(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2008 年12 月4 日 (04.12.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/146833 A1

(51) 国際特許分類:
*B32B 15/092* (2006.01) *C09J 163/00* (2006.01)
*B32B 9/00* (2006.01) *C23F 1/28* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/059783

(22) 国際出願日: 2008 年5 月28 日 (28.05.2008)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2007-140072 2007 年5 月28 日 (28.05.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大成プラス株式会社 (TAISEI PLAS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1030007 東京都中央区日本橋浜町１丁目１１番８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 成富 正徳 (NARITOMI, Masanori) [JP/JP]; 〒1030023 東京都中央区日本橋本町１丁目１０番５号 大成プラス株式会社内 Tokyo (JP). 安藤 直樹 (ANDO, Naoki) [JP/JP]; 〒1030023 東京都中央区日本橋本町１丁目１０番５号 大成プラス株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 富崎 元成, 外(TOMISAKI, Motonari et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋１丁目６番１３号 虎ノ門吉荒ビル２階 Tokyo (JP).

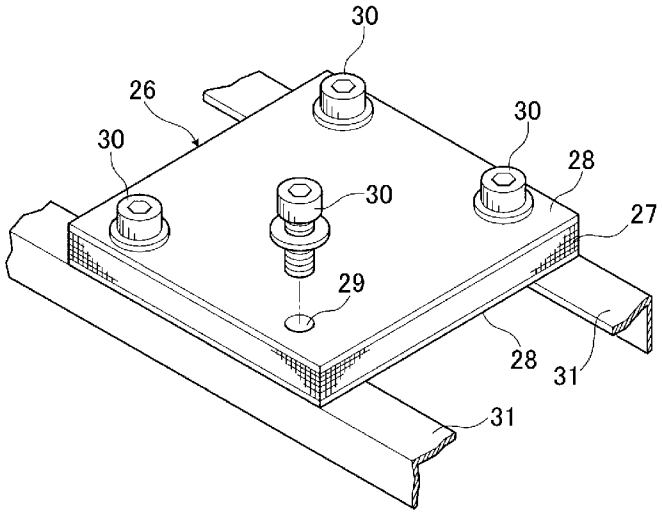
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,

*[続葉有]*

**(54) Title:** STEEL PRODUCT COMPOSITE AND PROCESS FOR PRODUCING THE STEEL PRODUCT COMPOSITE

**(54) 発明の名称:** 鋼材複合体及びその製造方法

[図4]




**(57) Abstract:** A general steel product and an FRP prepreg are strongly bonded to each other to facilitate mechanical connection and disassembly of bolts, nuts and the like and thus to provide an excellent structural material, for example, for mobile equipment, structural members for building materials, and electronic and electrical equipment. It has been found that steel products, which are special products and have given and ultrafine concavoconvexes, can develop strong bonding force through compatibility with an epoxy resin adhesive. This technique can be utilized to prepare a composite component (26) comprising a steel plate (28) as a cover material integrated to FRP (27). The composite component (26) can be integrated with another metallic member by fastening with a bolt (30).Further, a member for a structure comprising FRP (27) as a main structure and a steel product as an end part can easily be produced by taking advantage of strong adhesive power.

**(57) 要約:** 一般的な鋼材とＦＲＰプリプレグとを強固に接着させて、ボルト・ナット等の機械的な連結、分解を容易にして、移動機械、建材用構造部材、電子電気機器等に優れた構造材を提供する。 特殊で一定の超微細な凹凸形状をした鋼材は、エポキシ樹脂接着剤との相性で強烈な接着力を生むことが判明した。この

*[続葉有]*

WO 2008/146833 A1

NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

技術を利用して鋼板材２８をカバー材としてＦＲＰ２７と一体化した複合部品２６が作成可能で、これらは他の金属部材とボルト３０で締めして組み立てることが出来る。又、強烈な接着力を利用して主構造がＦＲＰ２７で端部が鋼材である構造用部材は容易に作成できる。

# 明 細 書

## 鋼材複合体及びその製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、運輸機械、電気機器、医療機器、一般機械、その他の産業機械、民生機器等に用いられている鋼材と、その他の金属合金、又は鋼材と繊維強化プラスチック等とを接合した複合体、及びそれらの接合方法に関する。更に詳しくは、自動車、食品加工機械、医療機器、一般機械、その他の機械等に使用されている、一般的な鋼材と、繊維強化プラスチック(以下、「FRP」という。)の双方の素材が用いられている各種機器、機械、システム等に使われる鋼材複合体とその製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] 金属と樹脂を一体化する技術は、自動車、家庭電化製品、産業機器等、あらゆる製品、これらの製品の部品等の製造業から求められており、このために多くの接着剤が開発されている。この中には、非常に優れた接着剤が知られている。例えば、常温、又は加熱により接着機能を発揮する接着剤は、金属と合成樹脂を一体化する接合に使用され、この方法は現在では一般的な接着技術である。

[0003] 一方、接着剤を使用しない接合方法も研究されてきた。マグネシウム、アルミニュームやその合金である軽金属類、又、ステンレス等鉄合金類に対し、接着剤の介在なしで高強度のエンジニアリング樹脂を一体化する方法がその例である。この方法は、例えば、射出成形等の方法で同時に接合する方法(以下、「射出接合」という。)として、アルミニューム合金に対しポリブチレンテレフタレート樹脂(以下「PBT」という。)、又はポリフェニレンサルファイド樹脂(以下「PPS」という。)を、射出成形させる製造技術を開発し提案した(例えば、特許文献1、2参照)。加えて昨今、マグネシウム合金、銅合金、チタン合金、ステンレス鋼等も、同系統の樹脂の使用で射出接合できることを実証し提案した(特許文献3、4、5、6)。

[0004] これらの発明は、全て本発明者等によるが、これらの接合の原理は比較的単純な接合理論に因っている。アルミニューム合金の射出接合に関して、本発明者等が銘々した「NMT」理論仮説、あらゆる金属合金の射出接合に関する「新NMT」理論仮

説である。より広義に使用できる「新NMT」について、提案者である本発明者の1人、安藤直樹が唱える理論仮説は以下の通りである。即ち、強力な接合力ある射出接合を得るために、金属合金側と射出樹脂側の双方に各々条件があり、まず金属側については以下に示す条件が必要である。即ち、金属合金側には3条件が必要である。

[0005] 第1条件は、化学エッチング手法によって、1～10μm周期の凹凸でその凹凸高低差がその周期の半分程度まで、即ち0．5～5μmである粗面になっていることである。ただ実際には、前記粗面で正確に全表面を覆うことは、バラツキがあり一定しない化学反応による形成は容易ではない。具体的な粗面は、粗度計で見た場合に、0．2～20μm範囲の不定期な周期の凹凸で、且つその最大高低差が0．2～5μm範囲である粗度曲線（表面粗さ曲線）が描けること、又は、走査型プローブ顕微鏡で走査解析して、JIS規格（JIS B 0601：2001（ISO 4287））でいう平均周期、即ち平均長さ（RSm）が0．8～10μm、最大粗さ高さ（Rz）が0．2～5μmである粗度面であれば、前述した粗度条件を実質的に満たしたものと考えている。

[0006] 本発明者等は、理想とする粗面の凹凸周期が前記したように1～10μmであるので、分かり易い言葉として「ミクロンオーダーの粗度ある表面」と称した。更に酸化処理等を加えて、その凹部内壁面に10nm以上、好ましくは50nm周期の微細凹凸面があること（第2条件）、且つ金属合金に前述した粗面を成すのがセラミック質、具体的には自然酸化層よりも厚い金属酸化物、又は金属リン酸化物の薄層であること（第3条件）である。一方、射出する樹脂側の条件だが、硬質の結晶性樹脂であって、これらに適切な別ポリマーをコンパウンドする等で、急冷時での結晶化速度を遅くした物が使用できる。実際には、結晶性の硬質樹脂であるPBT、又はPPSに加えて、適切な別ポリマー及びガラス繊維等を、コンパウンドした樹脂組成物が使用できる。これらを使用して、一般の射出成形機、射出成形金型で射出接合できるが、この過程を本発明者が命名した「新NMT」仮説に従って説明する。

[0007] 射出した前述の溶融樹脂は、この融点よりも150℃程度温度が低い金型内に導かれるが、この金型内のスプルー、ゲート等の流路で冷やされ、融点以下の温度になっているとみられる。即ち、溶融した結晶性樹脂が急冷された場合、融点以下になった

としても、ゼロ時間で結晶が生じ、固体化しないことは理解される。要するに、融点以下ながら溶融している状態、過冷却状態がごく短時間であるが存在していることである。前述したように、特殊なコンパウンドをしたPBT、又はPPSでは、この過冷却時間が少し長くできたと考えており、これを利用して大量の微結晶が生じることによる粘度の急上昇が起こる前に、ミクロンオーダーの金属上の凹部に、その微結晶が侵入できるようになった。侵入後も冷却されるので、微結晶の数が急激に増えて粘度は急上昇するので、凹部の奥底まで樹脂が到達できるか否かは、凹部の大きさや形状に依存すると推定される。

[0008] 本発明者等の実験結果では、金属種を選ばず、1～10μm径の凹部、又1～10μm周期の粗度の凹部で、深さや高低差が周期の半分程度であれば、溶融した樹脂は凹部の結構奥まで侵入するものと推定される。更に、その凹部内壁面が、前述した第2条件のように、電子顕微鏡のようなミクロの目で見て、ザラザラ面であればその微細凹凸の隙間にも一部樹脂が侵入し、その結果、樹脂側に引き抜き力が負荷されても引っかかって抜け難くなるようである。このザラザラ面が、第3条件のように金属酸化物であれば、硬度が高くスパイクのように引っ掛かりが効果的になる。又、この接合そのものは、樹脂成分と金属合金表面の問題だが、樹脂組成物に強化繊維や無機フィラーが入っていると、樹脂全体の線膨張率が金属合金に近づけられるので、接合後の接合力維持が容易になる。本発明者等によるこのような仮説に従って、マグネシウム合金、銅合金、チタン合金、ステンレス鋼等に、PBT、又はPPS系樹脂を射出接合したものは、せん断破断力で200～300Kgf／$cm^2$（約20～30N/$mm^2$＝20～30MPa）以上、引っ張り破断力でも300～400Kgf／$cm^2$（30～40MPa）以上の強い一体化物を作ることになった。

[0009] 本発明者等は、「新NMT」理論仮説が多くの金属合金の射出接合で実証できたことで正しいものとしているが、この仮説は高分子物理化学の基礎的な部分に関連する推論が基本になっており、本来は多数の化学者、科学者等から批判を頂かねばならない。例えば、急冷時の溶融した結晶性樹脂について勝手に論じているが、本当に結晶化速度が低下しているのか、高分子物理学の側面からは従来論議されていなかったことであって、本発明者等はこの推論は正しいとは確信しているが、真正面

からこれを実証したわけではない。即ち、この射出接合は、高温高圧下での高速反応であり直接的な測定、観測ができない。又、仮説は接合について、全くの物理的なアンカー効果説を唱えており、従来の常識から若干逸脱している。本発明者等の知る限りでは、現行の接合に関する専門家が編集した各種の単行本には、接合したときの接合力の説明は化学的要因で説明する記述の方が多い。

[0010] 本発明者等は、この仮説の証明に至るように、直接的に確認実験をすることは実験技術上は困難であるので、これを諦め逆手を取ることを考えた。即ち、接着剤接合に関しても「新NMT」理論仮説が応用できると見て、類似理論による高性能接着現象が実証できないか挑戦することとした。即ち、市販の汎用エポキシ系接着剤を使用して被着材の表面状況だけを工夫し、従来にない接合系が発見できないかを探ろうとした。

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0011] 接着剤による接合に関しては、既に素晴らしい発展があり、特に、その高度技術の利用は航空機の組み立て等で使用されている。アルミニューム合金に耐食性と微妙な凹凸性を与える表面処理を為し、高性能な接着剤を使用して接着する技術である。しかし、金属を被着物とする従来の接着法は、その金属の表面処理技術ついては、リン酸化、クロメート化、陽極酸化等のように40年以上前に開発された処理法が、今でも一般的な処理法として使用されており、昨今は技術発展が停止しているかのように見受けられる。一方、接着剤自体の開発も、数十年前に瞬間接着剤の量産が始まり、且つ第2世代のアクリル系接着剤が華々しく登場してからは、本発明者等の知る限りでは革新的な技術は聞かれない。

[0012] 加えて、接着理論に関しても、ごく昨今の学会動向は本発明者等にとって不明だが、市販されている接着に関する専門書には、化学的な説明と物理的な説明が併記されているだけで、その説明は明快ではなく、更なる技術発展を予期する材料に乏しい印象を受ける。本発明者等は、幸いながら数nmの解像度を有する電子顕微鏡を自由安価に使用できる時代に当たったおかげで、高解像度の電顕写真を見つつ前述した「NMT」、及び「新NMT」の射出接合に関する仮説を論じることが可能になっ

た。その結果、アンカー効果を基本とした前述した仮説を提案するに至った。それ故、接着剤による接合での接着理論においても、物理的側面を重視しつつ接着を行えば新しい知見が得られるのではないかと予想した。

[0013] 本発明者等が接着剤による接合の実験手法に関し、事前に計画した接着の手順は以下の通りである。即ち、前述した射出接合実験で使用したものと同様の表面を有する金属合金(前記3条件を満たす金属合金)をまず作成し、液状の1液性エポキシ系接着剤をその金属片の表面に塗布し、これを一旦真空下に置いた後に常圧に戻す方法により、その金属合金の表面の超微細凹凸形状に接着剤を侵入させ、そしてその後に、その超微細凹凸形状に被着部材を貼り合わせ、加熱して硬化させる方法である。こうした場合、金属合金表面のミクロンオーダーの粗度による大きな凹部(前記の第1条件による凹凸の凹部)内に、低い粘度を有するエポキシ系接着剤も液体状であるが故に侵入できるから、エポキシ系接着剤はその後の加熱でこの凹部内で硬化することになる。

[0014] 実際には、この凹部の内壁面は超微細凹凸形状を有する表面となっており(前述した第2条件)、且つこの超微細凹凸形状はセラミック質の高硬度(前述した第3条件)でもあるから、凹部内部に侵入して固化したエポキシ樹脂は、スパイクのような超微細凹凸形状に掴まって抜け難くなるという理屈である。本発明者等は、これを「NAT(Nano adhesion technology)」仮説と命名し、この推論を実証せんと試みた。この「NAT」仮説は、アルミニューム合金(特許文献7)に次いで、マグネシウム合金、銅合金、チタン合金、ステンレス鋼において実証できた(特許文献8、9、10、11)。被着体である金属の表面の状態を制御することによって、各種金属合金を過去に例のない強さで接着することができた。

[0015] 例えば、A7075アルミニューム合金同士を、市販の汎用エポキシ系接着剤を使用することで、せん断、引っ張りの双方で700Kgf／$cm^2$(約70N／$mm^2$＝70MPa)以上という強烈な力での破断力が実測できた。その他の金属合金同士の接着物もせん断で、殆どで、500Kgf／$cm^2$以上の強い破断力であった。本発明は、ステンレス鋼に引き続き、汎用的に使用されている材質の鋼材に関し、NAT仮説が実証できることを示さんとしたものである。前述したような強烈な強さの接着が、大量に使用されて

いる汎用鋼材についても可能であれば、金属接着に関する殆どの要望を満たすことができる。即ち、鋼材同士だけでなく、前述した「NAT」説に従って調整した金属同士であれば、エポキシ系接着剤を使って常に強い接着力が得られる。

[0016] 要するに、例えば鋼材部品とアルミニューム合金、鋼材部品とチタン合金部品であっても強い接着が可能である。更には、エポキシ系接着剤をマトリックスに使用するFRP材も、前記金属片と接着剤接合するのに、最も障害のない接着相手であることが明らかであるから、炭素繊維強化プラスチック(以下、Carbon-fiber Reinforced Plasticを略して「CFRP」という。)、ガラス繊維強化プラスチック(以下、Glass-fiber Reinforced Plasticを略して「GFRP」という。)も、強烈な強さで接着できることになる。金属合金中で、最も安価で高強度の一般鋼材が、前述したNAT説で接着ができたことは、本発明者等が提唱するNAT技術の拡がりに、一段と迫力を加えるものになるからである。

[0017] FRPと鋼材との接着の形態について一考する。一つは、板状のFRP材を薄い鋼板材でサンドイッチした構造、即ち積層構造にすることが考えられる。この構造を採用した板状FRP材は、重量増加はあるが、プリプレグ離型剤が不要になるので、離型剤によるエポキシ樹脂の劣化を防ぐことができる。又、プリプレグの全面でなく部分的に鋼材厚板で挟んだサンドイッチ構造にした上で貫通孔を開け、この貫通孔にボルトを通して別部品と結合することを考えた場合、許容応力を超えたボルト締めが為されてもFRP部の破壊を免れ得る。

[0018] 更には、端部を鋼材部材とし、中心部の主材料をCFRP部材として一体化した板状や管状の鋼材複合体は、その端部を利用してボルト・ナットによる連結、嵌め合い、その他の各種金属同士の公知の構造の継手要素を採用できる。このために、構造物の組み立て分解が容易になり、かつ軽量化が可能で、しかも大量生産に適合した部材となる。自動車、自転車、移動型ロボット、モバイル電子電気機器、その他の移動に関する部材や機器だけでなく、建材や家電製品の軽量強固化に役立つことであろう。一般鋼材はいかなる地域、国に於いても非常に身近な材料であり、FRPと積層して殆ど全製造業に応用できることは将来の省エネルギー社会、環境重視社会に大きく貢献できる。

[0019] 特許文献1:WO 03／064150 A1

特許文献2:WO 2004／041532 A1

特許文献3:PCT／JP2007／073526

特許文献4:PCT／JP2007／070205

特許文献5:PCT／JP2007／074749

特許文献6:PCT／JP2007／075287

特許文献7:PCT／JP2008／54539

特許文献8:PCT／JP2008／57309

特許文献9:PCT／JP2008／056820

特許文献10:PCT／JP2008／57131

特許文献11:PCT／JP2008／57922

## 課題を解決するための手段

[0020] 本発明は、前記目的を達成するために次の手段をとる。

本発明1の鋼材複合体は、化学エッチングによるミクロンオーダーの粗度があり、且つその表面は、電子顕微鏡観察で、高さ50～150nm、奥行き80～500nmで幅が数百～数千nmの階段が無限に続いた形状の超微細凹凸形状でほぼ全面が覆われており、且つ、その表面が鉄の自然酸化膜薄層である鉄鋼材製の第1金属部品と、前記超微細凹凸形状に侵入したエポキシ系接着剤(1)を接着剤として接着された他の被着材とからなることを特徴とする。

[0021] ただし、前記鉄鋼材の前記超微細凹凸形状の前記高さの範囲は、高さ50～150nm、奥行き80～200nmであっても良い。また、前記鉄鋼材は、熱間圧延型鋼材製であっても良い。この熱間圧延型鋼材の場合、前記高さの範囲は80～150nm、又は50～100nmであり、前記奥行き80～500nm、又は奥行き80～200nmであると良い。

[0022] 本発明2の鋼材複合体は、化学エッチングによるミクロンオーダーの粗度があり、且つその表面は、電子顕微鏡観察で、高さ50～150nm、奥行き80～500nmで幅が数百～数千nmの階段が無限に続いた形状の超微細凹凸形状でほぼ全面が覆われており、且つ、その表面が金属酸化物又は金属リン酸化物の薄層である鋼材製の第

1金属部品と、前記超微細凹凸形状に侵入したエポキシ系接着剤(1)を接着剤として接着された他の被着材とからなる。

[0023] ただし、前記鉄鋼材の前記超微細凹凸形状の前記高さの範囲は、高さ80～150nmで奥行き80～200nm、高さ80～150nmで奥行き80～500nm、又は高さ50～100nmで奥行き80～200nmであっても良い。

[0024] 本発明3の鋼材複合体は、化学エッチングによるミクロンオーダーの粗度があり、且つその表面は、電子顕微鏡観察にて長短径が2～5μmの表面円滑な天然石状物が微細凹凸周期ある粗面の上に散在又は高密度で存在する形が見られ、電子顕微鏡にての前記粗面の観察にて、長短径10～400nmの角石状や粒径状物が平面上に高密度で存在しているか又はそれらが更に高密度になって重なり合っている形の超微細凹凸形状で覆われていることが観察され、且つその表面が主としてリン酸亜鉛又はリン酸亜鉛カルシウムからなる薄層である鋼材部品と、前記超微細凹凸形状に侵入したエポキシ系接着剤(1)を接着剤として接着された他の被着材とからなることを特徴とする。

[0025] 又、本発明の鋼材複合体は、前記鋼材複合体の本発明において、前記第1金属部品が、更にアンモニア、ヒドラジン、及び水溶性アミン系化合物から選択される1種が吸着している鋼材であることを特徴とする。更に、本発明は、前記鋼材複合体の本発明において、前記第1金属部品の表面を為す金属酸化物又は金属リン酸化物が、クロム酸化物、マンガン酸化物、及び亜鉛のリン酸化物から選択される一つの酸化物であることを特徴とする。

[0026] 更に、本発明の鋼材複合体は、前記鋼材複合体の本発明において、前記被着材は、前記超微細凹凸形状が形成された鋼材製の第2金属部品であることを特徴とする。更に、本発明は、前記鋼材複合体の本発明において、前記被着材は、前記エポキシ系接着剤を含み長繊維、短繊維、及び繊維布から選択される1種以上を充填、積層して強化した繊維強化プラスチックであることを特徴とする。

[0027] 更に、本発明の鋼材複合体は、前記鋼材複合体の本発明において、前記超微細凹凸形状の粗度は、平均長さ(RSm)が0．8～10μm、最大高さ(Rz)が0．2～5μmであることを特徴とする。更に、本発明は、前記鋼材複合体の本発明において、前

記化学エッチングは、非酸化性強酸水溶液に浸漬することであることを特徴とする。

[0028] 更に、本発明の鋼材複合体は、前記鋼材複合体の本発明において、前記化学エッチングが硫酸を含む水溶液に浸漬することであることを特徴とする。更に、本発明の鋼材複合体は、前記鋼材複合体の本発明において、前記エポキシ系接着剤の硬化物(1)の樹脂は、樹脂分合計100質量部に対してエラストマー成分が30質量部以下が含まれていることを特徴とする。更に、本発明の鋼材複合体は、前記鋼材複合体の本発明において、前記エポキシ系接着剤の硬化物(1)は、樹脂分合計100質量部に対し充填剤の合計が100質量部以下が配合されていることを特徴とする。

[0029] 更に、本発明の鋼材複合体は、前記鋼材複合体の本発明において、前記充填剤は、ガラス繊維、炭素繊維、及びアラミド繊維から選択される1種以上の強化繊維、並びに炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、シリカ、タルク、粘土、及びガラスから選択される1種以上の粉末フィラーであることを特徴とする。 更に、本発明は、前記鋼材複合体の本発明において、前記エラストマー成分は、1～15μmの粒径であり、加硫ゴム粉体、半架橋ゴム、未加硫ゴム、水酸基末端ポリエーテルスルホンの融点軟化点が300℃以上ある末端修飾型の熱可塑性樹脂、及びポリオレフィン系樹脂から選ばれた1種以上であることを特徴とする。

[0030] 本発明1の鋼材複合体の製造方法は、鋼材を機械的加工で形状化する形状化工程と、前記形状化された前記鋼材部品の表面に、電子顕微鏡観察で見て、高さ及び奥行きが50～500nmで幅が数百～数千nmの階段が無限に続いた形状の超超微細凹凸形状で全面が覆われており、且つこの超微細凹凸形状で構成される大きな凹凸が走査型プローブ顕微鏡観察で解析して、平均長さ(RSm)が1～10μmで、最大粗さ高さ(Rz)が0．2～5μmの粗度を与える化学エッチング含む液処理工程と、前記超微細凹凸形状にエポキシ系接着剤を塗布する工程と、前記エポキシ系接着剤が塗布された前記超微細凹凸形状に他の被着材を接着する接着工程とからなる。

[0031] 本発明2の鋼材複合体の製造方法は、鋼材を機械的加工で形状化して鋼材部品とする形状化工程と、前記形状化された前記鋼材部品の表面に、電子顕微鏡観察で見て、高さ及び奥行きが50～500nmで幅が数百～数千nmの階段が無限に続いた形状の超微細凹凸形状で全面が覆われており、且つこの微細凹凸面で構成され

る大きな凹凸が走査型プローブ顕微鏡観察で見て、平均長さ(RSm)が1～10μmで、最大粗さ高さ(Rz)が0．2～5μmの粗度を与える化学エッチング含む液処理工程と、前記超微細凹凸形状にエポキシ系接着剤を塗布する工程と、前記エポキシ系接着剤を塗布した前記鋼材部品を密閉容器に収納して減圧した後、加圧する操作を行い前記エポキシ系接着剤に染み込ませる工程と、前記エポキシ系接着剤が塗布された前記超微細凹凸形状に他の被着材を接着する接着工程とからなる。

[0032] 本発明3の鋼材複合体の製造方法は、鋼材を機械的加工で形状化する形状化工程と、前記形状化された前記鋼材部品の表面に、電子顕微鏡観察で見て、高さ及び奥行きが50～500nmで幅が数百～数千nmの階段が無限に続いた形状の上に薄く非晶性物が被さった様子の超微細凹凸形状で全面が覆われており、且つこの微細凹凸面で構成される大きな凹凸が走査型プローブ顕微鏡観察で解析して、平均長さ(RSm)が1～10μmで、最大粗さ高さ(Rz)が0．2～5μmの粗度を与える化学エッチング含む液処理工程と、前記超微細凹凸形状にエポキシ系接着剤を塗布する工程と、前記エポキシ系接着剤が塗布された前記超微細凹凸形状に他の被着材を接着する接着工程とからなる。

[0033] 本発明4の鋼材複合体の製造方法は、鋼材を機械的加工で形状化する形状化工程と、前記形状化された前記鋼材部品の表面に、電子顕微鏡観察で見て、高さ及び奥行きが50～500nmで幅が数百～数千nmの階段が無限に続いた形状の上に薄く非晶性物が被さった様子の超微細凹凸形状で全面が覆われており、且つこの微細凹凸面で構成される大きな凹凸が走査型プローブ顕微鏡観察で解析して、平均長さ(RSm)が1～10μmで、最大粗さ高さ(Rz)が0．2～5μmの粗度を与える化学エッチング含む液処理工程と、前記超微細凹凸形状にエポキシ系接着剤を塗布する工程と、接着剤を塗布した前記基材を密閉容器に収納して減圧し、その後に加圧する操作を行う接着剤に染み込まし工程と、前記エポキシ系接着剤が塗布された前記超微細凹凸形状に他の被着材を接着する接着工程とからなる。

[0034] 本発明5の鋼材複合体の製造方法は、鋼材を機械的加工で形状化する形状化工程と、前記形状化された前記鋼材部品の表面に、電子顕微鏡観察で見て、高さ及び奥行きが50～500nmで幅が数百～数千nmの階段が無限に続いた形状の超微細

凹凸形状で全面が覆われており、且つこの微細凹凸面で構成される大きな凹凸が走査型プローブ顕微鏡観察で解析して、平均長さ(RSm)が1～10μmで、最大粗さ高さ(Rz)が0．2～5μmの粗度を与える化学エッチング含む液処理工程と、前記工程後の前記基材を、6価クロム化合物、過マンガン酸塩、リン酸亜鉛系化合物、アンモニア、ヒドラジン、及び水溶性アミン系化合物から選択される1種を含む水溶液に浸漬処理する追加工程と、前記超微細凹凸形状にエポキシ系接着剤を塗布する工程と、前記エポキシ系接着剤が塗布された前記超微細凹凸形状に他の被着材を接着する接着工程とからなる。

[0035] 本発明6の鋼材複合体の製造方法は、鋼材を機械的加工で形状化する形状化工程と、前記形状化された前記鋼材部品の表面に、電子顕微鏡観察で見て、高さ及び奥行きが50～500nmで幅が数百～数千nmの階段が無限段に続いた形状の超超微細凹凸形状で全面が覆われており、且つこの微細凹凸形状で構成される大きな凹凸が走査型プローブ顕微鏡観察で解析して、平均長さ(RSm)が1～10μmで、最大粗さ高さ(Rz)が0．2～5μmの粗度を与える化学エッチング含む液処理工程と、前記工程後の前記基材を6価クロム化合物、過マンガン酸塩、リン酸亜鉛系化合物、アンモニア、ヒドラジン、及び水溶性アミン系化合物から選択される1種を含む水溶液に浸漬処理する追加工程と、前記微細凹凸形状にエポキシ系接着剤を塗布する工程と、接着剤を塗布した前記基材を密閉容器に収納して減圧し、その後に加圧する操作を行う接着剤に染み込まし工程と、前記エポキシ系接着剤が塗布された前記超微細凹凸形状に他の被着材を接着する接着工程とからなる。

以下、上記本発明を構成する各要素について詳細に説明する

[0036] 〔鉄鋼材料〕

本発明で用いる汎用鋼材、又は一般鋼材は、所謂鋼材、鉄鋼材であって、一般構造用圧延鋼材等の炭素鋼、高張力鋼、低温用鋼、原子炉用鋼板等の鉄鋼材料をいい、冷間圧延鋼材(以下、「SPCC」という。)、熱間圧延鋼材(以下、「SPHC」という。)、自動車構造用熱間圧延鋼板材(以下、「SAPH」という。)、自動車加工用熱間圧延高張力鋼板材(以下、「SPFH」という。)、主に機械加工に使用され鋼材(以下。「SS材」という。)等、各種機械の本体、部品等に使用されている構造用鉄鋼材料も含

まれる。これらの多くの鋼材は、プレス加工、切削加工が可能であるので、部品、本体として採用するとき、構造、形状も自由に選択できる。又、本発明でいう鉄鋼材料は、上記鋼材に限らず、日本工業規格(JIS)、国際標準化機構(ISO)等で、規格化されたあらゆる鉄鋼材料が含まれる。

[0037] 〔鉄鋼材料の化学エッチング〕

鉄鋼材料の腐食には、全面腐食、孔食、疲労腐食等の種類が知られているが、全面腐食を生じる薬品種を選んで試行錯誤し、適当なエッチング剤を選ぶことができる。各種文献の記録(例えば、「化学工学便覧(化学工学協会編集)」)によれば、鉄鋼材全般は、塩酸等ハロゲン化水素酸、亜硫酸、硫酸、これらの塩、等の水溶液で全面腐食するとの記載がある。炭素、クロム、バナジウム、モリブデン、その他の少量添加物の添加量次第で、その腐食速度や腐食形態は変化するが、基本的には前述した水溶液で全面腐食を起こす。従って、基本的には鉄鋼材料の種類によって、その浸漬条件を変化させればよい。

[0038] 具体的に言えば、まずSPCC、SPHC、SAPH、SPFH、SS材等のように市販され、かつよく使用される鉄鋼材料では、この鉄鋼材用として市販されている脱脂剤、ステンレス鋼用の脱脂剤、アルミニューム合金用脱脂剤、更には、市販の一般向け中性洗剤を入手し、これらの脱脂剤メーカーの説明書に記載された指示通りの水溶液の濃度、又は数%濃度の水溶液にして、この温度を40～70℃として5～10分浸漬した後、これを水洗する(脱脂工程)。次に、エッチングを再現性よくするために希薄な苛性ソーダ水溶液に短時間浸漬した後、これを水洗するのが好ましい。この処理工程は、言わば予備塩基洗浄工程である。

[0039] 次に、SPCCであれば、10%濃度程度の硫酸水溶液を50℃として、これに数分間浸漬してエッチングするのが好ましい。これは、ミクロンオーダーの粗度を得るためのエッチング工程である。SPHC、SAPH、SPFH、SS材では、前者より硫酸水溶液の温度を10～20℃上げて実施するのが好ましい。ハロゲン化水素酸、例えば塩酸水溶液もエッチングに適しているが、この水溶液を使用すると、酸の一部が揮発し周囲の鉄製構造物を腐食する恐れがあるほか、局所排気しても排気ガスに何らかの処理が必要になる。その意味で硫酸水溶液の使用がコスト面で好ましい。

[0040] 〔鉄鋼材の表面処理I:水洗と強制乾燥する方法〕

前述した化学エッチングの後に水洗して乾燥し、電子顕微鏡写真で観察すると、高さ及び奥行きが50～500nmで、幅が数百～数千nmの階段が無限段に続いた形状の超微細凹凸形状でほぼ全面が覆われていることが多い。具体的には、前記の化学エッチング工程で硫酸水溶液を適当な条件で使用したとき、大きなうねりに相当する凹凸面が得られると同時に、微細で不思議な階段状の超微細凹凸形状を有する表面も同時に形成されることが多い。このようにミクロンオーダーの粗度と、超微細凹凸形状の作成が一挙に為される場合、前記エッチング後の水洗は特に十分行ってから水を切り、温度90～100℃以上の高温で急速乾燥させたものは、そのまま本発明の被着材として使用できる。表面に変色した錆は出ず、綺麗な自然酸化層となる。

[0041] 但し、自然酸化層のみでは一般環境下、特に日本国内のように高湿度、温暖環境下では、耐食性は不十分と思われる。おそらく、乾燥下に保管して接着工程にかけることが必要である上に、接着された複合体も経時的に十分な時間、接合力(接着力)を維持できるか疑問である。実際、屋根付きだが実質的に屋外に近い箇所に1ヶ月放置した後(日本国群馬県太田市末広町、2006年12月～2007年1月)、破断試験をしたところ、やや接合力が低下していた。やはり実用的には、明確な表面安定化処理が必要のようである。

[0042] 〔鉄鋼材の表面処理II:アミン系分子の吸着を利用する方法〕

前述の化学エッチングの後で水洗し、引き続いてアンモニア、ヒドラジン、又は水溶性アミン系化合物の水溶液に浸漬し、水洗し、乾燥する。アンモニア等の広義のアミン系物質は、前記エッチング工程後の鋼材に残存することが分かっている。正確に言えば、乾燥後の鋼材をXPSで分析すると窒素原子が確認される。それ故に、アンモニアやヒドラジンを含む広義のアミン類が、鋼材表面に化学吸着しているものだと理解したが、10万倍電子顕微鏡観察の結果で言えば、表面に薄い膜状の異物質が付着しているように見えるので、鉄のアミン系錯体が生じているのかもしれない。

[0043] 更に具体的に言えば、アンモニア水に浸漬して得た鋼材と、ヒドラジン水溶液に浸漬して得た鋼材の10万倍の電子顕微鏡写真は、階段上に付着した薄皮状物質の形が異なるように見える。これは、図8(a)及び(b)と、図7(a)及び(b)の1万倍の写真、

10万倍の写真をそれぞれ比較して欲しい。何れにせよ、これらアミン類の吸着又は反応は、水分子の吸着や鉄の水酸化物生成反応より優先しているようである。その意味で、少なくともエポキシ系接着剤との接合操作を行うまでの数日～数週間は、水分の吸着とその反応による錆の発生を抑えられる。加えて、接着後の接着力の維持も前述した「鉄鋼材の表面処理I」の方法より優れているものと予想している。少なくとも接合物を4週間放置したものでは接合力の低下はなかった。

[0044] 使用するアンモニア水、ヒドラジン水溶液、又は水溶性アミンの水溶液の濃度や温度は、厳密な条件設定が殆ど必要ない。具体的には、0．5～数％濃度の水溶液を常温下で用い、0．5～数分浸漬し、水洗し、乾燥することで効果が得られる。工業的には、若干臭気があるが安価な1％程度濃度のアンモニア水か、臭気が小さく効果が安定的な水和ヒドラジンの1％～数％の水溶液が好ましい。

[0045] 〔鉄鋼材の表面処理III：化成処理による方法〕

前述した化学エッチングの後で水洗し、引き続いてクロム、マンガン、亜鉛等を含む酸や塩の水溶液に浸漬して水洗することで、鋼材表面がクロム、マンガン、亜鉛等の金属酸化物や金属リン酸化物で覆われて耐食性が向上することが知られている。これは、鉄合金、鋼材の耐食性向上の方法としてよく知られている方法であり、この方法も利用できる。ただ、真の目的は、実用上で完全と言えるような耐食性の確保ではなく、接着工程までに少なくとも支障を生じることがなく、接着後も一体化物に対してそれなりの耐食処理、例えば塗装等をしておけば、接着部分に経時的な支障を生じ難いレベルにすることである。要するに、化成皮膜を厚くした場合には、耐食性の観点からは好ましいだろうが、接合力で言えば好ましくないのである。化成皮膜は必要であるが、厚過ぎると接合力は逆に弱くなる、というのが本発明者等の見解である。

[0046] 具体的な耐食の実施方法について延べる。化成処理液に三酸化クロムの希薄水溶液に浸漬して水洗、乾燥した場合、表面は酸化クロム(III)で覆われるとみられる。この表面の電子顕微鏡写真の例を、図10(a)及び図10(b)に示した。図10(a)は1万倍であり、及び図10(b)は10万倍の写真である。この写真から判断されるように、その表面は均一な膜状物で覆われるのではなく、10～30nm径で同等高さの突起状物もほぼ100nm程度の距離を置いて生じていた。又、弱酸性に調整した数％濃

度の過マンガン酸カリの水溶液も好ましく使用できた。この場合の電子顕微鏡写真は、図9(a)及び図10(b)に示したが、表現が難しい(規則性がなく、単にゲル状の汚れが適当に付着したような)異物質が点在したような表面であった。

[0047] 又、SPCCを、リン酸亜鉛系の水溶液に浸漬する化成処理をした表面の電子顕微鏡写真を撮った。図11は、10万倍の電子顕微鏡写真である。階段状の角部付近に主に異物が付着したような形状であり、且つ階段の平らな部分にも密度は低いが10～30nm径の小さな突起が点在した形であった。いずれも水溶液を温度45～60℃にして、前記SPCCを0．5～数分浸漬し、水洗し、乾燥するのが高い接合力を得るには好ましく、それ故に化成皮膜は薄い。前記した化成処理剤による変化も、倍率の低い1万倍電子顕微鏡写真では確認出来るようなものではなかった。

[0048] 〔鉄鋼材の表面処理IV:シランカップリング剤〕

耐食性、耐候性を鋼材に与えるために為す処理法として、多数の発明がなされ提案されており、その中にシランカップリング剤を吸着させる方法が知られている。シランカップリング剤は、親水性基と撥水性基を分子内に持たせた化合物であり、その希薄な水溶液に鋼材を浸漬し、水洗して乾燥させると、親水性のある鋼材表面にシランカップリング剤の親水性基側が吸着し、その結果として鋼材全体をシランカップリング剤の撥水基側が覆う形となる。シランカップリング剤が吸着したままエポキシ系接着剤を作用させた場合、硬化した接着剤と鋼材表面が作る数十nmレベルのごく薄い間隙内に、水分子が浸入して来た場合でも、鋼材を覆うシランカップリング剤の撥水基群により、水分子が鋼材に近づくことが抑制される可能性がある。

[0049] これらについては、前述した表面処理II、及び表面処理IIIと同様に、表面処理Iより耐食性に優れていると予期できるが、そのことを実証するには長期試験が必要である。本発明者等が行った短時間の耐久性実験では、前述した表面処理I、表面処理II、表面処理III、及び表面処理IVの方法のどれを使用しようと、少なくとも接着剤を接合後に、約1週間(平成2007年1月:日本国群馬県太田市の屋根付き建屋内)後の破壊データ(せん断破断データ)は、初期とほぼ同等の強度だったが、4週間後では前記表面処理Iのものは悪化した。もっと長期間の放置試験を行えば、どの方法が最も実用的なのか判明できると思われる。ただ、実用面で言えば、鋼材は塗装して使用さ

れるのが一般的であり、非塗装物試験にて候補を選び、更に塗装しての長期環境試験が必要であろう。

[0050] 〔エポキシ系接着剤及びその塗布〕

エポキシ系接着剤自体、優れたものが市販品で存在する。自作する場合であっても、原材料は市中から容易に調達できる。即ち、市販のビスフェノール型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、多官能ポリフェノール型エポキシ樹脂、脂環型エポキシ樹脂、等が市販されており、これらの樹脂は何れも材料として使用できる。又、これらエポキシ樹脂同士を多官能の第三成分、例えば複数の水酸基を有する多官能オリゴマー等、と反応させて繋ぎ合わせた物も使用できる。これらエポキシ樹脂に多官能アミン系化合物を硬化剤として加え、混合してエポキシ系接着剤となすのが好ましい。

[0051] 充填材成分、エラストマー成分等を前記成分に加えることは、その線膨張率を金属合金並み、CFRP材並みにすることや、温度衝撃が加わったときの緩和剤となり得ることからして、好ましい。エラストマー成分として、前述した樹脂分(エポキシ樹脂成分＋硬化剤成分)合計100質量部に対し、0～30質量部(30質量部以下)含めることは耐衝撃性、耐温度衝撃性を高めるので好ましい。エラストマー成分が30質量部以上の多きに過ぎると、接合力を低下させるので好ましくない。エラストマー成分の一つは、粒径10～60μmの加硫ゴム粉体である。10μm径以上の大きさであると、接着剤塗布に於いても、鋼材上の超微細凹部形状には大き過ぎて侵入できず、その意味でアンカー部分には影響せずもっぱら接着剤層に残ってくれる。それ故、接合力を落とさず、且つ温度衝撃に耐える役目を持ってくれる。

[0052] 加硫ゴムとしてあらゆる種類が使用できるが、実際にはゴム種に関らず10μm径程度にまで粉砕するのが困難である。調査したが微粒子加硫ゴムの製造法については、研究開発があまり為されていない。本発明者等は、液体窒素でゴム加硫物やゴム未加硫物、及び熱可塑性樹脂類を冷却した上で、機械粉砕し分級する方法を取った。この製造効率やコストは現状では、残念ながらあまり商業的ではない。もう一つは、未加硫や半架橋性のゴム、及び修飾したスーパーエンプラやポリオレフィン系樹脂の使用である。修飾したスーパーエンプラの例として、水酸基末端ポリエーテルスル

ホン「PES100P(三井化学株式会社(日本国東京都)製)」等がある。又、ポリオレフィン系樹脂には、エポキシ系樹脂に混合しやすい物が既に開発されておりこれらが好ましく使用できる。

[0053] 温度衝撃に対する耐久性は、理論的には粉末加硫ゴムより劣ると本発明者等はみているが実際には未だよく分からない。評価法自体が、本発明者等の方法では極限まで出来ていない。何れにせよ、これら未加硫型のエラストマーであっても混入させた方が温度衝撃に強い。このようなポリオレフィン系樹脂としては、無水マレイン酸変性エチレン系共重合体、グリシジルメタクリレート変性エチレン系共重合体、グリシジルエーテル変性エチレン共重合体、エチレンアルキルアクリレート共重合体等がある。

[0054] 該無水マレイン酸変性エチレン系共重合体としては、例えば無水マレイン酸グラフト変性エチレン重合体、無水マレイン酸－エチレン共重合体、エチレン－アクリル酸エステル－無水マレイン酸三元共重合体等をあげることができ、その中でも特に優れた複合体が得られることから、エチレン－アクリル酸エステル－無水マレイン酸三元共重合体であることが好ましく、該エチレン－アクリル酸エステル－無水マレイン酸三元共重合体の具体的例示としては、「ボンダイン(アルケマ株式会社製)」等が挙げられる。

[0055] 該グリシジルメタクリレート変性エチレン系共重合体としては、グリシジルメタクリレートグラフト変性エチレン重合体、グリシジルメタクリレート－エチレン共重合体を挙げることができ、その中でも特に優れた複合体が得られることからグリシジルメタクリレート－エチレン共重合体であることが好ましく、該グリシジルメタクリレート－エチレン共重合体の具体例としては、「ボンドファースト(住友化学株式会社 (日本国東京都中央区)製)」等が挙げられる。該グリシジルエーテル変性エチレン共重合体としては、例えばグリシジルエーテルグラフト変性エチレン共重合体、グリシジルエーテル－エチレン共重合体を挙げることができ、該エチレンアルキルアクリレート共重合体の具体例としては、「ロトリル(アルケマ株式会社製)」等が挙げられる。

[0056] 〔充填材〕

充填材について述べる。エラストマー成分を含めた樹脂分合計100質量部に対し、

さらに充填材0～100質量部（100質量部以下）、より好ましくは10～60質量部（60質量部以下）を含んでなるエポキシ接着剤組成物も使用に好ましい。使用する充填材として、強化繊維系では炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維などが挙げられ、粉末系充填材としては、炭酸カルシウム、マイカ、ガラスフレーク、ガラスバルーン、炭酸マグネシウム、シリカ、タルク、粘土、及び炭素繊維やアラミド繊維の粉砕物等が挙げられる。次に、具体的なエポキシ系接着剤の調整作業について述べる。エポキシ樹脂主材、硬化剤、エラストマー、充填材をよく混合し、粘度によってはエポキシ接着剤用の溶剤（一般の市販品）少量を混合して接着剤組成物（未硬化のエポキシ接着剤）とする。接着剤組成物を前工程で得た金属合金部品の必要箇所に塗布する。手動による筆塗りであれ、自動的に塗布するコートマシンによる塗布であれ何れの方法でも良い。

[0057] 〔エポキシ系接着剤塗布後の処理工程〕

必要な表面に塗布後、減圧容器又は圧力容器に塗布物を置き、真空近くまで減圧して数分置いた後、大気を入れて常圧に戻す方法か、減圧することなく数気圧や数十気圧の圧力下にした後、常圧とするのが好ましい。更に、減圧と昇圧のサイクルを繰り返す方法でも好ましい。このことにより塗布材と金属合金間の空気やガスが抜け塗布材が超微細凹部形状に侵入し易くなる。実際の量産に当たっては、圧力容器を使用して高圧空気を使用するのは設備上も経費上もコストアップに繋がるので減圧容器を使用しての減圧／常圧戻し1回、若しくは数回が経済的であろう。本発明の金属合金であれば、数回の減圧／常圧戻しサイクルで十分安定した接合力を得ることができる。容器より取り出し、常温若しくは40℃程度の環境下に30分程度以上置くことが好ましい。即ち、このことで、エポキシ系接着剤組成物中に、多少の溶剤を添加した物であっても溶剤のかなりの部分を揮発させることができる。

[0058] 〔FRPプリプレグ〕

ここでは最も軽量で高強度のCFRPについて本発明が効果的に利用できるので記す。市販のCFRPプリプレグがそのまま使用できる。市販品としては、前述したエポキシ系接着剤を炭素繊維織物に含浸させた物、又、未硬化の前記エポキシ樹脂からフィルム状物を一旦作成して炭素繊維織物と重ねた形にした物、等がプリプレグとして

販売されている。又、炭素繊維織物と1液性エポキシ系接着剤を使って、自らCFRPプリプレグを容易に作成することも出来る。使用するエポキシ樹脂は、ジシアンジアミドやアミン硬化型の物が多く、常温ではBステージ（固体に近いが未硬化状態）を保っており百数十℃に昇温する過程で一旦溶融しその後に硬化するように仕組んである。

[0059] その意味で、鋼材部品に塗布するエポキシ系接着剤とCFRPプリプレグに使用するエポキシ系未硬化樹脂（接着剤）の硬化温度特性が一致していることが好ましい。ただ、本発明者等の実験では、これらの硬化温度特性を特に調整することなく加熱硬化させたものでも強い接合力を生じたので、詳細検討を行えば更に優れた一体化物が得られるとみられた。必要形状に切断し必要な形に重ね合わせてプリプレグ部分の準備をする。即ち、単方向プリプレグ（縦糸が多く横糸がごく僅かな織り方の織物からのプリプレグ）を、複数枚重ねる場合はその方向を重ねたり角度を傾けて重ねたりすることで、最終的なCFRP板材としての強度の方向性が制御できるため、その組み付けには多くのノウハウがあるとされる。又、炭素繊維の正織り品では縦糸横糸の数が同じであり、45度づつ角度を変えてプリプレグを重ねると強度的には全方向に対し等しくなると言われている。要するに、必要な枚数、その重ね方を前もって設計し、それに従って各プリプレグを切断し、設計通り重ねあわして準備を終える。

[0060] 〔プリプレグの重ね合わせ及び複合体の製造方法〕

前述したエポキシ系接着剤を塗布した鋼材部品に、前述したFRPプリプレグを乗せる。この状態で加熱すれば、エポキシ系接着剤とプリプレグ中のエポキシ樹脂が一旦溶融してゲル化し、引き続いてこれらが硬化する。しっかり接合するには両者を押し付けた状態で加熱し、この接合した間に含まれる空気が樹脂溶融時に追い出される必要がある。例えば、鋼材部品の接合すべき面の反対側形状に合わせた台座を予め作成しておき、アルミ箔やポリエチレンフィルムを敷いた後で前述の鋼材部品を置き、プリプレグを乗せ、更にプリプレグの上にポリエチレンフィルムを敷き、構造材等で別途製作した最終品プリプレグ形状に合わせた固定用部材を載せ、更にその上に質量物を載せることで、加熱硬化中に加圧と固定が出来る。

[0061] 勿論、双方を押し付けて加圧しつつ硬化させればよいので、重力だけでなく種々の

方法が利用できる。航空機部材では、上記のように組み付けた全体を耐熱性のフィルム袋に封じ減圧しつつ過熱し、全エポキシ分が溶融したときに内部の空気が強制的に抜けるようにしている。空気がある程度抜けるとプリプレグが締まるので、その後にフィルム袋内に空気を送って昇圧下で硬化させる方法である。本発明者等は、そこまで行う実験設備がないので、プリプレグ内の空気はエポキシ分の溶融時に押え付けている圧力でかなり抜けるだろうと期待して実験を行った。加熱は仕組んだ全体を熱風乾燥機やオートクレーブの中に入れて行い、通常は110～140℃にて数十分置いて接着剤成分を一旦溶融させ次いでゲル化し、この温度から150～170℃に上げて更に数十分間加熱して完全硬化させるのが好ましい。最適な温度条件は、エポキシ成分や硬化剤成分によって異なる。加熱硬化させた後に、放冷し射出成形金型を外し、成形物を取り出す。離型ができるように記述したアルミ箔やポリエチレンフィルムを使用した場合は、これを剥がし取る。

[0062] 図1は、鋼板片とFRPを接着するための焼成治具の断面図である。図2は、この焼成治具1で鋼板片11とCFRP12を焼成して作成した試験片であり、鋼板片とCFRPの一体化物である鋼材複合体10である。焼成治具1は、鋼板片11とCFRPプリプレグとを焼成するときの固定治具である。金型本体2は、上面が開放されており長方体状に金型凹部3が形成されている。この底部には金型貫通孔4が形成されている。金型貫通孔4には、金型底板5の底板突起部6が挿入されている。底板突起部6は、金型本体2の金型底板7から突出するように突き出ている。金型本体2の底面は、金型台座8上に搭載されている。焼成治具1は、図1に示すように金型底板5を金型本体2の金型凹部3に挿入して載置した状態で、図2に示すような鋼板片11とCFRP12を接合した鋼材複合体10を焼成して製造するための治具である。

[0063] 試験片であるこの鋼材複合体10を製造するには、概略すると次のような手順で行う。まず、金型底板5の全上面に離型用フィルム17を敷く。本例では、2枚重ねた離型用フィルム17の上に、1．6mm厚の鋼板片11と板状のPTFEスペーサ16を載せる。このPTFE（ポリテトラフルオロエチレン樹脂）製のPTFEスペーサ16の上と、鋼板片11の端部の上に、所要のサイズに切断した正織りされた布状の炭素繊維織物（T－300（東レ株式会社（日本国東京都）製））を3枚積層する。この炭素繊維織物には、

未硬化のエポキシ系接着剤(EP－106)を、約1ccの容量を注射器から吐出させて含浸させる。これにより、CFRPプリプレグを作成する。

[0064] このCFRPプリプレグの積層の後に、離型用のポリエチレンフィルムである離型用フィルム13を鋼板片11、及び未硬化のCFRPプリプレグの上に更に積層する。この上にウェイトとして、PTFE製のPTFEブロック14、15を載せる。更に、必要に応じて、この上に数百gの錘(図示せず)を載せる。この状態で焼成炉に投入し、未硬化のCFRPプリプレグを硬化させて放冷した後、錘、及び台座8等を外して、底板突起部6の下端を床面に押し付けると離型用フィルム13、17と共に、鋼板片11とCFRPを接合した鋼材複合体10(図2参照)が取り出せる。PTFEスペーサ16、離型用フィルム17、13は、接着性のない素材であるからCFRP12から容易に剥がすことができる。

[0065] 〔複合体の使用例〕

図3は、本発明による鋼材複合体と、金属構造材(アングル材)とをボルト・ナットで締結した構造例を示した立体図である。鋼材複合体20は、鋼材とCFRPを一体にした複合体である。CFRP21は、プリプレグを焼成して製造された板状の構造体である。構造用のアングル材23は既製製品の構造材である。CFRP21の端部の表裏面には、矩形の板材である補強板材22が一体に接合されている。補強板材22の材質は、鋼板材であり、前述した接着方法により、CFRP21と一体になるように焼成されて予め接合されている。

[0066] CFRP21、この表裏に一体に貼り付けられた補強板材22、及びアングル材23は、補強板材22の上のワッシャー24、アングル材23の下面に配置したワッシャー、ナット(図示せず)により、ボルト25で相互に移動しないように固定されている。鋼材で作られた矩形の補強板材22とCFRP21が接着された鋼材複合体20は、強力な接着力で一体化している。従って、補強板材22上にボルト25、ワッシャー24によってかかる締付力は、CFRP21上に均一に分散される。要するに十分な強度でボルト25とナットを締め付けても、鋼材で作られた補強板材22のみが変形し、鋼材複合体20中のCFRP21に損傷を与えない。以上のように、本発明の鋼材複合体とその製造方法は、鋼材とCFRPとが強力に接着することができる。

[0067] 図4は、平板状のCFRPの表裏面に鋼材薄板を接着したCFRPの使用例を示すも

のである。この複合板材26は、中心層にCFRP27が配置され、この表裏面に鋼材薄板28が接着された3層構造の例である。複合板材26には、貫通孔29が開けられている。この貫通孔29には、ボルト30が挿入され、下部に配置されたL字状の金属製のアングル材31を貫通して、ナット(図示せず)にねじ込まれている。複合板材26とアングル材31は、一体の構造物となる。CFRP27は、表裏面に鋼材板28が接着されているので、ボルト30で締め付けられても、ボルト30による締付圧力、又はボルト30との摩擦等により破断されることはない。従って、複合板材26は、CFRP27と鋼材薄板28の両方の特性を発揮した、軽くて機械的強度が強い構造物を構成することができる。要するに、鋼材表面を精密に設計制御することで、エポキシ樹脂との接合強度を飛躍的に高めることが出来、その接合力を利用した新たな加工法、組立法が考案できるようになる。

[0068] 以上のCFRPと鋼材の使用例から理解されるように、これらの鋼材複合体は、鋼材とCFRPが強く一体化した軽量、且つ丈夫な構造物、部品等を構成することができる。即ち、鋼材部分は、形状作成が比較的自由であり、且つ、鋼材同士の結合は、ボルト・ナット法、ネジ止め法等の金属材特有の従来の結合法が利用できる。一方のCFRP部は、複雑な形状よりも、板状やパイプ状の形状物の作成が容易であり主構造に適している。それ故、鋼材複合体の端部を、公知の構造部品で鋼材化しておけば、組み立てがボルト・ナットやネジ止めが容易になり、通常の建物、又は機械構造物のように組み立て／分解が容易な部材とすることが出来る。

## 発明の効果

[0069] 以上詳記したように、本発明の鋼材複合体とその製造方法は、鉄鋼材料である鋼材とFRPが強く一体化した軽量、且つ丈夫な、構造物、部品等を提供することが出来る。特に、CFRP等を主構造とし、その鋼材複合体の端部や結合部を鋼材部品とした建造物、機械の本体、機械部品、各種機構等に採用すれば、組立て、分解が極めて容易になり、軽量化と相まって、コスト低減、省資源、省エネルギーにもつながることが期待できる。

## 図面の簡単な説明

[0070] [図1]図1は、鋼板片とFRPの接着のための焼成用のための焼成治具の断面図であ

る。

[図2]図2は、鋼板片とCFRPを焼成して作成した鋼材複合体であり、引っ張り破断して両者間の接合力を測定するための試験片である。

[図3]図3は、本発明による鋼材複合体と、金属構造材(アングル材)とをボルト・ナットで締結した構造例を示した立体図である。

[図4]図4は、鋼板とFRPの一体化物と、金属板状物をボルト・ナットで結合固定した構造例を示した外観図である。

[図5]図5は、鋼板片同士をエポキシ接着剤で接合した試験片であり、引っ張り破断して鋼板片同士のせん断破断力を測定するためのものである。

[図6]図6は、角鋼棒の端部同士をエポキシ接着剤で接合した角状鋼材試験片であり、引っ張り破断して角鋼片同士の引っ張り破断力を測定するためのものである。

[図7]図7(a)は、硫酸水溶液でエッチングし、水和ヒドラジン水溶液で処理したSPCC鋼板片の1万倍の電子顕微鏡写真であり、図7(b)は、10万の倍の電子顕微起用写真である。

[図8]図8(a)は、硫酸水溶液でエッチングし、アンモニア水で処理したSPCC鋼板片の1万倍の電子顕微鏡写真であり、図8(b)は、10万倍の電子顕微鏡写真である。

[図9]図9(a)は、硫酸水溶液でエッチングし、過マンガン酸カリ系水溶液で化成処理したSPCC鋼板片の1万倍の電子顕微鏡写真であり、図9(b)は、10万倍の電子顕微鏡写真である。

[図10]図10(a)は、硫酸水溶液でエッチングし、三酸化クロムの水溶液で化成処理したSPCC鋼板片の1万倍の電子顕微鏡写真であり、図10(b)は、10万倍の電子顕微鏡写真である。

[図11]図11は、硫酸水溶液でエッチングし、リン酸亜鉛系水溶液で化成処理したSPCC鋼板片の10万倍の電子顕微鏡写真である。

[図12]図12(a)は、硫酸水溶液でエッチングし、過マンガン酸カリ系水溶液で化成処理したSPHC鋼板片の1万倍の電子顕微鏡写真であり、図12(b)は、10万倍の電子顕微鏡写真である。

[図13]図13(a)は、硫酸水溶液でエッチングし、過マンガン酸カリ系水溶液で化成処

理したSAPH鋼板片の1万倍の電子顕微鏡写真であり、図13(b)は、10万倍の電子顕微鏡写真である。

[図14]図14は、硫酸水溶液でエッチングし、過マンガン酸カリ系水溶系で化成処理したSPCC鋼板片の走査型プローブ顕微鏡による走査曲線図である。

[図15]図15は、硫酸水溶液でエッチングし、過マンガン酸カリ系水溶液で化成処理したSPHC鋼板片の走査型プローブ顕微鏡による走査曲線図である。

[図16]図16は、硫酸水溶液でエッチングし、過マンガン酸カリ系水溶液で化成処理したSAPH鋼板片の走査型プローブ顕微鏡による走査曲線図である。

[図17]図17は、硫酸水溶液でエッチングし、リン酸亜鉛カルシウム型化成処理液で化成処理したSPCC鋼板片の1万倍の電子顕微鏡写真である。

[図18]図18は、硫酸水溶液でエッチングし、リン酸亜鉛型化成処理液で化成処理したSPCC鋼板片の1万倍の電子顕微鏡写真である。

[図19]図19は、硫酸と1水素2弗化アンモニウムを含む水溶液でエッチングし、リン酸亜鉛カルシウム型化成処理液で化成処理したSPHC鋼板片の1万倍の電子顕微鏡写真である。

[図20]図20は、硫酸と1水素2弗化アンモニウムを含む水溶液でエッチングし、リン酸亜鉛カルシウム型化成処理液で化成処理したSAPH鋼板片の1万倍の電子顕微鏡写真である。

## 発明を実施するための最良の形態

[0071] 以下、本発明の実施の形態を実施例によって説明する。図2は、鋼材とCFRPとの複合体のせん断破断強度を測定するための試験片の立体図である。図5は、鋼材同士を接着剤で接合して、そのせん断破断強度を測定するための試験片の立体図である。又、図6は、角棒型に加工した角鋼棒片の端部同士を接着した試験片の立体図であり、引っ張り破断力を測定するためのものである。後述の実施例で具体例を示すが、測定等に使用した機器類は以下に示したものである。

[0072] (a)X線表面観察(XPS観察)

数μm径の表面を深さ1～2nmまでの範囲で、構成元素を観察する形式のESCA「AXIS－Nova(クラトス／株式会社島津製作所(日本国京都府)製)」を使用した。

(b)電子線表面観察(EPMA観察)

数μm径の表面を深さ数μmまでの範囲で、構成元素を観察する形式の電子線マイクロアナライザー「EPMA1600(株式会社島津製作所製)」を使用した。

(c)電子顕微鏡観察

SEM型の電子顕微鏡「JSM－6700F(日本電子株式会社(日本国東京都))」を使用し1～2KVにて観察した。

(d)走査型プローブ顕微鏡観察

「SPM－9600(株式会社島津製作所製)」を使用した。

(e)複合体の接合強度の測定

引っ張り試験機「モデル1323(アイコーエンジニアリング株式会社(日本国大阪府)製)」を使用し、引っ張り速度10mm／分でせん断破断力を測定した。以下、本発明の実施例を、接合強度試験の実験例として説明する。

実施例

[0073] 以下、実施例に換えて実験例を以下に示す。

〔実験例1〕(鋼材と接着剤)

市販の厚さ1．6mmの冷間圧延鋼材「SPCCブライト」板材を購入し、多数の大きさ18mm×45mmの長方形片に切断し、これを鋼板片とした。この鋼板片の端部に穴を開け、十数個に対し塩化ビニルでコートした銅線を通し、鋼板片同士が互いに重ならないように銅線を曲げて加工し、全てを同時にぶら下げられるようにした。槽にアルミニューム合金用脱脂剤「NE－6(メルテックス社製)」7．5%を含む水溶液を60℃とし、鋼板片を5分間浸漬して、公共の水道水(日本国群馬県太田市)で水洗した。次に、別の浸漬槽に、温度40℃とした1．5%苛性ソーダ水溶液を用意し、これの鋼板片を1分浸漬した後、これを水洗した。次に、別の浸漬槽に、温度50℃とした98%硫酸を10%含む水溶液を用意し、これに鋼板片を6分間浸漬した後、これをイオン交換水で十分に水洗した。次に、温度90℃としておいた熱風乾燥機に入れて15分乾燥した。

[0074] 2日後、これらの電子顕微鏡、及び走査型プローブ顕微鏡による観察を行った。10万倍電子顕微鏡による観察結果から、高さ及び奥行きが50～500nmで、幅が数百

～数千nmの階段が無限に続いた形状の超微細凹凸形状で、ほぼ全面が覆われていることが分かった。一方、走査型プローブ顕微鏡による走査解析では、平均長さ(粗さ曲線の山谷の平均間隔)RSmが1～3μm、最大高さ粗さRzが0．3～1．0μm程度の粗度が観察された。同日、この鋼板片を取り出して、市販されている液状一液型ジシアンジアミド硬化型エポキシ接着剤「EP－106(セメダイン社製)」を端部に薄く塗った。塗った面を上にしてデシケータに入れ、真空ポンプで3mmHgまで減圧し1分置いてから空気を入れて常圧に戻した。この減圧し常圧に戻す操作を3回繰り返し、デシケータから取り出した。

[0075] 接着剤を塗りつけた面同士を重ね合わせ接合面の面積が、0．5$cm^2$程度になるように2個のクリップで固定した。これらを温度135℃とした熱風乾燥機に入れ加熱した。この40分後に、熱風乾燥機の温度設定を165℃に変えて、昇温を待ち温度165℃になってから20分置いて熱風乾燥機のスイッチを切り、扉を開けたままとして放冷した。これで図5に示すように、2枚の鋼板片同士が接合した一体化物を得た。その2日後に、引っ張り破断試験をしたところ、4組の平均でせん断破断力は49MPaあり非常に強かった。破断試験に使用しなかった鋼板片の接着片の3対を、工場内に4週間放置した。工場は、日本国群馬県太田市に所在しており、放置したのは2006年12月から2007年1月であり、通常より暖冬で降雨もあった。この放置後に、破断試験をしたところ、せん断破断力は30MPaに急減しており、湿気の侵入によって鋼材表面が変化したものと思われた。

[0076] 〔実験例2〕(鋼材と接着剤)

実験例1の処理方法と途中まで、全く同様にSPCC鋼板片を処理した。即ち、硫酸水溶液でエッチングし、水洗したまでは全く同様に行った。この水洗後、温度25℃とした3．5％濃度の一水和ヒドラジン水溶液に1分浸漬した後、これを十分に水洗し、温度67℃とした温風乾燥機内に15分入れて乾燥した。得られた鋼板片の1個をXPS分析にかけたところ、明らかに窒素原子の存在が認められた。1万倍の電子顕微鏡写真を図7(a)に、10万倍の電子顕微鏡写真を図7(b)に示す。その後は実験例1と全く同様の方法で、エポキシ系接着剤「EP－106」により、SPCC鋼板片の端部同士を互いに接着した。その引っ張り破断試験によるせん断破断力は、65MPaであっ

た。破断試験に使用しなかった鋼板片の端部を接着した3対を、工場内の棚に4週間放置した。工場は、群馬県太田市にあり放置したのは2007年1－2月であった。4週間後に破断試験をしたところ、せん断破断力は63MPaであり、経時変化があったと認めるレベルの変化ではなかった。

[0077] 〔実験例3〕(鋼材と接着剤)

実験例1と途中まで全く同様に、SPCC鋼板片を処理した。即ち、硫酸水溶液でエッチングし、水洗したまでは全く同様に行った。この水洗後、25℃とした1％濃度のアンモニア水に1分間浸漬し、十分に水洗し、67℃とした温風乾燥機内に15分入れて乾燥した。この鋼板片の1万倍、10万倍の電子顕微鏡写真を、図8(a)、及び図8(b)にそれぞれ示した。図8(b)の写真から、基本形状は実験例2と同様だが、階段状の凹凸の表面に付着している薄皮状物の様子が、実験例2のものと異なる。その後は実験例1、2と全く同様の方法で、エポキシ系接着剤「EP－106」により、2枚のSPCC鋼板片の端部同士を接着した。その引っ張り破断試験によるせん断破断力は、56MPaであった。破断試験に使用しなかった鋼板片の接着した3対を、工場内の棚に4週間放置した。工場は、日本国群馬県太田市に所在しており、放置したのは2007年1月から同年2月であった。4週間後に破断試験をしたところ、せん断破断力は61MPaであり、経時変化があったと認めるレベルの変化ではなかった。

[0078] 〔実験例4〕(鋼材と接着剤)

実験例1と途中まで、全く同様の方法でSPCC鋼板片を処理した。即ち、硫酸水溶液でエッチングした後、これを水洗したまでは全く同様に行った。この水洗後、温度25℃とした1％濃度のアンモニア水に、1分間浸漬して水洗し、次に温度45℃とした2％濃度の過マンガン酸カリ、1％濃度の酢酸、0．5％濃度の水和酢酸ナトリウムを含む水溶液に1分浸漬した後、これを十分に水洗し、温度90℃とした温風乾燥機内に15分入れて乾燥した。この鋼板片の1万倍、10万倍の電子顕微鏡写真を、図9(a)、及び9(b)に示した。図9に示されているように、基本形状は実験例2、3と同様だが、階段状の凹凸の上に付着している薄皮状物の様子が、実験例2のものと異なることが分かる。又、走査型プローブ顕微鏡による走査解析では、平均長さRSmが、1．3～1．6μm、最大高さ粗さRzが0．4～0．6μm程度の粗度が観察された。この粗度曲

線（表面粗さ曲線）を、図14に示した。

[0079] その後は実験例1、2と全く同様にして、エポキシ系接着剤「EP－106」で、2枚のSPCC鋼板片の端部同士を接着した。その引っ張り破断試験によるせん断破断力は、56MPaであった。破断試験に使用しなかった鋼板片の接着した3対を、工場内の棚に4週間放置した。工場は群馬県太田市にあり、放置したのは2007年1月から同年2月であった。3週間後に破断試験をしたところ、せん断破断力は58MPaであり、経時変化があったと認めるレベルの変化ではなかった。

[0080] 〔実験例5〕（鋼材と接着剤）

実施例4と途中まで全く同様にSPCC鋼板片を処理した。即ち、硫酸水溶液でエッチングした後、これを水洗した後、更に、これをアンモニア水に浸漬して、これを水洗したまでは全く同様に行った。この水洗後、温度60℃とした1％濃度の三酸化クロムを含む水溶液に1分浸漬した後、これを十分に水洗し、温度90℃とした温風乾燥機内に15分入れて乾燥した。この鋼板片の1万倍10万倍の電子顕微鏡写真を、図10（a）、及び図10（b）に示した。図10（a）は1万倍の写真であり、図10（b）は10万倍の写真である。図10（a）、及び図10（b）から判断すると、基本形状は実験例2、3、及び4と同様だが、やはり表面に付着している薄皮状物の様子が異なっていた。その後は実験例1、及び2と全く同様にして、エポキシ系接着剤「EP－106」でSPCC鋼板片同士を接着した。その引っ張り破断試験によるせん断破断力は、60MPaであった。破断試験に使用しなかった接着片3対を、工場内の棚に4週間放置した。工場は群馬県太田市にあり放置したのは2007年1－2月であった。4週間後に破断試験をしたところせん断破断力は61MPaであり、経時変化があったと認めるレベルの変化ではなかった。

[0081] 〔実験例6〕（鋼材と接着剤）

実験例4と全く同様の方法によりSPCC鋼板片を処理したが、但し、1％三酸化クロム水溶液に代えて、45℃とした0．5％濃度の硝酸亜鉛、2．4％濃度のリン酸を含む水溶液に1分間浸漬した。得られた鋼板片の10万倍の電子顕微鏡写真を、図11に示した。図11から、やはり付着した薄皮状物の様子が、実験例1のものと異なっていた。上記以降は、実験例4と全く同様の方法により、エポキシ系接着剤「EP－106」

でSPCC鋼板片の端部同士を接着した。その引っ張り破断試験によるせん断破断力は、64MPaであった。破断試験に使用しなかった鋼板片を接着した3対の試験片を、工場内の棚の上に4週間放置した。工場は、群馬県太田市に位置しており、ここに放置したのは2007年1月から同年2月であった。4週間後に破断試験をしたところ、せん断破断力は61MPaであり、経時変化があったと認めるレベルの変化ではなかった。

[0082] 〔実験例7〕(鋼材と接着剤)

実験例5と全く同様の方法で、SPCC鋼板片を処理した。即ち、脱脂、予備塩基洗浄、エッチング、及び三酸化クロム水溶液による化成処理の後、温度25℃とした0.5%濃度のシランカップリング剤:γグリシドオキシプロピルトリメトキシシラン「KBM−403(信越化学工業株式会社(日本国東京都)製)」の水溶液に1分浸漬し、これを十分に水洗した。その後、温度67℃とした温風乾燥機に、15分入れて乾燥した。上記以降は、実験例5と全く同様の方法で、エポキシ系接着剤「EP−106」でSPCC鋼板片の端部同士を接着した。その引っ張り破断試験によるせん断破断力は、64MPaであった。破断試験に使用しなかった鋼板片を接着した3対の試験片を、工場内の棚に4週間放置した。工場は、日本国群馬県太田市に所在しており、放置したのは2007年1月から同年2月であった。4週間後に破断試験をしたところ、せん断破断力は55MPaであり、経時変化があったと認めるレベルの変化ではなかった。

[0083] 〔実験例8〕(鋼材と接着剤)

市販の厚さ3mmの冷間圧延鋼材「SPCC」板材を購入し、多数の大きさ3mm×4mm×18mmに機械加工し、角鋼棒とした。この角鋼棒片の端部に1.5mmΦの穴を開け、十数個に対し塩化ビニルでコートした銅線を通し、これらの角鋼棒片同士が互いに重ならないように銅線を曲げて加工し、全てを同時にぶら下げられるようにした。その後の処理、エポキシ接着、加熱硬化等は、実験例2と全く同様の方法で行った。ただし、接着は、同一形状の角鋼棒片41と角鋼棒片42の端部同士を突き合わせ、付き合わせた形状で接着面43の全体を透明の粘着テープ(図示せず)で巻き上げた。これを熱風乾燥機内に入れて、角鋼棒片41と角鋼棒片42の両者の間隔が変わらないように、両端に500gの鉄塊を置いた。

[0084] 硬化した角状鋼材試験片40から粘着テープを剥ぎ取り、揮発油を湿した布で粘着テープから移行した粘着材を拭き取って図6に示すように、棒状の角状鋼材試験片40を4個得た。この角状鋼材試験片40を引っ張り試験機にかけた。要するに、この試験ではせん断破断力ではなく、引っ張り破断力を測定しようとした。断面積は、3mm×4mmの0．12$cm^2$である。3組の試験片の平均で、引っ張り破断力は63MPaもあり、実験例2で得たせん断破断力とほぼ同等の数値であることが分かった。又、破断面から接着剤層の厚さを測定した処、0．13～0．17mmであった。

[0085] 〔実験例9〕(鋼材と接着剤)

市販の厚さ1．6mmのSPHC(熱間圧延鋼)板材を購入し、多数の大きさ18mm×45mmの長方形片に切断し、鋼板片とした。アルミニューム合金用脱脂剤「NE－6(メルテックス株式会社(日本国東京都)製)」7．5％を含む水溶液を60℃とし、鋼板片を5分間浸漬して公共の水道水(日本国群馬県太田市)で水洗した。次いで、別の槽に40℃とした1．5％濃度の苛性ソーダ水溶液に1分間浸漬し水洗した。次いで65℃とした98％硫酸を10％含む水溶液を用意し、これに鋼板片を5分浸漬し、水洗した。次いで25℃とした1％濃度のアンモニア水に1分間浸漬して水洗した。次いで45℃とした2％濃度の過マンガン酸カリと1％濃度の酢酸と0．5％濃度の水和酢酸ナトリウムを含む水溶液に1分浸漬してよく水洗した。90℃にした温風乾燥機に15分入れて乾燥した。

[0086] 清浄なアルミ箔の上で鋼板片から銅線を抜いて置き、まとめて包み、さらにこれをポリ袋に入れて封じ保管した。2日後、このうち1個を電子顕微鏡及び走査型プローブ顕微鏡で観察した。1万倍、10万倍の電子顕微鏡写真観察の結果を、図12(a)、12(b)に示す。この図12より、高さが80～150nm、奥行きが80～500nmで、幅が数百～数千nmの階段が無限に続いた形状の超微細凹凸形状でほぼ全面がなっており、実験例4と同様に、酸化マンガンの薄皮で覆われていることが分かる。一方、走査型プローブ顕微鏡による走査解析結果を図15に示すが、平均長さRSmが3～4μm、最大高さ粗さRzが2～3μm程度の粗度曲線が観察された。その後は実験例1と全く同様に、エポキシ系接着剤を使用してSPHC鋼板片同士を接着した。引っ張り破断試験をしたところ、3組の平均で61MPaのせん断破断力を示した。

[0087] 〔実験例10〕(鋼材と接着剤)

市販の厚さ1．6mmのSAPH(自動車用熱間圧延鋼)440板材を購入し、多数の大きさ18mm×45mmの長方形片に切断し、鋼板片とした。このSAPH440の鋼板片を、SPHC材に代えて使用した他は、実験例9と全く同様に実験を行った。鋼板片の1万倍、10万倍の電子顕微鏡写真の観察の結果を、図13(a)、及び図13(b)にそれぞれ示した。SAPH440では、階段状の周期がSPHC、SPCCなどよりずっと細かく、高さ50～100nm、奥行きが80～200nmで、幅が数百～数千nmの階段が無限に続いた形状の超微細凹凸形状が元にあり、これが酸化マンガンの薄皮で覆われている様子が観察された。一方、走査型プローブ顕微鏡による走査解析結果を図16に示すが、平均長さRSmが1．8～3．4μm、最大高さ粗さRzが2．5～3．0μm程度の粗度曲線が観察された。このSAPH440片同士を接着したものの引っ張り破断試験をしたところ、3組の平均で63MPaであった。

[0088] 〔実験例11〕(鋼材と接着剤)

市販のSS400のブロック材から機械加工で1．6mm×18mm×45mmの長方形片多数を作成し鋼板片とした。このSS400鋼板片をSPHC材に代えて使用した他は実験例4と全く同様に実験を行った。このSS400片同士を接着したものの引っ張り破断試験をしたところ、3組の平均で45MPaであった。

[0089] 〔実験例12〕(接着剤)

市販の液状一液型ジシアンジアミド硬化型エポキシ接着剤「EP－106(セメダイン株式会社(日本国東京都)製)」を入手した。一方、ポリオレフィン系樹脂であるエチレン－アクリル酸エステル－無水マレイン酸三元共重合体「ボンダインTX8030(アルケマ株式会社製)」を入手して液体窒素温度で凍結粉砕し30μmパスの粉末を得た。又、平均繊維径9μm、繊維長3mmのガラス繊維「RES03－TP91(日本板硝子株式会社(東京都港区)製)」を入手し、乳鉢で軽く破砕した。エポキシ接着剤「EP－106」100g、前記粉末ポリオレフィン系樹脂5g、前記ガラス繊維10gをポリエチビーカーに取り、十分に攪拌し、1時間放置してから再度攪拌して馴染ませた。これをエポキシ系接着剤とした。得られた接着剤組成物を「EP－106」に代えて使用した他は実験例4と全く同様に実験を行った。接着剤を硬化した2日後に引っ張り破断試験を

したところ4組の平均でせん断破断力は63MPaあった。

[0090] 〔実験例13〕(接着剤)

市販のエポキシ接着剤「EP－106」を入手した。一方、ポリオレフィン系樹脂であるグリシジルメタクリレートーエチレン共重合体「ボンドファーストE(住友化学株式会社(東京都中央区)製)」を入手して、液体窒素温度で凍結粉砕し30μmパスの粉末を得た。エポキシ接着剤「EP－106」100g、前記粉末ポリオレフィン系樹脂5g、ガラス繊維「RES03－TP91」10gをポリエチビーカーに取り、十分に攪拌し、1時間放置してから再度攪拌して馴染ませた。これをエポキシ系接着剤とした。

[0091] 得られた接着剤を、「EP－106」に代えて使用した他は、実験例4と全く同様に実験を行った。接着剤を硬化した2日後に、引っ張り破断試験をしたところ4組の平均でせん断破断力は61MPaあった。本実験例と実験例4、12の結果から見て基本的な接合力の強さは金属表面の形状や物性で決まることが明らかであり、本実験例の結果が実験例4、12とほぼ同じであるということは、接着剤自体の基本性能は、本実験例等と、「EP－106」で変化していないことを示すものと考えた。実際には、本実験例の接着剤にはエラストマーが含まれており、且つ線膨張率もフィラーの混入で金属に近づいているはずであるから、振動を経験した後や高温を経験した後では従来常識から言って良い効果が得られるはずと予期した。これらは接着剤化学の前線技術者の常識である。

[0092] 〔実験例14〕(市販型プリプレグの作成)

[表1]

プリプレグ用熱硬化性樹脂

| 樹脂分 | | 割合(質量部) |
|---|---|---|
| エポキシ樹脂 | ・臭素化ビスフェノールA型固形エポキシ樹脂「EPC－152（大日本インキ化学工業社製)」 | 10．0 |
| | ・ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂「EP－828（油化シェルエポキシ社製)」 | 13．9 |
| | ・ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂「EPC－830（大日本インキ化学社製)」 | 24．8 |
| エラストマー | ・弱架橋性カルボキシル基末端固形アクリロニトリルブタジエンゴム「DN－611（日本ゼオン社製)」 | 8．0 |
| | ・熱可塑性樹脂の水酸基末端ポリエーテルスルホン「PES－100P（三井東圧化学社製)」 | 3．0 |
| 硬化剤 | | |
| | ・テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン「ELM－434（住友　化学社製)」 | 15．0 |
| | ・4、4‘－ジアミノジフェニルスルホン「4、4‘－DDS（住友化学　社製)」 | 25．0 |
| | ・$BF_3$モノエチルアミン錯体「BF3・MEA」 | 0．3 |
| 合計 | | 100．0 |

表1に示したレシピーでコンパウンドを得た。常温では液状ではなく半固体状であり、ロールでフィルム状に出来た。この樹脂フィルムをプリプレグマシンにセットし、強化繊維として一方向に引き揃えた炭素繊維「T－300(東レ株式会社製)」の両面から常法により加圧下で圧着し、樹脂含有率38％に調整したプリプレグを得た。繊維目付は190g／$m^2$ であった。このプリプレグの制作方法は、公開されている特許から引用して実施したが、日本国内各社から市販されているプリプレグは、ほぼこの様な方法で製作されているものと思われる。即ち、一般に市販されているプリプレグが、本発明に使用できるか否かを確認するための実験である。

[0093] 〔実験例15〕(複合体の作成とその評価)

6mm厚SPCC鋼板材を切断して、45mm×15mmの長方形片を多数作った。これを実験例5と全く同様にして、液処理した。即ち、アルミニューム合金用脱脂剤「N

E－6」の水溶液で脱脂水洗し、次に苛性ソーダ水溶液で予備塩基洗し水洗し、次に硫酸水溶液をエッチングし水洗した。次にアンモニア水に浸漬して水洗し、次に三酸化クロムの希薄水溶液に浸漬した後、これを水洗して化成処理をし、90℃の温風乾燥機で乾燥した。液状一液型ジシアンジアミド硬化型エポキシ系接着剤「EP－106（セメダイン株式会社製）」を、前記で得た鋼板片の端部に薄く塗った。塗った面を上にして、これをデシケータに入れ、真空ポンプで3mmHgまで減圧し、1分置いてから空気を入れて常圧に戻した。この減圧して、常圧に戻すサイクル操作を3回繰り返し、デシケータから取り出した。

[0094] 一方、図1に示す焼成治具1を用意し、0．05mmポリエチフィルムを短冊状に切った離型用フィルム17を金型凹部3内に敷き、鋼板片11とスペーサー16を置いた。別途切断しておいた炭素繊維「T－300（東レ株式会社製）からの正織り布を、図1中のプリプレグ12のように敷いては注射器から出すエポキシ系接着剤「EP－106」を塗りながら3枚重ねた。使用した「EP－106」は、約1ccであった。ポリエチレンフィルムである離型用フィルム13を敷いてから、ポリテトラフルオロエチレン樹脂（以下「PTFE」）製の押さえであるPTFEブロック14、15を乗せ、熱風乾燥機に入れた。更に、PTFEブロック14、15の上に、各0．5Kgの鉄の錘をのせて乾燥機に通電し、温度135℃まで昇温させた。この温度135℃で40分間加熱し、更に5分かけて165℃に昇温し、温度165℃で20分保持し、この乾燥機の通電を止めて扉を閉めたまま放冷した。翌日に、乾燥機から出し焼成治具1から成形物を離型して、ポリエチレンフィルム製の離型用フィルム13、17を剥ぎ取って、図2に示す鋼材複合体10を得た。同じ操作を繰り返して、合計8個の鋼材複合体10を得た。

[0095] 接合後2日目に、4個を引っ張り破断試験した。CFRP部分は、紙やすりをかけた1mm厚のSUS304ステンレス鋼片2枚で挟み、これをチャック板で挟んで固定する方法を取った。4組の平均でせん断破断力は、60Paあり非常に強かった。但し、接合面積は、図2に於けるl×mとして計算した。次に残り4個について、引っ張り試験機に一体化物を、前記と同様に挟み込み約30MPaまでかかったところで引っ張り操作を止めて10分放置し、その後チャックを緩めて試験機から取り外し休ませる操作を加えた。翌日、これらについて引っ張り破断試験をしたところ、平均で66MPaあり接合強

度が低下した様子はみられなかった。

[0096] 〔実験例16〕(複合体の作成とその評価)

実験例15と同じ1．6mm厚SPCC鋼板材の45mm×15mmの長方形片を使用し、同様な接着強度測定用の試験片を作成した。即ち、鋼板片に接着剤を塗布し、デシケータに入れ、真空ポンプで減圧し、常圧に戻す操作などを3回繰り返し、接着剤塗布済み鋼板片を用意した。次に、図1に示す焼成治具1を用意し、実験例15と同じCFRPプリプレグを用いた。即ち、切断しておいた実験例14のプリプレグを3枚重ね、次に、上部にポリエチレン製の離型用フィルム13を置いた後、PTFE製の押さえ14、15を乗せ、焼成治具1を熱風乾燥機に入れた。そこで、更に押さえ用のPTFEブロック14、15の上に、各0．5Kgの鉄の錘をのせて乾燥機に通電し、温度135℃まで昇温させた。この温度135℃で60分間加熱し、更に10分かけて温度165℃に昇温させ、温度165℃で40分保持し、通電を止めて扉を閉めたまま放冷した。

[0097] 翌日に乾燥機から出し焼成治具1をから成形物を離型し、ポリエチフィルムを剥ぎ取って図2に示す鋼材複合体10を得た。この接合後、2日目に引っ張り破断試験をした。CFRP部分は、紙やすりをかけた1mm厚のSUS304ステンレス鋼片2枚で挟み、これをチャック板で挟んで固定する方法を取った。4組の平均でせん断破断力は、58MPaあり非常に強かった。但し、接合面積は図2に於けるl×mとして計算した。

[0098] 〔実験例17〕(鋼材と接着剤)

市販の厚さ1．6mmの冷間圧延鋼板「SPCC」板材を購入し、多数の大きさ45mm×18mmの長方形片に切断し、これを鋼板片とした。この鋼板片の端部に貫通孔を開け、サンドブラスト機にて両面にブラストをかけ付着していた錆を落とした。この複数個の鋼板片に対し、塩化ビニルでコートした銅線を通し、鋼板片同士が互いに重ならないように銅線を曲げて加工し、全てを同時にぶら下げられるようにした。浸漬槽に、アルミ用脱脂剤「NE－6(メルテックス株式会社製)」を7．5%を含む水溶液を注入し、この温度を75℃とし、鋼板片を5分間浸漬した後、これを水洗した。

[0099] 次に、別の浸漬槽に、温度40℃とした1．5%苛性ソーダ水溶液を用意し、これに鋼板片を1分浸漬し田後、これを水洗した。次に、別の浸漬槽に、温度50℃とした98%硫酸5%を含む水溶液を用意し、これに鋼板片を0．25分浸漬した後、これを水洗

した。次に、温度25℃とした1％濃度のアンモニア水に、1分間浸漬して水洗した。別の浸漬槽に、温度65℃とした硝酸カルシウムを1．3％、リン酸亜鉛を0．5％、硝酸亜鉛を0．5％、80％リン酸を0．5％と亜硝酸ソーダ0．02％含む水溶液を用意した。これは所謂、リン酸亜鉛カルシウム型の化成処理液である。この化成処理液に1分浸漬し、イオン交換水で十分に水洗し、90℃とした温風乾燥機内に15分入れて乾燥した。

[0100] この鋼板片の1万倍の電子顕微鏡写真を図17に示した。図17の写真から観察されるように、この1万倍の電子顕微鏡写真の観察では、3～4μm径の表面の円滑な天然石（庭石）状物と微細凹凸周期ある粗面の双方が半々程度の比率で確認できた。圧延鋼板特有のパーライト構造は、見えず全く埋まっていた。一方、走査型プローブ顕微鏡で20μmを5回走査して、平均長さ（Rsm）を求めたところ2．5～4．0μmであり、最大高さ粗さ（Rz）は1．8～2．4μmであった。その後は、実験例1と全く同様の方法でエポキシ系接着剤「EP－106」で、SPCC鋼板片の端部同士を互いに接着した。その引っ張り破断試験によるせん断破断力は60MPaであった。

[0101] 〔実験例18〕（鋼材と接着剤）

市販の厚さ1．6mmの冷間圧延鋼板「SPCC」板材を購入し、多数の大きさ45mm×18mmの長方形片に切断し、これを鋼板片とした。この鋼板片の端部に貫通孔を開け、サンドブラスト機にて両面にブラストをかけ付着していた錆を落とした。この複数個に対し、塩化ビニルでコートした銅線を通し、鋼板片同士が互いに重ならないように銅線を曲げて加工し、全てを同時にぶら下げられるようにした。浸漬槽に、アルミ用脱脂剤「NE－6（メルテックス株式会社製）」7．5％を含む水溶液を注入し、この温度を75℃とし、この水溶液に鋼板片を5分間浸漬した後、これを水洗した。次に、別の浸漬槽に、温度40℃とした1．5％苛性ソーダ水溶液を用意し、この鋼板片を1分浸漬した後、これを水洗した。

[0102] 更に、別の浸漬槽に、温度50℃とした98％硫酸5％を含む水溶液を用意し、これに鋼板片を0．25分浸漬した後、これを水洗した。次に、温度25℃とした1％濃度のアンモニア水に、1分間浸漬した後、これを水洗した。更に、別の浸漬槽に、温度65℃とした亜鉛華を0．2％、塩基性炭酸ニッケルを0．2％、珪弗化ナトリウムを0．2％

、リン酸を1．2％含む水溶液を用意した。この水溶液は、所謂、リン酸亜鉛型の化成処理液である。この化成処理液に1分浸漬した後、イオン交換水で十分に水洗し、90℃とした温風乾燥機内に15分入れて乾燥した。

[0103] この鋼板片の1万倍の電子顕微鏡写真を、図18に示した。図18の写真から観察されるように、この1万倍の電子顕微鏡観察では、長短径が1．5～5μmの表面の円滑な天然石状物と微細凹凸周期ある粗面の双方が半々程度の比率で確認できた。圧延鋼板特有のパーライト構造は、見えず全く埋まっていた。一方、走査型プローブ顕微鏡で20μmを5回走査して平均長さ(Rsm)を求めたところ、2．7～4．5μmであり、最大高さ粗さ(Rz)は2～2．5μmであった。その後は、実験例1と全く同様の方法でエポキシ系接着剤「EP－106」で、SPCC鋼板片の端部同士を互いに接着した。その引っ張り破断試験によるせん断破断力は59MPaであった。

[0104] 〔実験例19〕(鋼材と接着剤)

市販の厚さ1．6mmの熱間圧延鋼材「SPHC」板材を購入し、多数の大きさ45mm×18mmの長方形片に切断し、これを鋼板片とした。この鋼板片の端部に、貫通孔を開け、サンドブラスト機にて両面にブラストをかけた。この鋼板片の十数個の貫通孔に塩化ビニルでコートした銅線を通し、鋼板片同士が互いに重ならないように、銅線を曲げて加工し、全てを同時にぶら下げられるようにした。浸漬槽に、アルミ用脱脂剤「NE－6(メルテックス株式会社製)」7．5％を含む水溶液を注入し、この水溶液の温度を60℃とし、この水溶液に鋼板片を5分間浸漬した後、これを水洗した。

[0105] 次に、別の浸漬槽に、温度40℃とした1．5％苛性ソーダ水溶液を用意し、これらの鋼板片を1分浸漬した後、これを水洗した。次に、別の浸漬槽に、温度65℃とした98％硫酸10％と1水素2弗化アンモニウム1％含む水溶液を用意し、これに鋼板片を0．5分浸漬した後、これを水洗した。次に、温度25℃とした1％濃度のアンモニア水に1分間浸漬した後、これを水洗し、次に温度40℃とした硝酸カルシウムを1．3％、リン酸亜鉛を0．5％、硝酸亜鉛を0．5％、80％リン酸を0．5％と亜硝酸ソーダ0．02％含む水溶液に1分浸漬した後、これをイオン交換水で十分に水洗し、温度90℃とした温風乾燥機内に15分入れて乾燥した。

[0106] この鋼板片の1万倍の電子顕微鏡写真を、図19に示した。図19の写真から観察さ

れるように、1万倍の電子顕微鏡写真による観察では、長短径が2～3μmの表面の円滑な天然石状の形状物と、微細凹凸周期ある粗面の双方が半々程度の比率で確認できた。圧延鋼板特有のパーライト構造は見えず全く埋まっていた。一方、走査型プローブ顕微鏡で20μmを5回走査して平均長さ(Rsm)を求めたところ3～5μmであり、最大高さ粗さ(Rz)は1．8～2．4μmであった。その後は実験例1と全く同様の方法でエポキシ系接着剤「EP－106」で、SPCC鋼板片の端部同士を互いに接着した。その引っ張り破断試験によるせん断破断力は58MPaであった。

[0107] 〔実験例20〕(鋼材と接着剤)

市販の厚さ1．6mmの自動車用熱間圧延鋼材「SAPH440」板材を購入し、多数の大きさ45mm×18mmの長方形片に切断し、これを鋼板片とした。この鋼板片の端部に貫通孔を開け、サンドブラスト機にて両面にブラストをかけた。この十数個の鋼板片の貫通孔に、塩化ビニルでコートした銅線を通し、鋼板片同士が互いに重ならないように銅線を曲げて加工し、全てを同時にぶら下げられるようにした。浸漬槽に、アルミ用脱脂剤「NE－6(メルテックス株式会社製)」7．5%を含む水溶液を注入し、この温度を60℃とし、この水溶液に鋼板片を5分間浸漬した後、これを水洗した。

[0108] 次に、別の浸漬槽に、温度40℃とした1．5%苛性ソーダ水溶液を用意し、この水溶液にこれの鋼板片を1分浸漬した後、これを水洗した。次に、別の槽に、温度65℃とした98%硫酸10%と1水素2弗化アンモニウム1%含む水溶液を用意し、この水溶液に、鋼板片を0．5分浸漬した後、これを水洗した。次に、温度25℃とした1%濃度のアンモニア水に1分間浸漬した後、これを水洗した。更に、温度40℃とした硝酸カルシウムを1．3%、リン酸亜鉛を0．5%、硝酸亜鉛を0．5%、80%リン酸を0．5%と亜硝酸ソーダ0．02%含む水溶液に1分浸漬した後、これをイオン交換水で十分に水洗した後、これを温度90℃とした温風乾燥機内に15分入れて乾燥した。

[0109] この鋼板片の電子顕微鏡写真を図20に示した。図20の写真から観察されるように、この1万倍の電子顕微鏡観察では、長短径が2～4μmの表面の円滑な天然石状の形状物と、微細凹凸周期ある粗面の双方が半々程度の比率で確認できた。圧延鋼板特有のパーライト構造は、見えず全く埋まっていた。一方、走査型プローブ顕微鏡で、20μmを5回走査して平均長さ(Rsm)を求めたところ、2．5～4．0μmであり

、最大高さ粗さ(Rz)は1．8～2．4μmであった。その後は、実験例1と全く同様の方法でエポキシ系接着剤「EP－106」で、SPCC鋼板片の端部同士を互いに接着した。その引っ張り破断試験によるせん断破断力は60MPaであった。

# 請求の範囲

[1] 化学エッチングによるミクロンオーダーの粗度があり、且つその表面は、電子顕微鏡観察で、高さ50～150nm、奥行き80～500nmで幅が数百～数千nmの階段が無限に続いた形状の超微細凹凸形状でほぼ全面が覆われており、且つ、その表面が鉄の自然酸化膜薄層である鉄鋼材製の第1金属部品と、

前記超微細凹凸形状に侵入したエポキシ系接着剤(1)を接着剤として接着された他の被着材と

からなることを特徴とする鋼材複合体。

[2] 化学エッチングによるミクロンオーダーの粗度があり、且つその表面は、電子顕微鏡観察で、高さ80～150nm、奥行き80～200nmで幅が数百～数千nmの階段が無限に続いた形状の超微細凹凸形状でほぼ全面が覆われており、且つ、その表面が鉄の自然酸化膜薄層である鉄鋼材製の第1金属部品と、

前記超微細凹凸形状に侵入したエポキシ系接着剤(1)を接着剤として接着された他の被着材と

からなることを特徴とする鋼材複合体。

[3] 化学エッチングによるミクロンオーダーの粗度があり、且つその表面は、電子顕微鏡観察で、高さ80～150nm、奥行きが80～500nmで幅が数百～数千nmの階段が無限に続いた形状の超微細凹凸形状でほぼ全面が覆われており、且つ、その表面が鉄の自然酸化膜薄層である熱間圧延型鋼材製の第1金属部品と、

前記超微細凹凸形状に侵入したエポキシ系接着剤(1)を接着剤として接着された他の被着材と

からなることを特徴とする鋼材複合体。

[4] 化学エッチングによるミクロンオーダーの粗度があり、且つその表面は、電子顕微鏡観察で、高さ50～100nm、奥行きが80～200nmで幅が数百～数千nmの階段が無限に続いた形状の超微細凹凸形状でほぼ全面が覆われており、且つ、その表面が鉄の自然酸化膜薄層である熱間圧延型鋼材製の第1金属部品と、

前記超微細凹凸形状に侵入したエポキシ系接着剤(1)を接着剤として接着された他の被着材と

からなることを特徴とする鋼材複合体。

[5] 化学エッチングによるミクロンオーダーの粗度があり、且つその表面は、電子顕微鏡観察で、高さ50～150nm、奥行き80～500nmで幅が数百～数千nmの階段が無限に続いた形状の超微細凹凸形状でほぼ全面が覆われており、且つ、その表面が金属酸化物又は金属リン酸化物の薄層である鋼材製の第1金属部品と、

前記超微細凹凸形状に侵入したエポキシ系接着剤(1)を接着剤として接着された他の被着材と

からなることを特徴とする鋼材複合体。

[6] 化学エッチングによるミクロンオーダーの粗度があり、且つその表面は、電子顕微鏡観察で、高さ80～150nm、奥行き80～200nmで幅が数百～数千nmの階段が無限に続いた形状の超微細凹凸形状でほぼ全面が覆われており、且つ、その表面が金属酸化物又は金属リン酸化物の薄層である鋼材製の第1金属部品と、

前記超微細凹凸形状に侵入したエポキシ系接着剤(1)を接着剤として接着された他の被着材と

からなることを特徴とする鋼材複合体。

[7] 化学エッチングによるミクロンオーダーの粗度があり、且つその表面は、電子顕微鏡観察で、高さ80～150nm、奥行き80～500nmで幅が数百～数千nmの階段が無限に続いた形状の超微細凹凸形状でほぼ全面が覆われており、且つ、その表面が金属酸化物又は金属リン酸化物の薄層である鋼材製の第1金属部品と、

前記超微細凹凸形状に侵入したエポキシ系接着剤(1)を接着剤として接着された他の被着材と

からなることを特徴とする鋼材複合体。

[8] 化学エッチングによるミクロンオーダーの粗度があり、且つその表面は、電子顕微鏡観察で、高さ50～100nm、奥行きが80～200nmで幅が数百～数千nmの階段が無限に続いた形状の超微細凹凸形状でほぼ全面が覆われており、且つ、その表面が金属酸化物又は金属リン酸化物の薄層である鋼材製の第1金属部品と、

前記超微細凹凸形状に侵入したエポキシ系接着剤(1)を接着剤として接着された他の被着材と

からなることを特徴とする鋼材複合体。

[9] 化学エッチングによるミクロンオーダーの粗度があり、且つその表面は、電子顕微鏡観察にて長短径が2～5μmの表面円滑な天然石状物が微細凹凸周期ある粗面の上に散在又は高密度で存在する形が見られ、電子顕微鏡にての前記粗面の観察にて、長短径10～400nmの角石状や粒径状物が平面上に高密度で存在しているか又はそれらが更に高密度になって重なり合っている形の超微細凹凸形状で覆われていることが観察され、且つその表面が主としてリン酸亜鉛又はリン酸亜鉛カルシウムからなる薄層である鋼材部品と、

前記超微細凹凸形状に侵入したエポキシ系接着剤(1)を接着剤として接着された他の被着材と

からなることを特徴とする鋼材複合体。

[10] 請求項1ないし4から選択される1項に記載の鋼材複合体において、

前記第1金属部品が、更にアンモニア、ヒドラジン、及び水溶性アミン系化合物から選択される1種が吸着している鋼材であることを特徴とする鋼材複合体。

[11] 請求項4ないし9から選択される1項に記載の鋼材複合体において、

前記第1金属部品の表面を為す金属酸化物又は金属リン酸化物が、クロム酸化物、マンガン酸化物、及び亜鉛のリン酸化物から選択される一つの酸化物であることを特徴とする鋼材複合体。

[12] 請求項1ないし11から選択される1項に記載の鋼材複合体において、

前記被着材は、前記超微細凹凸形状が形成された鋼材製の第2金属部品であることを特徴とする鋼材複合体。

[13] 請求項1ないし11から選択される1項に記載の鋼材複合体において、

前記被着材は、前記エポキシ系接着剤を含み長繊維、短繊維、及び繊維布から選択される1種以上を充填、積層して強化した繊維強化プラスチックであることを特徴とする鋼材複合体。

[14] 請求項1ないし13から選択される1項に記載の鋼材複合体において、

前記超微細凹凸形状の粗度は、平均長さ(RSm)が0．8～10μm、最大高さ(Rz)が0．2～5μmであることを特徴とする鋼材複合体。

[15] 請求項1ないし14から選択される1項に記載の鋼材複合体において、

前記化学エッチングは、非酸化性強酸水溶液に浸漬することであることを特徴とする鋼材複合体。

[16] 請求項1ないし15から選択される1項に記載の鋼材複合体において、

前記化学エッチングが硫酸を含む水溶液に浸漬することであることを特徴とする鋼材複合体。

[17] 請求項1ないし16から選択される1項に記載の鋼材複合体において、

前記エポキシ系接着剤の硬化物(1)の樹脂は、樹脂分合計100質量部に対してエラストマー成分が30質量部以下が含まれている

ことを特徴とする鋼材複合体。

[18] 請求項1ないし17から選択される1項に記載の鋼材複合体において、

前記エポキシ系接着剤の硬化物(1)は、樹脂分合計100質量部に対し充填剤の合計が100質量部以下が配合されていることを特徴とする鋼材複合体。

[19] 請求項18に記載の鋼材複合体において、

前記充填剤は、ガラス繊維、炭素繊維、及びアラミド繊維から選択される1種以上の強化繊維、並びに炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、シリカ、タルク、粘土、及びガラスから選択される1種以上の粉末フィラーであることを特徴とする鋼材複合体。

[20] 請求項17に記載の鋼材複合体において、

前記エラストマー成分は、1～15μmの粒径であり、加硫ゴム粉体、半架橋ゴム、未加硫ゴム、水酸基末端ポリエーテルスルホンの融点軟化点が300℃以上ある末端修飾型の熱可塑性樹脂、及びポリオレフィン系樹脂から選ばれた1種以上であることを特徴とする鋼材複合体。

[21] 鋼材を機械的加工で形状化する形状化工程と、

前記形状化された前記鋼材部品の表面に、電子顕微鏡観察で見て、高さ及び奥行きが50～500nmで幅が数百～数千nmの階段が無限に続いた形状の超超微細凹凸形状で全面が覆われており、且つこの超微細凹凸形状で構成される大きな凹凸が走査型プローブ顕微鏡観察で解析して、平均長さ(RSm)が1～10μmで、最大粗さ高さ(Rz)が0．2～5μmの粗度を与える化学エッチング含む液処理工程と、

前記超微細凹凸形状にエポキシ系接着剤を塗布する工程と、

前記エポキシ系接着剤が塗布された前記超微細凹凸形状に他の被着材を接着する接着工程と

からなる鋼材複合体の製造方法。

[22] 鋼材を機械的加工で形状化して鋼材部品とする形状化工程と、

前記形状化された前記鋼材部品の表面に、電子顕微鏡観察で見て、高さ及び奥行きが50～500nmで幅が数百～数千nmの階段が無限に続いた形状の超微細凹凸形状で全面が覆われており、且つこの微細凹凸面で構成される大きな凹凸が走査型プローブ顕微鏡観察で見て、平均長さ(RSm)が1～10μmで、最大粗さ高さ(Rz)が0．2～5μmの粗度を与える化学エッチング含む液処理工程と、

前記超微細凹凸形状にエポキシ系接着剤を塗布する工程と、

前記エポキシ系接着剤を塗布した前記鋼材部品を密閉容器に収納して減圧した後、加圧する操作を行い前記エポキシ系接着剤に染み込ませる工程と、

前記エポキシ系接着剤が塗布された前記超微細凹凸形状に他の被着材を接着する接着工程と

からなる鋼材複合体の製造方法。

[23] 鋼材を機械的加工で形状化する形状化工程と、

前記形状化された前記鋼材部品の表面に、電子顕微鏡観察で見て、高さ及び奥行きが50～500nmで幅が数百～数千nmの階段が無限に続いた形状の上に薄く非晶性物が被さった様子の超微細凹凸形状で全面が覆われており、且つこの微細凹凸面で構成される大きな凹凸が走査型プローブ顕微鏡観察で解析して、平均長さ(RSm)が1～10μmで、最大粗さ高さ(Rz)が0．2～5μmの粗度を与える化学エッチング含む液処理工程と、

前記超微細凹凸形状にエポキシ系接着剤を塗布する工程と、

前記エポキシ系接着剤が塗布された前記超微細凹凸形状に他の被着材を接着する接着工程と

からなる鋼材複合体の製造方法。

[24] 鋼材を機械的加工で形状化する形状化工程と、

前記形状化された前記鋼材部品の表面に、電子顕微鏡観察で見て、高さ及び奥行きが50～500nmで幅が数百～数千nmの階段が無限に続いた形状の上に薄く非晶性物が被さった様子の超微細凹凸形状で全面が覆われており、且つこの微細凹凸面で構成される大きな凹凸が走査型プローブ顕微鏡観察で解析して、平均長さ(RSm)が1～10μmで、最大粗さ高さ(Rz)が0．2～5μmの粗度を与える化学エッチング含む液処理工程と、

前記超微細凹凸形状にエポキシ系接着剤を塗布する工程と、

接着剤を塗布した前記基材を密閉容器に収納して減圧し、その後に加圧する操作を行う接着剤に染み込まし工程と、

前記エポキシ系接着剤が塗布された前記超微細凹凸形状に他の被着材を接着する接着工程と

からなる鋼材複合体の製造方法。

[25] 鋼材を機械的加工で形状化する形状化工程と、

前記形状化された前記鋼材部品の表面に、電子顕微鏡観察で見て、高さ及び奥行きが50～500nmで幅が数百～数千nmの階段が無限に続いた形状の超微細凹凸形状で全面が覆われており、且つこの微細凹凸面で構成される大きな凹凸が走査型プローブ顕微鏡観察で解析して、平均長さ(RSm)が1～10μmで、最大粗さ高さ(Rz)が0．2～5μmの粗度を与える化学エッチング含む液処理工程と、

前記工程後の前記基材を、6価クロム化合物、過マンガン酸塩、リン酸亜鉛系化合物、アンモニア、ヒドラジン、及び水溶性アミン系化合物から選択される1種を含む水溶液に浸漬処理する追加工程と、

前記超微細凹凸形状にエポキシ系接着剤を塗布する工程と、

前記エポキシ系接着剤が塗布された前記超微細凹凸形状に他の被着材を接着する接着工程と

からなる鋼材複合体の製造方法。

[26] 鋼材を機械的加工で形状化する形状化工程と、

前記形状化された前記鋼材部品の表面に、電子顕微鏡観察で見て、高さ及び奥行きが50～500nmで幅が数百～数千nmの階段が無限段に続いた形状の超超微

細凹凸形状で全面が覆われており、且つこの微細凹凸形状で構成される大きな凹凸が走査型プローブ顕微鏡観察で解析して、平均長さ(RSm)が1～10μmで、最大粗さ高さ(Rz)が0．2～5μmの粗度を与える化学エッチング含む液処理工程と、

前記工程後の前記基材を6価クロム化合物、過マンガン酸塩、リン酸亜鉛系化合物、アンモニア、ヒドラジン、及び水溶性アミン系化合物から選択される1種を含む水溶液に浸漬処理する追加工程と、

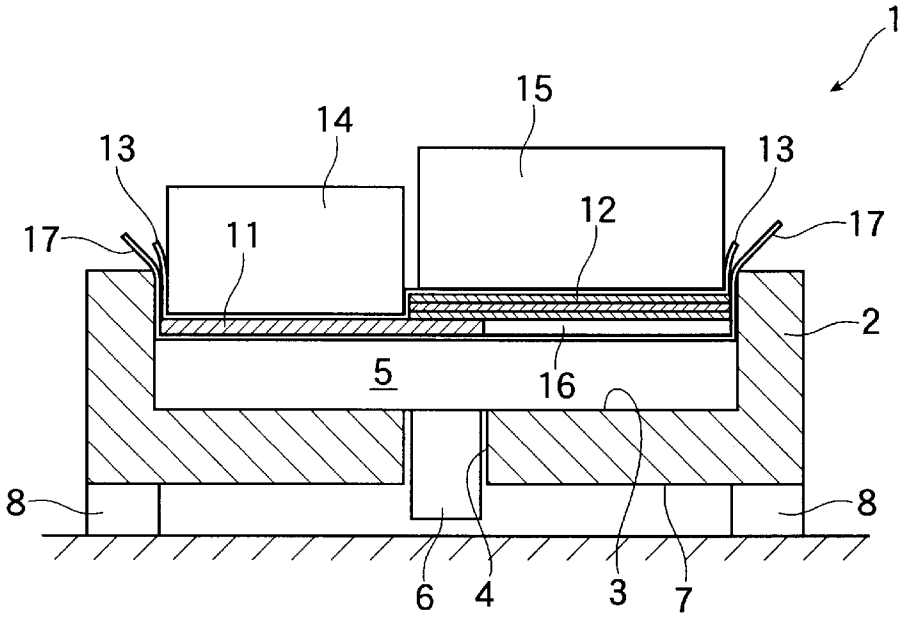
前記微細凹凸形状にエポキシ系接着剤を塗布する工程と、

接着剤を塗布した前記基材を密閉容器に収納して減圧し、その後に加圧する操作を行う接着剤に染み込まし工程と、

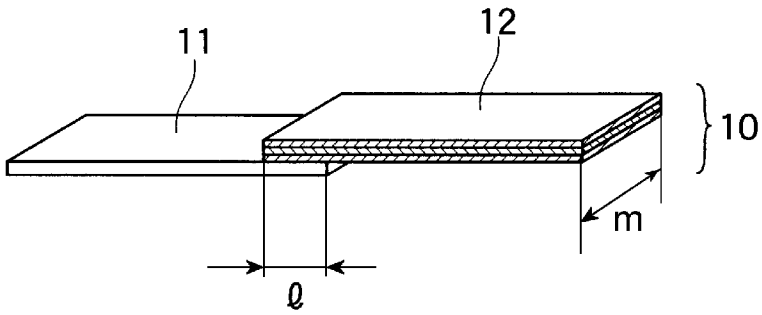
前記エポキシ系接着剤が塗布された前記超微細凹凸形状に他の被着材を接着する接着工程と

からなる鋼材複合体の製造方法。

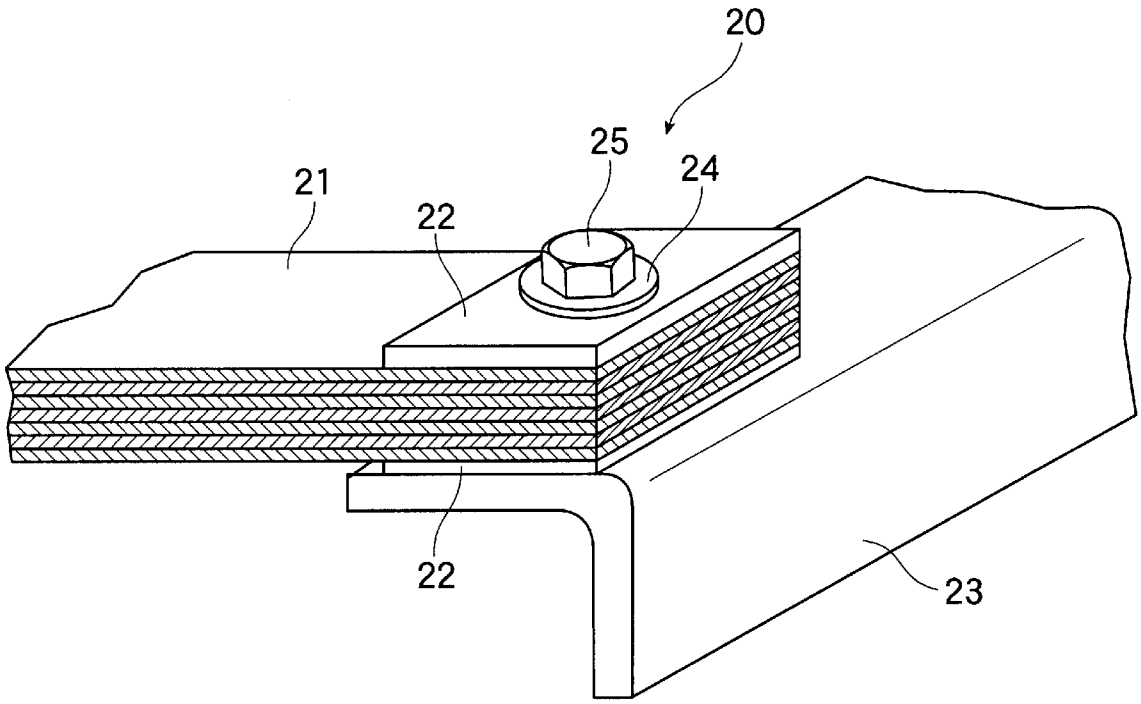
[図1]



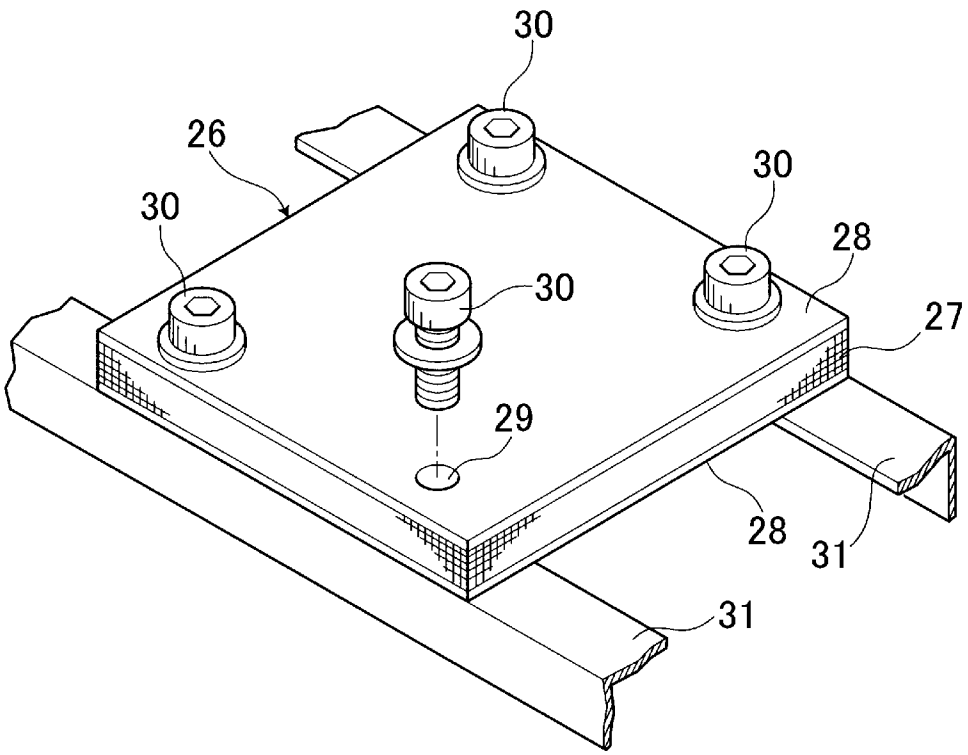

[図2]



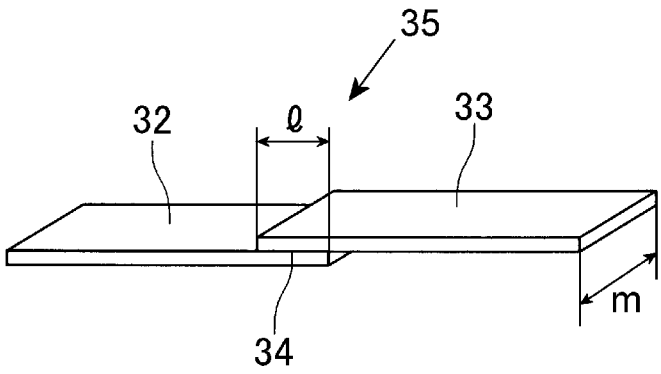
[図3]



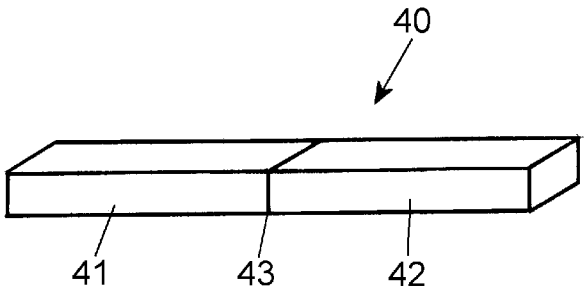

[図4]



[図5]

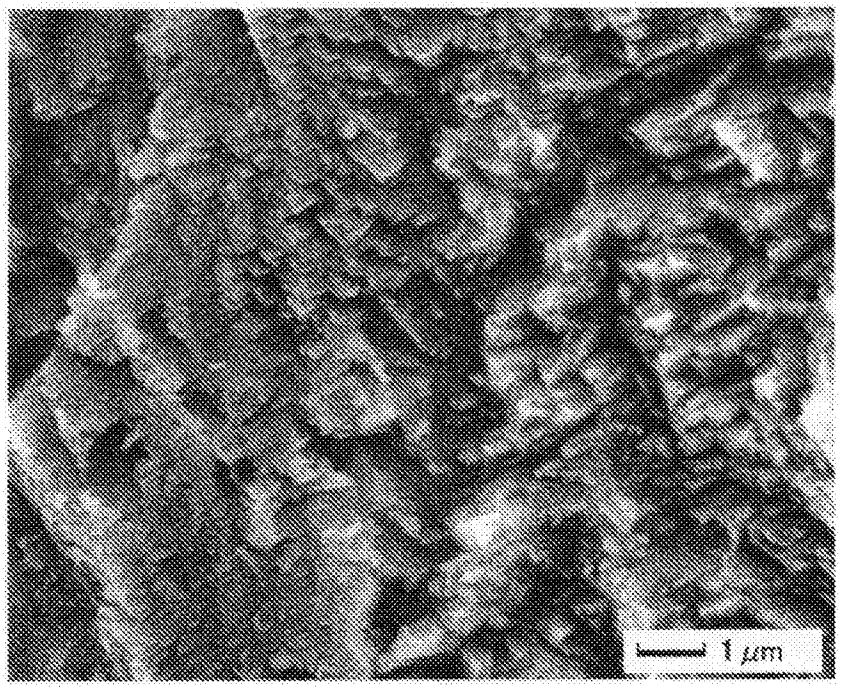



[図6]



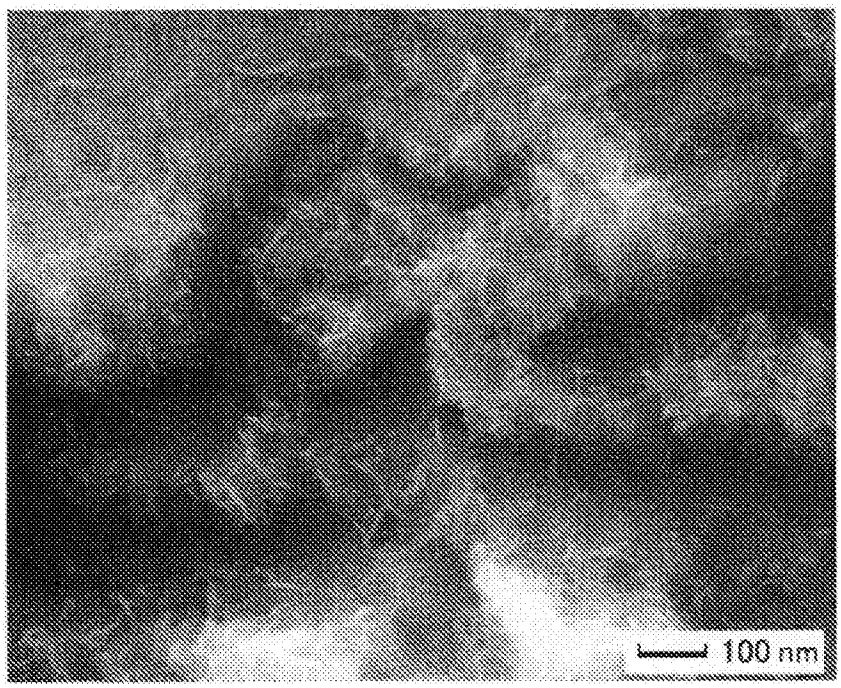
[図7]

(a)




2_10k

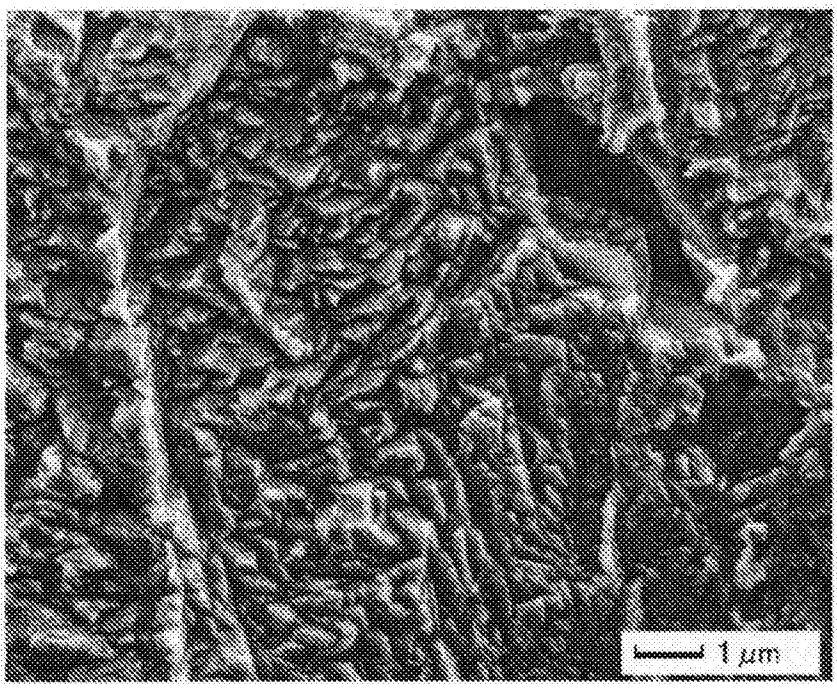
(b)




2_100k

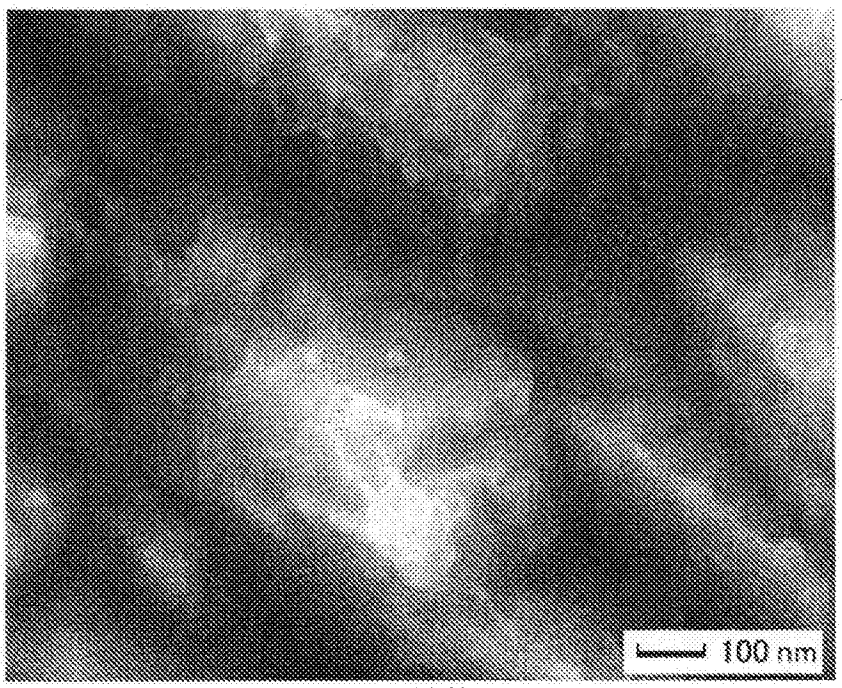
[図8]

(a)




1_10k

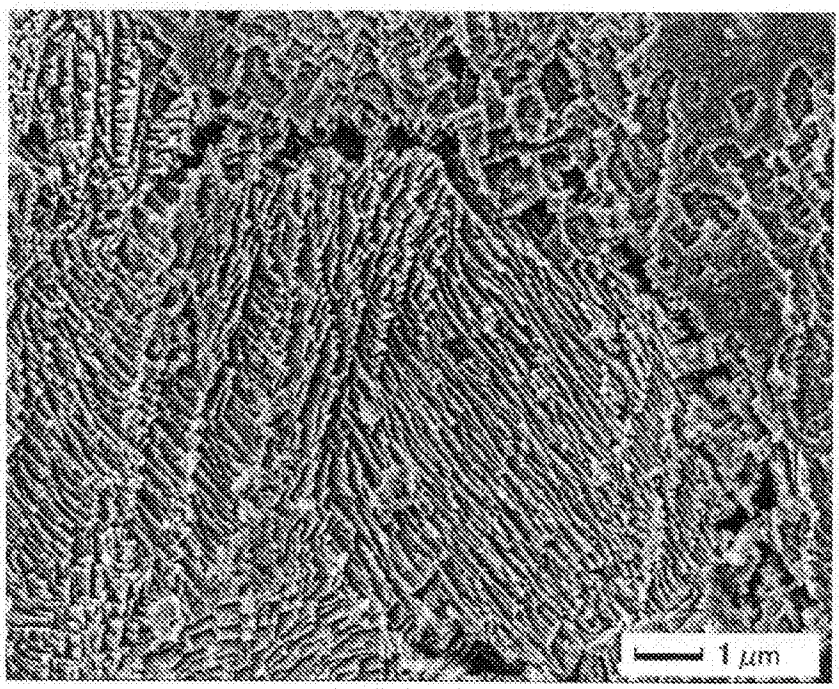
(b)




1_100k

[図9]

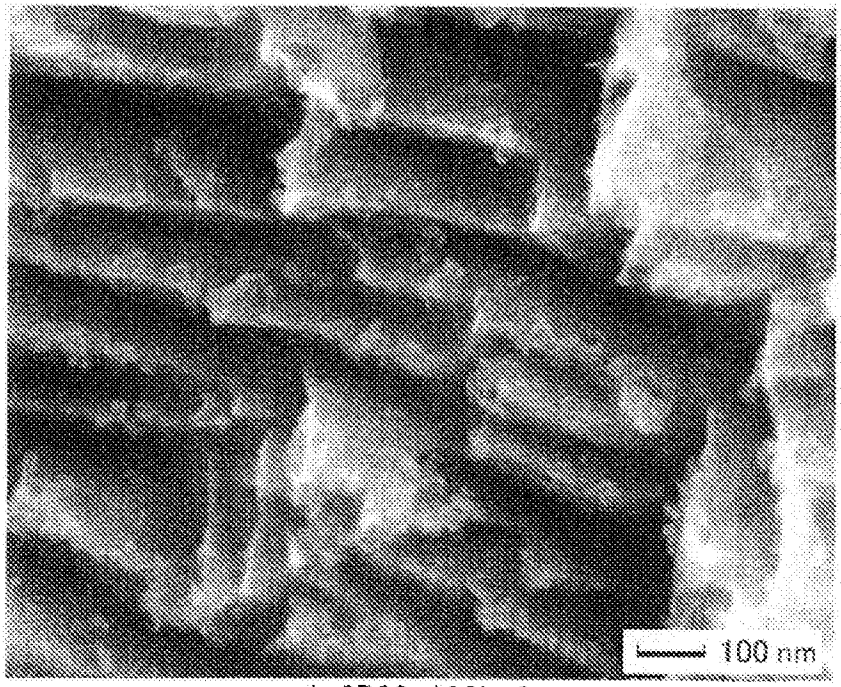
(a)




装置：JSM-7000F -- 700(
加速電圧(kV)：5.0
倍率 x10000
画像：SEI
<二次電子像>
測定日：2007/02/21

1_SPCC_10k

(b)

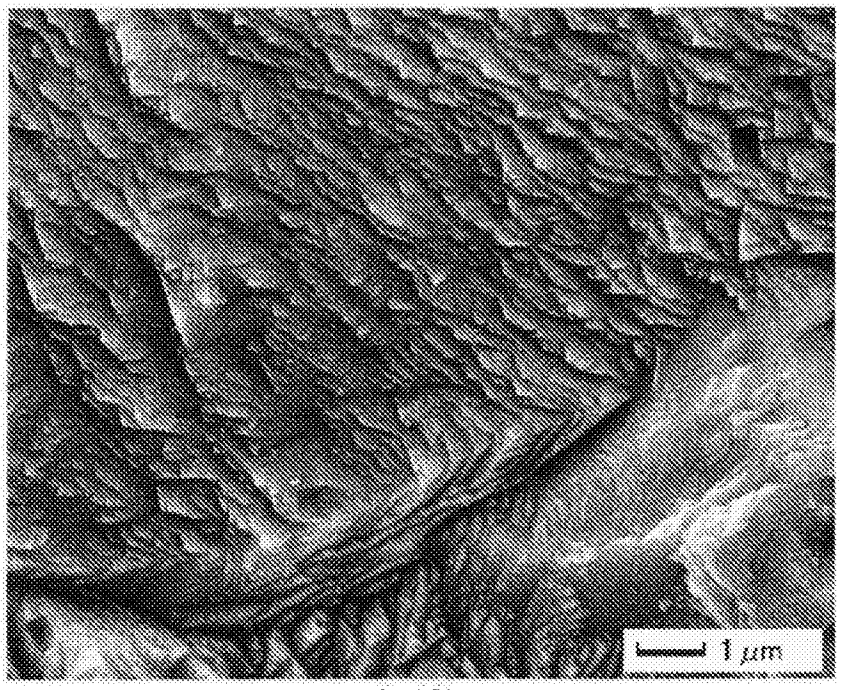



装置：JSM-7000F -- 700(
加速電圧(kV)：20.0
倍率 x100000
画像：SEI
<二次電子像>
測定日：2007/02/21

1_SPCC_100k_2

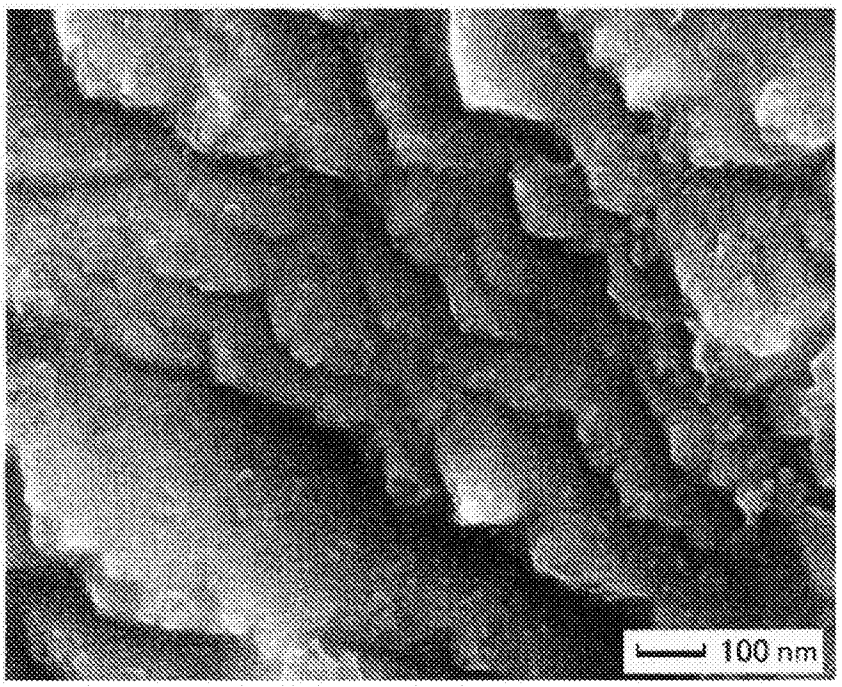
[図10]

(a)



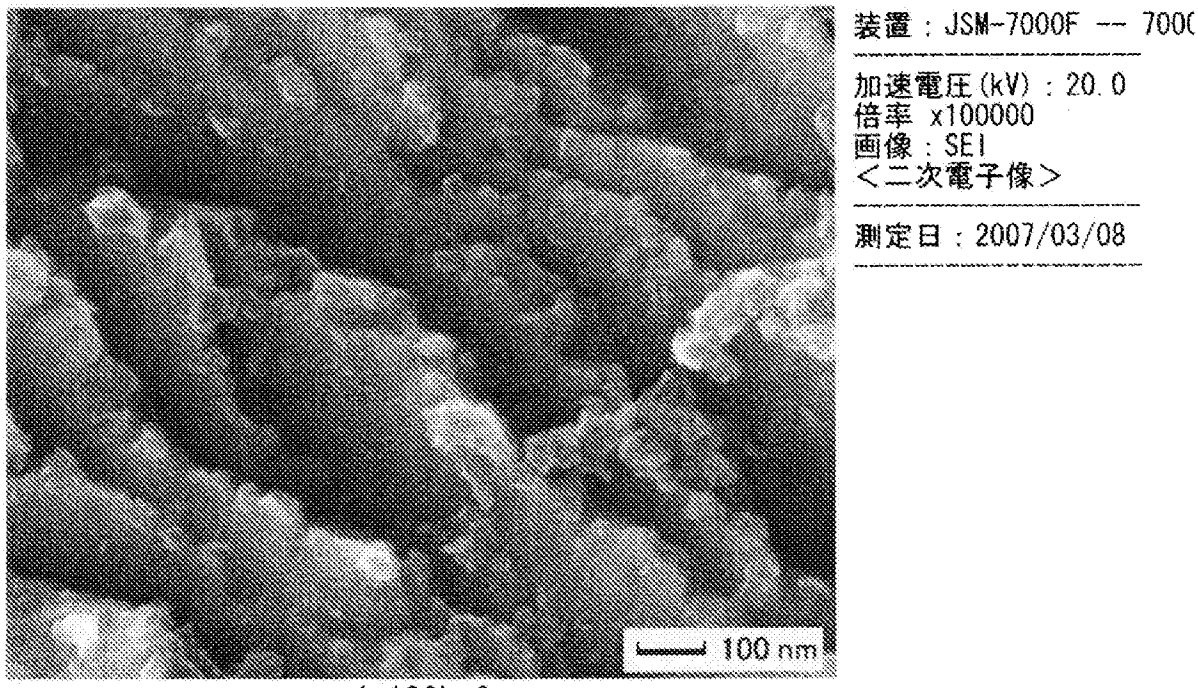

3_10k

(b)



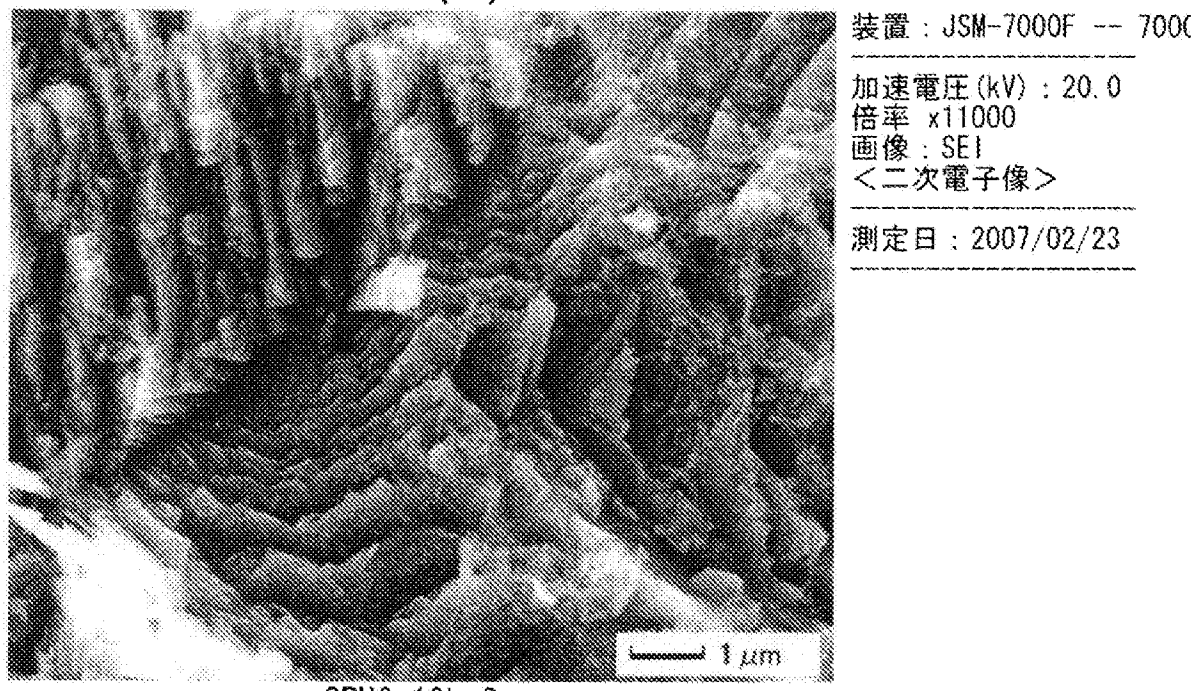

3_100k

[図11]


装置：JSM-7000F -- 7000
加速電圧(kV)：20.0
倍率 x100000
画像：SEI
<二次電子像>
測定日：2007/03/08
100 nm
4_100k_2

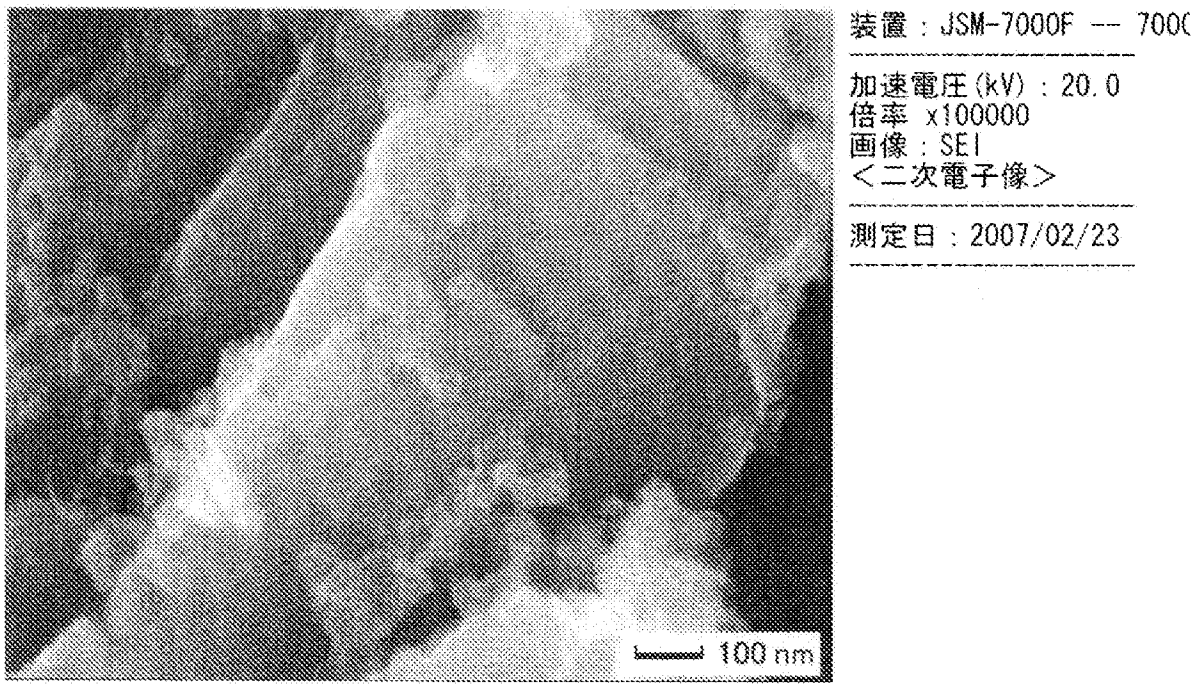
[図12]

(a)




SPHC_10k_2

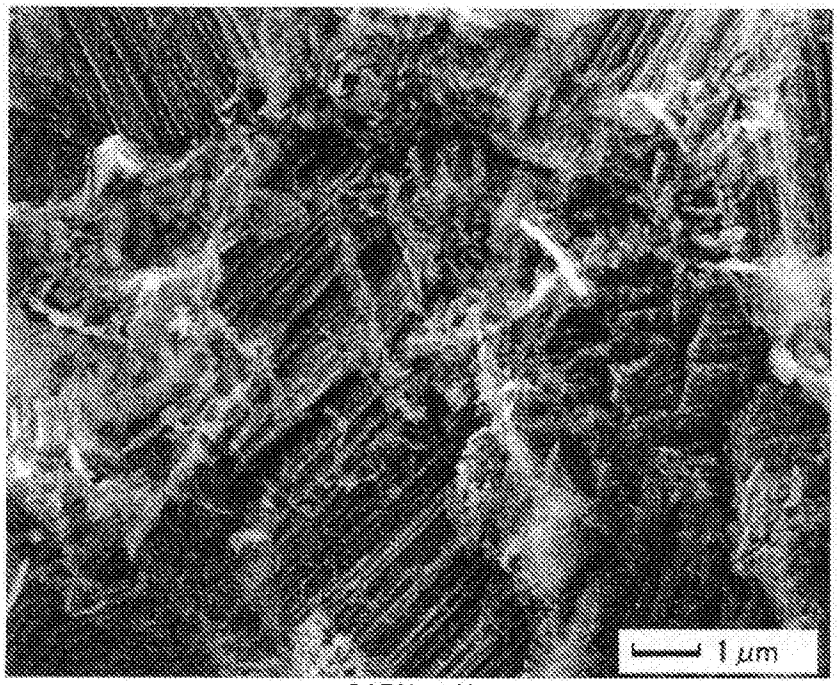
(b)




SPHC_100k_1

[図13]

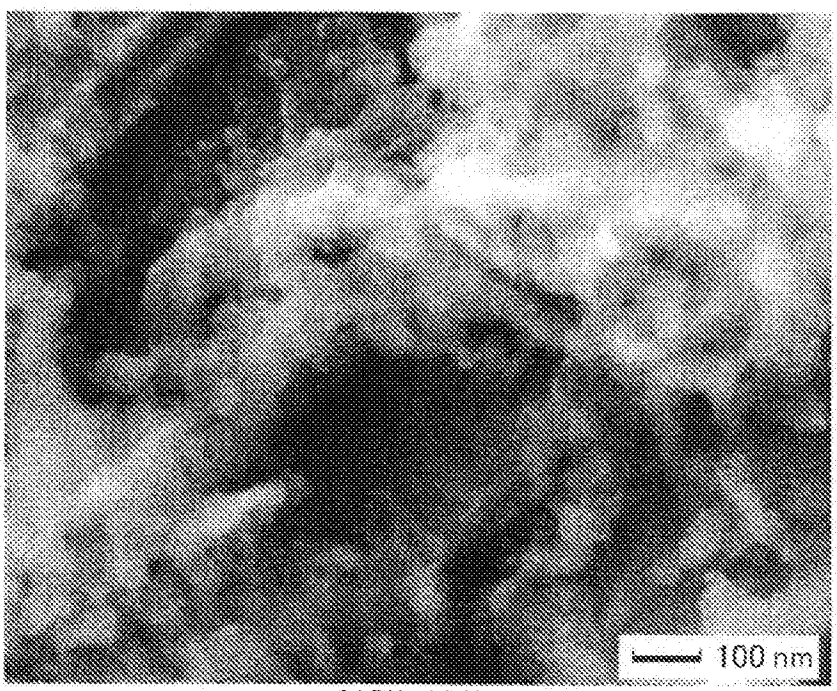
(a)




装置：JSM-7000F -- 700(
加速電圧(kV)：20.0
倍率 x10000
画像：SEI
<二次電子像>
測定日：2007/02/23

SAPH_10k

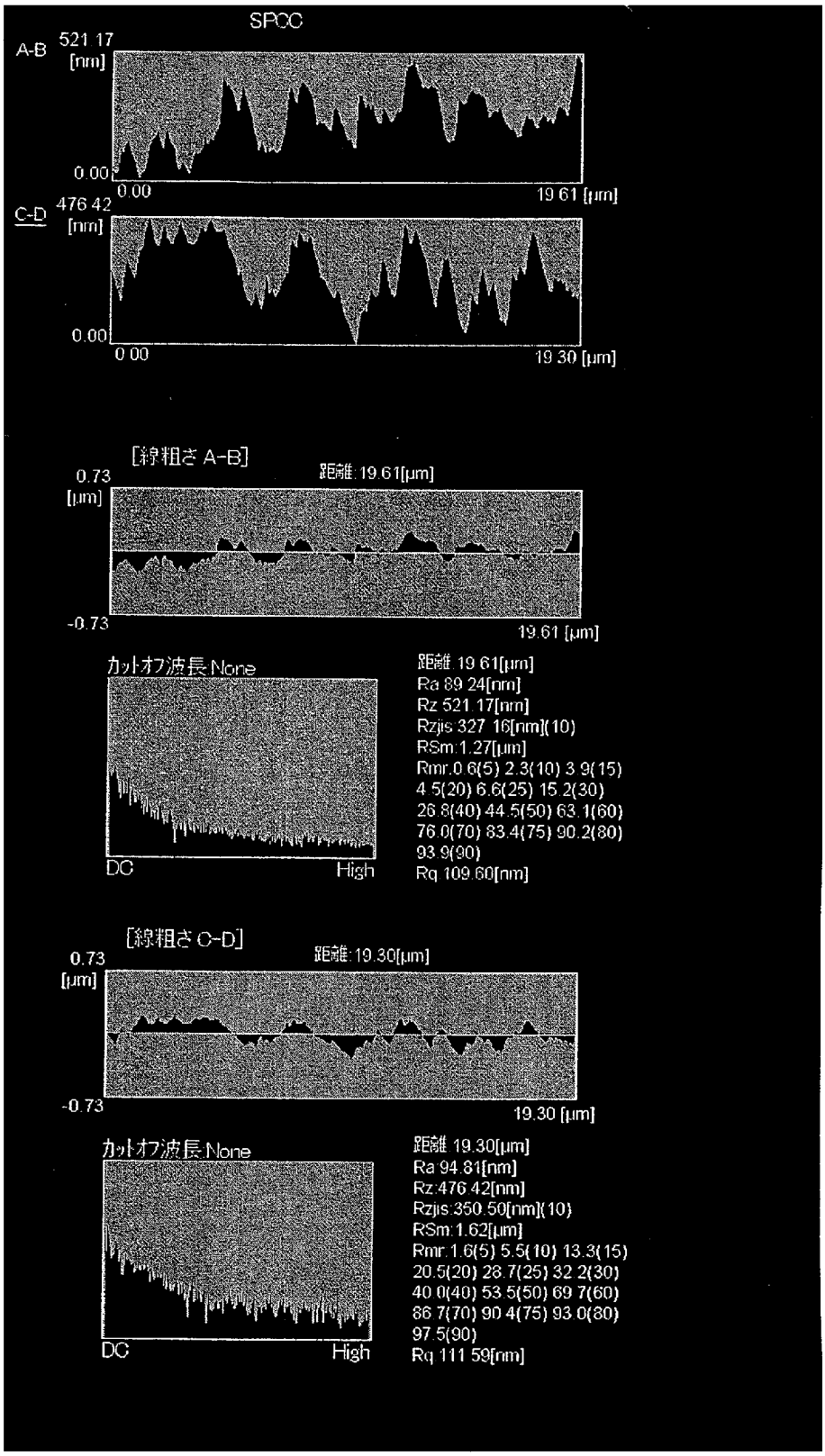
(b)



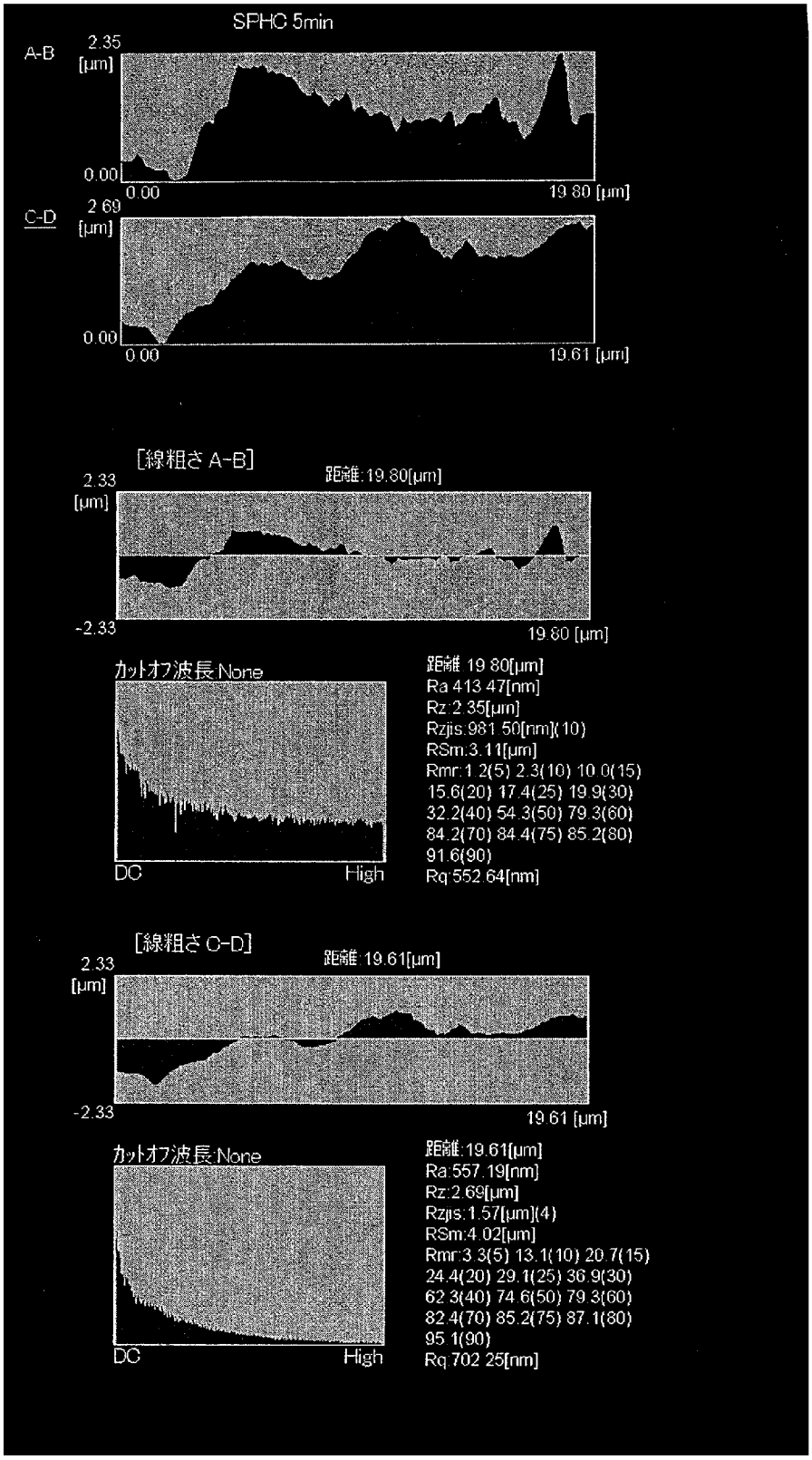

装置：JSM-7000F -- 700(
加速電圧(kV)：20.0
倍率 x100000
画像：SEI
<二次電子像>
測定日：2007/02/23

SAPH_100k

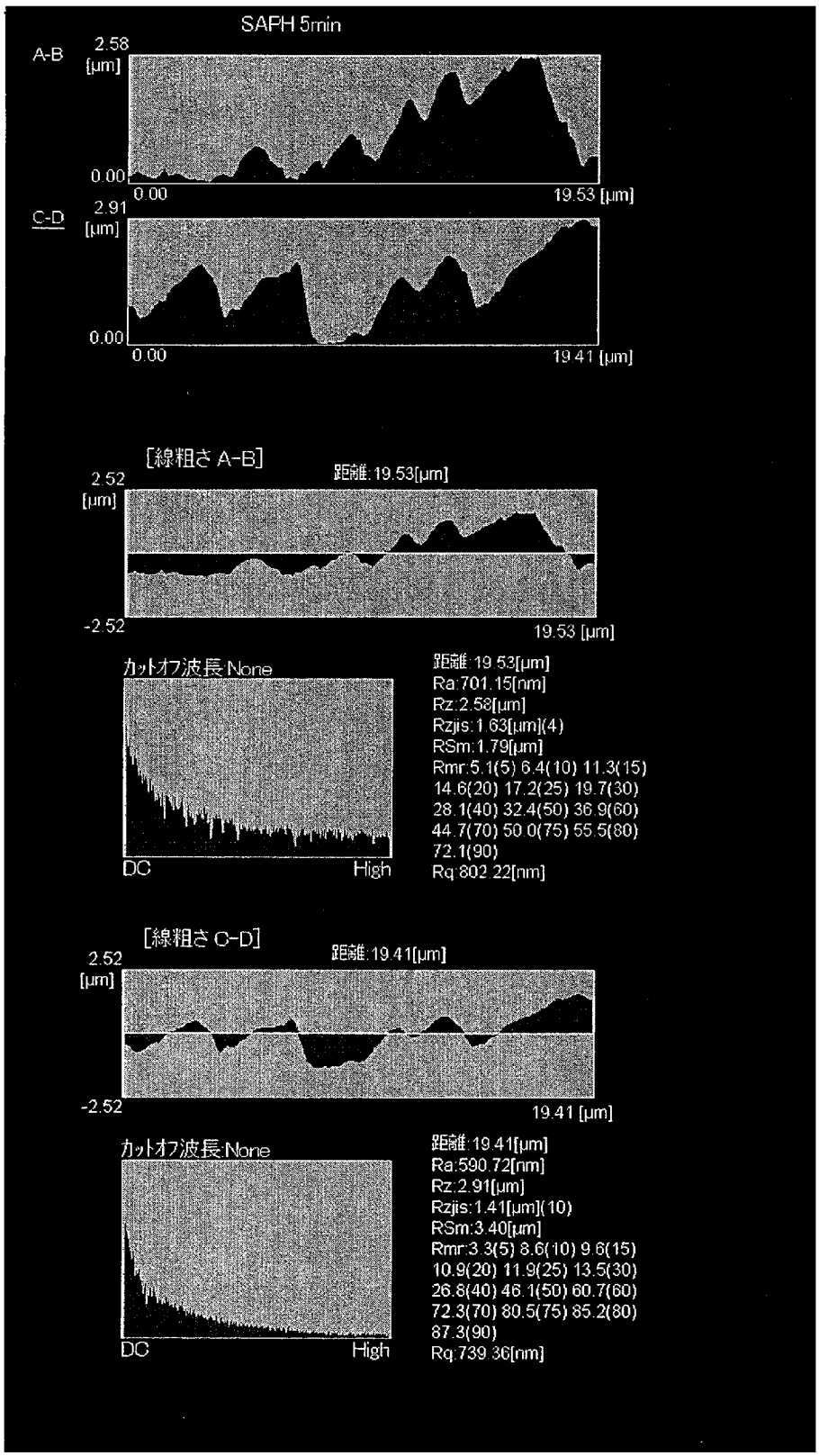
[図14]


SPCC
A-B
521.17
[nm]
0.00
0.00
19.61 [μm]
C-D
476.42
[nm]
0.00
0.00
19.30 [μm]
[線粗さ A-B]
距離:19.61[μm]
0.73
[μm]
-0.73
19.61 [μm]
カットオフ波長:None
DC
High
距離 19.61[μm]
Ra 89.24[nm]
Rz 521.17[nm]
Rzjis 327.16[nm](10)
RSm:1.27[μm]
Rmr:0.6(5) 2.3(10) 3.9(15)
4.5(20) 6.6(25) 15.2(30)
26.8(40) 44.5(50) 63.1(60)
76.0(70) 83.4(75) 90.2(80)
93.9(90)
Rq 109.60[nm]
[線粗さ C-D]
距離:19.30[μm]
0.73
[μm]
-0.73
19.30 [μm]
カットオフ波長:None
DC
High
距離 19.30[μm]
Ra 94.81[nm]
Rz:476.42[nm]
Rzjis:350.50[nm](10)
RSm:1.62[μm]
Rmr:1.6(5) 5.5(10) 13.3(15)
20.5(20) 28.7(25) 32.2(30)
40.0(40) 53.5(50) 69.7(60)
86.7(70) 90.4(75) 93.0(80)
97.5(90)
Rq 111.59[nm]

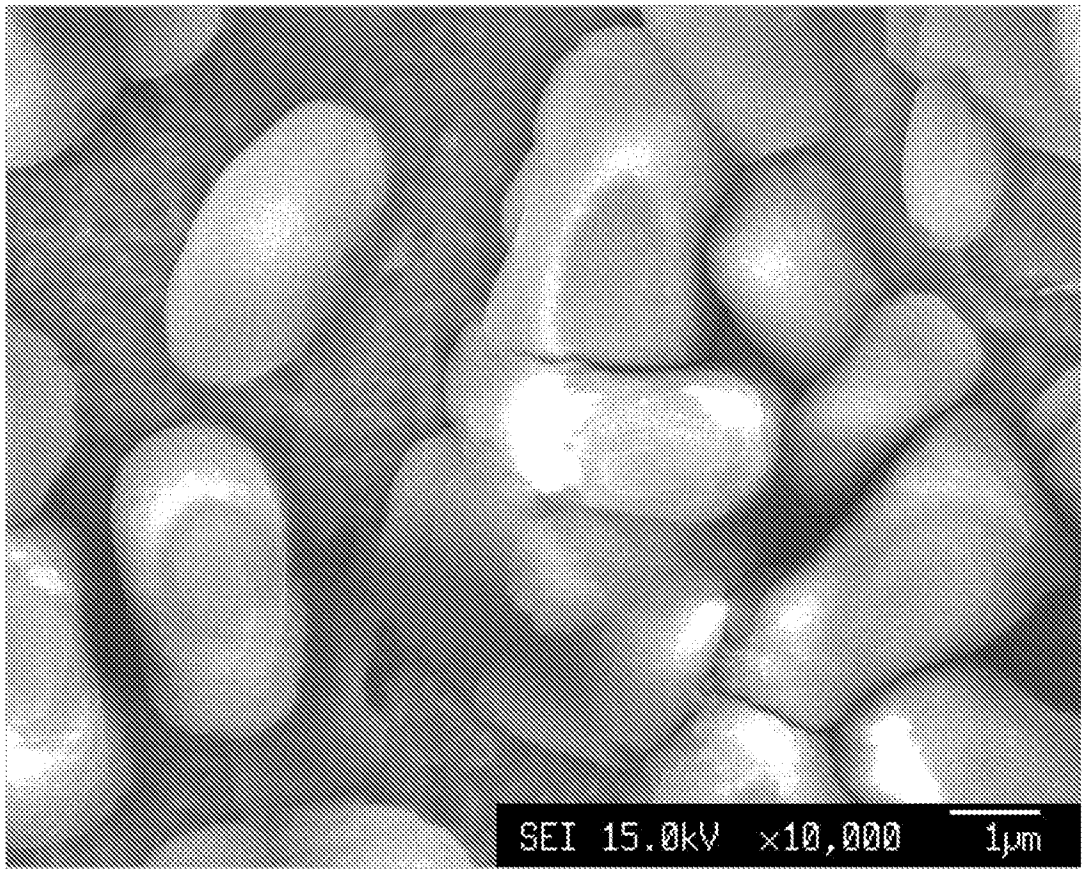
[図15]


SPHC 5min
A-B
2.35
[μm]
0.00
0.00
19.80 [μm]
C-D
2.69
[μm]
0.00
0.00
19.61 [μm]
[線粗さ A-B]
距離:19.80[μm]
2.33
[μm]
-2.33
19.80 [μm]
カットオフ波長:None
DC
High
距離:19.80[μm]
Ra:413.47[nm]
Rz:2.35[μm]
Rzjis:981.50[nm](10)
RSm:3.11[μm]
Rmr:1.2(5) 2.3(10) 10.0(15)
15.6(20) 17.4(25) 19.9(30)
32.2(40) 54.3(50) 79.3(60)
84.2(70) 84.4(75) 85.2(80)
91.6(90)
Rq:552.64[nm]
[線粗さ C-D]
距離:19.61[μm]
2.33
[μm]
-2.33
19.61 [μm]
カットオフ波長:None
DC
High
距離:19.61[μm]
Ra:557.19[nm]
Rz:2.69[μm]
Rzjis:1.57[μm](4)
RSm:4.02[μm]
Rmr:3.3(5) 13.1(10) 20.7(15)
24.4(20) 29.1(25) 36.9(30)
62.3(40) 74.6(50) 79.3(60)
82.4(70) 85.2(75) 87.1(80)
95.1(90)
Rq:702.25[nm]

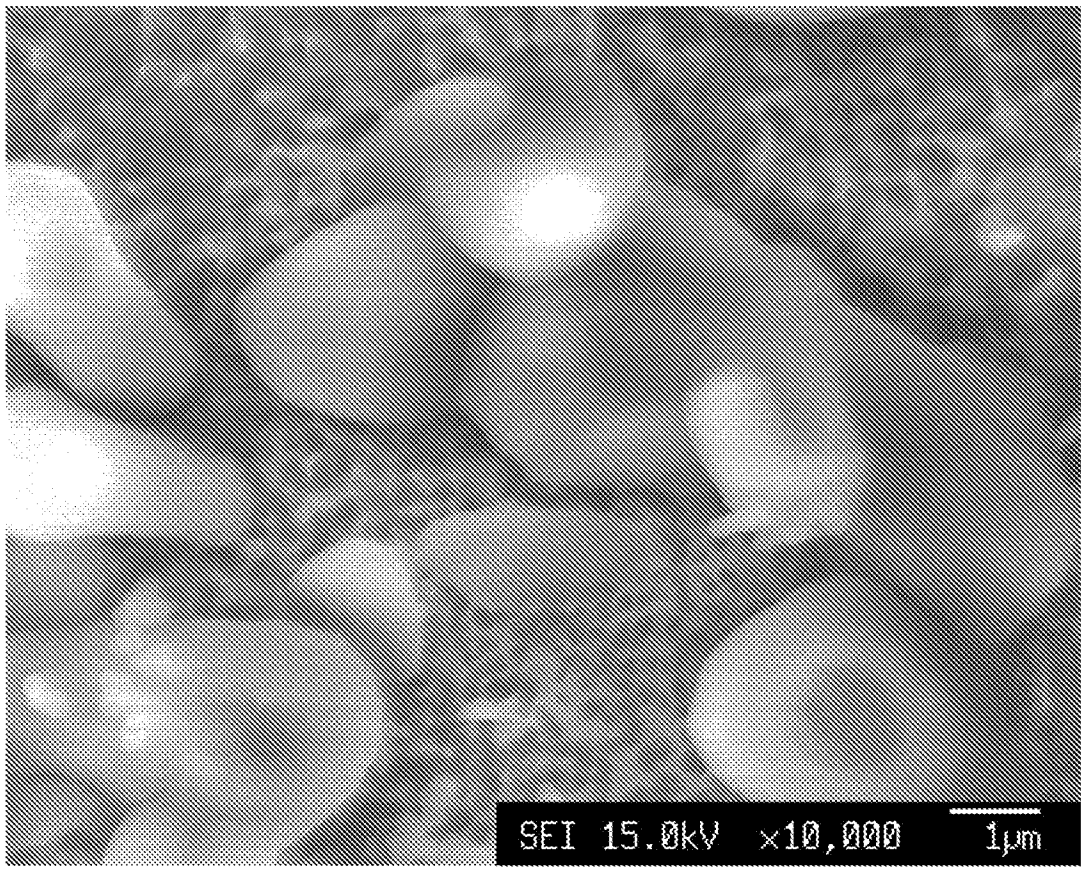
[図16]


SAPH 5min
A-B
2.58
[μm]
0.00
0.00
19.53 [μm]
C-D
2.91
[μm]
0.00
0.00
19.41 [μm]
[線粗さ A-B]
距離:19.53[μm]
2.52
[μm]
-2.52
19.53 [μm]
カットオフ波長:None
DC
High
距離:19.53[μm]
Ra:701.15[nm]
Rz:2.58[μm]
Rzjis:1.63[μm](4)
RSm:1.79[μm]
Rmr:5.1(5) 6.4(10) 11.3(15)
14.6(20) 17.2(25) 19.7(30)
28.1(40) 32.4(50) 36.9(60)
44.7(70) 50.0(75) 55.5(80)
72.1(90)
Rq:802.22[nm]
[線粗さ C-D]
距離:19.41[μm]
2.52
[μm]
-2.52
19.41 [μm]
カットオフ波長:None
DC
High
距離:19.41[μm]
Ra:590.72[nm]
Rz:2.91[μm]
Rzjis:1.41[μm](10)
RSm:3.40[μm]
Rmr:3.3(5) 8.6(10) 9.6(15)
10.9(20) 11.9(25) 13.5(30)
26.8(40) 46.1(50) 60.7(60)
72.3(70) 80.5(75) 85.2(80)
87.3(90)
Rq:739.36[nm]

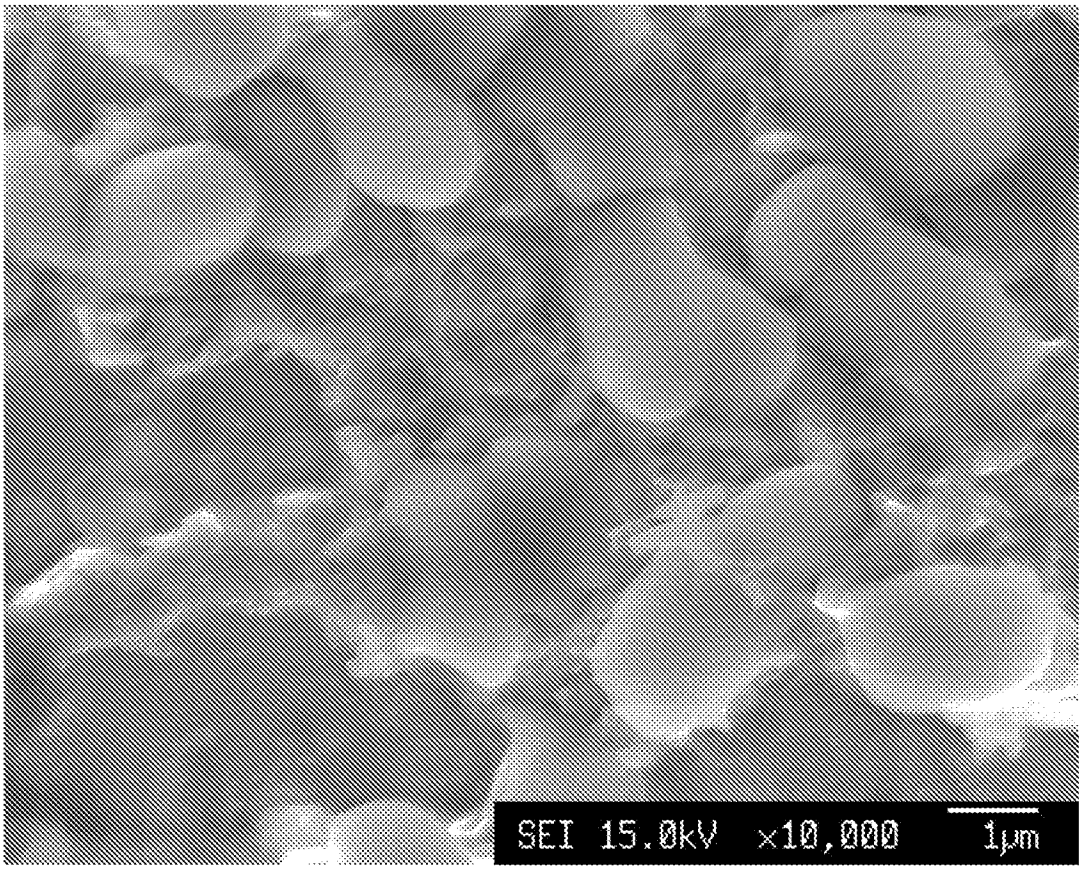
[図17]



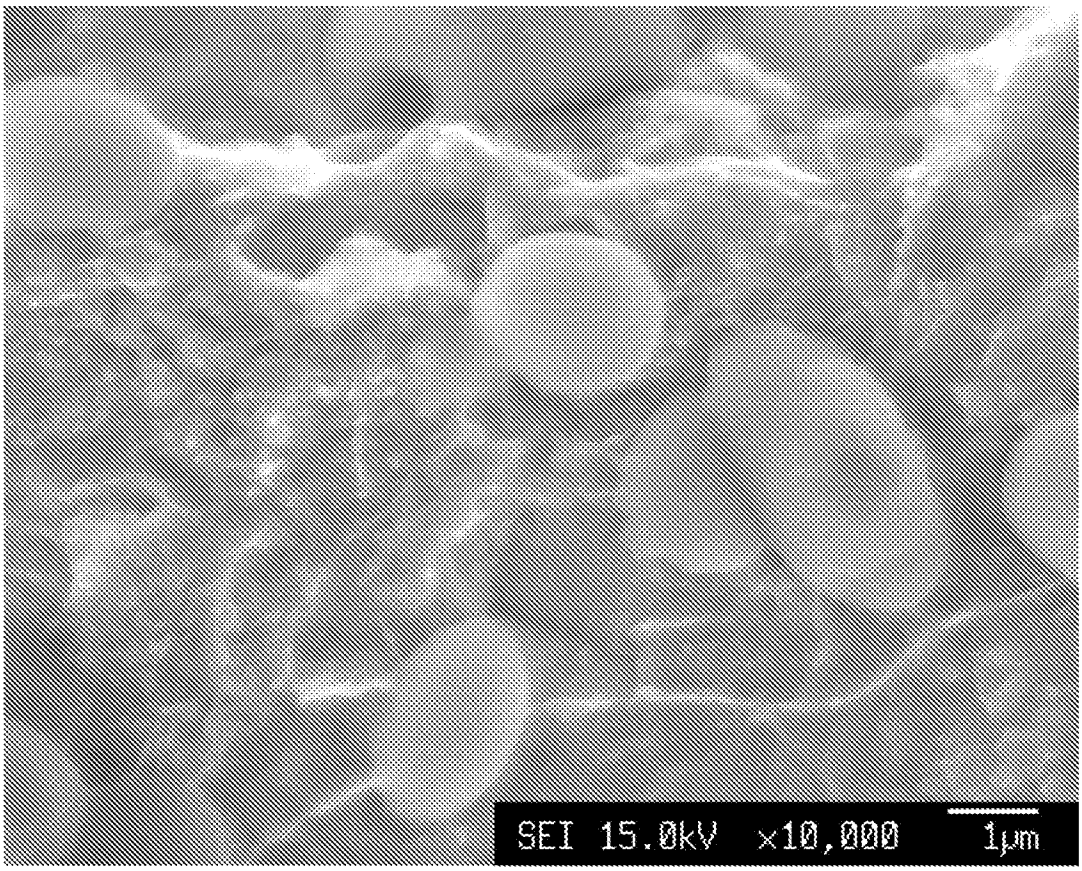

[図18]



[図19]




[図20]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/059783

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*B32B15/092*(2006.01)i, *B32B9/00*(2006.01)i, *C09J163/00*(2006.01)i, *C23F1/28*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B32B1/00-43/00, C09J163/00, C23F1/28, B29C45/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | JP 07-224144 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 22 August, 1995 (22.08.95), Par. No. [0022] (Family: none) | 1-26 |
| Y | JP 2001-011662 A (MEC Co., Ltd.), 16 January, 2001 (16.01.01), Par. Nos. [0002], [0005] (Family: none) | 1-26 |
| Y | JP 58-029661 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 21 February, 1983 (21.02.83), Column 4, line 10 to column 7, line 4 (Family: none) | 5-9,11,25,26 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 26 June, 2008 (26.06.08) | 22 July, 2008 (22.07.08) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office<br>Facsimile No. | Authorized officer<br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2008/059783

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | JP 2005-314725 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 10 November, 2005 (10.11.05), Par. Nos. [0010], [0012] (Family: none) | 10,25,26 |
| Y | JP 61-040150 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 26 February, 1986 (26.02.86), Claims (Family: none) | 12 |
| Y | JP 09-314744 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 09 December, 1997 (09.12.97), Claim 1; Par. No. [0006] (Family: none) | 13 |
| Y | JP 2002-120002 A (Sky Aluminium Co., Ltd.), 23 April, 2002 (23.04.02), Par. Nos. [0007], [0028], [0030] (Family: none) | 14,21-26 |
| Y | JP 2003-246849 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 05 September, 2003 (05.09.03), Par. Nos. [0004], [0012] (Family: none) | 17,20 |
| Y | JP 2004-216609 A (Taisei Plas Co., Ltd.), 05 August, 2004 (05.08.04), Par. Nos. [0028], [0032] (Family: none) | 18,19 |
| A | WO 2007/040245 A1 (Taisei Plas Co., Ltd.), 12 April, 2007 (12.04.07), Par. No. [0022] (Family: none) | 1-26 |
| A | JP 2004-195493 A (Railway Technical Research Institute), 15 July, 2004 (15.07.04), Par. Nos. [0017], [0019] (Family: none) | 1-26 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０５９７８３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B15/092(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i, C23F1/28(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B1/00-43/00, C09J163/00, C23F1/28, B29C45/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２００８年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２００８年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２００８年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| Y | JP 07-224144 A（日本ゼオン株式会社）1995.08.22, 【0022】（ファミリーなし） | 1-26 |
| Y | JP 2001-011662 A（メック株式会社）2001.01.16, 【0002】【0005】（ファミリーなし） | 1-26 |
| Y | JP 58-029661 A（住友金属工業株式会社）1983.02.21, 第４欄第10行目-第７欄第４行目（ファミリーなし） | 5-9, 11, 25, 26 |

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

| | |
|---|---|
| 国際調査を完了した日<br>２６．０６．２００８ | 国際調査報告の発送日<br>２２．０７．２００８ |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）<br>郵便番号１００－８９１５<br>東京都千代田区霞が関三丁目４番３号 | 特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｓ　３７５４<br>河原　肇<br>電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４ |

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| Y | JP 2005-314725 A (住友金属工業株式会社) 2005.11.10, 【0010】【0012】 (ファミリーなし) | 10,25,26 |
| Y | JP 61-040150 A (住友金属工業株式会社) 1986.02.26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 12 |
| Y | JP 09-314744 A (三菱化学株式会社) 1997.12.09, 【請求項1】【0006】 (ファミリーなし) | 13 |
| Y | JP 2002-120002 A (スカイアルミニウム株式会社) 2002.04.23, 【0007】【0028】【0030】 (ファミリーなし) | 14,21-26 |
| Y | JP 2003-246849 A (新神戸電機株式会社) 2003.09.05, 【0004】【0012】 (ファミリーなし) | 17,20 |
| Y | JP 2004-216609 A (大成プラス株式会社) 2004.08.05, 【0028】【0032】 (ファミリーなし) | 18,19 |
| A | WO 2007/040245 A1 (大成プラス株式会社) 2007.04.12, [0022] (ファミリーなし) | 1-26 |
| A | JP 2004-195493 A (財団法人鉄道総合技術研究所) 2004.07.15, 【0017】【0019】 (ファミリーなし) | 1-26 |