

(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
2017年1月12日(12.01.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/006804 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 28/00 (2006.01) B32B 15/20 (2006.01)
B32B 15/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/069090
- (22) 国際出願日: 2016年6月28日(28.06.2016)
- (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 2015-138049 2015年7月9日(09.07.2015) JP
特願 2016-094922 2016年5月10日(10.05.2016) JP
特願 2016-113753 2016年6月7日(07.06.2016) 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: 高田 悟(TAKADA Satoru). 高橋 佑輔
(TAKAHASHI Yusuke).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH
PATENT FIRM, P.C.); 〒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
ロピア (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 MANUFACTURING METHOD, ALUMINUM ALLOY, AND CONJUGATE

(54) 発明の名称: アルミニウム合金材の製造方法、アルミニウム合金材、及び接合体

(57) Abstract: The present invention relates to an aluminum alloy manufacturing method provided with: an oxide coating formation step for forming an oxide coating, which contains 0.1 atom% to less than 30 atom% of Mg and in which Cu is restricted to less than 0.6 atom%, on at least a portion of the surface of an aluminum alloy base material; and a treated surface coating formation step comprising the coating of an aqueous solution, which contains 0.001 mass% to less than 0.5 mass% of a silicic acid salt and 0.001 mass% to less than 0.5 mass% of an organic silane compound and the pH of which is 7 to 14, on at least a portion of said oxide coating. With this aluminum alloy manufacturing method, it is possible to manufacture an aluminum alloy that is not susceptible to reduction of adhesive strength even when exposed to a hot and humid environment, has excellent adhesion durability, and can be produced efficiently.

(57) 要約: 本発明は、アルミニウム合金基材の表面の少なくとも一部に、Mgを0.1原子%以上30原子%未満含有し、Cuが0.6原子%未満に規制された酸化皮膜を形成する酸化皮膜形成工程と、前記酸化皮膜の少なくとも一部に、0.001質量%以上0.5質量%未満のケイ酸塩と、0.001質量%以上0.5質量%未満の有機シラン化合物とを含み、pHが7以上14以下である水溶液を塗布することを含む表面処理皮膜形成工程とを備えるアルミニウム合金材の製造方法に関する。本発明のアルミニウム合金材の製造方法によれば、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、かつ生産性に優れたアルミニウム合金材を製造できる。

WO 2017/006804 A1

明 細 書

発明の名称：

アルミニウム合金材の製造方法、アルミニウム合金材、及び接合体

技術分野

[0001] 本発明は、アルミニウム合金材の製造方法、アルミニウム合金材、及びアルミニウム合金材を用いた接合体に関する。

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材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材の使用が増加している。

[0003] 例えば、自動車用部材には、JIS 5000系のAl-Mg系合金材、JIS 6000系のAl-Mg-Si系合金板やJIS 7000系のAl-Zn-Mg系合金材等のMg含有アルミニウム合金材が用いられている。これらのアルミニウム合金材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材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材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。また、自動車の軽量化のためにアルミニウム合金材と樹脂の複合体が用いられる場合もある。

[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Mg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。

[0009] また、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、ケイ酸塩による表面処理のみで、さらに塗装に関する特許文献であり、接着耐久性に関するものでない。したがって、塗装に重要な耐食性は得られるかもしれないが、接着耐久性に必要な強度についての考慮がなされておらず、接着耐久性向上の効果は期待できない。

[0010] 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、かつ生産性に優れたアルミニウム合金材を製造できるアルミニウム合金材の製造方法、アルミニウム合金材、及びアルミニウム合金材を用いた接合体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

[0011] 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。

[0012] 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。

[0013] そこで、本発明者らは、基材表面と接着樹脂層との結合状態について検討を行い、アルミニウム合金基材の表面に酸化皮膜からなる皮膜を形成した後、この酸化皮膜の少なくとも一部に、ケイ酸塩及び有機シラン化合物を含む

特定の水溶液を塗布して表面処理皮膜を形成することにより、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。

[0014] 即ち、本発明に係るアルミニウム合金材の製造方法は、アルミニウム合金基材の表面の少なくとも一部に、Mgを0.1原子%以上30原子%未満含有し、Cuが0.6原子%未満に規制された酸化皮膜を形成する酸化皮膜形成工程と、前記酸化皮膜の少なくとも一部に、0.001質量%以上0.5質量%未満のケイ酸塩と、0.001質量%以上0.5質量%未満の有機シラン化合物とを含み、pHが7以上14以下である水溶液を塗布することを含む表面処理皮膜形成工程とを備えることを特徴とする。

[0015] ここで、前記皮膜中のMg量、及びCu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。

[0016] また、本発明のアルミニウム合金材の製造方法においては、前記有機シラン化合物が分子内に加水分解可能なトリアルコキシシリル基を複数有するシラン化合物、その加水分解物またはその重合体を含んでいてもよい。

[0017] また、本発明のアルミニウム合金材の製造方法においては、前記ケイ酸塩が $mM_2O \cdot nSiO_2$ で表されるケイ酸塩であって、Mは1価の陽イオンであり、かつ M_2O のモル数であるmと SiO_2 のモル数であるnとの比 n/m が1.5以上であってもよい。

[0018] また、本発明のアルミニウム合金材の製造方法においては、前記Mはナトリウムイオンであってもよい。

[0019] また、本発明のアルミニウム合金材の製造方法においては、前記酸化皮膜形成工程がエッチング処理段階を含み、前記エッチング処理段階におけるエッチング量が 1.9 g/m^2 以下であってもよい。

[0020] 前記アルミニウム合金基材は、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。

[0021] また、本発明は、前記アルミニウム合金材の製造方法により得られたアルミニウム合金材をも包含する。

[0022] また、本発明の接合体は、前記アルミニウム合金材と他の部材とを接着樹脂を介して接合したものである。

発明の効果

[0023] 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材を実現することができる。また、本発明によれば、酸化皮膜を形成したアルミニウム合金基材に対して、ケイ酸塩及び有機シラン化合物を含む水溶液を用いて、ケイ酸塩処理及び有機シラン処理を同時に行うことで、簡略化された工程でアルミニウム合金材（表面処理アルミニウム合金材ともいう）の製造が可能となり、設備投資費や製造コストを低減することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [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材の製造方法を示すフローチャート図である。

[図2]図2は、アルミニウム合金基材の表面に酸化皮膜が形成された状態の、表面処理工程前のアルミニウム合金材の構成を模式的に示す断面図である。

[図3]図3は、本発明の第1の実施形態に係る接着樹脂層付きアルミニウム合金材の構成を模式的に示す断面図である。

[図4]図4は、本発明の第1の実施形態の変形例に係る接着樹脂層付きアルミニウム合金材の構成を模式的に示す断面図である。

[図5]図5は、図4に示す接着樹脂層付きアルミニウム合金材の製造方法を示すフローチャート図である。

[図6]図6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7A]図7A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7B]図7B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8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9A]図9A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9B]図9B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10A]図10Aは凝集破壊率の測定方法を模式的に示す側面図である。

[図10B]図10Bは凝集破壊率の測定方法を模式的に示す平面図である。

発明を実施するための形態

[0025] 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。

[0026] (第1の実施形態)

まず、本実施形態のアルミニウム合金材の製造方法及び当該製造方法により得られるアルミニウム合金材について説明する。なお、本明細書においては、質量を基準とした百分率（質量％）は、重量を基準とした百分率（重量％）と同じである。

本実施形態に係るアルミニウム合金材の製造方法は、アルミニウム合金基材の表面の少なくとも一部に、Mgを0.1原子％以上30原子％未満含有し、Cuが0.6原子％未満に規制された酸化皮膜を形成する酸化皮膜形成工程と、前記酸化皮膜の少なくとも一部に、0.001質量％以上0.5質量％未満のケイ酸塩と、0.001質量％以上0.5質量％未満の有機シラン化合物とを含み、pHが7以上14以下である水溶液を塗布することを含む表面処理皮膜形成工程とを備えるものである。

図1は本実施形態のアルミニウム合金材10の製造方法を示すフローチャート図である。図1に示すように、本実施形態のアルミニウム合金材10を製造する際は、基材作製工程S1、酸化皮膜形成工程S2、及び表面処理皮膜形成工程S3を行う。以下、各工程について説明する。

[0027] <ステップS 1 : 基材作製工程>

基材の形状は特に限定されるものではなく、アルミニウム合金材を用いて作製する部材の形状等に応じて、板状の他、鑄造材、鍛造材、押し出し材（例えば、中空棒状等）等としてとりうる任意の形状であってもよい。基材作製工程S 1では、例として板状の基材（基板）を作製する場合には、例えば下記の手順で、基板を作製する。まず、所定の組成を有するアルミニウム合金を、連続鑄造により溶解し、鑄造して鑄塊を作製する（溶解鑄造工程）。次に、作製した鑄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鑄塊に、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300～580℃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）を得る（冷間圧延工程）。

[0028] 冷間圧延工程では、荒焼鈍又は中間焼鈍の温度を300℃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℃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。

[0029] [基材]

基材（アルミニウム合金基材）は、アルミニウム合金からなる。基材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。

[0030] 例えば、本実施形態のアルミニウム合金材を自動車用部材に用いる場合は、強度の観点から、基材は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材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小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。

[0031] <ステップS2：酸化皮膜形成工程>

酸化皮膜形成工程（ステップS2）では、ステップS1の基材作製工程で作製された基材の表面の少なくとも一部（すなわち、一部又は全部）に、Mgを0.1原子%以上30原子%未満含有し、Cuが0.6原子%未満に規制された酸化皮膜を形成する。本実施形態において、酸化皮膜形成工程（ステップS2）は、具体的には、例えば、基材3を加熱処理して酸化皮膜1を形成する加熱処理段階と、当該加熱処理段階後のエッチング処理段階とを備える。

[0032] 図2に、基材3の表面に酸化皮膜1が形成された、表面処理皮膜形成工程前のアルミニウム合金材を示す。なお、図2に示される表面処理皮膜形成工程前のアルミニウム合金材では、基材3の一方の表面の全部に酸化皮膜1が形成されているが、本実施形態はこれに限定されるものではない。例えば、基材3の表面の一部のみに酸化皮膜1が形成されていてもよい。また、基材3の両面に酸化皮膜1が形成されていてもよい。

[0033] 加熱処理段階における加熱処理としては、基材3を、例えば400～580℃の温度に加熱して、基材3の表面に酸化皮膜1を形成する。また、加熱処理は、アルミニウム合金材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、基材 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、基材 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。

[0034] 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、アルミニウム合金材 10 の強度や、そのアルミニウム合金材 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、バーニ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。このように基材 3 を、加熱温度 400～580℃で加熱すると、基材 3 の表面に、例えば、膜厚が 1～30 nm の酸化皮膜 1 が形成される。なお、加熱処理の前には、必要に応じてアルカリ脱脂等を行ってもよい。

[0035] 加熱処理後のエッチング処理段階においては、基材 3 の表面の一部又は全部に対して、酸性溶液による処理（酸洗）及びアルカリ溶液による処理（アルカリ洗浄、アルカリ脱脂）のうちの少なくとも 1 つを行う。酸洗の際に用いる薬液（酸洗剤）は、特に限定されるものではないが、例えば、硫酸、硝酸及びフッ酸から選ばれる群からなる 1 種以上を含む溶液を用いることができる。また、酸洗剤には、脱脂性を高めるために界面活性剤を含有させてもよい。また、酸洗の条件は、基材 3 の合金組成や酸化皮膜 1 の厚み等を考慮して適宜設定することができ、特に限定されないが、たとえば、pH が 4 以下（好ましくは pH 2 以下）、処理温度 10～80℃、処理時間 1～120 秒の条件を適用することができる。

[0036] また、アルカリ洗浄（アルカリ脱脂）の際に用いる薬液も、特に限定されるものではないが、例えば、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムから選ばれる群からなる 1 種以上を含む溶液を用いることができる。また、アルカリ溶液による処理の条件は、基材 3 の合金組成や酸化皮膜 1 の厚み等を考慮して適宜設定することができ、特に限定されないが、例えば、pH が 10 以上

、処理温度 10～80℃、処理時間 1～120 秒の条件を適用することができる。

[0037] なお、アルカリ洗浄を行う場合においては、アルカリ洗浄よりも後に、酸洗を行うことが好ましい。また、アルカリ洗浄なしで、酸洗だけを行ってもよい。すなわち、エッチング処理段階においては、最後の段階が酸洗であることが好ましい。この理由は以下のとおりである。すなわち、アルカリ洗浄では、基材表面の Mg を除去することが難しく、基材表面の Mg の存在によりエッチング量を増やす必要がある。しかしながら、エッチング量が増えると Cu の濃化の原因となることから、酸洗で Mg を除去する必要があるためである。

[0038] また、各薬液での洗浄後にはリンスを行うことが好ましい。リンスの方法は特に限定されないが、例えば、スプレー、浸漬等が挙げられる。また、リンスに用いられる洗浄液としては、例えば、工業水、純水、イオン交換水等が挙げられる。

[0039] 以上のようなエッチング処理段階を実施することにより、酸化皮膜 1 中の Mg 量を 0.1 原子%以上 30 原子%未満に調整し、かつ、Cu 量を 0.6 原子%未満に規制する。ここで、酸化皮膜中の Mg 量及び Cu 量は、酸洗やアルカリ洗浄における各種条件（処理時間、処理温度、及び、薬液の濃度及び pH 等）を適宜制御することによって調整ないし規制することができる。

[0040] また、エッチング処理段階におけるエッチング量は、 1.9 g/m^2 以下であることが好ましい。エッチング量が 1.9 g/m^2 を超えると、基材 3 の表面において銅の濃化が生じ、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おそれがある。また、当該エッチング量は、より好ましくは 1.5 g/m^2 以下であり、さらに好ましくは 1.3 g/m^2 以下である。なお、当該エッチング量の下限は、特に限定されるものではないが、好ましくは 0.005 g/m^2 である。

[0041] ここで、本明細書中におけるエッチング量（単位： g/m^2 ）は、酸化皮膜形成工程前後の基材の重量の減少量（単位： g ）を測定し、これを基材の表

面積（単位： m^2 ）で割ることにより算出される値である。

[0042] [酸化皮膜 1]

本酸化皮膜形成工程によれば、基材 3 の表面の少なくとも一部に、Mg を 0.1 原子%以上 30 原子%未満含有し、Cu が 0.6 原子%未満に規制された酸化皮膜 1 が形成される。以下、酸化皮膜 1 に含まれる各成分量の好適な範囲について説明する。

[0043] <Mg 含有量>

アルミニウム合金材の基材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、このような基材 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 1 を形成すると、表面にマグネシウム酸化皮膜が濃化した状態で存在することとなる。よって、この状態では、後述する次のステップ S3 である表面処理皮膜形成工程を経ようとも、マグネシウム酸化皮膜層が厚すぎることから、後述する表面処理皮膜 2 に多くのマグネシウムが含まれることとなり、このように形成した表面処理皮膜 2 では、皮膜自体の強度が得られず、初期の接着性が低下する。

[0044] 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、接着樹脂層との界面の水和や基材の腐食の原因となり、アルミニウム合金材の接着耐久性を低下させる。具体的には、後述する表面処理皮膜形成前の酸化皮膜 1 中の Mg 含有量が 30 原子%以上になると、表面処理皮膜形成後のアルミニウム合金材の初期の接着性や接着耐久性が低下する傾向がある。そこで、本実施形態のアルミニウム合金材 10 の製造方法では、表面処理皮膜形成前の酸化皮膜 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、初期の接着性や接着耐久性を向上することができる。表面処理皮膜形成前の酸化皮膜 1 の Mg 含有量は、初期の接着性や接着耐久性の向上の観点から、25 原子%未満が好ましく、20 原子%未満がより好ましく、さらに好ましくは 10 原子%未満である。

[0045] 一方、本実施形態のアルミニウム合金材 10 の製造方法では、表面処理皮膜形成前の酸化皮膜 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、ここでいう表面処理皮膜形成前の酸化皮膜 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。

[0046] <Cu 含有量>

酸化皮膜 1 を形成する際に基材 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、基材 3 に含まれる Cu が表面に濃化し、酸化皮膜 1 の Cu 含有量が増加する。酸化皮膜 1 の表面に Cu が存在すると、後述する次のステップ S 3 である表面処理皮膜形成工程において形成される表面処理皮膜 2 に Cu が過剰に含まれることとなり、接着耐久性の低下原因となる。

[0047] そこで、本実施形態のアルミニウム合金材 10 の製造方法では、表面処理皮膜形成前の酸化皮膜 1 中の Cu 含有量を 0.6 原子%未満に規制する。なお、表面処理皮膜形成前の酸化皮膜 1 における Cu 含有量は、0.5 原子%未満であることがより好ましい。

[0048] <膜厚>

表面処理皮膜形成前の酸化皮膜 1 の膜厚は、1~30 nm であることが好ましい。表面処理皮膜形成前の酸化皮膜 1 の膜厚が 1 nm 未満の場合、表面処理皮膜形成工程で使用される表面処理液が反応する酸化皮膜 1 が薄く、表面処理液が過剰となり、未反応の表面処理液が基材上に残り、これが接着耐久性の低下の原因となるおそれがある。また、表面処理液が過剰でない場合でも、表面処理皮膜形成前の酸化皮膜 1 の膜厚を 1 nm 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、アルカリ脱脂や酸による過剰なエッチングは基材 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ため、エッチング量は 1.9 g/m²以下にすることが好ましい。

[0049] 一方、表面処理皮膜形成前の酸化皮膜 1 の膜厚が 30 nm を超えると、表面処理皮膜形成工程で使用される表面処理液が反応する酸化皮膜 1 に対して不足し、酸化皮膜 1 との反応が不十分となり、これが接着耐久性の低下の原

因となるおそれがある。また、膜厚が30nmを超える酸化皮膜1には多くのマグネシウムが含まれており、皮膜自体の強度が低下し、初期の接着性が悪くなるおそれがある。なお、表面処理皮膜形成前の酸化皮膜1の膜厚は、化成性及び生産性などの観点から、2nm以上20nm未満であることがより好ましい。

[0050] <ステップS3：表面処理皮膜形成工程>

表面処理皮膜形成工程（ステップS3）は、ステップ2で形成された酸化皮膜1の少なくとも一部に、0.001質量%以上0.5質量%未満のケイ酸塩と、0.001質量%以上0.5質量%未満の有機シラン化合物とを含み、pHが7以上14以下である水溶液（表面処理液）を塗布することを含む。前記酸化皮膜形成工程（ステップS2）で形成された酸化皮膜1に当該表面処理液を塗布して表面処理することにより、酸化皮膜1と表面処理液が反応し、少なくともアルミニウム（Al）、ケイ素（Si）、酸素（O）、及び、有機シラン化合物を含む表面処理皮膜2が基材3の表面上に形成される。ただし、酸化皮膜1が均一な表面処理皮膜2になるわけではなく、酸化皮膜1はAlとOを主として含み、かつSiを含む（Al-O-Si結合を含む）皮膜に改質され、その上に、SiとO（シロキサン結合）を主として含み、かつAlを含む（Al-O-Si結合を含む）皮膜が形成されて、最表面側から基材側に向けてSi濃度が低下し、また、Al濃度が増加する構造を有する皮膜となる。すなわち、Al-O-Si結合のAlとSiの比が断面方向で異なっており、表面処理皮膜2と基材3との結合はAlリッチなAl-O-Si結合であり、アルミニウム合金基材とこの皮膜との間の強度は酸化皮膜1と同様の強度を保つことができ、また、表面処理材（表面処理後のアルミニウム合金材）の表面はSiリッチなAl-O-Si結合を有することで、耐食性を向上させることができる。また、有機シラン化合物と接着樹脂の化学結合を形成することも可能であり、これによってより良好な耐食性となり、接着樹脂との結合も強化される。また、この表面処理皮膜2自体は非常に薄く、ケイ酸塩と有機シラン化合物の皮膜厚み方向の分布状態は

異なるが、少なくとも混じった構造となっており、更に極薄であり、表面処理皮膜 2 自体の強度も高い。この様に、ケイ酸塩及び有機シラン化合物のいずれをも含む表面処理液を用いて表面処理を行うことで、上記の表面処理皮膜 2 が形成され、有機シラン化合物のみを用いて表面処理するよりも接着耐久性が向上した合金材を得ることができる。

[0051] 図 3 に、基材 3 の表面上に表面処理皮膜 2 が形成された本実施形態のアルミニウム合金材を示す。なお、図 3 に示されるアルミニウム合金材では、基材 3 の一方の表面の全部に表面処理皮膜 2 が形成されているが、本実施形態はこれに限定されるものではない。例えば、基材 3 の表面の一部のみに表面処理皮膜 2 が形成されていてもよい。また、基材 3 の両面に表面処理皮膜 2 が形成されていてもよい。

[0052] 以下、表面処理皮膜を形成するために用いる表面処理液について説明する。

当該表面処理液の pH は 7 以上 14 以下である。表面処理液の pH が 14 よりも高いと大部分の有機シラン化合物が重合して沈殿するため、溶液自体が不安定な溶液となる。また、アルミニウム合金基材表面上の酸化皮膜に重合した有機シラン化合物が結合すると、生成する有機シラン処理層が厚くなるため、応力がかかった際に有機シラン処理層の内部で破壊が生じてしまう。一方、表面処理液の pH が 7 よりも低いとケイ酸塩が沈殿するため、アルミニウムとケイ素が反応することができなくなる。したがって、表面処理液の pH は 7 以上 14 以下の範囲とする必要がある。表面処理液の pH は、好ましくは 8 以上、更に好ましくは pH 9 以上である。なお、表面処理液の pH は、例えば水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウム、アンモニアなどの塩基、あるいは酢酸などの酸を添加すること等により適宜調整することができる。

[0053] 表面処理液中のケイ酸塩の濃度は、0.001 質量%以上 0.5 質量%未満である。表面処理液中のケイ酸塩の濃度が 0.5 質量%以上であると、生成する皮膜が厚くなり、強度が低下する。一方、表面処理液中のケイ酸塩の濃度が 0.001 質量%未満であると、ケイ酸塩の濃度が低すぎるため、ア

ルミニウムとケイ素が十分に反応することができなくなり、十分な接着耐久性が得られなくなる。表面処理液中のケイ酸塩の濃度は、好ましくは0.01質量%以上であり、より好ましくは0.015質量%以上である。また、表面処理液中のケイ酸塩の濃度は、好ましくは0.3質量%未満であり、より好ましくは0.2質量%未満である。

[0054] また、表面処理液中の有機シラン化合物の濃度は、0.001質量%以上0.5質量%未満である。表面処理液中の有機シラン化合物の濃度が0.5質量%以上であると、生成する表面処理皮膜が厚くなり、強度が低下してしまう。一方、表面処理液中の有機シラン化合物の濃度が0.001質量%未満であると、有機シラン化合物の濃度が低すぎるため、有機シラン化合物を含む表面処理皮膜を十分に形成することができなくなり、十分な接着耐久性が得られなくなる。表面処理液中の有機シラン化合物の濃度は、好ましくは0.005質量%以上であり、より好ましくは0.01質量%以上である。また、表面処理液中の有機シラン化合物の濃度は、好ましくは0.4質量%未満であり、より好ましくは0.3質量%未満である。

[0055] 本発明において、表面処理液に含まれるケイ酸塩の種類は特に限定されないが、水溶性の観点から、例えば、塩基性のケイ酸塩としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属のケイ酸塩や、アンモニウムケイ酸塩などの、1価の陽イオン(M)を含むケイ酸塩($mM_2O \cdot nSiO_2$ と表記でき、以下において M_2O のモル数であるmと SiO_2 のモル数であるnとの比 n/m 比で表す)が好ましい。ここで、1価の陽イオンであるMとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオンが好ましく、更に経済性の観点から、ナトリウムイオンが特に好ましい。

$mM_2O \cdot nSiO_2$ で表されるケイ酸塩としては、例えば、結晶質のオルト珪酸ナトリウム($mNa_2O \cdot nSiO_2$: n/m =約0.5前後)、メタ珪酸ナトリウム($mNa_2O \cdot nSiO_2$: n/m =約1前後)や層状結晶の珪酸ナトリウム($mNa_2O \cdot nSiO_2$: n/m =約1.5~3程度の範囲

）、または非晶質の珪酸ナトリウム、または液体の水ガラス（JISの1号、2号、3号、 $m\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ ： $n/m=1.5 \sim 4$ 程度の範囲）等である。

なかでも、良好な接着耐久性が得られることから、 n/m が1.5以上のケイ酸塩が好ましい。 n/m 比が1.5未満では、ケイ酸塩と有機シラン化合物を含む水溶液とアルミ酸化皮膜との反応で形成される皮膜の耐食性が若干低下する傾向にあり、接着耐久性が低下するおそれがある。また、 n/m 比の上限は定めるものではないが、ケイ酸塩の生産上の問題からは4以下が好ましい。具体的には、層状結晶の珪酸ナトリウムや水ガラスなどが挙げられる。特に、層状結晶のケイ酸塩は、高いイオン交換能によりミネラルとの反応生成物の生成量が少なく、装置や容器への付着が少なくなり、作業の安定化の観点から、特に好ましい。

ここで、ケイ酸塩としては、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0056] 本発明において、表面処理液に含まれる有機シラン化合物の種類は特に限定されないが、有機シラン化合物は加水分解可能なトリアルコキシシリル基を分子内に複数有するシラン化合物、その加水分解物またはその重合体を含んでもよい。分子内に加水分解可能なトリアルコキシシリル基を複数有するシラン化合物は、緻密なシロキサン結合を形成するだけでなく、金属酸化物との反応性が高く、化学的に安定な皮膜を形成するため、皮膜の湿潤耐久性を更に高めることができる。また、有機シラン処理皮膜は加工油、プレス油等の機械油や接着剤のような有機化合物との相互溶解性が高く、皮膜に加工油、プレス油等の機械油が付着していてもその影響を緩和できるため、塗油による接着耐久性の低下を防ぐ役割も担う。上記シラン化合物の種類は特に限定されないが、経済性の観点からは、加水分解可能なトリアルコキシシリル基を分子内に2つ有するシラン化合物（ビスシラン化合物）が好ましく、例えば、ビストリアルコキシシリルエタン、ビストリアルコキシシリルベンゼン、ビストリアルコキシシリルヘキサン、ビストリアルコキシシリルプロ

ピルアミン、ビストリアルコキシシリルプロピルテトラスルフィドなどを用いることができる。とりわけ、汎用性、経済性の観点から、ビストリエトキシシリルエタン（BTSE）が好ましい。ここで、有機シラン化合物としては、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0057] また、有機シラン化合物は、有機樹脂成分と化学結合しうる反応性官能基を有するシランカップリング剤、その加水分解物またはその重合体を含んでもよい。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単独で使用、もしくは上記シラン化合物と併用することで、皮膜と樹脂との間に化学結合を形成させ、接着耐久性を更に高めることができる。なお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、使用する接着樹脂に応じて適宜選択して使用することができる。シランカップリング剤の好適な具体例としては、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(N-アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N-アミノエチル)-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。ここで、シランカップリング剤としては、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0058] なお、表面処理液は、上記ケイ酸塩及び有機シラン化合物以外にも、所望により、安定剤、補助剤等の1つ以上をさらに含んでもよい。例えば、安定剤として、ギ酸、酢酸等の炭素数1～4のカルボン酸や、メタノール、エタノール等の炭素数1～4のアルコール等の有機化合物等を含んでもよい。

[0059] 表面処理液の塗布方法としては、浸漬処理、スプレー、ロールコート、バーコート、静電塗布等が挙げられる。また、表面処理後にはリンスは無い方が良いが、場合によっては純水等で行ってもよい。

[0060] 上記表面処理液の塗布後には、必要に応じて、加熱により表面処理液を乾燥させる。加熱温度は、好ましくは70℃以上、より好ましくは80℃以上、更に好ましくは90℃以上である。また、加熱温度が高すぎると、アルミニウム合金の特性に影響を及ぼすため、当該加熱温度は、好ましくは220℃以下、より好ましくは200℃以下、更に好ましくは190℃以下である。また、乾燥時間は、加熱温度にもよるが、好ましくは2秒以上であり、より好ましくは5秒以上であり、さらに好ましくは10秒以上である。また、当該乾燥時間は、好ましくは20分以下、より好ましくは5分以下、さらに好ましくは2分以下である。

[0061] 表面処理液の塗布量は、十分な接着耐久性の向上効果を得る観点から、乾燥後の皮膜量が0.001mg/m²以上30mg/m²以下となるように調整することが好ましい。また、より好ましくは、乾燥後の皮膜量が0.01mg/m²以上20mg/m²以下となるように調整する。表面処理液の塗布量が少なすぎると、ケイ酸塩又は有機シラン化合物の量が少なくなりすぎ、良好な接着耐久性を得られない場合がある。また、表面処理液の塗布量が多くなりすぎると、形成される表面処理皮膜が厚くなりすぎて表面処理皮膜内で剥離がおこり、接着耐久性が損なわれる場合がある。また、例えば自動車の組み立て工程後の塗装のための脱脂エッチング工程で表面処理皮膜が除去されず、塗装密着性に悪影響を与える場合や塗装のり性に違いを与える場合がある。

[0062] <その他の工程>

本実施形態のアルミニウム合金材10の製造方法では、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、表面処理皮膜形成工程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材10の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。

[0063] そして、製造されたアルミニウム合金材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等の機械油が塗布される。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。アルミニウム合金材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、アルミニウム合金材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ビ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。

[0064] ここで、本実施形態のアルミニウム合金材10は、最表面に機械油の溶解性に富む表面処理皮膜2を備えているため、機械油が塗布された後でも、その上に接着樹脂を良好に接合することができる。

[0065] 以上詳述したように、本実施形態のアルミニウム合金材10の製造方法によれば、酸化皮膜を形成したアルミニウム合金基材に対して、ケイ酸塩及び有機シラン化合物を含む水溶液を用いて、ケイ酸塩処理及び有機シラン処理を同時に行うことで、簡略化された工程でアルミニウム合金材の製造が可能となり、設備投資費や製造コストを低減することができる。また、本実施形態のアルミニウム合金材10は、表面処理皮膜形成工程前の酸化皮膜1中のMg量を特定範囲に調整しているため、基材3の溶出を抑制でき、またそれに伴う基材3の表面のマグネシウム酸化物による脆弱性を抑制して、接着樹脂の劣化を抑制できる。さらに、表面処理皮膜形成工程前の酸化皮膜1中のCu量を特定量未満に規制しているため、酸化皮膜1に表面処理を施すことにより形成される表面処理皮膜2と接着樹脂の接着耐久性が向上する。その

結果、本実施形態のアルミニウム合金材 10 は、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。また、有機シラン化合物のみを用いて表面処理するよりも接着耐久性を向上させることができる。

[0066] (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接着樹脂層付きアルミニウム合金材について説明する。図 4 は本変形例の接着樹脂層付きアルミニウム合金材の構成を模式的に示す断面図である。なお、図 4 においては、図 3 に示すアルミニウム合金材 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 4 に示すように、本変形例の接着樹脂層付きアルミニウム合金材 11 は、前述した第 1 の実施形態のアルミニウム合金材における表面処理皮膜 2 を覆うように、接着樹脂からなる接着樹脂層 4 が形成されている。

[0067] [接着樹脂層 4]

接着樹脂層 4 は、接着樹脂などからなり、本変形例の接着樹脂層付きアルミニウム合金材 11 は、この接着樹脂層 4 を介して他の部材と接合される。なお、他の部材には、接着樹脂層付きアルミニウム合金材 11 と同様に表面処理皮膜が形成されている別のアルミニウム合金材、酸化皮膜及び表面処理皮膜が形成されていないアルミニウム合金材、樹脂成形体等が包含される。

[0068] 接着樹脂層 4 を構成する接着樹脂は、特に限定されるものではなく、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ニトリル系樹脂、ナイロン系樹脂、アクリル系樹脂など、従来からアルミニウム合金材を接合する際に用いられてきた接着樹脂を用いることができる。

[0069] 接着樹脂層 4 の厚さも、特に限定されるものではないが、 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましく、 $50 \sim 400 \mu\text{m}$ がより好ましい。接着樹脂層 4 の厚さが $10 \mu\text{m}$ 未満の場合には、接着樹脂層付きアルミニウム合金材 11 と、他の接着樹脂層を備えていないアルミニウム合金材とを接着樹脂層 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、接着樹脂層 4

の厚さが500 μ mを超える場合には、接着強度が小さくなる場合がある。

[0070] [製造方法]

次に、本変形例の接着樹脂層付きアルミニウム合金材11の製造方法について説明する。図5は本変形例の接着樹脂層付きアルミニウム合金材11の製造方法を示すフローチャート図である。図5に示すように、本変形例の接着樹脂層付きアルミニウム合金材11を製造する際は、前述したステップS1～S3に加えて、接着樹脂層形成工程S4を行う。

[0071] [ステップS4：接着樹脂層形成工程]

接着樹脂層形成工程S4では、表面処理皮膜2を覆うように、接着剤などからなる接着樹脂層4を形成する。接着樹脂層4の形成方法は、特に限定されるものではないが、例えば、接着樹脂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、接着樹脂が液状である場合にはそのまま、表面処理皮膜2の表面に噴霧したり塗布する方法が挙げられる。

[0072] また、本変形例の接着樹脂層付きアルミニウム合金材11においても、前述した第1の実施形態と同様に、酸化皮膜形成工程S2、表面処理皮膜形成工程S3及び／又は接着樹脂層形成工程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。

[0073] 本変形例の接着樹脂層付きアルミニウム合金材においては、接着樹脂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、アルミニウム合金材の表面に接着樹脂を塗布するなどの作業を省略することができる。なお、本変形例の接着樹脂層付きアルミニウム合金材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。

[0074] (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の実施形態のアルミニウム合金材又はその変形例の接着樹脂層付きアルミニウム合金材を用いたものである。図6～9B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6～9

Bにおいては、図3及び4に示すアルミニウム合金材10、接着樹脂層付きアルミニウム合金材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。

[0075] [接合体の構成]

本実施形態の接合体は、例えば、図6に示す接合体20のように、図3に示す2枚のアルミニウム合金材10を、表面処理皮膜2が形成されている面同士が対向するように配置し、接着樹脂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、接着樹脂5は、一面が一方のアルミニウム合金材10の表面処理皮膜2側に接合され、その他面が他方のアルミニウム合金材10の表面処理皮膜2側に接合されている。

[0076] ここで、本実施形態の接合体における接着樹脂5は、前述した接着樹脂層4を構成する接着樹脂と同様のものを使用することができる。具体的には、接着樹脂5は、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ニトリル系樹脂、ナイロン系樹脂、アクリル系樹脂などを使用することができる。また、接着樹脂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 μm が好ましく、より好ましくは50～400 μm である。

[0077] 接合体20では、前述したように、接着樹脂5の両面が、第1の実施形態のアルミニウム合金材10の表面処理皮膜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、接着樹脂5と表面処理皮膜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、接着樹脂5の種類に影響されず、従来からアルミニウム合金材の接合に用いられている接着樹脂全般において界面での接着耐久性が向上する。

[0078] また、図7Aに示す接合体21a又は図7Bに示す接合体21bのように、図3に示すアルミニウム合金材10の表面処理皮膜2が形成されている面に、接着樹脂5を介して、酸化皮膜及び表面処理皮膜が形成されていない他のアルミニウム合金材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。

- [0079] ここで、酸化皮膜及び表面処理皮膜が形成されていない他のアルミニウム合金材 6 には、前述した基材 3 と同様のものを使用することができ、具体的には、J I S に規定される又は J I S 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。
- [0080] 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。
- [0081] 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樹脂を使用することもできる。
- [0082] 図 7 A 及び図 7 B に示す接合体 21 a，21 b では、接着樹脂 5 の片面が表面処理皮膜 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、接着樹脂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 7 B に示す接合体 21 b は、アルミニウム合金材 10 と樹脂成形体 7 とを接合しているため、アルミニウム合金材同士の接合体に比べて軽量であり、この接合体 21 b 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 7 A 及び図 7 B に示す接合体 21 a，21 b における上記以外の構成及び効果は、図 6 に示す接合体 20 と同様である。

[0083] 更に、図8に示す接合体22のように、図4に示す接着樹脂層4を備えた接着樹脂層付きアルミニウム合金材11と、図3に示す接着樹脂層4を備えていないアルミニウム合金材10とを接合した構成とすることもできる。具体的には、接着樹脂層付きアルミニウム合金材11の接着樹脂層4側に、アルミニウム合金材10の表面処理皮膜2が接合されたものである。その結果、アルミニウム合金材10の皮膜2と接着樹脂層付きアルミニウム合金材11の皮膜2は、それぞれ接着樹脂層付きアルミニウム合金材11の接着樹脂層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。

[0084] 接合体22では、接着樹脂層4の両面が表面処理皮膜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、接着樹脂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8に示す接合体22における上記以外の構成及び効果は、図6に示す接合体20と同様である。

[0085] 更に、図9Aに示す接合体23a又は図9Bに示す接合体23bのように、図4に示す接着樹脂層4を備えた接着樹脂層付きアルミニウム合金材11の接着樹脂層4側に、表面処理皮膜が形成されていない他のアルミニウム合金材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、接着樹脂層4の片面が表面処理皮膜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、接着樹脂の種類に影響されず、界面での接着耐久性が向上する。

[0086] また、図9Bに示す接合体23bは、接着樹脂層付きアルミニウム合金材11と樹脂成形体7とを接合しているため、アルミニウム合金材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9A及び図9B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6に示す接合体20と同様である。

[0087] [接合体の製造方法]

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、接着樹脂 5 をアルミニウム合金材に形成する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、予め接着樹脂 5 によって作製した接着シートを用いてもよいし、接着樹脂 5 を表面処理皮膜 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、アルミニウム合金材 10 や接着樹脂層付きアルミニウム合金材 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等の機械油を塗布してもよい。

[0088] また、図示しないが、本実施形態の接合体に、両面に表面処理皮膜 2 が形成されたアルミニウム合金材を用いた場合、接着樹脂 5 又は接着樹脂層 4 を介して、これらのアルミニウム合金材又は皮膜 2 が形成されていない他のアルミニウム合金材 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。

[0089] (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。

[0090] 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 6～9 B に示す接合体 20～23 b 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。

[0091] 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、接着樹脂又は接着樹脂層と、酸化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材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

[0092] 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、アルミニウム合金材を作製し、その接着耐久性などを評価した。

[0093] (基材作製工程及び酸化皮膜形成工程)

基材の作製及び酸化皮膜の形成は以下のように行った。

[0094] <実施例 1 ～ 2>

J I S 6 0 1 6 (M g : 0 . 5 4 質量%、S i : 1 . 1 1 質量%、C u : 0 . 1 4 質量%) の 6 0 0 0 系アルミニウム合金を用いて、前述した方法により板厚 1 m m 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 1 0 0 m m 、幅 2 5 m m に切断して基材とし、実体到達温度 5 5 0 °C まで加熱処理し、冷却した。

続いて、基材に、p H 1 3 に調整した水酸化カリウムを含む溶液を用いて、温度 5 0 °C、処理時間 1 ～ 1 2 0 秒の条件で処理を行い、その後水洗を行った。

その後、p H 1 に調整した硝酸を含む溶液を用いて、温度 4 0 °C、処理時間 1 ～ 1 2 0 秒の条件で硝酸溶液処理を行い、その後水洗して、表 1 に記載のエッチング量とし、また、表 1 に記載のように M g 量及び C u 量を制御した酸化皮膜を形成した。

[0095] <実施例 3 ～ 5>

J I S 6 0 1 6 (M g : 0 . 5 4 質量%、S i : 1 . 1 1 質量%、C u : 0 . 1 4 質量%) の 6 0 0 0 系アルミニウム合金を用いて、前述した方法により板厚 1 m m 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 1 0 0 m m 、幅 2 5 m m に切断して基材とし、実体到達温度 5 5 0 °C まで加熱処理し、冷却した。

続いて、基材に、p H 1 3 に調整した水酸化カリウムを含む溶液を用いて、温度 5 0 °C、処理時間 1 ～ 1 2 0 秒の条件で処理を行い、その後水洗を行った。

その後、p H 1 となるように調整した硫酸とフッ酸を含む溶液を用いて、温度 5 0 °C、処理時間 1 ～ 1 2 0 秒の条件で硫酸・フッ酸溶液処理を行い、

その後水洗して、表 1 に記載のエッチング量とし、また、表 1 に記載のように Mg 量及び Cu 量を制御した酸化皮膜を形成した。

[0096] <実施例 6～7>

J I S 6 0 1 6 (Mg : 0. 5 4 質量%、S i : 1. 1 1 質量%、C u : 0. 1 4 質量%) の 6 0 0 0 系アルミニウム合金を用いて、前述した方法により板厚 1 m m 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 1 0 0 m m、幅 2 5 m m に切断して基材とし、実体到達温度 5 5 0℃まで加熱処理し、冷却した。

続いて、基材に、p H 1 に調整した硫酸を含む溶液を用いて、温度 6 0℃、処理時間 1 ～ 1 2 0 秒の条件で硫酸溶液処理を行い、その後水洗して、表 1 に記載のエッチング量とし、また、表 1 に記載のように Mg 量及び Cu 量を制御した酸化皮膜を形成した。

[0097] <実施例 8～9>

J I S 6 0 1 6 (Mg : 0. 5 4 質量%、S i : 1. 1 1 質量%、C u : 0. 1 4 質量%) の 6 0 0 0 系アルミニウム合金を用いて、前述した方法により板厚 1 m m 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 1 0 0 m m、幅 2 5 m m に切断して基材とし、実体到達温度 5 5 0℃まで加熱処理し、冷却した。

続いて、基材に、p H 3 に調整した硝酸を含む溶液を用いて、温度 5 0℃、処理時間 1 ～ 6 0 秒の条件で硝酸溶液処理を行い、その後水洗して、表 1 に記載のエッチング量とし、また、表 1 に記載のように Mg 量及び Cu 量を制御した酸化皮膜を形成した。

[0098] <比較例 1>

水酸化カリウム溶液の処理時間を 1 5 0 秒、硫酸とフッ酸を含む溶液による処理時間を 1 5 0 秒にした以外は、実施例 3～5 と同様の条件で処理して、表 1 に記載のエッチング量とし、また、表 1 に記載のように Mg 量及び Cu 量を制御した酸化皮膜を形成した。

[0099] <比較例 2>

J I S 6 0 1 6 (M g : 0 . 5 4 質量%、S i : 1 . 1 1 質量%、C u : 0 . 1 4 質量%) の 6 0 0 0 系アルミニウム合金を用いて、前述した方法により板厚 1 m m 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 1 0 0 m m 、幅 2 5 m m に切断して基材とし、実体到達温度 5 5 0 °C まで加熱処理し、冷却した。ここで、比較例 2 においては、得られた基材について、アルカリ脱脂や酸洗を行わなかった。

[0100] (表面処理皮膜形成工程)

次に、実施例 1 ～ 9 及び比較例 1 ～ 2 において得られた、酸化皮膜が形成されたアルミニウム合金基材表面上の酸化皮膜に、0 . 1 質量%の結晶性層状珪酸ナトリウム (S i O₂ と N a₂ O のモル比が 2 程度) (トクヤマシルテック製プリフィード) と、0 . 0 9 質量%のビストリエトキシシリルエタン (B T S E) とを含み、p H が 1 1 . 2 に調整された水溶液 (表面処理液) を、ディップまたはバーコータにより塗布して表面処理皮膜を形成し、各実施例及び比較例のアルミニウム合金材を作製した。水溶液 (表面処理溶液) の作製過程で B T S E の溶解や p H 調整にエタノールと酢酸を使用した、フッ素系の薬剤は使用しなかった。また溶液全体に占めるエタノールの量は 2 % 程度であった。なお、表面処理液の塗布後の乾燥は、1 0 5 °C で、1 分間行った。乾燥後の塗布量は、蛍光 X 線で、塗布前後の測定から、4 m g / m² 程度であることを確認した。

[0101] <実施例 1 0>

実施例 1 において得られた、酸化皮膜が形成されたアルミニウム合金基材表面上の酸化皮膜に、0 . 1 質量%のメタ珪酸ナトリウム (S i O₂ と N a₂ O のモル比が 1 程度) と、0 . 0 9 質量%のビストリエトキシシリルエタン (B T S E) とを含み、p H が 1 1 . 2 に調整された水溶液 (表面処理液) を、バーコータにより塗布して表面処理皮膜を形成し、実施例 1 0 のアルミニウム合金材を作製した。水溶液 (表面処理溶液) の作製過程で B T S E の溶解や p H 調整にエタノールと酢酸を使用した、フッ素系の薬剤は使用しなかった。また溶液全体に占めるエタノールの量は 2 % 程度であった。なお

、表面処理液の塗布後の乾燥は、 105°C で、1分間行った。乾燥後の塗布量は、蛍光X線で、塗布前後の測定から、 3.8 mg/m^2 であることを確認した。

[0102] <実施例 11>

実施例 1 において得られた、酸化皮膜が形成されたアルミニウム合金基材表面上の酸化皮膜に、0.1 質量%の水ガラス (SiO_2 と Na_2O のモル比が 3~3.4) と、0.09 質量%のビストリエトキシシリルエタン (BTSE) とを含み、pH が 11.2 に調整された水溶液 (表面処理液) を、バーコータにより塗布して表面処理皮膜を形成し、実施例 11 のアルミニウム合金材を作製した。水溶液 (表面処理溶液) の作製過程で BTSE の溶解や pH 調整にエタノールと酢酸を使用した、フッ素系の薬剤は使用しなかった。また溶液全体に占めるエタノールの量は 2%程度であった。なお、表面処理液の塗布後の乾燥は、 105°C で、1分間行った。乾燥後の塗布量は、蛍光X線で、塗布前後の測定から、 4.2 mg/m^2 であることを確認した。

[0103] <比較例 3>

実施例 1 において得られた、酸化皮膜が形成されたアルミニウム合金基材表面上の酸化皮膜に、0.55 質量%の結晶性層状珪酸ナトリウム (SiO_2 と Na_2O のモル比が 2 程度) (トクヤマシルテック製プリフィード) と、0.05 質量%のビストリエトキシシリルエタン (BTSE) とを含み、pH が 12.1 に調整された水溶液 (表面処理液) を、バーコータにより塗布して表面処理皮膜を形成し、比較例 3 のアルミニウム合金材を作製した。水溶液 (表面処理溶液) の作製過程で BTSE の溶解や pH 調整にエタノールと酢酸を使用した、フッ素系の薬剤は使用しなかった。また溶液全体に占めるエタノールの量は 2%程度であった。なお、表面処理液の塗布後の乾燥は、 105°C で、1分間行った。乾燥後の塗布量は、蛍光X線で、塗布前後の測定から、 35 mg/m^2 であることを確認した。

[0104] <比較例 4>

実施例 1 において得られた、酸化皮膜が形成されたアルミニウム合金基材

表面上の酸化皮膜に、0.061質量%の結晶性層状珪酸ナトリウム（SiO₂とNa₂Oのモル比が2程度）（トクヤマシルテック製プリフィード）と、0.8質量%のビストリエトキシシリルエタン（BTSE）とを含み、pHが11.0に調整された水溶液（表面処理液）を、バーコータにより塗布して表面処理皮膜を形成し、比較例4のアルミニウム合金材を作製した。水溶液（表面処理溶液）の作製過程でBTSEの溶解やpH調整にエタノールと酢酸を使用した。フッ素系の薬剤は使用しなかった。また溶液全体に占めるエタノールの量は2%程度であった。なお、表面処理液の塗布後の乾燥は、105℃で、1分間行った。乾燥後の塗布量は、蛍光X線で、塗布前後の測定から、36mg/m²であることを確認した。

[0105] この様に作製した各実施例及び比較例に係るアルミニウム合金材の第2皮膜側の表面に、トルエンで希釈したプレス油を、乾燥後の塗布量が1g/m²となるように塗布した。

[0106] <酸化皮膜成分の測定>

酸化皮膜を形成後、表面処理皮膜を形成する前の各実施例及び比較例に係るアルミニウム合金基材の酸化皮膜について、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）により膜厚方向にスパッタしながら測定し、アルミニウム（Al）、マグネシウム（Mg）、銅（Cu）、鉄（Fe）及びチタン（Ti）等の金属元素、及び酸素（O）、窒素（N）、炭素（C）、ケイ素（Si）及び硫黄（S）等の元素について、各成分量の測定を行った。マグネシウム（Mg）、銅（Cu）及びケイ素（Si）については、酸化皮膜中のマグネシウム（Mg）、銅（Cu）及びケイ素（Si）の最大濃度を、その皮膜中の皮膜濃度とした。ここで、これら各元素の濃度の算出において、特に酸素（O）及び炭素（C）は最表面やその近傍でコンタミの影響を受けやすい。以上のことから、各元素の濃度計算では、酸素（O）及び炭素（C）を除いて、濃度を算出した。なお、酸素（O）は、最表面及びその近傍ではコンタミの影響を受ける可能性が高く、正確な濃度を測定することは難しいが、すべてのサン

プルの酸化皮膜には酸素（O）が含まれていることは明確であった。

[0107] <エッチング量>

エッチング量（単位：g / cm²）は、酸化皮膜形成工程前後の基材の重量の減少量（単位：g）を測定し、これを基材の表面積（単位：m²）で割ることにより算出した。

[0108] <凝集破壊率（接着耐久性）>

図10A及び図10Bは凝集破壊率の測定方法を模式的に示す図であり、図10Aは側面図であり、図10Bは平面図である。図10A及び図10B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樹脂によりラップ長10mm（接着面積：25mm×10mm）となるように重ね合わせ貼り付けた。

ここで用いた接着樹脂35は熱硬化型エポキシ樹脂系接着樹脂（ビスフェノールA型エポキシ樹脂量40～50質量%）である。また、接着樹脂35の厚さが250μmになるように微量のガラスビーズ（粒径250μm）を接着樹脂35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℃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。

[0109] 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、接着部分の接着樹脂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。

[0110] [数1]

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

[0111] 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60%未満を不良（×）、60%以上70%未

満をやや良好（△）、70%以上90%未満を良好（○）、90%以上を特に良好（◎）とし、60%以上を合格とした。

[0112] 以上の結果を、表1にまとめて示す。

[0113]

[表1]

No.	酸化皮膜形成工程				塗布方法	表面処理皮膜形成工程				評価
	アルカリ洗	処理詳細	エッチング量 (g/m ²)	GC-OES ピーク濃度 Mg(at%) Cu(at%)		ケイ酸塩種	ケイ酸塩濃度 (質量%)	BTSE 濃度 (質量%)	pH	
1	○	アルカリ脱脂→ 硝酸	0.18	2.52 0.19	バーコート	A	0.1	0.09	11.2	◎
2	○	アルカリ脱脂→ 硝酸	0.61	1.56 0.35	ディップ	A	0.1	0.09	11.2	◎
3	○	アルカリ脱脂→ 硫酸・フッ酸	1.11	0.59 0.41	バーコート	A	0.1	0.09	11.2	◎
4	○	アルカリ脱脂→ 硫酸・フッ酸	0.85	0.79 0.39	ディップ	A	0.1	0.09	11.2	◎
5	○	アルカリ脱脂→ 硫酸・フッ酸	1.61	0.39 0.59	バーコート	A	0.1	0.09	11.2	○
6	—	硫酸	0.24	0.23 0.28	ディップ	A	0.1	0.09	11.2	◎
7	—	硫酸	0.029	9.80 0.14	ディップ	A	0.1	0.09	11.2	◎
8	—	硝酸	0.015	19 0.06	ディップ	A	0.1	0.09	11.2	○
9	—	硝酸	0.005	28 0.04	ディップ	A	0.1	0.09	11.2	△
10	○	アルカリ脱脂→ 硝酸	0.18	2.52 0.19	バーコート	B	0.1	0.09	11.2	○
11	○	アルカリ脱脂→ 硝酸	0.18	2.52 0.19	バーコート	C	0.1	0.09	11.2	◎
1	○	アルカリ脱脂→ 硫酸・フッ酸	1.99	0.46 0.67	ディップ	A	0.1	0.09	11.2	×
2	—	未洗浄	0.000	35 0.05	ディップ	A	0.1	0.09	11.2	×
3	○	アルカリ脱脂→ 硝酸	0.18	2.52 0.19	バーコート	A	0.55	0.05	12.1	×
4	○	アルカリ脱脂→ 硝酸	0.18	2.52 0.19	バーコート	A	0.061	0.8	11.0	×

実施例

比較例

A: 結晶性層状珪酸ナトリウム (SiO₂とNa₂Oのモル比が2程度) (トクヤマシールドック製ブリフイーダ)B: メタ珪酸ナトリウム (SiO₂とNa₂Oのモル比が1程度)C: 水ガラス (SiO₂とNa₂Oのモル比が3～3.4)

[0114] 上記表 1 に示すように、酸化皮膜中の Cu の濃度が本発明規定の範囲から外れている比較例 1 のアルミニウム合金材は、凝集破壊率が 60%未満と不良であり、高温湿潤環境での接着耐久性に劣るものであった。

また、酸洗やアルカリ洗浄を経ずに作製された比較例 2 のアルミニウム合金材は、酸化皮膜中の Mg の濃度が本発明規定の範囲から外れており、凝集破壊率が 60%未満と不良であり、高温湿潤環境での接着耐久性に劣るものであった。

また、表面処理液中のケイ酸塩の濃度が本発明規定の範囲から外れている比較例 3 のアルミニウム合金材は、凝集破壊率が 60%未満と不良であり、高温湿潤環境での接着耐久性に劣るものであった。

また、表面処理液中の有機シラン化合物の濃度が本発明規定の範囲から外れている比較例 4 のアルミニウム合金材は、凝集破壊率が 60%未満と不良であり、高温湿潤環境での接着耐久性に劣るものであった。

[0115] これに対して、本発明の製造方法により得られた実施例 1～11 のアルミニウム合金材は、いずれも凝集破壊率が 60%以上であり、高温湿潤環境での接着耐久性が良好であった。

なお、実施例 10 は、実施例 1 で用いた結晶性層状珪酸ナトリウム (SiO_2 と Na_2O のモル比が 2 程度) (トクヤマシルテック製プリフィード) の代わりに、メタ珪酸ナトリウム (SiO_2 と Na_2O のモル比が 1 程度) を用いた例であり、ケイ酸ナトリウム種を変更した以外は、実施例 1 と概ね同条件で作製した例である。 SiO_2 と Na_2O のモル比が 1.5 未満 (1 程度) のメタ珪酸ナトリウムを用いた実施例 10 では、凝集破壊率は合格レベルの 70%以上 90%未満であったが、 SiO_2 と Na_2O のモル比が 2 程度である結晶性層状珪酸ナトリウムを用いた実施例 1 に比較して、凝集破壊率は若干劣る結果となった。

また、実施例 11 は、実施例 1 で用いた結晶性層状珪酸ナトリウム (SiO_2 と Na_2O のモル比が 2 程度) (トクヤマシルテック製プリフィード) の代わりに、水ガラス (SiO_2 と Na_2O のモル比が 3～3.4) を用いた例

であり、ケイ酸ナトリウム種を変更した以外は、実施例 1 と概ね同条件で作製した例である。 SiO_2 と Na_2O のモル比が 1.5 以上（3～3.4 程度）の水ガラスを用いた実施例 11 では、 SiO_2 と Na_2O のモル比が 2 程度である結晶性層状珪酸ナトリウムを用いた実施例 1 と同等の凝集破壊率が得られた。

[0116] 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、2015 年 7 月 9 日付けで出願された日本特許出願（特願 2015-138049）、2016 年 5 月 10 日付けで出願された日本特許出願（特願 2016-094922）、及び 2016 年 6 月 7 日付けで出願された日本特許出願（特願 2016-113753）に基づいており、その全体が引用により援用される。

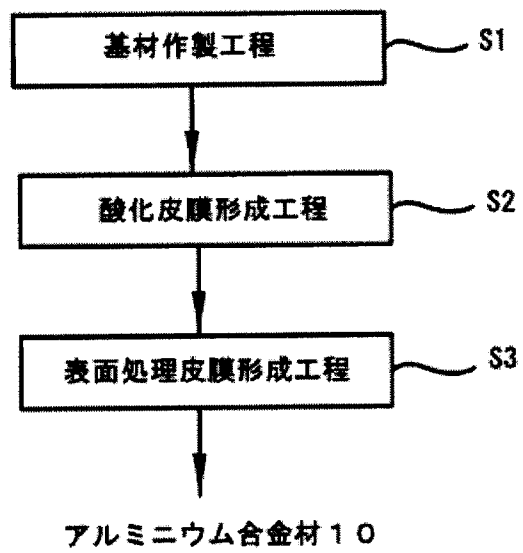
符号の説明

- [0117]
- 1 酸化皮膜
 - 2 表面処理皮膜
 - 3 基材
 - 4 接着樹脂層
 - 5、35 接着樹脂
 - 6、10 アルミニウム合金材
 - 11 接着樹脂層付きアルミニウム合金材
 - 7 樹脂成形体
 - 20、21a、21b、22、23a、23b 接合体
 - 31a、31b 供試材

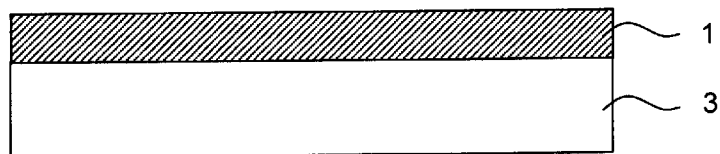
請求の範囲

- [請求項1] アルミニウム合金基材の表面の少なくとも一部に、Mgを0.1原子%以上30原子%未満含有し、Cuが0.6原子%未満に規制された酸化皮膜を形成する酸化皮膜形成工程と、
- 前記酸化皮膜の少なくとも一部に、0.001質量%以上0.5質量%未満のケイ酸塩と、0.001質量%以上0.5質量%未満の有機シラン化合物とを含み、pHが7以上14以下である水溶液を塗布することを含む表面処理皮膜形成工程と
- を備えるアルミニウム合金材の製造方法。
- [請求項2] 前記有機シラン化合物が分子内に加水分解可能なトリアルコキシシリル基を複数有するシラン化合物、その加水分解物またはその重合体を含む請求項1に記載のアルミニウム合金材の製造方法。
- [請求項3] 前記ケイ酸塩が $mM_2O \cdot nSiO_2$ で表されるケイ酸塩であって、Mは1価の陽イオンであり、かつ M_2O のモル数であるmと SiO_2 のモル数であるnとの比 n/m が1.5以上である請求項1に記載のアルミニウム合金材の製造方法。
- [請求項4] Mがナトリウムイオンである請求項3に記載のアルミニウム合金材の製造方法。
- [請求項5] 前記酸化皮膜形成工程がエッチング処理段階を含み、前記エッチング処理段階におけるエッチング量が 1.9 g/m^2 以下である請求項1に記載のアルミニウム合金材の製造方法。
- [請求項6] 前記アルミニウム合金基材は、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材の製造方法。
- [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材の製造方法により得られたアルミニウム合金材。
- [請求項8] 請求項7に記載のアルミニウム合金材と他の部材とを接着樹脂を介して接合した接合体。

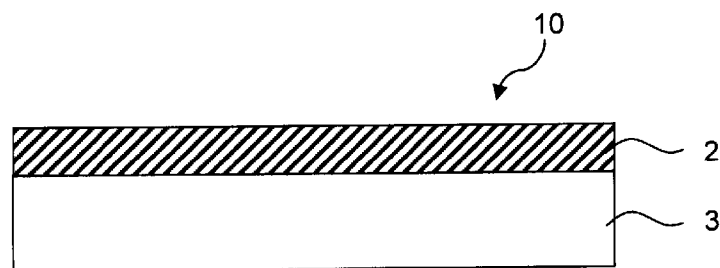
[図1]



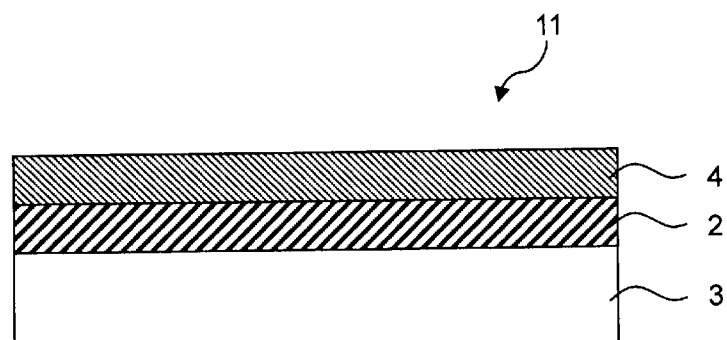
[図2]



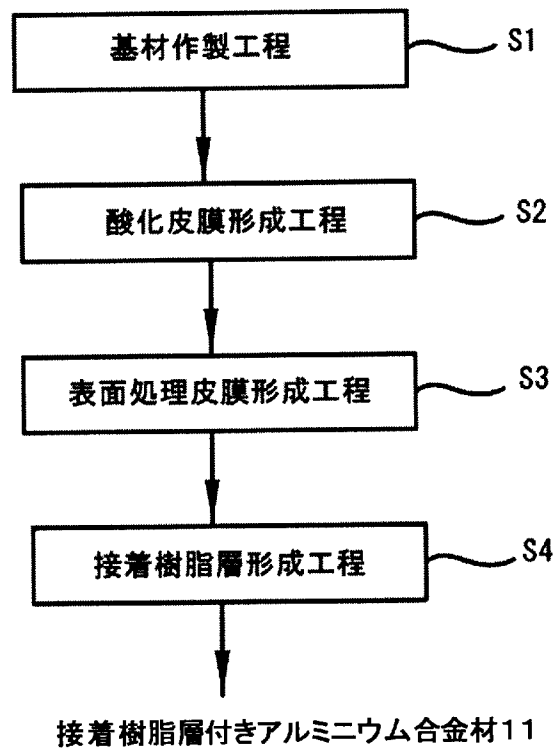
[図3]



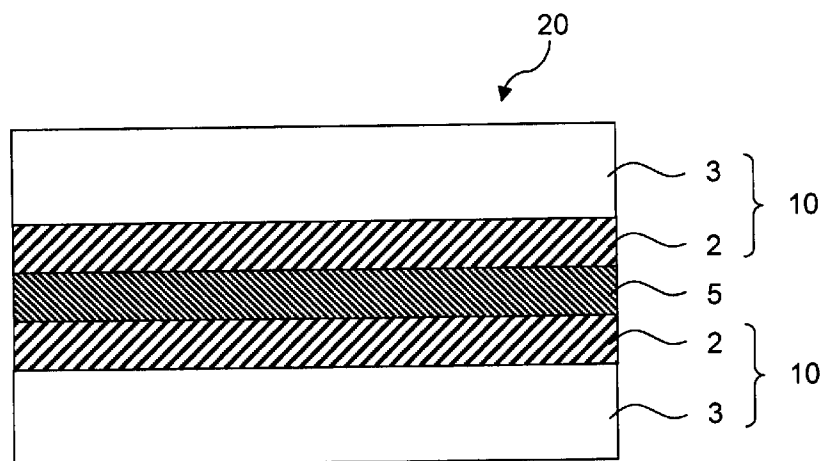
[図4]



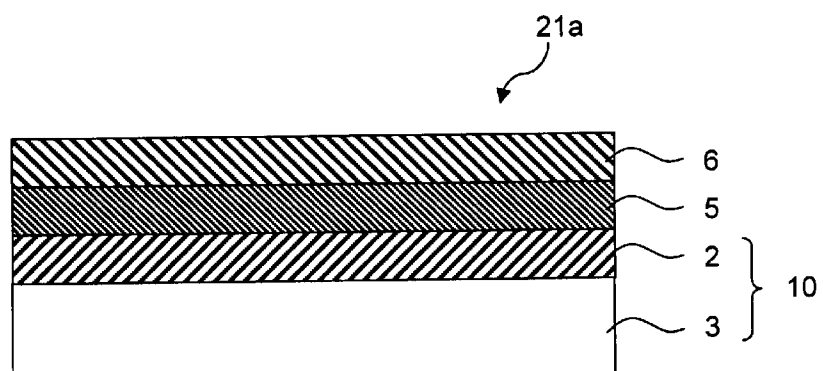
[図5]



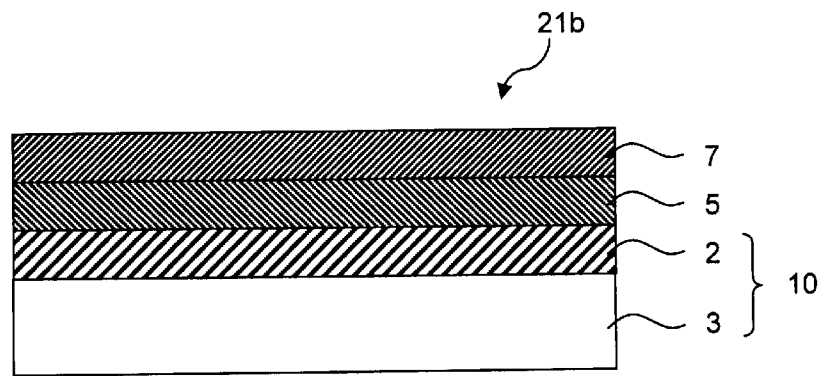
[図6]



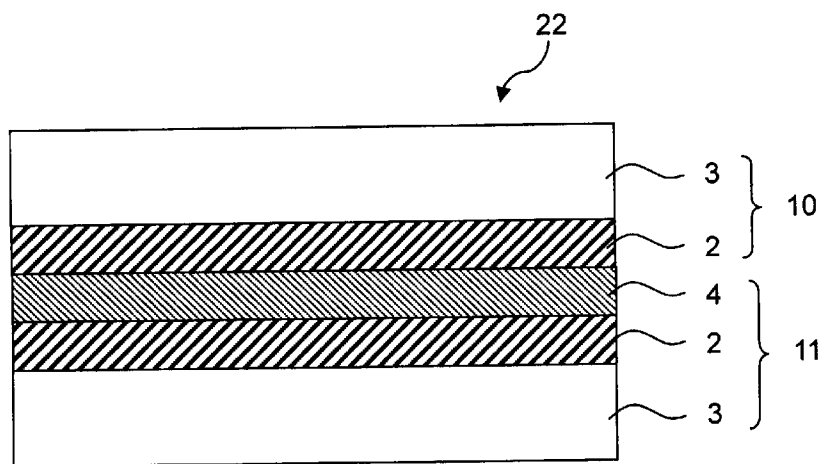
[図7A]



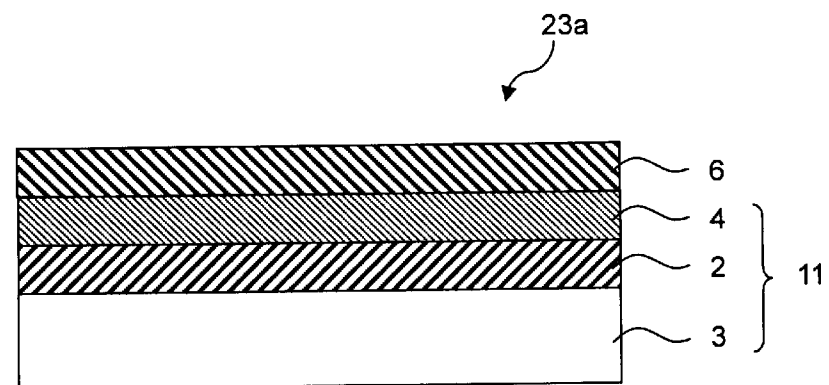
[図7B]



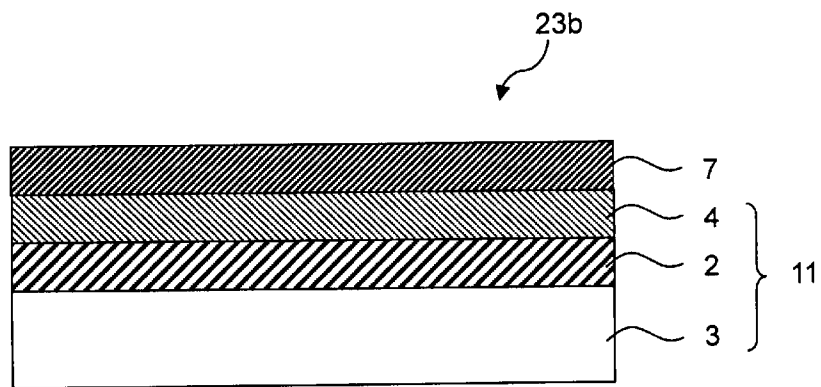
[図8]



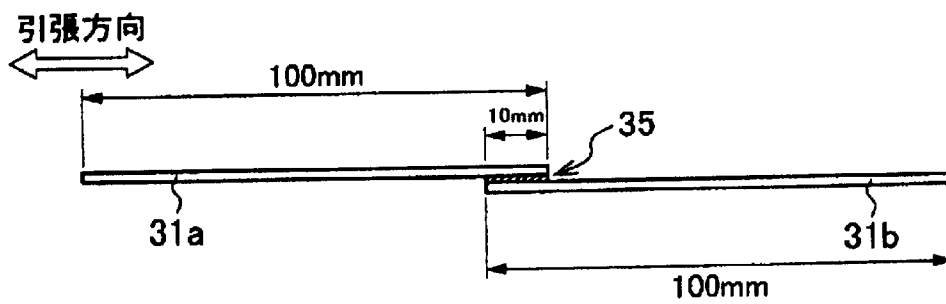
[図9A]



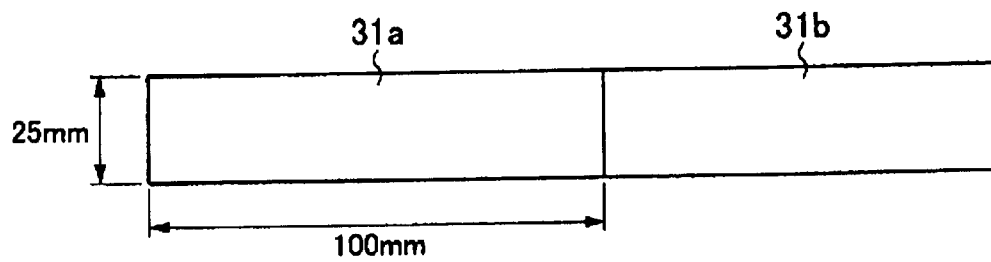
[図9B]



[図10A]



[図10B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/069090

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C28/00(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, B32B15/20(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)

C23C28/00, B32B15/04, B32B15/20

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
<u>X</u> Y	JP 2015-003514 A (Kobe Steel, Ltd.), 08 January 2015 (08.01.2015), claims; paragraphs [0001] to [0106] & US 2016/0082702 A claims; paragraphs [0001] to [0144] & WO 2014/189090 A1 & CN 105228822 A	<u>7-8</u> 1-8
Y	JP 2006-299356 A (Chubu Chelest Co., Ltd.), 02 November 2006 (02.11.2006), claims; paragraphs [0001] to [0007], [0015] to [0016], [0023] to [0038] (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "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)
 "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

"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
 "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
 "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
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 July 2016 (19.07.16)

Date of mailing of the international search report
26 July 2016 (26.07.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C23C28/00(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, B32B15/20(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. C23C28/00, B32B15/04, B32B15/20

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
<u>X</u>	JP 2015-003514 A（株式会社神戸製鋼所）2015.01.08, 特許請求の範囲, 段落0001-0106	<u>7-8</u>
Y	& US 2016/0082702 A, 特許請求の範囲, 段落0001-0144 & WO 2014/189090 A1 & CN 105228822 A	1-8
Y	JP 2006-299356 A（中部キレスト株式会社）2006.11.02, 特許請求の範囲, 段落0001-0007, 0015-0016, 0023-0038 (ファミリーなし)	1-8

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

の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

19.07.2016

国際調査報告の発送日

26.07.2016

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）

祢屋 健太郎

4E

3635

電話番号 03-3581-1101 内線 3425