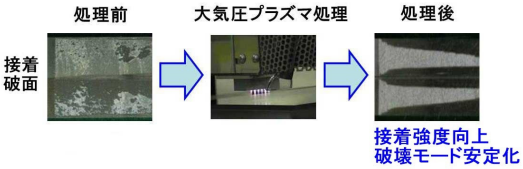
大気圧プラズマによる複合材接着前処理技術の開発

Atmospheric Pressure Plasma Treatment for Composites Bonding



秋山 浩庸[*1] Hiromichi Akiyama
長谷川 剛一[*2] Koichi Hasegawa
関川 貴洋[*2] Takahiro Sekigawa
山崎 紀子[*3] Noriko Yamazaki

複合材構造の更なる軽量化のためにはボルトを減らした接着結合が有効である。しかしながら，接着結合は信頼性向上が課題であり，接着前処理の安定化が不可欠である。そこで，安定した接着前処理として自動化が容易な大気圧プラズマ処理に着目し，複合材表面に及ぼす影響及び接着性の評価を行い，その有効性を確認した。

1. はじめに

複合材は軽量・高強度なことから航空宇宙機器の構造体等への適用が拡大している。現在，複合材構造の結合には金属構造と同様にボルト結合が主に用いられるが，ボルト継手強度が低く板厚を厚くする必要があることから，軽量化の為にボルト結合よりも接着結合の適用が望まれる。接着結合は，図1に示す通り，継手部板厚の削減，ボルト重量の低減，燃料タンク内において耐雷対策のために実施するボルト周りのシーリング削減による軽量化が期待できる。さらに，穴あけやボルト取り付け，シーリング作業工数の低減にもつながる。

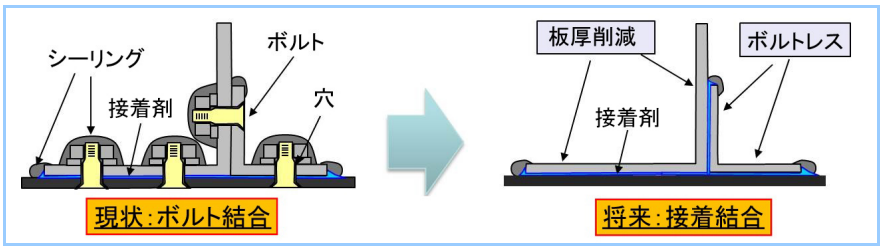


図1 ボルト結合と接着結合の比較

しかしながら，接着結合を適用するには信頼性の向上が課題であり，そのためには接着前処理の安定化が不可欠である。

現状の複合材接着前処理はサンディング，グラインディングなどの処理が一般的であるが，手作業のため均一処理が困難であり，かつ，高コストである。

また，ポリエステル織物を複合材成形時に貼り付け，接着前に剥離させるピールプライ法は有効な方法であるが，不適切な条件で硬化した場合や不適切な剥離を行った場合にはポリエステル成分が残置すること，剥離時に母材を損傷することなどにより十分な接着強度が発現しないリスクがある。(1)

そのため，より安定した複合材接着前処理が必要であることから，当社では装置の自動化が容易で，表面の活性化により接着力を向上できる大気圧プラズマ処理を用いた接着前処理技術の開発を推進している。(2)

本稿では，航空機用炭素繊維／エポキシ複合材を対象として，大気圧プラズマ処理が複合材表面に及ぼす影響及び接着性の評価を行った結果について報告する。

*1 総合研究所 製造研究部 技術士(航空・宇宙)
*2 総合研究所 製造研究部 主席研究員
*3 総合研究所 化学研究部

2. 大気圧プラズマ処理

大気圧プラズマ処理は活性なプラズマを複合材表面に照射することで，汚染除去及び活性化が可能であり，水を使用せず，自動化が容易であるという利点がある。

図2に示すように処理前は表面に汚染物質が存在するが，大気圧プラズマ処理により活性な酸素ラジカルが汚染物と反応し CO_2 や H_2O として除去される。また，CFRP 表面に酸素を含む活性官能基，例えば水酸基(OH)，カルボニル基(C=O)，カルボキシル基(COOH)などが生成される。これらの活性官能基は接着剤と水素結合するため，Van der Waals 力と比較して強力な接着力を発現できる。

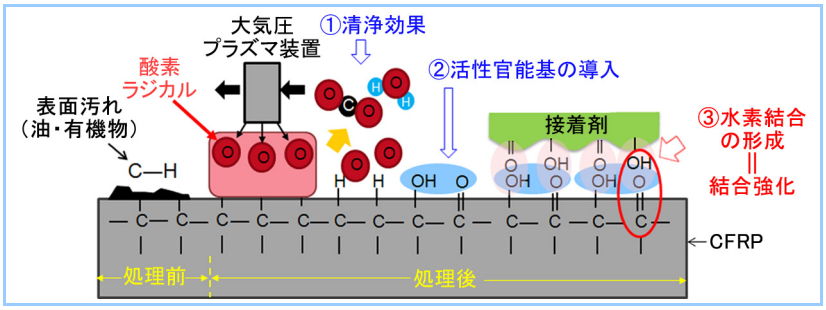


図2 大気圧プラズマ処理の流れ

3. 離型成分が付着した複合材に対するプラズマ処理効果

複合材の表面は成形時に使用する離型剤(有機ケイ素化合物)や離型フィルム(フッ素樹脂)による汚染物質が付着した状態となっており，通常は，接着前にこれらをサンディング等で除去している。離型フィルムによる汚染が付着した複合材に対して，FPE20(富士機械製造株式会社製)を用いた大気圧プラズマ処理を実施し，以下の評価を実施した。

① 接触角測定による表面自由エネルギ算出
② XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)による表面元素分析
③ DCB(Double Cantilever Beam)試験によるモードⅠ破壊靭性値(G_{IC})取得

3.1 接触角測定による表面自由エネルギ算出

大気圧プラズマ処理前後の表面に水，ジヨードメタンを滴下して，その接触角を測定し，Owens-Wendt 法により表面自由エネルギを算出した。図3に示す通り，処理回数が多いほど表面自由エネルギが増加し，活性化されることが確認できた。特に，水素結合に寄与する極性成分が増加しており，接着に適した表面になっていることが示された。

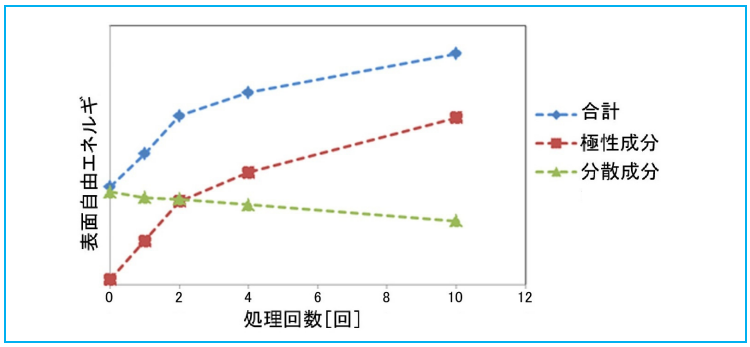


図3 大気圧プラズマ処理回数に対する表面自由エネルギの変化

3.2 XPS による表面元素分析

大気圧プラズマ処理前後の表面に対して XPS 分析を実施し，水素を除く元素の存在比率を算出した。図4に示す通り，処理回数が多いほど酸素の比率が増加し，表面に酸素を含んだ官能基が形成されていることが確認できた。一方で，フッ素は大気圧プラズマ処理では完全に除去でき

ず，残留していることが分かった。ここで，表面にフッ素が残留していても表面自由エネルギが増加した理由は，酸素による活性化の効果が大きいためと考えられる。

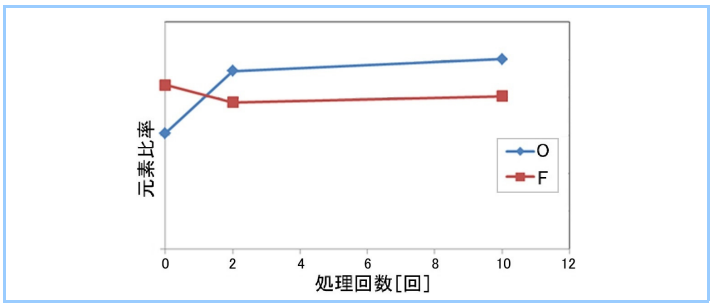


図4 大気圧プラズマ処理回数に対する表面元素比率の変化

3.3 DCB 試験によるモードⅠ破壊靭性値取得

エポキシ系フィルム接着剤を用いて接着した供試体に対して，表面処理の影響に敏感な DCB 試験を実施した(図5)。接着時に供試体の一部に挿入した離型フィルムを起点として供試体を開口し，き裂を進展させ，荷重と変位からモードⅠの破壊靭性値を取得した。また，き裂が進展した破面の破壊モードの評価を行った。表面処理が良好である場合，接着剤内部で破壊する凝集破壊となり，表面処理が不良である場合，被着材と接着剤の間で破壊する界面破壊となる。

DCB 試験結果を図6に示す。使用した材料では表面にフッ素が残留していたとしても，プラズマ処理によって表面を活性化することで破壊靭性値が増加し，破壊モードも界面破壊主体から凝集及び母材破壊主体に変化して安定することが確認できた。なお，処理回数2回と 10 回では破壊靭性値は同程度であり，表面自由エネルギを 45 mN/m 程度まで増加させることで十分な破壊靭性を有すると考えられる。

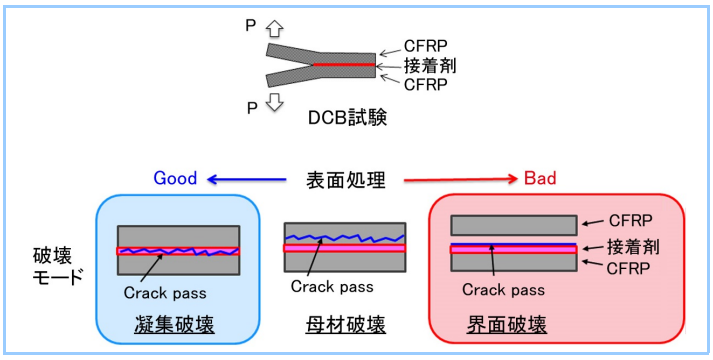


図5 DCB 試験と破壊モード

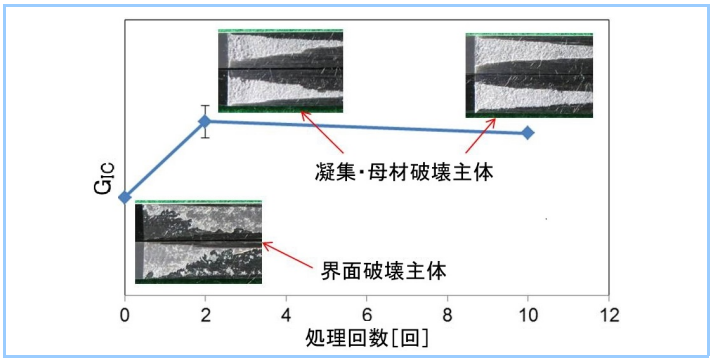


図6 フッ素汚染された複合材の大気圧プラズマ処理回数に対するモードⅠ破壊靭性値の変化

これらの結果から，大気圧プラズマ処理を行うことで，サンディングを置き換えられる可能性を示すことができた。なお，航空機構造において，手作業で水を流しながらサンディングを行っていた接着前処理工程を大気圧プラズマ処理に置き換えて自動化した場合，プラズマ処理の自動化による時間短縮だけでなく，処理に水を使用しないため乾燥工程を削除できることから，前処理

時間は1/9に低減できる見込みである。さらに，手作業では作業者の熟練度で品質にばらつきが生じ，表面の炭素繊維を損傷してしまう恐れがあるが，自動化したプラズマ処理ではこれらのリスクも低減でき，品質向上にも貢献できる。

4. ピールプライ成分が付着した複合材に対するプラズマ処理効果

ポリエステルピールプライを用いた表面処理では，複合材硬化時の温度・時間が制限されており，部品製造時のトラブル等で過剰に加熱してしまった場合，表面に残るポリエステルの量が増加し，接着力が低下するため，部品の廃却やサンディング処理を行うこととなる。また，機体製造後に接着強度を保証できないことが発覚した場合，大掛かりな改修を行うこととなり，大きな損失となる。そのため，接着強度低下リスクを低減させることが重要である。

ここで，ポリエステル成分の付着した複合材に対して，FPE20 Type2 を用いた大気圧プラズマ処理を実施し，3項と同様の XPS 及び DCB 試験を実施した。図7に示す通り，処理によって表面に酸素起因の官能基が導入され，破壊靱性値が増加し，破壊モードも界面破壊主体から凝集及び母材破壊主体に変化して安定したことが確認できた。これは，C，H，Oで構成されるポリエステル成分が活性な酸素ラジカルによって分解されたためと考えられる。

また，大気圧プラズマ処理後の経時変化を評価した。製造工程で考えられる高温高湿環境及び低温低湿環境下で7日間保持した場合においても表面の酸素量，破壊靱性値，破壊モードはいずれも変化せず，処理効果が持続していることが確認できた。

これらの結果から，大気圧プラズマ処理は，ピールプライ法を用いた場合の接着強度低下リスクを低減できることが実証され，複合材硬化時の温度・時間許容範囲の拡大による製造自由度拡大につながり，安定生産に貢献できる。

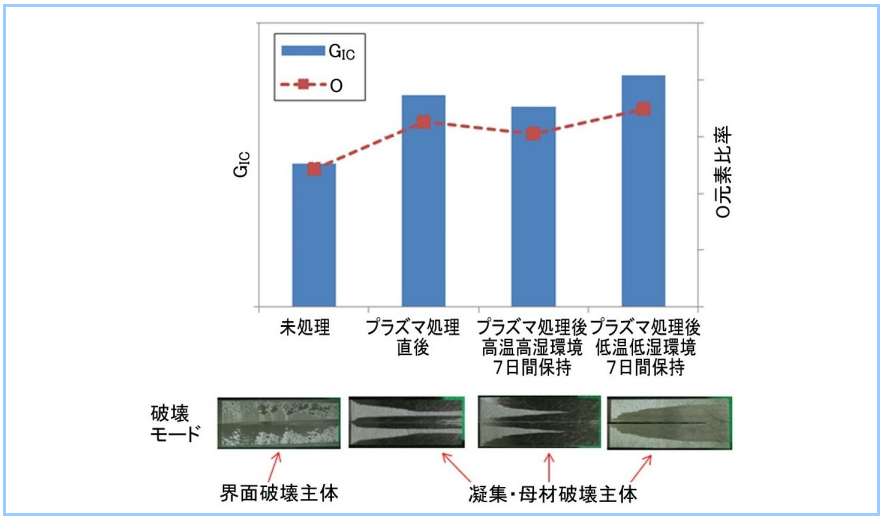


図7 ピールプライ成分が残置した複合材に対する大気圧プラズマ処理の影響

5. まとめ

本稿では，接着強度低下因子を含んだ複合材に大気圧プラズマ処理を実施することで接着強度を改善させることができ，サンディング法の代替，ピールプライ法のリスク低減に対する有効性を実証した。

今後，航空機構造などへ適用するに当たり品質保証方法の確立が不可欠であり，処理条件の適正な範囲設定，処理効果保証法，構造要素試験等の評価を行っていく。本手法の実用化により，工数・処理時間の大幅削減，品質向上に貢献していく。

参考文献

(1) Brian, D. F., et al., Influence of Peel Ply Type on Adhesive Bonding of Composites, the Society for the Advancement of Material Process and Engineering (SAMPE) 2007, (2007-6).
(2) Akiyama, H., et al., Plasma Surface Treatment for Adhesive-Bonding of Composite Structure, 17th US-Japan Conference on Composite Materials (US-Japan 2016), (2016-8)