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の影響

日野 実^{a,*}, 梶田 健^{a,b}, 今井田 至世^c, 西條 充司^d, 金谷 輝人^e

^a 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)

^b [現所属] (株)日本製鋼所 広島製作所 (〒736-8602 広島県広島市安芸区船越南 1-6-1)

^c 広島工業大学 大学院工学系研究科 (〒731-5193 広島県広島市佐伯区三宅 2-1-1)

^d 堀金属表面処理工業(株) (〒716-0061 岡山県高梁市落合町阿部 2904)

^e 岡山理科大学 技術科学研究所 (〒700-0005 岡山県岡山市北区理大町 1-1)

Effect of Phosphate Anodizing on Adhesive Property of AZ91D Magnesium Alloy

Makoto HINO^{a,*}, Ken KAJITA^{a,b}, Tessei IMAIDA^c,

Atsushi SAIJO^d and Teruto KANADANI^e

^a Faculty of Engineering, Hiroshima Institute of Technology (2-1-1, Miyake, Saeki-ku, Hiroshima-shi, Hiroshima 731-5193)

^b [Present] Hiroshima Plant, The Japan Steel Works, Ltd. (1-6-1, Funakoshi-Minami, Aki-ku, Hiroshima-shi, Hiroshima 736-8602)

^c Graduate School of Engineering, Hiroshima Institute of Technology (2-1-1, Miyake, Saeki-ku, Hiroshima-shi, Hiroshima 731-5193)

^d Hori Metal Finishing Industry Co., LTD. (2904, Abe, Ochiai-cho, Takahashi-shi, Okayama 716-0061)

^e Research Institute of Technology, Okayama University of Science (1-1, Ridai-cho, Kita-ku, Okayama-shi, Okayama 700-0005)

Keywords : Adhesion, AZ91D Magnesium Alloy, Phosphate Anodizing

1. 緒 言

自動車などの輸送機器分野では、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おり、この差し迫った問題に対応するため、軽金属や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。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¹⁾。さらに異なる材料を組み合わせたマルチマテリアルが、軽量化をはじめ様々な機能を付与することのできる材料として注目されている^{2)~4)}。単一材料からマルチマテリアル化するためには異種材料間の接合が必須であることから、今後、異種材料間での接合技術の重要性が増してくる。

異種材料間の接合に対して接着が多用されているが、接合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合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あるため、長期信頼性の観点から表面処理が必要不可欠であり、現状、生産性の観点より化成処理が多用されている。これまでマグネシウム合金の接着強さに及ぼす化成処理皮膜の影響について検討され、化成処理および接着剤の種類によって接着強度が大きく

異なることが報告されている⁵⁾。一方、著者らは、リン酸塩陽極酸化処理⁶⁾が優れた防食性を有することを示したが、皮膜の接着性については明らかにされていない。

そこで、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-プラスチック異材接合に対応するため、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の影響について検討した。

2. 実験方法

実験には、AZ91D マグネシウム合金(100×20×2 mm, 以下、AZ91D と記す)を使用した。接着では、表面形状に基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 のエメリー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 を主成分とするアルカリ溶液によるデスマットを行った後、リン酸塩を主成分とした電解浴⁷⁾によって直流電源を用い、定電流電解にて行った。最終電圧を 330~400 V まで変化させ、膜厚を調整した。その際、膜厚測定にケット科学研究所製の膜厚計を使用した。電解浴は pH が 10.5 のアルカリ性のため、接着での表面極性の影響を調べるため、陽極酸化処理後に後処理(弱酸性溶液に 5 秒浸漬)を施した試験片も併せて評価した。さらに比較材として化成処理も併せて評価した。なお、化成処理は市販の処理液(グラnder MC-1000, ミリオン化学製)を使用し、標準的な条件で処理を行った。接着剤はホットメルトシート(エルフライン, ポリアミド系, 日本マタイ製, 厚さ 50 μm)を

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

20×20 mm にカットしたものをを用いた。接着方法は、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423 K に保持したホットプレート上に置き、試験片の温度が403 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、本実験では、接着性に及ぼすマグネシウム合金への表面処理の影響を検討するため、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. 結果および考察

図1には、各処理を施した試料の表面および断面の走査電子顕微鏡像(SEM 像)を示し、断面 SEM 像中の矢印は、皮膜と基材の界面を示している。なお、化成処理については、皮膜厚さが薄く、軟質であるため、断面 SEM 像から境界を判断することができなかった。陽極酸化皮膜の厚さは最終電圧によって制御しており、膜厚4 μm では330 V、膜厚7 μm では380 V、膜厚10 μm では400 V に設定した。リン酸塩陽極酸化処理によって得られた皮膜には数ミクロン径の微細孔が多数形成され、それらの微細孔は膜厚の増加とともに拡大している様子が確認できる。これらの孔は、電解中での絶縁破壊の際に発生する火花放電により形成され、断面観察においても表面観察に対応した表面に開口した孔が多数認められた。表面観察で円状に観察される孔は、皮膜中で単純な円筒形ではなく、複雑な形状であり、接着の際、接着剤がこれらの孔に充填されればアンカー効果による接着性の向上が期待できる。一方、化成処理皮膜では、比較的平滑な表面を呈してお

り、皮膜には多数のクラックが生じていた。

表1には、引張試験により得られた接合強度を示す。なお、各条件につき、3 個の試験片を作製し、平均値を接合強度とした。リン酸塩陽極酸化処理皮膜の接合強度は、膜厚の最も薄い4 μm が3.9 MPa、膜厚の最も厚い10 μm が5.3 MPa であり、膜厚の増加とともに接合強度は向上し、皮膜に形成される孔が接合強度に影響していることが示唆される。しかし、孔のない平滑な化成処理皮膜の接合強度が5.0 MPa であることから、接着剤はリン酸塩陽極酸化処理皮膜に形成される孔に対して完全に充填されていないことが予想される。また、化成処理は酸性溶液であるが、リン酸塩陽極酸化処理はアルカリ性溶液であるため、接着性に悪影響を及ぼすことも考えられる。

そこで、リン酸塩陽極酸化処理後に酸洗溶液による後処理を施した場合、すべての膜厚で接合強度は大きく向上し、特に膜厚の最も薄い4 μm では8.3 MPa と2倍以上になり、本実験で行った処理の中で最も高い接合強度が得られた。なお、

Table 1 Joining strengths of AZ91D magnesium alloys with various surface treatment.

Surface treatment	Joining strength (MPa)
Anodizing from the phosphate solution (Film thickness: 4 μm)	3.9
Anodizing from the phosphate solution (Film thickness: 7 μm)	4.9
Anodizing from the phosphate solution (Film thickness: 10 μm)	5.3
Anodizing from the phosphate solution (Film thickness: 4 μm) + Post treatment	8.3
Anodizing from the phosphate solution (Film thickness: 7 μm) + Post treatment	6.3
Anodizing from the phosphate solution (Film thickness: 10 μm) + Post treatment	7.8
Conversion treatment	5.0

↔: Interface between film and substrate

Fig. 1 SEM images of specimens showing various treated surface on AZ91D magnesium alloy.

- (a) Anodizing from the phosphate solution (Film thickness: 4 μm)
- (b) Anodizing from the phosphate solution (Film thickness: 7 μm)
- (c) Anodizing from the phosphate solution (Film thickness: 10 μm)
- (d) Conversion treatment

Fig. 2 Stripped surface of anodized specimens with 4 μm in thickness after tensile testing.

(a) Without post treatment (Dipping in the acid solution after anodizing)

(b) With post treatment

比較材の化成処理は通常、塗装下地として適用されることから、高分子との親和性は問題ないが、リン酸塩陽極酸化処理後に後処理を施すことにより、化成処理の接合強度を上回っており、リン酸塩陽極酸化処理が耐食性のみならず、接着性についても化成処理より優れていることが示唆された。

膜厚の最も薄いリン酸塩陽極酸化処理皮膜について、引張試験後の接着面を図2に示す。後処理を行わない場合、マグネシウム基材に接着剤が部分的に付着しているが、接着剤が付着した部分では、剥離したもう一方の接着面に接着剤が付着しておらず、接着剤とリン酸塩陽極酸化処理皮膜の界面で剥離が生じていた。一方、後処理を行った場合、両方の接着面に接着剤がほぼ全面に付着しており、接着剤が凝集破壊していることが確認され、表1に示す接合強度を支持する結果が得られた。なお、その他の膜厚についても同様の剥離形態であった。このことからリン酸塩陽極酸化処理皮膜の接着性について、皮膜の形態よりも表面の親和性が重要な因子であることが判明した。なお、後処理を行った場合、孔の大きい膜厚 10 μm の接合強度は、孔の小さな膜厚 4 μm のそれよりも低く、予想に反した結果であった。これまでアルミニウム合金-エンジニアリングプラスチック間の接着性に及ぼすアルミニウム合金の表面粗さの影響を調べ、表面粗さ Ra が 0.3 μm よりも粗くなると接合強度が低下することを示した⁸⁾。この要因として、接着部の断面観察から粗い表面の凹部には

接着剤が完全に充填されていないことが判明し、未充填部が剥離の起点となることで接合強度を低下させると推測した。このように接合強度に対して最適な表面粗さが存在し、本実験における膜厚 10 μm の大きな孔に対して接着剤が完全に充填されていないことが予想される。今後、接着後の断面観察等を行い、接着界面での接着剤の状態を明らかにするとともに、シランカップリング処理やレーザテクスチャリング等によって更なる接合強度の向上を図る予定である。

4. 結 言

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の影響について、接着剤にポリアミド系ホットメルトシートを用い、検討した結果、処理したままの皮膜では膜厚の増加とともに接合強度は増加した。火花放電によって皮膜に生じる孔は、膜厚の増加とともに拡大することから、皮膜に形成される孔が接合強度に影響を及ぼすことがわかった。一方、後処理として酸性溶液に浸漬し、表面極性を変化させることによって、全ての膜厚で接着性が大幅に向上した。しかし、特に膜厚の最も薄い 4 μm において、本実験で行った処理の中で最も高い接合強度が得られたため、ポリアミド系ホットメルト接着剤による接合では、皮膜の形態よりも表面の親和性が重要な因子であることが判明した。

(Received August 19, 2018 ; Accepted September 27, 2018)

文 献

- 1) S. Takeda ; *Materia Japan*, **53**, 594 (2014).
- 2) S. Fujikawa, H. Kambe, A. Mizutani ; *J of the JSTP*, **56**, 515 (2015).
- 3) T. Miyake ; The Japan Research and Development Center for Metals NEWS, No.352 (2016).
- 4) BMW i3 Production - Part 3, <https://www.youtube.com/watch?v=htuVoxuMQFQ>
- 5) S. Sekiguchi, C. Otani, M. Takaya ; *J.LILM*, **56**, 156 (2006).
- 6) M. Hino, K. Murakami, T. Hori, T. Kanadani ; *Bosei Kanri (Rust Prev. Control)*, **57**, 271 (2013).
- 7) 酒井宏司, 奥田保廣, 日野 実, 平松 実 ; 特許第4686728号.
- 8) M. Hino, Y. Mitooka, K. Murakami, K. Uragami, J. Takada, T. Kanadani ; *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **59**, 236 (2009).