

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年8月27日(27.08.2015)

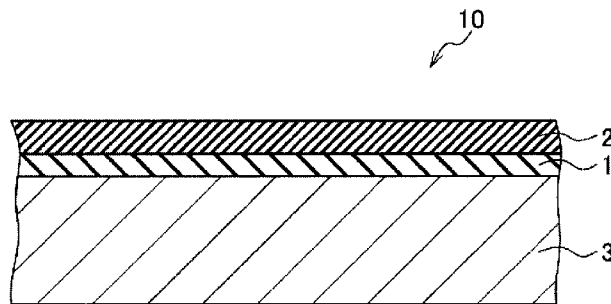


(10) 国際公開番号
WO 2015/125897 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 28/04 (2006.01) C22C 21/02 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) C22C 21/06 (2006.01)
B32B 15/20 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/054693
 - (22) 国際出願日: 2015年2月19日(19.02.2015)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2014-031763 2014年2月21日(21.02.2014) JP
 - (71) 出願人: 株式会社神戸製鋼所(KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBELCO STEEL, LTD.))
[JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番4号 Hyogo (JP).
 - (72) 発明者: 巽 明彦(TATSUMI Akihiko). 高田 悟(TAKADA Satoru).
 - (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所, 外(EIKOH PATENT FIRM, P.C. et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

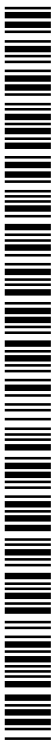
(54) Title: ALUMINUM ALLOY PLATE, JOINED BODY, AND AUTOMOTIVE MEMBER

(54) 発明の名称: アルミニウム合金板、接合体及び自動車用部材



(57) Abstract: Provided is an aluminum alloy plate in which a first film that is formed on at least one surface of an aluminum alloy substrate comprises an oxide film that contains: 0.1 at.% or more but less than 30 at.% of Mg; 5-30 at.% of Si; Cu that is limited to less than 0.6 at.%; and S that is limited to less than 5 at.%. The aluminum alloy plate is unlikely to suffer from decreases in adhesion strength even when exposed to a high-temperature, high-humidity environment and has excellent adhesion durability. In addition, the aluminum alloy plate is used to produce a joined body and an automotive member.

(57) 要約: アルミニウム合金基板の少なくとも一方の面に、Mgを0.1原子%以上30原子%未満及びSiを5原子%以上30原子%以下含有すると共に、Cuが0.6原子%未満及びSが5原子%未満に規制された酸化皮膜からなる第1の皮膜を形成して、アルミニウム合金板とする。当該アルミニウム合金板は、高温湿潤環境に曝されても、接着強度が低下し難く、接着耐久性に優れる。また、このアルミニウム合金板を用いて、接合体や自動車用部材を作製する。



WO 2015/125897 A1

明 細 書

発明の名称：アルミニウム合金板、接合体及び自動車用部材

技術分野

[0001] 本発明は、アルミニウム合金板、接合体及び自動車用部材に関する。より詳しくは、少なくとも一方の面に酸化皮膜が形成されているアルミニウム合金板、このアルミニウム合金板を用いた接合体及び自動車用部材に関する。

背景技術

[0002] 自動車、船舶及び航空機などの輸送機の部材には、各種アルミニウム合金板がその特性に応じて適宜選択されて用いられている。また、近年、CO₂排出抑制などの地球環境問題を意識して、部材の軽量化による燃費の向上が求められており、比重が鉄の約1/3であり、かつ優れたエネルギー吸収性を有するアルミニウム合金板の使用が増加している。

[0003] 例えば、自動車用部材には、JIS5000系のAl-Mg系合金板、JIS6000系のAl-Mg-Si系合金板等のMg含有アルミニウム合金板が用いられている。これらのアルミニウム合金板の接合方法としては、溶接及び接着剤による接着があり、これらの方法が併用されることもある。溶接が点や線でアルミニウム合金板を接合するのに対し、接着剤による接着はアルミニウム合金板を面全体で接合するため、接合強度が高く、衝突安全性などの面で有利である。このため、近年、自動車用部材では、接着剤による接着が増加傾向にある。

[0004] 一方、接着剤で接合したアルミニウム合金製自動車用部材は、使用中に水分、酸素及び塩化物イオンなどが接合部に浸入すると、次第に、接着剤層とアルミニウム合金板との界面が劣化し、界面剥離が生じて、接着強度が低下するという問題がある。そこで、従来、このような接着強度の低下を防止し、接着剤層を有するアルミニウム合金製自動車用部材の接着耐久性を向上させる方法が検討されている（例えば、特許文献1～3参照）。

[0005] 例えば、特許文献1には、酸洗処理によってアルミニウム合金板表面のM

g濃化層を除去し、同時にアルミニウム合金板表面にCuを濃化させる方法が提案されている。また、特許文献2には、アルミニウム合金板の表面に濃化したMg量とOH吸収率とを特定の関係とする方法が提案されている。更に、特許文献3には、溶体化処理と温水処理を連続して行うことによって、アルミニウム材の酸化皮膜表面層中のMg濃度、Si濃度及びOH濃度を特定範囲とする方法が提案されている。

[0006] また、従来、変色や糸錆を防止する目的で、ケイ酸塩を含む水溶液で処理し、表面にケイ素含有皮膜を形成した自動車用アルミニウム及びアルミニウム合金材も提案されている（特許文献4参照）。更に、自動車車体用Mg含有アルミニウム合金板において、優れた成形性を維持しつつ、リン酸亜鉛皮膜の均一性を得る方法として、弱エッチングの具体例としてケイ酸塩を使用する表面処理方法が提案されている（特許文献5参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：日本国特開平6-256881号公報
特許文献2：日本国特開2006-200007号公報
特許文献3：日本国特開2007-217750号公報
特許文献4：日本国特開平8-144064号公報
特許文献5：日本国特開平7-188956号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、前述した特許文献1～3に記載の技術は、水分、酸素及び塩化物イオンなどが浸透してくる高温湿潤環境に曝されると、界面の劣化が進み、界面剥離が発生し、接着強度が低下したり、Alの腐食が促進されたりするという問題がある。例えば、特許文献1に記載の技術は、Cuの濃化により接着剤との結合が強化されて接着性が向上すると記載されているが、この技術を適用したアルミニウム合金板は、湿潤環境において樹脂の分解が

促進される虞があり、高い接着耐久性は期待できない。同様に、特許文献4及び5に記載の技術も、接着耐久性向上の効果は期待できない。

[0009] そこで、本発明は、高温湿潤環境に曝されても、接着強度が低下し難く、接着耐久性に優れたアルミニウム合金板、接合体及び自動車用部材を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、前述した課題を解決するために、鋭意実験検討を行った結果、以下に示す知見を得た。酸洗を行う方法は、アルミニウム合金板の素地と接着剤層が水素結合で結合されているため、高温湿潤の劣化環境に曝されると、界面は水和され結合力（水素結合）が低下する。

[0011] 陽極酸化を行う方法も、基本的にはアルミニウム合金板の素地と接着剤層は水素結合で結合されており、水分、酸素、塩化物イオンなどが浸透してくる高温湿潤環境に曝されると、界面が水和されて結合力が低下する。また、陽極酸化を行う方法は、装置が複雑となり設備コストがかかり、更に皮膜形成に長時間を要することから、生産効率が低下する。

更に、温水処理を行う方法も、アルミニウム合金板の素地と接着剤層は水素結合で結合されているため、高温湿潤環境に曝されると界面の水和より、界面の劣化が進み、界面剥離が発生し、接着強度が低下する。

[0012] そこで、本発明者は、基板表面と接着剤層との結合状態について検討を行い、基板表面にMg、Si、Cu及びSの含有量を特定した酸化皮膜を設けることで、高温湿潤環境に曝されたときの接着強度低下を抑制できることを見出し、本発明に至った。

[0013] 即ち、本発明に係るアルミニウム合金板は、アルミニウム合金基板と、前記アルミニウム合金基板の少なくとも一方の面に形成され、Mgを0.1原子%以上30原子%未満及びSiを5原子%以上40原子%以下含有すると共に、Cuが0.6原子%未満及びSが5原子%未満に規制された酸化皮膜からなる第1の皮膜とを備える。

ここで、前記第1の皮膜中のMg量、Si量、Cu量及びS量は、高周波

グロー放電発光分光分析法（GD-OES：Glow Discharge-Optical Emission Spectroscopy）により測定した値である。

前記第1の皮膜の少なくとも一部に、前記第1の皮膜とは組成が異なる第2の皮膜が形成されていてもよい。

その場合、前記第2の皮膜はシロキサン結合を有していてもよい。

また、前記第2の皮膜の皮膜量は、例えば0.1 mg/m²以上30 mg/m²未満である。

本発明のアルミニウム合金板は、前記第2の皮膜が形成されている側の面の最表面に接着剤からなる接着剤層が形成されていてもよい。

一方、前記アルミニウム合金基板は、例えば、Al-Mg系合金、Al-Cu-Mg系合金、Al-Mg-Si系合金又はAl-Zn-Mg系合金で形成することができる。

[0014] 本発明に係る接合体は、前述したアルミニウム合金板を用いたものである。

本発明の接合体は、例えば、前述した第2の皮膜を備えるアルミニウム合金板同士を、前記第1の皮膜及び第2の皮膜が形成されている面が対向するように配置し、接着剤を介して接合した構成とすることができる。

又は、前述した第2の皮膜を備えるアルミニウム合金板の前記第1の皮膜及び第2の皮膜が形成されている面に、接着剤を介して、前記第1の皮膜及び第2の皮膜が形成されていない他のアルミニウム合金板又は樹脂成形体を接合した構成とすることもできる。

又は、前述した接着剤層を備えるアルミニウム合金板と、前述した接着剤層を備えないアルミニウム合金板とを、前記接着剤層が形成されている面と、前記第1の皮膜及び第2の皮膜が形成されている面とが対向するように配置し、前記接着剤層を介して接合した構成にしてもよい。

又は、前述した第2の皮膜を備えるアルミニウム合金板の前記接着剤層が形成されている面に、前記第1の皮膜及び第2の皮膜が形成されていない他のアルミニウム合金板又は樹脂成形体を接合した構成にすることもできる。

[0015] 本発明に係る自動車用部材は、接合体を用いて製造されたものである。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、高温湿潤環境に曝されても、接着強度が低下し難く、接着耐久性に優れたアルミニウム合金板を実現することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、本発明の第1の実施形態に係るアルミニウム合金板の構成を模式的に示す断面図である。

[図2]図2は、図1に示すアルミニウム合金板の製造方法を示すフローチャート図である。

[図3]図3は、本発明の第1の実施形態の変形例に係るアルミニウム合金板の構成を模式的に示す断面図である。

[図4]図4は、図3に示すアルミニウム合金板の製造方法を示すフローチャート図である。

[図5]図5は、本発明の第2の実施形態に係る接合体の構成例を模式的に示す断面図である。

[図6]図6A及び図6Bは、本発明の第2の実施形態に係る接合体の他の構成例を模式的に示す断面図である。

[図7]図7は、本発明の第2の実施形態に係る接合体の他の構成例を模式的に示す断面図である。

[図8]図8A及び図8Bは、本発明の第2の実施形態に係る接合体の他の構成例を模式的に示す断面図である。

[図9]図9A及び図9Bは、凝集破壊率の測定方法を模式的に示す図であり、図9Aは側面図であり、図9Bは平面図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明を実施するための形態について、詳細に説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0019] (第1の実施形態)

先ず、本発明の第1の実施形態に係るアルミニウム合金板について説明す

る。図1は本実施形態のアルミニウム合金板の構成を模式的に示す断面図である。図1に示すように、本実施形態のアルミニウム合金板10は、アルミニウム合金基板3の少なくとも一方の面に酸化皮膜からなる第1の皮膜1（以下、皮膜1ともいう）が形成されており、更に必要に応じて第1の皮膜1の少なくとも一部に第1の皮膜1とは組成が異なる第2の皮膜2（以下、皮膜2ともいう）が形成されている。

[0020] [基板3]

基板3は、アルミニウム合金からなる。基板3を形成するアルミニウム合金の種類は、特に限定されるものではなく、加工される部材の用途に応じて、JISに規定される又はJISに近似する種々の非熱処理型若しくは熱処理型のアルミニウム合金から適宜選択して使用することができる。ここで、非熱処理型アルミニウム合金としては、純アルミニウム（1000系）、Al-Mn系合金（3000系）、Al-Si系合金（4000系）及びAl-Mg系合金（5000系）がある。また、熱処理型アルミニウム合金としては、Al-Cu-Mg系合金（2000系）、Al-Mg-Si系合金（6000系）及びAl-Zn-Mg系合金（7000系）がある。

[0021] 例えば、本実施形態のアルミニウム合金板10を自動車用部材に用いる場合は、強度の観点から、基板3は0.2%耐力が100MPa以上であることが好ましい。このような特性を満足する基板を形成可能なアルミニウム合金としては、2000系、5000系、6000系及び7000系などのように、マグネシウムを比較的多く含有するものがあり、これらの合金は必要に応じて調質してもよい。また、各種アルミニウム合金の中でも、時効硬化能に優れ、合金元素量が比較的少なくスクラップのリサイクル性や成形性にも優れていることから、6000系アルミニウム合金を用いることが好ましい。

[0022] [皮膜1]

皮膜1は、Mgを0.1原子%以上30原子%未満及びSiを5原子%以上40原子%以下含有すると共に、Cuが0.6原子%未満及びSが5原子

%未満に規制された酸化皮膜（酸化アルミニウム皮膜）である。この皮膜1は、高温湿潤環境に曝された場合の接着耐久性の向上を図るために設けられている。以下、皮膜1に含まれる各成分の数値限定理由について説明する。

[0023] <Mg : 0.1原子%以上30原子%未満>

アルミニウム合金板の基板を構成するアルミニウム合金には、通常、合金成分としてマグネシウムが含まれており、このような基板3の表面にアルミニウムとマグネシウムの複合酸化物である酸化皮膜を形成すると、表面にマグネシウムが濃化した状態で存在することとなる。このため、酸化皮膜上に接着剤層を形成すると、表面のマグネシウムが接着界面の弱境界層となり、初期の接着性が低下する。

[0024] また、水分、酸素及び塩化物イオンなどが浸透してくる高温湿潤環境においては、接着剤層との界面の水和や基板の溶解の原因となり、アルミニウム合金板の接着耐久性を低下させる。具体的には、酸化皮膜中のMg含有量が30原子%以上になると、アルミニウム合金板の接着耐久性が低下する。そこで、本実施形態のアルミニウム合金板10では、酸化皮膜からなる第1の皮膜1におけるMg含有量を30原子%未満に規制する。これにより、接着耐久性を向上することができる。皮膜1のMg含有量は、接着耐久性向上の観点から、20原子%未満が好ましく、より好ましくは10原子%未満である。

[0025] 一方、皮膜1のMg含有量の下限値は、経済性の観点から0.1原子%以上とする。なお、ここでいう皮膜1中のMg含有量は、高周波グロー放電発光分光分析法（GD-OES）により測定することができる。

[0026] 皮膜1のMg含有量を調整する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、硝酸、硫酸及びフッ酸などの酸若しくは混酸、又は水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、ケイ酸塩及び炭酸塩などを含むアルカリ溶液で表面処理する方法を適用することができる。この方法は、マグネシウムを酸又はアルカリ溶液に溶解させることにより、皮膜1（酸化皮膜）のMg含有量を調整するものであり、処理時間、温度、表面処理液の濃度やpHを調整するこ

とで、皮膜 1 中の Mg 量を前述した範囲にすることができる。

[0027] <Si : 5 ~ 40 原子%>

シリコンは、ケイ酸塩の形態で存在し、第 1 の皮膜 1 の表面を安定化させる効果があり、更に、第 2 の皮膜 2 がシロキサン結合を有する皮膜である場合は、第 2 の皮膜との密着性を向上させる効果もある。このため、第 1 の皮膜 1 にシリコンを含有させることにより、接着耐久性を高めることが可能となる。

[0028] ただし、皮膜 1 における Si 含有量が 5 原子%未満の場合、前述した効果が得られず、また、Si 含有量が 40 原子%を超えると、スポット溶接性や化成処理の均一性が低下する。そこで、本実施形態のアルミニウム合金板 10 では、酸化皮膜からなる第 1 の皮膜 1 における Si 含有量を 5 ~ 40 原子%とする。

[0029] 接着耐久性向上の観点から、皮膜 1 における Si 含有量は、8 原子%以上であることが好ましく、10 原子%以上であることがより好ましい。また、スポット溶接性や化成処理の均一性の観点からは、皮膜 1 における Si 含有量は、35 原子%以下であることが好ましく、30 原子%以下であることがより好ましい。

[0030] 第 1 の皮膜 1 の Si 含有量は、第 2 の皮膜 2 を形成する前に、酸化皮膜を、例えばケイ酸ナトリウムやケイ酸カリウムなどのケイ酸塩を 0.1 質量%を超えて含有する水溶液で処理することにより、制御することができる。その際、処理液の pH は特に限定されるものではないが、アルカリ性以外の液では沈殿を生じる可能性があるため、pH 10.5 以上とすることが好ましい。

[0031] <Cu : 0.6 原子%未満>

第 1 の皮膜 1 を形成する際に基板 3 に対して脱脂工程や酸洗工程などにより過剰なエッチングを行うと、基板 3 に含まれる Cu が表面に濃化し、第 1 の皮膜 1 の Cu 含有量が増加する。第 1 の皮膜 1 の表面に Cu が存在すると、第 2 の皮膜 2 との密着力が低下する。そして、この第 1 の皮膜 1 に含まれ

るCuに起因する密着力の低下は、第2の皮膜2がシロキサン結合を有する皮膜である場合に特に顕著である。

[0032] そこで、本実施形態のアルミニウム合金板では、第1の皮膜1中のCu量を0.6原子%未満に規制する。なお、第1の皮膜1におけるCu含有量は、第2の皮膜2との密着性向上の観点から、0.5原子%未満であることが好ましく、より好ましくは0.4原子%未満である。

[0033] 第1の皮膜1中のCu含有量の調整方法は、特に限定されるものではないが、例えば、基板3のCu含有量、洗浄工程の処理温度、処理時間及び処理液のpHなどを変更することにより、0.6原子%未満にすることができる。また、洗浄などにより基板3の表面にCuが濃化した場合は、第2の皮膜2を形成する前に、第1の皮膜1をケイ酸塩を含有する水溶液で処理することにより、皮膜1のCu量を0.6原子%未満にすることができる。

[0034] <S：5原子%未満>

硫黄が第1の皮膜1の表面に存在すると、第2の皮膜2との結合性を阻害し、接着耐久性の低下を招く。この硫黄に起因する接着耐久性の低下は、第2の皮膜2がシロキサン結合を有する皮膜である場合に特に顕著である。具体的には、皮膜1中のS含有量が5原子%以上であると十分な接着耐久性が得られないため、皮膜1のS含有量は5原子%未満に規制する。この皮膜1におけるS含有量は接着耐久性向上の観点から、4原子%未満であることが好ましく、より好ましくは3原子%未満である。

[0035] 第1の皮膜1に含有される硫黄は、第1の皮膜1を形成する際の処理液に含まれる硫酸イオン、亜硫酸イオン及びホスホン酸などの硫黄含有成分に由来する。従って、皮膜1中のS含有量を前述した範囲にするためには、第1の皮膜1を形成する際に、硫酸塩や硫酸を含有するアルカリ脱脂剤及び酸洗剤を用いないことが考えられる。又は、硫酸塩及び／又は硫酸を含有するアルカリ脱脂剤や酸洗剤を用いた場合は、第2の皮膜2を形成する前に、酸化皮膜をケイ酸塩を含有する水溶液で処理することが考えられる。これらの方法を適用することにより、皮膜1のS含有量を5原子%未満にすることがで

きる。

[0036] <その他の成分>

ここで、皮膜1に含有されるマグネシウム、シリコン、銅及び硫黄以外の成分は、酸素、アルミニウム及び不可避免的不純物である。皮膜1におけるO含有量は15～80原子%、Al含有量は15～80原子%であることが好ましい。また、不可避免的不純物としては、C、N、Ca、Fe、Mn、Ti、Zn及びNiなどが挙げられ、Cは10原子%未満、Nは15原子%未満、その他の不純物についても7原子%未満であれば、含有が許容される。

[0037] <膜厚>

皮膜1（酸化皮膜）の膜厚は、1～30nmであることが好ましい。皮膜1の膜厚が1nm未満の場合、基板3を作製する際に使用される防錆油やアルミニウム合金板10から接合体又は自動車用部材を製造する際に使用されるプレス油中のエステル成分の吸着が抑制される。このため、皮膜1（酸化皮膜）を設けなくても、アルミニウム合金板10の脱脂性、化成処理性及び接着耐久性を確保することができる。しかしながら、皮膜1の膜厚を1nm未満に制御するには、過度の酸洗浄などが必要となるため、生産性が劣り、実用性が低下しやすい。また、過剰な酸洗は基板3に含有されるCuが表面濃化する原因となり、接着耐久性の低下の原因となる。

[0038] 一方、皮膜1の膜厚が30nmを超えると、皮膜量が過剰となり、表面に凹凸ができやすくなる。そして、皮膜1の表面に凹凸が生じると、例えば自動車用途において塗装工程の前に行う化成処理の際に化成斑が生じやすくなり、化成性の低下を招く。なお、皮膜1（酸化皮膜）の膜厚は、化成性及び生産性などの観点から、3nm以上20nm未満であることがより好ましい。

[0039] [皮膜2]

第2の皮膜2は、第1の皮膜1と異なる組成であればよいが、接着耐久性の観点から、シロキサン結合を有する皮膜であることが好ましい。また、第2の皮膜2は、皮膜1上に薄く均一に形成されていることが好ましいが、皮

膜 1 上に島状に塗布されてもよい。

[0040] ただし、皮膜 2 の皮膜量が薄すぎると、基板 3 表面の元素の影響を受けやすくなり、また、皮膜 2 の皮膜量が多すぎると、皮膜 2 がそれ自体で凝集破壊し、接着耐久性が低下する虞がある。そこで、接着耐久性向上の観点から、皮膜 2 の皮膜量は 0.1 mg/m^2 以上 30 mg/m^2 未満とすることが好ましい。なお、皮膜 2 の皮膜量は、 23 mg/m^2 未満とすることがより好ましく、更に好ましくは 15 mg/m^2 未満である。

[0041] [製造方法]

次に、本実施形態のアルミニウム合金板の製造方法について説明する。図 2 は本実施形態のアルミニウム合金板 10 の製造方法を示すフローチャート図である。図 2 に示すように、本実施形態のアルミニウム合金板 10 を製造する際は、基板作製工程 S 1 と、第 1 皮膜形成工程 S 2 とを行い、必要に応じて、第 2 皮膜形成工程 S 3 を行う。以下、各工程について説明する。

[0042] <ステップ S 1 : 基板作製工程>

基板作製工程 S 1 では、例えば下記の手順で、基板 3 を作製する。まず、所定の組成を有するアルミニウム合金を、連続鋳造により溶解し、鋳造して鋳塊を作製する（溶解鋳造工程）。次に、作製した鋳塊に均質化熱処理を施す（均質化熱処理工程）。その後、均質化熱処理された鋳塊に、熱間圧延を施して熱延板を作製する（熱間圧延工程）。そして、この熱延板に $300 \sim 580^\circ\text{C}$ で荒焼鈍又は中間焼鈍を行い、最終冷間圧延率 5% 以上の冷間圧延を少なくとも 1 回施して、所定の板厚の冷延板（基板 3）を得る（冷間圧延工程）。

[0043] 冷間圧延工程では、荒焼鈍又は中間焼鈍の温度を 300°C 以上とすることが好ましく、これにより、成形性向上の効果がより発揮される。また、荒焼鈍又は中間焼鈍の温度は、 580°C 以下とすることが好ましく、これにより、バーニングの発生による成形性の低下を抑制しやすくなる。一方、最終冷間圧延率は、5% 以上とすることが好ましく、これにより、成形性向上の効果がより発揮される。なお、均質化熱処理及び熱間圧延の条件は、特に限定

されるものではなく、熱延板を通常得る場合の条件で行うことができる。また、中間焼鈍は行わなくてもよい。

[0044] <ステップS2：第1皮膜形成工程>

第1皮膜形成工程では、ステップS1の基板作製工程で作製された基板3の表面若しくは裏面又はその両方に、酸化皮膜からなる第1の皮膜1を形成する。具体的には、基板3を加熱処理して酸化皮膜を形成した後、Mg量、Si量、Cu量及びS量が特定の範囲になるように、形成された酸化皮膜を表面処理する。

[0045] 加熱処理では、基板3を400～580℃に加熱して、基板3の表面に、第1の皮膜1を構成する酸化皮膜を形成する。また、加熱処理は、アルミニウム合金板10の強度を調整する効果もある。なお、ここで行う加熱処理は、基板3が熱処理型アルミニウム合金で形成されている場合には溶体化処理であり、基板3が非熱処理型アルミニウム合金で形成されている場合には、焼鈍（最終焼鈍）における加熱処理である。

[0046] この加熱処理は、強度向上の観点から、加熱速度100℃/分以上の急速加熱とすることが好ましい。また、加熱温度を400℃以上に設定して急速加熱することで、アルミニウム合金板10の強度や、そのアルミニウム合金板10の塗装後加熱（ベーキング）した後の強度を、より高めることができる。一方、加熱温度を580℃以下に設定して急速加熱することにより、ベーキングの発生による成形性の低下を抑制することができる。更に、強度を向上させる観点からは、加熱処理における保持時間は3～30秒とすることが好ましい。このように基板3を、加熱温度400～580℃で加熱すると、基板3の表面に、例えば、膜厚が1～30nmの酸化皮膜が形成される。

[0047] 前述した方法で形成した酸化皮膜の表面処理は、第1の皮膜1のMg量、Si量、Cu量及びS量を、特定の範囲にするために行う。具体的には、硝酸、硫酸及びフッ酸などの酸若しくは混酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸塩若しくは炭酸塩を含むアルカリ溶液、Si、Zr、Ti、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo及びWをイオンや塩の形で含む酸（2

種類以上の酸を混ぜた混酸含む）若しくはアルカリ溶液（２種類以上のアルカリを混ぜたアルカリ溶液を含む）を、単独又は組み合わせて用いて、基板３の表面に形成された酸化皮膜を処理する。

[0048] ステップＳ１の第１皮膜形成工程では、第１の皮膜１におけるＭｇ量の調整と、Ｓｉ量の調整と、Ｓ量の調整を、１回の処理で行ってもよいが、それぞれ個別に行うこともできる。具体的には、酸化皮膜を、前述した処理によりＭｇ量を調整した後、ケイ酸塩を０．１質量％を超えて含有する水溶液で処理してＳｉ量やＳ量を調整することもできる。

[0049] なお、銅を含むアルミニウム合金の過多のエッチングは、基板３の表面において銅の濃化を引き起し、劣化環境である高温湿潤環境において、接着樹脂の劣化の原因となるため、この処理を行う場合は、適宜処理条件の調整が必要である。

[0050] <ステップＳ３：第２皮膜形成工程>

ステップＳ３では、第２皮膜形成工程として、例えばシロキサン結合を有する第２の皮膜２を形成する。この第２の皮膜２は、例えば、アミノ基、エポキシ基、メタクリル基、ビニル基及びメルカプト基などの反応性官能基をもつシランカップリング剤を使用することにより、形成することができる。なお、第２の皮膜２を形成するシランカップリング剤の官能基は、前述したものに限定されるものではなく、各種官能基を有するシランカップリング剤を、適宜選択して使用することができる。

[0051] シランカップリング剤の塗布量は、接着耐久性向上の観点から、乾燥後の皮膜量が、片面あたり、０．１ｍｇ／ｍ^２以上３０ｍｇ／ｍ^２未満となるようにすることが好ましい。皮膜２の皮膜量は、例えば、溶媒（有機溶媒の他、水も含む）によりシランカップリング剤を希釈してその固形分濃度や粘度を低くしたり、コータ番手によるウエットでの塗工量を調整したりすることで、容易に制御することができる。

[0052] また、シランカップリング剤の塗布方法は、特に限定されるものではなく、既存の方法を適用することができる。具体的には、浸漬による塗布方法、

ロールコータ、バーコータ、グラビアコータ、マイクログラビアコータ、リバスグラビアコータ、ディップコータなどの各種塗布機を用いる方法、スプレーコートによる方法などを適用することができる。

[0053] なお、第2の皮膜2の材質は、シロキサン結合を有するものに限定されるものではなく、要求特性に応じて、各種材料を選択して形成することができる。例えば、シロキサン結合を有しない皮膜は、リン酸亜鉛、Ti酸化物やZr酸化物などの金属酸化物又は有機ホスホン酸などにより形成することができる。

[0054] <その他の工程>

本実施形態のアルミニウム合金板10の製造工程では、前述した各工程に悪影響を与えない範囲において、各工程の間又は前後に、他の工程を含めてもよい。例えば、第2皮膜形成工程S3後に、予備時効処理を施す予備時効処理工程を設けてもよい。この予備時効処理は、72時間以内に40～120℃で、8～36時間の低温加熱することにより行うことが好ましい。この条件で予備時効処理することにより、成形性及びベーキング後の強度向上を図ることができる。その他に、例えばアルミニウム合金板10の板表面の異物を除去する異物除去工程や、各工程で発生した不良品を除去する不良品除去工程などを行ってもよい。

[0055] そして、製造されたアルミニウム合金板10は、接合体の作製前又は自動車用部材への加工前に、その表面にプレス油が塗布される。プレス油は、エステル成分を含有するものが主に使用される。アルミニウム合金板10にプレス油を塗布する方法や条件は、特に限定されるものではなく、通常のプレス油を塗布する方法や条件が広く適用でき、例えば、エステル成分としてオレイン酸エチルを含有するプレス油に、アルミニウム合金板10を浸漬すればよい。なお、エステル成分もオレイン酸エチルに限定されるものではなく、ステアリン酸ブチルやソルピタンモノステアレートなど、様々なものを利用することができる。

[0056] 以上詳述したように、本実施形態のアルミニウム合金板10は、マグネシ

ウムを特定量含有する酸化皮膜（皮膜1）を備えるため、アルミニウム合金基板3の溶出を抑制でき、またそれに伴う基板3の表面のアルカリ化を抑制して、接着剤樹脂の劣化を抑制できる。また、本実施形態のアルミニウム合金板10では、皮膜1に特定量のシリコンを含有させると共に、皮膜1中のCu量を0.6原子%未満かつS量を5原子%未満に規制しているため、皮膜1と皮膜2の接着性が向上する。その結果、高温湿潤環境に曝されても、界面剥離が抑制され、長期間に亘って接着強度の低下を抑制できる。

[0057] 従来のアルミニウム合金板は、基板3を、Mg含有量が比較的多い合金種で形成すると、基板3の表面にMgが濃化して接着界面に弱境界層が発生しやすかった。これに対して、本実施形態のアルミニウム合金板10は、第1の皮膜1のMg量を特定範囲に制御しているため、基板3をAl-Mg系合金、Al-Cu-Mg系合金、Al-Mg-Si系合金又はAl-Zn-Mg系合金などで形成しても、界面剥離を抑制し、接着強度の低下を抑制することができる。

[0058] なお、前述した特許文献4や5に記載の技術でも、ケイ酸塩を用いた表面処理を行っているが、特許文献4に記載の技術では接着耐久性に影響するMg量が制御されておらず、特許文献5に記載の技術は弱エッチング性のためMgO除去が不十分となる。従って、これらの技術では、本発明のような接着耐久性向上の効果は得られない。

[0059] （第1の実施形態の変形例）

次に、本発明の第1の実施形態の変形例に係るアルミニウム合金板について説明する。図3は本変形例のアルミニウム合金板の構成を模式的に示す断面図である。なお、図3においては、図1に示すアルミニウム合金板10の構成要素と同じものには同じ符号を付し、その詳細な説明は省略する。図3に示すように、本変形例のアルミニウム合金板11は、前述した第1の実施形態のアルミニウム合金板の第1の皮膜1及び第2の皮膜2を覆うように、接着剤からなる接着剤層4が形成されている。

[0060] [接着剤層4]

接着剤層 4 は、接着剤からなり、本変形例のアルミニウム合金板 11 は、この接着剤層 4 を介して他のアルミニウム合金板と接合される。接着剤層 4 を構成する接着剤は、特に限定されるものではなく、熱硬化型のエポキシ樹脂、アクリル樹脂及びウレタン樹脂など、従来からアルミニウム合金板を接合する際に用いられてきた接着剤を用いることができる。

[0061] 接着剤層 4 の厚さも、特に限定されるものではないが、10～500 μm が好ましく、50～400 μm がより好ましい。接着剤層 4 の厚さが 10 μm 未満の場合には、アルミニウム合金板 11 と、他の接着剤層を備えていないアルミニウム合金板とを接着剤層 4 を介して接合する場合に、高い接着耐久性が得られないことがある。一方、接着剤層 4 の厚さが 500 μm を超える場合には、接着強度が小さくなる場合がある。

[0062] [製造方法]

次に、本変形例のアルミニウム合金板 11 の製造方法について説明する。図 4 は本変形例のアルミニウム合金板 11 の製造方法を示すフローチャート図である。図 4 に示すように、本変形例のアルミニウム合金板 11 を製造する際は、前述したステップ S1～S3 に加えて、接着剤層形成工程 S4 を行う。

[0063] [ステップ S4：接着剤層形成工程]

接着剤層形成工程 S4 では、第 1 の皮膜 1 及び第 2 の皮膜 2 を覆うように、接着剤からなる接着剤層 4 を形成する。接着剤層 4 の形成方法は、特に限定されるものではないが、例えば、接着剤が固体である場合には、熱を加えて圧着したり、これを溶剤に溶解させて溶液とした後に、また、接着剤が液状である場合にはそのまま、皮膜 1 及び皮膜 2 の表面に噴霧したり塗布する方法が挙げられる。

[0064] また、本変形例のアルミニウム合金板 11 においても、前述した第 1 の実施形態と同様に、第 1 皮膜形成工程 S1、第 2 皮膜形成工程 S2 及び／又は接着剤層形成工程 S4 の後に、予備時効処理を施す予備時効処理工程を設けてもよい。

[0065] 本変形例のアルミニウム合金板においては、接着剤層をあらかじめ備えるため、接合体や自動車用部材を作製する際に、アルミニウム合金板の表面に接着剤を塗布するなどの作業を省略することができる。なお、本変形例のアルミニウム合金板における上記以外の構成及び効果は、前述した第1の実施形態と同様である。

[0066] (第2の実施形態)

次に、本発明の第2の実施形態に係る接合体について説明する。本実施形態の接合体は、前述した第1の実施形態又はその変形例のアルミニウム合金板を用いたものである。図5～8は本実施形態の接合体の構成例を模式的に示す断面図である。なお、図5～8においては、図1, 3に示すアルミニウム合金板10, 11の構成要素と同じものには同じ符号を付し、その詳細な説明は省略する。

[0067] [接合体の構成]

本実施形態の接合体は、例えば、図5に示す接合体20のように、図1に示す2枚のアルミニウム合金板10を、第1の皮膜1及び第2の皮膜2が形成されている面同士が対向するように配置し、接着剤5を介して接合した構成とすることができる。即ち、接合体20では、接着剤5は、一面が一方のアルミニウム合金板10の皮膜2側に接合され、その他面が他方のアルミニウム合金板10の皮膜2側に接合されている。

[0068] ここで、本実施形態の接合体における接着剤5は、前述した接着剤層4を構成する接着剤と同様のものを使用することができる。具体的には、接着剤5は、熱硬化型のエポキシ樹脂、アクリル樹脂及びウレタン樹脂などを使用することができる。また、接着剤5の厚さは、特に限定されるものではないが、接着強度向上の観点から、10～500 μ mが好ましく、より好ましくは50～400 μ mである。

[0069] 接合体20では、前述したように、接着剤5の両面が、第1の実施形態のアルミニウム合金板10の皮膜1及び皮膜2であるため、自動車用部材に用いた際、高温湿潤環境に曝されても、接着剤5と皮膜1や皮膜2との界面の

接着強度が低下しにくく、接着耐久性が向上する。また、本実施形態の接合体 20 では、接着剤 5 の種類に影響されず、従来からアルミニウム合金板の接合に用いられている接着剤全般において界面での接着耐久性が向上する。

[0070] また、図 6 A に示す接合体 21 a 又は図 6 B に示す接合体 21 b のように、図 1 に示すアルミニウム合金板 10 の第 1 の皮膜 1 及び第 2 の皮膜 2 が形成されている面に、接着剤 5 を介して、第 1 の皮膜及び第 2 の皮膜が形成されていない他のアルミニウム合金板 6 又は樹脂成形体 7 を接合した構成とすることもできる。

[0071] ここで、第 1 の皮膜及び第 2 の皮膜が形成されていない他のアルミニウム合金板 6 には、前述した基板 3 と同様のものを使用することができ、具体的には、JIS に規定される又は JIS に近似する種々の非熱処理型若しくは熱処理型アルミニウム合金からなるものを使用することができる。

[0072] また、樹脂成形体 7 としては、例えば、ガラス繊維強化プラスチック (GFRP)、炭素繊維強化プラスチック (CFRP)、ボロン繊維強化プラスチック (BFRP)、アラミド繊維強化プラスチック (AFRP, KFRP)、ポリエチレン繊維強化プラスチック (DFRP) 及びザイロン強化プラスチック (ZFRP) などの各種繊維強化プラスチックにより形成した繊維強化プラスチック成形体を用いることができる。これらの繊維強化プラスチック成形体を用いることにより、一定の強度を維持しつつ、接合体を軽量化することが可能となる。

[0073] なお、樹脂成形体 7 は、前述した繊維強化プラスチック以外に、ポリプロピレン (PP)、アクリルブタジエンスチレン共重合体 (ABS) 樹脂、ポリウレタン (PU)、ポリエチレン (PE)、ポリ塩化ビニル (PVC)、ナイロン 6、ナイロン 6, 6、ポリスチレン (PS)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリアミド (PA)、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリフタルアミド (PPA) などの繊維強化されていないエンジニアリングプラスチックを使用することもできる。

[0074] 図6A及び図6Bに示す接合体21a, 21bでは、接着剤5の片面が第1の皮膜1又は第2の皮膜2側に接合されているため、前述した接合体20と同様に、自動車用部材に用いた際、高温湿潤環境に曝されても、接着剤の種類に影響されず、界面での接着耐久性が向上する。また、図6Bに示す接合体21bは、アルミニウム合金板10と樹脂成形体7とを接合しているため、アルミニウム合金板同士の接合体に比べて軽量であり、この接合体21bを用いることにより自動車の更なる軽量化を実現することができる。なお、図6A及び図6Bに示す接合体21a, 21bにおける上記以外の構成及び効果は、図5に示す接合体20と同様である。

[0075] 更に、図7に示す接合体22のように、図3に示す接着剤層4を備えたアルミニウム合金板11と、図1に示す接着剤層4を備えていないアルミニウム合金板10とを接合したものである。具体的には、アルミニウム合金板11の接着剤層4側に、アルミニウム合金板10の皮膜1及び皮膜2が接合されたものである。その結果、2つのアルミニウム合金板10, 11の皮膜1又は皮膜2は、それぞれアルミニウム合金板11の接着剤層4を介して、互いに対向するように配置された構成となっている。

[0076] 接合体22では、接着剤層4の両面が皮膜1及び皮膜2側に接合されているため、前述した接合体20と同様に、接合体22を自動車用部材に用いた際に、高温湿潤環境に曝されても、接着剤の種類に影響されず、界面での接着耐久性が向上する。なお、図7に示す接合体22における上記以外の構成及び効果は、図5に示す接合体20と同様である。

[0077] 更に、図8Aに示す接合体23a又は図8Bに示す接合体23bのように、図3に示す接着剤層4を備えたアルミニウム合金板11の接着剤層4側に、第1の皮膜及び第2の皮膜が形成されていない他のアルミニウム合金板6又は繊維強化プラスチック成形体などの樹脂成形体7を接合した構成とすることもできる。これら接合体23a, 23bでは、接着剤層4の片面が皮膜1及び皮膜2側に接合されているため、前述した接合体20と同様に、接合体23を自動車用部材に用いる際、高温湿潤環境に曝されても、接着剤の種

類に影響されず、界面での接着耐久性が向上する。

[0078] また、図8Bに示す接合体23bは、アルミニウム合金板10と樹脂成形体7とを接合しているため、アルミニウム合金板同士の接合体に比べて軽量であり、軽量化が求められている自動車や車両の部材に好適である。なお、図8A及び図8Bに示す接合体23a, 23bにおける上記以外の構成及び効果は、図5に示す接合体20と同様である。

[0079] [製造方法]

前述した接合体20～23の製造方法、特に接合方法は、従来公知の接合方法を用いることができる。そして、接着剤5をアルミニウム合金板に塗布などする方法は、特に限定されるものではないが、例えば、予め接着剤5によって作製した接着部材を用いてもよいし、接着剤5をシロキサン結合を有する皮膜2の表面に噴霧または塗布することによって形成してもよい。なお、接合体20～23は、アルミニウム合金板10, 11と同様に、自動車用部材への加工前に、その表面にプレス油を塗布してもよい。

[0080] また、図示しないが、本実施形態の接合体に、両面に酸化皮膜からなる皮膜1及びシロキサン結合を有する皮膜2が形成されたアルミニウム合金板を用いた場合、接着剤5又は接着剤層4を介して、これらのアルミニウム合金板又は皮膜1, 2が形成されていない他のアルミニウム合金板6又は樹脂成形体7を、さらに接合することが可能となる。

[0081] 本実施形態の接合体は、Mgを特定量含有する酸化皮膜からなる第1の皮膜上に、シロキサン結合を有する第2の皮膜が特定量形成されたアルミニウム合金板で構成され、そのアルミニウム合金板の第1の皮膜及び第2の皮膜側に、接着剤又は接着剤層が接合されている。これにより、本実施形態の接合体を自動車用部材に用いた際、高温湿潤環境に曝されても、接着剤樹脂と第2の皮膜との界面は化学的に結合すると共に、第2の皮膜と第1の皮膜も接着性に優れているため、第1の皮膜の水和の影響を受けにくく、またアルミニウム合金基板の溶出も抑制できる。

[0082] その結果、界面剥離を抑制し、接着強度が低下しにくい接合体を実現する

ことができる。また、本実施形態の接合体は、シロキサン結合を有する皮膜の皮膜量を特定の範囲にすることで、皮膜内での凝集破壊を抑制し、接着強度の低下を更に抑制することができる。

[0083] (第3の実施形態)

次に、本発明の第3の実施形態に係る自動車用部材について説明する。本実施形態の自動車用部材は、前述した第2の実施形態の接合体を用いたものであり、例えば、自動車用パネルなどである。

[0084] また、本実施形態の自動車用部材の製造方法は、特に限定されるものではないが、従来公知の製造方法を適用することができる。例えば、図5～8に示す接合体20～23に切断加工やプレス加工などを施して所定形状の自動車用部材を製造する。

[0085] 本実施形態の自動車用部材は、前述した第2の実施形態の接合体から製造されるため、高温湿潤環境に曝されても、接着剤又は接着剤層と、酸化皮膜(第1の皮膜)の水和の影響をほとんど受けることなく、アルミニウム合金基板の溶出も抑制できる。その結果、本実施形態の自動車用部材では、高温湿潤環境に曝された場合の界面剥離を抑制し、接着強度の低下を抑制することが可能となる。

実施例

[0086] 以下、本発明の実施例及び比較例を挙げて、本発明の効果について具体的に説明する。本実施例においては、以下に示す方法及び条件で、アルミニウム合金板を作製し、その接着耐久性などを評価した。

[0087] <No. 1～8>

JIS 6016 (Mg : 0.54質量%、Si : 1.11質量%、Cu : 0.14質量%) の6000系アルミニウム合金を用いて、前述した方法により板厚1mmのアルミニウム合金冷延板を作製した。そして、この冷延板を長さ100mm、幅25mmに切断して基板とした。次に、この基板をアルカリ脱脂した後、実体到達温度550℃まで加熱処理し、冷却した。

[0088] 引き続き、基板を、pH10以上に調整したアルカリ脱脂剤、pH2以下

で硫酸を含む酸洗液及びケイ酸ナトリウムを1質量%以上含む水溶液などで前処理した。その際、処理時間及び処理温度は適宜調整した。そして、各薬品処理の後、5分以内に水洗し、水洗後から5分以内に乾燥して、第1の皮膜として膜厚が20nm未満の酸化アルミニウム皮膜を形成した。

[0089] 次に、アミノ基を含むシランカップリング剤を純水で希釈し、希釈率とバーコータの番手を代えることで乾燥後の皮膜量を制御して第2の皮膜を形成し、本発明の実施例であるNo. 1～8のアルミニウム合金板を作製した。なお、シランカップリング剤塗布後の乾燥は、100℃で、1分間行った。

[0090] <No. 9>

第2の皮膜の皮膜量を多くした以外は、前述したNo. 1～8と同様の方法で、実施例No. 9のアルミニウム合金板を作製した。

[0091] <No. 10>

シランカップリング剤による処理を行わず、それ以外は前述したNo. 9と同様の方法で、第2の皮膜を備えない比較例のNo. 10のアルミニウム合金板を作製した。

[0092] <No. 11>

酸洗浄を行わずに、ケイ酸塩を含む弱アルカリ溶液(pH9.5)のみで酸化皮膜を処理した後、シランカップリング剤の処理を行った以外は、前述したNo. 9と同様の方法で、比較例のNo. 11のアルミニウム合金板を作製した。

[0093] <No. 12>

ケイ酸ナトリウム濃度が0.1質量%以下である溶液で処理した後、シランカップリング剤の処理を行った以外は、前述したNo. 9と同様の方法で、比較例のNo. 12のアルミニウム合金板を作製した。

[0094] <No. 13>

第1の皮膜処理形成時の処理液に硫酸ナトリウムを添加した以外は、前述したNo. 13と同様の方法で、比較例のNo. 12のアルミニウム合金板を作製した。

[0095] <No. 14>

第1の皮膜形成時に、エッチングの時間を延長して過剰に行った以外は、前述したNo. 9と同様の方法で、比較例のNo. 14のアルミニウム合金板を作製した。

[0096] <第1の皮膜成分の測定>

第1の皮膜中の各成分量は、高周波グロー放電発光分光分析法（GD-OES：ホリバ・ジョバンイボン社製 型式JY-5000RF）により膜厚方向に、酸素（O）、窒素（N）及び炭素（C）を除く各元素、具体的には、アルミニウム（Al）、マグネシウム（Mg）、銅（Cu）、鉄（Fe）及びチタン（Ti）などの金属元素、ケイ素（Si）及び硫黄（S）などを測定した。

[0097] <シロキサン結合を有する皮膜（第2の皮膜）量の測定>

シロキサン結合を有する第2の皮膜の皮膜量は、蛍光X線によって測定した。具体的には、蛍光X線によって第1の皮膜及び第2の皮膜の複合皮膜中のシリコンを定量し、校正曲線を用いて、蛍光X線の強度と皮膜量の換算を行うことにより算出した。

[0098] <凝集破壊率（接着耐久性）>

図9A及び図9Bは凝集破壊率の測定方法を模式的に示す図であり、図9Aは側面図であり、図9Bは平面図である。図9A及び図9Bに示すように、構成が同じ2枚の供試材31a, 31b（25mm幅）の端部を、熱硬化型エポキシ樹脂系接着剤によりラップ長13mm（接着面積：25mm×13mm）となるように重ね合わせ貼り付けた。ここで用いた接着剤35は熱硬化型エポキシ樹脂系接着剤（ビスフェノールA型エポキシ樹脂量40～50質量%）である。

[0099] そして、接着剤35の厚さが150 μ mとなるように微量のガラスビーズ（粒径150 μ m）を接着剤に添加して調節した。重ね合わせてから30分間、室温で乾燥させて、その後、170 $^{\circ}$ Cで20分間加熱し、熱硬化処理を実施した。その後、室温で24時間静置して接着試験体を作製した。

[0100] 作製した接着試験体を、50℃、相対湿度95%の高温湿潤環境に30日間保持後、引張試験機にて50mm/分の速度で引張り、接着部分の接着剤の凝集破壊率を評価した。凝集破壊率は下記数式1に基づいて算出した。なお、下記数式1においては、接着試験体の引張後の片側を試験片a、もう片方を試験片bとした。

[0101] [数1]

$$\text{凝集破壊率(\%)} = 100 - \left\{ \frac{(\text{試験片 a の界面剥離面積})}{(\text{試験片 a の接着面積})} \times 100 + \frac{(\text{試験片 b の界面剥離面積})}{(\text{試験片 b の接着面積})} \times 100 \right\}$$

[0102] 各試験条件とも3本ずつ作製し、凝集破壊率は3本の平均値とした。また、評価基準は、凝集破壊率が70%未満を不良(×)、70%以上80%未満を良(Δ)、80%以上90%未満を良好(○)、90%以上を優れている(◎)、95%以上を特に優れている(◎◎)とし、70%以上を合格とした。

[0103] 以上の結果を、下記表1にまとめて示す。

[0104] [表1]

	No.	第1の皮膜の成分				第2の皮膜の皮膜量 (mg/m ²)	接着耐久性評価
		Mg量 (原子%)	Si量 (原子%)	Cu量 (原子%)	S量 (原子%)		
実施例	1	27	13	0.32	3.9	25	Δ
	2	21	5.3	0.53	2.8	18	○
	3	14	38	0.30	3.1	14	○
	4	7.6	18	0.32	4.6	12	○
	5	11	23	0.18	3.2	6.2	◎
	6	12	18	0.23	1.3	4.3	◎
	7	2.5	22	0.14	0.82	1.8	◎◎
	8	4.3	19	0.20	0.71	4.1	◎◎
	9	15	18	0.20	1.2	43	Δ
比較例	10	35	10	0.35	3.2	16	×
	11	12	3.8	0.43	3.2	13	×
	12	18	12	0.42	7.0	8.1	×
	13	5.8	17	0.68	2.0	12	×

[0105] 上記表1に示すように、第1の皮膜中のMg量、Si量、Cu量又はS量

が本発明の範囲から外れているNo. 10～13のアルミニウム合金板は、湿潤環境での接着耐久性が劣っていた。これに対して、No. 1～9のアルミニウム合金板は、各項目が本発明の範囲内であるため、良好な凝集破壊率（接着耐久性）が得られた。特に、第1の皮膜中のMg量、Si量、Cu量又はS量を好ましい範囲にしたNo. 5～8のアルミニウム合金板は優れた接着耐久性を示した。

[0106] 以上の結果から、本発明によれば、高温湿潤環境に曝されても、接着強度が低下し難く、接着耐久性に優れたアルミニウム合金板を実現できることが確認された。

[0107] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2014年2月21日付けで出願された日本特許出願（特願2014-031763）に基づいており、その全体が引用により援用される。

符号の説明

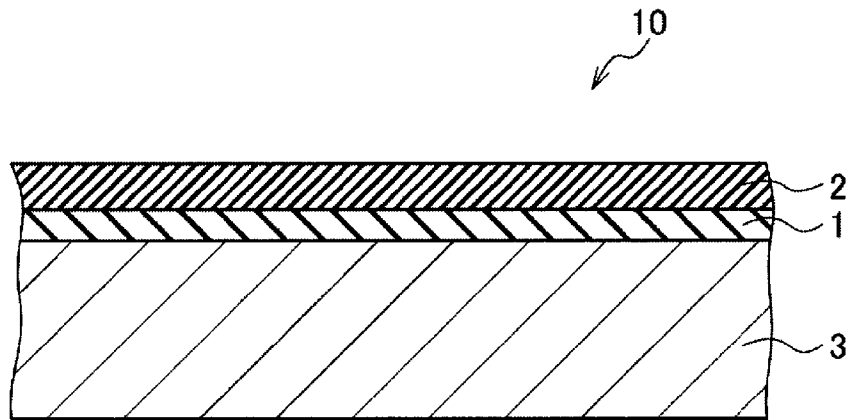
- [0108] 1 第1の皮膜
2 第2の皮膜
3 基板
4 接着剤層
5、35 接着剤
6、10、11 アルミニウム合金板
7 樹脂成形体
20、21a、21b、22、23a、23b 接合体
31a、31b 供試材

請求の範囲

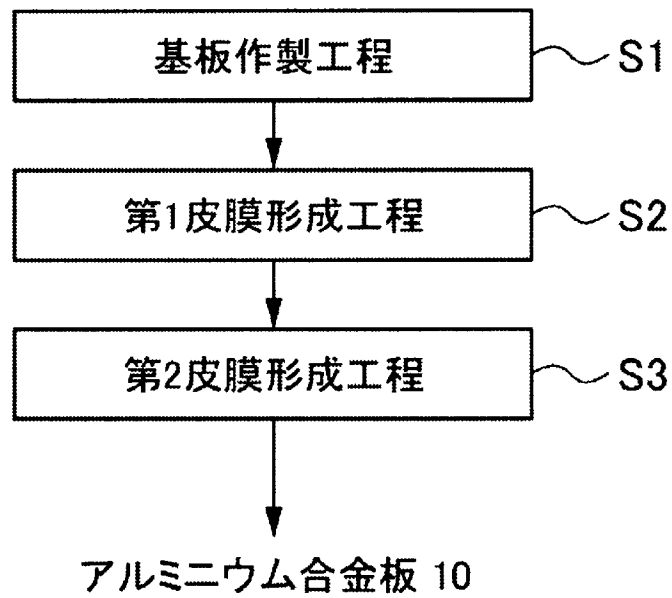
- [請求項1] アルミニウム合金基板と、
前記アルミニウム合金基板の少なくとも一方の面に形成され、Mgを0.1原子%以上30原子%未満及びSiを5原子%以上40原子%以下含有すると共に、Cuが0.6原子%未満及びSが5原子%未満に規制された酸化皮膜からなる第1の皮膜と
を備えるアルミニウム合金板。
- [請求項2] 前記第1の皮膜の少なくとも一部に、前記第1の皮膜とは組成が異なる第2の皮膜が形成されている請求項1に記載のアルミニウム合金板。
- [請求項3] 前記第2の皮膜はシロキサン結合を有する請求項2に記載のアルミニウム合金板。
- [請求項4] 前記第2の皮膜の皮膜量が0.1mg/m²以上30mg/m²未満である請求項2に記載のアルミニウム合金板。
- [請求項5] 前記第2の皮膜が形成されている側の面の最表面に接着剤からなる接着剤層が形成されている請求項2に記載のアルミニウム合金板。
- [請求項6] 前記アルミニウム合金基板は、Al-Mg系合金、Al-Cu-Mg系合金、Al-Mg-Si系合金又はAl-Zn-Mg系合金からなる請求項1に記載のアルミニウム合金板。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載のアルミニウム合金板を用いた接合体。
- [請求項8] 請求項2～6のいずれか1項に記載のアルミニウム合金板同士が、前記第1の皮膜及び第2の皮膜が形成されている面が対向するように配置され、接着剤を介して接合されている請求項7に記載の接合体。
- [請求項9] 請求項2～6のいずれか1項に記載のアルミニウム合金板の前記第1の皮膜及び第2の皮膜が形成されている面に、接着剤を介して、前記第1の皮膜及び第2の皮膜が形成されていない他のアルミニウム合金板又は樹脂成形体が接合されている請求項7に記載の接合体。

- [請求項10] 請求項5に記載のアルミニウム合金板と、請求項2～4のいずれか1項に記載のアルミニウム合金板とが、前記接着剤層が形成されている面と、前記第1の皮膜及び第2の皮膜が形成されている面とが対向するように配置され、前記接着剤層を介して接合されている請求項7に記載の接合体。
- [請求項11] 請求項5に記載のアルミニウム合金板の前記接着剤層が形成されている面に、前記第1の皮膜及び第2の皮膜が形成されていない他のアルミニウム合金板又は樹脂成形体が接合されている請求項7に記載の接合体。
- [請求項12] 請求項7に記載の接合体を用いて製造された自動車用部材。
- [請求項13] 請求項8に記載の接合体を用いて製造された自動車用部材。
- [請求項14] 請求項9に記載の接合体を用いて製造された自動車用部材。
- [請求項15] 請求項10に記載の接合体を用いて製造された自動車用部材。
- [請求項16] 請求項11に記載の接合体を用いて製造された自動車用部材。

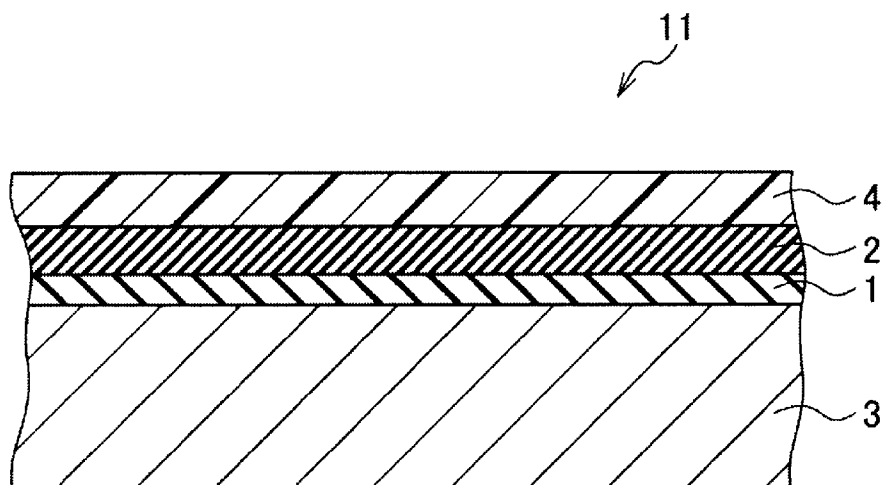
[図1]



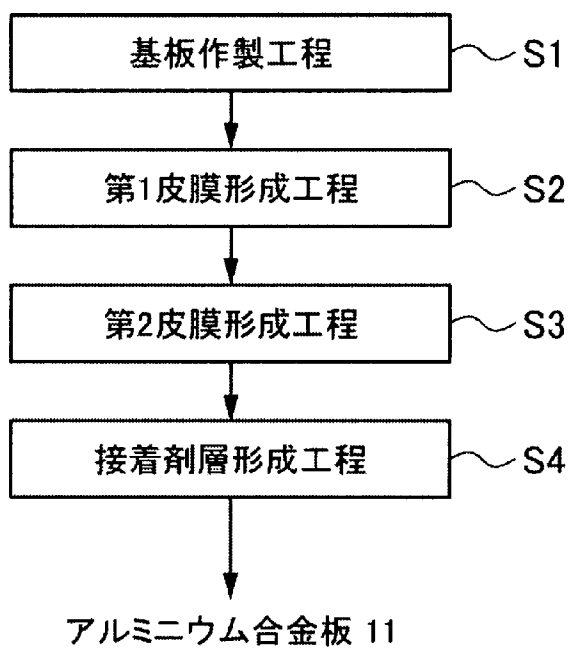
[図2]



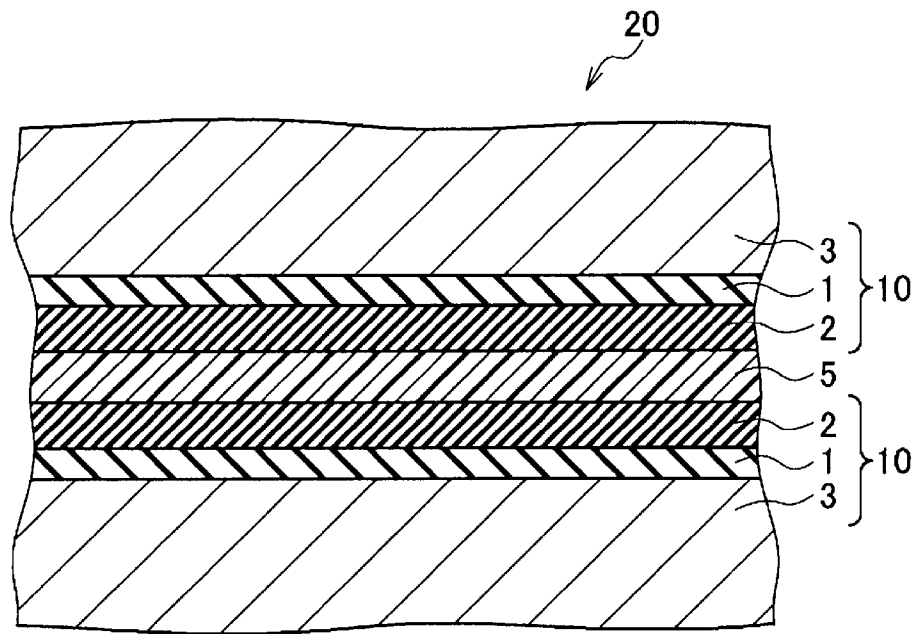
[図3]



[図4]

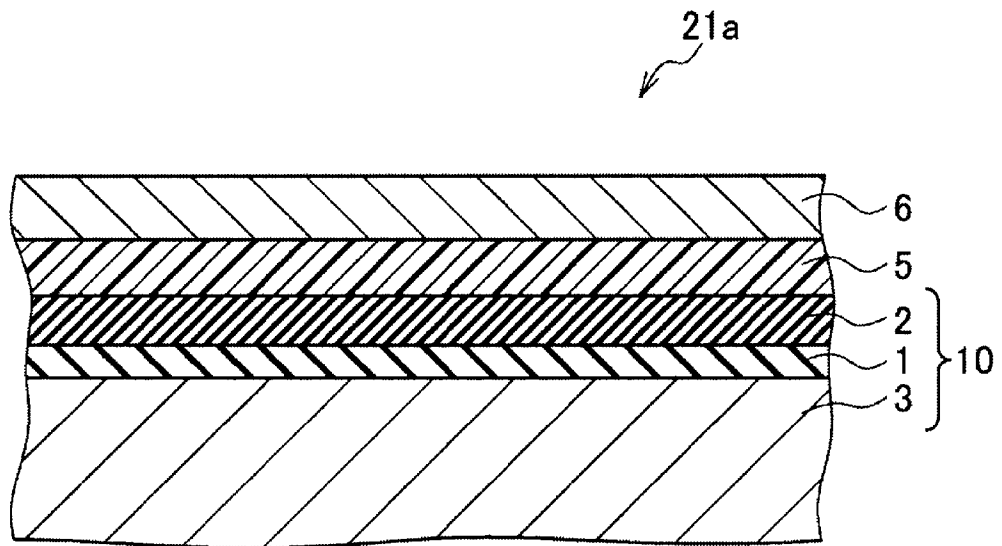


[図5]

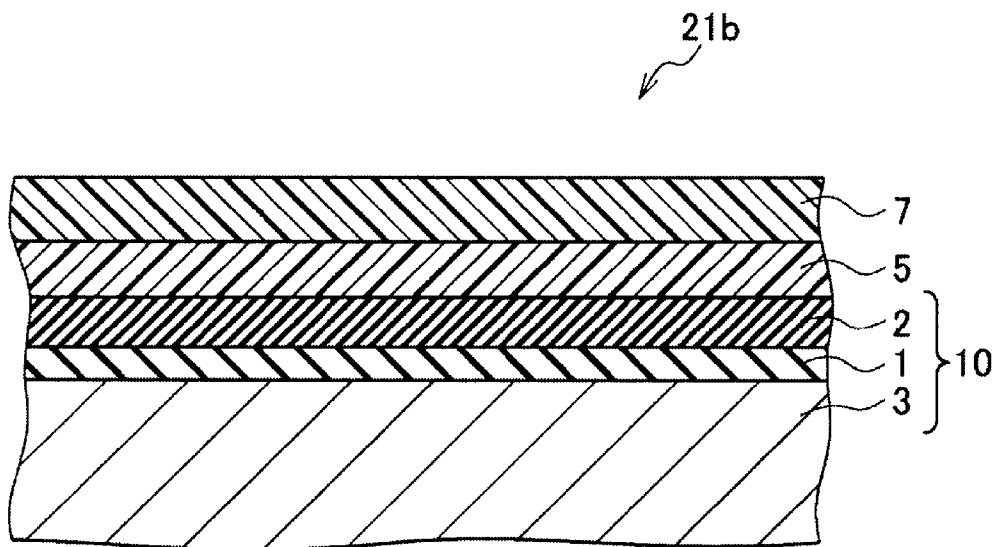


[図6]

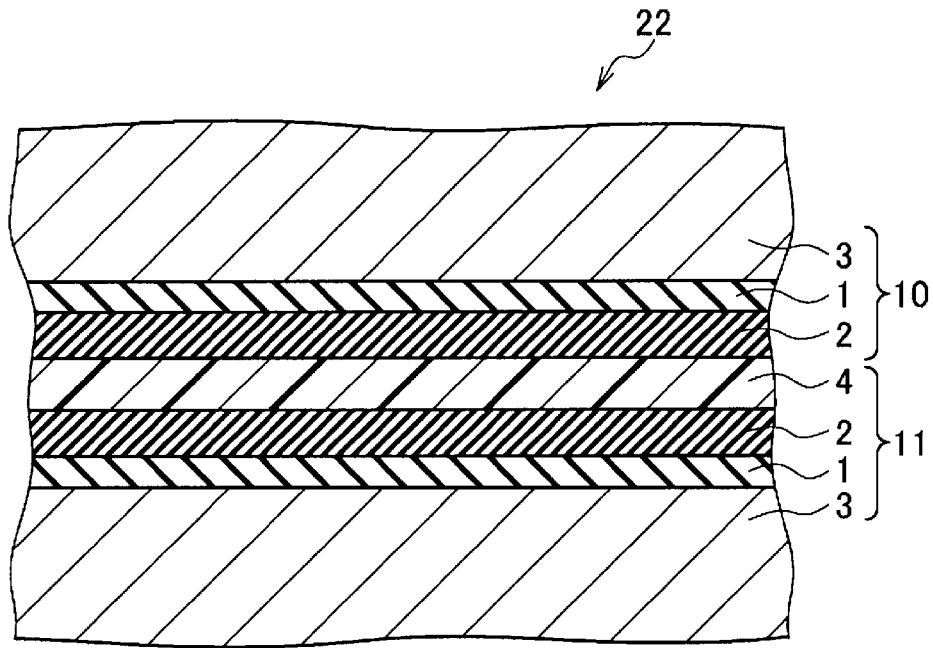
A



B

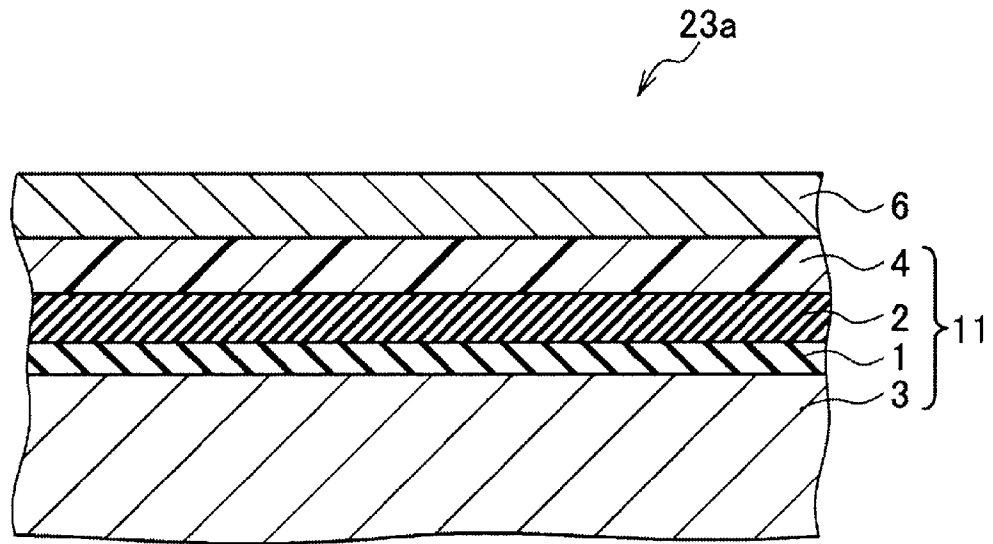


[図7]

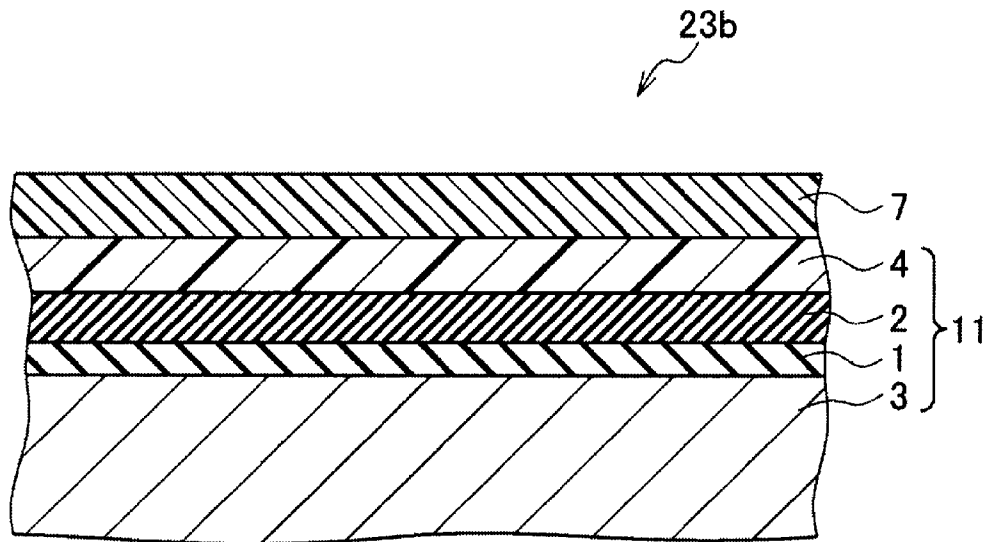


[図8]

A

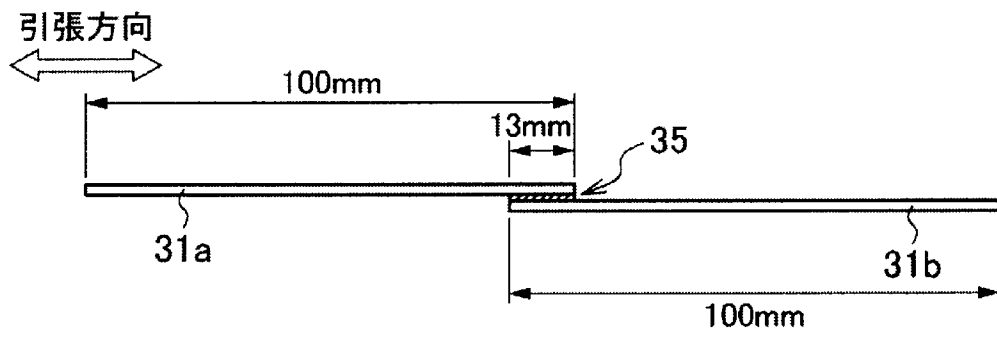


B

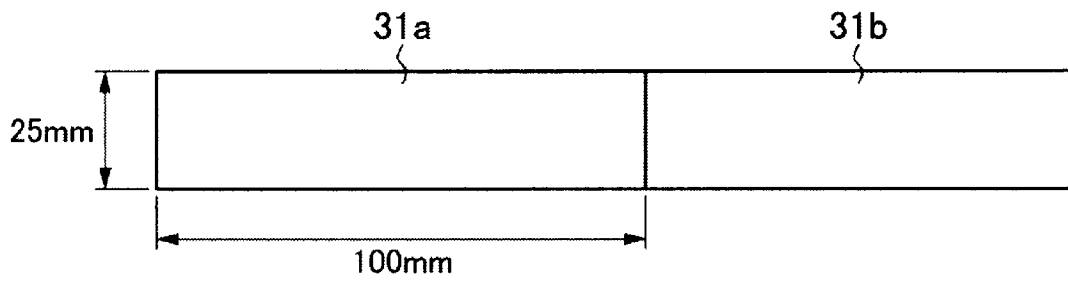


[図9]

A



B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/054693

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C28/04(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, B32B15/20(2006.01)i, C22C21/02(2006.01)i, C22C21/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C23C28/04, B32B15/08, B32B15/20, C22C21/02, C22C21/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-166975 A (Kobe Steel, Ltd.), 29 August 2013 (29.08.2013), claims; paragraphs [0001] to [0010], [0028] to [0035], [0057] to [0069] (Family: none)	<u>1-3, 5-8, 10,</u> <u>12-13, 15</u> 4, 7-16
Y	JP 2003-342790 A (Mitsubishi Aluminum Co., Ltd.), 03 December 2003 (03.12.2003), claims 1 to 2; paragraphs [0001] to [0005], [0013], [0027] (Family: none)	4, 7-16

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 01 May 2015 (01.05.15)	Date of mailing of the international search report 19 May 2015 (19.05.15)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/054693

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-159806 A (Kobe Steel, Ltd.), 19 August 2013 (19.08.2013), claims; paragraphs [0001] to [0010], [0051] to [0059]; fig. 3 & CN 103243244 A & KR 10-2013-0090371 A	9, 11, 14, 16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C23C28/04(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, B32B15/20(2006.01)i, C22C21/02(2006.01)i, C22C21/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C23C28/04, B32B15/08, B32B15/20, C22C21/02, C22C21/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2015年
 日本国実用新案登録公報 1996-2015年
 日本国登録実用新案公報 1994-2015年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2013-166975 A（株式会社神戸製鋼所）2013.08.29, 特許請求の範囲, 段落0001-0010, 0028-0035, 0057-0069	1-3, 5-8, 10, 12-13, 15
Y	（ファミリーなし）	4, 7-16
Y	JP 2003-342790 A（三菱アルミニウム株式会社）2003.12.03, 請求項1-2, 段落0001-0005, 0013, 0027 （ファミリーなし）	4, 7-16

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 01.05.2015	国際調査報告の発送日 19.05.2015
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 柘屋 健太郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	4E	3635
--	--	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2013-159806 A (株式会社神戸製鋼所) 2013.08.19, 特許請求の範囲, 段落0001-0010, 0051-0059, 図3 & CN 103243244 A & KR 10-2013-0090371 A	9, 11, 14, 16