

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5094839号
(P5094839)

(45) 発行日 平成24年12月12日(2012.12.12)

(24) 登録日 平成24年9月28日(2012.9.28)

(51) Int.Cl.

F I

B 3 2 B 15/08 (2006.01)
B 3 2 B 15/20 (2006.01)
B 3 2 B 9/00 (2006.01)
C 2 3 F 1/36 (2006.01)
C 2 3 C 8/42 (2006.01)

B 3 2 B 15/08 N
 B 3 2 B 15/20
 B 3 2 B 9/00 A
 C 2 3 F 1/36
 C 2 3 C 8/42

請求項の数 7 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-505159 (P2009-505159)
 (86) (22) 出願日 平成20年3月12日(2008.3.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2008/054539
 (87) 国際公開番号 W02008/114669
 (87) 国際公開日 平成20年9月25日(2008.9.25)
 審査請求日 平成21年9月11日(2009.9.11)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-62376 (P2007-62376)
 (32) 優先日 平成19年3月12日(2007.3.12)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000206141
 大成プラス株式会社
 東京都中央区日本橋浜町一丁目11番8号
 (74) 代理人 100093687
 弁理士 富崎 元成
 (74) 代理人 100106770
 弁理士 円城寺 貞夫
 (74) 代理人 100139789
 弁理士 町田 光信
 (72) 発明者 成富 正徳
 東京都中央区日本橋本町1丁目10番5号
 大成プラス株式会社内
 (72) 発明者 安藤 直樹
 東京都中央区日本橋本町1丁目10番5号
 大成プラス株式会社内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウム合金複合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

表面に化学エッチングによる山谷平均間隔(R S m)が0.8~10 μm、最大高さ(R z)が0.2~5.0 μmである粗面が形成され、前記表面はナトリウムイオンを含まない厚さ2 nm以上の酸化アルミニウム薄層を有し、且つ、前記表面粗さ内には、超微細エッチングによる10~100 nm径で同等の深さ、又は高さの凹部若しくは突起である超微細凹凸面が形成されている第1アルミニウム合金製の第1金属部品と、

前記超微細凹凸面に侵入したエポキシ系接着剤を接着剤として接着された被着材とからなり、

前記被着材は、前記超微細凹凸面が形成された第2アルミニウム合金製の第2金属部品、又は前記エポキシ系接着剤を含み、長繊維、短繊維、及び繊維布から選択される1種以上を充填、積層して強化した繊維強化プラスチックであり、

接着後の前記第1アルミニウム合金製の第1金属部品と、前記被着材である前記第2アルミニウム合金製の第2金属部品又は前記繊維強化プラスチックとの平均せん断破断力が44~70 Mpaである

ことを特徴とするアルミニウム合金複合体。

【請求項2】

請求項1に記載のアルミニウム合金複合体において、

前記超微細凹凸面を為す超微細エッチングは、水和ヒドラジン、アンモニア、及び水溶性アミン化合物から選ばれる1つ以上を含む水溶液への浸漬処理により形成されたもので

10

20

ある

ことを特徴とするアルミニウム合金複合体。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のアルミニウム合金複合体において、

前記エポキシ系接着剤の硬化物の樹脂は、樹脂分合計 100 質量部に対してエラストマー成分が 0～30 質量部が含まれている

ことを特徴とするアルミニウム合金複合体。

【請求項 4】

請求項 3 に記載のアルミニウム合金複合体において、

前記硬化物は、樹脂分合計 100 質量部に対し充填剤の合計が 0～100 質量部が配合されている

ことを特徴とするアルミニウム合金複合体。

【請求項 5】

請求項 4 に記載のアルミニウム合金複合体において、

前記充填剤は、

ガラス繊維、炭素繊維、及びアラミド繊維から選択される 1 種以上の強化繊維、並びに炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、シリカ、タルク、粘土、及びガラスから選択される 1 種以上の粉末フィラーである

ことを特徴とするアルミニウム合金複合体。

【請求項 6】

請求項 3 に記載のアルミニウム合金複合体において、

前記エラストマー成分は、1～15 μm の粒径であり、

加硫ゴム粉体、半架橋ゴム、未加硫ゴム、水酸基末端ポリエーテルスルホンの融点軟化点が 300℃ 以上ある末端修飾型の熱可塑性樹脂、及びポリオレフィン系樹脂から選ばれた 1 種以上である

ことを特徴とするアルミニウム合金複合体。

【請求項 7】

請求項 1 に記載のアルミニウム合金複合体であって、

前記アルミニウム合金製の板状部品と前記繊維強化プラスチック製の板状物が接合され、且つボルト又はリベットを貫通するための貫通孔が形成されたものである

ことを特徴とするアルミニウム合金複合体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、運輸機械、電気機器、医療機器、一般機械、その他の産業機械、又は民生機器等に用いられている金属と金属、又は金属と樹脂の接合方法、その複合体、及びそれらの製造方法に関する。更に詳しくは、自動車部品、航空機部品等の軽量化が要求される運輸機械を構成する部品に、最適なアルミニウム合金部品と樹脂製部品の双方を一体にして使用する、アルミニウム合金複合体に関する。

【背景技術】

【0002】

航空機は、昨今、エネルギー価格の高騰を受けて更なる技術革新が求められている。即ち、ボーイング社（米国）、エアバス社（フランス国）から新たに発表される新型機や新型機構想において、機体の軽量化のために超々ジュラルミン（以下、日本工業規格（JIS）に従い「A7075」）、超ジュラルミン（同じく「A2024」）等のアルミニウム合金の使用率は急速に減少して来ており、その減少分だけ炭素繊維強化プラスチック（以下、Carbon-Fiber Reinforced Plasticを略して「CFRP」という。）の使用率が増加している。

【0003】

A7075（超々ジュラルミン）は、アルミニウム合金の 1 種でありその比重は 2.7

程度であるが、CFRPは比重が1.6～1.7であり、その軽量さは比較にならない。従来、CFRPを航空機材料として使用率を高めて来たのは戦闘機や戦闘ヘリコプター等の軍用であり、民需用航空機用材料としての使用は、大型部品を製造するためのノウハウの開発が必要なこと、及びコスト面の大きさに障害があり予定されていたほど進展していない。CFRPには軽量さと高強度、高耐食性があるにも拘らず民需用では敬遠されていた。しかしながら、昨今、前述した有力な民間機製造2社の研究開発に加え、原油価格高騰と高止まりで、使用材料面から機体の軽量化を検討せざるを得なくなった。

【0004】

自動車業界も原油高騰と環境問題対策から、ハイブリッド車や電気自動車、欧州では高性能ジーゼルエンジン車等の開発が進み、将来は最もエネルギー変換効率の高い燃料電池車の普及が期待されている。燃料電池の開発には飛躍的なものがあるが、自動車用としての最大の課題は、燃料水素の扱いを如何に安全円滑に行うかであり苦心が続いている。民需用としては安全第一であり、数百気圧の水素ガスを搭載した車を一般人が扱うのを日常化するには障害が大き過ぎる。それ故、現行の液体燃料システムは当面変わらないだろう。その意味で、実際には動力システムの改良以上に、車体構造の軽量化が重要である。実際、一部の車種ではアルミニウム合金材の多用途化が進行中であるし、その将来にはCFRP化が必ず課題になる、と予測される。

【0005】

さて、航空機製造に関しCFRP材の使用率を高める上において、高価なCFRP材を使うことによる材料代アップ以外に技術的課題がある。一つは、既に量産が決まっている最新のエアバス、ボーイング両社製航空機においても、アルミニウム合金の使用率は、重量比で50%以上見込まれており、CFRP材とA7075材の両材料が共用されている。翼端に近い部分がCFRP材が使用され、機体の中心構造部分は、従来通りA7075材を使用するなどである。一般に両者の結合にはリベットやボルト・ナットで為されるが特殊な物が必要である。

【0006】

それは、CFRP材と金属とでその基本物性に大きな差異があるからである。金属材は伸び（引っ張り破断伸び：Elongation）が大きく、A7075でも伸びは10～16%であるが、一方のCFRPの伸びは数%しかない。これらの材料に強い引っ張り力がかかったとき、金属材はある程度の力までは弾性伸縮（ヤング率に従い力に比例した伸び縮みをする。）するが、この限度を超えた力がかかるとヤング率を超えて伸び、A7075では元の長さを100%として110～116%になったとき破断する。一方のCFRPでは、繊維と平行方向に引っ張った場合であるが、炭素繊維自体の伸びが1～2%しかなく、ヤング率に従う伸び縮みの範囲を超えた大きな引張荷重がかかった場合、炭素繊維が切れ、CFRPは引き裂かれる。要するに自身が伸びて力を吸収する範囲がCFRPは少ない。

【0007】

これは引っ張りだけでなく、押し潰す力（圧縮力）に対しても同様になる。即ち、ボルト・ナットで締め付けた場合、圧縮力が限度を超えた場合であっても金属の場合は自身が変形して破壊を免れることが出来るが、CFRPに圧縮荷重を負荷した場合、その力はずっと硬化エポキシ樹脂が支えることとなり、過度の押し付け力がかかるとエポキシ樹脂が周辺に伸びて変形せんとするものの、伸びは炭素繊維によって制限されて動けず、変形できぬまま破壊に至る。

【0008】

要するに、CFRPを貫通する貫通孔を開けて、これにボルトを挿入し、このボルトにねじ込まれたナットで過度のトルクで締め付けた場合、そのCFRPは圧縮破壊される。これら2者の物性の大きな違いは、原子の金属結合によって成る金属部品と、炭素原子等の共有結合によって成るエポキシ樹脂や炭素繊維との本質的な差異のよるものであるから、その物性自体を改良する手段は基本的には存在しない。従って、両者をボルト・ナット方式で締め付けて固定するには、過度の力がかからぬようにしてCFRP側の破壊を防ぐ

10

20

30

40

50

ことしかなく、その為の特殊なボルト・ナットを開発し使用するしかない。一説によると、このボルト構造の開発にある企業が成功したことが、昨今の民需用航空機の開発競争に拍車をかけたとも言われている。

【0009】

今後の航空機に於いて、如何にCFRPの使用率が向上したとしても、軽金属材料の使用率がゼロになることはなく、CFRP材とアルミニウム合金材を容易に結合する技術は非常に重要な基本技術であり続ける。もう一つは、CFRPプリプレグの加熱硬化後の離型での問題である。金型によってプリプレグを圧縮力で加圧した状態で加熱硬化させるが、この過程でエポキシ樹脂は金型に対しても接着剤として働くので、金型とプリプレグの間に離型剤が塗布が必要となる。それ故、離型剤（一般的にはシリコンオイル系の油性離型剤である。）が、製品であるCFRP内に染み込むことが避けられず、本来エポキシ樹脂が有している最高物性を確保出来ない。僅かな品質低下であっても、航空機や自動車等高速の移動機械用構造体として使用する上で、解決すべき問題である。本発明はこの点についても一つの解決策を与えんとしたものである。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明者等は、射出成形した樹脂製部品と、予め射出成形金型内にインサートしておいた金属部品、具体的にはアルミニウム合金部品、マグネシウム合金部品、銅合金部品、チタン合金部品、ステンレス鋼部品、等が射出成形と同時に強力に接合する技術（以下、「射出接合」技術という。）を発明した（後述する特許文献1、2、3、4、5参照）。これは、インサートする金属に、前もって為す表面処理法の発見が大きな要因になっているのだが、本発明者等はその表面処理によって得られる金属の表面形状が、射出接合だけでなく、一般的な接着剤による接合（接着）に対しても、効果のあることを予想した。

【0011】

即ち、前述した「射出接合」の発明において、使用される金属合金で求められる表面状態をまとめて示すと、次の（1）～（3）の条件となる。（1）ケミカルエッチングによって得られる粗面、即ち1～10 μ m周期の凹凸で、その凹凸高低差がその周期の半分程度、即ち0.5～5 μ mである粗面であることが第1に言えることである。これは数百～千気圧の高圧の熔融樹脂ではありながら、この融点より百数十 $^{\circ}$ C低い金型内に流入し急冷されて、結晶化しながら固化しつつある樹脂にとって、何とか流入できるサイズの凹部の直径が1～10 μ mであることによっている。

【0012】

ただし、実際にはこの粗面で、完全にアルミニウム合金の表面を100%覆うことは、バラツキある化学反応では難しい。実際的には、表面粗さ測定器で測定した場合に、0.2～20 μ m範囲の不定期な周期の凹凸で、且つその最大高低差が0.2～10 μ m範囲である粗度曲線が描けること、又は、走査型プローブ顕微鏡で解析して、JIS規格（JIS B 0601：2001）でいう山谷平均間隔（Rsm）が、0.8～10 μ m、最大高さ（Rz）が0.2～10 μ mである粗面であれば、前述した表面粗さの条件を満たしたものと考えている。本発明者等は、理想とする粗面の凹凸周期が前記したように1～10 μ mであると認識し、判断したので、分かり易い技術用語として、本発明ではこの表面粗さを有する粗面を「ミクロンオーダーの粗度ある表面」と定義した。

【0013】

又、更に（2）その粗面を電子顕微鏡レベルに拡大して見ると、10～500nm周期の微細凹凸面、最も好ましくは40～50nm周期の微細凹凸面、を有しており、且つ（3）その表面はその金属合金の通常の自然酸化層より厚いか、又はより丈夫な金属酸化物層の薄層で覆われていることが求められた。この金属合金側に必要な前記3条件を、前述したようにマグネシウム合金、チタン合金、銅合金、ステンレス鋼、アルミニウム合金等の全てについて各々得ることができ、射出接合して20～30MPa以上と強い金属・硬質樹脂間のせん断破断力を得た。要するに、射出接合に関して前述した3条件が必要であ

るとの仮説は正しいことが明らかにできた。その時点で本発明者等は、当然ながら接着剤の接合（接着）に関しても、この仮説は効果があるはずと予期したのである。

【0014】

それ故、本発明者が接着剤接合に関して立てた仮説は以下である。前述した射出接合の実験で使った物と同様に、表面の金属合金（前述した3条件を満たす金属合金）をまず作成し、液状の1液性エポキシ系接着剤をその金属片に塗布し、これを一旦真空下に置いた後に、常圧に戻す等の工程を経て、金属合金表面の微細凹凸面に接着剤を侵入させ馴染ませる。そしてその後に加熱硬化させる。こうした場合、金属合金表面の（1）の条件のミクロンオーダーの粗度による凹部内には、流入圧は僅か1気圧程度であっても、液体であるエポキシ系接着剤は侵入可能と考えたのである。侵入が可能であれば、その後の加熱によって、エポキシ系接着剤はこの凹部の中で硬化する。

10

【0015】

その場合、この凹部の内壁面は、（2）の条件のナノレベルの微細凹凸面となっている。この（2）でいう微細凹凸面を形成する微細凹部の奥底まで、完全にエポキシ系接着剤が侵入することは困難であると推定される。しかしながら、エポキシ系接着剤の一部は、微細凹の開口部の内側に若干は頭を出して固化する。その場合、大きな凹部内で固化したエポキシ系接着剤は、無数のスパイクにより凹部内で止められた状態（係合）となり、外力で金属基材から引き剥がすことが困難となるはずである。硬化したエポキシ樹脂を強引に引き剥がした場合、スパイクに当たる表面の前述した条件（3）の金属酸化物層は、そのセラミック質の硬度を発揮できる厚さを持っているので金属合金側に変形は少なく、大きな凹部内のエポキシ樹脂は抜け出すことが出来ない。結局は、大きな凹部の開口部付近で、エポキシ樹脂自体が破断することになる。その場合、破断に要する力は、従来に知られた接着剤による接着力データを遥かに超えることになる。

20

【0016】

この仮説の正当性は、実は、アルミニウム合金に次いで、マグネシウム合金、銅合金、チタン合金、ステンレス鋼に於いて既に実証できた。本発明に引き続いて実証試験中であり、各種金属合金に関する一連の発明群として提案する予定である。それらから本発明者等は、接着剤接合に関する前記仮説が正しいと考えているが、学問的には多くの科学者、化学者の批判や承認が要る。本発明者等はこの考え方を、本発明において、この仮説を「N A T（Nano Adhesion Technology）」と略称する。「N A T」では、接着材による接着を前述したように、全くの物理的な効果、即ちアンカー効果説、で接合を理解する。この様な理解をしないと、アルミニウム合金だけでなく他の金属合金も含めて共通して、エポキシ系の接着剤を使用したとき、せん断破断力、及び引っ張り破断力で500～700 K g f / c m²（50～70 N / m m² = 50～70 M P a）もの強烈な接合力を発揮することが説明できないからである。

30

【0017】

加えて言えば、前述した（1）の条件の大きな凹凸、即ち1～10 μ m周期の凹凸が好ましいと述べたが、これは本発明で示すアルミニウム合金でのN A Tだけでなく、銅合金、チタン合金、ステンレス鋼、一般鋼材等でも実証された。前述した以上の大きな凹凸を有する場合、逆にこの凹凸以下の小さ過ぎる凹凸を有する場合でも接着剤による接合の接合力は低くなった。おそらくこの理由は、大き過ぎる凹部であれば凹部が形成される単位面積当たりの密度が低くなり、アンカー効果が低減されるためであり、又、小さ過ぎる凹部であれば、その内部にエポキシ系接着剤の侵入が十分でないものとみられる。

40

【0018】

前述した「N A T」による接合の強さを利用すれば、前章で述べた多くの要望を満たすことができる。まずは金属合金同士の接着剤接合であるが、「N A T」仮説に従って表面処理した金属同士であれば、エポキシ系接着剤を使って非常に強い接着力が得られる。要するにアルミニウム合金同士であってもアルミニウム合金とチタン合金であっても同様である。接合力自体は金属間で生じているのではなく各金属とエポキシ樹脂の間で生じているからである。そして、やはりエポキシ樹脂をマトリックスに使用するF R P材は、前記

50

金属合金片と接着剤接合するのに最も障害のない相手である。FRPプリプレグとエポキシ系接着剤を塗布した前記アルミニウム合金部品を押し付け、昇温して双方のエポキシ樹脂を同時硬化させれば、接合（固着）は対金属以上に容易であることが理解できよう。

【0019】

この接着形態として、まずFRP材をアルミニウム合金薄板材でサンドイッチした構造、即ち積層構造にすることが考えられる。重量増加はあるがプリプレグのための離型剤が不要になるので、離型剤によるエポキシ樹脂の劣化を防ぐことができる。又、例えば、プリプレグの全面でなく部分的に、アルミニウム合金厚板で挟んだサンドイッチ構造にした上で貫通孔を開け、この貫通孔にボルトを通して別部品と結合することを考えた場合、限度を超えたボルト締めが為されてもCFRP部の破壊を免れ得る。

10

【0020】

更には、端部をアルミニウム合金部材とし、中心部の主材料をCFRP部材として一体化した板状や管状の構造部材は、その端部を利用してボルト・ナットによる連結、嵌め合い、その他の公知の各種金属用結合方式を使用できるので、組み立て分解が容易になり大量生産に適した部材となる。航空機だけでなく、自動車等の移動機械、モバイル用電子電気機器、ロボット機器等の軽量強固化に役立つことであろう。今日CFRP材は非常に身近な材料であり、移動機械用途に応用できることは将来の省エネルギー社会、環境重視社会に大きく貢献できる。

【0021】

以上のような問題から本発明は、以下の目的を達成するものである。

20

本発明の目的は、CFRP材とアルミニウム合金を接合したアルミニウム合金複合体を提供することにある。

本発明の目的は、特殊な構造のボルト・ナット等の締結手段を使用することなく、通常の締結手段でCFRP材とアルミニウム合金部品を結合できるようにすることができるアルミニウム合金複合体を提供することにある。

本発明の他の目的は、CFRP材とアルミニウム合金を接合（固着）するとき、離型剤を必要としないアルミニウム合金複合体を提供することにある。

【0022】

【特許文献1】WO 03/064150 A1

【特許文献2】WO 2004/041532 A1

30

【特許文献3】特願2006-329410号

【特許文献3】特願2006-281961号

【特許文献4】特願2006-345273号

【特許文献4】特願2006-354636号

【課題を解決するための手段】

【0023】

本発明は、前記目的を達成するために次の手段をとる。

即ち、本発明のアルミニウム合金複合体の要旨は、表面に化学エッチングによる山谷平均間隔（Rsm）が0.8～10μm、最大高さ（Rz）が0.2～5.0μmである粗面が形成され、前記表面はナトリウムイオンを含まない厚さ2nm以上の酸化アルミニウム薄層を有し、且つ、前記表面粗さ内には、超微細エッチングによる10～100nm径で同等の深さ、又は高さの凹部若しくは突起である超微細凹凸面が形成されている第1アルミニウム合金製の第1金属部品と、前記超微細凹凸面に侵入したエポキシ系接着剤を接着剤として接着された被着材とからなり、前記被着材は、前記超微細凹凸面が形成された第2アルミニウム合金製の第2金属部品、又は前記エポキシ系接着剤を含み、長繊維、短繊維、及び繊維布から選択される1種以上を充填、積層して強化した繊維強化プラスチックであり、接着後の前記第1アルミニウム合金製の第1金属部品と、前記被着材である前記第2アルミニウム合金製の第2金属部品又は前記繊維強化プラスチックとの平均せん断破断力が44～70Mpaであることを特徴とする。

40

【0025】

50

以下、これらを構成する要素毎に詳細に説明する
〔アルミニウム合金部品〕

本発明で使用可能なアルミニウム合金は、アルミニウム合金であればいかなる種類を問わない。具体的には、日本工業規格（JIS）に規定されている展伸用アルミニウム合金のA1000番台～7000番台（耐食アルミニウム合金、高力アルミニウム合金、耐熱アルミニウム合金等）等の全ての合金、及びADC1～12種（ダイカスト用アルミニウム合金）等の鋳造用アルミニウム合金が使用できる。形状物としては、鋳造用合金等であれば、ダイキャスト法で形状化された部品、またそれを更に機械加工して形状を整えた部品が使用できる。又、展伸用合金では、中間材である板材その他、又それらを熱プレス加工などの機械加工を加えて形状化した部品も使用できる。

10

【0026】

〔アルミニウム合金部品の表面処理／前処理／その理論と考え方〕

アルミニウム合金部品は、まず脱脂槽に浸漬して機械加工等で付着した油剤や油脂を除去するのが好ましい。具体的には、本発明に特有な脱脂処理は必要ではなく、市販のアルミニウム合金用脱脂材を、その薬剤メーカーの指定通りの濃度で湯に投入した温水溶液を用意し、これに浸漬し水洗するのが好ましい。要するに、アルミニウム合金で行われている常法の脱脂処理で良い。脱脂材の製品によって異なるが、一般的な市販品では、濃度5～10%として液温を50～80℃とし5～10分間浸漬する。

【0027】

これ以降の前処理工程は、アルミニウム合金に珪素が比較的多く含まれる合金と、これらの成分が少ない合金とでは処理方法が異なる。珪素分が少ない合金、即ち、A1050、A1100、A2014、A2024、A3003、A5052、A7075等の展伸用アルミニウム合金では、以下のような処理方法が好ましい。即ち、アルミニウム合金部品を、酸性水溶液に短時間浸漬して水洗し、アルミニウム合金部品の表層に酸成分を吸着させるのが、次のアルカリエッチングを再現性良く進める上で好ましい。この処理は、予備酸洗工程といってよいが、使用液は、硝酸、塩酸、硫酸等、安価な鉍酸の1%～数%濃度の希薄水溶液が使用できる。次いで、強塩基性水溶液に浸漬して水洗し、エッチングを行う。

20

【0028】

このエッチングにより、アルミニウム合金表面に残っていた油脂や汚れがアルミニウム合金表層と共に剥がされる。この剥がれと同時に、この表面にはミクロンレベルの粗度、即ち、JIS規格（JIS B 0601：'01，ISO 4287：'97/ISO 1302：'02）で言えば、山谷平均間隔（Rsm）が0.8～10μm、最大高さ（Rz）が0.2～5.0μmである。これらの数値は、昨今の走査型プローブ顕微鏡にかければ自動的に計算をして出力されるようになっている。ただ、細かい凹凸を自動出力で表記された数値は、算出Rsm値が実情を表さない場合もある。より正しくは、この凹凸具合を、走査型プローブ顕微鏡が出力できる粗度曲線グラフを、目視検査によりRsm値を再確認する必要がある。

30

【0029】

前記粗度曲線グラフを目視検査により、0.2～20μm範囲の不定期な周期で高低差が0.2～5μm範囲の粗さ状況にあれば、実際は前記とほぼ同じである。この目視検査法は、自動計算が信頼できないと判断した場合に、目視検査で判断が簡単にできるので好ましい。要するに、本発明で定義した技術用語で言えば、「ミクロンオーダーの粗度ある表面」にする。使用液は、1%～数%濃度の苛性ソーダ水溶液を、30～40℃にして数分浸漬するのが好ましい。次に、再度酸性水溶液に浸漬し、水洗することでナトリウムイオンを除き前処理を終えるのが好ましい。本発明者等はこれを中和工程と呼んでいる。この酸性水溶液として数%濃度の硝酸水溶液が特に好ましい。

40

【0030】

一方、ADC10、ADC12等の鋳造用アルミニウム合金では、以下の工程を経るのが好ましい。即ち、アルミニウム合金の表面から油脂類を除去する脱脂工程の後、前述した工程と同様に予備酸洗し、エッチングするのが好ましい。このエッチングにより、強塩

50

基性下で溶解しない銅分や珪素分が微粒子の黒色スマット（以下、この汚れ状物を鍍金業界では「スマット」と呼ぶので、この表現に倣う。）となる。よって、このスマットを溶かし剥がすべく、次いで数％濃度の硝酸水溶液に浸漬するのが好ましい。硝酸水溶液への浸漬で、銅スマットは溶解され、且つ珪素スマットはアルミニウム合金表面から浮く。

【0031】

特に、使用した合金がADC12のように珪素分が多量に含まれた合金であると、硝酸水溶液に浸漬しただけでは、珪素スマットがアルミニウム合金基材の表面に付着し続け、これは剥がし切れない。それ故、次いで超音波をかけた水槽内に浸漬して、超音波洗浄し、珪素スマットを物理的に引き剥がすのが好ましい。これで全てのスマットが剥がれ落ちるわけではないが、実用上は十分である。これで前処理を終えても良いが、再度、希薄硝酸水溶液に短時間浸漬し水洗するのが好ましい。これで前処理を終えるが、前処理は酸性水溶液浸漬と水洗で終わっているのでナトリウムイオンが残ることはない。以下、ナトリウムイオンについて述べる。

【0032】

実験事実から言えば、エポキシ系接着剤を使用して、2片のアルミニウム合金同士を接着したときの接合力は、ミクロンオーダーの粗度とその面のナノオーダーの超微細凹凸の形状特性で、その接合強度が殆ど決定される。実験事実から言えば、苛性ソーダ水溶液によるエッチングで、その浸漬条件等を探し出せば、前述した「NAT」仮説でいう条件を偶然にしる形状的に満たしていれば、意外に強い接着力が得られる。しかしながら、苛性ソーダによるエッチングのみの処理で、表面処理を終了させれば、その後に水洗を十々分に行ってもアルミニウム合金表層にナトリウムイオンが残存する。ナトリウムイオンは小粒径が故に移動し易く、塗装や接着が為された後であっても全体が濡れた状態になると、樹脂層を浸透する水分子に伴われて残存していたナトリウムイオンが、何故か金属／樹脂の境界面に集まって来て、アルミニウム表面の酸化を進める。

【0033】

即ち、アルミニウム合金表面の腐食が生じ、その結果、基材と塗膜や接着剤間の剥離を促進する。この様な事情から未だに接着前に行うアルミニウム合金前処理として、苛性ソーダ水溶液でのエッチングを行う理由はない。それ故、現在でも、重クロム酸カリ、無水クロム酸の6価クロム化合物の水溶液に、アルミニウム合金を浸漬してクロメート処理するか、又は陽極酸化して未封孔のまま使用するのが強い接着剤接合の標準的前処理法とされている。要するにエッチングによる接着力向上に注目する以前に、アルミニウム合金表面の腐食や変質を防止することに主眼があった。

【0034】

しかしながら、アルミニウム合金を苛性ソーダエッチングする方法が全く使用されていないわけではなく、塗装の為の前処理でよく使用されている。通常、塗装では極限的な接着力が求められるわけでもなく、風雨が当たる屋外使用用途でなければ水に浸ることもないとの判断による。加えて塗膜保証を10年とする等というような製品でなければ、この塗装前処理法も不合理ではない。本発明はこのような安易な考え方を前提とせず、長期的な接合安定性を重要課題とした。それ故、ナトリウムイオンの排除は最重要事項なのである。

【0035】

アルミニウム合金中のナトリウム

アルミニウム合金に含有するナトリウム（Na）についても述べておく。アルミニウム金属の製法は、ボーキサイトを苛性ソーダ水溶液で溶解することで高純度のアルミニウム化合物を得、その電解還元によってアルミニウム地金を製造している。この製法上、アルミニウム地金にナトリウムが不純物として含まれることは避けられない。しかし現行の冶金技術は、アルミニウム合金中のナトリウム含量を極限まで抑えることが出来ている。それ故、酸塩基のミストがない通常環境において、昨今の市販アルミニウム合金では、直接的な濡れ（液体の水）が共存しないと腐食が進むことはない。実際、腐食が高速で進行するのは、濡れと潮風からの塩分（塩化ナトリウム）、及び陽光による加熱があるときであ

る。即ち、市販のアルミニウム合金を、悪環境地域、例えば海岸近くに所在する都市で、潮風強く、かつ気温も高い地域の屋外で使用したとき、その腐食速度は速い。

【0036】

この腐食対策は、一般にはその全表面を塗料、接着剤等で被覆する。そのとき、その塗膜や接着層に割れヒビ等が生じないことで必要であり、この割れヒビ等から、塩分を含む水が、アルミニウム合金の表面に侵入しないようにすることが重要である。そのような対策が為された場合、必ずしもアルミニウム合金の表面処理としては一般的なクロメート処理による必要はなく、塗膜耐候性が良くて塗膜／基材間の接着が良好であれば、塗装のみでも悪環境下にて十分に長持ちする。特に、昨今は6価クロムの使用が世界中で拒絶されつつあり、クロメート処理は既に好ましいアルミニウム合金表面処理法と言えない。その一方、現在では、耐候性に優れた塗料、耐湿性や耐熱性に優れた接着剤が多く市販されている。このような中、本発明者等は、塗料や接着剤とアルミニウム合金基材間の強い接合が、長期に維持されるためにアルミニウム合金側に求められる条件の最適化とその理論化を図ろうとした。

10

【0037】

アルミニウム合金の表面

アルミニウム合金表面の好ましい粗度は、具体的には基本的に苛性ソーダ等の強塩基性水溶液によって得て、その後に酸水溶液への浸漬と十分な水洗でナトリウムイオンを取り除く。処が、電子顕微鏡で観察すると、苛性ソーダ水溶液中でのエッチングで得られた面の微細構造（図5にA7075での例を示す。）は、数十nm周期の超微細凹凸があり、硬化した接着剤が基材凹部から抜け難いとみられる面、即ち「NAT」仮説で求める好ましい微細凹凸面であるに対し、これを硝酸水溶液に浸漬水洗したものの表面（図6にA7075での例を示す）は、その要求される微細凹凸の品質レベルが低下していた。要するに、ナトリウムイオンを取り除く為の酸性水溶液へ浸漬操作が、一種の化学研磨になる。この表面は、電子顕微鏡写真による感覚的な表現でいうザラザラ面を形成し、このザラザラ面は化学研磨によりザラザラ度を低下せしめ、接着剤接合には逆効果になった。

20

【0038】

そこでこのザラザラ度を、以下に述べる本処理で取り戻すようにしたものである。参考の写真類を図5～図7に示すが、図6が硝酸水溶液浸漬処理後の電子顕微鏡写真の例である。前述した理由が理解されると思う。要するに、本発明者等が本発明をするに至った経緯、思考、理論は、数nmの高解像度が得られる高性能電子顕微鏡が容易に使用できるようになったことにもよっている。又、本発明において、アルミニウム合金の耐候性耐食性の獲得は、得られた最終的なアルミニウム合金表面を酸化アルミニウム表層とし、且つ、合金基材への接着剤の接合力を極限に高めることで確保しようという考え方である。

30

【0039】

〔アルミニウム合金部品の表面処理／本処理／超微細エッチング〕

前処理を終えたアルミニウム合金部品は、最終処理である以下のような表面処理、即ち本処理を行う。前処理を終えたアルミニウム合金部品を、水和ヒドラジン、アンモニア、及び水溶性アミン化合物のいずれか1つ以上を含む水溶液に浸漬し、その後水洗し、70℃以下で乾燥するのが好ましい。これは、前処理の最終処理で行う脱ナトリウムイオン処理によって表面がやや変化し、粗度は保たれるがその表面がやや円滑になったことに対する粗面の復活策でもある。水和ヒドラジン水溶液等の弱塩基性水溶液に、短時間浸漬して超微細エッチングし、表面に10～100nm径で同等高さ、又は深さの凹部若しくは突起のある超微細凹凸面で覆うようにするものであり、細かく言えば、ミクロンオーダーの凹凸の凹部内壁面に、40～50nm周期の微細凹凸が多数を占めるように形成し、電子顕微鏡写真で見た感覚を視覚的に言えばザラザラ度の高い面に仕上げるのが好ましい。

40

【0040】

又、水洗後の乾燥温度を例えば100℃以上の高温にすると、仮に乾燥機内が密閉的であると、沸騰水とアルミニウム間で水酸化反応が生じ、表面が変化してベーマイト層が形成される。これは丈夫な表層と言えず好ましくない。乾燥機内の湿度状況は乾燥機の大き

50

さや換気の様子だけでなく、投入するアルミニウム合金の量にも関係する。その意味で表面のペーライト化を防ぐにはどの様な投入条件であれ、90℃以下、好ましくは70℃以下で温風乾燥するのが良好な結果を再現性良く得る上で好ましい。70℃以下で乾燥した場合、XPSによる表面元素分析でアルミニウムのピークからアルミニウム（3価）しか検出できず、市販のA5052、A7075アルミニウム合金板材等のXPS分析では検出できるアルミニウム（0価）は消える。

【0041】

XPS分析は、金属表面から1～2nm深さまでに存在する元素が検出できるので、この結果から、水和ヒドラジンやアミン系化合物の水溶液に浸漬し、その後水洗して温風乾燥することで、アルミニウム合金が持っていた本来の自然酸化層（1nm厚さ程度の酸化アルミニウム薄層）が本処理でより厚くなったことが分かった。少なくとも自然酸化層と異なって、2nm以上の厚さのあることが分かったので、それ以上解明しなかった。即ち、アルゴンイオンビーム等でエッチングしてからXPS分析をすれば、10～100nm程度のより深い位置での分析が可能であるが、ビーム自体の影響で深層のアルミニウム原子の価数が変化する可能性もあるとのことで、現時点でこの解析が困難と考えて本発明者等はこの考察を止めた。

【0042】

他の表面処理方法によるアルミニウム合金表面の酸化アルミニウム層の形成について述べる。アルミニウム合金の耐候性向上のために行う表面処理法の一つに陽極酸化法がある。アルミニウム合金に陽極酸化を為した場合、数μm～十数μm厚の酸化アルミニウム層が形成でき、耐候性は大きく向上する。陽極酸化処理直後の酸化アルミニウム層には、無数の20～40nm径程度の穴の開口部が残されている。この状態、即ち未封孔アルマイト状態で接着剤の接合、又は塗料の塗布を行うと、接着剤、又は塗料が開口部から穴に若干入り込んで固化し、強いアンカー効果を発揮し、接着剤による接合では強い接合力を生むとされている。実際、航空機の組み立てでは、陽極酸化アルミニウム合金として、これに接着剤を塗布して異材質材等を接合することが知られている。

【0043】

しかしながら、本発明者等はこの説に疑問を持った。即ち、陽極酸化アルミニウム合金同士をエポキシ接着剤で強固に接合した一体化物のせん断破断試験を行った場合、本発明者等の破断試験によると、40MPa（40N/mm²）以上の強い力で破断したサンプルはなく、且つ破断面を見ると、接着剤が破断するのではなく、陽極酸化層（酸化アルミニウム層）がアルミニウム合金基材から剥がれているものが殆どであった。ここで本発明者等の考察を言えば、「強い接合に必要な金属側の表面は、金属酸化物等セラミック質の高硬度の層でなければならないがその厚さは厚すぎではない。」というものである。陽極酸化物の表層は酸化アルミニウムであって、基材アルミニウム自身の酸化物ではあるが、表層はセラミック質で基材は金属だから互いに異物同士である。

【0044】

セラミック質が厚ければ、必ず極限状態では物性の差異が現れて破断するはずである。それ故、金属酸化物層は薄い方が好ましく、且つ常識から、その金属酸化物はアモルファスか微結晶状態のセラミック質であると基材との接合が万全で好ましいはずと考えた。即ち、接着物のせん断破断力、引っ張り破断力を50～100MPaレベルの強烈なものにするには、むやみに酸化金属層を厚くすべきでなく、陽極酸化を為した未封孔アルマイトの使用は好ましくないという結論である。

【0045】

超微細エッチング

以下、本発明でいう超微細エッチングについて更に詳細に述べる。水和ヒドラジン、アンモニア、又は水溶性アミン等の水溶液で、PH9～10の弱塩基性水溶液に適当な温度、適当な時間だけ浸漬すると、その表面は直径10～100nmの超微細凹凸形状で全面が覆われたものとなる。数平均の直径で言えば50nm程度である。又、逆の言い方をすれば、表面に直径10～100nmの超微細凹凸形状を得るためには、最適なPH、温度

、時間を選択すると良いということである。本発明者等が予想している最も好ましい超微細凹凸の周期、又は超微細凹凸部の直径は、50 nm程度であろうと経験的に考えている。その理由は、10 nm周期の凹凸なら、ザラザラ面というよりも凹凸具合が微細に過ぎて粘性ある接着剤にとっては円滑面であり、又、100 nm以上であれば、ザラザラ面というには大まか過ぎて引っかかるイメージがない。なお、本発明でいう「数平均」とは、統計的に検証出来る程度の総和平均という程度ではない、20個以内のサンプルを抽出した程度の平均値をいう。

【0046】

50 nmは、実験結果から得た経験的感覚からの数値である。ただ50 nm周期を目指すとしても、化学反応でそのような規律正しいものが出来るはずがなく、バラついたものになる。電子顕微鏡で撮影した写真を見て数値化するしかなく、その結果から言えば、直径10～100 nmで同等の深さ又は高さの凹部又は凸部でほぼ100%全面が覆われた超微細凹凸形状面ということになる。実際、直径10～20 nmの凹凸が表面の大部分を占める場合、又、逆に直径100 nm以上の凹凸が多きを占めるような場合も接合力は劣ったものとなった。実例を、A7075材やA5052材を水和ヒドラジンの水溶液でエッチングした例で以下、実験例に記す。

【0047】

超微細エッチングの実験例

即ち、このような大きさの凹部や凸部でアルミニウム合金を覆うようにするには、試行錯誤した実験による浸漬条件を探索する必要がある。一水和ヒドラジンの3.5%濃度の60℃の水溶液で言うと、A5052、A7075材の浸漬では浸漬時間を2分間程度とするのが最適であり、この浸漬時間による表面は10～100 nm直径、数平均では直径40～50 nmの凹部で全面が覆われる。しかしながら、4分間浸漬した場合、凹部の直径が拡大して80～200 nmのものとなり、これらの凹部の直径の数平均値では100 nm径を超えるように急拡大し、凹部の底部にも更に凹部が発生してその構造が複雑化する。更に、8分間浸漬すると、横穴状の侵食も進んでややスポンジ状になり、更に深い凹部が繋がって谷や峡谷状に変化する。16分浸漬すると、目視でもアルミニウム合金が元の金属色からやや褐色かかって可視光線の吸収具合が変化し始めたことが分かる。

【0048】

ちなみに前述した条件で浸漬時間が1分間のときは、電子顕微鏡写真で10～40 nm径の凹部が観察され、これらの数平均直径は25～30 nmの凹部であった。更に、0.5分間の浸漬であると、表面を覆う凹部の直径は10～30 nmであり、これらの数平均直径で言えば25 nm程度で、浸漬時間1分の場合と大差がない。そして浸漬時間0.5分の物と、浸漬時間1分の物の電子顕微鏡写真をよく見比べてみると、凹部の深さは0.5分間浸漬したものが1分間浸漬したものより明らかに浅い様子であった。要するに、弱塩基性水溶液中のA5052、A7075では、何故か20～25 nm周期で侵食が始まり、まずこれが直径20 nm程度の凹部を作り、この凹部の深さが直径と同レベルまで深くなったら、その後は凹部の縁が侵食されて凹部直径の拡大となり、凹部の内部の不定方向への侵食が始まることが分かった。そのように侵食された場合、最も接着剤接合に適した単純で且つ丈夫な侵食具合は、A7075、A5052を3～5%一水和ヒドラジン水溶液（60℃）に浸漬した場合で、ほぼ2分間であった。

【0049】

例えば、温度23℃で粘度40 Pa・秒の1液性高温硬化型エポキシ接着剤「EP106（セメダイン社製）」を使用した場合について説明する。実施例で示す接着実験の結果から言えば、前記条件で水和ヒドラジン水溶液に1分浸漬したA7075等のアルミニウム合金材の場合では、数平均で微細凹部の直径が25 nm程度と小さ過ぎてエポキシ樹脂がこの微細凹部に侵入し難いようであり、浸漬時間を2分にした場合の接着力が最大になるようであった。前記条件でA7075等を2分間浸漬した場合、微細凹部の直径は数平均の直径で40 nm程度になったので、このエポキシ樹脂はこの程度以上の微細凹部であれば、この微細凹部内に頭を突っ込み得るのだろうと推定された。

【0050】

要するに、ミクロンオーダーの凹部の内面が数十nm周期の凹凸あるザラザラ面であると、接合力が高くなるのである。又、前述した浸漬時間が2分間以上、例えば4分間、8分間と長くなると凹部径が大きくなるだけでなく、凹部の中にまた凹部が出来、簡単に言えばスポンジ状になってきて、アルミニウム合金表面層自体の強度が弱くなるだけでなく、深く複雑な穴の奥まで接着剤が侵入できないのである。この結果、接合物の接合境界部に空隙部が増え、結果として接合力が最大値より低下する。要するに、前記のエポキシ系接着剤をA7075等のアルミニウム合金に使用する場合、その接合力を最高にするには、ミクロンオーダーの適当な粗度とすると加え、その表面を数平均値で40～50nm直径の超微細凹部で覆うことが好ましく、この超微細凹部を作るための最適な浸漬時間の範囲は非常に狭いことが理解できる。前述した2分間前後の浸漬時間の場合に、最善の接合結果が得られたからである。

10

【0051】

A5052のアルミニウム合金に対して同じエポキシ接着剤を使用した場合、苛性ソーダ水溶液によるエッチング時の浸漬条件はA7075に対する場合と若干異なる。これは侵食具合や、その侵食された表面の物性が当然だが異なるからだろう。詳しくは後述する実験例に示す。

【0052】

アンモニア水はヒドラジン水溶液よりもPHが低いし、水溶液を常温より高温にするとアンモニアの揮発が激しくなる。それ故に高濃度、低温での浸漬処理となり、25%濃度程度の最も濃いアンモニア水を常温で使用する場合も15～20分の浸漬時間が必要となる。逆に水溶性アミン類の多くは、ヒドラジン水溶液よりも強い塩基性水溶液となるのでより短時間での処理となる。量産処理では浸漬時間が長過ぎても短きに過ぎても作業の安定性が失われる。その意味で最適浸漬時間を数分にできる水和ヒドラジンが実際の使用には適しているように思われる。

20

【0053】

何れの場合も、水和ヒドラジン、アンモニア、又は水溶性アミンの水溶液への浸漬の後で、数%濃度の過酸化水素水溶液に浸漬した場合に接合力が向上する合金種があった。表面の酸化金属層の厚さが厚くなっているのかもしれないが、厚さ2nm以上について分析が難しく理論的には解明出来なかった。

30

【0054】

〔エポキシ樹脂系接着剤及びその塗布〕

本発明で用いるエポキシ系接着剤の原材料として、市販されている接着剤用エポキシ樹脂が使用できる。即ち、市販されている接着剤用エポキシ樹脂は、ビスフェノール型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、多官能ポリフェノール型エポキシ樹脂、脂環型エポキシ樹脂等が知られており、本発明では何れのタイプでも使用できる。又、これらエポキシ樹脂同士を、多官能の第三成分、例えば複数の水酸基を有する多官能オリゴマー等と反応させて繋ぎ合わせた物も使用できる。これら接着剤用エポキシ樹脂に、多官能アミン系化合物を硬化剤として加え、混合して1液性エポキシ系接着剤となすのが好ましい。

40

【0055】

エラストマー成分

エラストマー成分等を前記エポキシ系接着剤の成分に加えることは、接合部に温度衝撃や物理的衝撃が加わったときの緩衝材となり得ることからして好ましい。又、充填材成分を前記成分に加えることは、その線膨張率をアルミニウム合金と同等、CFRP材同等にすることとなり得ることからして好ましい。エラストマー成分としては、前記樹脂分（エポキシ樹脂成分＋硬化剤成分）合計100質量部に対し、0～30質量部を含むものが好ましい。エラストマー成分が30質量部以上の多きに過ぎると、接合力を低下させるので好ましくない。エラストマー成分の一つは、粒径が数μm～15μmの加硫ゴム粉体である。数μm径以上の大きさであると、接着剤塗布に於いてもアルミニウム合金上の凹部には

50

やや大きくて侵入できず、その意味でアンカー部に影響せずもっぱら接着剤層に残ってくれる。

【0056】

それ故、接合力を落とさず衝撃に耐える役目を持ってくれる。加硫ゴムとしてあらゆる種類が使用できるが、実際にはゴム種に関らず数 μm 粒径近くまで粉碎するのが困難である。微粒子加硫ゴムの製造法について、本発明者等が調査した範囲では、必要性がなかったのか研究開発が活発に為された形跡はない。本発明者等は、液体窒素で天然ゴム加硫物（カーボンブラック除くタイヤのゴムの配合成分と実質的に同一成分。）を冷却して、これを機械的に粉碎し、分級する方法を取った。この製造コストは残念ながら商業的ではない。もう一つは、未加硫や半架橋性のゴム、及び修飾したスーパーエンブラやポリオレフィン系樹脂の使用である。修飾したスーパーエンブラの例として水酸基末端ポリエーテルスルホン「PES100P（三井化学社製）」等がある。即ち、水酸基末端ポリエーテルスルホンの融点軟化点が300℃以上ある末端修飾型の熱可塑性樹脂が使用できる。

10

【0057】

又、ポリオレフィン系樹脂には、エポキシ系樹脂に混合しやすい物が既に開発されておりこれらも好ましく使用できる。温度衝撃に対する耐久性は、理論的には粉末加硫ゴムより劣ると本発明者等はみているが、実際には未だよく分からない。評価法自体が本発明者等の方法では極限まで行っていない。何れにせよ、これら未加硫型のエラストマーであっても、混入させた方が温度衝撃に強いとの結果が得られている。この様なポリオレフィン系樹脂としては、無水マレイン酸変性エチレン系共重合体、グリシジルメタクリレート変性エチレン系共重合体、グリシジルエーテル変性エチレン共重合体、エチレンアルキルアクリレート共重合体等がある。

20

【0058】

充填材

更に、充填材について述べる。エラストマー成分を含めた樹脂分合計100質量部に対し、さらに充填材0～50質量部を含んでなるエポキシ接着剤組成物が使用に好ましい。充填材として、強化繊維系では炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維等が挙げられ、粉末系充填材としては、炭酸カルシウム、マイカ、ガラスフレーク、ガラスバルーン、炭酸マグネシウム、シリカ、タルク、粘土、及び炭素繊維やアラミド繊維の粉碎物等が挙げられる。更に充填材としてカーボンナノチューブを使用することができる。

30

【0059】

エポキシ接着剤の調整

具体的なエポキシ接着剤の調整は、エポキシ樹脂主材、エラストマー、充填材、硬化剤をよく混合し、粘度によってはエポキシ接着剤用の溶剤（これらも市販されている。）を混合することである。これを本発明では接着剤組成物（未硬化のエポキシ樹脂組成物）とする。この接着剤組成物を、前工程で得たアルミニウム合金部品の必要箇所に塗布する。人手による筆塗り、接着剤塗布装置による塗布であれ問題はない。

【0060】

〔エポキシ樹脂接着剤塗布後の処理工程〕

塗布後、減圧容器又は圧力容器に塗布物を置き、真空近くまで減圧して数分置いた後で、空気を入れて常圧に戻すか、数気圧や数十気圧の圧力下にするのが好ましい。更に、減圧と昇圧のサイクルを繰り返すのも好ましい。このことにより、塗布材とアルミニウム合金間の空気やガスが抜け、塗布材が超微細凹部に侵入し易くなる。実際の量産に当たっては、圧力容器を使用して高圧空気を使用するのは設備上も経費上もコストアップに繋がるので、減圧容器を使用しての減圧／常圧戻し、又は減圧／数気圧の加圧の1回もしくは数回が経済的であろう。本発明のアルミニウム合金であれば数回の減圧／常圧戻しサイクルで十分安定した接合力を得ることができる。容器より取り出し、常温もしくは40℃程度の環境下に数時間放置することも好ましい。即ち、このことで、エポキシ接着剤組成物中に多少の溶剤を添加した物であっても、溶剤の大部分を揮発させることができる。

40

【0061】

50

〔FRPプリプレグ〕

FRPにはガラス繊維強化プラスチック（以下、「GFRP」という。）、アラミド繊維強化プラスチック（以下、「AFRP」という。）、CFRP等がある。本発明はエポキシ樹脂をマトリックスとするFRPについて論じており、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維は勿論、その他の強化繊維を使用したFRP、全てに適用できるものである。このうち、本発明の効果が最も出やすいCFRPについて、具体的に説明してその他のFRPでの説明に代える。

【0062】

市販のCFRPプレプリグ等は勿論使用できる。市販品としては、前記エポキシ系接着剤を炭素繊維織物に含浸させた物、又、未硬化の前記エポキシ樹脂からフィルム状物を一旦作成して炭素繊維織物と重ねた形にした物が、プリプレグとして販売されている。又、専門メーカーでなくてもこれらの技術は公知であり、当業者であれば炭素繊維織物と1液性エポキシ系接着剤を使って容易に作成することが出来る。使用するエポキシ樹脂は、ジシアジアミドやアミン硬化型の物が多く、常温ではBステージ（固体に近いが未硬化状態）を保っており、百数十℃に昇温する過程で一旦溶融し、その後に硬化するように仕組んである。その意味で、アルミニウム合金部品に塗布するエポキシ系接着剤と、CFRPプリプレグに使用するエポキシ系未硬化樹脂（接着剤）の硬化温度特性が一致していることが好ましい。ただ、本発明者等の実験ではこれらの硬化温度特性を特に調整することなく、加熱硬化させたものでも強い接合力を生じたので、詳細な検討を行えば更に優れた一体化物が得られると考えた。

【0063】

未硬化のプリプレグを必要形状に切断し、必要な形に重ね合わせてプリプレグ部分の準備をする。即ち、単方向プリプレグ（縦糸が多く横糸がごく僅かな織り方の織物からのプリプレグ）を、複数枚重ねて板材を構成する場合は、その繊維方向を一致させたり、角度を異ならせて重ねたりすることで、最終的な板材としての強度の方向性が制御できる。そのため、その組み付けには多くのノウハウがあるとされる。又、炭素繊維の正織り品では縦糸と横糸の数が同じであり、例えば45度ずつ角度を変えてプリプレグを重ねると、最終的なCFRP板材では強度的には全方向に対し等しくなると言われている。要するに、必要な枚数、その重ね方を前もって設計し、それに従って各プリプレグを切断し、設計通り重ねあわせて板材を完成させる。

【0064】

〔プリプレグの積層及び複合体の製造方法〕

前述したエポキシ系接着剤を塗布したアルミニウム合金部品に、前記FRPプリプレグ（前記板材）を乗せる。この状態で加熱すれば、エポキシ樹脂接着剤とプリプレグ中のエポキシ樹脂が一旦溶融し、引き続いてこれらが硬化する。しっかり接合するには両者を押し付けた状態で加熱し、間に含まれる空気が樹脂溶融時に追い出される必要がある。例えば、アルミニウム合金の接合面と反対側面の形状に合わせた台座を予め作成しておき、この台座にアルミ箔やポリエチレンフィルムを敷いた後で前記アルミニウム合金部品を置き、プリプレグを乗せ、更にプリプレグの上にポリエチレンフィルムを敷き、構造材等で別途製作した最終品プリプレグ形状に合わせた固定用部材を載せ、更にその上に重量物を載せることで加熱硬化中の押し付けと固定が出来る。

【0065】

勿論、双方を押し付けつつ硬化させればよいので、重力だけでなく種々の方法が利用できる。航空機部材では上記のように組み付けた全体を耐熱性のフィルム袋に封じ、減圧しつつ過熱し、全エポキシ分が溶融したときに内部の空気が強制的に抜けるようにしている。空気がある程度抜けるとプリプレグが締まるので、その後にフィルム袋内に空気を送って昇圧下で硬化させる仕掛けである。ここでは、プリプレグ内の空気は、エポキシ分の溶融時に押し付けている圧力でかなり抜けると想定して実験を行った。

【0066】

加熱は、上記仕組んだ全体を熱風乾燥機やオートクレーブの中に入れて行う。通常は、

110～140℃にて数十分置いて、接着剤成分を一旦溶融してゲル化し、150～170℃に上げて更に数十分加熱し、硬化するのが好ましい。最適な温度条件は、エポキシ成分や硬化剤成分によって異なる。硬化後に放冷し、金型を外し、成形物を取り出す。離型ができるように、記述の様にアルミ箔やポリエチレンフィルムを使用した場合はこれを剥がし取る。

【0067】

接着強度測定方法

本発明で用いたアルミニウム合金と、FRPの接着強度測定を以下に説明する。図1は、アルミニウム合金とFRPの接着のための焼成治具の断面図である。図2は、この焼成治具1でアルミニウム板とCFRPを焼成して作成したアルミニウム合金複合体10の試験片である。焼成治具1は、アルミニウム合金板11とプリプレグ12とを焼成するときの固定治具である。金型本体2は、上面が開放されており長方体状に金型凹部3が形成されている。この底部には金型貫通孔4が形成されている。

【0068】

金型貫通孔4には、金型底板5の底板突起部6が挿入されている。底板突起部6は、金型本体2の金型底板7から突出するように突き出ている。金型本体2の底面は、金型台座8上に搭載されている。金型底板5を金型本体2の金型凹部3に挿入して載置した状態で、図2に示すようなアルミニウム合金板11とCFRP12を接合したアルミニウム合金複合体10を焼成して製造する。このアルミニウム合金複合体10を製造するには、概略すると次のような手順で行う。まず、金型底板5の全上面に離型用フィルム17を敷く。離型用フィルム17の上にアルミニウム合金板11と板状のPTFEスペーサ16を載せる。このPTFEスペーサ16の上とアルミニウム合金板11の端部の上に所要のプリプレグ12を積層する。プリプレグ12は、強化繊維織物とここへ染み込ませた未硬化のエポキシ系接着剤から構成されるCFRPプリプレグである。

【0069】

このプリプレグ12の積層の後に、離型用のポリエチレンフィルム片13を、アルミニウム合金板11及びプリプレグ12の上に更に積層する。この上にウェイトとしてPTFE（ポリテトラフルオロエチレン樹脂）のPTFEブロック14、15を載せる。更に、必要に応じて、この上に数百gの錘（図示せず）を載せる。この状態で焼成炉に投入し、プリプレグを硬化させて放冷した後、錘、及び台座8等を外して、底板突起部6の下端を床面に押し付けると、離型用フィルム13、17と共にアルミニウム板とCFRPを接合したアルミニウム合金複合体10（図2参照）を取り出せる。PTFEスペーサ16、離型用フィルム17、13は、接着性のない素材であるからCFRPから容易に剥がすことができる。

【0070】

〔複合体の使用方法の一例〕

図3は、本発明によるアルミニウム合金FRP複合体と、金属構造材（アングル材）とをボルト・ナット結合した例を示した立体図である。アルミニウム合金複合体10は、アルミニウム合金とCFRPを一体にした複合体である。CFRP21は、プリプレグを焼成して製造された板状の構造体である。構造用のアングル材23は既製製品の構造材である。CFRP21の表裏面には、矩形の補強板材22が一体に接合されている。補強板材22の材質は、アルミニウム合金（例えばA7075）であり、前述した方法により、CFRP21と一体になるように焼成されて予め接合されている。

【0071】

CFRP21、この表裏の補強板材22、及びアングル材23は、補強板材22の上のワッシャー24、アングル材23の下面に配置したワッシャー、ナット（図示せず）により、ボルト25で相互に移動しないように固定されている。アルミニウム合金（A7075）で作られた矩形の板材22とCFRP21が接合されたアルミニウム合金複合体20において、両者間の接着力は極めて強く、せん断破断力で50～70MPaを示す。また、板材22上にボルト25、ワッシャー24によってかかる力はCFRP21上に上手く

分散できる。要するに十分な強度でボルト 25 とナットを締め付けても A7075 で作られた板材 22 のみが発明のアルミニウム合金複合体 20 中の CFRP 21 に損傷を与えない。以上のように、本発明のアルミニウム合金複合体の製造方法によって、アルミニウム合金と CFRP とを強力に接着することができる。

【発明の効果】

【0072】

以上詳記したように、本発明のアルミニウム合金複合体は、アルミニウム合金部品と FRP が強く一体化したものであるから、軽量且つ丈夫な部品を提供することが出来る。航空機用等の部材として、アルミニウム合金部材と FRP 部材を一体化したものが製造できるので、両者を結合固定する必要があるとき、新規な構造を採用することが出来る。

10

【0073】

又、本発明のアルミニウム合金複合体は軽いので、軽量化が切望されている自動車部品、自転車部品等の移動体を構成する部品に適用できる。即ち、アルミニウム合金材は機械加工等により、比較的に自由な形状が作成できるので、アルミニウム合金同士の結合はボルト・ナット、ネジ止め法等の既存の締結方法を採用できる。一方の FRP 部分は、複雑形状よりも板状やパイプ状の形状物の作成に適しており、大型品や長尺品の硬化物も作成可能であるので、両者の特徴を活かした複合構造物を作ることができる。

【0074】

それ故、一体化した部品で端部をアルミニウム合金化しておけば、ボルト・ナットやネジ止めで容易に組み立て可能な部材とすることが出来る。要するに、アルミニウム合金の表面を精密に設計することでエポキシ樹脂との接合強度、精度を飛躍的に高めることが出来、その接合力を利用した新たな加工法、組立法を採用できるようになった。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0075】

以下、本発明の実施の形態を実施例によって説明する。なお、図 4 は金属と金属であるアルミニウム合金片同士を接着剤接合した形状を図示したものである。図中のアルミニウム合金片 30 とアルミニウム合金片 31 は、同一の素材で作られたアルミニウム合金板である。アルミニウム合金片 30 とアルミニウム合金片 31 とは、接合面 32 で接合されている。この接合面 32 は、前述したように表面に化学エッチングによるミクロンオーダーの表面粗さが形成され、この表面はナトリウムイオンを含まない厚さ 2 nm 以上の酸化アルミニウム薄層を有し、且つ表面粗さ内に 10 ~ 100 nm 径で同等の深さ又は高さの凹部又は突起である超微細凹凸面で覆われている。

30

【0076】

この超微細凹凸面には、エポキシ系接着剤が介在して接着されている。又、図 2 は前述したように、アルミニウム合金板と FRP とをエポキシ系接着剤で接合して得た接合強度測定用の試験片を現している。又、図 3 は前記したが、アルミニウム合金板と FRP とをエポキシ樹脂で接合して得た複合体と、別の金属部品とをボルト・ナットで結合した場合の模式図である。後述の実施例で具体例を示すが、測定等に使用した機器類は以下に示したものである。

【0077】

40

(a) X線表面観察 (XPS 観察)

数 μm 径の表面を深さ 1 ~ 2 nm までの範囲で構成元素を観察する形式の ESCA「AXIS-Nova (クラトス/島津製作所社製)」を使用した。

(b) 電子顕微鏡観察

SEM 型の電子顕微鏡「S-4800 (日立製作所社製)」及び「JSM-6700F (日本電子)」を使用し 1 ~ 2 kV にて観察した。

(c) 走査型プローブ顕微鏡観察

「SPM-9600 (島津製作所社製)」を使用した。

(d) X線回折分析 (XRD 分析)

「XRD-6100 (島津製作所社製)」を使用した。

50

(e) 複合体の接合強度の測定

引っ張り試験機「モデル1323（アイコーエンジニアリング社製）」を使用し、引っ張り速度10mm/分でせん断破断力を測定した。

【実施例】

【0078】

〔実験例1〕（A5052アルミニウム合金と接着）

市販の1.6mm厚A5052板材を入手し、切断して45mm×18mmの長方形片を多数作成した。槽に水を用意し、これに市販のアルミニウム合金用脱脂剤「NE-6（メルテックス社製）」を投入して、60℃、濃度7.5%の水溶液とした。これに前記長方形片のアルミニウム合金片を、7分間浸漬しよく水洗した。続いて別の槽に40℃とした1%濃度の塩酸水溶液を用意し、これにアルミニウム合金片を1分間浸漬してよく水洗した。次いで別の槽に40℃とした1.5%濃度の苛性ソーダ水溶液を用意し、先ほどのアルミニウム合金片を2分間浸漬してよく水洗した。続いて別の槽に40℃とした3%濃度の硝酸水溶液を用意し、これにアルミニウム合金片を1分間浸漬し水洗した。

【0079】

次いで別の槽に60℃とした一水和ヒドラジンを3.5%含む水溶液を用意し、これに前記アルミニウム合金片を1分間浸漬し、水洗して67℃にした温風乾燥機に15分入れて乾燥した。乾燥後、アルミ箔でアルミニウム合金片をまとめて包み、更にこれをポリ袋に入れて封じ保管した。4日後、その1個を電子顕微鏡観察したところ10～80nm径の凹部、数平均で25～30nm径の凹部で覆われていることが分かった。

【0080】

これを図9の写真に示す。又、別の1個を走査型プローブ顕微鏡にかけて40μm/秒で20μm分を走査し、JIS規格（JISB0601：2001）で言う山谷平均間隔（RSm）と最大高さ（Rz）を求めたところ、RSmは1.1μm、Rzは0.3μmであった。この粗度曲線図を図15に示した。更に別の1個をXPS観察してアルミニウム原子の観察をしたところ、購入したA5052ではAl（0価）とAl（3価）が約1：3で観察されたのに対し、Al（0価）は見当たらず酸化アルミニウムの膜厚が厚くなったことが分かった。XPSでは表面から1～2nmまでの深さの原子構成が検出されるので、酸化アルミニウム表層の厚さは2nm以上になったことが明らかであった。

【0081】

同日、前述の表面処理がなされた10個のアルミニウム合金片を取り出して、市販されている液状一液型ジシアングリアミド硬化型エポキシ接着剤「EP-106（セメダイン社製）」を端部に薄く塗った。塗った面を上にしてデシケータに入れ、真空ポンプで1mmHgまで減圧し、1分置いてから空気を入れて常圧に戻した。この減圧にして常圧に戻す操作を3回繰り返し、デシケータから取り出した。熱風乾燥機内に移し、接着剤を塗りつけた面同士を重ね合わせ、接合面の面積が0.5cm²程度になるように5組を組み付け500gの重りを接合面の上に置き、扉を閉めて急速昇温し135℃とした。40分後に熱風乾燥機の設定を165℃に変えて昇温を待ち、165℃になってから20分置いて熱風乾燥機のスイッチを切り、乾燥機の扉を開けて放冷した。この操作で図4に示すように、アルミニウム合金片30とアルミニウム合金片31を接合面32で接合した一体化試験片が得られた。2日後に引っ張り破断試験をしたところ5組の平均でせん断破断力は48MPaあり非常に強かった。

【0082】

〔実験例2〕（A5052アルミニウム合金と接着）

実験例1と同様にA5052板片を表面処理した。ただし、脱脂剤「NE-6（メルテックス社製）」による処理、1%濃度の塩酸水溶液による予備酸洗浄処理、及び1.5%濃度の苛性ソーダ水溶液によるアルカリエッチング処理までは実験例1と全く同様に行ったが、表面処理はこれで終了し、その状態で保管した。同日、前記アルミニウム合金片を取り出してエポキシ接着剤「EP-106」を端部に薄く塗り、その後の脱気処理、貼り付け、熱風乾燥機による接着剤の硬化などは実験例1と全く同様に行って図4に示す試験

片を得た。

【0083】

2日後に引っ張り破断試験をしたところ、4組の平均でせん断破断力は48MPaであった。実験例1と同じ強い接合力を示した。但し、表面処理後のアルミニウム合金片をXPS分析したところ、酸素、アルミニウムの大きなピークが認められ、マグネシウム、亜鉛、ナトリウムの小さなピークが認められた。本実験例では苛性ソーダ水溶液処理が最終処理であり、水洗だけではナトリウムイオンが除去されていないことが分かった。

【0084】

〔実験例3〕（A5052アルミニウム合金と接着）

実験例1と同様にA5052板片を途中まで処理した。ただし、脱脂剤「NE-6」による処理、1%濃度の塩酸水溶液による予備酸洗浄処理、1.5%濃度の苛性ソーダ水溶液によるアルカリエッチング処理、及び3%濃度の硝酸水溶液による中和処理までは実験例1と全く同様に行ったが、表面処理はこれで終了し、その状態で保管した。

【0085】

このアルミニウム合金片をXPS分析したところ、積算してもナトリウムのピークは認められなかったので、ナトリウムが、硝酸水溶液への浸漬と水洗で除かれたものと判断した。同日、前記アルミニウム合金片を取り出してエポキシ接着剤「EP-106」を端部に薄く塗り、その後の脱気処理、貼り付け、熱風乾燥機による接着剤の硬化などは実験例1と全く同様に行った。2日後に引っ張り破断試験をしたところ、4組の平均でせん断破断力は44MPaであった。接合力は実験例1、2よりかなり低かった。

【0086】

〔実験例4～12〕（A5052アルミニウム合金と接着）

実験例4、5、6では、実験例1と同様に、水和ヒドラジン水溶液の浸漬処理まで行った。但し、実験例1との比較で苛性ソーダ水溶液への浸漬時間だけを異ならせた。浸漬時間は、実験例4では1分、実験例1では2分、実験例5では4分、実験例6では8分とした。実験例7、8、9では、実験例2と同様に、苛性ソーダ水溶液の浸漬処理まで行った。但し、実験例2との比較で苛性ソーダ水溶液への浸漬時間だけを異ならせた。浸漬時間は、実験例7では1分、実験例2では2分、実験例8では4分、実験例9では8分とした。

【0087】

実験例10、11、12では、実験例3と同様に硝酸水溶液の浸漬処理まで行った。但し、実験例3との比較で苛性ソーダ水溶液への浸漬時間だけを異ならせた。浸漬時間は、実験例10では1分、実験例3では2分、実験例11では4分、実験例12では8分とした。表1に実験例1～12の結果を示した。同じ結果を図13に図示した。縦軸はA5052アルミニウム合金片同士の接着力、横軸は1.5%苛性ソーダ水溶液への浸漬時間である。

【0088】

10

20

30

【表 1】

A 5 0 5 2 のせん断破断力

1. 5 % 苛性ソーダ液への浸漬時間	1 分	2 分	4 分	8 分
処理工程				
(1) 苛性ソーダ処理まで	実験例 7	実験例 2	実験例 8	実験例 9
接合強度	3.2 Mpa	4.8 Mpa	4.5 Mpa	3.5 Mpa
(2) 中和処理まで	実験例 10	実験例 3	実験例 11	実験例 12
接合強度	2.0 Mpa	4.4 Mpa	4.1 Mpa	4.0 Mpa
(3) ヒドラジン処理まで	実験例 4	実験例 1	実験例 5	実験例 6
接合強度	2.9 Mpa	4.8 Mpa	4.5 Mpa	3.6 Mpa

10

【0089】

図 1 3 及び表 1 から見て、1. 5 % 苛性ソーダ水溶液での処理による A 5 0 5 2 とエポキシ樹脂組成物「EP-106」との組み合わせでは、苛性ソーダ水溶液への浸漬時間が 2 分前後のときに最も接合強度が高いことが判明した。特徴的なのは、苛性ソーダ水溶液への浸漬時間が 2 分間のもの同士では、苛性ソーダエッチング品（実験例 2）と、それを中和し更にヒドラジン処理までした物（実験例 1）が、殆ど同レベルの接合力を示すことであり、ナトリウムイオンが残存しない処理品としては、ヒドラジン処理まで行ったもので最高の接着力が示されることである。

20

【0090】

又、苛性ソーダ水溶液への浸漬時間が 8 分間の場合など、エッチングを長くし過ぎた A 5 0 5 2 アルミニウム合金では、中和まで行った物（実験 12）が最も接着力が強く、苛性ソーダ処理まで行った物、ヒドラジン処理まで行った物との比較で逆転していることである。苛性ソーダ水溶液への長い浸漬は、粗度周期数 μm と周期自体は大差を与えないが、深さや高低差を激しく変化させており（走査型プローブ顕微鏡観察）、横穴も生じるなど複雑過ぎる表面にしたことで接合力を弱めたものとみられた。

30

【0091】

中和処理は、実際には酸性水溶液に浸漬する工程であるので、両性金属であるアルミニウム合金は酸性水でも僅かに溶け、特に酸性水溶液では突出した部分が溶け易いと言われるので、実験 12 では複雑すぎる粗度が均され、やや適当な粗度に戻ったから実験 9 よりも良い接着力を示したものと考えられる。

【0092】

[実験例 13～15]（A 5 0 5 2 アルミニウム合金と接着）

実験例 1 と同様に接合／破壊実験を行った。但し、実験例 1 と異なり、1. 5 % 苛性ソーダ水溶液への浸漬時間は実験例 1～12 で最善であった 2 分とし、3. 5 % 水和ヒドラジン水溶液への浸漬時間を 1～8 分と変えてみたものである。

40

即ち、浸漬時間を実験 1 では 1 分、実験 13 では 2 分、実験 14 では 4 分、実験 15 では 8 分とした。結果を表 2、図 1 4 に示す。

【0093】

【表 2】

A 5 0 5 2 のせん断破断力（1. 5 % 苛性ソーダ水溶液に 2 分間浸漬した場合）

水和ヒドラジン浸漬時間	1 分	2 分	4 分	8 分
	実験例 1	実験例 13	実験例 14	実験例 15
接合強度	4.8 Mpa	6.0 Mpa	4.1 Mpa	2.8 Mpa

50

【0094】

表2、図14で示されるように、水和ヒドラジン水溶液への浸漬時間が2分のものが最も強い接合力を示したが、その表面を電子顕微鏡で観察した結果では20～100nm径、数平均で40～50nm径の凹部で全面が覆われていることが分かった。60MPa（約600Kgf/cm²）は、接合面積が0.5cm²の物では破断力が300Kgfに相当する。なお、実験例1、13、14、及び15で得られたA5052アルミニウム合金の1万倍、10万倍電子顕微鏡写真を図9、10、11、及び12に示す。微細凹凸面、この場合は微細凹部の直径が、浸漬時間を長くすると大きくなり、且つ凹部の中に更に凹部が出来る等して複雑化し、アルミニウム合金の表面層自体の強度が急速に低下する様子が見て取れる。

10

【0095】

図12に示す電子顕微鏡写真のような表面になれば、複雑な微細凹部の深部まで粘度あるエポキシ系接着剤が侵入できないことは理解できる。又、最高の接合力を示した実験例13で使用したものと同一アルミニウム合金片を、走査型プローブ顕微鏡で見た結果、平均粗さ周期（これはJISでの山谷平均間隔「Rsm」と同じ）が1.2μm、その最大高さ（Rz）は0.5μmであった。

【0096】

〔実験例16〕（A5052アルミニウム合金と接着）

実験例13と同様に、A5052板材片を脱脂水洗し、予備酸洗して水洗し、苛性ソーダ水溶液でエッチングして水洗し、硝酸水溶液で中和して水洗し、一水和ヒドラジン水溶液で微細エッチングして水洗した。その後、150℃にした温風乾燥機に15分入れて乾燥した。即ち、実験例13では乾燥温度を67℃としたが、この実験では水洗後の濡れたA5052を150℃の高温下に直接投入して乾燥させたことが、実験例133と異なる点である。

20

【0097】

その後は再び実験例1と全く同様にして、エポキシ接着剤「EP-106」を使用してアルミニウム合金片2枚づつを接着剤接合した。接合後、2日目に引っ張り破断試験をしたところ、4組の平均でせん断破断力は43MPaであり、接合力は実験例13より低下した。従来技術から推定するに、濡れたまま若干のアミン系化合物を含めて100℃以上の高温下に置くと、表面がベーマイト化するとみられる。本発明者等は水酸基を有するベーマイトは必ずしも強固硬質な物質とみておらず、その意味で当然の結果ではないかと考えた。

30

【0098】

〔実験例17〕（A5052アルミニウム合金と接着）

実験例13と同様に、A5052板材片を脱脂水洗し、予備酸洗して水洗し、苛性ソーダ水溶液でエッチングして水洗し、硝酸水溶液で中和して水洗し、一水和ヒドラジン水溶液で微細エッチングして水洗した。加えて、5%濃度の過酸化水素水溶液を25℃としてこれに5分浸漬し水洗した。その後、アルミニウム合金片を67℃にした温風乾燥機に15分入れて乾燥した。その後は再び実験例1と同様にして、アミン硬化型エポキシ接着剤「EP-106（セメダイン社製）」を使用してアルミニウム合金片2枚づつを接着剤接合した。接合後2日目に引っ張り破断試験をしたところ、4組の平均でせん断破断力は62MPaあり、非常に強かった。

40

【0099】

〔実験例18〕（A7075アルミニウム合金）

市販の3mm厚A7075板材を入手し、切断して50mm×12mmの長方形片を多数作成した。槽に水を用意し、これに市販のアルミニウム合金用脱脂剤「NE-6」を投入して60℃、濃度7.5%の水溶液とした。これに前記アルミニウム合金片を5分浸漬し、よく水洗した。続いて別の槽に40℃とした1%濃度の塩酸水溶液を用意し、これに前記アルミニウム合金片を1分浸漬し水洗した。次いで別の槽に1.5%濃度の苛性ソーダ水溶液を用意し、これに前記アルミニウム合金片を4分浸漬し、その後よく水洗した。

50

次いで67℃にした温風乾燥機に15分入れて乾燥した。乾燥後、アルミ箔で前記アルミニウム合金片をまとめて包み、更にこれをポリ袋に入れて封じ保管した。

【0100】

4日後、その1個を電子顕微鏡観察し得た写真を図5に示す。100～150nm径の乾燥フノリ状の不思議な表面をしていることが分かる。これをXPS分析したところ、酸素、アルミニウムの大きなピーク、マグネシウム、銅、亜鉛、ナトリウムの小さなピークが認められた。苛性ソーダ水溶液処理が最終処理であり、水洗だけではナトリウムイオンが取り切れていないことが分かった。

【0101】

〔実験例19〕（A7075アルミニウム合金）

市販の3mm厚A7075板材を入手し、切断して50mm×12mmの長方形片を多数作成した。槽に水を用意し、これに市販のアルミニウム合金用脱脂剤「NE-6」を投入して60℃、濃度7.5%の水溶液とした。これに前記アルミニウム合金片を5分浸漬し、よく水洗した。続いて別の槽に40℃とした1%濃度の塩酸水溶液を用意し、これに前記アルミニウム合金片を1分浸漬し水洗した。次いで別の槽に1.5%濃度の苛性ソーダ水溶液を用意し、これに前記のアルミニウム合金片を4分浸漬してよく水洗した。続いて別の槽に40℃とした3%濃度の硝酸水溶液を用意し、これに前記アルミニウム合金片を1分浸漬し、水洗した。要するに実験例19と比較して、実験例19の工程に硝酸水溶液への浸漬工程を追加した実験である。

【0102】

次いで、前記アルミニウム合金片を67℃にした温風乾燥機に15分入れて乾燥した。乾燥後、アルミ箔で前記アルミニウム合金片をまとめて包み、更にこれをポリ袋に入れて封じ保管した。4日後、その1個を電子顕微鏡観察した結果を図6に示す。図5と比較すれば劇的だが、凹凸周期は変わらないものの乾燥フノリにある突起状の物は全て消えて、低い凸部だけが残った形状になっていた。明らかに表面はミクロ的に見ても円滑化していた。これでは接着剤との高い接合力は望めない。

【0103】

〔実験例20〕（A7075アルミニウム合金と接着）

市販の3mm厚A7075板材を入手し、切断して50mm×12mmの長方形片を多数作成した。槽に水を用意し、これに市販のアルミニウム合金用脱脂剤「NE-6」を投入して60℃、濃度7.5%の水溶液とした。これに前記長方形片としたアルミニウム合金片を5分浸漬しよく水洗した。続いて別の槽に40℃とした1%濃度の塩酸水溶液を用意し、これに前記アルミニウム合金片を1分浸漬し水洗した。

【0104】

次いで別の槽に1.5%濃度の苛性ソーダ水溶液を用意し、これに前記アルミニウム合金片を4分浸漬して、その後よく水洗した。続いて別の槽に40℃とした3%濃度の硝酸水溶液を用意し、これに前記アルミニウム合金片を1分浸漬し、水洗した。次いで別の槽に60℃とした一水和ヒドラジンを3.5%含む水溶液を用意し、これに前記アルミニウム合金片を2分浸漬し、十分水洗して67℃にした温風乾燥機に15分入れて乾燥した。要するにこの実験例は実験例19と比較して、実験例19の工程に水和ヒドラジン水溶液浸漬工程を追加した実験である。乾燥後、アルミ箔で前記アルミニウム合金片をまとめて包み、更にこれをポリ袋に入れて封じ保管した。

【0105】

4日後、その1個を電子顕微鏡観察した結果を図7に示す。図6と比較するとよく理解できるが、20～110nm径の石や岩石が乱雑に積み重なったような不思議な形状をしており、図7（1万倍）から言えば、40～100nm径の凹部、数平均で60nm径の凹部で覆われているように見えることが分かる。又、別の1個のXPS観察で実験例1と同じようにAl（0価）のピークは観察されなかった。

【0106】

同日、前記アルミニウム合金片を取り出して市販のエポキシ接着剤「EP-106」を

端部に薄く塗った。塗った面を上にしてデシケータに入れ、真空ポンプで1 mmHgまで減圧し、1分置いてから空気を入れて常圧に戻した。減圧にして常圧に戻す操作を3回繰り返し、デシケータから取り出した。そのアルミニウム合金片を熱風乾燥機内に移し、接着剤を塗りつけた面同士を重ね合わせ、接合面の面積が0.5 cm²程度になるように組み付けて500 gの重りを接合面の上に置き、扉を閉めて急速昇温し135℃とした。

【0107】

40分後に熱風乾燥機の温度設定を165℃に変えて昇温を待ち、165℃になってから20分置いて熱風乾燥機のスイッチを切り、乾燥機の扉を開けて放冷した。その2日後に引っ張り破断試験をしたところ、4組の平均でせん断破断力は65 MPaあり非常に強かった。

10

【0108】

[実験例21] (A7075アルミニウム合金と接着)

実験例20と同様に、A7075板材片を脱脂水洗し、予備酸洗して水洗し、苛性ソーダ水溶液でエッチングして水洗し、硝酸水溶液で中和して超音波水洗し、再度硝酸水溶液に浸漬して水洗し一水和ヒドラジン水溶液で微細エッチングし水洗した。加えて、5%濃度の過酸化水素水溶液を25℃として、これにアルミニウム合金片を5分浸漬し水洗した。67℃にした温風乾燥機に15分入れて乾燥した。

【0109】

4日後、その1個を電子顕微鏡観察した。その結果を図8に示す。図7から8に移ったのは過酸化水素水のせいであるが、写真の変化をどう表現すれば良いのが難しい。微細凹凸周期は大差ないのだが、図8の方がアンダー部のない強い形になっているように見える。酸化アルミニウムの結晶化が進んだ感じである。一応、XRDにかけてみたが酸化アルミニウムの結晶ピークは観察されなかった。XRDは一定量の結晶量がないと観察不能であり、微細結晶に過ぎないのか、未だアモルファスなのかは判断し得ない。又、別の1個を走査型プローブ顕微鏡にかけて粗度データを得た。これによると山谷平均間隔(Rsm)は3.5 μm、最大高さ(Rz)は1.8 μmであった。

20

その後は再び実験例20と同様にして、エポキシ接着剤「EP-106」を使用してアルミニウム合金片2枚づつを接着剤接合した。接合後2日目に引っ張り破断試験をしたところ、4組の平均でせん断破断力は70 MPaあり、非常に強かった。

【0110】

30

[実験例22] (A7075アルミニウム合金と接着)

市販の3 mm厚A7075板材を切断と機械加工により3 mm×4 mm×18 mmの角棒状片を多数作成した。これらの端部に1.5 mmφに穴を開けて、液処理がし易い形とした後で以下の実験に使用した。即ち、液処理は実験例21と全く同様に行った。次いでエポキシ系接着剤の塗布は穴を開けたのと反対側の端部面に行い、デシケータに入れての減圧／常圧戻しの操作は実験例21と同様に行った。その後、端部同士を突き合わせて3対の長さ約36 mmの接合物を作った。具体的には、付き合わせた形で接合部付近を粘着テープで巻き上げて、両者が離れないようにし、且つ、接着剤が高温下になって粘度が低下しても外部へこぼれ出ないようにした。粘着テープで巻き上げた3対を熱風乾燥機内の板材上に横置きにし、両端に重石を置いて伸びないようにしてから加熱した。加熱は実験例21と全く同様にした。

40

【0111】

要するに、本実験はA7075材をエポキシ系接着剤で接合した時の引っ張り破断力を求めるために行ったものである。得られた接合物を引っ張り試験機で引っ張り破断した結果、平均値で85 Kg fであったので、接着面積0.12 cm²から引っ張り破断力69 MPaが得られた。又、このときの接着剤層の平均の厚さは0.25 mmであった。特別な意味はないのかもしれないが、せん断破断力と引っ張り破断力が殆ど同じ数字、即ち70 MPa近くであるのが印象的であった。

【0112】

[実験例23] (接着剤)

50

市販の液状一液型ジシアンジアミド硬化型エポキシ接着剤「EP-106（セメダイン社製）」を入手した。一方、ポリオレフィン系樹脂であるエチレン-アクリル酸エステル-無水マレイン酸三元共重合体「ボンダイントX8030（アルケマ社製）」を入手して液体窒素温度で凍結粉碎し30 μ mパスの粉末を得た。又、平均繊維径9 μ m、繊維長3mmのガラス繊維「RESO3-TP91（日本板硝子社製）」を入手し乳鉢で軽く破碎した。エポキシ接着剤「EP-106」100g、前記粉末ポリオレフィン系樹脂5g、前記ガラス繊維10gをポリエチビーカーに取り、十分に攪拌し、1時間放置してから再度攪拌して馴染ませた。これをエポキシ接着剤組成物とした。

【0113】

得られた接着剤組成物を「EP-106」に代えて使用した他は実験例21と全く同様に実験を行った。接着剤を硬化した2日後に引っ張り破断試験をしたところ、4組の平均でせん断破断力は69MPaあった。実験例1～21の結果から見て基本的な接合力の強さは金属表面の形状や物性で決まることが明らかであり、本実験例の結果が実験例20とほぼ同じであるということは、接着剤自体の基本性能は本実験例と「EP-106」で変化していないことを示すものと考えた。実際には、本実験例の接着剤にはエラストマーが含まれており、且つ線膨張率もフィラーの混入で金属に近づいているはずであるから、振動を経験した後や高温を経験した後では従来常識から言って良い効果が得られるはずと予期した。

【0114】

〔実験例24〕（接着剤）

市販のエポキシ接着剤「EP-106」を入手した。一方、ポリオレフィン系樹脂であるグリシジルメタクリレート-エチレン共重合体「ボンドファーストE（住友化学社製）」を入手して液体窒素温度で凍結粉碎し、30 μ mパスの粉末を得た。エポキシ接着剤「EP-106」100g、前記粉末ポリオレフィン系樹脂5g、ガラス繊維「RESO3-TP91」10gをポリエチビーカーに取り、十分に攪拌し、1時間放置してから再度攪拌して馴染ませた。これをエポキシ接着剤組成物とした。得られた接着剤組成物を「EP-106」に代えて使用した他は実験例21と全く同様に実験を行った。接着剤を硬化した2日後に引っ張り破断試験をしたところ、4組の平均でせん断破断力は70MPaあった。

【0115】

〔実験例25〕（市販型プリプレグの作成）

市販の臭素化ビスフェノールA型固形エポキシ樹脂「EPC-152（大日本インキ化学工業社製）」10重量部と、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂「EP-828（油化シェルエポキシ社製）」13.9重量部と、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン「ELM-434（住友化学社製）」15重量部と、ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂「EPC-830（大日本インキ化学社製）」24.8重量部、及び硬化剤として4、4'-ジアミノジフェニルスルホン「4、4'-DDS（住友化学社製）」を25重量部、BF₃・モノエチルアミン錯体「BF₃・MEA」を0.3重量部、及び弱架橋性カルボキシル基末端固形アクリロニトリルブタジエンゴム「DN-611（日本ゼオン社製）」を8重量部と熱可塑性樹脂の水酸基末端ポリエーテルスルホン「PES-100P（三井東圧化学社製）」を3重量部の合計100重量部を常温で混合し、ロールでシート化した。

【0116】

得られた樹脂フィルムをプリプレグマシンにセットし、強化繊維として一方向に引き揃えた炭素繊維「T-300（東レ社製）」の両面から常法により加圧下で圧着し、樹脂含有率38%に調整したプリプレグを得た。繊維目付は190g/m²であった。国内各社から市販されているプリプレグはこの様な方法で製作されているものと思われる。

【0117】

〔実験例26〕（複合体の作成とその評価）

1. 6mm厚A5052アルミニウム合金板材を切断して45mm×15mmの長方形

10

20

30

40

50

片を多数作成した。これを実験例18と同様にして液処理した。即ち、アルミニウム合金用脱脂剤「NE-6」水溶液で脱脂水洗し、次いで1%濃度の塩酸水溶液で予備酸洗し水洗し、次いで1.5%濃度の苛性ソーダ水溶液でアルカリエッチングし水洗し、次いで3%濃度の硝酸水溶液で中和し水洗し、一水和ヒドラジン水溶液で微細エッチングし水洗し、次いで過酸化水素水溶液で酸化し水洗し、67℃にした温風乾燥機に15分入れて乾燥したものである。

【0118】

乾燥後、アルミ箔で前記アルミニウム合金片をまとめて包み保管した。同日、前記アルミニウム合金片を取り出して、これに液状一液型ジシアングジアミド硬化型エポキシ系接着剤「EP-106（セメダイン社製）」を端部に薄く塗った。塗った面を上にしてデシケータに入れ、真空ポンプで3mmHgまで減圧し、1分置いてから空気を入れて常圧に戻した。減圧にしては常圧に戻す操作を3回繰り返し、デシケータから取り出した。

10

【0119】

一方、図1に示す焼成治具1を用意し、0.05mmポリエチレンフィルムを短冊状に切った離型用フィルム17を金型本体2内に敷き、先ほどのアルミニウム合金板11置く。別途切断しておいた炭素繊維「T-300（東レ社製）」からの正織り布を図1のプリプレグ12として敷く。これに注射器から出すエポキシ系接着剤「EP-106」を積層面に塗りながら3枚重ね、次いでアルミニウム合金板11側の上部にポリエチレンフィルムである離型用のポリエチレンフィルム片13を置いた後、再び布の大きさを変えて接着剤を塗布しつつ5枚重ねた。

20

【0120】

使用した「EP-106」は約1ccであった。ポリエチレンフィルム片13の上に、PTFE製の押さえのためのPTFEブロック14、15を載せ、熱風乾燥機に入れた。そこで更にPTFEブロック14、15の上に各々0.5Kgの鉄の錘をのせて乾燥機に通電し温度135℃まで昇温させた。温度135℃で40分加熱し、更に5分間かけて温度165℃に昇温させ、温度165℃で20分保持し、通電を止めて扉を閉めたまま放冷した。翌日に乾燥機から出し金型から成形物を離型しポリエチレンフィルム片13、17を剥ぎ取って、図2に示すアルミニウム合金複合体10を得た。同じ操作を繰り返し8個のアルミニウム合金とCFRPの一体化物であるアルミニウム合金複合体10を得た。

【0121】

接合後2日目に4個を引っ張り破断試験した。CFRP部分は紙やすりをかけた1mm厚のSUS304ステンレス鋼片2枚で挟み、これをチャック板で挟んで固定する方法を取った。4組の平均でせん断破断力は62MPaあり、非常に強かった。但し、接合面積は図2に於ける1×mとして計算した。

30

次いで残り4個について、引っ張り試験機に一体化物を前記と同様に挟み込み、約30MPaまでかかったところで引っ張り操作を止めて10分放置し、その後チャックを緩めて試験機から取り外し休ませる操作を加えた。翌日、これらについて引っ張り破断試験をしたところ平均で60MPaあり特に接合強度が低下した様子はみられなかった。

【0122】

[実験例27]（複合体の作成とその評価）

40

実験例26と同じ1.6mm厚A5052アルミニウム合金板材の45mm×15mmの長方形片を使用し、同様な接着強度測定用の試験片を作成した。即ち、アルミニウム合金に接着剤を塗布し、デシケータに入れ、真空ポンプで減圧し、常圧に戻す操作などを3回繰り返し、接着剤済みアルミニウム合金片を用意した。次いで図1に示す金型1、2、3を用意し、0.05mm厚ポリエチレンフィルムを短冊状に切ったもの4を金型キャビティ内に敷き、先ほどのアルミニウム合金片を図中では5として置いた。ここまでは実験例26と同じであるが、使用したCFRPプリプレグは実験例25で作成したものとした。

【0123】

即ち、切断しておいた実験例25のプリプレグを3枚重ね、次いでアルミニウム合金側の上部にポリエチレンフィルム8を置いた後、再び大きさを変えたプリプレグを5枚重ねた。

50

P T F E製の押さえ9を乗せ、熱風乾燥機に入れた。そこで更に押さえ9の上には各々0.5Kgの鉄の錘をのせて乾燥機に通電し、135℃まで昇温した。135℃で60分加熱し、更に10分かけて165℃に昇温し、165℃で60分保持し、通電を止めて扉を閉めたまま放冷した。翌日に乾燥機から出し金型から成形物を離型しポリエチフィルムを剥ぎ取って図2に示す形状物を得た。

【0124】

接合後2日目に引っ張り破断試験をした。CFRP部分は紙やすりをかけた1mm厚のSUS304ステンレス鋼片2枚で挟み、これをチャック板で挟んで固定する方法を取った。4組の平均で、せん断破断力は55MPaあり非常に強かった。但し、接合面積は図2に於ける1×mとして計算した。

【図面の簡単な説明】

【0125】

【図1】図1は、アルミニウム合金片とCFRPプリプレグを熱風乾燥機内で硬化させる為の焼成治具とそのセット方法を示す模式図である。

【図2】図2は、アルミニウム合金板とCFRPプリプレグをエポキシ系接着剤で接合した物を示した複合体であり、引っ張り破断して両者間の接合力を測定する目的の試験片である。

【図3】図3は、アルミニウム合金片とFRPプリプレグが一体化した複合体とその他の金属製構造材とをボルト・ナット結合した構造例を示す模式図である。

【図4】図4は、アルミニウム合金片同士をエポキシ接着剤で接合した物を示したものであり、引っ張り破断してアルミニウム合金同士の接合力を測定する目的のものである。

【図5】図5は、苛性ソーダ水溶液でエッチングしたA7075アルミニウム合金片の電子顕微鏡写真である。

【図6】図6は、苛性ソーダ水溶液でエッチングした後に硝酸水溶液で中和したA7075アルミニウム合金片の電子顕微鏡写真である。

【図7】図7は、苛性ソーダ水溶液でエッチングし、硝酸水溶液で中和した後で水和ヒドラジン水溶液にて超微細エッチングしたA7075アルミニウム合金片の電子顕微鏡写真である。

【図8】図8は、苛性ソーダ水溶液でエッチングし、硝酸水溶液で中和した後で水和ヒドラジン水溶液にて超微細エッチングし、更に過酸化水素水で処理したA7075アルミニウム合金片の電子顕微鏡写真である。

【図9】図9は、苛性ソーダ水溶液でエッチングし、硝酸水溶液で中和した後で3.5%濃度の水和ヒドラジン水溶液にて1分超微細エッチング処理したA5052アルミニウム合金片の電子顕微鏡写真である。

【図10】図10は、苛性ソーダ水溶液でエッチングし、硝酸水溶液で中和した後で3.5%濃度の水和ヒドラジン水溶液にて2分超微細エッチング処理したA5052アルミニウム合金片の電子顕微鏡写真である。

【図11】図11は、苛性ソーダ水溶液でエッチングし、硝酸水溶液で中和した後で3.5%濃度の水和ヒドラジン水溶液にて4分超微細エッチング処理したA5052アルミニウム合金片の電子顕微鏡写真である。

【図12】図12は、苛性ソーダ水溶液でエッチングし、硝酸水溶液で中和した後で3.5%濃度の水和ヒドラジン水溶液にて8分超微細エッチング処理したA5052アルミニウム合金片の電子顕微鏡写真である。

【図13】図13は、表1をグラフ化したものである。

【図14】図14は、表2をグラフ化したものである。

【図15】図15は、実験例1で得たA5052アルミニウム合金を走査型プローブ顕微鏡で観察した結果である。

【符号の説明】

【0126】

1…焼成治具

10

20

30

40

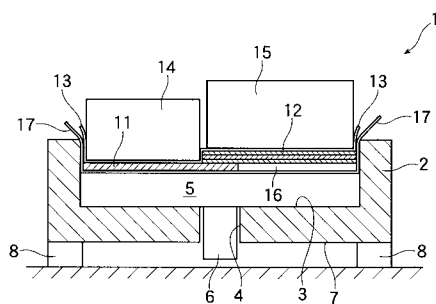
50

- 2 … 金型本体
- 3 … 金型凹部
- 4 … 金型貫通孔
- 5 … 金型底板
- 6 … 底板突起部
- 7 … 金型底面
- 8 … 台座
- 10 … アルミニウム合金・FRP複合体
- 11 … アルミニウム合金板
- 12 … FRP片
- 13 … 離型用フィルム
- 14 … PTFEブロック
- 15 … PTFEブロック
- 16 … PTFEスペーサ
- 17 … 離型用フィルム
- 20 … アルミニウム合金複合体
- 21 … CFRP
- 22 … アルミニウム合金厚板片
- 23 … 構造材（アングル材）
- 24 … ワッシャー
- 25 … ボルト
- 30 … アルミニウム合金片
- 31 … アルミニウム合金片
- 32 … 接合面

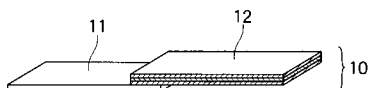
10

20

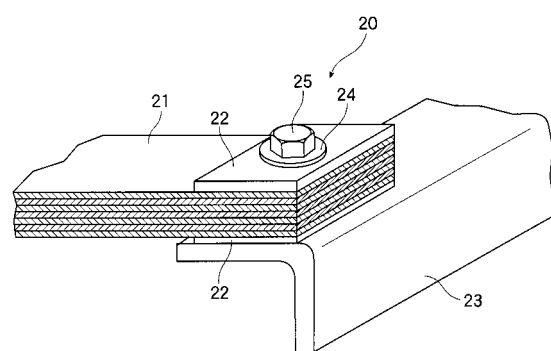
【図 1】



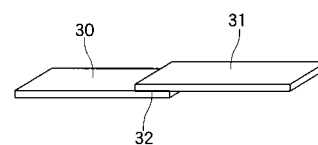
【図 2】



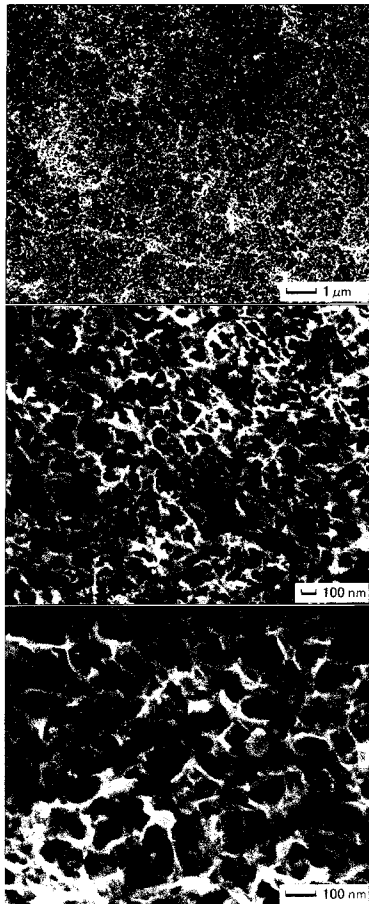
【図 3】



【図 4】



【図 5】



A7075NaOH1.5%

装置 : JSM 7401F

加速電圧 (kV) : 2.0

写真倍率 x10,000

画像 : SEI

<二次電子像>

測定日 : 2005/12/26

装置 : JSM 7401F

加速電圧 (kV) : 2.0

写真倍率 x50,000

画像 : SEI

<二次電子像>

測定日 : 2005/12/26

装置 : JSM 7401F

加速電圧 (kV) : 2.0

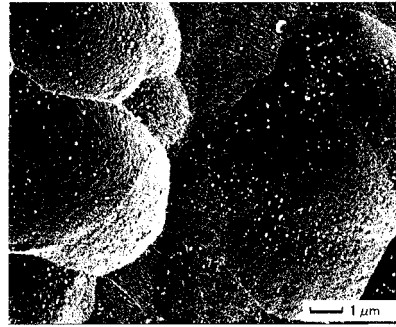
写真倍率 x100,000

画像 : SEI

<二次電子像>

測定日 : 2005/12/26

【図 6】



装置 : JSM 7401F

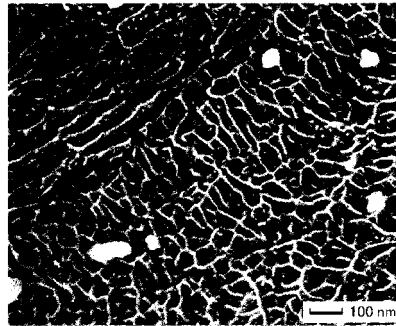
加速電圧 (kV) : 2.0

倍率 x10000

画像 : LEI

<下方検出器>

測定日 : 2006/11/28



装置 : JSM 7401F

加速電圧 (kV) : 2.0

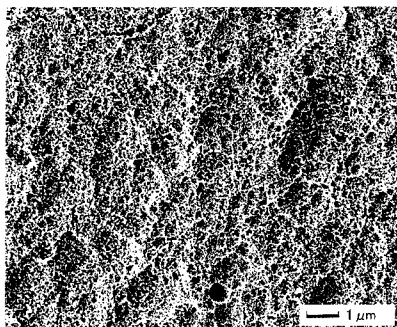
倍率 x100000

画像 : SEI

<二次電子像>

測定日 : 2006/11/28

【図 7】



装置 : JSM 7401F

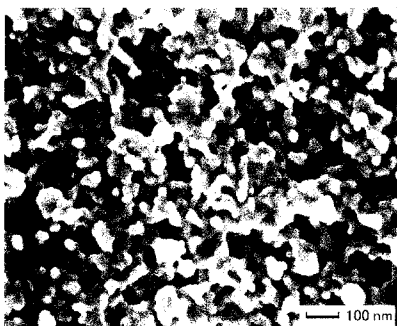
加速電圧 (kV) : 2.0

倍率 x10000

画像 : LEI

<下方検出器>

測定日 : 2006/11/09



装置 : JSM 7401F

加速電圧 (kV) : 2.0

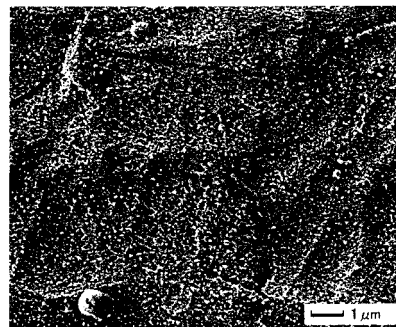
倍率 x100000

画像 : SEI

<二次電子像>

測定日 : 2006/11/10

【図 8】



装置 : JSM 7401F

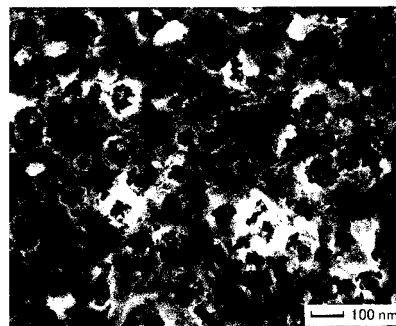
加速電圧 (kV) : 2.0

倍率 x10000

画像 : LEI

<下方検出器>

測定日 : 2006/12/11



装置 : JSM 7401F

加速電圧 (kV) : 2.0

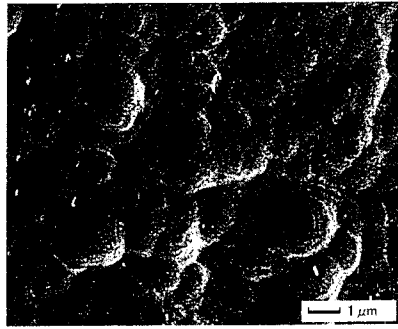
倍率 x100000

画像 : SEI

<二次電子像>

測定日 : 2006/12/11

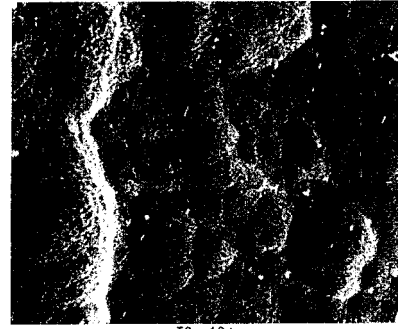
【図 9】



T1_10 k

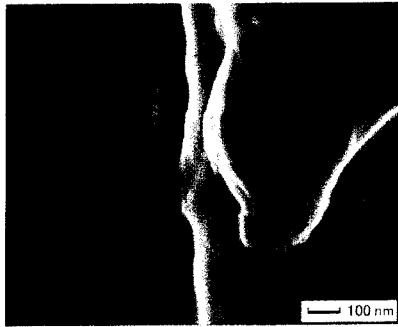
装置: JSM 7401F
 加速電圧 (kV): 2.0
 倍率: x10000
 画像: LEI
 <下方検出器>
 測定日: 2007/01/18

【図 10】



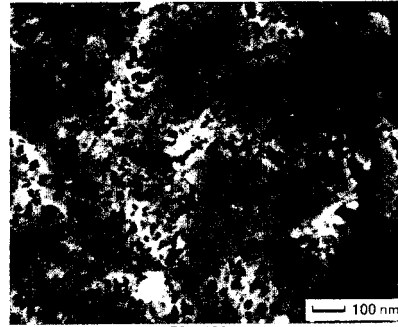
T2_10 k

装置: JSM 7401F
 加速電圧 (kV): 2.0
 倍率: x10000
 画像: LEI
 <下方検出器>
 測定日: 2007/01/30



T1_100 k

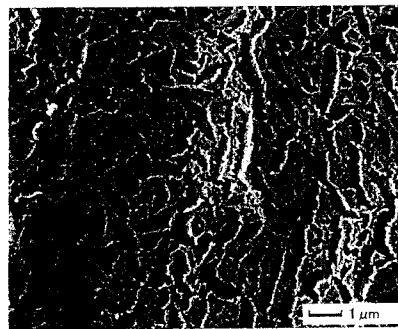
装置: JSM 7401F
 加速電圧 (kV): 2.0
 倍率: x100000
 画像: SEI
 <二次電子像>
 測定日: 2007/01/30



T2_100 k

装置: JSM 7401F
 加速電圧 (kV): 2.0
 倍率: x100000
 画像: SEI
 <二次電子像>
 測定日: 2007/01/30

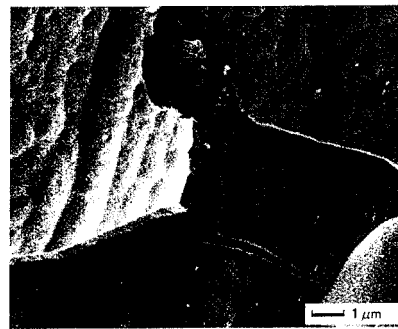
【図 11】



T4_10k

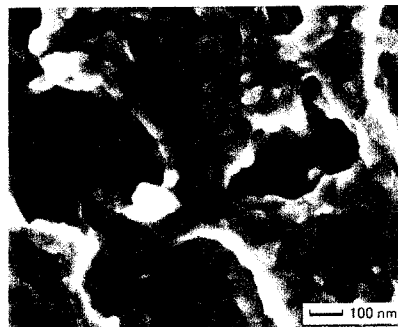
装置: JSM 7401F
 加速電圧 (kV): 2.0
 倍率: x10000
 画像: LEI
 <下方検出器>
 測定日: 2007/01/19

【図 12】



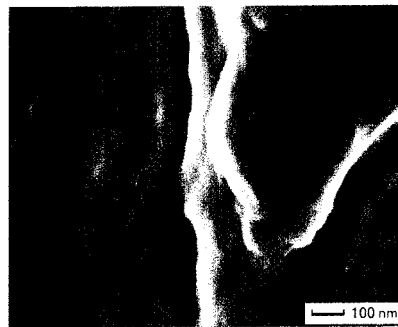
T8_10k_2

装置: JSM 7401F
 加速電圧 (kV): 2.0
 倍率: x10000
 画像: LEI
 <下方検出器>
 測定日: 2007/01/19



T4_100 k

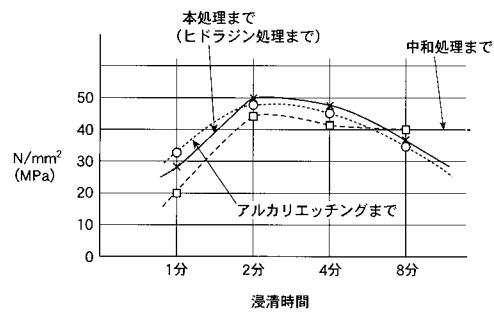
装置: JSM 7401F
 加速電圧 (kV): 2.0
 倍率: x100000
 画像: SEI
 <二次電子像>
 測定日: 2007/01/29



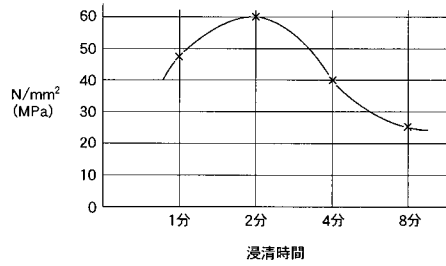
T1_100 k

装置: JSM 7401F
 加速電圧 (kV): 2.0
 倍率: x100000
 画像: SEI
 <二次電子像>
 測定日: 2007/01/30

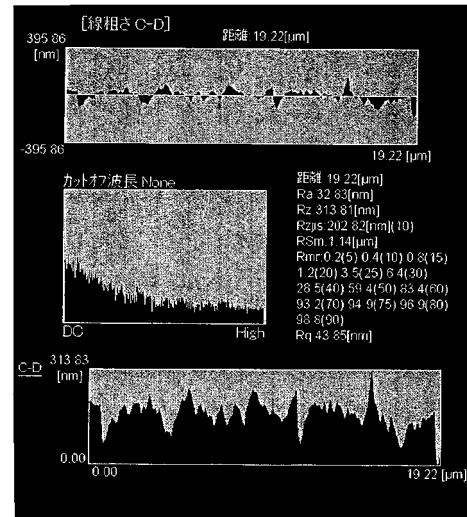
【図 1 3】



【図 1 4】



【図 1 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 3 C 8/10 (2006.01) C 2 3 C 8/10

審査官 岸 進

(56)参考文献 国際公開第2004/041533 (WO, A1)
特開2006-027018 (JP, A)
特開平05-070741 (JP, A)
特開平09-314744 (JP, A)
特開2002-120002 (JP, A)
特開2007-050630 (JP, A)
特開2003-321784 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B 1/00-43/00
C23C 8/00- 8/80
C23F 1/00- 4/04
C23F11/00-11/18