AZ91D マグネシウム合金の接着性に及ぼすリン酸塩陽極酸化処理
およびレーザー照射の影響日野 実^{1*}・橋本 尊幸¹・藤野 勇希¹
桑野 亮一¹・金谷 輝人²Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 71, No. 6 (2021), 241-245
© 2021 The Japan Institute of Light MetalsEffects of phosphate anodization and laser irradiation on adhesive property of
AZ91D magnesium alloyMakoto HINO^{1*}, Takayuki HASHIMOTO¹, Yuki FUJINO¹
Ryoichi KUWANO¹ and Teruto KANADAN²

Effects of anodization by using a phosphate solution and via laser irradiation on the adhesive properties of an AZ91D magnesium alloy were evaluated to produce multi-materials for the purpose of fabrication of the lightening materials. AZ91D sheets were anodized, and then post-treatment was carried out by dipping the sheets in nitric acid solution to improve the adhesive property. The anodized film suppressed the reflection of laser beam and improves laser workability. It was possible to obtain a joining strength of more than 10 MPa by drilling the AZ91D sheets treated with anodization by optimal laser irradiation. Furthermore, the anodization in phosphate solution modifies the surface of the magnesium alloy to an inactive state, thus suppressing the deterioration of adhesiveness due to oxidation that occurs in the untreated material.

(Received February 19, 2021 Accepted March 31, 2021)

Keywords: *adhesion; AZ91D magnesium alloy; phosphate anodization; laser irradiation*

1. 緒 言

自動車産業では、CO₂排出量削減・低燃費化への対策として、各種部材への軽量化が要求されている。この問題に対応するため、アルミニウムやマグネシウムなどの軽金属ならびにエンジニアリングプラスチックなどの軽量材料の適用が拡大している¹⁾。特にマグネシウム合金は、軽量で剛性が高く、放熱性、防振性、電磁波シールド性、リサイクル性に優れるなど、多くの特性を有しており、現在、輸送機器分野では軽量化材料として期待され、その適用は年々増加している²⁾。他方、樹脂と金属など異なる材料を組み合わせたマルチマテリアルが新しい軽量材料として注目されており³⁾、マルチマテリアルを作製するためには異種材料間の接合が必須となる。

これまで異種材料間の接合に対して様々な方法が適応されているが、その中でも接着は、適切な接着剤を選択することで様々な組合せに対応しており、現在、幅広く適用されている⁴⁾。しかし、接着強度にばらつきが生じやすく、信頼性に問題があり、金属-樹脂間の接着において安定した接着性を実現するためには金属を接着に適した表面に改質することが

重要になる。特にマグネシウムは電気化学的に活性な金属で耐食性に問題があるため、長期信頼性の観点から表面処理が必須である⁵⁾。これまで著者らはマグネシウム合金に対してリン酸塩陽極酸化処理⁶⁾が犠牲防食能と自己修復作用によって優れた防食性を有することを明らかにし、現在、長期の耐食性が必要とされるマグネシウム製品の防錆処理として適用されている⁷⁾。さらにこのリン酸塩陽極酸化皮膜を希硝酸溶液に浸漬し、表面極性を変化させることによって接着性が改善することを報告した⁸⁾。

一方、アンカー効果で知られる表面凹凸が接着性を向上させることから⁹⁾、様々な方法による表面粗化が行われており、その中でレーザー照射による表面凹凸化も試みられている¹⁰⁾。

本研究では、マルチマテリアル化を目的としたマグネシウム合金-樹脂異材接合を目指し、AZ91Dマグネシウム合金の接着性に及ぼすリン酸塩陽極酸化処理およびレーザー照射の影響を検討した。

2. 実験方法

実験には、Table 1 に化学組成を示す AZ91D マグネシウム合金 (80×20×2 mm) を使用した。接着では、表面形状に基

¹ 広島工業大学工学部 (〒731-5193 広島県広島市佐伯区三宅 2-1-1) Faculty of Engineering, Hiroshima Institute of Technology (2-1-1, Miyake, Saeki-ku, Hiroshima-shi, Hiroshima, 731-5193)

² 岡山理科大学名誉教授 (岡山市) Professor emeritus, Okayama University of Science (Okayama-shi, Okayama)

* 責任著者 E-mail: hino@me.it-hiroshima.ac.jp

づくアンカー効果の影響を受けるため、処理前のAZ91D板材に対して#1200の耐水研磨紙による研磨を施した。リン酸塩陽極酸化処理は、前処理としてリン酸を主成分とする酸性溶液による酸洗、続いてNaOHを主成分とする溶液によるデスマットを行った後、Table 2に示した電解条件⁶⁾に従い、平均膜厚が10 μm となるよう陽極酸化処理を行った。なお、接着性を向上させるため、陽極酸化処理後、希硝酸溶液 (0.091 mol/L) に5秒間浸漬した後、水洗を行った⁸⁾。

陽極酸化処理前後の試験片に対してファイバーレーザー (最大出力 50 W, ML-7350DL, 株式会社アマダミヤチ製) を用い、Table 3に示す条件に従い、接着面である20×20 mmの領域に100 μm 間隔でドット状にビームを照射した。

接着剤には、ホットメルトシート (エルファインNT, ポリアミド系, 日本マタイ株式会社製, 厚さ50 μm) を20×20 mmにカットし、使用した。接着方法は、接着面の両方に各処理を行ったマグネシウム板間にホットメルトシートを挟み込んだ試験片を473 Kに保持したホットプレート上に置き、試験片の温度が453 Kに達した時点で接合部に20 Nの錘をのせ、60秒間保持した。その後、試験片をホットプレートから常温の平板に移動し、再び20 Nの錘をのせ、試験片の温度が333 Kになるまで保持した。333 Kになった時点で錘を取り除き、そのまま常温まで空冷した。接着後、引張試験を行い、せん断強度を求めた。試験条件はチャック間距離100 mm, 引張速度0.5 mm/minとした。なお、本来、AZ91Dマグネシウム合金と樹脂の異材接着を評価すべきである。しかし、接着剤に用いたホットメルトシートは金属に対して良好な接着性を有するため、相手材にホットメルトシートと同種のポリアミド樹

脂を用いた場合でも、せん断試験によってホットメルトシートとポリアミド樹脂の界面で剥離が生じ、接着性に及ぼす金属の表面処理の影響を確認することが困難であった⁹⁾。そこで、本実験では、接着性に及ぼすマグネシウム合金への陽極酸化処理およびレーザー照射の影響を明らかにするため、マグネシウム合金同士での接合を評価し、せん断強度を接合強度とした。

3. 実験結果および考察

3.1 リン酸塩陽極酸化皮膜の接着性

Fig. 1には、リン酸塩陽極酸化処理前後の試料および陽極酸化処理後、希硝酸溶液に5秒間浸漬した試料の表面の走査電子顕微鏡像 (SEM像) を示す。陽極酸化処理前の研磨した試料について、外観は銀白色の光沢を呈しており、表面は比較的平滑であるが、耐水研磨紙による研磨傷が観察された。陽極酸化皮膜は、数 μm から10 μm 径の孔が分散しており、これらの孔は、電解中に発生する火花放電により形成されたものである。一方、希硝酸溶液に浸漬することによって皮膜がエッチングされていることが分かる。なお、孔径は希硝酸溶液への浸漬前後で大きな差異は認められない。

これらの皮膜の接合強度をTable 4に示す。陽極酸化処理試前の研磨した試験片の接合強度が5.2 MPaであり、陽極酸化皮膜の接合強度は5.3 MPaであった。一方、希硝酸溶液浸漬後では6.8 MPaへと向上するが、これは酸性溶液に浸漬することによって表面のゼータ電位がプラスへと変化することに基づいている⁸⁾。なお、以後のレーザー照射実験には、研磨し

Table 1 Chemical composition of AZ91D magnesium alloy.
(mass%)

	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni	Be	Mg
AZ91D	9.00	0.75	0.04	0.04	0.003	0.005	0.0007	0.0015	bal.

Table 2 Anodizing conditions for AZ91 D magnesium alloy.

Electrolyte	Phosphate: 0.22 $\pm$ 0.2 (mol/L) Ammonium salt: pH adjustment Additive: Appropriate amount
Bath pH	10.5 $\pm$ 0.5
Final voltage	400 (V)
Temperature	298 $\pm$ 5 (K)

Table 3 Laser processing conditions.

Wavelength	1064 nm
Spot diameter	60 μm
Defocusing distance	0 mm
Irradiation angle	0°
Current	25 A
Laser output	7 W
Oscillating frequency	50 kHz
Irradiation time	0.01 ~ 0.5 ms
Pitch interval	100 μm

Fig. 1 Secondary electron images of specimens showing anodized AZ91D magnesium alloy with and without post-treatment. (a) Before anodization, (b) Without post-treatment, (c) With post-treatment

Table 4 Joining strengths of AZ91D magnesium alloy with various surface treatment.

Surface treatment	Joining strength (MPa)
Polishing (#1200) None-anodization	5.2
Anodizing from the phosphate solution	5.3
Anodizing from the phosphate solution + Post treatment	6.8

た試料（以後、未処理試料と記す）および接着性を向上させた陽極酸化処理+希硝酸溶液浸漬処理した試料（以後、陽極酸化処理試料と記す）を対象とした。

3.2 レーザ照射

Fig. 2には、陽極酸化処理試料へのレーザ照射の様子を示す。図中の破線内の変色部がレーザ照射領域で、中央の白点がレーザビームの照射部であり、わずかな閃光を伴いながら加工が行われた。未処理試料では、レーザ照射時間が0.01 msよりも短い場合、レーザ照射による加工痕が形成されなかったため、レーザ照射時間を0.01 ms以上に設定した。

未処理および陽極酸化処理試料に対して照射時間0.01 msでのレーザ照射部をマイクロ스코プで観察した結果を**Fig. 3**に示す。未処理試料では、レーザ照射による加工痕が部分的ではあるがわずかに認められた。一方、陽極酸化処理試料では、加工痕がドット状に明瞭に形成されており、この結果は、陽極酸化処理皮膜がレーザ加工性を向上させることを示している。

Fig. 4には、未処理および陽極酸化処理試料へのレーザ照射後の走査電子顕微鏡像（SEM像）を示す。未処理試料について、照射時間0.01 msのレーザ照射では、照射による痕跡はわずかに確認できるが、凹みはほとんど形成されておらず、**Fig. 3(a)**のマイクロ스코プによる観察結果と一致した。照射時間0.05 msでドット状の加工痕が明瞭に認められ、さらに照射時間が長くなると、加工が進行し、より深い凹みが形成された。一方、陽極酸化処理後の試料について、照射時間0.01 msでも陽極酸化皮膜とともに素地のマグネシウムが除去され、明らかに陽極酸化処理皮膜がレーザ加工性を向上させていることがわかる。また、加工痕サイズは場所によって

異なっており、レーザビームのスポットサイズである60 μm を超える加工痕も観察された。照射時間が長くなると、加工が進行し、より深い凹みが形成された。ファイバーレーザの波長は1064 nmであり、金属に対するレーザビームの反射率が高いため¹¹⁾、未処理試料ではほとんど加工痕が形成されなかったが、陽極酸化皮膜がレーザビームの吸収率を向上させ、アブレーション+熱加工が生じ¹²⁾、皮膜とともに素地のマグネシウム合金も加工されたものと思われる。

Fig. 5には、レーザ照射部を断面方向から光学顕微鏡によって観察した結果を示す。照射時間0.01 msのレーザ照射において、未処理試料では、表面に凹みは認められなかった。一方、陽極酸化処理試料では、深さが30 μm 程度の凹みが形成されていた。レーザ照射時間0.05 msでは、未処理試料の表面にも凹みの形成を確認することができる。しかし、陽極酸化処理試料に形成された凹みと比較した場合、深さは浅く、断面観察結果と表面からのSEM観察結果は一致した。このように照射時間が短い場合には、皮膜がレーザ光の反射を抑制し、加工性の向上に寄与することが確認できた。一方、照射時間が長くなるに従い、凹みは深くなり、レーザ照射時間0.5 msでは、皮膜の有無にかかわらず、300 μm を超える深い凹みが形成され、加工深さに対する皮膜の影響が低減された。このように陽極酸化皮膜は短時間のレーザ照射においてより効果的に作用することから、加工時間の短縮やレーザ出力の低減が期待できる。

Fig. 2 Appearance of laser irradiation.

Fig. 3 Optical microscope photograph of the specimens at the laser irradiated surface under the condition of 0.01 ms laser irradiation time.
(a) Before anodization, (b) After anodization

Fig. 4 Secondary electron images of the specimens at the laser irradiated area under the condition from 0.01 ms to 0.5 ms laser irradiation time.

Fig. 5 Cross-sectional macroscopic photographs of each specimen after laser irradiation.

3.3 接着性に対するレーザ照射の影響

陽極酸化処理前後の試料に対して Table 3 の条件に従い、レーザ照射を行った。その後、エタノールによる超音波洗浄を施し、接着を行った。引張試験によって得られた接合強度を Table 5 に示す。未処理試料について、レーザ未照射の接合強度は 2.4 MPa であり、Table 4 に示した同じ研磨を行った試料の接合強度 5.2 MPa と比較し、大幅に低下した。この要因は研磨後の接着までの時間経過に基づいている。Table 4 の値は、研磨後、直ちに接着を行い、引張試験に供した結果を示しているが、Table 5 に示すレーザ照射試料では、研磨後、レーザ照射までに約 3 週間、さらに接着までに 1 週間を要している。このように電気化学的に卑なマグネシウムは大気中への放置によっても容易に表面酸化（腐食）するため、取り扱いには注意する必要がある。なお、接着まで 4 週間を要したが、これは処理後、時間経過による接着性への影響を確認することを目的としている。

次に、レーザ照射による接合強度は、最も短い照射時間 0.01 ms の際に 2.4 MPa で、未照射のそれと同じ値であったが、これは Fig. 4 に示したレーザ照射による加工痕がほとんど形成されないことと一致する。最も長い照射時間 0.5 ms では 3.0 MPa であり、照射時間 0.1 ms において最大の接合強度 3.5 MPa が得られた。Fig. 5 に示した照射時間 0.5 ms のレーザ照射によって深さ 300 μm の孔が形成されているにもかかわらず、接合強度が照射時間 0.1 ms のそれよりも低下しており、接着剤が孔の中まで十分に充填されていないことが予想され、今後、詳細な観察を行う予定である。ちなみに本実験に接着剤として用いたホットメルトシートの膜厚は 50 μm と薄く、開口部の直径 60 μm 、深さ 300 μm の孔に接着剤を完全に充填させることは困難と思われる。

次に、陽極酸化処理試料について、レーザ未照射（陽極酸化処理 + 後処理後、4 週間放置）の接合強度は 6.3 MPa であり、

Table 5 Joining strengths of the laser irradiated specimens before and after anodization.

Laser irradiation time (ms)	Joining strengths (MPa)	
	Non-anodized specimen	Anodized specimen
No irradiation	2.4	6.3
0.01	2.4	6.5
0.05	2.3	9.7
0.1	3.5	10.1
0.5	3.0	8.9

陽極酸化処理 + 後処理直後に接着した接合強度 6.8 MPa よりもわずかに低下した。レーザ照射による接合強度は、最も短い照射時間 0.01 ms の際に 6.5 MPa であり、未照射のそれよりもわずかに向上した。照射時間が長くなるにつれ、接合強度は向上し、照射時間 0.1 ms では 10 MPa を超える接合強度を得ることができた。照射時間 0.5 ms での接合強度は、照射時間 0.1 ms のそれよりも低下することから、未処理試料と同様、300 μm の孔には接着剤が十分に充填されないと思われる。なお、陽極酸化処理試料へのレーザ照射による接合強度は、未処理試料へのレーザ照射による接合強度と比較し、大幅に向上した。未処理試料および陽極酸化処理試料ともにレーザ照射および接着までに要した期間に差異はないことから、電気化学的に活性なマグネシウムおよびその合金を接着に適用する場合、未処理材は室内でも容易に酸化（腐食）し、接着性に悪影響を及ぼす。一方、リン酸塩陽極酸化処理は表面を不活性な状態へ改質するため、耐食性を向上させるばかりでなく、接着性を安定させる効果も有している。特にリン酸塩陽極酸化処理の特徴として、腐食環境下において陽極酸化皮膜のない裸のマグネシウム基材の腐食を防ぐ犠牲防食能がある¹³⁾。このことはレーザ照射によって皮膜が除去され、裸のマグネシウム基材が露出した加工部での腐食を防ぐことを示している。しかし、陽極酸化皮膜がない場合、加工部以外の表面と同様、時間経過に伴い加工部が酸化（腐食）し、加工痕の効果が低減したと考えられる。

最後に本実験においてマグネシウム合金に対してリン酸塩陽極酸化処理 + レーザ照射によって接着性の向上が確認できた。今後は射出成形金型にインサートし、熱可塑性樹脂と射出成形することで接着剤フリーでのマグネシウム合金と樹脂が接合されたマルチマテリアルの作製を行う予定である。

4. 結 言

AZ91D マグネシウム合金の接着性に及ぼすリン酸塩陽極酸化処理およびレーザ照射の影響を検討した結果、陽極酸化皮膜はレーザ光の反射を抑制し、凹み加工を容易にした。その際、レーザによる加工性は照射時間が短い方がより効果的であった。リン酸塩陽極酸化処理した試料に対してレーザ照射時間 0.1 ms による凹み加工によって 10 MPa を超える接合強度を得ることができた。なお、リン酸塩陽極酸化処理は、マグネシウム合金の表面を不活性な状態へ改質するため、未処理材に生じる酸化による接着性の低下を抑制する効果も有している。

謝辞

本研究の一部は、公益財団法人天田財団の一般研究開発助成により実施したこと、また、レーザ照射実験では、株式会社アマダウエルドテックにご協力頂いたことを付記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 今西大介：色材協会誌, **92** (2019), 21-27, 10.4011/shikizai.92.21.
- 2) 中田大貴, 鎌土重晴：表面技術, **71** (2020), 200-204, 10.4139/jfs/71.200.
- 3) T. Miyake; The Japan Research and Development Center for Metals NEWS, No.352 (2016).
- 4) 中田一博：マルチマテリアルの異種材料接着・接合技術, シーエムシー出版, (2018), 54-113.
- 5) 日野 実：表面技術, **71** (2020), 205-211, 10.4139/jfs/71.205.
- 6) 日野 実, 西條充司：表面技術, **69** (2018), 613-615, 10.4139/jfs/69.613.
- 7) 特許第 4686728 号
- 8) 日野 実, 梶田 健, 今井田至世, 西條充司, 金谷輝人：表面技術, **69** (2018), 652-654, 10.4139/jfs/69.652.
- 9) M.Hino, R.Kuwano, N.Nagata, K.Nagata, T.Kanadani: Mater. Science Forum, **941** (2018), 1815-1820, 10.4028/www.scientific.net/MSF.941.1815.
- 10) 日野 実, 村上浩二, 水戸岡豊, 西條充司, 橋本嘉昭, 金谷輝人：軽金属, **67** (2017), 521-527, 10.2464/jilm/67.521.
- 11) レーザ協会編：レーザ応用技術ハンドブック, 朝倉書店, (1987), 79-80.
- 12) M. Hino, Y. Mitooka, K. Murakami, K. Nishimoto and T. Kanadani: Mater. Trans., **52** (2011), 1116-1122, 10.2320/matertrans.MC201005
- 13) K.Murakami, M.Hino, K.Nakai, S, Kobayashi, A.Saijo and T.Kanadani: Mater. Trans., **49** (2008), 1057-1064, 10.2320/matertrans.MC200718