

熱可塑性CFRP複合鋼板の開発

Development of Steel Sheet Layered by Composite Material of Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic

姉川 由佳*
Yuka ANEGAWA

茨木 雅晴
Masaharu IBARAGI

禰 宜教之
Noriyuki NEGI

臼井 雅史
Masafumi USUI

植田 浩平
Kohei UEDA

古賀 敦雄
Atsuo KOGA

郡 真純
Masumi KOORI

高橋 浩之
Hiroyuki TAKAHASHI

原子 涼丞
Ryosuke HARAKO

抄 録

自動車の車体軽量化に向け、炭素繊維強化樹脂 (CFRP: Carbon Fiber Reinforced Plastic) の利用検討が進んでいるがコストが課題である。鋼材にCFRPを部分的に貼付した複合鋼板はコストを抑えられる一方で、生産効率、加工性、耐食性の改善が求められる。本研究は、加工性と鋼材との接着性に優れるフェノキシ樹脂を用いることで、CFRPと鋼板の一体成形による生産性の向上が期待でき、さらに皮膜層と絶縁層の適切な配置によって界面の腐食を抑制できることを見出した。これらの技術は金属や樹脂よりも高い力学特性を持ち、従来の複合材よりも生産性や加工性、耐食性に優れる材料開発を可能とし、自動車だけでなく“空飛ぶタクシー”のようなエアモビリティへの展開も期待できる。

Abstract

Carbon fiber reinforced plastic (CFRP) is expected as a new material to reduce the weight of automobiles; however, it is expensive. Composite steel sheet, in which CFRP is partially bonded to steel, is cost-effective, but it is essential to improve production efficiency, processability, and corrosion resistance. In this study, we found that productivity can be improved by integrated press forming CFRP and steel plates using phenoxy resin, which has excellent workability and adhesiveness to steel, and that corrosion at the interface can be suppressed by properly arranging the coating layer and insulation layer. These technologies enable the development of materials with higher mechanical properties than metals and resins, and with better productivity, processability, and corrosion resistance than conventional composite materials, and are expected to be applied not only to automobiles, but also to air mobility vehicles such as “flying taxis”.

1. 緒 言

近年、CO₂排出量削減のため、自動車を始めとした輸送機器向け部材への軽量化ニーズが強くなっている。自動車の構造部材には従来から鋼材が使用されてきたが、この社会的なニーズへの対応策の一つとして、アルミニウムや繊維強化樹脂などの軽量素材を適材適所で利用する車体のマルチマテリアル化が数多く検討されている。軽量素材の中でも、炭素繊維強化樹脂 (CFRP: Carbon Fiber Reinforced Plastic) は、炭素繊維が持つ高強度、高剛性である特性を活かした利用が期待されているが、非常に高価であ

り、これをそのまま自動車の構造部材へ用いる場合は非常にコストが高くなる課題がある。また、このマルチマテリアル化においては、従来鋼材に用いられ、長年の実績があるスポット溶接やリベットといった機械締結をそのまま用いることが難しく、如何にして異種素材同士を接合するかが課題である。また、それを可能にする接着剤の開発も進められているが、例えば自動車の場合は生産ラインへの新たな設備投資が必要になり、養生時間まで含めたコストにおいては従来の方式には及ばない。

そこで、従来からの実績と信頼性を有する鋼材に、必要な部分にだけCFRPを貼り合わせた複合鋼板を開発するこ

* 日本製鉄(株) 先端技術研究所 新材料研究部 複合材料研究室 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511

とで、性能を高めつつコストを抑え、従来鋼材に用いられてきた接合方式も採用することが可能であると考えた。CFRPのマトリクス樹脂には、多くはエポキシ樹脂などの硬化型の樹脂が用いられているが、硬化後は脆性破壊を起こすことがあり、また、硬化時間が必要であることから生産タクトタイムが長くなってコストが高くなるのに加え、硬化後は塑性変形を起こさないことから、一度硬化させてしまうと曲げ加工ができないといった課題がある。これらの課題に対しては、マトリクス樹脂に熱可塑性樹脂を用いることが有効であることが知られており²⁾、もし、鋼板に対して良好な接着力を有する樹脂であれば、鋼板とCFRPを積層して加熱と加圧を伴うプレス成形をすることで接着と成形を同時に行う一体成形が可能となり、生産性の向上が期待できる。

しかしながら、一般的な熱可塑性CFRPに用いられる樹脂は、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリプロピレンなどであり、通常そのままでは鋼板や他の素材に対して熱圧着による高い接着力を有するとは言い難く、接着剤なしではマルチマテリアル向きではない。日鉄ケミカル&マテリアル(株)では、熱可塑性でありながらもエポキシ樹脂並みの接着力を誇るフェノキシ樹脂を製販しており、これは炭素繊維との複合化も可能であることから、このフェノキシ樹脂をベースとした熱可塑性CFRPを用いることで好適なCFRP複合鋼板を得ることができる。本報では、日鉄ケミカル&マテリアルと共同で行ったフェノキシ樹脂をベースとした熱可塑性CFRP複合鋼板の開発における、加熱加圧条件下でのフェノキシ樹脂CFRP複合鋼板の一体成形加工性とその優れた力学特性、およびCFRPと鋼板を複合化する際に必要な防錆技術について述べる。

2. CFRP複合鋼板の温間加工による一体成形

上述したように、CFRPを鋼材と複合化して自動車部材として用いる場合、フェノキシ樹脂をマトリクス樹脂とすることが好適であり、部材の生産工程上、平板の鋼板にCFRPの前駆体であるプリプレグを積層し、加熱加圧プレスによって、鋼材とCFRPを熱圧着させつつ、金型に合わせた形状に成形する工程を一回で行う一体成形が最も好ましい。そこで、本項目では、フェノキシ樹脂をマトリクス樹脂とするCFRPプリプレグを鋼板に積層し、加熱加圧接着するとともに金型による成形加工を一回で実施した、一体成形加工の結果を述べる。

2.1 L字曲げ加工による基本的な加工性の確認

一体成形は次のようにして実施した。供試材として、弾性率280GPa、引張強度5500MPaのPAN系炭素繊維をクロス織物にした炭素繊維シートに、日鉄ケミカル&マテリアル社製のフェノキシ樹脂YP-50を、重量比で6:4の割合で含浸させてプリプレグとし、1m²あたり8.6kgの量の

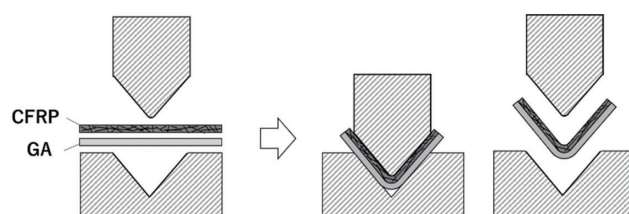


図1 CFRP複合鋼板の一体成形工程
Process of integrated press forming



図2 一体成形加工後のCFRP複合鋼板の外観
Appearance of CFRP and steel composite after press forming

プリプレグを、厚さ1.6mmの溶融亜鉛めっき鋼板(GA)の上に積層した。試験片の寸法は5cm×15cmとした。次に、この積層体を加熱炉の中で全体が240℃になるまで十分に加熱した後、加熱炉から取り出して即座に図1で示されるL字型に曲げ加工が可能な金型(ポンチ先端はR=10)の上に設置し、曲げ加工を施した。この際、金型には十分に離型剤を塗布して実施した。曲げ加工後のサンプルを観察すると、CFRPと鋼材は剥離なく強固に接着され、かつ、このCFRP複合鋼板は図2に示されるL字型に加工された。CFRPの厚みを計測すると部位によらず概ね5mmであり、CFRPにおける炭素繊維の体積比率(Vf: Volume ratio of Fiber)は55%程度であった。Vf55%程度のCFRPは、十分な力学特性を発揮できるほどに炭素繊維の含有率としては高く、このことから、プリプレグを積層した鋼材に、金型を用いて加熱加圧プレスすることで、CFRPが適正に貼付され、狙いの形状に加工された複合鋼板を得る一体成形ができるポテンシャルがあることが確認された。

3. フェノキシCFRP複合鋼板の力学特性

次に、加熱加圧によりフェノキシ樹脂ベースのCFRPが鋼材に貼付されたCFRP複合鋼板の力学特性、およびその特異性について述べる。

3.1 力学特性の評価方法と結果

力学特性の評価は次のようにして実施した。供試材として、上記の第2章で用いたものと同じCFRPプリプレグを、1m²あたり1.72kgの量で、厚さ0.42mmの溶融亜鉛めっき鋼板の上に積層し、幅2.5cm×長さ20cmに切り出して引

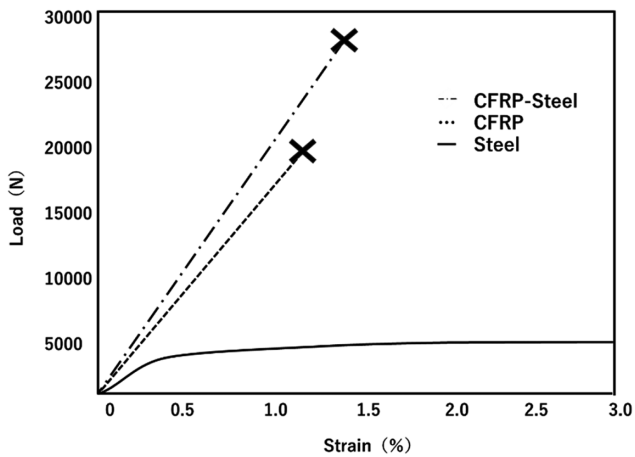


図3 JIS K 7164:2005 引張試験結果
Results of JIS K 7164:2005 tensile test

張試験 (JIS K 7164:2005 に準拠) を行い、その荷重を計測した。また、同じ CFRP プリプレグを同一量で単独で加熱加圧して CFRP 化した CFRP の単体と、この CFRP 複合鋼板の作製に用いた同一の鋼板単体も、併せて同条件の引張試験にて荷重と歪量を計測した。その結果を図 3 に示す (N = 3 の平均値グラフ)。CFRP 複合鋼板の最大荷重は 27400 N に達し、強度に換算すると約 770 MPa であった。これに対し、CFRP 単体では最大荷重が 19000 N、鋼板単体では CFRP が破断する歪の近傍では 4500 N 程度であった。注目すべきは、CFRP 単体と鋼板単体の荷重の合算が 23500 N 程度であるのに対し、CFRP 複合鋼板では 27400 N となり、16~17% も荷重が増加したことである。また、CFRP が破断する歪量も、CFRP 複合鋼板では CFRP 単体の時と比べ、1.2% 程度から 1.5% 程度へ、若干増加した。

3.2 力学特性発現メカニズムについての考察

上述のように、CFRP と鋼板、それぞれの単体で計測された最大荷重よりも、CFRP 複合鋼板の最大荷重の方が大きく、また、CFRP 単体よりも CFRP 複合鋼板の方が破断歪量が増加したメカニズムについて考察する。

今回のフェノキシ樹脂を用いた CFRP 複合鋼板は加熱加圧プレスにより作製されているが、そのときの温度は 240 °C であり、その温度で接着されたものが常温まで降温すると、当然ながら熱収縮が発生する。クロス織物の PAN 系炭素繊維を用いた CFRP の線膨張係数は 0~5.0 ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) 程度であるのに対し、鋼材は 12 ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) 程度になる^{3,4)}。すなわち、高温で CFRP と鋼板を接着して常温へ降温すると、より大きく縮もうとする鋼材からの力を受けて、CFRP には圧縮応力が印加された状態になっている。この試験片で引張試験を行うと、試験機から引張荷重を受けるものの、鋼材から受けている圧縮力と釣り合うまでは実質的に CFRP に引張の荷重は掛かっていない状態となり、釣り合ったところから CFRP への引張が始まるため、この分の荷重がプラスとなって最大荷重が増加したと考えられる。

破断伸びが増えた理由も同様に、CFRP に圧縮荷重が掛かっている状態からの歪量の計測となるため、圧縮荷重が掛かっていない CFRP 単体と比べ、引張破断における歪量が増えたと考えられる。

このメカニズムは、鉄筋コンクリートにおけるプレストレストコンクリート技術に似ている。この技術は、鉄筋に緊張応力を与えた状態でコンクリートと複合化することで、緊張応力を除荷するとコンクリートには圧縮応力が掛かり、より強固な鉄筋コンクリートが得られるため、現代の土木構造物では広く使われる非常に信頼性の高い技術である⁵⁾。

また、今回の試験で用いた CFRP 複合鋼板は、比重が約 1.7 で厚さ約 1 mm の CFRP と、比重が約 7.9 で厚さが 0.42 mm の鋼板で構成されているが、複合体としての見掛け比重は約 3.5 であり、強度が 770 MPa であることを考えると、アルミ合金に劣らない軽量性と高強度を両立した材料であるといえるだろう。

4. CFRP と鋼板を複合する際に必要な防錆技術

炭素繊維は、良好な導電体である。従って、鋼材と CFRP との複合体において、CFRP 中の炭素繊維が鋼材と接触又は近接すると、電氣的に導通し、その電位差に起因して金属が腐食する異種材料接触腐食 (電食ともいう) が発生することが知られている⁶⁻⁸⁾。このような異種材料接触腐食を防止するために、鋼材と CFRP との間に絶縁層を設けることで、電食作用を防止する技術が提案されている^{9,10)}。しかしながら、CFRP のような導電性繊維を用いて、本報のような熱可塑性樹脂による熱圧着を複合化の手段とした場合、鋼材と、CFRP との間に絶縁層を設けたとしても電食が発生する場合があります。特に、絶縁層端部付近において電食が発生しやすいという課題がある¹¹⁾。以下、この課題についての取り組み状況と結果について述べる。

4.1 電食作用の発生原因

鋼材と CFRP を複合化する際に発生する電食作用の原因について検討を行った。通常、鋼材上に絶縁層を設けて CFRP を熱圧着する場合には、絶縁層と CFRP の貼り合わせ面積を一致させることが多い。このような条件の下で鋼材と CFRP を熱圧着すると、CFRP の端部から熱可塑樹脂であるマトリクス樹脂が溶けて流出し、この樹脂の流れに乗って炭素繊維も流出する (図 4)。この流出した炭素繊維が鋼材と接触することが原因で電食が発生すると考えられる。また、熱圧着の際に、絶縁層が完全に溶けてしまうと、加圧によって大半の絶縁層が流れ出してしまい、絶縁層を設けた効果がなくなり電食が発生する可能性もある。

また、自動車用鋼板をはじめ、様々な鋼材商品では電着塗装が施されることが多いため、実使用においては電着塗装ができることが必須であるといえるが、この複合鋼板に電着塗装を施した際に、絶縁層端部付近で腐食することが

あることが観察された。鋼材上の絶縁層端部付近、即ち鋼材上の絶縁層が存在する部分と存在しない部分との境目付近において電着塗膜が十分に形成されず、あるいは塗膜が形成されても密着不足となり、鋼材が露出した隙間が発生し、その隙間に水分等が浸入することが原因で、下地の鋼材を腐食させる（以下、隙間腐食という）ことが原因であると考えられる。

4.2 電食作用の発生を抑える防錆技術

まず、熱圧着の際に幅方向端部からのマトリクス樹脂の流出に伴う炭素繊維と鋼材との接触を防止できるよう、絶縁層の面積を積層する CFRP より広くすることを検討した（図 5）。この結果、CFRP の端部から、概ね CFRP の厚み +0.2mm 程度以上、絶縁層の端部を広くとっておけば、炭素繊維と鋼材の接触を防止し、電食を抑制可能であることを確認した。また、絶縁層にガラス繊維のような非導電性繊維

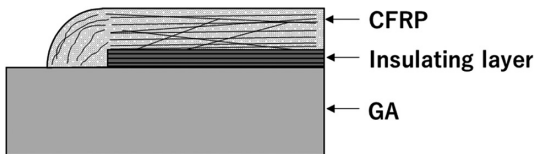


図 4 CFRP の流れ出しによる電食作用の発生イメージ
Image of electrolytic corrosion caused by CFRP flow out

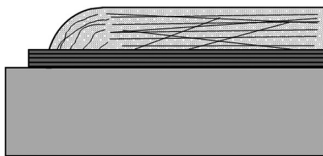


図 5 絶縁層のはみだしによる電食防止構造のイメージ
Image of a structure to prevent electrolytic corrosion due to overhang of insulation layer

を含めることにより、絶縁性と一定の厚みを担保することができるため、絶縁層の溶融による流出を防止し、より電食防止効果が高まることも見出した。

次いで、隙間腐食を防止する手段として、導電性粒子を含有する導電性を備えた皮膜層を鋼材上に設け、この皮膜層上に絶縁層を形成して電着塗装を施すことにより、絶縁層と電着塗膜の間に隙間が生じたとしても、水分等が鋼材に接触せず、隙間腐食を抑制可能であることを見出した。

これらを総合すると、鋼材上に上記の皮膜層を設け、この皮膜層上に絶縁層を形成し、この絶縁層上に、絶縁層より狭い CFRP を複合化させることにより、電着塗装が可能かつ、電食（異種材料接触腐食）および隙間腐食を両方とも抑制できるといえる。図 6 に、溶融亜鉛めっき鋼板（GA）に、CFRP を積層して電着塗装したもの、CFRP の下に絶縁層としてガラス繊維強化樹脂（GFRP）を積層して電着塗装したもの、CFRP の下に導電性皮膜を設けて電着塗装したもの、CFRP の下に絶縁層として GFRP を積層し、その下に導電性皮膜を設けて電着塗装したものを、それぞれ腐食サイクル試験（JASO M609-91）に供したものの写真を示す。絶縁層も導電性皮膜もないものは最も赤錆が多く発生し、絶縁層があるものであっても赤錆が発生し、また、導電性皮膜だけでも同様に赤錆が発生した。これに対し、絶縁層と導電性皮膜があるものについては、赤錆の発生が起らず、良好な耐食性が得られていることが確認できた。

5. 結 言

フェノキシ樹脂をベースとした熱可塑性 CFRP 複合鋼板の開発にて明らかになった、その優れた一体成形加工性と力学特性、および複合鋼板に求められる防錆技術について述べた。本報で紹介した複合鋼板は、従来から使用されて

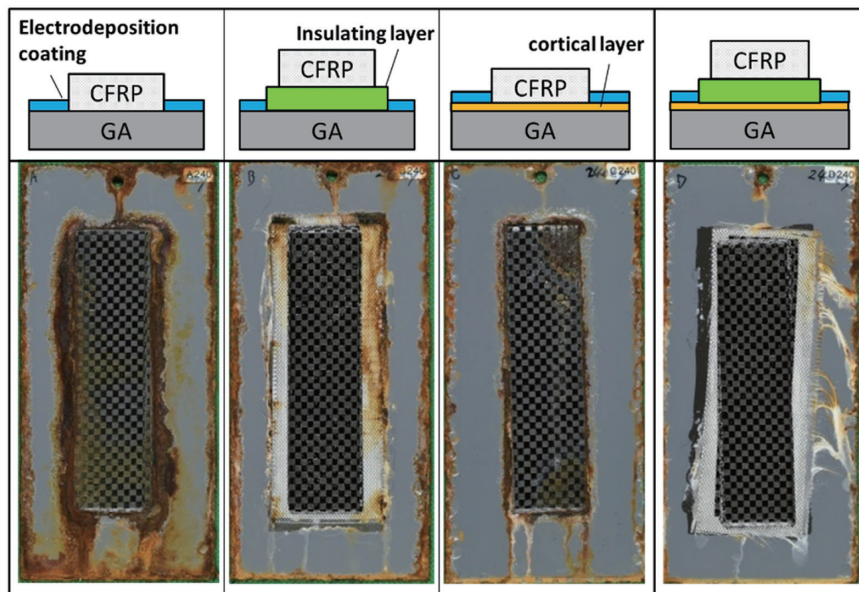


図 6 腐食サイクル試験結果（CCT/JASO 180 サイクル後）
Results of corrosion cycle test (After CCT/JASO 180 cycle)

きた金属材料や樹脂系材料それぞれを単体で用いた場合より力学特性に優れ、また、単純に CFRP を接着剤等で鋼材に貼り合わせたものよりも生産性および加工性に優れることが明らかになった。これらの優れた特性は、日進月歩で技術が進歩して次々と新しい機種が世に送り出される自動車をはじめとする輸送機器、特に今後本格化する“空飛ぶタクシー”のようなエアモビリティの高い要求にも対応していけるものと考えている。

参考文献

- 1) 嬉野欣成：表面技術. 73 (8), 380-383 (2021)
- 2) 松本紘直：成形加工. 32 (8), 278-281 (2020)
- 3) 小林大志 ほか：日本複合材料学会誌. 45 (3), 98-204 (2019)
- 4) 石川敏之 ほか：応用力学論文集. 10, 963-970 (2007)
- 5) 野口功：土木学会論文集. 442 (16), 9-14 (1992)
- 6) 国際公開第 2016/021259 号. 2016 年 2 月 11 日
- 7) 特開 2014-162848 号公報. 2014 年 9 月 8 日
- 8) 特開 2012-111090 号公報. 2012 年 6 月 14 日
- 9) 特開平 1-171850 号公報. 1989 年 7 月 6 日
- 10) 特開平 11-123765 号公報. 1999 年 5 月 11 日
- 11) 特開 2021-98374 号公報. 2021 年 7 月 1 日



姉川由佳 Yuka ANEGAWA
日本製鉄(株)
先端技術研究所 新材料研究部
複合材料研究室
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



茨木雅晴 Masaharu IBARAGI
日本製鉄(株)
先端技術研究所 新材料研究部
複合材料研究室長 Ph.D



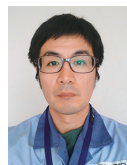
襦宜教之 Noriyuki NEGI
日本製鉄(株)
先端技術研究所 新材料研究部
複合材料研究室 主席研究員



臼井雅史 Masafumi USUI
日本製鉄(株)
先端技術研究所 新材料研究部
複合材料研究室 主幹研究員



植田浩平 Kohei UEDA
日本製鉄(株)
鉄鋼研究所 表面処理研究部長



古賀敦雄 Atsuo KOGA
日本製鉄(株)
鉄鋼研究所 表面処理研究部
高機能処理研究室 主幹研究員



郡 真純 Masumi KOORI
日本製鉄(株)
鉄鋼研究所 表面処理研究部
高機能処理研究室 主幹研究員



高橋浩之 Hiroyuki TAKAHASHI
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
機能材料事業管理部 技術グループ



原子涼丞 Ryosuke HARAOKO
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
総合研究所 機能樹脂材料開発センター
研究員