

# レーザープロセッシングを利用したマグネシウム合金－プラスチック異材接合によるマルチマテリアルの創成

広島工業大学 工学部 機械システム工学科  
教授 日野 実

(平成 29 年度 一般研究開発助成 AF-2017217)

キーワード：異材接合，マグネシウム合金，マルチマテリアル

## 1. 研究の目的と背景

自動車などの輸送機器分野では、CO<sub>2</sub> 排出量削減・低燃費化への対策として、使用する材料に対して軽量化が要求されている。この差し迫った問題に対応するため、高強度アルミニウム合金などの軽金属、エンジニアリングプラスチックなどの軽量材料ならびに高張力鋼やホットスタンピングによる 1800 MPa 級の鉄鋼材料等の適用が拡大している<sup>1)</sup>。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いるため、現在、輸送機器分野では、車両の軽量化効果の大きな材料として、その適用は年々増加している<sup>2)</sup>。

一方、近年、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新しい概念の材料として注目されている<sup>3)</sup>。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が重要になると推測される。現在、異種材料間の接合に対して、信頼性の観点より、ボルトやナットによる機械的締結が多く適用されているが、生産性が低く、生産コストが高いなどの問題点もある。そのため、自動車、電気・電子機器、航空機部品の加工・組立において、接着剤を利用した異種材料の接合が適用されている。しかし、接着の問題点として、接合強度にばらつきが生じやすく、信頼性に問題がある<sup>4)</sup>。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、これまで著者らによって開発されたリン酸塩陽極酸化処理<sup>5)</sup>が優れた防食性を有する表面処理法として、現在、自転車部品や釣り具などのレジャー製品およびオートバイなどの輸送機器を中心に適用され、製品の信頼性向上に寄与している。

本研究では、軽量化効果の期待できるマグネシウム合金とエンジニアリングプラスチックを接合したマルチマ

テリアルの創成を目的とし、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加工の影響を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 陽極酸化処理

実験には、表 1 に化学組成を示した AZ91D マグネシウム合金(100×20×2 mm, 以下、AZ91D 合金と記す)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 合金板材に対して#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、表 2 に示した電解条件<sup>6)</sup>に従い、陽極酸化処理を行った。膜厚は最終電圧を 330~400V まで変化させることによって調整し、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。続いて陽極酸化処理後に後処理(硝酸溶液(0.091mol/L)に浸漬)を施した試験片も併せて評価した。また、得られた陽極酸化皮膜の表面および断面観察を行った。

### 2.2 レーザ照射

研磨したままの試料および陽極酸化処理を行った試料に対して、ファイバーレーザーマーカ(最大出力 20W, (株)アマダミヤチ製)を用い、表 3 に示す条件に従い、ドット加工を行った。

表 2 陽極酸化処理の条件

電解液	リン酸塩:0.22±0.2(mol/L) アンモニウム塩:pH 調整 添加剤:適量
浴 pH	10.5±0.5
最終電圧	330~400 (V)
浴温	298±5 (K)

表 1 AZ91D マグネシウム合金の化学組成 (重量 %)

	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.

### 2・3 接着方法

接着剤はホットメルトシート(エルファイン NT, ポリアミド系, 日本マタイ製, 厚さ 50  $\mu\text{m}$ )を 20 $\times$ 20mm にカットしたものをを用いた. 図 1 には, 接着方法の概略を示す. 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 423K に保持したホットプレート上に置き, 試験片の温度が 403K に達した時点で接合部に 20N 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 20N の錘をのせ, 試験片の温度が 333K になるまで保持した. 333K 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.

### 2・4 接合性の評価

接着後, 図 2 に示す引張試験を行い, せん断強度を求めた. 試験条件はチャック間距離 100mm, 引張速度 0.5mm/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およびレーザー照射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.

表 3 レーザ照射条件

波長	1064 nm
照射部直径	60 $\mu\text{m}$
焦点外し距離	0 mm
照射角度	0 $^{\circ}$
電流	20 A
周波数	50 kHz
照射時間	0.01, 0.05, 0.1, 0.5
ピッチ間隔	100 $\mu\text{m}$

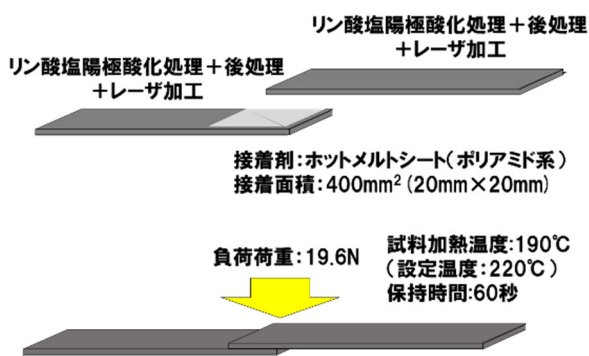


図 1 接着方法の概略

## 3. 実験結果および考察

### 3・1 陽極酸化皮膜の接着性

耐水研磨紙によって表面を研磨した AZ91D 合金に対して, 前処理(酸洗, デスマット)を行った後, 表 2 に示す条件に従い, 陽極酸化処理を行った. 電解を開始すると, 数秒間で試料表面が白色に変化し, 皮膜生成を確認するこ



図 2 引張試験の様子

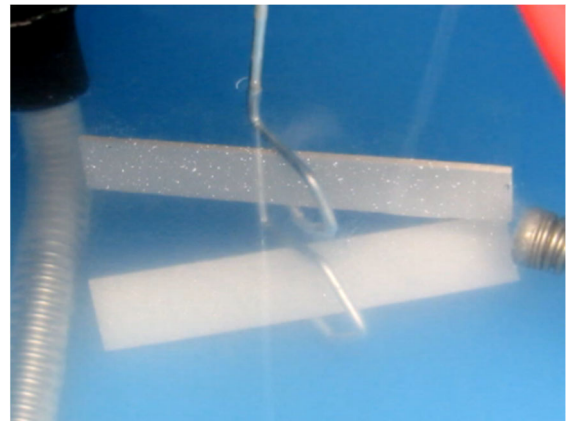


図 3 陽極酸化処理の様子

とができる. また, 試料全面から酸素ガスが発生するが, 時間が経過し, 皮膜が成長するに従い, ガスの発生は増加する. その後, 電圧が上昇し, 試料表面が酸化皮膜で覆い尽くされると, その酸化皮膜によって試料の表面抵抗が増加し, 電流が低下するとともにガスの発生が減少する. さらに電圧がおよそ 200V まで上昇すると図 3 に示したように試料表面ではほぼ均一に火花放電(スパーク)が発生し, 絶縁破壊が生じる. それと同時に通電が回復し, 電流は設定値に近づき, その後, 電圧の上昇に伴い, 酸化皮膜の膜厚が増大する.

図 4 には, 研磨のままの試験片および膜厚を変化させた陽極酸化皮膜の表面および断面 SEM 像を示す. 研磨した試験片には研磨の際に生じた研磨傷が観察されるが, 平坦な表面であることがわかる. 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.

表 4 には引張試験によって得られた接着試験片の接合強度を示す. 陽極酸化皮膜の接合強度は, 膜厚の最も薄い

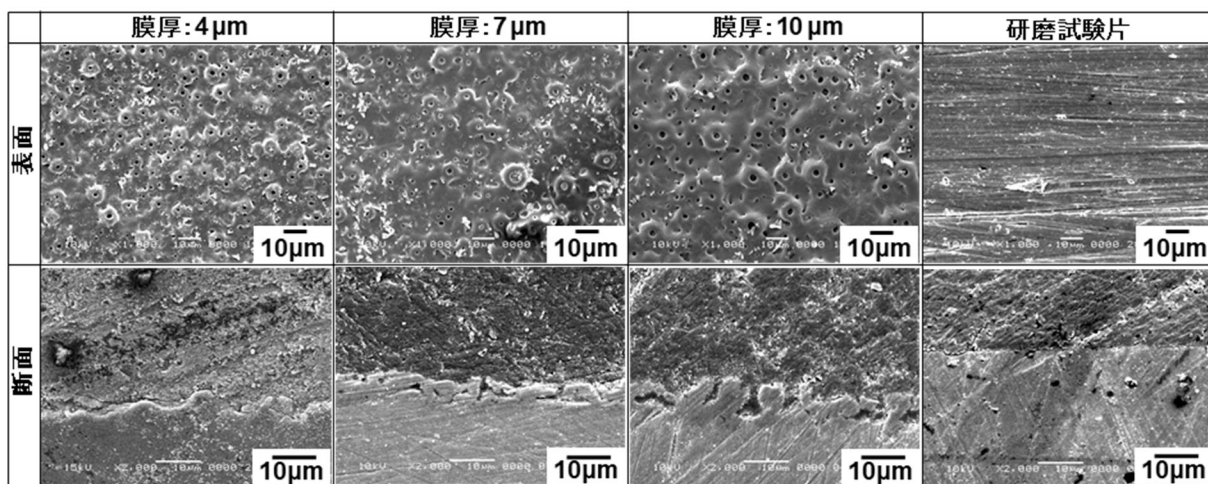


図4 陽極酸化皮膜の表面および断面 SEM 像

表4 陽極酸化皮膜の接合強度

表面処理	接合強度 (MPa)
陽極酸化処理(膜厚:4 μm)	3.9
陽極酸化処理(膜厚:7 μm)	4.9
陽極酸化処理(膜厚:10 μm)	5.3

表5 陽極酸化皮膜+後処理の接合強度

表面処理	接合強度 (MPa)
陽極酸化処理(膜厚:4 μm)+後処理	8.3
陽極酸化処理(膜厚:7 μm)+後処理	6.3
陽極酸化処理(膜厚:10 μm)+後処理	7.8

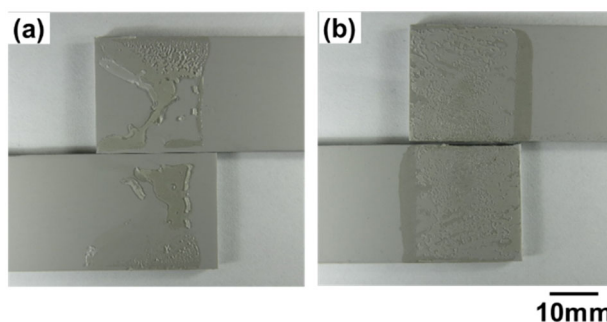


図5 陽極酸化皮膜4 μmの接着試料の引張試験後の外観 (a)後処理なし (b)後処理あり

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。表面および断面観察(図4)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、本実験と同じホットメルト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<sup>7)</sup>。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5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7.8 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。

膜厚4 μmの陽極酸化皮膜について、後処理を行った場合と行っていない場合での引張試験後の剥離面を図5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、接着剤と陽極酸化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、接合強度を支持する結果が得られた。

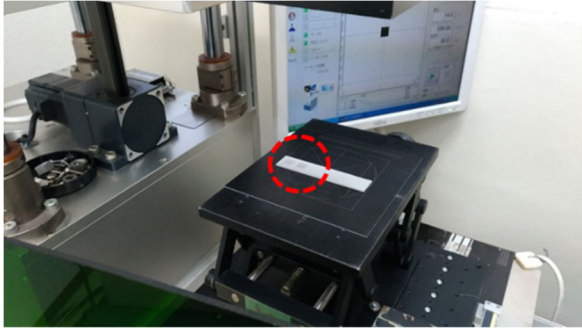


図6 レーザ照射の様子

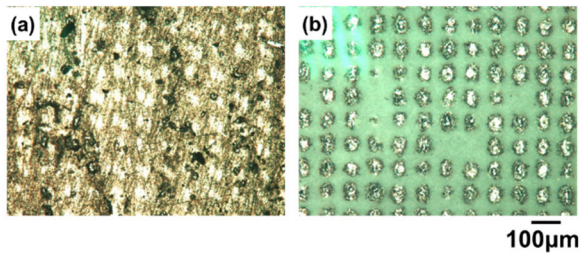


図7 レーザ照射時間 0.01 ms での加工後のマイクロスコブによる観察結果  
(a)陽極酸化処理なし (b)陽極酸化処理あり

### 3・2 レーザ照射

図6には、膜厚  $10\mu\text{m}$  の陽極酸化処理を行った AZ91D 合金へのレーザ照射の様子を示す。破線で囲まれた部分にレーザが照射されている。レーザ照射時間が 0.01 ms よりも短い場合、照射部の外観に大きな変化は認められなかった。しかし、レーザ照射時間が増加するにつれ、レーザ照射痕が形成された。図7には、陽極酸化処理有無の試験片に対して、レーザ照射時間 0.01 ms の条件でレーザ照射した表面をマイクロスコブによって観察した結果を示す。陽極酸化未処理の表面では僅かなレーザ照射痕が認められる一方、陽極酸化処理を行った試料の表面では、規則正しい

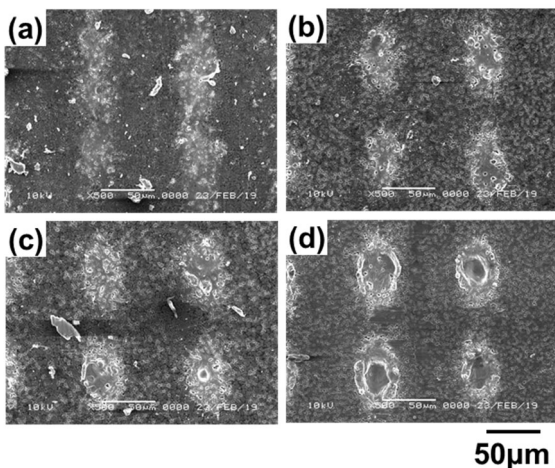


図8 陽極酸化未処理の研磨面へのレーザ照射部のSEM像 (a)レーザ照射時間:0.01 ms (b):0.05 ms (c):0.1 ms (d):0.5 ms

照射痕が形成されていた。このように同じレーザ照射条件下であるにもかかわらず、試験片に形成された照射痕は、陽極酸化処理の有無によって大きく異なった。

図8には、未処理の研磨のままの AZ91D 合金へのレーザ照射後の SEM 像を示す。図には示していないが、レーザ照射時間が 0.01 ms よりも短い場合にはレーザ照射による試験片の変化は認められなかった。照射時間 0.01 ms では、僅かな加工痕が観察されるが、ディンプルは形成されない。照射時間の増大に伴い、ディンプルが形成され、その深さが増大した。

一方、陽極酸化処理したマグネシウム板へのレーザ照射後の SEM 像を図9に示す。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ている。図8に示した陽極酸化皮膜のない未処理の場合では、同じ照射時間ではほとんど加工することができないことから、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。さらに照射時間が増大するにつれ、未処理の場合と同様にディンプルの深さが増大し、照射時間 0.5 ms では深いディンプルを得ることができた。このように陽極酸化皮膜はマグネシウム合金の耐食性を向上させるばかりでなく、波長 1064 nm のレーザビームに対する反射率を低下させ、短い照射時間でもディンプル加工を可能にした。レーザ照射による表面凹凸の付与は、アンカー効果に基づく接着性の向上に寄与することが予想される。

### 3・3 接着性に及ぼすレーザ照射の影響

表6には、各種接着試験片の引張試験で得られた接着強度を示す。陽極酸化処理を行っていない研磨のままの試験片について、0.01 ms のレーザ照射時間による接着強度は 5.1 MPa であった。この短時間のレーザ照射では、図8に示すように試料表面がほとんど変化しなかったため、接着強度はレーザを照射しなかった試験片のそれとほぼ同じ値であった。レーザ照射時間の増加とともに、接着強度は向上した。これは図8に示すようにレーザ照射によって生

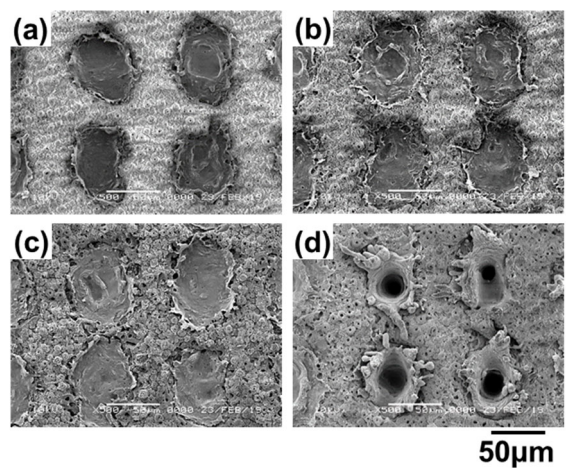


図9 陽極酸化処理の表面へのレーザ照射部のSEM像 (a)レーザ照射時間:0.01 ms (b):0.05 ms (c):0.1 ms (d):0.5 ms

表6 陽極酸化処理前後の試験片へのレーザー照射による接合強度

レーザー照射時間	陽極酸化未処理	陽極酸化処理
0.01 ms	5.1 MPa	7.9 MPa
0.05 ms	5.5 MPa	8.7 MPa
0.1 ms	6.1 MPa	7.3 MPa
0.5 ms	7.4 MPa	11.8 MPa

じたくぼみの深さが、照射時間の増加とともに拡大し、アンカー効果が作用したことに起因する。

次に、陽極酸化処理した試験片に関して、0.01 msのレーザー照射時間による接合強度は7.9 MPaであり、この値は、レーザー照射なしの試験片の接合強度よりも低かった。図9 (a) に示すように0.01 msのレーザー照射時間後に形成されたくぼみは深くない。密着性向上に寄与する陽極酸化皮膜がレーザー照射により除去されたため、0.01 msのレーザー照射時間後の接合強度は、レーザー照射を行わない場合と比較して低下したものと考えられる。一方、接合強度は、レーザー照射時間の増加とともに向上するが、これは図9に示すようにくぼみの深さが、照射時間の増加とともに深くなり、陽極酸化皮膜のない場合と同様、アンカー効果が作用したことに起因する。0.5 msのレーザー照射時間で処理された試験片の接合強度は11.8 MPaであり、この値は目標値である10 MPaを超えた。この優れた接合強度は、図9 (d) に示すように陽極酸化皮膜と50  $\mu$ mを超える深いくぼみの組み合わせによるものと思われる。

図10には、陽極酸化皮膜に対してレーザー照射を行った試験片の剥離面を示す。剥離面の接着剤について、0.05 msのレーザー照射時間の試験片では部分的に付着している。一方、0.5 msのレーザー照射した試験片では、剥離した両面に接着剤が付着しており、この剥離面の接着状態は接合強度と一致した。

最後に陽極酸化皮膜に照射時間0.5 msのレーザー照射を行い、接着剤に常温硬化型2液アクリル弾性接着剤を用い、各種エンジニアリングプラスチックを接着した後、引張試験を行った結果、エンジニアリングプラスチックが破断することを確認した。この結果は、両者間の接着強度がエンジニアリングプラスチックの引張強度を上回っていることを示しており、本研究で提案した陽極酸化処理+レーザー照射は、マグネシウム合金-エンジニアリングプラスチックを接合したマルチマテリアルの創成に向けて有効な手法と思われる。

#### 4. 結言

マルチマテリアルを創成するため、マグネシウム合金とエンジニアリングプラスチックなどの異種材料を接合する際の接着特性に対するマグネシウム合金の表面処理およびレーザー照射の影響を検討した。AZ91Dマグネシウム合金にリン酸塩陽極酸化を行うことによって多数の微細

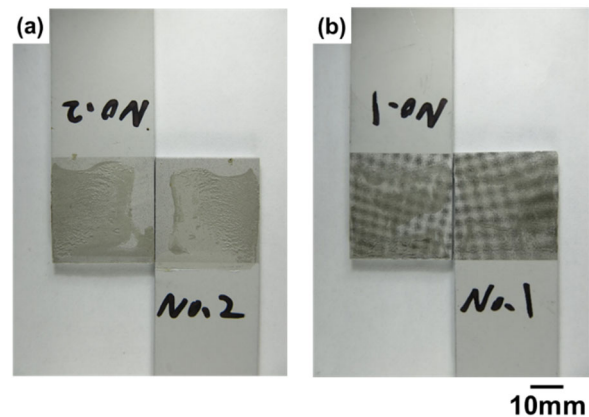


図10 陽極酸化皮膜+レーザー照射した試験片の剥離面 (a)レーザー照射時間:0.05 ms (b):0.5 ms

な孔を有する陽極酸化皮膜を形成することができた。しかし、この皮膜の表面極性が接着に適していないことがわかった。希硝酸溶液に浸漬する後処理は、皮膜の接着特性を大幅に改善することが明らかになった。陽極酸化処理による皮膜はレーザー光の吸収を向上させ、ディンプル加工を容易にした。また、後処理を施した陽極酸化皮膜にディンプル加工を行うことによって接着強度を未処理のそれと比較し、2倍以上向上させることができ、マグネシウム合金-エンジニアリングプラスチック接合によるマルチマテリアル創成に有用な手法として期待される。

#### 謝辞

本研究は、公益財団法人天田財団の平成29年度一般研究開発助成(AF-2017217)を受けて実施されたものであり、厚く謝意を表します。また、本研究を遂行するにあたり、ご協力頂いた広島工業大学の桑野良一准教授に厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) M. Hino, Y. Mitooka, K. Nagata, T. Kanadani: J of Japan Laser Processing Soc., 22 (2015), 159.
- 2) S. Takeda: Materia Japan, 53 (2014), 594.
- 3) T. Miyake: The Japan Research and Development Center for Metals NEWS, No.352 (2016)
- 4) T. Yamada, K. Himuro, K. Yamamoto, C. Sato: Proc. 48<sup>th</sup> Cong. The Adhesion Society of Japan, p.199 (2010).
- 5) 日野 実・西條充司: 表面技術, 69 (2018), 613.
- 6) 特許第 4686728号: 酒井宏司・奥田保廣・日野 実・平松 実
- 7) M. Hino, R. Kuwano, N. Nagata, K. Nagata, T. Kanadani: Materials Science Forum Vols. 941 (2018), 1815.
- 8) K. Kuroda: J. Surf. Finish. Soc. Jpn., 46 (1995), 415.