性を発揮するものと期待される。

4. 結論

アルミニウムのアノード酸化により生成するポーラス型酸化物のナノ構造と密着性の関係を調査し、定電流アノード酸化一段階でアルミニウム表面に高密度性を付与する手法について検討を行った。ポーラス型アノード酸化皮膜の細孔径が大きいほどアルミニウム表面の密着性は向上するが、過剰な化学溶解によりファイバー状や不規則な酸化物が生成し始めると密着性は著しく低下した。酸化物中に生成した細孔の深さが100 nm程度以下の浅いポーラス層では、孔径を拡大させても密着力の向上効果は認められないものの、孔深さが300 nm程度以上となるまで酸化物を成長させると、アルミニウム表面の密着性は高くなった。電解液温度及び高電流密度アノード酸化によるジュール熱発生を適切に制御することで、定電流アノード酸化一段階の処理によりアルミニウム表面の密着性が大きく向上した。

参考文献

- 1) アルミニウム技術戦略ロードマップ2022 一般社団法人日本アルミニウム協会 2022年5月16日公開
- 2) 田端祥久：軽金属, **72** (2022), 549-555.
- 3) 馬場宣良：軽金属, **34** (1984), 205-211.
- 4) 島倉俊明：表面技術, **61** (2010), 223-231.
- 5) 川端 清：表面技術, **48** (1997), 956-960.
- 6) H. Tsuchiya and P. Schmuki: *Nanoscale*, **12** (2020), 8119-8132.
- 7) T. Yanagishita, T. Masuda, T. Kondo and H. Masuda: *Electrochem. Commun.*, **123** (2021), 106916.
- 8) K. Shahzad, E. Tsuji, Y. Aoki, S. Nagata and H. Habazaki: *Electrochimica acta*, **151** (2015), 363-369.
- 9) H. Asoh, K. Mizota and Y. Kokubo: *Advanced Materials Interfaces*, **10** (2023), 2201835.
- 10) 高橋英明：表面技術, **61** (2010), 116-119.
- 11) 海老原健：第149回表面技術協会講演大会要旨集, p.167.
- 12) S. Ono and H. Asoh: *Electrochem. Commun.*, **124** (2021), 106972.

- 13) A. Terashima, M. Iwai and T. Kikuchi: *Appl. Surf. Sci.*, **605** (2022), 154687.
- 14) D. Nakajima, T. Kikuchi, S. Natsui, N. Sakaguchi and R. O. Suzuki: *Appl. Surf. Sci.*, **356** (2015), 54-62.
- 15) 柳下 崇, 近藤敏彰, 益田秀樹：表面技術, **69** (2018), 577-580.
- 16) 箕浦 潔：表面技術, **69** (2018), 581-585.
- 17) L. Wen, R. Xu, Y. Mi and Y. Lei: *Nat. Nanotechnol.*, **12** (2017), 244-250.
- 18) 渡辺充広, 石田卓也, 杉本将治, 小岩一郎, 本間英夫：エレクトロニクス実装学会誌, **10** (2007), 135-139.
- 19) 加藤和男：実務表面技術, **35** (1988), 269-276.
- 20) 佐藤晃太, 阿相英孝, 山本ひとみ：軽金属, **71** (2021), 234-240.
- 21) 日野 実, 桑野亮一, 永田教人, 山下 満, 福室直樹, 松本 歩, 八重真治, 永田員也, 園田 司, 金谷輝人：表面技術, **72** (2021), 713-715.
- 22) H. Masuda and K. Fukuda: *Science*, **268** (1995), 1466-1468.
- 23) K. Nagato, T. Yamaguchi and M. Nakao: *CIRP Annals*, **67** (2018), 595-598.
- 24) 菊地竜也, 岩井 愛, 中島大希, 夏井俊悟, 鈴木亮輔：表面技術, **69** (2018), 554-561.
- 25) 星野重夫, 今村武夫, 松本誠臣, 小島 薫：金属表面技術, **28** (1977), 167-171.
- 26) 接着技術便覧編集委員会 編：接着技術便覧, 日刊工業新聞社, (1962), 25.



中島 大希 (Daiki Nakajima)

株式会社 UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 基盤研究部,
博士 (工学)



斉藤 聡平 (Sohei Saito)

株式会社 UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 基盤研究部



京 良彦 (Yoshihiko Kyo)

株式会社 UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 基盤研究部,
博士 (工学)