

2024年度 新産業創出研究会「研究成果報告書」

「マグネシウム合金－高機能プラスチック異材接合によるマルチマテリアルの開発研究」

〔 広島工業大学 ・ 教授 〕 〔 日野 実 〕

1. はじめに

政府が掲げる 2050 年までのカーボンニュートラルに向け、自動車産業では、動力源として一世紀に渡り使用してきた内燃機関から CO₂ を全く排出しない電気自動車、水素エンジン、燃料電池車などに大きく舵を切っている。これらのカーボンゼロエミッションカーにおける車両の軽量化は、動力性能や航続距離の向上に対して極めて重要な事項となる。

一方、マグネシウム合金は、実用構造金属材料の中で最も低密度であり、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。さらに金属材料とプラスチック材料など異なる材料を組み合わせたマルチマテリアルが先進軽量材料として注目されており、マグネシウム合金と高機能プラスチックを接合し、マルチマテリアルとして適用できれば、軽量化によるカーボンゼロエミッションカーの性能向上に貢献できる。これまで金属－プラスチック異材接合では、接着が多用されているが、接着強度にばらつきが生じやすく、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必要がある。特にマグネシウムは電気化学的に活性な金属で実用金属の中では最も腐食しやすい。図 1 には、AZ91D マグネシウム合金板材に対して塩水噴霧試験を 24 時間行った外観を示すが、激しく腐食しており、マグネシウム合金を自動車等の輸送機器に適用する場合、長期信頼性の観点から耐食性を向上させる表面処理も重要である。これまでマグネシウム合金の耐食性を向上させる表面処理の研究は行われているが、耐食性のみならず接着性も向上させる表面処理の検討は行われていない。

本研究では、自動車の品質を満足する強固な接合および耐食性を有するマグネシウム合金と高機能プラスチックを接合したマルチマテリアルを開発することを目的とした。



図 1 AZ91D マグネシウム合金板材への塩水噴霧試験 24 時間後の外観

2. 概要

本研究では、実用金属材料の中で最も軽量のマグネシウム合金に対して接着性および耐食性を付与する新規な表面処理技術を開発する。さらに開発した表面処理をマグネシウム合金に適用し、エンジニアリングプラスチックや CFRP などの高性能プラスチックと接着接合し、接着性を明らかにする。その他にもプラスチック射出成形機を用いたマグネシウム合金－プラスチック一体成形品の接合性を評価し、最適条件を確立する。開発したプロセスによって長期信頼性を有するマルチマテリアルを創製し、輸送機器部材の軽量化を図り、カーボンニュートラルに貢献する。

3. 研究成果および今後の課題

金属表面の接着性を向上させる因子として、主にアンカー効果に基づく表面形態の制御および接着剤との化学的界面結合力が作用するような表面状態が重要である。表面を粗化させる様々な手法があるが、本研究ではエネルギー密度の高い短パルスレーザによる表面粗化を検討した。試料には、AZ91D マグネシウム合金(接着:80×20×2mm, 一体成形:80×25×2mm, 以下 AZ91D 合金と記す)を使用した。レーザ照射は、図 2 に示す波長 1.06 μm、最大出力 7W の YVO₄レーザマーカ(ML-7112AH, アマダミヤチ製)を使用し、図 3 に従



図 2 YVO₄レーザマーカ

いレーザー照射を行った。その際、レーザ走査速度を 50mm/s から 200mm/s まで変化させた。レーザー照射後、リン酸塩陽極酸化処理およびリン酸マンガン系化成処理を行った。

図 4 に接着工程を示す。接着剤には、20×20mm にカットしたポリアミド系ホットメルトシートを用いた。接着は、試験片をホットプレートによって 453K に加熱し、20N の錘をのせ、60 秒間保持したのち、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、そのまま常温で空冷した。

次に、一体成形では、図 5 に示す射出成形機（日本製鋼所製 J80ADS-110U）を用い、AZ91D 合金を金型にインサートした後、PPS 樹脂を射出成形し、AZ91D 合金と PPS 樹脂の一体成形品を作製した。なお、接合面積は 15×25mm とした。接合性の評価には引張試験を行い、せん断強度を接合強度とした。

図 6 には、レーザー照射を行った AZ91D 合金の表面外観を示す。走査速度 200mm/s でのレーザー照射によって照射部に変色が生じ、レーザー照射によって表面が加工されていることがわかった。さらに走査速度を低下させると入熱量が増加するため、レーザー照射部は黒く変色した。

レーザー照射を行った AZ91D 合金の断面観察結果を図 7 に示す。レーザー未照射では平滑な表面であったが、走査速度 200mm/s のレーザー照射によって表面に深さが 50 μ m 程度の凹が形成された。また、レーザー照射の走査速度を遅くするほど凹凸が激しくなり、走査速度 50mm/s では 100 μ m 程度の深さまで凹みを得ることができた。

レーザー照射した AZ91D 合金の接着強度を測定した結果、未処理材の接着強度が 5.3MPa であるのに対し、走査速度 200mm/s の接着強度は 11.4MPa、100mm/s の接着強度が 12.8MPa、50mm/s のそれは 14.7MPa であり、表面の凹凸化により接着強度が大幅に向上した。このようにホットメルト接着剤による接合では、表面粗化が接着性を向上させることが明らかになり、アンカー効果が作用するように表面形態を制御することが重要であった。

次に、レーザー照射した AZ91D 合金を金型にセットし、PPS 樹脂を射出成形した一体成形品の接合強度について、未処理材では接合せず、PPS 樹脂との接合強度を測定することができなかった。一方、走査速度 200mm/s でレーザー照射することで 9.7MPa の接合強度が得られ、一体成形品の目標値である 10MPa にほぼ近い接合強度を達成した。また、走査速度 100mm/s の接合強度は 9.1MPa であり、走査速度 200mm/s と 100mm/s では、PPS 樹脂が破断するほどの接合強度が得られた。なお、PPS 樹脂が破断したため、目標値を超える接合

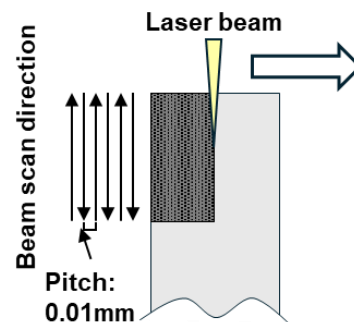


図 3 レーザ照射の概略

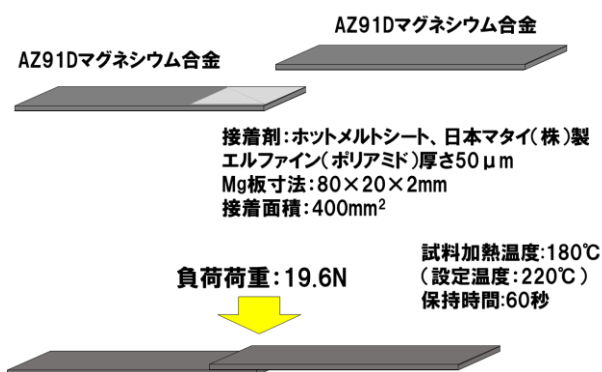


図 4 接着工程



図 5 一体成形に用いた射出成形機

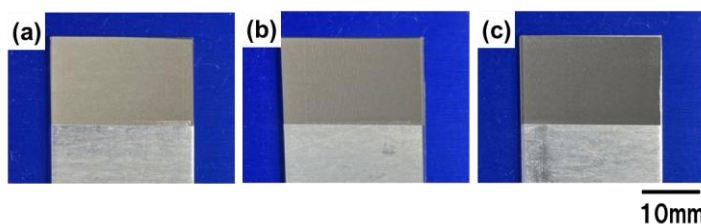


図 6 レーザ照射後の AZ91D 合金の外観
(a)走査速度 200mm/s (b)走査速度 100mm/s
(c) 走査速度 50mm/s

強度を得るためには樹脂充填部の板厚を厚くする金型の修正が必要である。そのため、本実験ではこれ以上の接合強度を得ることは困難であった。走査速度 50mm/s の接合強度は 6.8MPa であり、走査速度が遅くなるほど接合強度は低下した。接着剤と同様、表面の凹凸化によって接合強度は向上したが、接着剤では粗化するほど接合強度が向上したが、逆に PPS 樹脂一体成形では低下した。これは接着剤と PPS 樹脂の流動性の違いによるものと推測され、PPS 樹脂は射出成形時に流動性が低いため、凹部に充填されなかったと考えられる。接着剤のような流動性を与えることで更なる接合強度の向上が期待できることから、今後、射出成形時の条件をより流動性が高まる温度領域での成形も検討する予定である。

続いて、レーザ照射後、陽極酸化処理および化成処理を行った AZ91D 合金の接着強度を表 1 に示す。陽極酸化処理材について、未照射の接着強度は 6.5MPa であったが、走査速度 200mm/s のレーザ照射によって接着強度は 9.2MPa まで向上した。さらに走査速度が低下すると接着強度は向上し、50mm/s では 11.6MPa まで向上した。一方、化成処理材についても未照射の接着強度 8.7MPa から、レーザ照射によって接着強度は向上し、走査速度 50mm/s では 12.0MPa まで向上した。陽極酸化処理と化成処理を比較すると、いずれの条件においても化成処理の接着強度は陽極酸化処理のそれを上回ったが、その違いは僅かであった。なお、アンカー効果が得にくいレーザ未照射では、陽極酸化処理および化成処理によって接着強度は向上することから、いずれの処理も接着剤との化学的な親和性を有していることが推測される。特に皮膜に孔が無く、平滑な化成処理ではアンカー効果が得にくいにもかかわらず、接着強度が皮膜に孔を有する陽極酸化処理よりも高い接着強度を示した結果は、化成処理皮膜の方がポリアミド系接着剤に対して化学的な親和性を有していることを示唆している。

次に、レーザ照射によって表面を粗化した後、陽極酸化処理および化成処理を行った場合、陽極酸化処理および化成処理を行わない場合と比較し、接着強度は全てのレーザ照射条件で低下した。これらの結果は、処理皮膜と接着剤との濡れ性も接着性に関与していることを示唆しており、濡れ性を向上させる表面極性も検討し、今以上の接合強度をめざす。

表 2 には、レーザ照射後、陽極酸化処理および化成処理を行った AZ91D 合金と PPS 樹脂との一体成形品の接合強度を示す。陽極酸化処理材に関して、未照射では接合せず、PPS 樹脂との接合強度を測定することができなかった。しかし、レーザ照射を行うことで接合が可能になり、走査速度 200mm/s では 5.4MPa、走査速度 100mm/s で最大の接合強度 6.3MPa が得られた。一方、化成処理材について、陽極

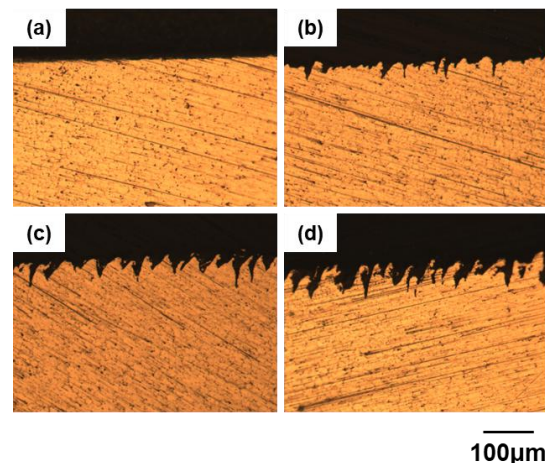


図 7 レーザ照射前後の AZ91D 合金の断面
(a)未照射 (b)走査速度 200mm/s
(c)走査速度 100mm/s (d)走査速度 50mm/s

表 1 レーザ照射後に陽極酸化処理および化成処理を行った AZ91D 合金の接着強度

Laser scanning speed(mm/s)	Adhesion strengths(MPa)	
	Anodization	Conversion treatment
No irradiation	6.5	8.7
200	9.2	10.4
100	10.1	10.8
50	11.6	12.0

表 2 レーザ照射後に陽極酸化処理および化成処理を行った AZ91D 合金-PPS 樹脂一体成形品の接合強度

Laser scanning speed(mm/s)	Joining strengths(MPa)	
	Anodization	Conversion treatment
No irradiation	0	3.2
200	5.4	5.6
100	6.3	6.6
50	5.0	8.1

酸化処理では接合できなかった未照射でも接合することができ、接合強度は 3.2MPa であった。ポリアミド系接着剤と同様に PPS 樹脂でも化成処理皮膜との化学的な親和性が陽極酸化処理皮膜よりも高いことがわかった。次に、レーザ照射後に化成処理した場合、全てのレーザ照射条件で接合強度は向上し、走査速度 50mm/s では 8.1MPa まで向上した。表面処理行わない場合、9.2MPa で PPS 樹脂が破断したことから、レーザ照射による凹凸化＋化成処理によって PPS 樹脂が破断する付近までの接合強度を得ることができた。今後、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. おわりに

本研究では、自動車の品質を満足する強固な接合および耐食性を有するマグネシウム合金と高機能プラスチックを接合したマルチマテリアルを開発することを目的に、AZ91D マグネシウム合金への表面処理技術の開発を行った。短パルス YVO₄ レーザマーカによって接着・接合表面を粗化し、陽極酸化処理あるいは化成処理することによって接着剤による接合では 10MPa を超える接合強度を得ることができた。また、一体成形では、10MPa には及ばなかったが PPS 樹脂がせん断破壊する 9.2MPa に近い 8.1MPa を得ることができた。レーザによる表面形状および陽極酸化処理や化成処理を最適化することで更なる接合性の向上が期待できることから、継続的に検討を行っていく予定である。

5. 本研究の今後の計画

本研究により AZ91D マグネシウム合金に対して接着性に優れた表面処理条件を明らかにした。本技術を自動車等の輸送機器に適用するためには長期信頼性の観点より、冷熱サイクル試験や腐食試験等の耐食性の評価が必須である。今後、マグネシウム合金に対して開発した表面処理を適用し、高性能プラスチックと接合したサンプルについて、耐久性に関する評価試験を行い、長期信頼性を明らかにする。最終的にはマグネシウム合金－高性能プラスチック異材接合技術を自動車部材への適用を目指し、参画企業と共同で取り組む。

6. その他

(1) 出願特許(タイトル・出願番号・発明者・特許権者など)

なし

(2) 投稿論文(タイトル・学会名等)

恒温恒湿環境下での 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効果, 橋本尊幸, 日野 実, 桑野亮一, 堀誉裕, 橋本嘉昭, 金谷輝人, 表面技術, 73 巻 12 号 p.648-650(2022)

学会発表

1. AZ91D マグネシウム合金の接着性に及ぼす陽極酸化処理およびレーザ照射の影響, 村井愛斗, 杉田翔英, 日野 実, 山口 猛, 軽金属学会中国四国支部第 16 回講演大会(2024 年 10 月)

2. AZ91D マグネシウム合金とエンブラの接着接合および一体成形に及ぼす各種表面処理の影響, 杉田翔英, 村井愛斗, 日野 実, 石村成剛, 部谷道雄, 軽金属学会第 148 回春期大会(2025 年 5 月)

(3) 本研究会の参加企業・団体名

株式会社日本製鋼所 広島製作所

新中央工業株式会社