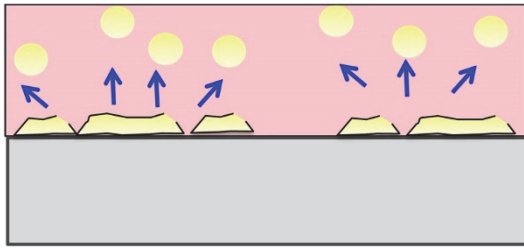


複合材構造における接着信頼性管理技術の向上に関する研究 ー接着プロセス因子影響度の体系的把握ー

Systematic Understanding of the Influencing Factors of the Adhesive Process
on the Composite Structures



高木 清嘉^{*1}
Kiyoka Takagi

長谷川 剛一^{*2}
Koichi Hasegawa

山崎 紀子^{*3}
Noriko Yamazaki

由井 裕一^{*4}
Yuichi Yui

接着による複合材構造の接合は、効率的な荷重伝達が可能でありかつ、組立てのコスト低減にも寄与できる手法として期待されているものの、現状、航空局等の認証機関からは信頼性の低い接合方法とみなされている。本報では、接着強度に影響のあるプロセス因子を抽出し、それらの影響度合いを定量的に把握した。これにより、適切な接着プロセスを構築可能であり、接着の信頼性向上に大きく貢献するものとする。

1. はじめに

接着による複合材構造の接合は、ボルト締結等による機械的な接合と比較して効率的な荷重伝達が可能な手法であり、構造重量の低減につながることから、燃費の向上や環境負荷低減が求められる航空機等の輸送機器において適用拡大が望まれている。未硬化の複合材と接着剤を同時に硬化させるコキュア方式での接着は、接着界面での共有結合形成が確実であるためロバストかつ信頼性の高い方法とみなされるが、航空機構造のような大型・複雑形状部品の接合には施工面での困難を伴う。よって硬化済みの複合材部材を接着する二次接着方式が志向されるものの、安定かつ健全な接着の確保に課題があり、航空当局の認証ガイドラインでは信頼性の乏しさから二次接着による接合の適用を制限している。

本報では、航空機複合材構造組立において、従来のボルト締結組立に代わる接着組立の信頼性向上を目指し、接着強度に影響する接着プロセス因子の抽出並びに影響度合いの把握を行った。

2. 接着プロセス因子影響度の体系的把握

接着プロセスにおける各種因子の変動による強度への影響を把握するため、航空機構造用の複合材に対し接着プロセス因子を体系的に変化させた接着サンプルを作成し、クーボン試験片による強度試験を実施した。具体的には、複合材は T800S/3900-2B(東レ社製)の積層板を、フィルム接着剤として FM309-1M(Syensqo 社製)を各メーカーの推奨成形条件である 180℃の硬化条件で成形したサンプルを使用した。

2.1 接着プロセス変動因子の抽出

航空機の主構造向けの接着プロセスのうち、現状広く適用されている手法は、フィルム接着剤を硬化済み母材間または硬化済み母材と未硬化プリプレグ間に設置後、バギングしてオートクレーブまたはオーブンで加熱、加圧により硬化するものである。本報では上記手法を前提とし、さらに接着前処理としては主要な処理の一つであるピールプライ方式に絞って、接着工程において

*1 防衛・宇宙セグメント 航空機・飛昇体事業部 航空無人機技術部 次長

*2 総合研究所 ファクトリーイノベーションセンター 主席研究員

*3 総合研究所 エコシステム研究推進部 主席研究員

*4 総合研究所 ファクトリーイノベーションセンター 技術士(航空・宇宙部門)

接着性能に影響を与える可能性のある変動因子の抽出を検討した。なお、ピールプライ方式とは、複合材成形時に、積層の外表面に表面保護や表面処理を目的とするピールプライを同時に積層しておき、接着の前に剥がした後に接着を実施するやり方である。

抽出した結果を表 1 に示す。ここで、材料製造時の品質不良は出荷時検査で除かれるため、検討範囲から外した。

表1 接着プロセス変動因子リスト

工程	プロセス変動因子	影響要因(推定)	影響する対象		
			界面	接着剤	母材
母材成形	成形温度/時間	母材の熱劣化	✓	—	✓
	ピールプライ誤使用	接着に不適な材質	✓	—	—
母材保管～乾燥	保管温湿度, 時間 乾燥温度, 時間	母材吸湿	✓	✓	✓
接着剤保管	保管温湿度, 時間	接着剤硬化進行 吸湿	✓	✓	—
ピールプライ剥離～ 接着剤適用～バギング	接着作業環境清浄度	接着面汚染	✓	✓	—
	接着作業環境	母材樹脂 UV 劣化	✓	—	✓
	剥離後暴露時間	接着面大気暴露	✓	—	—
	接着剤暴露温度, 時間	濡れ性低下	✓	✓	—
硬化	温度, 時間	接着剤硬化不十分	✓	✓	—
	圧力	ボイド抑制不十分 濡れ性低下	✓	✓	—

✓あてはまる, —あてはまらない

2.2 接着プロセス因子影響度の体系的データ取得

2.1 節で抽出した因子のうち、変動幅が大きく管理が困難と思われる以下(1)～(6)について、変動影響を評価した。長さ 160mm 幅 20mm で試験片を切り出し、ASTM D5528 に準拠した DCB (Double Cantilever Beam) 試験によりモード I のエネルギー解放率である G_{IC} を取得した。

- (1) 接着面汚染
- (2) 母材の熱劣化
- (3) 母材吸湿
- (4) 母材樹脂紫外線 (UV) 劣化
- (5) 接着面大気暴露
- (6) 濡れ性低下

(1) 接着面汚染

接着プロセス変動因子の中でも、接着面の汚染は一般に最も深刻な影響を与えるものの一つと考えられており、汚染を防止するため、作業エリアへの厳重な管理が通常要求されている。しかしながら、過剰な管理は製造コストの増大を招くおそれがあり、適切な管理レベルの設定のためには、汚染物質の量と接着強度の関係を把握しておくことが必要であるが、これまでそのようなデータは十分には取得されていない。

汚染物質としては、製造現場で使用されるもののうち、最もリスクが高いとみなされているシリコーン性離型剤を選択し、Frekote 700-NC (Henkel 社製) を使用した。接着前処理後の母材表面に離型剤を均一かつ微量に塗布するために、超音波スプレーコーティングシステム (Sono-Tek) を導入し、ヘキサンで希釈した離型剤を種々の塗布量で塗布した。超音波スプレーコーティングシステムの使用状況を図 1 に示す。

母材表面に適用されたポリエステル系ピールプライ A を剥した接着面に、離型剤を塗布し、FM309-1M フィルム接着剤でオートクレーブを使用して接着した。比較として、母材と同じ積層構成で未硬化プリプレグを積層し接着する、コキュア接着の条件も評価した。汚染量を横軸とした場合の、ピールプライとコキュア条件での G_{IC} を図 2 に示す。ここで、図中の誤差範囲は $n=4$ 体の最大、最小値を表している。ピールプライでは、 $16\text{mg}/\text{m}^2$ の汚染量までは汚染なしの

物と同等の靱性を維持しているが、 $31\text{mg}/\text{m}^2$ までの間に急激な靱性の低下を示している。また、 $16\text{mg}/\text{m}^2$ でも部分的な界面破壊がみられた。一方で、コキュア接着では $31\text{mg}/\text{m}^2$ でも靱性が維持され、その後も緩やかな低下傾向を示している。目視により $31\text{mg}/\text{m}^2$ では 40%程度の界面破壊が混在しているものの、凝集破壊との区別は付きにくく、離型剤を含んだ界面近傍の接着層で破壊している可能性が高い。

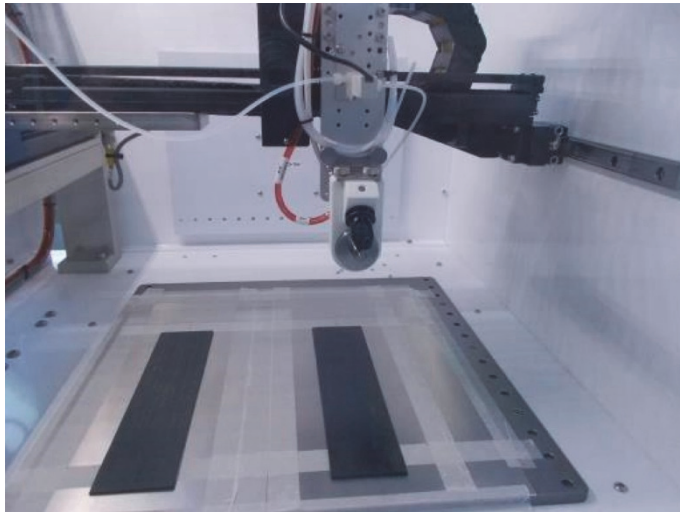


図1 超音波スプレーコーティングシステム使用状況

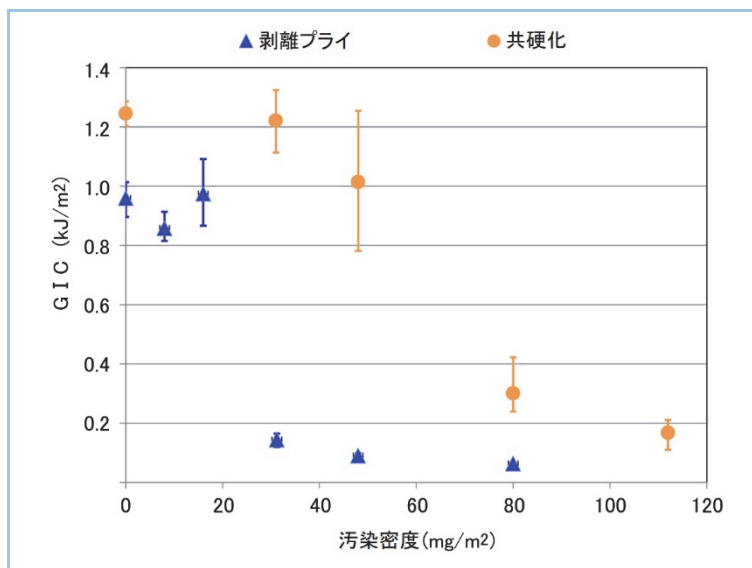


図2 離型剤汚染による汚染量と強度との関係

(2) 母材の熱劣化

母材硬化時に、温度公差上限で長時間保持されるケースを想定し、母材への熱影響が接着性に影響を及ぼす効果を検討した。母材をメーカ推奨条件で硬化させた後、 190°C のオーブンに入れて熱処理した。製作した接着サンプルから試験片を切り出し G_{IC} を取得した。母材について、熱処理時間を横軸とした場合の G_{IC} の変化を図3に示す。ここで、図中の誤差範囲は $n=4$ の標準偏差を表しており、次項以降のグラフについても同様である。比較基準(熱処理なし)と比べ、熱処理した試験片では G_{IC} 低下傾向がみられるが、熱処理時間の差異による強度影響は小さい。いずれの条件でも接着剤凝集破壊と母材破壊の混合破壊であり、熱処理によって母材破壊の割合が大幅に増加した。それでもなお界面破壊は発生しなかったことから、本プロセス因子による接着強度への影響は小さいと考える。

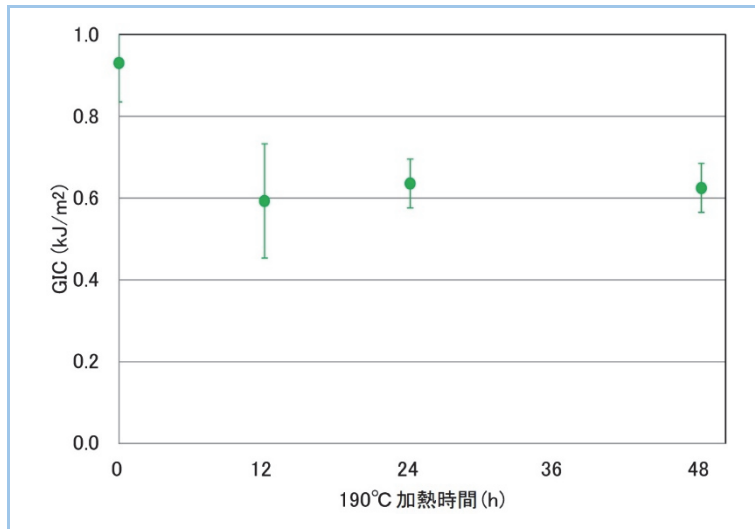


図3 母材熱処理時間と GIC との関係

(3) 母材吸湿

接着前に吸湿した母材から接着時に蒸発する水分が接着に悪影響を与えうることが知られており、実際の製造工程でも接着前に加熱乾燥を行うことが少なくないが、製造スケジュール、コストへの影響から、乾燥は最低限または可能なら省略したいニーズがある。温水浸漬により吸湿量を変化させた母材を乾燥せずに接着し、前項と同様に G_{IC} を取得した。

図4に吸湿量と G_{IC} との関係を示す。ここでの吸湿量は母材を 105°C のオーブンで3日間事前乾燥させた状態を基準としており、計測の結果母材は 0.3~0.5% 程度の初期吸湿状態であった。この初期吸湿状態と比較し、吸湿量増加と共に G_{IC} はゆるやかに低下し、1% を超えるあたりで顕著な低下を示した。試験後の破面観察から、全般的には吸湿により凝集破壊が主体となるが、母材の吸湿量によっては母材破壊が増加する場合もみられる。以上の結果から、本因子が比較的短期間の温水浸漬であっても、無視できない影響を及ぼすことが分かり、接着前の部品が温湿度管理されていない場所で保管される場合は、接着前に加熱乾燥が必要となる見込みが高いといえる。

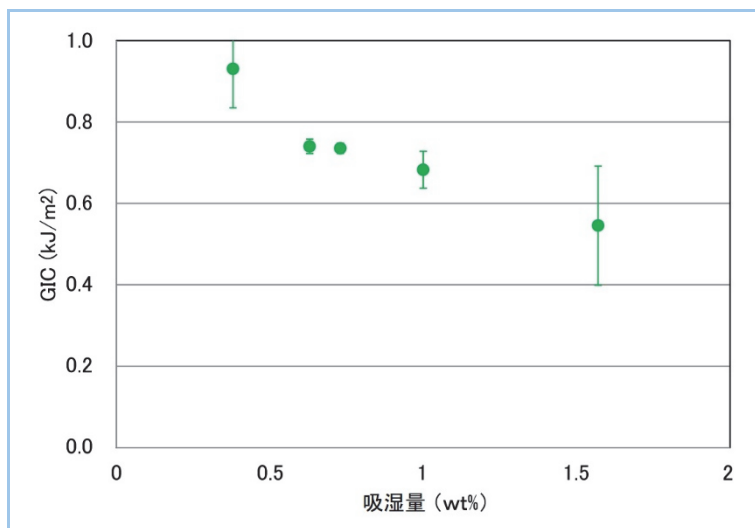


図4 母材吸湿量と GIC との関係

(4) 母材樹脂紫外線 (UV) 劣化

一般にエポキシ樹脂は紫外線暴露により分解等を生じて劣化することが知られている。紫外線ランプを用いてピールプライ越しに暴露量を変化させた母材を接着して G_{IC} を取得した。

ピールプライ越しの紫外線 (UV-A) 暴露量と G_{IC} ($n=2$ の平均値) との関係を図5に示す。破

壊モードはいずれの条件においても凝集破壊と母材破壊の混合であり、評価した暴露量の範囲では G_{IC} の差異も小さかったことから、通常想定される保管や作業期間において本因子の影響度は低いと評価する。

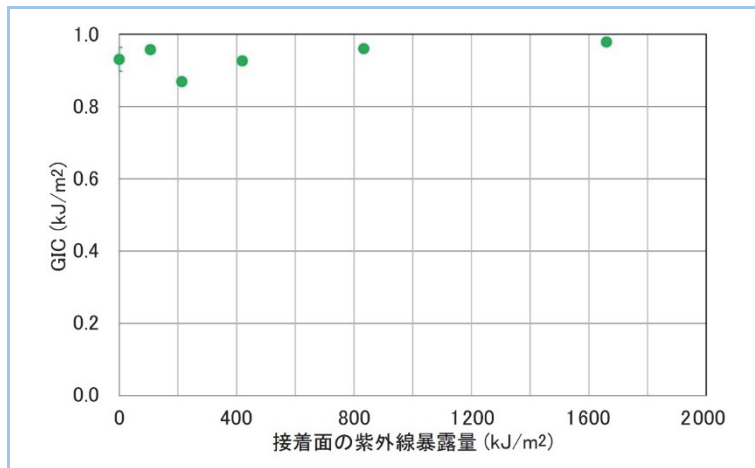


図5 接着面の UV 暴露量と G_{IC} との関係

(5) 接着面大気暴露

一般的には、接着前処理後、極力短時間のうちに接着を行うことが汚染防止の点からも重要と考えられている。汚染がない場合であっても、長時間の大気暴露により接着面の樹脂の化学状態が変化し、接着性に影響を及ぼす可能性が考えられる。

ピールプライを剥してから、別のピールプライで接着面を覆って極力汚染を防止した状態で、110℃に設定したオープン内で大気暴露させた後接着し、前項までと同様に G_{IC} を取得した。

図6に暴露時間と水の接触角及び G_{IC} との関係を示す。接触角は暴露により24時間まで増大する傾向となり、大気中成分による表面の汚染または化学的な変化が起こっていることを示唆するものである。一方、48時間までの暴露において G_{IC} に目立った変化はなく、破壊モードも凝集破壊と母材破壊の混合であった。通常の製造工程では、ピールプライ剥離後、24時間以内には組付けを完了できるため、この結果から、暴露による接着面の汚染や化学状態の変化はあったとしても、接着性に影響を及ぼすリスクは低いことが確認された。

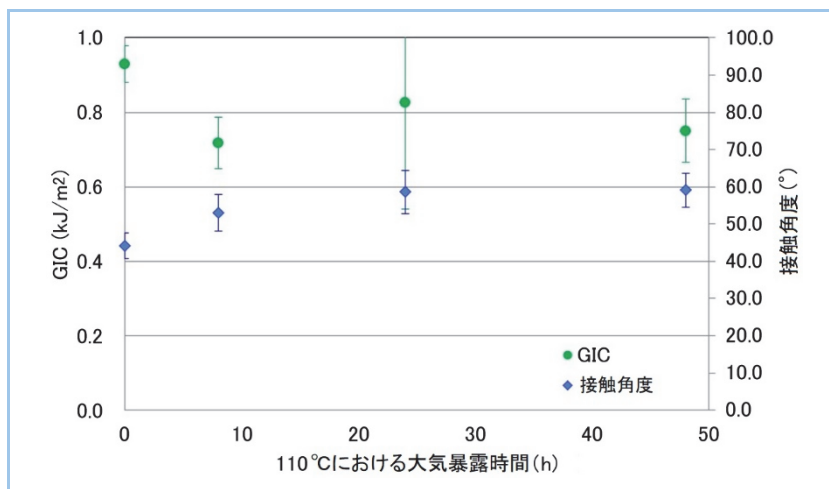


図6 接着面の大気暴露時間と接触角及び G_{IC} との関係

(6) 濡れ性低下

良好な接着性を発現させるためには、接着面が接着剤によって濡らされる必要があり、この性質は濡れ性と呼ばれる。静的な濡れ性の良否は、接着剤と母材の表面エネルギーの差で決

まり、接着剤の表面エネルギーが小さく、母材の表面エネルギーが大きいほど、良好な接着性を発現することが可能となる。接着剤の表面エネルギーについては通常接着剤の分子構造に固有であるため、接着プロセスの影響は受けにくい。しかしながら、硬化反応中に接着剤が行き渡るかどうかという観点からは、上記の静的なエネルギーの平衡状態に達しないうちに(接着剤が行き渡らないうちに)接着剤が硬化する可能性があり、接着プロセスにおいては接着剤の粘度、接着時の圧力が影響を及ぼす可能性がある。そのため、濡れ性に着目し、その影響データの取得を実施した。

図 6 の接触角データから、接着前処理実施後の母材の接着面は時間経過に従って、表面エネルギーが小さくなることが想定される。濡れ性にとって厳しい評価を行うため、粘度、圧力影響に、接着前処理後の接着面を 110℃環境で 48 時間暴露させることで生じる表面エネルギーの低下を組み合わせた試験を実施した。試験結果を表 2 に示す。なお、濡れ性低下プロセスにおいては、接着剤を 120℃で 105 分間熱処理して増粘させた。

その結果、破壊モード及び破壊靱性エネルギーへの影響はみられず、接着強度への濡れ性低下の影響は、製造時に有り得る程度の比較的小さな表面エネルギー変化であれば影響が小さいことが確認できた。

表2 濡れ性低下の影響

	試験条件			試験結果		
	接着剤粘度 [Poise]	硬化圧力 [kPa]	経時変化	ボイド有無	GIC (kJ/m ²) (N=4 平均)	破壊モード
通常プロセス	1000	400	なし	なし	0.93	凝集／母材
濡れ性低下 プロセス	22000	175	110℃ 48 時間	なし	1.06	凝集／母材

3. 考察

2.2 節での検討の結果、(1)接着面汚染と(3)接着前の母材吸湿が接着の強度低下を引き起こす因子として重要であることがわかった。特に(1)接着面汚染は影響度や検出性の面から最もリスクが高いことがわかった。

(1)の接着面の汚染により強度低下するメカニズムとしては、粘度や温度によって汚染物質が接着面から引き剥がされ接着剤内に拡散されるものの、拡散されずに残った汚染物質が界面に留まり接着を阻害することが考えられる。強度低下を引き起こさない汚染塗布量 16mg/m² と強度低下が生じる 31mg/m² における接着剤中のシリコン原子の分布状況を FE-EPMA(Field Emission Electron Probe Micro Analyzer)にて観察した結果を図 7 に示す。16mg/m² のものは接着剤中にシリコンが分散しているが 31mg/m² のものは接着剤中に分散しているとともに界面にシリコンが偏在していることが観察された。この偏在したシリコンが接着を阻害していると考えられる。汚染による強度低下メカニズムのイメージを図 8 に示す。

一方、(3)の母材吸湿の影響メカニズムについては、硬化中に母材から接着剤に拡散する水分子が樹脂の硬化反応機構を変化させることが、強度低下の原因である可能性が考えられるが、明確な反応メカニズムの解明には今後の研究が待たれる。

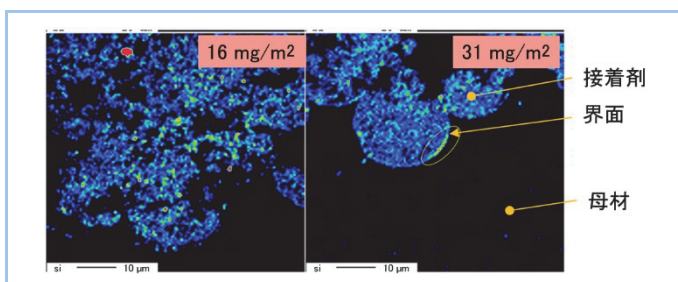


図7 シリコンの分布状況(FE-EPMA 使用)

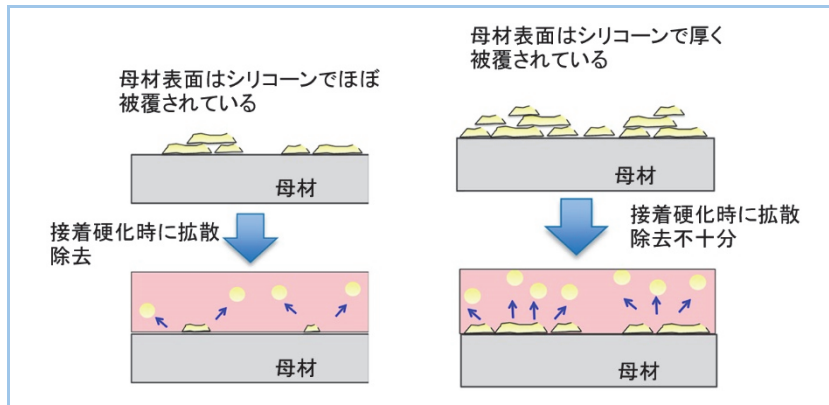


図8 汚染物質の接着剤拡散イメージ

4. まとめ

実際の航空機組立てで使用される材料ならびにプロセスを基に、接着強度に影響のあるプロセス因子を抽出し、それらの影響度合いを定量的に把握した。結果として、接着面の汚染と母材の接着前の吸湿が強度低下に大きな影響があることがわかった。今回の検討によって汚染や吸湿の具体的な管理目標を設定することができ、別途それら影響因子の計測手法を確立することにより、適切な接着プロセスが構築可能である。結果として、接着の信頼性向上に大きく貢献するものとする。

なお、今回実施した試験は、接着の DCB 試験を基にした靱性の試験であり、疲労強度に与える影響については、今後試験実施する必要がある。

謝辞 本報の研究は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度の支援を受けて実施されたものです(グラントナンバ:JPJ004596)。また、当該研究の実施にあたっては、産業技術総合研究所の大久保雅隆先生、原田祥久先生らに多大なご指導をいただきました。ここに篤く感謝申し上げます。

参考文献

- (1) 防衛装備庁, https://www.mod.go.jp/atla/funding/hyouka/R3seika_05mhi.pdf