

## 事業の実施内容及び成果に関する報告書

### 1 事業名

2023年度～2024年度 冷間成形可能なMg合金の製造法および冷間成形可能なMg合金と樹脂の積層による革新的超軽量新素材の創製とその実証性評価 補助事業

### 2 事業の実施経過（2024年度）

#### ① シランカップリング材選定用金属樹脂接合予備実験

2025年4月1日～2025年5月31日 シランカップリング材選定試験

#### ② 大気圧プラズマ樹脂Mg合金接合実験

2025年4月15日～2025年7月15日 大気圧プラズマ樹脂Mg合金接合実験

#### ③ 樹脂/Mg合金/樹脂積層材引張せん断試験片、V曲げ試験片作成

2025年6月1日～2025年7月31日 樹脂/Mg合金/樹脂積層材引張せん断試験片作成およびV曲げ試験

#### ④ 樹脂/Mg合金/樹脂積層材引張せん断試験

2025年7月1日～2025年10月31日 樹脂/Mg合金/樹脂積層材引張せん断試験

#### ⑤ 樹脂/Mg合金/樹脂積層材V曲げ試験

2025年7月1日～2025年10月31日 双ロール鋳造材溶体化処理実験、および樹脂/Mg合金/樹脂積層材V曲げ試験

#### ⑥ 樹脂/Mg合金/樹脂積層材衝撃試験

2025年8月1日～2025年9月30日 樹脂/Mg合金/樹脂積層材衝撃断試験

2025年8月1日～2025年9月30日 樹脂/Mg合金/樹脂積層材引張断試験

#### ⑦ 樹脂/Mg合金/樹脂の冷間加工特性に関する学会発表(2025年度：合計4件)

2025年5月16日～2025年5月18日 軽金属学会第148回春期大会

・ 山田蒼樹, 戸塚穂高, 渡利久規, 羽賀俊雄, Mg-9%Al-1%Zn-2%Sn双ロール材の冷間曲げ成形性にSn元素が及ぼす影響, 2025年度軽金属学会講演論文集 (北九州, ポスター発表)

2025年8月4日～2025年8月6日 (国際会議ICEIM2025, Fukuoka)

・ Hisaki Watari, Room Temperature Formability of twin roll cast Mg-Al-An-Sn applied pre-strain and solution heat treatment, Proc. of the 15th International Conference on Engineering and Innovative Materials (ICEIM 2025, Fukuoka) (Keynote Speech)

・ Aoki Yamada, Hotaka Tozuka, Hisaki Watari, Effect of Sn content on room temperature bendability of twin-roll cast Mg-Al-Zn-Sn alloy, Proc. of the 15th International Conference on Engineering and Innovative Materials (ICEIM 2025, Fukuoka) (ポスター発表)

2026年3月27日～2026年3月31日 (国際会議ICMENS2026, Osaka)

・ Aoki Yamada, Hotaka Tozuka, Hisaki Watari, Effect of Sn Addition on Microstructure

and Mechanical Properties of Twin-Roll Cast AZ91-based Alloys, (大阪, 口頭発表)

⑧ 状況報告書の作成

2025年10月1日～2025年10月31日 2年目の状況報告書の作成

⑨ 2年目の報告書の作成

2026年3月1日～2026年3月31日 2年目の報告書の作成

3 実施内容及び成果

(1) 実施内容

① Mgシランカップリング材選定用金属樹脂接合予備実験

(2025年4月1日～2025年5月31日)

本研究では剛性を保つためマグネシウム合金を中央の芯材に、マグネシウム合金の接触腐食を防ぐために両表面に樹脂を接合することによって Mg合金及び樹脂単体での欠点の改善を目的としている。

シランカップリング剤は、分子内に有機材料および無機材料と結合する官能基を併せ持ち、有機材料と無機材料を結ぶ働きをすることから、複合材料の機械的強度の向上、接着性の改良、樹脂改質、表面改質などに使用できる。シランカップリング処理をすると(1)耐熱性、(2)耐候性、(3)耐水性、(4)樹脂の強度を向上させるといった四つの特性を付与することができる。エポキシシランは熱可塑性樹脂全体に結合における効果があるとされ、アミノシランはポリスチレン、アクリル、ポリ塩化ビニル、ナイロン、またエポキシに優れた効果があるとされている)。今回使用するシランカップリング剤は、信越シリコーン社製のエポキシシランであるKBM-403、アミノシランであるKBE-903を選定した。両方とも水溶液中での安定性が高い pH調整が不要なため取り扱いが容易である点に特徴がある。

表 1 シランカップリングの種類

| Product | Chemical name                       |
|---------|-------------------------------------|
| KBE-903 | 3-Aminopropyltriethoxysilane        |
| KBM-403 | 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilane |

表 2 洗浄条件

| Product          | Concentration<br>/ wt% | Cleaning time / s                                     |
|------------------|------------------------|-------------------------------------------------------|
| KBE-903          | 1                      | 360, 120,<br>1 to 2(Instant<br>cleaning), No cleaning |
| KBM-403          |                        |                                                       |
| No<br>processing | —                      |                                                       |

表 1に示す信越シリコン社の計2種類のシランカップリング剤の仕様に基づいて表面処理を行なった。信越シリコンで推奨されている処理条件の他に、過剰なシランカップリング剤を取り除く工程を加えた条件も加えることとした。シランカップリング処理の後の洗浄時間の条件を表2に示す。接着剤（エポキシ系接着剤（スリーボンド2087））で接着した試験片の引張せん断試験を、引張試験機（株式会社島津製作所、AGS-X）を用いて試験速度を0.3 mm/sで行った。AM60の試験における引張せん断試験における最大引張せん断応力の値と、洗浄時間の違いの結果を表3、および図 1 および図 2 に示す。

表 3 AM60 の場合のせん断試験結果

| Product       | Cleanin<br>g time<br>/ s | Average<br>tensile<br>stress / MPa |
|---------------|--------------------------|------------------------------------|
| KBE-903       | 360                      | 15.5                               |
|               | 120                      | 12.1                               |
|               | 1 - 2                    | 11.4                               |
|               | 0                        | 7.5                                |
| KBM-403       | 360                      | 15.7                               |
|               | 120                      | 12.9                               |
|               | 1~2                      | 14.0                               |
|               | 0                        | 11.3                               |
| No<br>process | —                        | 13.3                               |

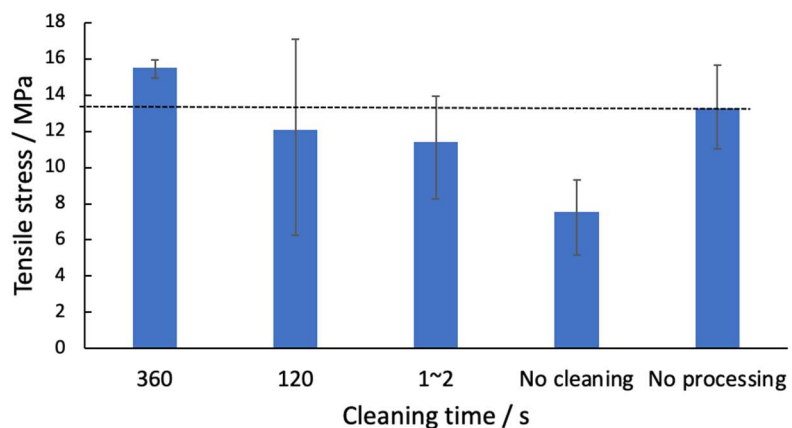


図 1 引張せん断試験の結果（KBE903）

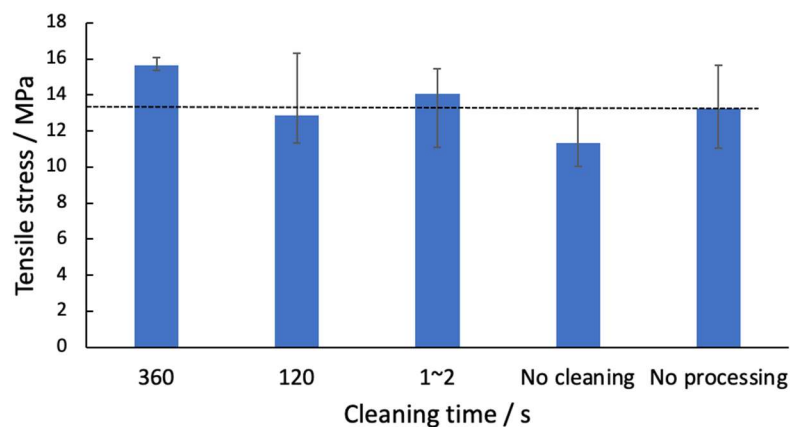


図 2 引張せん断試験の結果 (KBE403)

AZ31の試験における引張せん断試験における最大引張せん断応力の値と、洗浄時間の違いの結果を表4、および図3および図4に示す。

表 4 AZ31 の場合のせん断試験結果

| Product    | Cleaning time / s | Average tensile stress / MPa |
|------------|-------------------|------------------------------|
| KBE-903    | 360               | 16.2                         |
|            | 120               | 14.8                         |
|            | 1~2               | 12.3                         |
|            | 0                 | 8.9                          |
| KBM-403    | 360               | 15.8                         |
|            | 120               | 13.6                         |
|            | 1~2               | 14.5                         |
|            | 0                 | 11.3                         |
| No process | —                 | 15.2                         |

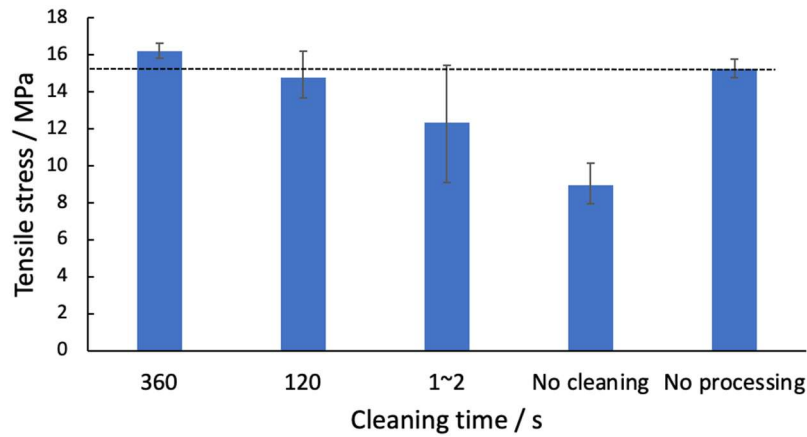


図 3 引張せん断試験の結果 (KBE903)

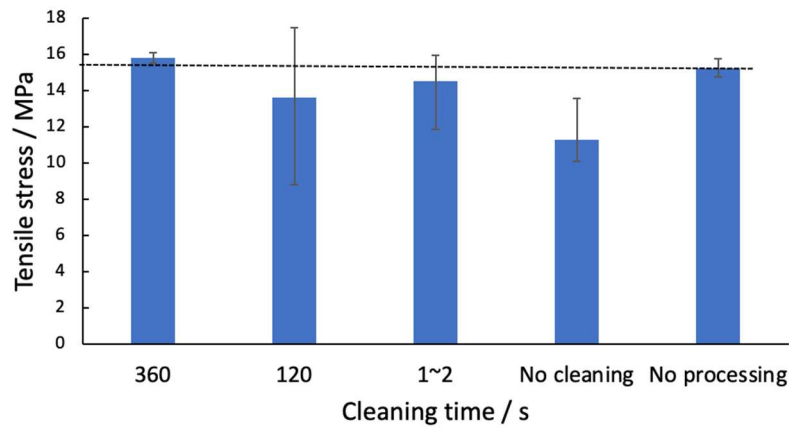


図 4 引張せん断試験の結果 (KBE403)

どの条件においても洗浄時間が長いほど強度が高い傾向にあるが、FEA水準（24.49-26.35MPa）を満たす条件は得られなかった。また、シランカップリング処理を施していない試験片はいずれも長時間洗浄した試験片と近い結果になった。このようになった原因として、シランカップリング剤の安定な共有結合を形成する適切な処理温度である80～130℃での処理ではなく、低温下(室温)でのシラン層の処理を行なったため、結合力の弱い水素結合が形成されていたのではないかと考えられる。

また、今回使用したエポキシ系接着剤は流動性が低く、接着剤の攪拌時において気泡の発生が目立ったため、気泡間での凝集破壊が発生した可能性も考えられる。

② 大気圧プラズマ樹脂Mg合金接合実験 および

(2025年4月15日～2025年7月15日)

③ 樹脂/Mg合金/樹脂積層材引張せん断試験片、V曲げ試験片作成

(2025年6月1日～2025年7月31日)

本研究で使用するシランカップリング剤は、分子内に有機材料および無機材料と結合する官能基を用いて併せ持ち、有機材料と無機材料を結ぶ働きをする。シランカップリング剤は様々な種類があるが、エポキシシランは熱可塑性樹脂の接合性改善における効果があり、特に強度や耐熱性、耐水性、電気特性などが向上に優れた効果がある。本研究の実験では、表3に示す信越シリコン社のシランカップリング剤（KBM-403）を選定した。シランカップリングの濃度は1.0 %とした。

また大気圧プラズマ処理も金属表面に施すことで、接合強度のさらなる向上を目指す。本実験ではプラズマガスを酸素、窒素、アルゴンの3条件を使用し、どのガスが接合強度に効果的かを調査した。大気圧プラズマ処理機（PCT-DFMJ-2011, PCT）を使用し、ガス圧を0.15 MPa、操作速度100 mm/sの条件で行った。図5に三層の引張せん断試験の寸法を示している。図5はMg合金/PA66/Mg合金の三層試験片の寸法を示している。中間層であるPA66の厚さは、0.1mmであり、0.1 mmのガラスを挟んで固定した3層の試験片をホットプレス（ROMANOFF INT'L SUPPLY CORP）で熱圧着を行う。ホットプレスを（275℃、5分間熱圧着）して接着している。

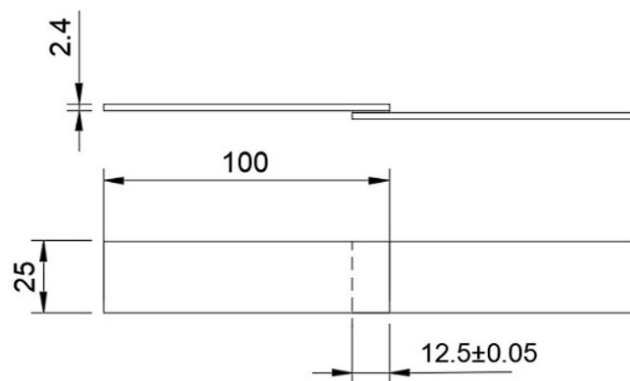


図5 AZ31B/PA66/AZ31B の三層引張試験片

図6に引張試験の結果を示す。酸素プラズマガスを使用した試験片の断面は全て凝集破壊であった。この結果より、酸素ガスによる大気圧リモートプラズマ処理とシランカップリング処理が最も高い接着強度であり、引張せん断強さの改善に最も効果的であることが明らかになった。

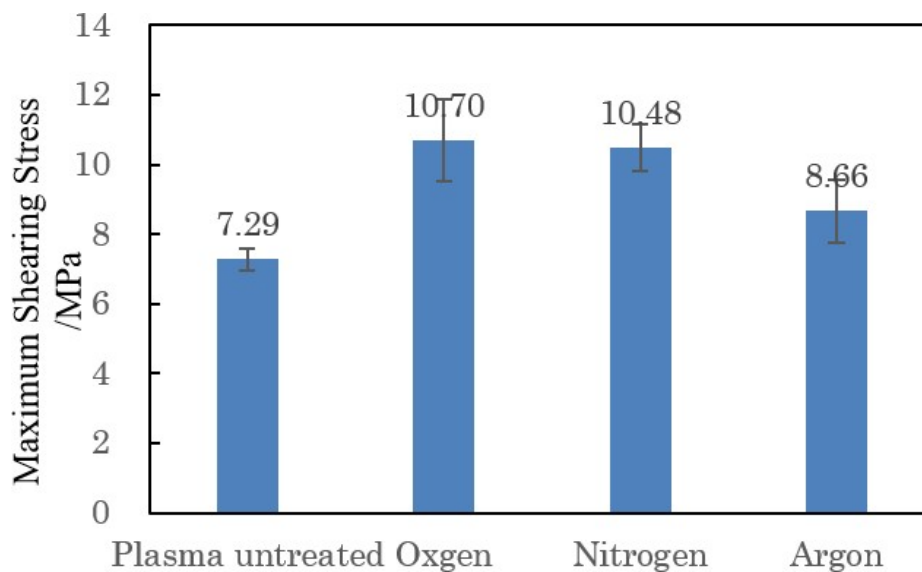


図6 プラズマガスと最大せん断引張試験の関係

- ④ 樹脂/Mg合金/樹脂積層材引張せん断試験片、V曲げ試験片作成  
(2025年7月1日～2025年10月31日)
- ⑤ 樹脂/Mg合金/樹脂積層材V曲げ試験  
(2025年7月1日～2025年12月31日)

図5にAZ31B/PA66/AZ31Bの三層引張試験片の寸法等を示したが、本実験でも同様に、図7に示すように、AZ31B/PA66/AZ31Bの三層引張試験片を使用している。本試験片の作成においても、中間層であるPA66の厚さは、0.1mmであり、0.1 mmのガラスを挟んで固定した3層の試験片をホットプレス (ROMANOFF INT'L SUPPLY CORP) で熱圧着を行う。ホットプレス (275°C、5分間熱圧着) している点は同様である。図8にV曲げ試験金型の概略図を示している。

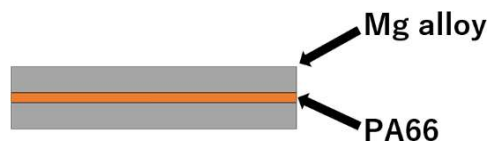


図7 曲げ試験用 AZ31B/PA66/AZ31B の三層引張試験片

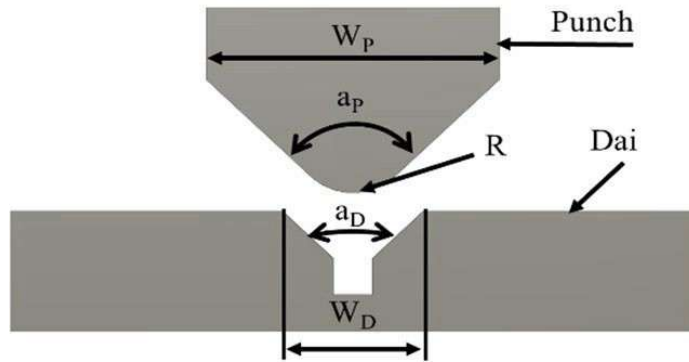


図 8 V 曲げ試験金型概略図



図 9(a) A (No crack)

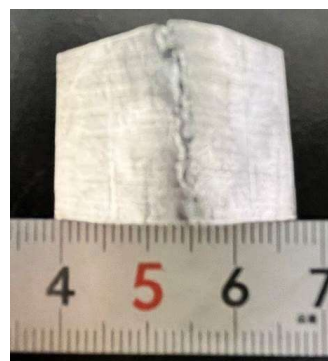


図 9(b) B (Cracked)

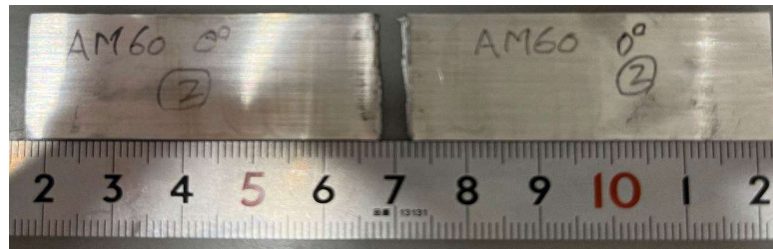


図 9(c) C (completely separation)

AZ31B/PA66/AZ31Bの三層引張試験片によるV曲げ試験の結果の評価は、図 9(a)、図9(a) および図9(c)のように評価した。また、図10(a)および図10(b)に実際に90度に曲げられたAZT31試験片の曲げ試験片の外観、( $R/t=6.1$ ,  $R/t=2.4$ )の場合を示している。

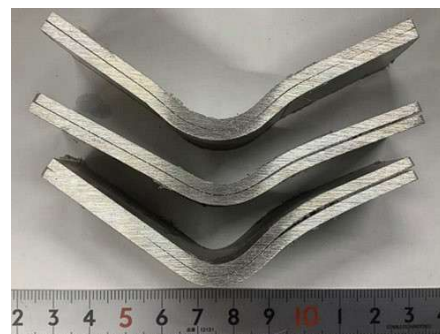


図 10(a) 曲げ試験片 (AZ31,  $R/t=6.1$ ) 図 10(b) 曲げ試験片 (繰り返し曲げ,  $R/t=2.4$ )



図10(a)に示すように、AZ31では半径の6倍の曲げ半径でも割れは生じていない。

図10(b)は、繰返し曲げと熱処理を行ったものであるが、曲げ半径の2.4倍の小さな曲げにおいても、AZ31B/PA66/AZ31Bの三層材は割れを起こしていないことが確認できる。しかしながら、図10(b)に示すような「かもめ状変形」が発生してしまうのが別な問題となっている。図11に示す「かもめ状変形」は回転式のダイを用いることで改善することができる。図12に回転式ダイを用いて、V曲げ試験を行ったサンプルの例を示している。

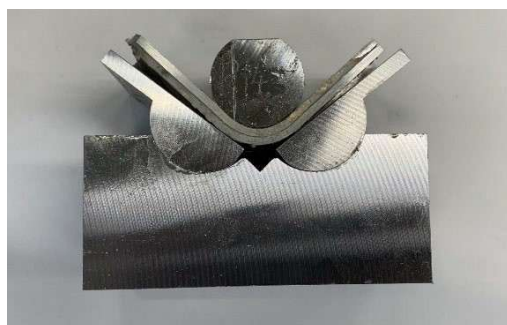


図 11 回転式ダイ



図 12 回転式ダイによる成形例

本研究ではV曲げ試験での最小曲げ半径の値で冷間成形性を評価した。最小曲げ半径は曲げ加工に関するパラメータの一つで、クラックが生じずに曲げ加工可能な最小の曲げ半径であり、この値が小さいと曲げ加工に適しているとされる。一般的な展伸用マグネシウム合金のAZ31では4～5程度であり、SPCCの2と比較すると大きな値となっている。双ロール鋳造材に結晶粒微細化プロセスを行うことで最小曲げ半径は小さくなると期待し、作製した双ロール鋳造材、双ロール鋳造+異周速圧延材、双ロール鋳造+繰返し曲げ材の最小曲げ半径をV曲げ試験により調査した。また、V曲げ試験後には試験片から試料を作製し光学顕微鏡による観察も行った。また、市販されているAZ31に加えて、AZT912 (AZ91+2%Sn) と AM60の圧延材も同様のV曲げ試験を行い評価した。V曲げはボトムシング曲げとし、下死点は荷重制御とした。圧下方向の投影面積あたり約25 MPaの面圧を与える荷重が生じた時点で圧下を停止している。

図13にAZT912 による曲げ試験片の例と、スプリングバックの改善例を示す。



図 13(a) AZT912 の曲げ試験片



図 13(b) AZT912 のスプリングバック

(別紙1)

Sn元素を添加した双ロール鋳造材を用いれば、その後ひずみを与えて、溶体化処理することによって結晶方位のランダム化が可能である可能性がある。このため、新たに、図14に示すプロセスで接合を行い、試験片を作製した後に、V曲げ試験を行った。

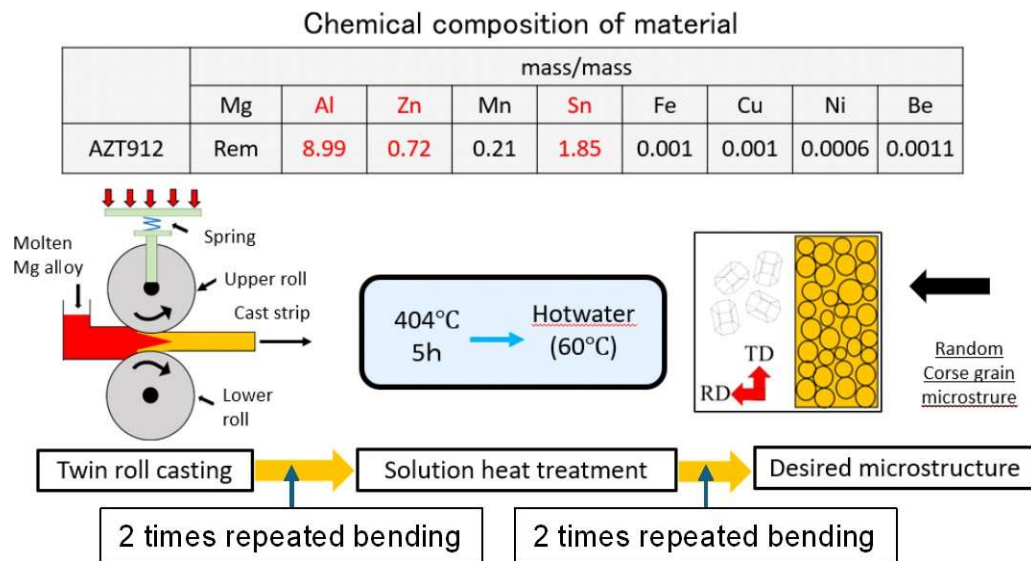


図14 溶体化処理後に繰り返し曲げによって予ひずみを与えたプロセス

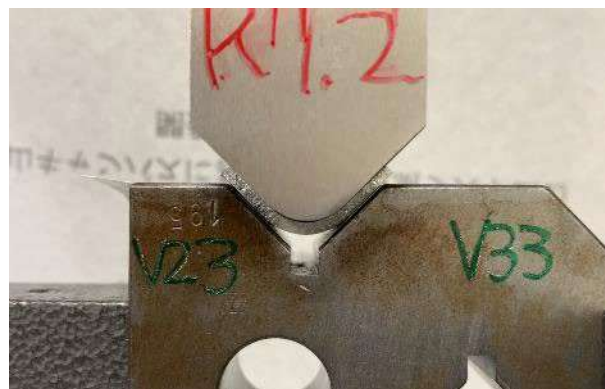


図15 溶体化処理後に繰り返し曲げによって予ひずみを与えた材料のV曲げ試験

図14に示すプロセスによって、溶体化→予ひずみ→均質化処理によって得られた板材をV曲げ試験を行った結果を図15に示す。図15のV曲げ試験においては、曲げ $R=3t$ であり、曲げ $R$ が板厚の3倍程度で、冷間でのV曲げ成形が可能であることが示された。

(別紙1)

また、最終的に作成したMg合金/PA66/Mg合金の三層積層材料をV曲げ試験した結果を、図16(a)および図16(b)に示す。図16より、三層積層材は冷間でV曲げ成形は可能であることが明らかになった。



図16(a) 三層材V曲げ試験結果  
(回転ダイあり)



図16(b) 三層材V曲げ試験結果  
(回転ダイなし)

しかしながら、図16(a)に示した試験結果は、通常のV曲げ用のパンチとダイによる結果である。この方法では、図16(a)に示すようにカモメ状変形が起きる。このため、下側のダイを回転式ダイに変更してV曲げ試験を行った結果、カモメ状変形を防止できることが明らかになった。

## (2) 成 果

### ① 接合実験に関する研究

シランカップリングによる前処理によって接合強度が最大で15%~20%程度向上することを確認できた。接合実験におよぼす前処理の影響によって接合強度は変化するが、適切なシランカップリング処理、あるいは大気圧プラズマによる前処理によって、安定した接合強度を得ることが可能であることを明らかにした。

### ② V曲げ実験に関する研究

本報で示した、Snを2%程度含むMg合金のプロセスによって冷間成形できるMg合金の組織が期待できることが示された。双ロール鑄造→溶体化処理→繰返しにひずみ付与→熱処理によって、再結晶組織のランダム化と組織の微細化が可能になる。これは、Snによる化合物 $Mg_2Sn$ の影響によって組織を粗大化しないで微細なまま維持し、 $Mg_2Sn$ によって双晶、すべり、転移の蓄積が分散され、主たるすべり系の変化によって双晶の発生、消滅、再配向が繰返されることによって、これが再結晶核の生成点となることによるものだと考えられる。すなわち、Sn添加により形成される $Mg_2Sn$ 析出物は、粒界移動を抑制するとともに、

(別紙1)

繰返し曲げ時の局所ひずみ分布を変化させる。その結果、双晶および再結晶挙動が多様化し、集合組織のランダム化と結晶粒微細化が促進された可能性がある、と考えている。

(3) 成果を公表している研究室ホームページ上のURL

(<http://www.rm.dendai.ac.jp/watarilab/index.html>)

(4) JKA補助事業バナーを表示している研究室ホームページ上のURL

(<http://www.rm.dendai.ac.jp/watarilab/index.html>)

4 事業実施に関して特許権、実用新案権等を申請又は取得したときはその内容  
なし

5 今後予想される効果

① 接合実験に関する研究

適切なシランカップリング処理、あるいは大気圧プラズマによる前処理によって、安定した接合強度を得ることが可能であることを明らかにした。このことによって、新しい革新的な軽量化材料としては、Mg合金/樹脂/Mg合金、あるいはAl合金/樹脂/Al合金のような新しい複合材料の適用が期待できる。これらの材料は、自動車等の輸送機械への利用のほか、ドローンや航空宇宙用の材料としても、今後の適用が期待できる。

② V曲げ実験に関する研究

Mg合金/樹脂/Mg合金、あるいはAl合金/樹脂/Al合金のような新しい複合材料のV曲げ試験の結果から、適切な曲げ加工条件であれば三層積層材の剥離なしに、材料の曲げ成形が可能であることから、構造材料への利用が期待できる。大きな曲げ半径を必要としない、板材だけの利用であれば建築や家電製品の軽量化材料としての利用が期待される。

6 その他

Mg合金/樹脂/Mg合金、あるいはAl合金/樹脂/Al合金のような新しい複合材料の作成においては、接合界面の調査がさらに求められることになる。接合界面の機構については今後さらに研究を進めていく予定である。