アルミニウムの塗膜密着性に及ぼす電解エッチングの効果*

岩間 哲治**・勝又 堅**・三田村康二**・竹内 庸**

Effect of electrolytic etching on the film adhesion of aluminum*

UDC: 667.71:621.774

Tetsuji IWAMA**, Katashi KATSUMATA**

Koji MITAMURA** and Yo TAKEUCHI**

The effect of electrolytic etching on the adhesive strength of epoxy-phenolic resin to aluminum was investigated by measurements of peel strength and SEM-observation of aluminum surface. Electrolytic etching increased the peel strength of resin to aluminum. It was presumed that the main factors which influenced peel strength were the surface roughness, the area of flat part with sub-microscopic pores whose size was about 1000Å², the number of pores, the presence of facet-like plane located in concave part and smut.

In order to clarify the influencing factors, we examined how the surface of aluminum was changed by chemical treatment after electrolytic etching. Chemical etching was achieved to remove smut or to resolve surface of aluminum. It was clarified that the smut on the surface of aluminum decreased peel strength extremely and facet-like plane did not influence peel strength so much. Peel strength was increased by the presence of many sub-microscopic pores and flat parts around concave surface. Peel strength of epoxy-phenolic resin to electrolytically etched aluminum was superior to that of conventional surface treatments such as Cr³⁺ or Cr⁶⁺ chromate and boehmite.

(Received February 3, 1983)

1. 緒 言

アルミニウムおよびアルミニウム合金を電解エッチングして、複合皮膜を製造する方法の応用として、最も一般的な例は、平板印刷用 PS 版 (Presensitized Plate) である^{1),2)}。これは通常、塩酸または硝酸溶液中で電解エッチングすることによって、アルミニウム表面を砂目立て (粗面化することにより表面積を増加) した後、デスマット (溶解残渣の除去)、陽極酸化することによって、感光層との密着性を向上させている。

しかし、通常の塗膜の密着性に及ぼす電解エッチングの効果についての報告は殆んどなく、その密着機構の詳細は明らかでない。本研究では、エポキシフェノール系塗膜との密着性におよぼす電解エッチング及び電解エッチング後の化学エッチングの効果を調べて、それらの密着機構及び密着性におよぼす要因の影響について考察

した。同時に通常、工業的に用いている陽極酸化、クロメート、パーマイト処理と密着性を比較した³⁾。

2. 実験方法

2.1 供試材

JIS A 1050, H24 (0.5 mm 板厚)

2.2 脱脂および下地処理方法

脱脂は市販の中性洗剤 (2% ライトクリーン) にて、50°C, 5 分浸漬した。電解エッチングは脱脂後、塩酸 (50 g/l) - 硝酸 - リン酸 - 硫酸系の浴にて、50°C, A. C. 35 A/dm² で 10~60 秒実施した。電解エッチング後、化学エッチングする場合は 30 wt% 硫酸浴で 85°C, 20~600 秒実施した。また、電解エッチング後、表面に生成したスマット (溶解残渣) をアルミニウム素地を溶解しないで除去する目的で、リン酸クロム酸処理 (20 g/l クロム酸 - 35 cc/l リン酸, 95°C, 600 秒浸漬) を実施した。その

* 軽金属学会第63回秋期大会 (於東京) にて一部発表。

** 三菱アルミニウム(株)技術研究所 (裾野市)。Mitsubishi aluminum Co., Ltd. Technical Research Laboratory (Susono).

他, 比較処理として, 脱脂後, 陽極酸化 (15 wt% 硫酸浴, 20°C, D. C. 18V, 4分), 6価クロメート (ノンシアタイプ市販品, 2 wt% アロジン # 600, 常温, 1分), 3価クロメート (リン酸クロメート市販品, 2.5 wt% アロジン # 401-0.4 wt% # 45, 45°C, 1分), ペーマイト (純水沸騰水中, 10分) を実施した。

なお, 上記処理後, 試料を流水中で1分浸漬することによって洗浄した。また, 最終処理後, 50°C, 5分, 乾燥した。

2.3 塗装方法および密着性の測定方法

塗料はエポキシフェノール系 (エピコート1007とm-クレゾールよりなる) を用い, 約40 mg/dm² になるように, パーコーター (#12) で塗布後, 210°C, 10分焼付けた。塗装後, 塗膜面の間にポリアミド系フィルム (ダイアミドフィルム #7000, 40 μm 厚さ) をはさんで, 200°C, 3 kg/cm² で1分熱圧着した。

熱圧着後, 15 mm 幅に圧延目に平行に試験片を切り出して, Fig. 1 に示す方法で引張り速度100 mm/分でT型はくり試験し, はくり強さより密着性を評価した。

2.4 表面の測定方法

処理後およびはくり後の表面の形態および状態の違いを調べる目的で以下の測定を実施した。

Fig. 1 Testing method of peel strength.

万能形状測定器 (SE-3A, 小坂研究所製) では, 触針径 2 μmφ で測定可能な処理後の表面粗さ (粗さプロフィール, 中心線平均粗さ) を測定した。

走査型電子顕微鏡 (JEM, 200 CX, 日本電子製) では, 処理後の表面形態および塗膜はくり面の状態を観察した。

電解エッチング後の表面に観察されたスマットの成分分析およびその結合状態は ESCA (750, 島津製作所製) にて, 極表面および Ar⁺ エッチング 5 分後の面について調査した。また, 電解エッチング後, 化学エッチングした表面の比表面積の変化を静電容量計 (4282A, 横河 H. P. 製) によって測定した静電容量の変化にて評価した。

3. 結果と考察

3.1 電解エッチングの影響

Table 1 に電解エッチング時間とはくり強さ, 中心線平均粗さ (Ra), 粗さプロフィールとの関係を示す。電解エッチングの増加により, はくり強さ, 表面粗さ (触針径 2 μmφ で測定可能な凹凸) が增大することがわかる。

しかし, はくり強さと表面粗さ (以下, マクロ的な凹凸と呼ぶ) との対応は無処理, 電解エッチング10秒, 60

Table 1

E.E. (sec)	P.S. (kg/15mm)	Ra (μm)	Profile ↑ 5 μm → 0.2 μm
0	8.3	0.40	
10	11.2	0.55	
30	18.0	0.67	
60	20.6	0.97	

Photo 1 Scanning electron micrographs of electrolytically etched specimen (30 sec). a; flat part, b; concave part

Photo 2 Scanning electron micrographs (larger magnification than Photo 1) of electrolytically etched specimen. A with smut, B desmuted in $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-CrO}_3$ solution, 600 sec. a; flat part, b; concave part

Fig. 2 ESCA spectra for electrolytically etched specimen (with smut). a; as-treated surface, b; after Ar-etched for 5 min

Photo 3 Scanning electron micrographs of electrolytically etched specimens. a; 10 sec, b; 30 sec, c; 60 sec

Fig. 3 Effect of chemical etching (C.E.) on peel strength (P.S.), mean surface roughness (Ra), electrostatic capacitance (E.C.) after electrolytically etched for 30 sec.

□ desmuted in $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-CrO}_3$ solution (600 sec)
○ C.E. in H_2SO_4 solution

秒では認められるが、30秒ではマクロ的な凹凸に比して、はくり強さが著しく大きく、表面粗さ計で測定不可能な表面形態および表面性状の影響が推察された。**Photo 1**に電解エッチング（30秒処理）後の低倍率走査電子顕微鏡（SEM）観察結果を示す。**Photo 1**より、表面には平坦部および凹部が存在していた。さらに表面形態を拡大し

た状況を **Photo 2** に示す。**Photo 2-B** より、電解エッチング後の平坦部(a)には、 1000Å 前後の方形状の溶解面（以下、表面粗さ計で測定不可能な凹凸をマイクロポーと呼ぶ）が、凹部(b)には、ファセット状の不溶解面が存在していることがわかった。**Photo 2-A** より、極表面には、スマットが存在していることがわかった。このスマットの成分および結合状態を ESCA によって調べた結果を **Fig. 2** に示す。**Fig. 2** より、スマットは Al^{3+} （酸化物ないし水酸化物として存在するアルミニウム）および Fe^{3+} , Si^{4+} として存在していることがわかった。 Fe および Fe^{3+} は極表面には存在していない。また、リン酸クロム酸処理前後の重量変化より、スマット付着量は 10 mg/dm^2 であつた。

電解エッチング時間と表面形態の関係を **Photo 3** に示す。**Photo 3** より、電解エッチングの増加に従い、平坦部の面積率が減少し、凹部にはファセット状の不溶解面の増加が観察される。

以上の結果から、密着性に対して電解エッチング後のマクロ的な凹凸以外に、平坦部の面積率、平坦部に存在する 1000Å 前後のマイクロポーの発生数、凹部に存在するファセット状の不溶解面の状態、表面を覆っているスマットが影響していることが推定された。

3.2 化学エッチングの影響

電解エッチング（30秒処理）後の表面のスマットの除去および平坦部の面積率の減少を目的として30wt%硫酸浴での化学エッチング、また、表面のスマットのみの除去を目的として、リン酸クロム酸処理（600秒）を実施した時ののはくり強さ、Ra、静電容量の変化を **Fig. 3** に示す。はくり強さは化学エッチング20秒（スマットは殆んど除去され、素地 Al を 10 mg/dm^2 溶解する条件）で最大となり、それ以上では低下し、はくり強さを最大にする要因として、単に、静電容量（比表面積）、マクロ的な凹凸

Photo 4 Scanning electron micrographs of peeled surface (A as electrolytically etched, B chemically etched in 30 wt% H_2SO_4 solution, 600 sec), a; “paint” side after peeling b; “metal” side after peeling

の大きさでないことがわかった。以上の結果を電解エッチング後の表面状態および形態の変化に着目して検討すると、電解エッチング後の凹部に存在するスマットはリン酸クロム酸処理後のはくり強さの上昇より、密着性を劣下させていたことがわかる。はくり後の表面状態を示す**Photo 4**より、化学エッチングによつて、スマットが除去された後(**Photo 4-B**)では塗膜が下地側(b)の全面に密着しているが、電解エッチングのみの場合(**Photo 4-A**)、下地側(b)の凹部に相当する部分では塗膜が完全に密着していないことから明らかである。この場合、平坦部にもスマットが存在しているが、前述の約 $1000\text{\AA}$ のマイクロポーア(**Photo 2-B, a**)が全面に存在していることによつて塗料がポーア内に侵入して密着性が保持されていると考えられる。

次に、凹部に存在するファセット状の不溶解面の密着性に及ぼす影響は、リン酸クロム酸処理(600秒)によつてスマットを除去してスマットの密着性低下作用を排除した状態で、静電容量(比表面積)が最大でも(即ち、塗膜の密着場所として寄与する面積が最大でも)、はくり強さが $23.5\text{ kg}/15\text{ mm}$ で化学エッチング処理(20秒)して静電容量が約50%低下した場合($28.5\text{ kg}/15\text{ mm}$)より低いことから、密着性に大きく寄与していないと考えられる。

また、リン酸クロム酸処理(600秒)後および化学エッチング処理(20秒)後の表面形態を示す**Photo 5**より、平坦部(A, a)に存在していた $1000\text{\AA}$ 前後の方形状のマイクロポーアは化学エッチングによつて、丸味を帯び(B, a)、凹部に存在していたファセット状の不溶解面(A, b)は完全に消滅し(B, b)、平坦部と殆んど同等な約 $1000\text{\AA}$ 径の丸味を帯びたマイクロポーアが観察された。以上の観

Photo 5 Scanning electron micrographs of the specimen electrolytically etched (30 sec).

A desmuted in $H_3PO_4-CrO_3$ solution, 600 sec.

B chemically etched (20 sec) in 30 wt% H_2SO_4 solution. a; flat part, b; concave part

察から、比表面積が大きなファセット状不溶解面より凹部底部に存在する約 $1000\text{\AA}$ 径のマイクロポーアの方が平坦部のマイクロポーアと同様に密着性に大きく寄与することがわかる。

次に、電解エッチング(30秒処理)後、平坦部の面積率を化学エッチングによつて減少させた表面形態を**Photo 6**に示す。はくり強さが最大である化学エッチング20秒の場合(a)、**Photo 1**で観察された平坦部の面積率よりわずかに減少しているが、120秒(b)になると(素地Alを $80\text{ mg}/\text{dm}^2$ 溶解する条件)、平坦部の面積率は大幅に減少し、平坦部は不連続になり、 R_a は最大となつてマクロ的な凹凸は最大になる。600秒(c)になると(素地

Photo 6 Scanning electron micrographs of chemically etched specimens after electrolytically etched, 30 sec. a; 20 sec, b; 120 sec, c; 600 sec

Al を 270 mg/dm^2 溶解する条件), 平坦部は全く消滅し Ra も再び減少した。即ち, 平坦部の面積率が大きく(過度な化学エッチングによつて, 平坦部を消滅させないで, Photo 5, a に示すような約 $1000 \text{ \AA}$ 径のマイクロポアーの数を多く残存させた状態で), 平坦部が連続して凹部の周辺に存在している程, 密着性が向上することがわかる。

以上の結果より, 表面形態および性状の面から電解エッチング後, 化学エッチングして密着性を最大にする条件として, ①平坦部および化学エッチングによつてファセット状の不溶解面を溶解後の凹部に $1000 \text{ \AA}$ 径前後のマイクロポアーが多数存在すること⁴⁾。この場合, 前提条件として, 電解エッチング時に約 $1000 \text{ \AA}$ のマイクロポアーを平坦部および凹部底部(上部には Photo 5-A, b のようにファセット状の不溶解面が存在しているが)に多数発生させることが必要であり, 電解エッチング時間では約30秒が必要である。②表面を覆っているスマット, 特に, 凹部に存在するスマットを完全に除去すること。③ファセット状の不溶解面が存在する場合はスマット除去時に平坦部の面積率を減少, および, ミクロポアーの径を溶解によつて拡大させない程度の化学エッチング時間で除去すること(リン酸クロム酸処理では, スマットのみを除去可能であるが, ファセット状の不溶解面が残るために必ずしも最良でない。即ち, ファセット状の不溶解面が密着性に大きく寄与しない原因は Photo 2-B, b で示すように, a と比べて塗料粒子の侵入が容易でないことおよび焼付後のアンカー効果が充分期待されないと考えられる)。④電解エッチング後にマイクロポアーが多数発生している平坦部の面積率が高く, かつ凹部の周辺に連続して存在すること。⑤マクロ的な凹凸が大きなこと⁵⁾(ただし, 前記①~④を具備することが必要である。を提案するが, 電解エッチング処理条件⁶⁾(浴組成, 温度, 電流

Fig. 4 Peel strength

A; electrolytically and chemically etched B; anodized (43 mg/dm^2) C; Cr^{3+} -chromate (82 mg/m^2) D; Cr^{6+} -chromate (30 mg/m^2) E; Boehmire (5 mg/dm^2)

密度, 極間距離等), 素材の組成および調質¹⁾, 化学エッチング液の種類の違いによるスマット除去後の素地 Al の溶解形態の差, 表面特性の差²⁾, 塗料または樹脂の種類の違い⁷⁾ 等によつてはくり強さは変化すると思われる。

3.3 他処理との比較

Fig. 4 に他処理との密着性の比較を示す。電解エッチング後, 化学エッチングしたものは, 硫酸浴で陽極酸化したものと比較して, ほぼ同等な良好な密着性を示した。また, 通常, 工業的に塗装下地として適用されている3価クロメート(缶エンド材等), 6価クロメート(カラーアルミ等), ペーマイト(ラミネート材等)と比較した場合, 本研究に使用したエポキシフェノール系塗膜では約2倍, 密着性は良好であることがわかる。しかしながら, 今回の結果は, 一次密着性のみを評価したもので実用後の密着性(二次密着性)についての比較はしていないが, 電解エッチング後, 化学エッチングして前記の表面形態および性状を具備させれば, 高い密着性が得られると考えられ, さらに, 化学エッチング後の表面状態

の改質等により、高い密着性を有する表面処理方法として工業的な適用が可能であると思われる。

硫酸浴で陽極酸化した場合においては、今回の結果では密着性が最高であつた。この理由として、**Photo 7**より、約150Åの孔径をもつマイクロポーアが全面に均一に生成されることによる表面積の増大に伴うミクロ的なアンカー効果であることが考えられる⁸⁾。しかし、他の文献^{9), 10)}によれば、必ずしも硫酸浴での陽極酸化が、他処理と比べて良好でなく（ただし、付着体、密着性評価方法は異なるが）付着体の種類および表面性状等の要因によつて大きく変動すると思われるが、今回のエポキシフェノール系塗膜での良好な密着性は塗料が前述の約150Å径のマイクロポーアに充分侵入したためと思われる¹⁰⁾。一方、電解エッチングによる約1000Å径のマイクロポーアでは焼付け流動時における侵入しやすさゆえに、付着体の種類、塗料粒子径のいかんによらず、良好な密着性が期待される。

Photo 8に、3価クロメート、6価クロメート、ペーミットの表面形態を示す。**Photo 8**より、3価クロメートの場合は、1000Å程度の幅で長さ2～3μmの亀裂が

Photo 7 Scanning electron micrograph of anodized specimen.

約1μm間隔に散在しているが、表面粗さ(Ra, 0.4μm)は脱脂のみと殆んど変わらず、脱脂のみより密着性が約1.5倍増加したのは亀裂による効果と考えられ、6価クロメートの場合は、約1μm程度のポーアと約500Å～1000Å径のマイクロポーアが無秩序に混在し、密着性を約2倍高めていると思われるが、電解エッチング後、化学エッチングしたものより密着性が低いのは約1000Å径のマイクロポーアの発生密度が少ないためと思われる。また、ペーミットの場合は約2000Å径の凹部が約200Å厚さのペーミット皮膜によつて形成されているが、電解エッチングのようなマイクロポーアと形態が異なることおよび皮膜厚さが5mg/dm²(約0.2μmと推定される)と薄いため充分なアンカー効果がなかつたと思われる。

4. 結 論

塗膜密着性に及ぼす電解エッチングの効果をはくり強さおよび表面形態の測定と観察によつて調べ、以下の様な結果を得た。

1) 電解エッチングによつて粗面化されたマクロ的な凹凸の表面を覆っているスマットは密着性を低下させる。

2) 表面のスマットを除去することによつて密着性は向上したが、最大にする条件として、以下が必要となる。

① 単に、粗面化によつてマクロ的な凹凸（表面粗さ計によつて測定可能な凹凸）および比表面積を増大する以上に、平坦部、凹部にマイクロポーア（表面粗さ計で測定不可能なポーア）を存在させること。

② その場合、電解エッチング後の凹部の上部に存在するファセット状の不溶解面（表面積を増大させるが密着性にマイクロポーア程寄与しない）が、化学エッチング時に平坦部の面積率および凹部の底部に存在するマイクロポーアを殆んど溶解減少しないように、除去され、かつ、

Photo 8 Scanning electron micrographs. A; Cr³⁺-chromate, B; Cr⁶⁺-chromate, C; Boehmite

平坦部が凹部の周辺に連続して残存していること。

3) 電解エッチング後、化学エッチングした場合の一次密着性は通常、工業的に塗装下地として適用される3価クロメート、6価クロメート、ペーマイトと比較して良好で、陽極酸化とほぼ匹敵し工業的な適用が期待される。

参 考 文 献

- 1) 菊地：アルミニウム表面処理技術便覧，(1980)，807，軽金属出版。
- 2) 鈴木，林：金属表面処理技術，**30** (1979)，541。
- 3) 阿部，内山，磯山，村川：軽金属，**22** (1972)，182。
- 4) 佐治：金属表面処理技術協会，第66回大会要

旨集 (1982) B-12。

- 5) C. W. Tennings: *J. adhesion*, **4** (1972), 25.
- 6) 軽金属学会研究委員会，アルミニウムおよびアルミニウム合金と塗膜密着性について，研究部会報告書 No. 4.
- 7) John E. McCaskie, Chris Tsismis: *PLATING AND SURFACE FINISHING*, **JULY** (1982), 51.
- 8) 小俣，前田，小田，大高：軽金属，**31** (1981)，174。
- 9) アルミ表面処理技術研究組合技術委員会，(1969)，アルミニウム建材用有機複合皮膜の開発に関する研究。
- 10) 軽金属学会研究委員会，アルミニウムおよびアルミニウム合金と塗膜の密着性について(第2報)，1983。