

樹枝状多孔質層形成による高密着性発現*

中島 大希**, 京 良彦**, 箕田 正**

Formation of Dendritic Porous Oxide and Their Adhesive Property*

Daiki Nakajima**, Yoshihiko Kyo** and Tadashi Minoda**

1. はじめに

アルミニウム合金は軽さ・比強度の高さ・加工性の良さ・リサイクル性の高さといった優れた特性を有していることから、輸送機器・電子機器・飲料缶など多岐に渡る分野で使用されている金属材料である。近年、エネルギー使用量およびCO₂排出量の削減を目指し、大きな削減効果が見込める輸送機器の軽量化につながる技術開発が積極的になされており、その一環として複数の材料の長所を生かしつつ適材適所に使用するマルチマテリアル化が注目されている¹⁾。軽量のアルミニウム合金は他の材料との組み合わせることでその用途を広げることが可能であり、例えば、樹脂材料と組み合わせればさらなる軽量化を、鉄鋼材料と組み合わせれば高強度化を達成できる。防食・装飾のための塗装や接合のための接着剤の塗布の際には、アルミニウム合金に各種化成処理やアノード酸化処理などを行うことで表面を改質し、濡れ性・密着性を向上させてきた。一方、接合部・樹脂密着部に従来以上の高い信頼性が求められる環境下においては、より密着力の高い下地としての表面処理が求められる。加えて、SDGsに代表される昨今の環境意識の高まりから、処理プロセスにおいて環境負荷が少ない技術の適用を求める声も高まっている。「KO処理」は、アルミニウム合金表面に樹枝状に枝分かれした多孔質構造を持つ酸化皮膜（以下、樹枝状多孔質皮膜）を形成する表面処理プロセスであり、高密着性、低環境負荷を両立した表面処理技術である。このKO処理を施されたアルミニウム合金板は、アルミニウムの特長である軽さ・熱伝導性などを損なうことなく各種樹脂と高い密着性を発揮することから、車載用LED照明のプリント配線基板へ多く採用

されている。本稿ではKO処理の特徴の一つであるアルカリ浴を用いた交流電解処理により生成する酸化物の成長メカニズムと性質、およびKO処理により実現したアルミニウム／樹脂直接接合体およびその密着力発現メカニズムについて述べる。

2. 交流電解による樹枝状多孔質層形成と性質

2.1 アルカリ浴を用いた交流電解

KO処理ではアルミニウム材をFig. 1に示すようにアルカリ性の電解浴中に浸漬し、交流電解することによりアルミニウム表面に樹枝状多孔質皮膜を形成させる。交流電解処理におけるアノード反応時は、アルミニウム表面上では通常の直流アノード酸化処理と同様に電解液中の水とアルミニウムが反応し、(1)式で示される反応によりアルミニウム表面に酸化皮膜が形成される。

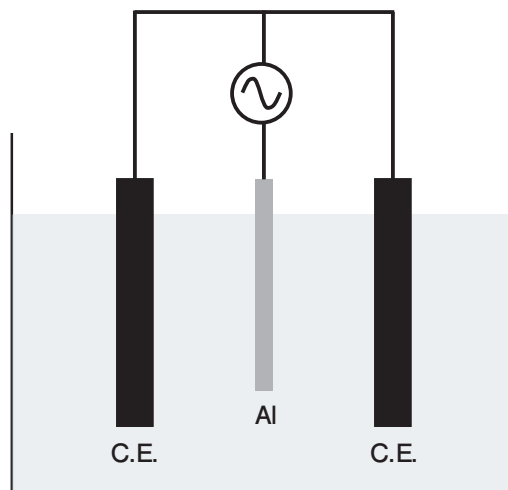


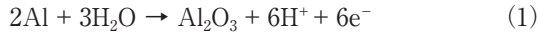
Fig. 1 Schematic illustration of the AC anodizing using alkaline electrolyte solution.

* 本稿は、表面技術, 74 (2023), 208-211 より図および本文の一部を修正の上転載。

The main part of this paper has been published in Journal of the Surface Finishing Society of Japan, 74 (2023), 208-211.

** (株) 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.)



この際、電解に用いた電解質化学種由来のアニオンが酸化皮膜中に取り込まれることがあるが、その分布や多寡は用いる電解質化学種の種類および電解条件に強く依存することが知られている²⁾。また、アルカリ浴は生成した酸化物の溶解を同時に生じるため、アノード酸化による酸化物の成長と化学溶解が同時に生じることにより多孔質なポーラス型酸化皮膜の形成が誘起される。一方、カソード反応時は、(2) 式および (3) 式が考えられるが、アルカリ浴中に浸漬した電極表面では水素イオンが少ないため、(3) 式の反応によって水素ガスが発生するものと考えられる。

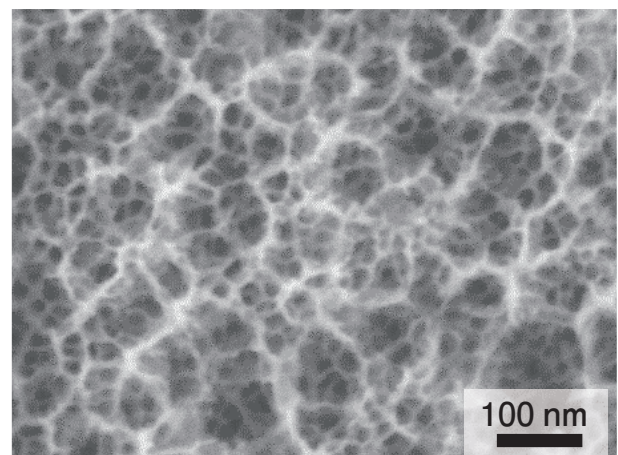


ここでカソード反応 (3) 式に着目すると、電解液中の水を消費し、 OH^- を生成する反応であることが分かる。酸性浴を用いた交流電解処理では、酸化物が層状に積み重なった積層皮膜が形成されることが報告されている³⁾が、アルカリ浴を用いる KO 処理では樹枝状多孔質皮膜が形成される。このような形成される皮膜形態の差異は、以下のようなメカニズムによって説明される。アルカリ浴を用いた交流電解処理では、カソード反応時に OH^- が電極表面で濃化することにより pH が局所的に増大する。アノード酸化によってアルミニウム表面に生成した酸化アルミニウムは酸にもアルカリにも溶解する両性酸化物であることから、アルカリ浴ではこの pH 上昇によってアノード反応により生成した多孔質酸化皮膜の一部の溶解がさらに促進され、新たな細孔の分岐が誘起される。カソード反応時に生成した新たな細孔の起点がアノード反応時に成長することで、初期に生成した細孔が分岐しながら成長する。このような細孔の分岐成長が、交流電解処理によりアノード反応とカソード反応とが生じる度に繰り返し誘起されるため、樹脂状の多孔質皮膜構造皮膜が生成するものと考えられる。また、KO 処理の特徴として、アルカリ交流電解に用いる電解液は、重金属イオン等を含まないことから、処理工程の環境負荷が小さい。加えて、KO 処理により生成した酸化皮膜には電解質由来の不純物イオンの取り込みが少なく、アルミニウムと酸素の化学量論的組成が純粋な Al_2O_3 に近いことも特徴である⁴⁾。

2.2 酸化皮膜の形状と特性

KO 処理によってアルミニウム表面に得られた酸化皮膜形状は、先述した通り樹枝状に分岐した細孔を有する独特の形状である。**Fig. 2**はKO処理により5052アルミニウム合金表面に形成された酸化物の (a) 表面 SEM 像及び (b) 断面 TEM 像を示している。アルミニウム表面に生成した酸化物は直径 10 nm ～ 数十 nm の細孔を有する多孔質構造であり、その厚みは数 100 nm 程度の非常に薄い酸化物であることが分かる。また、断面 TEM 像より、多孔質皮膜は素地金属に垂直な直管状の細孔のみではなく、左右に枝分かれした複雑な構造、すなわち、樹枝状形状を有していることが分かる。素地金属／酸化物界面には、薄くて緻密なバリエー型酸化皮膜が連続して形成されており、外界と母材とを隔てていることから、無垢のアルミニウム材と比較して KO 処理材は良好な耐食性を有している。また、KO 処理によりアルミニウム表面に生成した薄く、独特形状を有した多孔質皮膜は、一般的なアノード酸化皮膜の

(a)



(b)

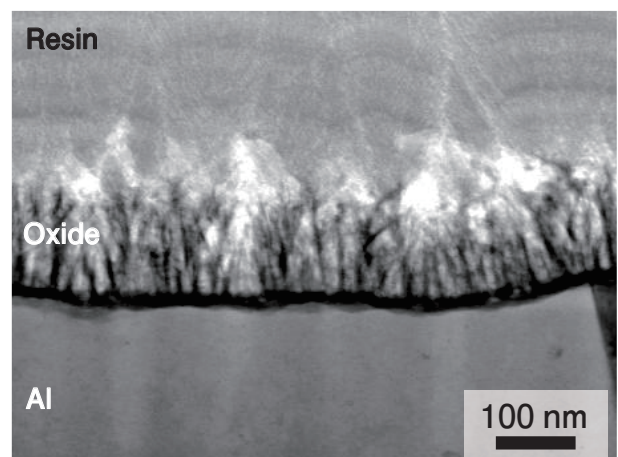


Fig. 2 (a) Surface FE-SEM image and (b) cross section TEM image of the KO processing sheets.

厚みである数 μm と比較して薄いことから良好な熱伝導性を有しており、塗装や樹脂密着が求められる放熱フィンの表面処理として好適である。

Fig. 3はKO処理を施した5052アルミニウム合金を空調の無い室温大気中に長期間暴露させた後の、アクリル系粘着剤ポリエステルテープの剥離に要する力の経時変化を示している。剥離強度測定は試料表面の異なる5か所で行い、各テープの剥離に要したピーク荷重のうち、最大および最小の値を除いた平均値を剥離強度とした。また、剥離の際の力の方向は試験片に対して90°直上の方向とし、荷重測定にはデジタルプッシュプルゲージ (RX-5, アイコーエンジニアリング) のピーク荷重測定機能を用いた。一般に、化成処理やアノード酸化処理等の表面処理を下地処理として施したアルミニウム材料は、大気中に保管すると空气中に含まれる水分との反応や、ハイドロカーボンなどの汚染物質の吸着によって表面性状が変化⁵⁾し、接着性の低下が懸念される。一方、KO処理を施したアルミニウム材表面の密着性は、およそ1年半大気中に暴露された後も処理直後と同等程度の性能を示しており、経時安定性が極めて優れていることが明らかである。このような長期信頼性は、不良の発生が安全に直結する保安部品などの高い品質と安定性が求められる材料として適用するにあたり好ましい性質である。

3. アルミニウム／樹脂直接接合体の成形

3.1 射出成形によるアルミニウム／樹脂の直接接合

金属と樹脂材料とを接合することにより、例えば高温に晒される環境近傍には金属材料を、それ以外には樹脂材料を、といった各要求特性に適した材料を使用するマルチマテリアル化が着目されている。もちろん、

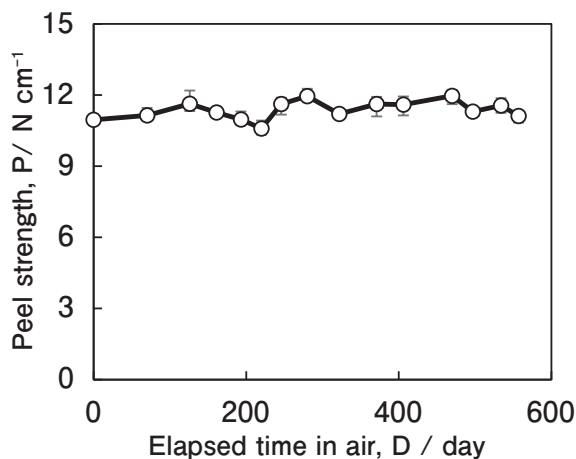


Fig. 3 Change in tape peel strength of the KO treatment sheets stored in air at room temperature.

マルチマテリアル化の対象は金属と非金属の組み合わせに限定されるものではなく、現在自動車産業で主要な構造部材として用いられる鉄鋼材料とアルミニウム合金といった異種金属同士の接合も含む⁶⁾。部材同士の締結には、従来から用いられてきた信頼性の高い締結方法としてボルトやナットによる機械締結が広く利用されてきたが、生産性の問題や近年の技術発達により、接着剤を用いた接合や摩擦攪拌接合 (FSW) など、接合手法が多様化している。KO処理表面は前述の通りアルミニウム表面に樹枝状多孔質皮膜を薄く形成させることにより、熱伝導性を損なうことなく高いテープ密着性や塗膜密着性を実現した表面であるが、非極性の難接着性樹脂に対しても接合性を発揮する。

Fig. 4 (a) は射出成形の際の金型および金型内に装填された試験片の模式図を示している。金型内に掘られ

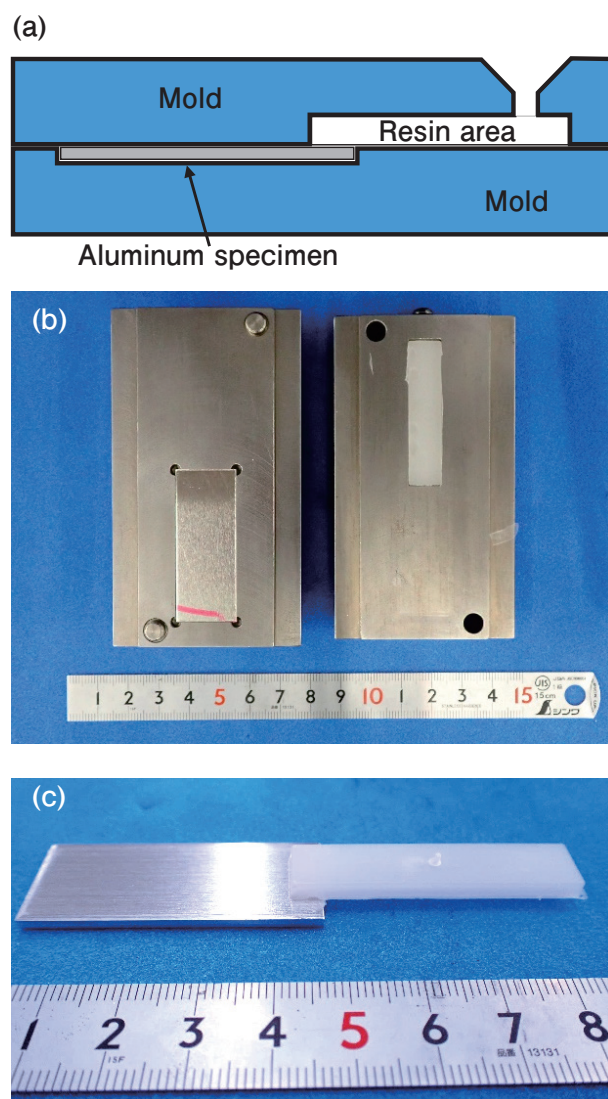


Fig. 4 (a) Schematic illustration of mold and aluminum specimen during injection process. Appearance of (b) bare aluminum sheet and injected PP resin in the opened mold after injection and (c) joining sample of the KO treatment sheet and PP resin.

た溝に試験片を設置し、上型を嵌めると試験片の一部が樹脂充填部となる空隙に露出した形状となる。射出成形ではこの空隙に溶融樹脂を充填することにより、試験片と溶融樹脂とを接触させる。Fig. 4 (b) は無処理の5052アルミニウム板を金型に装填し、220℃に予備加熱した溶融ポリプロピレン (PP, 融点160℃) を金型の空隙部に圧入して充填した後、樹脂が十分に冷えて固化してから金型を剥離させた際の外観写真の一例を示している。アルミニウム板と樹脂との重ね代は長さ5 mm、幅10 mmであり、射出成形機 (Mold Lock X-801) の最大トルク荷重は450 kg、射出速度は5 mm/sec、樹脂充填完了後の圧力保持時間は15 sとした。射出成形機によってアルミニウム材の一部に溶融樹脂を押し付けながら徐冷し、樹脂が十分に冷え固まった状態で金型を剥離すると、無処理のアルミニウム板を金型に装填した場合にはFig. 4 (b) に示したようにアルミニウム材と樹脂はそれぞれ分離しており、接合体を得ることが出来ない。二つの表面がくっついている状態、すなわち接着状態となるためには、接合界面に相互作用力が働く必要があり、その相互作用力としては一般に機械的結合力、分子間力、化学結合力、静電気力など様々な説が提唱されている⁷⁾。実際の接着系においては様々な相互作用力が複合的に作用するため、接合界面の相互作用力を一意に定めることは難しい。ここで、無処理のアルミニウム表面とPPとの接合を考えると、無処理のアルミニウム表面は圧延痕があるのみで、樹脂の引っ掛かりとなるような凹凸構造はほとんどない。一方、PPは側鎖に水素およびメチル基が配位した長鎖の高分子であり、これらの側鎖は非極性であることから、難接着の樹脂とされている⁸⁾。引っ掛かりとなる凹凸が無く、アルミニウム材表面との相互作用力も小さいことから、無処理のアルミニウム材に溶融PPを接触させた状態で圧力を加えてもアルミニウム材/PPの直接接合は達成されない。

一方、アルミニウム材にKO処理を施したのちに金型に装填し、溶融PP樹脂を金型空隙部に充填・徐冷を行うと、Fig. 4 (c) に示したような固化したPP樹脂がアルミニウム表面と一体化した成形物を得ることが出来る。また、今回は射出成形法にて溶融樹脂を流動させることでPP樹脂をKO処理アルミニウム材に接合させたが、既報にて報告の通り⁴⁾ 熱圧着でもPP樹脂との接合は容易に実現し、T字剥離によってその接合力を評価したところ、PP樹脂の凝集破壊が生じた。これは、アルミニウム材/樹脂界面の接合力がPP樹脂の凝集力を上回っていることの証左であり、高い接合性が発揮されたものと言える。無処理のアルミニウム材では実

現しえないこのような接合の発現メカニズムについて接合界面の透過型電子顕微鏡 (TEM) 分析により検討を行った結果を3.2節にて紹介する。

3.2 接合界面のTEM-EDS分析

Fig. 5はFig. 4 (c) に示したKO処理アルミニウム材/PP樹脂接合材の接合界面の断面を、収束イオンビーム (FIB) にて切り出し、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察した結果を示している。FIBにより切り出したTEMサンプルの厚さはおよそ200 nmであった。TEM観察においては、明視野像の撮影に加えて、エネルギー分散型X線分光法 (EDS) によりアルミニウム・酸素・炭素の元素マッピングを行った。画像上側がPP樹脂、下側がアルミニウム素地、中央がKO処理によりアルミニウム表面に生成した樹枝状多孔質皮膜を示している。ナノ細孔が直管状に素地金属に対して垂直に伸びているような、過去の先行研究にて報告されている典型的なポーラス型アノード酸化皮膜の断面像とは異なり⁹⁾、KO処理により生成した酸化物の断面TEM像は、細孔が左右に入り組んだ複雑な枝分かれ構造を有している。また、酸素の濃い領域にはアルミニウムが重なって検出されていることから、KO処理により生成した皮膜はアルミニウムの酸化物であることが明らかである。ここで、炭素の分布に着目すると、図中上部のPP樹脂中に強く炭素が検出されることは当然であるが、生成した酸化物の内部にもアルミニウムおよび酸素が希薄な位置に炭素が検出されていることが明らかである。この検出された炭素はPP樹脂に由来することから、射出成形により接合したKO処理アルミ

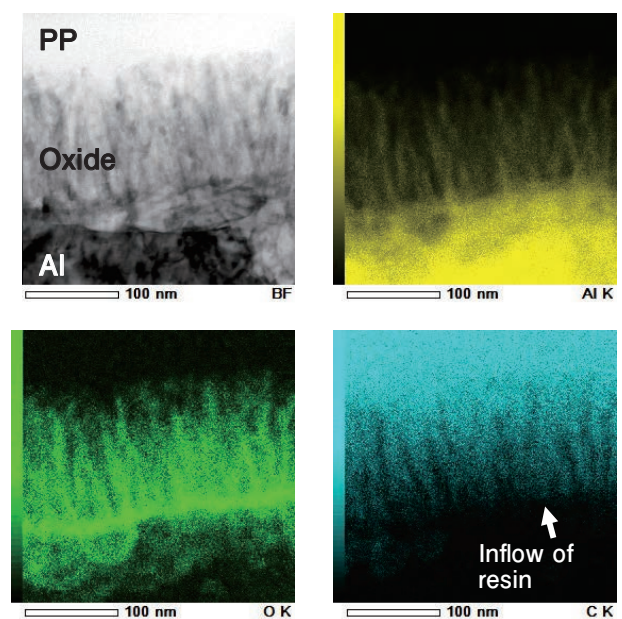


Fig. 5 TEM-EDS images of adhesive interface in joining sample of the KO treatment sheet and PP resin.

ニウム材／PP樹脂界面においては、KO処理皮膜内部にPP樹脂が入り込んでいることが分かる。射出成形および熱圧着工程においては、溶融したPP樹脂が樹枝状に枝分かれした多孔質皮膜内部まで圧力によって含浸し、温度の低下によってそのまま固化することにより酸化皮膜に樹脂が無数の楔を打ち込んだ効果（いわゆるアンカー効果）が発揮され、PP樹脂が凝集破壊するほどの高い界面接合力が発揮されたものと考えられる。KO処理材は酸化皮膜内部に樹脂が物理的に入り込むことで高い接合力を発揮するため、今回紹介したPP樹脂に限らず、ABS樹脂、PEEK樹脂、エポキシ系塗料等、種々の樹脂材料とアルミニウム材料との接合性を向上させることが出来る。接着剤のようなバインダーや後処理として硬化のための熱処理等を必要とせずにアルミニウム合金／樹脂の複合材料を作製することが出来るため、KO処理は環境負荷の小さな高密着性表面処理技術として今後の各種用途への展開が期待される。

4. おわりに

本稿では、適切なアルカリ浴中での交流電解処理により生成する樹枝状多孔質皮膜の生成メカニズムおよび特徴について概説するとともに、前記酸化皮膜の構造により発現する高い密着性について紹介した。KO処理によりアルミニウム表面に生成した経時安定性の高い樹枝状多孔質構造内部に溶融樹脂が流入することにより、PPのような難接着性樹脂であってもバインダーを用いない金属／樹脂接合が実現する。金属／樹脂の複合材料を始めとするマルチマテリアル化は、昨今求められる輸送機器の軽量化・省エネルギー化など各種用途への応用展開が期待され、過去には表面技術誌第66巻 第8号にて小特集が組まれているほか、様々な技術が提案されている^{10), 11)}。一方、構造部品への適用にはさらなる信頼性の担保など課題も多く残されていることから、今後本領域のさらなる発展に期待したい。

参考文献

- 1) 経済産業省 産業技術環境局 研究開発課 産業技術プロジェクト推進室：「革新的新構造材料等技術開発」説明資料 2018年6月21日, <https://www8.cao.go.jp/cstp/tyousakai/hyouka/haihu126/siryo2-2.pdf>
- 2) (社) 表面技術協会編：表面技術便覧 初版, p.504 (日刊工業新聞社, 1998)
- 3) 瀬川浩代：表面技術, **70** (2019), 25-30
- 4) 長谷川真一, 三村達矢, 本川幸翁, 児島洋一：Furukawa-Sky Review, **9** (2013), 64-67
- 5) 黒田健介：表面技術, **69** (2018), 329-334
- 6) 安井利明：表面技術, **72** (2021), 649-653
- 7) 日本接着学会編：接着ハンドブック 第4版, p.6 (日刊工業新聞社, 2007).
- 8) 市村 進：日本接着学会誌, **55** (2019), 287-295
- 9) Sachiko Ono: molecules, **26** (2021), 7270
- 10) 遠藤正憲：表面技術, **66** (2015), 355-358
- 11) 永井太一：表面技術, **67** (2016), 654-657

お問い合わせ

株式会社UACJ アルミセンター

〒103-0013 東京都港区浜松町1-10-17

(KOYO BUILDING 4階)

TEL：03-5422-1193 FAX：03-5860-1949

UACJ Aluminum Center Corporation

1-10-17 Hamamatsucho, Minato-ku, Tokyo

103-0013, Japan

TEL: +81-3-5422-1193 FAX: +81-3-5860-1949



中島 大希 (Daiki Nakajima)

(株) 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)



京 良彦 (Yoshihiko Kyo)

(株) 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)



箕田 正 (Tadashi Minoda)

(株) 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)