マグネシウム合金とチタン合金の接着強度と振動減衰特性に及ぼす陽極酸化処理の影響

高橋 芳弘*・金刺 貴之**・坂本 幸弘*
高谷 松文*・船見 国男*

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 61, No. 10 (2011), 513-517

Effect of anodic oxide coating on bonding strengths and damping properties of magnesium and titanium alloys

Yoshihiro TAKAHASHI*, Takayuki KANASASHI**, Yukihiro SAKAMOTO*
Matsufumi TAKAYA* and Kunio FUNAMI*

In this study, effects of the anodizing condition on the bonding strength and the damping properties of the bonding specimen were investigated. The specimens bonded Ti-6Al-4V alloys to AZ31 magnesium alloys with epoxy resin adhesives were used. A porous anodic oxidation film of about 4 μm thickness was formed on the Ti-6Al-4V alloy surfaces by anodizing. The Vickers hardness of anodized Ti-6Al-4V alloy specimen was increased two times higher than that of non-treated specimen. And then, the bonding strength measured by the adhesion tester was also increased. The damping characteristics of bonded specimen were examined through experiments of the collision sound and the reaction velocity of pendulum. As a result, in comparison to the no-treated specimen, the damping performances of anodized Ti-6Al-4V titanium alloy specimens were increased and restitution coefficients of that were decreased. On the other hand, the tonal component of the AZ31 magnesium alloy was reduced in the lower register below 1 kHz. It was also demonstrated that the damping performance of the bonding specimen was improved depending on the anodic oxide coating and adhesive.

(Received January 25, 2011 Accepted July 2, 2011)

Keywords: *magnesium alloy, titanium alloy, bonding strength, damping properties, anodic oxide coating*

1. 緒 言

マグネシウム合金は実用金属中最も軽く、比強度に優れ、振動減衰性、電磁遮蔽性に優れた有用な金属であるにもかかわらず、塩素イオン、酸、塩類の雰囲気では耐食性が劣り、電気化学的に非常に卑な金属である。卑な標準電極電位を示すため他の金属と接触すると容易に腐食する。また、常温での加工性が悪いため、これまで、その活用分野は限られたものであった。しかし、近年、その機能性を活用し、輸送機器部品、情報機器などの電装部品やスポーツ用具の一部に利用され始めている^{1),2)}。マグネシウム合金の活用に対して問題点となる耐食性の不足を解消するための表面処理法として塗装が一般的であり、この塗膜の密着性、耐食性、防錆性向上のための下地処理として化成皮膜処理が有効とされてきた³⁾。著者らのグループではマグネシウムに対する表面処理方法として六価クロムフリーの有機質、無機質層の傾斜構造を有するハイブリットコーティングの表面処理法を開発している⁴⁾。他金属との接触部での電氣的腐食を防ぐ必要もあり、これに関してはマグネシウム合金とアルミニウム合金の異種金属

の接着接合に及ぼす化成皮膜処理の効果についての報告がある⁵⁾。従来の表面調整処理であるクロメート化成皮膜処理の代替処理として $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 皮膜が有効であり、アルミニウム合金のペーマイト処理皮膜との組合せが最適であることが報告されている。また、接着剤としてエポキシ樹脂系が強い接着強度を示し、耐食性試験においても十分な効果を示す結果も得られている^{5),6)}。一方、振動減衰性を高める方法としては、耐食性があり比強度も高くマグネシウムと同様に優れた特性を有しているチタン材料を表面被覆材として利用し、両合金の利点を活用した接合が考えられる。しかし、チタン合金においてもマグネシウム合金との直接接合ではマグネシウム合金の電食が発生するため、接着接合が有効である。チタン合金は一般に接着性に劣ることが知られているが、パルス電解法を用いた陽極酸化により多孔質皮膜が形成されることから⁷⁾、この孔を効果的に活用することにより接着性の向上が期待できる。

本報告はチタン合金に多孔質皮膜が生成されることに着目し、陽極酸化処理を施した Ti-6Al-4V チタン合金に生成される皮膜と AZ31 マグネシウム合金との接着剤による接合性を

* 千葉工業大学工学部機械サイエンス学科 (〒 275-0016 千葉県習志野市津田沼 2-17-1)。Department of Mechanical Science and Engineering, Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology (2-17-1 Tsudanuma, Narashino-shi, Chiba 275-0016).

** 千葉工業大学大学院 (習志野市)。(現在：株式会社三ツ矢)。Graduate Student, Department of Mechanical Science and Engineering, Graduate School, Chiba Institute of Technology (Narashino-shi, Chiba) (Present: Mitsuya Co., Ltd.).

調べ、チタン合金への表面処理としての陽極酸化処理の効果を調べるとともに振動減衰性に及ぼす皮膜処理の効果を調べた。また、AZ31 マグネシウム合金と接合した場合の接合強度と、接合による材料の振動減衰性を調べ、チタン合金への陽極酸化処理の効果をも検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材料および試験法

供試材料は板厚 $t=1\text{mm}$ の市販マグネシウム押出材 AZ31 と Ti-6Al-4V チタン合金で、Table 1 にその化学成分を示す。陽極酸化処理に供したチタン合金寸法は $45\text{mm}\times 45\text{mm}$ の矩形板材試験片で板厚 $t=1\text{mm}$ である。接着強さは JIS (JIS K5600-5-7) に準じた付着性試験 (プルオフ試験) によって調べた⁸⁾。プルオフ試験板材 (Plate) の寸法は Fig. 1 に示した陽極酸化処理したチタン試験片と同一で、相手材 (ドリル) は AZ31 マグネシウム合金を用いて作製した直径 20mm の円形状の接着部分 (接着面積: 314mm^2) を有するスタンプ形状のものである⁹⁾。

試験条件ごとのサンプル数は 4 とし、プルオフ試験の付着性の評価はアドヒージョンテストを用いた。これはテスト上部のナットにより抱え込んだ供試材のドリルを板材から剥離させ、その際の剥離力を目盛りから読取ることができる簡便な力量計である。

また、振動減衰性の測定実験は $40\text{mm}\times 40\text{mm}\times 1\text{mm}$ の板材試験片の四方を型枠に固定し、これにステンレス球重錘の振子を衝突させ、振子の跳ね返り挙動をレーザ変位計で、音圧をマイクロフォンで測定した。波形分析は FFT により解析を行った⁹⁾。

2.2 マグネシウム合金とチタン合金の表面処理

AZ31 マグネシウム合金の化成処理は研磨 (機械式: エメリー紙 #100)、脱脂 (JIS: 2-プロパノール)、乾燥した後に化成処理 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ 処理: 濃度 80g/l , 343K , 600s) を行

Table 1 Chemical composition of the AZ31B alloy and Ti-6Al-4V alloy used (mass%)

AZ31B	Al	Zn	Mn	Fe	Si	Mg
	3.13	0.90	0.55	0.002	0.002	Bal.
Ti-6Al-4V	Al	V	C	Fe	Si	Ti
	5.92	3.8	0.01	0.03	0.01	Bal.

Fig. 1 Schematic illustration of test piece pull-off test.

い、その後、さらに水洗、乾燥の手順で行った。

一方、Ti-6Al-4V 合金の陽極酸化処理は、脱脂 (アセトン) - 化学研磨による酸洗い - 水洗 - 乾燥した後に陽極酸化処理を行い、その後水洗 - 乾燥の手順を用いた。陽極酸化処理は Periodic Reverse 電源を用い、電解浴 (H_2SO_4 : 35.0g/l , H_3PO_4 : 25.0g/l , H_2O_2 : 10g/l) 中で、電流密度 6A/dm^2 、処理時間 5min 、浴温度 303K 、電流周波数 $0.5\sim 10.0\text{kHz}$ の条件で行った。P 極, N 極通電時間をそれぞれ, T_p , T_N とすると, P 極通電電源条件を示すデューティサイクル ($=T_p/(T_p+T_N)$) を 50% 、P 極の電流を示す電流反転率を 100% とした。陽極酸化による皮膜表面の形状観察は SEM によって行い、皮膜表面硬さはマイクロビッカースによって、 0.2kg , 15s の条件で測定した。

2.3 接着条件

化成処理した AZ31 合金と陽極酸化処理した Ti-6Al-4V 合金の接着にはエポキシ樹脂系接着剤 (商品名: ボンドクイック 30) を用いた。接着条件は圧縮時間 1h 、圧縮温度 373K 、圧縮面圧 0.06MPa とし、常温での養生時間は 48h とした。

3. 実験結果および考察

3.1 陽極酸化処理の皮膜形成への電流周波数の影響

Fig. 2 は、それぞれの SEM 像より算出した Ti-6Al-4V 合金表面の陽極酸化処理の電流周波数と陽極酸化の皮膜に形成された平均孔径および SEM 像視野内での孔数の関係を示したものである。用いた電流周波数条件中、代表的な例として 0.5 , 2.0 , 5.0 , 10.0kHz の皮膜表面における空孔発生状況の SEM 像を Fig. 3 に示す。また、Fig. 4 には断面観察結果より算出した皮膜厚さと電流周波数の関係とともに皮膜断面の SEM 像を示す。皮膜の断面観察から、皮膜の厚さは $4\mu\text{m}$ 程度で、皮膜厚み方向へ空孔がランダムに形成され、断面方向の組織には大きな違いが認められない。電流周波数により皮膜中に形成される孔径、孔数は若干変化する。

Fig. 2 では、孔径は $0.6\sim 1.0\text{mm}$ であり、孔数は $10^5/\text{mm}^2$ のオーダーであるが、SEM 像より判断すると Fig. 3 (A) では孔径が大きく凹凸も認められる。しかし、Fig. 3 (B) および Fig. 3 (C) では孔径の微小化および表面の平滑化が認められ、Fig. 3 (D) では孔径が小さく、表面が平滑となる。これは、低周波領域では、孔の形成とともに皮膜のエッチングが起きるため

Fig. 2 Diameter of pit size and numbers of pit versus current frequency on porous anodic oxidation film on the Ti-6Al-4V titanium alloy surface by anodizing treatment.

Fig. 3 SEM micrographs of anodic oxidation film on the Ti-6Al-4V titanium alloy surface by anodizing treatment. Current frequency (A) 0.5 kHz, (B) 2.0 kHz, (C) 5 kHz, (D) 10 kHz.

Fig. 4 Relation of thickness of anodic oxidation film on the Ti-6Al-4V titanium alloy surface and current frequency in anodizing treatment.

に皮膜が一部削られ孔径が大きく孔数が少ないが、周波数の増加に伴いより表層を電子が移動するようになり、皮膜のエッチングがおさえられるために高周波数では孔径が小さく生成した孔がそのまま残存するために孔数が少ないことが考えられる。また、皮膜膜厚は電流周波数に依存していないことから、皮膜形成に際して、電流周波数による著しい差異は認められない。

Fig. 5 は皮膜の表面硬さと電流周波数の関係を示したものである。未処理の Ti-6Al-4V 合金の硬さは 210~260 HV である。これに対して、陽極酸化により作製した皮膜の硬さは 450~580 HV に達している。多孔質皮膜表面を測定しているために、測定位置、表面形状の違いで測定値のばらつきが若干大きい、これら皮膜硬さは一様であると判断できる。

3.2 接着剤による接合強度

前述のとおり、接合時の圧着面圧は 0.06 MPa 一定とした。使用した接着剤の接着層の厚さは接合両部材の表面粗さにも依存すると考えられる。AZ31 合金の未処理材の表面算術平均粗さは $Ra=0.11 \mu\text{m}$ であり、#100 研磨により $Ra=0.83 \mu\text{m}$ 程度に粗くなり、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 処理によるそれは未処理材とはほとんど変わりなく SEM 観察からも均一で平滑な表面を呈している。接合相手材である Ti-6Al-4V 合金の未処理材の表面粗さは $Ra=0.05 \mu\text{m}$ 以下であり、電流周波数を変化させて作

Fig. 5 Relationship between Vickers hardness and current frequency of anodic oxidation film on the Ti-6Al-4V titanium alloy surface by anodizing treatment.

Fig. 6 Relationship between bonding strength and anodizing treatment condition of anodic oxidation film on the Ti-6Al-4V titanium alloy surface.

製した陽極酸化皮膜を有する表面は、前述の Fig. 2, Fig. 3 に示したように平均 $0.8 \mu\text{m}$ の空孔が、均一な密度で存在している。表面処理方法を変化させた AZ31 合金と陽極酸化処理条件を変化させた Ti-6Al-4V 合金のエポキシ系接着剤による接着層の平均厚さの測定結果を **Table 2** に示す。圧締面圧 0.06 MPa での接着層厚さは 0.09~0.10 mm 程度の厚さとなり、使用材料相互の表面処理条件の変化に依存せずおおむね一定の厚さを示した。接着剤の硬化は一般に溶剤の揮散、化学反応および冷却固化のいずれかによるが硬化過程においては圧力、温度、時間のバランスが重要な役割を果たしている^{6),10)}。表面粗さがこのバランスにも影響を与えるが、本実験で用いた接着条件は、AZ31 合金材に対し各種接着剤の接着条件を調べた実験結果から得られた最適接合条件であり、本実験材料の表面粗さは接着剤の硬化、接着剤それ自身の強度にほとんど影響がみられない⁶⁾。

Fig. 6 は接着強さへの AZ31 合金材および Ti-6Al-4V 合金材の表面処理条件の影響を示す。未処理材の組合せにおいて、接着強さが平均 5.88 MPa と最も低い。一方、AZ31 合金材に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 化成処理、Ti-6Al-4V 合金材の陽極酸化処理をすることにより接着強さは向上しているが、電流周波数の影響は見られない。

Fig. 7 は試験後の供試材の剥離面外観写真である。表面未処理 Ti-6Al-4V 合金材は AZ31 合金材の未処理を含め、表面

Table 2 Effect of surface treatment of bonding materials on the thickness of adhesive bond layer

		Surface treatment of AZ31 magnesium alloy		
		Non-treatment	Polishing with emery paper #100	Chemical onversion treatment with $Mg(OH)_2$
Anodizing surface treatment on Ti-6Al-4V titanium alloy Current Frequency	Non-treatment	0.103	0.091	0.099
	0.5 kHz	0.087	0.090	0.086
	2.0 kHz	0.085	0.093	0.094

Fig. 7 Adhesion surface images of bonded specimen AZ31B and Ti-6Al-4V after pull-off test. AZ31B surface treatment: $Mg(OH)_2$ coating, Ti-6Al-4V anodizing treatment, (A) non treatment, (B) current frequency 2.0kHz.

処理にかかわらず接着剤と被接着材の界面での接着面破壊を示している。一方、陽極酸化処理をした場合、AZ31 合金材の #100 研磨、 $Mg(OH)_2$ 化成処理において、皮膜材界面破壊である層間剥離が混在している。この割合の増加とともに接合強度が上昇していることが確認され、この接合強さと表面処理条件の関係は試験後の剥離面観察からも関連付けられる。

3.3 マグネシウム合金/チタン合金構成材の振動減衰性

3.3.1 衝突音の音圧比からの減衰性評価

Fig. 8 は、波形データから得られた第 1 衝突音から第 4 衝突音の音圧を第 1 衝突音の音圧で割った音圧比の算出結果である。AZ31 合金材を「Mg.」、Ti-6Al-4V 合金材を「Ti.」とし、接合材は「Mg./Ti.」として表している。Fig. 8 において、AZ31 合金材の #100 研磨は Ti-6Al-4V 合金の未処理材よりも低い値を示した。Ti-6Al-4V 合金材は陽極酸化処理を施すことで AZ31 合金材と同程度の値となった。接着体は陽極酸化処理を施した Ti-6Al-4V 合金材と同程度となった。単板および接着体ともに陽極酸化処理を施した中では電流周波数 2.0kHz の試料が低い値を示した。電流周波数 2.0kHz は孔径が小さく孔数が多い表面形状をしており、孔により衝突音が吸収されていると考えられる。

3.3.2 衝突音の FFT 解析

Fig. 9 は、第 1 衝突音の FFT 解析結果である。(a) は AZ31 合金単体、(b) は陽極酸化処理を施した Ti-6Al-4V 合金（電流周波数 2.0kHz）単体、(c) は (a) と (b) の接着体である。Fig. 9 (a) は 1kHz 以下の低い周波数の成分が少なく、それ以上の高い周波数帯で卓越振動数が見られる。(b) は (a) に比べ低い周波数の成分が多くなり、高い周波数成分では (a) とは異なる振動数で卓越していることがわかる。(c) は AZ31 合

Fig. 8 Relationship between ratio of sound pressure based on first collision sound and contact number.

合金材の低い周波数の成分が減少する特徴に加え、接着剤の減衰効果から全周波数帯における振動成分が (a) (b) に比べて低くなることがわかる。なお、未処理の Ti-6Al-4V 合金材および電流周波数 0.5kHz の FFT 解析結果は Fig. 9 (b) と同様の結果となり、これらの接着体の FFT 解析結果は Fig. 9 (c) と同様の結果となった。

3.3.3 振子の跳ね返り挙動による減衰性評価

振子に取付けた錘が衝突により跳ね返る位置を用いて各板材の反発係数を次のように算出する。錘の質量を m (kg)、錘

Fig. 9 Result of FFT analysis.

の慣性モーメントを J [kg·m²], 角速度を ω [rad/s], 錘の速度を v [m/s], 重力加速度を g [m/s²], 測定によって得られた錘の垂直方向の位置 h [m] とすると, 力学的エネルギーの保存則から次式が得られる。

$$\frac{1}{2} J \omega^2 + \frac{1}{2} m v^2 = m g h$$

また, 振子の回転軸から振子の質量中心までの長さを r [m] とすると, $\omega = \frac{v}{r}$ より $v = \sqrt{\frac{2mghr^2}{J + mr^2}}$ が得られる。

衝突前の速度 v_a と衝突後の速度 v_b をそれぞれ算出することから, 反発係数は $e = v_a / v_b$ となる。

Fig. 10 は Table 3 の値を用いて算出した第 1 衝突時の反発係数である。図から陽極酸化処理された Ti-6Al-4V 合金材は AZ31 合金材や未処理の Ti-6Al-4V 合金材より反発係数が低くなり, 陽極酸化処理することによる減衰性が向上することが示された。また, 接着体はさらに減衰性が向上し, 接着剤の効果が大きいことが示された。

4. 結 言

Ti-6Al-4V 合金に陽極酸化処理を施し, その皮膜の表面形状, 膜厚と電流周波数との関係, AZ31 合金材との接着性を調べ, これら皮膜が振動減衰特性に及ぼす効果を振子の衝突時の音圧と反発係数によって調べた。その結果, 以下のような結論が得られた。

(1) 0.5~10 kHz の電流周波数で陽極酸化処理を施した Ti-6Al-4V 合金表面に生成された多孔質皮膜は, 電流周波数 2.0~5.0 kHz において皮膜中の孔数が多くなり, 孔径は小さく

Table 3 Numerical parameter

	Value
Initial height, h_0 (m)	15×10^{-3}
Moment of inertia, J (kgm ²)	664×10^{-3}
Mass, m (kg)	187×10^{-3}
Length of center of mass, r (m)	179×10^{-3}

Fig. 10 Relationship between restitution coefficient at first impact and plates.

なることがわかった。

(2) 未処理材のビッカース硬さに比較して陽極酸化皮膜のそれは約 2 倍となり, 電流周波数依存は認められない。

(3) 陽極酸化皮膜の膜厚はいずれの電流周波数でも約 4 μm の均一な皮膜が生成され, この皮膜を有する Ti-6Al-4V 合金材と Mg(OH)₂ 化成処理した AZ31 合金材との接着強さは未処理材のそれに比べて向上が見られた。

(4) 陽極酸化処理を施すことにより振動減衰性が見られた。また, 接着体はさらに減衰性が高くなることが確認された。

(5) AZ31 合金材は Ti-6Al-4V 合金材に比べ 1 kHz 以下の周波数成分が低いことがわかった。また, 接着体とすることにより全周波数域で振動成分が減少することが確認された。

参 考 文 献

- 1) 日本マグネシウム協会: 平成 16 年度自動車用マグネシウムの実用化に関する調査報告書, カロス出版, (1997), 12.
- 2) 日本マグネシウム協会編: マグネシウム技術便覧, カロス出版, (2000), 16, 411.
- 3) 高谷松文: 軽金属, **50** (2000), 567-576.
- 4) 関口将士, 大谷 親, 高谷松文: 軽金属, **56** (2006), 156-161.
- 5) M. Takai and M. Takaya: Materials Transactions, **49** (2008), 1065-1070.
- 6) 千葉工業大学: 私立大学学術高度化推進事業研究成果報告書, (2009), 153-182.
- 7) 伊藤征司郎, 肥塚浩一, 広地通明, 大中 隆, 松永英之, 羽田忠義: J. Jap. Soc. Colour Mater. (色材), **61** (1988), 599-605.
- 8) JISK5600-5-7 (1999) 塗料一般試験法一塗膜の機械的性質一付着性 (プルオフ法).
- 9) 例えば, 片岡眞澄, 植草昌彦, 河本芳弘, 大野進一: 日本機械学会誌, **64** (1998), 2875-2881.
- 10) 倉田 崇: 先端接着接合技術, NGT, (2000), 430.