マグネシウム合金とアルミニウム合金の 接着特性に及ぼす化成皮膜の影響

高井 学*・坂本 幸弘**・高谷 松文**

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 62, No. 2 (2012), 47-53

Effects of conversion coatings on adhesive properties of magnesium and aluminum alloys

Manabu TAKAI*, Yukihiro SAKAMOTO** and Matsufumi TAKAYA**

Magnesium is a light metal with high specific strength and electromagnetic shielding properties. In recent years, it is required to adhere magnesium alloys with different metals. Bonding method is one of easy joint process between magnesium alloys and other materials. Contact corrosion of magnesium and different metals can be suppressed by using of adhesive. On the other hand, chromate conversion coating on magnesium was known as carcinogen and one of the methods to limit use of conversion coating. This paper describes the effects of conversion coatings on bond properties of magnesium and aluminum alloys. AZ31B magnesium alloy and A2017, A6022 aluminum alloys were used as specimens. Bond properties were evaluated by pull-off test, bond torque test and tensile lap-shear strength test. In addition, galvanic corrosion was evaluated by salt spray test. As a result of investigation on the bond strength of conversion coatings, the highest bond strength was obtained from the specimen of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ coating on magnesium alloy and boehmite on aluminum alloy using epoxy resin for cure temperature of 373 K. The $\text{Mg}(\text{OH})_2$ coating is expected as one of the alternatives of the chromate conversion coating.

(Received June 24, 2011 Accepted September 22, 2011)

Keyword: magnesium alloy, aluminum alloy, conversion coatings, adhesive properties, chromate-free

1. 緒 言

マグネシウム合金は実用金属材料の中で最も比重が小さく、ノートパソコンや携帯電話などの電子機器および自動車や航空機などの輸送機器における工業部品の軽量化を担っている材料である^{1)~3)}。近年、マグネシウム合金を使用した製品は複雑化および精密化の傾向にあり⁴⁾、マグネシウム合金単体の製品に限らず、様々な製品の軽量化のために異種金属との併用も検討されているが、異種金属と接触腐食が起きるため、接合には注意が必要である。マグネシウムの接合技術には摩擦攪拌接合⁵⁾、抵抗スポット溶接⁶⁾、ろう接⁷⁾、接着^{8),9)}などが検討されているが、接着に関する報告は少ない。接合技術の中で接着剤を用いる接着は溶接などが不可能な異種材料との接合も可能であり、幅広い分野で応用されている^{10)~12)}。また、接着剤は絶縁性を有することから、マグネシウム合金に適用することで異種金属と接触腐食の低減が期待できる。しかし、マグネシウム合金の接着の表面調整にはJIS法で六価クロムが含まれるクロメート化成皮膜が推奨されているが、六価クロムによる環境問題を考慮し、六価クロムフリー化成皮膜が切望されている¹³⁾。

本研究は、マグネシウム合金の接着における表面調整に六

価クロムフリー化成皮膜としてアルカリ浴による $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 皮膜の形成を試み、異種軽金属であるアルミニウム合金との接着特性に及ぼす化成皮膜および接着硬化温度の影響、接着剤の破壊様式に及ぼす化成皮膜の影響について調査し、マグネシウム合金とアルミニウム合金の異種金属間の接触腐食に及ぼす接着法の影響についても評価した。

2. 実験装置および方法

2.1 試料の表面調整

供試材は、エメリー紙#100で研磨したマグネシウム合金AZ31B材（以下：AZ31Bと示す）、アルミニウム合金2017材および6022材（以下：A2017およびA6022と示す）を用いた。試料の前処理として、マグネシウム合金は $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ を用いて脱脂後、NaOH溶液（343 K, 80.0 kg/m³）に10 min浸漬後、各種化成処理を施した。アルミニウム合金は $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ を用いて脱脂後、NaOH溶液（333 K, 100.0 kg/m³）に1 min浸漬後、スマット除去を目的とし、HNO₃溶液（293 K, 5.0 kg/m³）に1 min浸漬後、各種化成処理を施した。**Table 1**にマグネシウム合金、**Table 2**にアルミニウム合金の化成処理条件を示す。作製した化成皮膜は、走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社/JSM-6060LV）による表面状態の観察を行った。

*千葉工業大学大学院（〒275-0016 千葉県習志野市津田沼2-17-1）。Graduate School, Chiba Institute of Technology (2-17-1 Tsudanuma, Narashino-shi, Chiba 275-0016). E-mail: s0209071HG@it-chiba.ac.jp

**千葉工業大学（習志野市）。Chiba Institute of Technology (Narashino-shi, Chiba).

Table 1 Conditions of conversion coatings for magnesium alloy

Treatment process	Composition	Concentration (kg/m ³)	Bath	
			Temp. (K)	Time (min)
Mg(OH) ₂ coating (Alkaline degreasing)	NaOH	80.0	343	10
Chromate (JIS K 6848-2)	CrO ₃ NaSO ₄ Ca(NO ₃) ₂	159.0 12.0 13.9	293	10

Table 2 Conditions of conversion coatings for aluminum alloys

Treatment process	Composition	Concentration (kg/m ³)	Bath	
			Temp. (K)	Time (min)
Boehmite	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	0.003	363	30
Manganese	KMnO ₄ MgSiF ₆ MnSiF ₆	3.0 2.0 2.0	313	1
Chromate-phosphate	CrO ₃ H ₃ PO ₄ NaF	10.0 4.0 3.0	323	3

2.2 接着特性評価

接着剤には、エポキシ樹脂系接着剤（コニシ株式会社/ボンドクイック30）を用い、**Table 3**に示す接着条件で接着し、すべての化成皮膜の組合せで試験片を作製した。接着特性の評価を以下に示し、**Fig. 1**に各試験に用いた試験片形状を示す。

(1) プルオフ試験¹⁴⁾

アドヒージョンテスト（COTEC/CA-150）を使用し、接着有効面積314.0mm²で1MPa/s以下で垂直方向に荷重をかけた。

(2) 接着トルク試験

トルクセンサ（TOHNICHI/TCF4N）およびトルク表示器（TOHNICHI/CD42）を使用し、接着有効面積19.6mm²で一定方向に回転を加えた。

(3) 剛性被着材の引張せん断接着強さ試験¹⁵⁾

引張試験機（東京試験機/SC-50H）を使用し、接着有効面積312.5mm²で引張速度2mm/min、65±20sで接着部が破断するような一定速度で操作した。

2.3 接触腐食挙動評価

マグネシウム合金とアルミニウム合金との試験片の組合せは、未処理-未処理、Mg(OH)₂皮膜-ペーマイト皮膜およびクロメート化成皮膜-りん酸クロメート化成皮膜とした。試験片を**Fig. 2**に示す¹⁶⁾。接触腐食試験には塩水噴霧試験機（スガ試験機株式会社/ST90）を用いて塩水噴霧試験を行った¹⁷⁾。接触腐食挙動の評価は、接触腐食試験片外観および試験片を中央で切断し、切断面を光学顕微鏡で観察した。

Table 3 Conditions of various adhesions

Adhesive resin	Pressure (MPa)	Cure		Aging	
		Temp. (K)	Time (h)	Temp. (K)	Time (h)
Epoxy resin	0.06	293	24	293	48
		323	1		
		373			
		423			
		473

Fig. 1 The shape of various test pieces. a) Pull-off test, b) Bond torque strength test, c) Tensile lap-shear strength test. **Fig. 2** Test piece of galvanic corrosion test.

Fig. 3 SEM images of various conversion coatings on AZ31B magnesium alloy. a) As cleaned, b) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ coating, c) Chromate.

3. 実験結果および考察

3.1 化成皮膜の表面SEM像

Fig. 3にAZ31B材の化成皮膜の表面SEM像を示す。未処理材 (a) は平滑で均一な表面であり、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 皮膜 (b) も未処理材と同様の平滑で均一な表面が確認できる。クロメート化成皮膜 (c) は5~10 μm 程度の鱗片状の化成皮膜が確認でき、部分的な化成皮膜の剥離も観察される。また、試料外観は未処理材および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 皮膜ではマグネシウム合金自体の銀白色を示し、クロメート化成皮膜では黄金色もしくはやや褐色を示した。

Fig. 4にA2017材、**Fig. 5**にA6022材の化成皮膜の表面SEM像を示す。未処理材 (a) は平滑で均一な表面であり、ペーマイト皮膜 (b) では、直径5 μm 程度のデンプルが確認できる。マンガン系化成皮膜 (c) は一部にクラックが認められ、表面に粉状の析出物が確認でき、りん酸クロメート化成皮膜 (d) は幅1~2 μm 程度のクラックが認められ、また、A6022材でもA2017材と同様な表面状態を示した。試料外観は未処理材ではアルミニウム合金自体の銀色を示し、ペーマイト皮膜では虹彩色もしくは乳白色、マンガン系化成皮膜では黄色もしくはやや褐色を示し、りん酸クロメート化成皮膜では淡緑色もしくは緑色を示した。

3.2 接着強さに及ぼす化成皮膜の影響

Fig. 6にエポキシ樹脂系接着剤を用いたとき、各処理の接着強さに及ぼす化成皮膜および接着硬化温度の影響を示す。マグネシウム合金の化成皮膜による比較では、従来のクロメート化成皮膜がいずれの組合せにおいて平均接着強さ約7.0~8.0MPaを示すのに対して、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 皮膜ではアルミニウム合金のマンガン系化成皮膜を除いて平均接着強さ約8.0~11.0MPaの高い値を示した。アルミニウム合金の化成皮膜による比較では、ペーマイト皮膜と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 皮膜を接着硬化温度373Kで接着した組合せで約11.0MPaの平均接着強さを示し、りん酸クロメート化成皮膜の平均接着強さが約9.0MPaであるのに対して、高い平均接着強さを示した。また、接着硬化温度による比較では、接着硬化温度373Kで接着剤を硬化させることで、いずれの組合せにおいて接着強さ

Fig. 4 SEM images of various conversion coatings on A2017 aluminum alloy. a) As cleaned, b) Boehmite, c) Manganese, d) Chromate-phosphate.

Fig. 5 SEM images of various conversion coatings on A6022 aluminum alloy. a) As cleaned, b) Boehmite, c) Manganese, d) Chromate-phosphate.

が向上する傾向を示した。

一般的に、接着剤の硬化は固化メカニズムにもよるが、溶剤の揮散、化学反応および冷却固化のいずれかにより、硬化過程において圧力、温度および時間のバランスが重要な役割を果たしている。圧力は被着材料と接着剤を均密に接触させ内部欠陥を抑え、温度は硬化促進に役立つが、加温により接着剤の粘度が低下し、圧縮時に欠陥が発生するため、適切なバランスの圧力、温度等の環境条件のもとで、一定時間保持しなければならない¹⁸⁾。本実験では、Table 3にも記載の通り、接着時の圧縮面圧および圧縮時間を一定にしていることから、エポキシ樹脂系接着剤のマグネシウム合金とアルミニウム合金の接着接合に最適な接着硬化温度領域が確認できたと考えられる。

3.3 接着トルク強さに及ぼす化成皮膜の影響

Fig. 7にエポキシ樹脂系接着剤を用いたとき、各処理の接着トルク強さに及ぼす化成皮膜および接着硬化温度の影響を示す。マグネシウム合金の化成皮膜による比較では、従来のクロメート化成皮膜がいずれの組合せにおいて平均接着トルク

Fig. 6 Relationship between bond strength and various conversion coatings on AZ31B magnesium alloy-A2017 aluminum alloy. AZ31B conversion coatings; a) As cleaned, b) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ coating, c) Chromate.

Fig. 7 Relationship between bond torque strength and various conversion coatings on AZ31B magnesium alloy-A6022 aluminum alloy. AZ31B conversion coatings; a) As cleaned, b) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ coating, c) Chromate.

ク強さ約0.9~1.2N・mを示すのに対して、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 皮膜では平均接着トルク強さ約0.9~1.5N・mと同程度の値を示した。アルミニウム合金の化成皮膜による比較では、パーマイト皮膜と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 皮膜を接着硬化温度373Kで接着した組合せで約1.5N・mの平均接着トルク強さの値を示し、りん酸クロメート化成皮膜の平均接着トルク強さが約0.8~1.0N・mであるのに対して、高い平均接着トルク強さを示した。また、接着硬化温度373Kで最も高い接着トルク強さを示し、接着強さ試験の結果と同様の接着強さの傾向を示した。

プロジェクション溶接でマグネシウム合金AZ31B材とアルミニウム合金A5056材を溶接したときのトルク強度が、最

大で約2.5N・mであることが報告されており¹⁹⁾、本実験では、AZ31B材に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 皮膜およびA6022材にパーマイト皮膜を施した試験片において、約1.5N・mの接着トルク強さが得られ、プロジェクション溶接の約60%のトルク強度が得られていることから、接着時の表面処理および接着条件の検討をさらに重ねることで有用な接合法となることが考えられる。

3.4 引張せん断接着強さに及ぼす化成皮膜の影響

引張せん断接着強さ試験の接着硬化温度は、前述の接着強さおよび接着トルク強さの結果より、最適な接着硬化温度を考慮し、エポキシ樹脂系接着剤の接着硬化温度を373K

とした。

Fig. 8 にエポキシ樹脂系接着剤を用いたとき、各処理の引張せん断接着強さに及ぼす化成皮膜の影響を示す。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 皮膜を施したAZ31B材は従来のクロメート化成皮膜が約10.0MPaであるのに対して、約13.0~16.0MPaの高い引張せん断接着強さを示した。A6022材の化成処理では、ペーマイト皮膜を施したA6022材と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 皮膜を施したAZ31B材の組合せで約16.0MPaの引張せん断接着強さの値を示し、りん酸クロメート化成皮膜が約13.0MPaであることから、高い引張せん断接着強さを示した。

エポキシ樹脂系接着剤は接着剤分子中の水酸基と被着体表面分子中の水酸基との間に水素結合が働き、接着剤が強固に接着されていると考えられており、被着材にアルミニウムを用い、エポキシ樹脂系接着剤で接着したときに水酸基の存在の有無が接着力に影響を及ぼしていることも報告されている²⁰⁾。本実験において、エポキシ樹脂系接着剤を用い、AZ31B材に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 皮膜、A6022材にペーマイト皮膜を施したとき、特に高い引張せん断接着強さが得られた要因として、AZ31B材およびA6022材表面に水酸基と接着剤分子内の水酸基が水素結合により、より強い引張せん断接着強さが得られたと考えられる。また、AZ31B材の未処理材が高い引張せん断接着強さを示した要因として、水を使用して研磨

Fig. 8 Relationship between tensile shear strength and various conversion coatings on AZ31B magnesium alloy–A6022 aluminum alloy. (Epoxy resin, Cure temp.; 373 K).

したことおよび空気中にある水分によってAZ31B材表面にごく薄い $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 皮膜が形成されたことで、水素結合により高い引張せん断接着強さが得られたことが推測される。

3.5 接着破壊様式に及ぼす化成皮膜の影響

破壊様式の評価は、JIS法に規定されている接着剤の破壊様式を参考に²¹⁾、積層品（本実験の場合、化成皮膜）の接着接合部での破壊による剥離を層間剥離破壊（Delamination Failure：以下DFと示す）、見かけ上接着層内部に生じた破壊を凝集破壊（Cohesive Failure：以下CFと示す）、接着剤と被着材（本実験の場合、化成皮膜表面）との界面で生じた破壊を接着破壊（Adhesive Failure：以下AF示す）として評価した。

Table 5 Failure patterns of various conversion coatings on magnesium and aluminum alloys (Tensile lap-shear strength test)

	Specimen		Failure patterns (Delamination side)
	AZ31B	A6022	
Conversion coating	As cleaned	As cleaned Boehmite Manganese Chromate-phosphate	AF (AZ31B) AF (AZ31B) DF (A6022) DF (A6022)
	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ coating	As cleaned Boehmite Manganese Chromate-phosphate	AF (AZ31B) AF (AZ31B) DF (A6022) DF (A6022)
	Chromate	As cleaned Boehmite Manganese Chromate-phosphate	DF (AZ31B) DF (AZ31B) DF (AZ31B) DF (AZ31B)

DF: Delamination Failure, CF: Cohesive Failure, AF: Adhesive Failure

Table 4 Failure patterns of various conversion coatings on magnesium and aluminum alloys (Pull-off and Bond torque strength test)

	Specimen		Failure patterns (Delamination side)				
	AZ31B	A2017	293K	323 K	373 K	423 K	473 K
Conversion coating	As cleaned	As cleaned Boehmite Manganese Chromate-phosphate	AF (AZ31B) CF (–) DF (A2017) AF (A2017)	AF (AZ31B) CF (–) DF (A2017) AF (A2017)	AF (AZ31B) CF (–) DF (A2017) AF (A2017)	CF (–) CF (–) DF (A2017) CF (–)	CF (–) CF (–) DF (A2017) CF (–)
	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ coating	As cleaned Boehmite Manganese Chromate-phosphate	AF (AZ31B) CF (–) DF (A2017) AF (A2017)	AF (AZ31B) CF (–) DF (A2017) AF (A2017)	AF (AZ31B) CF (–) DF (A2017) AF (A2017)	CF (–) CF (–) DF (A2017) CF (–)	CF (–) CF (–) DF (A2017) CF (–)
	Chromate	As cleaned Boehmite Manganese Chromate-phosphate	DF (AZ31B) DF (AZ31B) DF (AZ31B) DF (AZ31B)	DF (AZ31B) DF (AZ31B) DF (AZ31B) DF (AZ31B)	DF (AZ31B) DF (AZ31B) DF (AZ31B) DF (AZ31B)	DF (AZ31B) DF (AZ31B) DF (AZ31B) DF (AZ31B)	DF (AZ31B) DF (AZ31B) DF (AZ31B) DF (AZ31B)

DF: Delamination Failure, CF: Cohesive Failure, AF: Adhesive Failure

Table 4にプルオフ試験および接着トルク試験における接着剤の破壊様式を示す。エポキシ樹脂系接着剤を用いたとき、高い接着強さを示した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 皮膜-ペーマイト皮膜の組合せでCFを示した。また、AZ31B材にクロメート化成皮膜、もしくはA2017材にマンガン系化成皮膜を施したとき、DFを示した。**Table 5**に引張せん断接着強さ試験における接着剤の破壊様式を示す。エポキシ樹脂系接着剤を用いた時、AZ31B材にクロメート化成皮膜、またはA6022材にりん酸クロメート化成皮膜を施した組合せでDFを示し、接着強さの向上と破壊様式には相関関係が存在すると推測される。

3.6 接触腐食挙動に及ぼす接着剤の影響

Fig. 9および**Fig. 10**に塩水噴霧試験120時間後の接触腐食試験片の外観および横断面光学顕微鏡像を示す。エポキシ樹脂系接着剤を塗布しない試料と比較して、接着剤を塗布した試料ではいずれの組合せでも赤く囲った箇所で腐食生成物の

発生および腐食痕が認められなかった。接触腐食挙動から、マグネシウム合金の腐食減量を算出すると、接着剤を塗布することでエポキシ樹脂系接着剤では約6.5%から約0.2%と低下しており、接着剤を用いることでマグネシウム合金とアルミニウム合金の接触腐食挙動を抑制する効果が認められ、接着法は有効な異種金属の接合法の一つであると考えられる。

4. 結 言

マグネシウム合金の接着における表面調整に六価クロムフリー化成皮膜としてアルカリ浴による $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 皮膜の形成を試み、異種軽金属であるアルミニウム合金との接着特性に及ぼす化成皮膜および接着硬化温度の影響、接着剤の破壊様式に及ぼす化成皮膜の影響について調査し、マグネシウム合金とアルミニウム合金の異種金属間の接触腐食に及ぼす接着法の影響についても評価した結果、マグネシウム合金の接着

Fig. 9 Photographs of specimen surfaces after galvanic corrosion test for 120h.

Fig. 10 Cross section images of specimens after galvanic corrosion test for 120h. a) As cleaned-As cleaned, b) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ coating-Boehmite, c) Chromate-Chromate-phosphate.

における表面調整は、従来のクロメート化成皮膜の代替処理として $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 皮膜が有効であり、アルミニウム合金のペーマイト皮膜との組合せが最適である知見が得られた。また、接着剤によりマグネシウム合金とアルミニウム合金の異種金属間におけるマグネシウム合金の接触腐食が軽減し、接着法はマグネシウム合金と異種金属における有効な接合法である知見が得られた。

参 考 文 献

- 1) 日本マグネシウム協会編：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.
- 3) 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)，411.
- 4) 小林 昭：超精密生産技術大系 第2巻 実用技術，(株)フジ・テクノシステム，(1994)，1421.
- 5) 加藤数良，時末 光，北原孝施：軽金属，**55** (2005)，259-264.
- 6) 渡辺健彦，杉山善崇：軽金属，**54** (2004)，293-297.
- 7) 渡辺健彦，小松志行，柳沢 敦，小沼静代：溶接学会論文集，**22** (2004)，163.
- 8) M. M. Avedesian and H. Baker：ASM Specialty Handbook, Magnesium and Magnesium Alloys, The Materials Information Society, (1999), 119.
- 9) 関口将士，大谷 親，高谷松文：軽金属，**56** (2006)，156-161.
- 10) 中尾一崇：金属表面技術，**37** (1986)，534.
- 11) アルミニウム構造接着接合部会編：アルミニウムの構造接着接合，研究部会報告書No. 44，軽金属学会，(2004)，40.
- 12) 南崎善博：エレクトロニクス実装学会誌，**6** (2003)，349.
- 13) 前田重義：日本バーカライジング技報，**17** (2005)，10.
- 14) JIS K 5600-5-7 塗料一般試験法—第5部塗膜の機械的性質—第7節 付着性，日本規格協会，(1999).
- 15) JIS K 6850 接着剤—剛性被着材の引張せん断接着強さ試験方法，日本規格協会，(1999).
- 16) 梅原博行，高谷松文，伊藤哲司：軽金属，**49** (1999)，172-177.
- 17) JIS Z 2371 塩水噴霧試験方法，日本規格協会，(2000).
- 18) 倉田 崇：先端接着接合技術，NGT，(2000)，430.
- 19) 柏崎喜行，宮崎俊行，三須直志，小松秋男：2005年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集，(2005)，541.
- 20) 前田重義：アルトピア，**34-11** (2004)，67.
- 21) JIS K 6866 接着剤—主要破壊様式の名称，日本規格協会，(1999).