

# マグネシウム合金と樹脂の接合による 革新的軽量材料の開発とその変形加工特性

東京電機大学 理工学部 理工学科機械工学系 渡利 久規

## 1. はじめに

近年、地球温暖化に伴う温室効果ガスの削減目標の達成に向けて、これまで以上に自動車部品の『軽量化』技術が必要とされてきている。特に、近年では、急速に開発が進んできている電気自動車(EV)の開発において電池の重量の軽減とともに部品の革新的な軽量化によって、一充電時あたりのEVの航続距離を向上させることが期待されている。

さらに、軽量化のみならず自動車と歩行者の『衝突安全性』を保障させる二つの課題に対応できる材料の配置や設計が求められており、製造現場においては、これらの要求に応えるための取り組みが継続的に進められている。

本研究では実用金属中最も軽量であるマグネシウム(Mg)合金と樹脂を接合した積層材料に関する基礎研究を提案する。すなわち、樹脂/Mg合金複合材料の開発である。このような革新的軽量材料の開発を進めるためには、金属と樹脂の接合機構の解明を行い、樹脂/Mg合金複合材料の成形を量産化するための温間プレス成形技術を確認し、革新的な軽量の複合材料の実用化を目指すことが必要であると考えられる。以上のように、本研究課題を進めていくことは、CO<sub>2</sub>等の温室効果ガスの排出削減に対応できる環境にやさしいものづくり社会の形成に貢献できるものと考えられる。

## 2. 目的

本研究では、Mg合金と樹脂の接合による新しい革新的軽量材料の創製を実現するために、市販のMg合金よりもアルミニウム(Al)の含有量の多いMg合金の結晶を制御することによって、金属間化合物の晶出を利用し、Mg合金の表面をミクロンオーダーで粗面化した。また、この粗面化したMg合金と樹脂(PA6:ナイロン6)の間にシランカップリング処理を施し、機械的な接合だけでなく、化学結合(共有結合)によって金属と樹脂の接合力を向上させることを目的とした。さらに、この接合した樹脂(PA6)/Mg合金複合材料の素材を温間で成形し、提案した接合法の有効性を明らかにすることを目的として研究を行った。

本研究の具体的な数値目標としては、まず双ロール法を用いて、Al含有量が9%を超えるMg合金の製造においては、引張強さで350MPa以上を有するMg合金の板材を製造することを目指した。次に、接合した素材の引張せん断試験における限界せん断応力を25MPa以上、また、接合材の温間におけ

る成形性の向上を実現することを目標として研究を行った。

## 3. 実用的な価値、実用化の見込など

本研究の結果、実用化に対して有効な複数の結果を得ることができた。以下の点について今後さらに調査をすすめることで実用化に近づくと考えている。

- (1)高Al含有Mg合金の急冷凝固におけるMg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>などの金属間化合物の析出物の制御を用いてMg合金の粗面化(微細な凹凸の形成)へ応用することができる。
- (2)Mg合金の酸化被膜構造の解明とシランカップリング剤の効果を最大限にする酸化膜の形態の制御方法の解明
- (3)曲げ成形加工を行っても、剥離しない接合の界面機構の解明

以上の3点に着目し、実用化を図ることが重要であると考えている。これまで得られた具体的なデータからは、カップリング剤+Mg合金の粗面化技術によって、カップリング剤がない場合と比較して、界面の最大せん断応力は、25%~85%程度向上することが明らかになり実用的に価値があることが判明した。

## 4. 研究内容の詳細

### 4.1 双ロール鋳造における高強度Mg合金製造実験

図1に実験に使用した双ロールキャスターの概略図を示す。本研究で作成を目標としている複合材料の基材となるMg合金としてAM100, AM110, AM120, AM130の双ロール鋳造材を検討した。表1に実験で使用した横型双ロールキャスターの装置の諸元を示す。

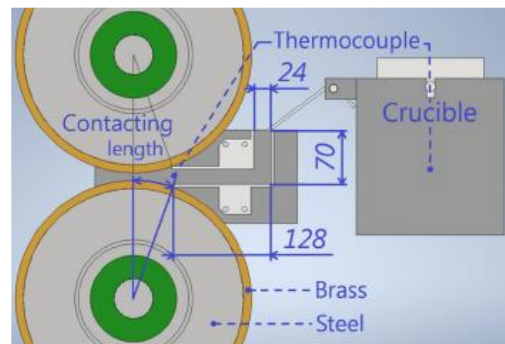


図1 横型双ロールキャスター概略図

表 1 横型双ロール装置諸寸法

ロール直径D [mm]	300
ロール幅B [mm]	150
ロール周速度V [m/min]	3, 6, 9, 12
ロール接触長さ Lc [mm]	50
ロール材料	純銅

#### 4.2 Mg合金の製造実験結果

実際に双ロール鋳造実験で得られた高強度 Mg合金のロール周速と板厚の関係を図2に示す。

図2より、ロール周速度を 3m/min~12m/min まで変化させると板厚は、3mm~6 mmまで変化する。本実験では製造する Mg 合金/樹脂のクラッド比に合わせてロール周速を変化させればよいことを明らかにした。

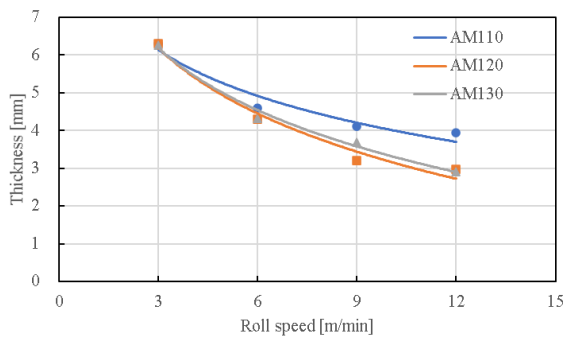


図2 ロール周速と板厚の関係

#### 4.3 双ロールキャスト材の機械的性質

本実験では、双ロール鋳造により急冷凝固させた高濃度 Al合金をクラッドの基材として使用し、Mg合金/樹脂の軽量の複合材料を作成することを目指している。本実験で得られた鋳造まま材の機械的性質等をまとめたものを表2に示す。

表 2 ロールキャスト材の機械的性質

	0.2% Proof Stress [MPa]	Tensile Strength [MPa]	Elongation [%]
AM100	190	250	5
AM110	209	271	7
AM120	235	330	8.5
AM130	281	404	9

この結果より当初の数値目標である引張強さで 350MPa 以上を目指すためには、Al の含有量が 12.5%程度が必要になることがわかった。本研究では鋳造まま材での結果であるため、実際の展伸材としての利用の際には、双ロール鋳造の後に 250°C 以上の温間圧延によって伸びを改善できる。

#### 4.4 金属間化合物の析出と表面処理の状況

本研究ではシランカップリング剤を用いて接合する Mg 合金鋳造材の表面状態を金属間化合物の析出によって制御することを考え、実際の双ロール鋳造材の熱処理によって、金属の表面の凹凸の状態と熱処理条件の関係について調査した。一例として、AM100 を双ロール鋳造材の溶体化処理した後に、 $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相の析出状態を変化させた試料を作製するため、表3に示す条件で時効処理を行った。さらに、 $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相の析出状態を変化させた試料を作製するため、また、酸洗時の残存物を除去することを目的とした脱スマット処理を行った。表面の粗面化にも脱スマット処理は影響を及ぼすと考えられるため、表面の観察と断面曲線の取得を行った。表面の粗面化のための処理条件を表4に示す。

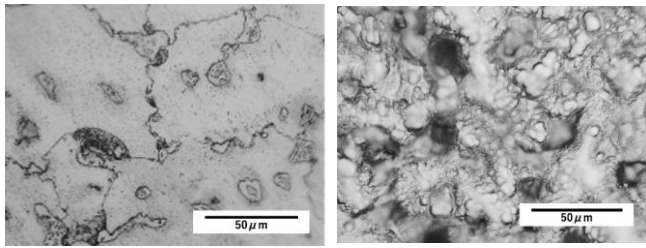
表3 熱処理の条件

熱処理	温度 / K	時間 / ks	冷却方法
溶体化処理	693	86.4	強制冷却
時効処理 (連続析出)	633	28.8	
時効処理 (不連続析出)	478	86.4	

表 4 表面処理の条件

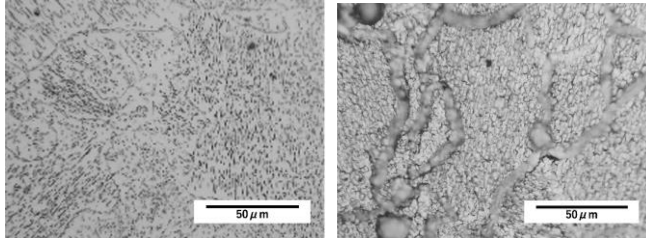
Composition	Concentration / wt%	Holding time / s		
酸洗 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	10.0	120	180	240
脱スマット処理 NaOH	5.0	180	-	-

酸洗、脱スマット処理後は、光学顕微鏡を用いて試験片の表面を観察した。全試験片において、触針先端の曲率半径 2  $\mu$ m, 先端角度 60° の表面粗さ試験機 (SE300, Kosaka Laboratory Ltd.) を用いて表面粗さの測定を行った。図3, 図4, 図5にそれぞれ、F材、連続析出の条件の T6材、不連続析出の条件の T6材の酸洗い前の結晶組織と 3分間酸洗いした後の試験片の結晶組織を示す。図3(a)および図3(b)に F材の酸洗い前および酸洗後の組織を、図4(a)の熱処理材 (不連続析出条件) の組織、図4(b)に酸洗後の結晶組織を、図5(b)の酸洗後の結晶組織をそれぞれ示す。



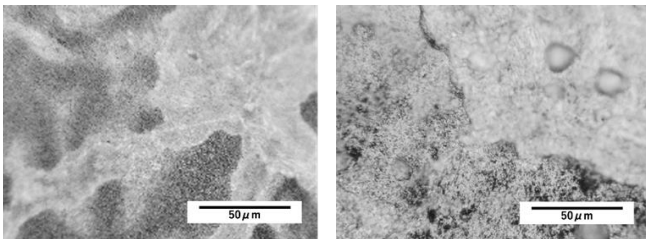
(a) 铸造まま材 (b) 180秒酸洗後

図3 铸造まま材および酸洗後の組織



(a) 連続析出材 (b) 時効処理後180秒酸洗

図4 熱処理材および酸洗後の組織



(a) 不連続析出材 (b) 時効処理後180秒酸洗

図5 熱処理材および酸洗後の組織

この結果から、図 4(b)の連続析出の条件で酸洗後の結晶組織は、粒界に溝のような高さの違いが観察されている。一方、粒内は細かく均一に腐食して、酸洗によって均一な粗面化ができたことが確認できた。表 5 に熱処理の条件と酸洗の時間による Mg 合金の表面の最大粗さを計測した結果を示している。図 6 に連続析出の条件で 180 秒酸洗した場合の表面の断面プロファイルの一例を示している。この場合の最大高さは約 $2\mu$ 程度であり、粒内は $1\mu$ より微細な凹凸ができることが確認された。この状態でシランカップリング剤を用いて、樹脂と接合すれば強固な接合になることが明らかになった。

#### 4.5 Mg 合金/樹脂複合材実験および解析

従来、接着接合部の強度を評価するためには、単純重ね継手、二重重ね継手を用いて試験が行われてきた。図 19 の単純重ね継手の場合、接合面が単一のため同条件での接合が容易であるが、板厚の増加に伴い接合部に偏心曲げモーメントが作用し、継手部分の力学的状態は単純せん断とは異なる状況になる。一方、図 20 の二重重ね継手の場合、偏心モーメントは生じず変形し

表 5 熱処理条件と酸洗の時間と表面粗さ

酸洗時間 / s	脱スマット時間 / s	熱処理	
		平均粗さ / $\mu$ m	
120	—	As-cast	0.988
		Aged(continuous)	0.329
		Aged(discontinuous)	0.435
180	—	As-cast	1.923
		Aged(continuous)	0.463
		Aged(discontinuous)	0.688
240	—	As-cast	2.079
		Aged(continuous)	0.932
		Aged(discontinuous)	0.914
120	180	As-cast	1.031
		Aged(continuous)	0.188
		Aged(discontinuous)	0.352

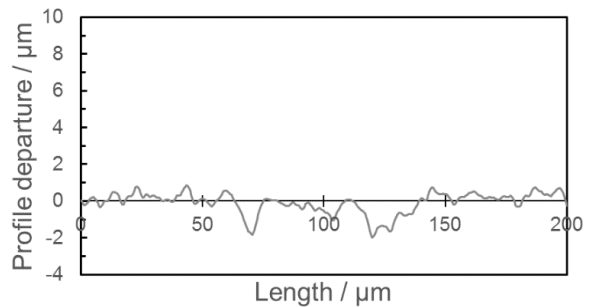


図5 酸洗後のAM100合金の断面  
(633 K for  $28.8 \times 10$  ks )

にくい。しかし接合面が二か所になる点に問題がある。このため、本課題では接手形状の影響がせん断強度にどのように影響するのか、解析的方法で調査する。図 6 および図 7 に解析のモデルを示す。

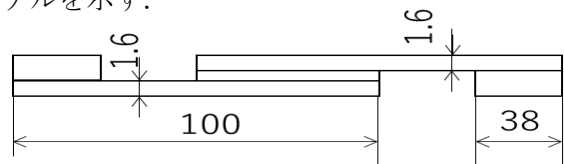


図6 単純重ね接手の形状

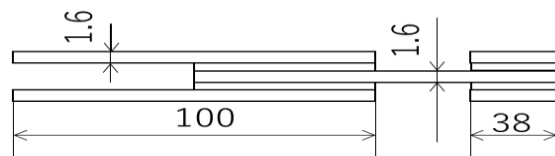


図7 二重重ね接手の形状

表 6 解析に用いた物性値

	AZ91	PA6	Epoxy resin
Density (kg/m <sup>3</sup> )	1.81	1.12	1.14
Poisson's ratio	0.35	0.35	0.39
Yield stress (MPa)	145	70.4	12.4
Longitudinal modulus of elasticity (GPa)	448	275.8	494.0

接着接合部の強度を評価するために、単純重ね継手、二重重ね継手を用いて解析的に接合部のせん断応力がどの程度変わってくるのか、一連の解析を行った。その結果、図 6 の単純重ね継手の場合、限界の最大せん断応力の値が、20～25MPa になるのに対し、図 7 の二重重ね継手の場合、同じ材料の解析 (Mg 合金板材と樹脂 PA6 の重ね継手について解析) で、最大せん断応力の値が、40～45MPa になることが判明した。この結果を踏まえ、図 6 に示す二重重ね継ぎ手の形状での試験を行った。図 8 に単純重ね継手の解析の結果の一例を示す。

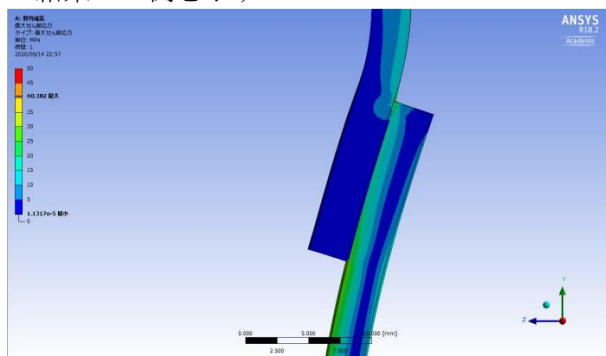


図 8 単純重ね継手の接合部に界面の応力

#### 4.6 Mg 合金/樹脂複合材引張試験

4.5 節の結果を踏まえ、AM100 と PA6 による二重重ね継手による引張試験を行った。使用した接着材は、熱硬化型の接着材料であり、使用したシランカップリング材は信越化学工業製でありカップリング剤の主成分を表 7 に示す。

表 7 カップリング剤の種類

Type of coupling agents	Chemical composition
A	3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilane
B	3-Aminopropyltriethoxysilane
C	N-2-(Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane

使用したカップリング剤の種類別に引張試験の結果を整理した結果を表 8 に示す。

表 8 破断せん断応力

Type of coupling agents	Shearing tensile stress /MPa
A	12.5
B	18.5
C	15.3

使用したシランカップリング剤は、A がエポキシ系、B および C はアミノ系シランである。シランカップリング材を使用しない場合の最大せん断応力は、10MPa 程度であり、シランカップリング剤を接合処理の前に用いて AM100 の場合、最大 85% 向上した結果が得られた。シランカップリング剤の種類による影響は今後検証していく。本実験結果から、25%～85% 程度の接合強度の向上が確認できた。

この接合した複合材料の成形試験を行うために、V 曲げ試験を予定している。V 曲げ試験は、成形性の調査のために行うが、Mg 合金の冷間成形では曲げコーナー部を R/t の比で、5 以上でなければ割れが発生する。このため、この条件で V 曲げ試験を進め成形性との因果関係を明らかにする予定である。

#### 5. まとめ

マグネシウム合金と樹脂の接合による革新的軽量材料の開発とその変形加工特性について、研究を行い以下のことを明らかにした。

- (1) 双ロール鋳造によって、高アルミニウム含有 Mg 合金を製造する際の金属間化合物の析出を制御することによって強度との高い Mg 合金を製造できる。金属間化合物 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> は凝固の際に α 層の中に微細に点在すると同時に、また粒界上にはネットワークを形成する形で析出する。
- (2) 金属間化合物 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> は溶体化処理の後の時効処理の条件によって、連続析出 (主に α 内) および不連続析出 (主に粒界に) する。この析出を利用してカップリング処理に有利な表面の微細な凹凸を形成する条件を見出した。この際の平均表面粗さは、0.2 μm であった。
- (3) シランカップリング処理を施すことによって接合界面の最大せん断応力は、25%～85% 程度向上することが明らかになった。

#### 6. 参考文献

- (1) Vincenzo Fiore et al., Effect of Silane Coupling Treatment on the Adhesion between Polyamide and Epoxy Based Composites Reinforced with Carbon Fibers, Fibres, Vol.8, Issue8, pp.48 (2020).

謝辞

本研究を遂行するにあたり、金型技術振興財団の研究開発助成を受けました。ここに記して厚く感謝申し上げます。