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後処理の影響

日野 実^{a,*}, 今井田 至世^b, 桑野 亮一^a, 西條 充司^c, 金谷 輝人^d

^a 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)

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

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

^d 岡山理科大学名誉教授 (〒700-0005 岡山県岡山市北区理大町 1-1)

Effects of Phosphate Anodizing and Post-Treatment on Adhesive Property of AZ91D Magnesium Alloy

Makoto HINO^{a,*}, Tessei IMAIDA^b, Ryoichi KUWANO^a, Atsushi SAIJO^c and Teruto KANADANI^d

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

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

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

^d Professor Emeritus, Okayama University of Science (1-1, Ridai-cho, Kita-ku, Okayama-shi, Okayama 700-0005)

Effects of phosphate anodization and post-treatment on the adhesive properties of AZ91D magnesium alloy were evaluated to produce multi-materials for lightening the fabrication of these materials. The AZ91D sheets were anodized in phosphate electrolyte. The joining strength of anodized specimens increased with increasing film thickness. Furthermore, when post-treatment using the pickling solution was conducted after the anodization, each joining strength of the anodized specimens was improved at all film thicknesses. Results demonstrated that the surface topography and chemical affinity of the surface are important factors affecting adhesion of the anodized AZ91D magnesium alloy.

Keywords : Adhesion, AZ91D Magnesium Alloy, Phosphate Anodization, Post-Treatment

1. 緒 言

近年、地球温暖化による気候変動が大きな社会問題となっており、その主要因である温室効果ガス削減に向け、COP21 (国連気候変動枠組条約第 21 回締約国会議)では、温室効果ガスの削減が義務づけられた。そのため、自動車などの輸送機器分野では、CO₂ の排出量削減対策として、車両重量の軽量化が必須の課題となっており、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、高い比強度、比剛性を有していることから、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⁾。しかし、単一材料による軽量化には限界があるため、最近、異なる材料を組み合わせたマルチマテリアルが、新たな軽量化材料として注目されている²⁾。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。

これまで金属-樹脂をはじめとする異種材料間の接合では、ボルト・ナットなどの機械的締結や接着が多用されている。

機械的締結では、高い信頼性が得られる反面、作業面とコスト面での負担が大きいなどの問題点があり、その適用は限定されている。一方、接着は、材料の組合せが自由に選択できるなどの利点がある反面、接合強度にばらつきが生じやすいという問題点がある。金属-樹脂間の接合に対して接着を適用する場合、安定した接着性が得られるように金属表面を改質し、信頼性を向上させる必要があり、特に電気化学的に活性なマグネシウムを輸送機器に適用する場合、長期信頼性の観点から優れた防錆能を有する表面処理が望まれる。著者らは、これまでにリン酸塩陽極酸化処理によって生成される皮膜³⁾が優れた防食性を有するとともに後処理として希硝酸溶液に浸漬することによって接着性が向上することを見いだした⁴⁾。しかし、各膜厚における接着性と後処理の浸漬時間の関係は明らかになっていない。

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および後処理の最適化について検討した。

2. 実験方法

実験には、表 1 に化学組成を示す AZ91D マグネシウム合

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

金(80 × 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 の耐水研磨紙による研磨を施した。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, 表 2 に示した電解条件⁵⁾に従い, リン酸塩陽極酸化処理を行った。定電流電解により, 最終電圧を 330 から 400 V まで変化させることによって膜厚を調整した。その際, 膜厚測定にはケット科学研究所製の膜厚計を使用した。なお, 最終電圧が 330 V で 4 μm , 380 V で 7 μm , 400 V で 10 μm の膜厚が得られることが既報⁴⁾より, 明らかになっている。また, 陽極酸化処理後, 後処理として硝酸溶液(0.091 mol/L)に 5 ~ 60 秒間浸漬した試験片も併せて評価した。さらに陽極酸化処理前の素材についても硝酸溶液(0.091 mol/L)に浸漬し, 併せて評価した。

接着剤には, 20 × 20 mm にカットしたホットメルトシート(エルファイン NT, ポリアミド系, 日本マタイ製, 厚さ 50 μm)を使用した。接着は, 試験片を加熱温度 403 K で 60 秒間保持した後, 試験片の温度が 333 K になるまで徐冷し, 333 K になった時点で常温まで空冷した。なお, 接着方法の詳細は既報⁴⁾に示している。接着後, 引張試験を行い, セン断強度を求めた。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。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, セン断強度を接合強度とした。

3. 結果および考察

3. 1 リン酸塩陽極酸化皮膜の接着性

図 1 には, 陽極酸化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)を示す。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孔が分散して存在し, 膜厚の増加とともに孔は拡大した。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, 断面観察においても表面観察に対応した孔が認められた。また, 各々の孔の形状は単純な円柱状ではなく, 複雑な形であることが断面観察よりうかがうことができる。接着において, 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。

引張試験により得られた接合強度を表 3 に示す。リン酸塩陽極酸化皮膜の接合強度は, 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, 膜厚増加に伴い, 接合強度は向上した。この結果は皮膜に形成される孔が接合強度に影響していることを示している。しかし, 陽極酸化処理試前の耐水研磨紙(# 1200)で研磨した試験片の接合強度が 5.2 MPa であり, 接着性に対してリン酸塩陽極酸化処理の効果はほとんど認められなかった。特に膜厚 4 μm の接着強度は 3.9 MPa と未処理のそれと比較し, 25% も低下した。表

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 AZ91D.

Electrolyte	Phosphate : 0.22 (mol/L) Ammonium salt : pH adjustment Additive : Appropriate amount
Bath pH	10.5
Final voltage	330-400 (V)
Temperature	298 $\pm$ 5 (K)

Table 3 Joining strengths of anodized AZ91D magnesium alloy with various thickness.

Surface treatment	Joining strength (MPa)
Polishing (#1200) None-anodization	5.2
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

Fig. 1 Secondary electron images of specimens showing various thickness of anodized AZ91D magnesium alloy.

(a) Film thickness: 4 μm (b) Film thickness: 7 μm (c) Film thickness: 10 μm (d) Polishing (#1200)

面および断面観察(図 1)より、膜厚 4 μm の陽極酸化処理を施すことによって表面には孔を含む凹凸が形成されているにもかかわらず、接着性が低下する結果は、接着剤が皮膜に形成された孔に充填されていないとともに、リン酸塩陽極酸化皮膜の接着性に対して、アンカー効果以外の因子が存在していることを示唆している。これまでアルミニウム合金の接着性に関して、本実験と同じ接着剤を用いた場合、アルカリ性のリン酸三ナトリウム電解液から得られる陽極酸化皮膜について、陽極酸化処理後、硝酸溶液に数秒間浸漬することによって接着強度が向上することを示した⁶⁾。硝酸溶液に浸漬後も表面形態に大きな差異は認められないことから、接着性に対して表面極性が重要な因子であることが予想される。

そこで、リン酸塩陽極酸化処理後に後処理として硝酸溶液に 5 秒間浸漬した接合強度を表 4 に示す。いずれの膜厚でも接合強度は向上しているが、特に膜厚の最も薄い 4 μm では 3.9 MPa から 8.3 MPa へと 2 倍以上向上しており、接着剤に対する表面極性が極めて重要であることが明らかになった。一方、膜厚 10 μm では 5.3 MPa から 6.8 MPa に向上するものの膜厚 4 μm ほどの効果は認められなかった。この結果は、表面極性ととも陽極酸化皮膜の表面形態が接着性に影響していることを示唆している。なお、表面極性について、前述したアルカリ性のリン酸三ナトリウム電解液から得られる陽

極酸化皮膜も硝酸溶液に浸漬することで接着性が向上するが、アルミニウムの陽極酸化皮膜のゼータ電位は pH 6 以下の酸性領域でプラスに、pH 6 以上でマイナスに変化することが知られている⁷⁾。実験に用いたポリアミド系ホットメルト接着剤は極性の強いアミド基を有しており、硝酸溶液浸漬によって得られるプラスのゼータ電位の表面と分子間力が生じることによって接着性が向上するものと思われる。リン酸塩陽極酸化皮膜も同様に希硝酸溶液処理後、アミド基と分子間力が生じる表面極性に变化したため接着性が向上したものと推測される。

3. 2 リン酸塩陽極酸化皮膜の接着性に及ぼす後処理の影響

リン酸塩陽極酸化皮膜の特徴の一つに腐食環境において皮膜が優先的に溶解し、母材のマグネシウム合金の腐食を抑制する犠牲防食能がある³⁾。本実験における硝酸溶液浸漬は、表面極性を变化させ、接着性の向上に寄与するが、その他にも腐食環境と同様、皮膜を優先的に溶解する作用を有している。そのため、浸漬時間を変化させることによって皮膜の表面形態を変化させることが可能になると思われる。

図 2 には、膜厚を変化させたリン酸塩陽極酸化皮膜に対して硝酸溶液に浸漬した際の浸漬時間による表面形態の変化を示す。硝酸溶液に浸漬すると同時に緩やかに水素ガスが発生し、5 秒間の浸漬によって各試料とも皮膜がエッチングされていることがわかる。しかし、エッチングによる形態は膜厚によって異なっており、膜厚 4 μm の試料が他の膜厚よりもエッチングが促進されていた。これは前述した腐食環境下での皮膜の優先的な溶解に基づいており、すなわち膜厚が薄いほど皮膜に形成された孔を介した基材の影響を受けやすく、皮膜のエッチングが促進されると考えられる。表 4 に示す硝酸溶液に 5 秒間浸漬することによって膜厚 4 μm の接合強度が他の膜厚のそれよりも大幅に向上した結果は、エッチングによる表面形態の変化を反映している。

Table 4 Joining strengths of anodized AZ91D magnesium alloy with post-treatment.

Surface treatment	Joining strength (MPa)
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	6.8

Fig. 2 Secondary electron images of specimens showing various thickness of anodized AZ91D magnesium alloy with and without post-treatment.

浸漬時間が長くなるにつれ、エッチングが促進され、表面に開口した孔径が拡大している様子が確認された。最も薄い膜厚 $4\text{ }\mu\text{m}$ では、浸漬時間 30 秒で皮膜の大部分が溶解しており、浸漬時間 30 秒付近で水素ガスの発生が徐々に増加した。膜厚 $7\text{ }\mu\text{m}$ では浸漬時間 60 秒で皮膜の大部分が溶解しており、皮膜の平均エッチングレートはおおよそ $0.13\text{ }\mu\text{m/s}$ であった。

一方、陽極酸化処理前の研磨試料を硝酸溶液に浸漬した際の浸漬時間による表面形態の変化を図 3 に示す。皮膜のない試料では浸漬すると同時に激しく水素ガスが発生し、5 秒間の浸漬によって、研磨傷の大部分が消失していることから、表面が溶解されたことを示しており、水素ガスの発生状況と一致した。特に Mg 固溶体 (α 相) が優先的に溶解し、金属間化合物である $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (β 相) が粒界に残存した様子が観察された。さらに浸漬時間が長くなるにつれ、溶解が進行し、表面が荒れる様子を確認することができる。

表 5 には、皮膜のない研磨試料および膜厚の異なるリン酸塩陽極酸化皮膜に対して希硝酸溶液への浸漬時間を変化させた際に得られた接合強度を示す。皮膜のない研磨試料について、硝酸溶液に未浸漬の試料の接合強度は 5.2 MPa であるの

に対して、硝酸溶液に 5 秒浸漬した試料のそれは 5.3 MPa であり、浸漬前の研磨試料と同程度であった。一方、10 秒浸漬した試料の接合強度は、 3.8 MPa と多きく低下し、以後、浸漬時間が長くなるにつれ、徐々に低下した。表面観察より、浸漬時間が長くなるにつれ、エッチングが進行し、表面が荒れるにもかかわらず、接合強度が低下する要因として、エッチングによって生じたスマットに基づいている。なお、水酸化ナトリウム溶液によってデスマットを行うことにより、接合強度は改善するが、アルカリ性溶液であるため、未処理の研磨試料の接合強度よりも低下した。

次に、リン酸塩陽極酸化処を行った試料について、膜厚 $4\text{ }\mu\text{m}$ では浸漬時間が 10 秒までは時間の増加とともに接合強度が増加し、浸漬時間 10 秒で接合強度 11.9 MPa が得られた。さらに浸漬時間を延長すると接合強度は逆に低下した。また、膜厚 $7\text{ }\mu\text{m}$ では浸漬時間が 20 秒までは時間の増加に伴い、接合強度が増加し、浸漬時間 20 秒で接合強度 11.5 MPa を示し、さらに浸漬時間が増加すると接合強度は低下した。膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ についても同様の傾向を示し、浸漬時間 30 秒で接合強度 11.9 MPa が得られ、各膜厚における接合強度の最大値は $11.7 \pm 2\text{ MPa}$ の範囲内であった。

以上の結果から、接合強度を増大させるためには硝酸溶液への浸漬による皮膜のエッチングが重要であり、膜厚の増加に伴い、浸漬時間を増加させる必要があることがわかった。また、皮膜に生成した孔に着目すると、図 2 に示した表面形態より、エッチングによって表面に開口した孔が拡大しており、孔が拡大することによって接着剤が充填されることで接合強度が向上したと推測される。陽極酸化処理前の研磨試料および膜厚 $4\text{ }\mu\text{m}$ のリン酸塩陽極酸化皮膜について、引張試験後の接着面を図 4 に示す。陽極酸化処理前の研磨試料では、接着剤が全て片面側に付着しており、AZ91D 合金基材と接

Fig. 3 Secondary electron images of specimens showing AZ91D magnesium alloy with and without post-treatment. (a) No treatment (b) Dipping time: 5s (c) Dipping time: 30s (d) Dipping time: 60s

Table 5 Joining strengths of anodized film thickness and dipping time for post-treatment.

Post-treatment time (s)	Joining strength (MPa)					
	0	5	10	20	30	60
Polished specimen without anodizing	5.2	5.3	3.8	-	3.2	-
Anodized film thickness : $4\text{ }\mu\text{m}$	3.9	8.3	11.9	7.5	-	-
Anodized film thickness : $7\text{ }\mu\text{m}$	4.9	6.3	8.5	11.5	9.2	-
Anodized film thickness : $10\text{ }\mu\text{m}$	5.3	6.8	9.4	7.9	11.9	6.9

Fig. 4 Stripped surface of anodized specimens with $4\text{ }\mu\text{m}$ in thickness after tensile testing. (a) Polishing (#1200) (b) Without post treatment (c) With post-treatment for 20s

Fig. 5 Stripped surface of anodized specimens with 10 μm in thickness with post-treatment for 30 s after tensile testing.

着剤の界面で剥離が生じていた。リン酸塩陽極酸化皮膜について、硝酸溶液への浸漬を行わない場合、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、研磨試料と同様、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、硝酸溶液浸漬を行った場合、両方の剥離面に接着剤がほぼ全面に付着しており、接着剤層の内部で破壊が生じる凝集破壊が確認され、接合強度を反映した剥離形態であった。

図5には、接合強度の高い値が得られた膜厚 10 μm 、浸漬時間 30 秒の引張試験後の剥離面を示す。剥離面の一部に相手材の陽極酸化皮膜が付着しており、この結果は接着剤と皮膜間での接合が強固であることを示している。

以上、陽極酸化皮膜の膜厚、硝酸溶液浸漬時間を制御することによって、皮膜の表面極性ならびに形態を接着に適した

表面に改質することが可能になり、研磨した試料よりも接合強度を 2 倍以上向上させることができた。今後は、腐食環境における二次接着性の評価を行い、接着耐久性に及ぼす影響を明らかにする予定である。

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後処理の影響を検討した結果、陽極酸化処理したままの皮膜では、膜厚の増加とともに接合強度が増加した。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、後処理として硝酸溶液に浸漬し、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向上した。さらに硝酸溶液への浸漬時間を変化させることによって各膜厚において 10 MPa を超える接合強度を得ることができた。このことから、ポリアミド系ホットメルト接着剤を用いた接着では、表面の親和性ととも表面形態の制御が重要であることが判明した。

(Received October 30, 2019 ; Accepted January 9, 2020)

文 献

- 1) T. Sato ; *J of Japan Institute of Light Metals*, **66**, 433 (2016).
- 2) S. Fujikawa, H. Kambe, A. Mizutani ; *J of the JSTP*, **56**, 515 (2015).
- 3) K. Murakami, M. Hino, M. Hiramatsu, K. Nakai, S. Kobayashi, A. Saijo and T. Kanadani ; *Mater. Trans.*, **48**, 3101 (2007).
- 4) M. Hino, K. Kajita, T. Imaida, A. Saijo and T. Kanadani ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **69**, 652 (2018).
- 5) K. Sakai, Y. Okuda, M. Hino and M. Hiramatsu ; JP 4686728 (2008).
- 6) M. Hino, R. Kuwano, N. Nagata, K. Nagata and T. Kanadani ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **67**, 691 (2016).
- 7) K. Kuroda ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **46**, 415 (1995).