

令和 3 年度 防衛装備庁
安全保障技術研究推進制度

研究成果報告書
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

令和 4 年 5 月

三菱重工業株式会社

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、三菱重工業株式会社が実施した令和3年度「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」の成果を取りまとめたものです。

0. 研究背景

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・環境負荷低減が求められる航空機等の輸送機器構造の接合方法として適用拡大が望まれている。未硬化の複合材部品と接着剤を同時に硬化させるコキュア方式での接着接合は、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ているが、航空機構造のような大型・複雑形状部品の接合には、成形治具が複雑になるといった施工面での困難を伴う。よって硬化済みの複合材部品を接着する二次接着方式が用いられることが多いものの、安定かつ健全な接着の確保には課題があり、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部品の接合の適用を制限している。本研究では、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た基礎的研究を実施した。

1. 委託業務の目的

1.1 研究課題の最終目標

本委託業務では、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のための基礎的研究を実施する。5年間の研究では、航空機構造における炭素繊維複合材の接着界面を対象に、接着力発現メカニズムの理解及び接着強度に影響する接着プロセス因子の抽出をもとに既存の接着技術を上回る接着強度を達成し、接着組立が広く社会に容認されるために必要な科学的根拠を示すことを目標とする。

具体的には以下の①～③のステップにより、研究を実施する。

①接着力発現メカニズムの理解

種々の供試体における接着界面の物理化学的観察、界面強度データ取得、分子シミュレーションを実施し、これらの結果をもとに、界面における化学結合（以降、共有結合、水素結合、van der Waals 結合等の化学的相互作用を総称して用いる）が接着力にどのように影響しているか明らかにする。

②接着プロセス因子影響度の体系的把握

現状の接着プロセスにおいて接着強度に影響を与える因子を抽出し、これらの接着強度へ与える影響を定量的かつ理論的に把握した上で、接着力の改善に資する適切な管理手法を検討する。

③接着強度向上手法の検討

①, ②の結果にもとづき、接着強度に寄与の大きな化学結合を形成させる方法を考案又は選定する。接着強度の向上による信頼性向上の結果、ピールプライ、サンディング等による従来の接着前処理を適用した場合における、実用の炭素繊維複合材、実用接着剤の個々の組合せに対する界面強度から10%の向上を目標とする。

接着部の信頼性向上による強度向上を狙った Weak Bond 非破壊検査技術の開発を行う。これに関し、モデル試料の Weak Bond 領域と正常接着領域から、マイクロ試験片を切出して界面の物理化学状態観察を実施するとともに強度試験を行い、信頼性向上手法確立に貢献する。

1. 委託業務の目的（続き）

1.2 最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題

1.1 項で示した最終目標を実現するための要素課題を以下に示す。

(1) 接着界面の理解を目指した計測基盤構築

接着界面の理解のためには、計測によって接着部界面の化学状態（接着部界面の化学結合を発生させる接着剤及び母材の官能基や構成原子の電子状態の総称をいう。以下同じ。）を定量的に評価する技術の確立が最も重要である。

接着部における化学状態、母材分子と接着剤分子の混じり合いによる分子の拡散層の計測技術は、サブミクロンレベルの空間分解能に留まっているが、本研究で必要となる接着部界面の分析を行うには、ナノオーダーレベル（数 nm から数十 nm）の空間分解能が必要となる。

また、化学状態の観察には分光的な計測手法が適するが、複合材同士の接着においては、複合材も接着剤も類似の樹脂（エポキシ系熱硬化樹脂）であるため、接着界面を物理的に見分けることが難しい。また、複数の分光的計測手法で得られたスペクトルデータの細かな違いから、化学状態を定量的に評価する技術や接着界面を見分ける方法は確立されていない。

さらに、分光に用いる光源によっては、試料へのダメージ及び帯電という問題があり、対策が必要となる。

(2) 界面強度データの取得

接着力発現メカニズムの理解のためには、弱い界面強度の試料と強い界面強度の試料（又は界面強度レベルを計測目的に沿って変化させたもの）それぞれの化学状態、物理構造を明らかにし、比較するアプローチを取ることが有効である。

しかしながら、接着強度は、母材強度、接着剤強度、界面強度のうち最も低いもので決まり、通常、界面強度は母材強度、接着剤強度より高く、試験で界面強度を取得することは難しい。さらに一般的に実施される強度試験（クーポン強度試験）の大きさでは、界面の局所的な材料欠陥や不均質性があっても平均化されるため、強度値に正確に表れて来ない可能性がある。このため、マイクロサイズの強度試験を実施するが、試験装置が金属向けであることから、樹脂用に微小な荷重に対応可能な改修が必要である。また、供試体1体を製造するのに1ヶ月を要しており、供試体を短時間で製造する手法の開発が必要である。

(3) 高分子シミュレーション

物理化学的観察、界面強度データ取得に加え、高分子シミュレーションの活用による接着界面評価も有効な手段である。

しかしながら、現状のシミュレーションの課題として、まず、どのような接着界面構造を仮定すべきか広く認められたものはない。さらに、第一原理計算を実施する場合、計算可能な原子数に制約がある中で妥当なモデルを構築することは難しい。さらに、高分子シミュレーションで得られる強度の値と、通常サイズの強度試験の値と一致させることは困難である。

(4) Weak Bond 非破壊検査技術の検討

本研究課題が目標としている接着組立の信頼性向上のためには、接着部の強度を低減させる Weak Bond を非破壊にて検出する技術の実現が必要である。しかしながら、超音波検査やX線といった従来の非破壊検査手法では Weak Bond を検出することが困難であり、新たな検査手法の開発が望まれる。

1. 委託業務の目的（続き）

1.3 要素課題に対する実施項目及び体制

これらの要素課題に取り組むために、三菱重工業株式会社は、実施項目①-1、①-2、①-3、①-5、①-8、②-1、②-3、②-4、③-1 及び④を担当する。国立研究開発法人 産業技術総合研究所は、実施項目①-3、①-4、①-6、①-7、②-2 及び③-2 を担当する。

①接着力発現メカニズムの理解

①-1：評価サンプル作成（担当：三菱重工業株式会社）

実用材料は多くの添加剤を含むため、評価が複雑になる。そこで、母材及び接着剤について、実用材料の主成分として広く用いられる組成を調査し、主成分のみを組み合わせた化学組成の明らかなモデル材料を設定する。研究開始時点における母材用モデル材料の候補としては PEEK 系の熱可塑性樹脂及び多官能エポキシ系の熱硬化性樹脂の 2 種類を想定している。接着剤用モデル材料としてはビスフェノール A 型エポキシ樹脂を想定している。

これらモデル材料を用いて、観察手法検討用サンプル及び強度データ取得用サンプルを作成し、各計測や試験に供給することで、取得データの比較評価を可能とする。

モデル材料で確立した接着界面観察手法をもとに、実用材料を用いた接着力発現メカニズムの解析を行うが、実用材料についても観察用サンプル及び強度データ取得用サンプルを作成し、各計測や試験に供給することで、取得データの比較評価を可能とする。評価対象とする実用材料として、母材は炭素繊維複合材、接着剤は加熱硬化エポキシ系フィルム接着剤（具体例：Solvay 社 FM309-1M）等を想定している。

サンプルの形態としては、(A)母材、接着剤それぞれの単体サンプル、(B)母材と接着剤の接着サンプルの 2 種類を用意し、観察手法検討には両方を、強度データ取得には後者のみを使用する。また、接着サンプルについては、通常の垂直断面サンプルと、50：1 程度の角度で斜めに加工して界面を拡大露出させた斜め加工サンプルの 2 種類を、必要となる空間分解能に応じて使い分ける。

①-2：放射光 X 線による観察手法の検討（担当：三菱重工業株式会社）

①-1 で作成したモデル材料の斜め加工サンプルについて、放射光 X 線を用いた種々の分光法による観察を行う。測定を行う分光法は、以下の 3 種である。

- ・光電子分光 (XPS)：X 線の吸収により放出した光電子を観測
- ・X 線吸収分光 (XAS)：X 線の吸収による内殻電子の非占有軌道への励起過程を観測
- ・共鳴 X 線発光分光 (RXES)：X 線の吸収で励起した電子が緩和される過程で放出される X 線を観測

X 線分光のスペクトルでは、炭素の π 結合、 σ 結合のピークシフト及びピークの微細構造の差、炭素や酸素のスペクトル形状における樹脂特有のサテライトピークの違いから、接着に係る C-O-C や C-OH 等の官能基に関する情報が得られると予想される。各手法で得られたスペクトルに対し、XPS についてはスペクトルデータベースを用いて、XAS 及び RXES については計算機シミュレーションを用いて、接着に係る C-O-C や C-OH 等の官能基を同定及びその存在比を推定する。

各手法は信号の検出過程が異なるため、同じ電子状態に対しても検出感度が異なる可能性がある。各手法による結果を比較することで、接着に係る官能基の同定に最も適する手法を選定する。

選定した分光法に光電子顕微鏡 (PEEM) を組み合わせることで、数十 nm レベルでの空間分解能で C-OH 等の官能基に対応するスペクトル観察を行うとともに、官能基に相当するピークの検出エネルギーに合わせて二次元マッピングを行い、目的官能基の濃度分布把握を行う。

数十 nm レベルの観察のためには接着界面に集中的にビーム照射を行う必要があるが、帯電や放射線によるサンプルのダメージが懸念される。この対策としてサンプル表面への Ru 極薄膜の

施工を行う。また、ビームの電流量や照射時間の最適化により、ダメージが軽減される条件を明らかにする。

以上の結果により、界面付近における接着剤側及び母材側両者の C-OH 等の分布量を、①-8 における水素結合定量評価の指標とする。また、共有結合が形成される際に、C-OH が減少し、C-O-C が増加することが予想されることから、これらの官能基の分布状態をもって、①-8 における共有結合定量評価の指標とする。

さらに、接着剤又は母材にマーカー元素（例 臭素）を導入し、マーカー元素のスペクトルを観察することにより接着界面位置を特定する。また界面付近でのマーカー元素のグラデーションを観察することにより、接着界面における分子の拡散層の構造を評価する。

モデル材料で評価手法を確立し、実用材料での評価を行う。実用材料においても接着に係る基本的な化学組成はモデル材料と同じであることから、靱性付与剤や粘度調整剤等の添加剤が加わることによる影響を評価して、定量化の妥当性を示す。

①-3：nano-FTIR 装置による観察手法の検討（データ解析担当：三菱重工業株式会社、装置操作・データ取得担当：国立研究開発法人 産業技術総合研究所）

①-1 で作成したモデル材料の斜め加工サンプルについて、nano-FTIR 観察を行う。nano-FTIR は、数十 nm の空間分解能で赤外分光スペクトルを得ることが可能な観察手法である。分子振動によるスペクトルピークの解析により、C-O-C や C-OH 等の官能基の同定及びその存在比の推定を行う。

nano-FTIR では赤外線を利用するため、放射光 X 線分光で懸念される試料へのダメージや帯電の問題がない。

nano-FTIR 装置に面内走査用の励起光源を導入することにより、スペクトルの二次元的マッピングを可能とする。これにより、界面付近における目的官能基の濃度分布把握を行う。

OH 伸縮振動に対応するスペクトルピークは水素結合の形成によりシフトすることが知られている。サンプル間でシフト量を比較することで水素結合の定量化を図り、①-8 における水素結合定量評価の指標とする。共有結合定量評価の指標としては、①-2 と同様に、同結合形成による C-OH、C-O-C の増減を用いる。

また、nano-FTIR では AFM モードも使用可能であり、AFM で硬さの違いを評価することにより接着界面位置を特定するとともに、接着界面における分子の拡散層の評価を行う。

①-4：低加速 SEM を用いた化学状態ナノマッピング手法の検討（担当：国立研究開発法人 産業技術総合研究所）

①-1 で作成したモデル材料の垂直断面サンプル及び斜め加工サンプルについて、低加速走査型顕微鏡（低加速 SEM）による X 線発光分光マッピング観察を行う。

ビーム径を絞ることができる低加速 SEM に、国立研究開発法人 産業技術総合研究所で自主開発した超伝導エネルギー分散型 X 線分光器と X 線が試料から四方八方に発生するのを捉えるポリキャピラリー X 線集光系（平成 30 年度購入予定）を搭載して、X 線発光分光マッピング装置を構築する。これにより、7nm 以下の高空間分解能で、C-OH 等の官能基の細かな区別を可能とする。

①-2 の放射光 X 線と同様に、絶縁性の樹脂を測定する際の帯電が課題となる。低加速 SEM では、高加速と比較して帯電しにくいという予備的な結果を得ているが、帯電対策として、帯電防止に有効な低真空中での測定を検討する他、さらなる対策として極薄の導電体コーティング（数 nm の金や四酸化オスミウム膜）の導入も検討する。

以上の結果により、接着剤と母材の界面付近における C-OH 等の分布量を、①-8 における水素結合定量評価の指標とする。また、共有結合が形成される際に、C-OH が減少し、C-O-C が増加することが予想されることから、これらの官能基の分布状態をもって、①-8 における共有結合定量評価の指標とする。

なおこの手法は、①-2 で実施する放射光 X 線の XPS、XAS 及び RXES と共通点が多いため、双方のデータ、課題を共有し、連携を密にすることで研究の効率化を図る。

さらに、数 10 nm 程度の厚さを有すると予測される分子拡散層内部の詳細観察と、その内部に存在する炭素、窒素、酸素の化学状態二次元マッピングを試みる。この手法の特徴は、他の手法では難しい接着材や母材に含まれる炭素、窒素、酸素等の化学状態を同時に二次元マッピング可能なことである。

①-5：クーボン強度試験による界面強度データ取得（担当：三菱重工業株式会社）

通常サイズ（接着部が 200mm×25mm 程度を想定）のクーボン強度試験により、接着界面のモード I 破壊靱性等を取得し界面強度を評価する。その際、モデル材料については FEM 解析により母材樹脂での早期破壊を防止可能な試験片形状を設定する。実用材料については、ASTM 規格又は同等の試験方法を適用する。

母材強度の影響を排除し界面強度を選択的に取得するため、以下の手法により界面強度をコントロールした接着サンプルを製作し、強度試験を行う。

(A) 難接着材である熱可塑性樹脂に対し、接着に適した官能基を導入できるプラズマ処理を適用し、その積算照射エネルギーを段階的に変化させて強度レベルをコントロールする。

(B) 熱硬化性樹脂に対し、接着面に阻害物質塗布をして（例、油分等を均一に付与）強度レベルをコントロールする。

①-6：マイクロサイズ強度試験（担当：国立研究開発法人 産業技術総合研究所）

局所的な材料欠陥や不均質性への対策として、①-5 と同じ接着サンプルから、収束イオンビーム（FIB）により、接着部を中央付近に含むマイクロサイズの微小試験片（例：20 μm × 20 μm × 150 μm ）を切り出し、接着面に対する面外引張試験を実施する。本手法適用により、マクロな材料欠陥の影響を極小化して、より均質な領域で本来の界面強度に近いデータ取得が可能になると期待できる。

既存の微小試験片試験装置は金属用であるが、より小さな応力の測定を可能とするアクチュエータ部を導入することで樹脂サンプルに対応する。

また、微小試験片の製造期間短縮のため、レーザーによる粗加工後に FIB による精密加工を行う 2 段階工法を確立する。これにより、従来 1 ヶ月程度必要としていた微小試験片の製造期間が数日程度で完了する。

さらに、接着界面のスペクトル観察（①-2, ①-3, ①-4）を可能とするために、FIB 加工による表面のダメージ層をイオンポリッシャーにて除去する接着プロセスの検討も行う。

①-7：高分子シミュレーション（担当：国立研究開発法人 産業技術総合研究所）

接着界面における化学状態とその結果発現する各種化学結合の形成割合を見積り、それぞれの強度寄与率を定量化するために、高分子シミュレーションによる以下の取組みを実施する。

量子力学（第一原理）計算及び古典力学（分子動力学）計算が可能な材料開発統合シミュレーションプラットフォーム（Material Studio を使用）に、接着界面のシミュレーションに必要なとされる各種モジュールを搭載したソフトウェア環境及びクラスタ計算機によるハードウェア環境を整備する。

化学状態及び化学結合を議論するためには、第一原理計算の実施が必要となるが、母材、接着剤、分子拡散層を含む大規模な第一原理計算を行うことは、計算可能な原子数の制約から現実的ではない。一方で、小規模のモデルでは、実際の界面分子構造を忠実に再現できない問題がある。そこで、本研究課題においては、接着界面を含む大規模な分子構造領域については分子動力学計算で行い、これと平行して界面近傍の小規模領域のみを抽出して第 1 原理計算を実施するというアプローチを採用する。

まずモデル材料の母材、接着剤それぞれの単体をモデル化する。単体モデルの妥当性を確認するため、モデル化した母材、接着剤をそれぞれの単体について、分子動力学計算により、応力ひずみ特性やガラス転移温度等の既知の物性値を算出し、実データとの対比を行う。

①-2～①-4 によって得られた接着界面における分子拡散層の観察結果をもとに、母材及び接着剤の単体モデルを組み合わせた分子拡散層のモデルを作成し、数万原子規模の大規模な領域に対して分子動力学計算を行い、計算上安定となる界面の分子構造を決定する。

大規模な領域に対する分子動力学計算の結果から、界面近傍の小規模領域のみを抽出して第一原理計算を行い、界面を構成する個々の原子の座標を特定した詳細な分子構造を決定する。

第一原理計算結果から、母材、接着剤それぞれのC-OH等の官能基が水素結合、van der Waals結合を形成する割合と、それぞれによる界面の結合エネルギー算出を行い、①-8における接着力定量評価の指標とする。

分子動力学計算の結果から、化学反応を起こすと想定されるC-OHとエポキシ基等の官能基の組合せについて、その距離が一定値内にあることを条件に、共有結合を形成するものと仮定し、共有結合を形成する割合を算出する。これと、既知である共有結合の結合エネルギーを掛け合わせることで、共有結合による界面の結合エネルギー算出を行い、①-8における接着力定量評価の指標とする。

以上の結果により確立した高分子シミュレーションをもとに、実用材料においても各種化学結合の形成割合及びそれぞれの強度寄与率を定量化可能とする。

①-8：接着力発現メカニズムの理解（担当：三菱重工業株式会社）

スペクトル観察結果（①-2、①-3及び①-4）、強度試験結果（①-5及び①-6）、高分子シミュレーション結果（①-7）を統合し、相互に検証を行うことで、共有結合、水素結合、van der Waals結合等の化学結合の形成状況を定量化し、接着力発現メカニズムを解明する。

水素結合については、①-2及び①-4の観察結果によるC-OH等の官能基量に基づく定量的評価、①-3のOH伸縮振動に対応するスペクトルピークシフトの観察結果による直接的な定量的評価結果や高分子シミュレーション結果から示唆される結合形成割合を比較評価することで、結合の形成状況を定量化する。

共有結合については、①-2～①-4の観察結果による、接着の前後におけるC-O-C結合等の官能基量の増加分を指標とするのに加え、①-7の高分子シミュレーションによる界面の原子間の距離を指標として定量化を図り、これらを比較評価することで、結合の形成状況を定量化する。

van der Waals結合については観察での定量的評価が困難なことから、主として高分子シミュレーション結果に基づき結合の形成状況を定量化する。

上記による各化学結合の割合、①-5及び①-6で得た強度データ並びに①-7の高分子シミュレーションで得た各結合の結合エネルギーを基に、各結合の接着強度への寄与率を数値化し、任意の結合割合に対して接着強度を予測することを可能とする。

②接着プロセス因子影響度の体系的把握

②-1：クーボン強度試験における接着プロセスと接着強度の相関データ取得（担当：三菱重工業株式会社）

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、①-1記載の実用材料において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、①-5と同様の通常サイズのクーボン強度試験を実施する。候補となる因子としては、接着面汚染、母材吸湿、硬化温度・圧力を想定しているが、これらに加え、航空機の製造経験に基づく知見とFTA(Fault Tree Analysis)手法を組合せることで因子の選定に抜けが無いようにする。さらに、①-8の接着界面観察手法によるメカニズム理解に基づき得られた接着プロセス因子についても、クーボン強度試験における接着プロセスと接着強度の相関データ取得を行う。

②-2：マイクロサイズ強度試験における接着プロセスと接着強度の相関データ取得（担当：国立研究開発法人 産業技術総合研究所）

②-1と同じ接着プロセス因子を体系的に変化させた接着サンプルについて、①-6と同様のマイクロサイズ強度試験を実施する。さらに、①-8の接着界面観察手法によるメカニズム理解に基づき得られた接着プロセス因子についても、マイクロサイズ強度試験における接着プロセスと接着強度の相関データ取得を行う。

②-3：マイクロ観察（担当：三菱重工業株式会社）

接着プロセス因子が接着強度に与える影響の原因を明らかにするため、①-8で確立した接着界面観察手法により、②-1及び②-2で使用した接着サンプルの界面の化学状態、分子の拡散層の構造の観察を行う。実用材料における観察に加え、解釈を容易とするためにモデル材料（樹脂、単成分系材料）による観察も行う。

②-4：接着プロセス管理技術の検討（担当：三菱重工業株式会社）

②-1及び②-2の強度試験結果と、②-3のマイクロ観察結果にもとづき強度バラつき低減のために管理すべき接着プロセス因子の抽出及びその管理基準を策定する。

③接着強度向上手法の検討

本項目は、①-1記載の実用材料を対象に実施するが、③-2 Weak Bond 非破壊検査手法の検討についてのみ、接着界面強度レベルのコントロールの容易さからモデル材料による評価も予定する。

③-1：接着強度向上手法の検討（担当：三菱重工業株式会社）

①で得た結論及び②で得た結果に基づき、接着強度に大きく寄与する官能基及び分子の拡散層の構造を接着界面に形成させるために、接着前の母材表面の化学的な改質手法を検討する。プラズマ処理により、C-OH等の接着に適した官能基を導入できることが知られており、同処理又は類似手法の最適化や改良を向上手段の候補とする。①-8で確立した観察手法により、新しい改質手法による化学状態の変化を観察し、想定する界面状態になっている事を確認する。以上の結果により、ピールプライ、サンディング等による従来の接着前処理を適用した場合における、実用の炭素繊維複合材、実用接着剤の個々の組合せに対する界面強度から10%の向上を目標とする。加えて、コスト、工程管理の容易さ等の面で工業的な成立性を評価する。

③-2：Weak Bond 非破壊検査手法の検討（担当：国立研究開発法人 産業技術総合研究所）

信頼性管理技術を向上させるため、応力発光イメージング法及び静電イメージング法の2種類について検討を行い、非破壊検査手法の確立を目指す。

応力発光イメージング法は、応力発光塗料を塗布した試験片に荷重を印加する際のひずみ分布により Weak Bond のイメージングを行う。Weak Bond 領域は健全領域より大きなひずみが発生すると予測されることから、発光状態の違いより Weak Bond を検出できると考えられる。この手法は荷重を印加した状態での検査を行う必要があるが、荷重によりサンプル等に剥離等の損傷が発生してしまう恐れがある。このため、損傷が発生せずに Weak Bond 箇所を特定可能となる検査条件の確立が必要となる。

一方、静電イメージング法は、静電気を帯びた物体（帯電体）を振動させて誘起される電磁界の変化を測定することで、物体の静電気量をイメージングする手法である。接着界面の化学結合の違いが、サンプルの静電気量の分布に反映されると予想されることから、界面の化学結合の不均一性である Weak Bond を検出できると考えられる。本手法は、荷重を負荷しなくても計測できるという利点があるが、絶縁性の高い樹脂部分を有する複合材について、Weak Bond による微量な電気的特性の変化を捉えられるか検証する必要がある。

これらの各手法の検討のため、応力発光イメージング法及び静電イメージング法による非破壊検査結果と、同じサンプルに対するモード I 破壊靱性等の評価結果を比較し、Weak Bond の検出性を評価する。Weak Bond の評価用サンプルとして、①-5で使用した接着面に阻害物質を塗布して強度レベルをコントロールしたサンプルを用いる。

また、応力発光イメージング法については応力発光実験後に、サンプルの断面観察、超音波による非破壊検査及びサンプルの一部から切り出した試験片によるマイクロサイズの強度試験（①-6で実施した試験）を行い、Weak Bond 領域に損傷が残らない強度試験手法に関する検証を行う。

さらに、以上により確立した Weak Bond 非破壊検査手法について、実用の構造材料に相応する形状の CFRP 試験片を用いた試験を実施し、生産技術への適用における問題点抽出を行う。

④プロジェクトの総合的推進（担当：三菱重工業株式会社）

プロジェクトを円滑に推進する為、関係者間での情報連絡として、少なくとも月に1度は進捗確認などを含む技術調整会（TV会議の活用を含む）を三菱重工-産総研間で実施する。また、本委託業務の実施により得られた成果について、国内外の学会等において積極的に発表し、本研究の更なる進展に努める。

2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

第1章 ①～④までの各実施項目に対して達成度を以下にまとめる。

達成度は「未達」（ほとんど目標達成できず）、「部分達成」（一部で目標達成できなかったが、概ね達成）、「達成」（目標を達成）、「超過達成」（目標以上の成果を得た）で達成度を記載した。なお、成果の詳細は第3章にまとめ、未達の項目は無かった。

項目	内容	達成度
① 接着力発現メカニズムの理解	接着界面の化学構造を明らかにし、ミクロとマクロの接着強度を関連付け、接着力にどう影響しているか明らかにした。	達成
①-1 評価サンプル作成	適宜必要なサンプルを作成し、各研究に遅滞なく提供した。	達成
①-2 放射光X線による観察手法の検討	PEEK樹脂のプラズマ処理接着サンプルに対し、共有結合を有していると考えられる観察データを取得した。	達成
①-3 nano-FTIR装置による観察手法の検討	高空間分解能な官能基の分布観察に成功したものの、界面での結合を定量的に示す観察データは得られなかった。	部分達成
①-4 低加速SEMを用いた化学状態ナノマッピング手法の検討	当初想定していた装置性能は実現したが、化学状態二次元マッピングはX線発光スペクトルの変化が小さく取得には至らなかった。しかしながら、微小試験片の破壊プロセス解明や、接着強度と界面汚染の関係の解明に貢献した。	部分達成
①-5 クーポン強度試験による界面強度データ取得	計画通り各種強度データを取得した。	達成
①-6 ミクロサイズ強度試験	微小試験片作製期間を大幅に短縮した。統計的に界面破壊の割合が少ないことを確認し、それを説明する破壊モデルを提唱した。また、有意に低い強度の界面破壊が起こる部位があり、weak bond発生の解明等への発展が期待される。	超過達成
①-7 高分子シミュレーション	第一原理計算、分子動力学計算を適用し、接着界面における化学結合の成分比率を定量的に明らかにし、接着メカニズムの解明につながる多くの示唆を得た。共有結合の破断まで模擬した引張シミュレーションを構築できたことは画期的であった。	超過達成
①-8 接着力発現メカニズムの理解	上記の検討結果を統合し、接着界面の化学構造を明らかにした。	達成

項目	内容	達成度
② 接着プロセス因子影響度の体系的把握	最も影響のある因子として汚染と水分を抽出、それぞれの影響メカニズムを明らかにして、管理レベルを明らかにした。	達成
②-1 クーポン強度試験における接着プロセスと接着強度の相関データ取得	計画通り各種接着データを取得した。	達成
②-2 ミクロサイズ強度試験における接着プロセスと接着強度の相関データ取得	計画通り各種接着データを取得した。	達成
②-3 ミクロ観察	水分の界面付近での分布状況ならびに化学反応に与える影響を明らかにした。	達成
②-4 接着プロセス管理技術の検討	影響因子とその強度影響度を明らかにし、管理規定を検討した。	達成
③ 接着強度向上手法の検討	実機を想定した構造で、強度向上手法及び検査手法の有効性を実証した。	超過達成
③-1 接着強度向上手法の検討	実機を想定した試験サンプルに強度向上手法を適用し、目標である10%以上の強度向上を実証した。	超過達成
③-2 Weak Bond非破壊検査手法の検討	応力発光手法において、モードⅡ試験への適用を実証し、実機相当のサンプルでWeak Bond検知の有効性を実証した。	超過達成
④ プロジェクトの総合的推進	凡そ2ヶ月に1回再委託先も含め進捗確認会議を開催。効率的な研究実施に努めた。	達成

3. 委託業務における研究の方法及び成果

3.1 研究項目詳細

①接着力発現メカニズムの理解

①-1：評価サンプル作成（担当：三菱重工業株式会社）

1. モデル材料の設定

図 1-1-1 に示す実用の複合材接着部の断面画像から分かるように、複合材の接着では母材のマトリックス樹脂と接着剤樹脂が接着されることになる。実用材料は多くの添加剤を含むため、評価が複雑になる。界面化学状態の計測手法構築のため、母材及び接着剤について、実用材料の主成分として広く用いられる組成の明らかなモデル材料を設定した。母材については、現状航空機構造に適用されている熱硬化複合材のマトリックス樹脂であるエポキシ系樹脂に加え、将来の主構造への適用拡大が想定される熱可塑複合材のマトリックス樹脂としてポリエーテルエーテルケトン(PEEK)樹脂の 2 種類を選定することとした。前者については、文献[1]に記されるように、航空機用複合材によく用いられる多官能エポキシ性樹脂であるテトラグリシジルジアミノジフェニルメタン(TGDDM)と芳香族系ポリアミンである 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(DDS)をそれぞれ主剤、硬化剤とする組合せを選定した。一方接着剤については、実用材の安全データシートや文献[2]を参照し、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂(DGEBA)（繰り返し数 n がゼロに近いもの）と 4,4'-DDS をそれぞれ主剤、硬化剤とする組合せを選定した。選定した樹脂の分子構造を図 1-1-2 に示す。

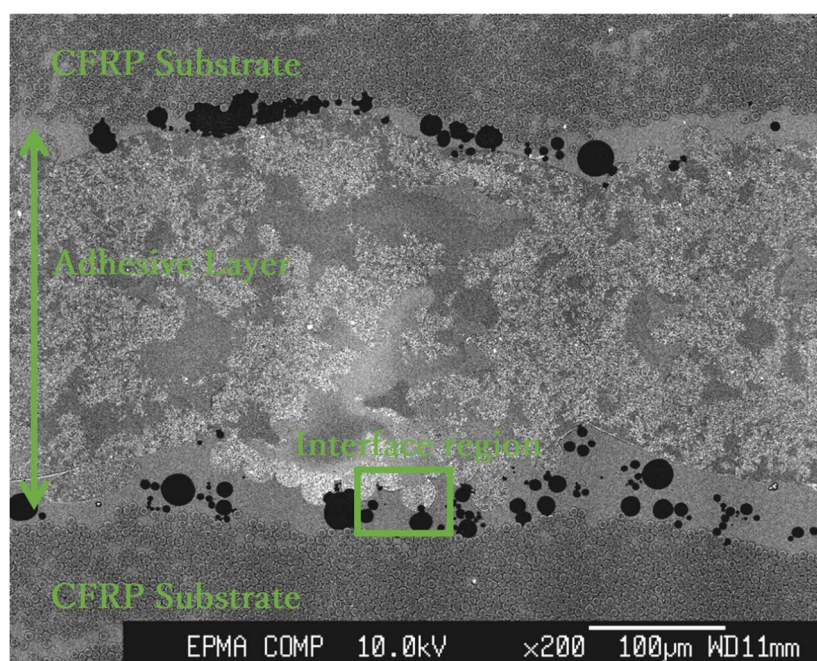
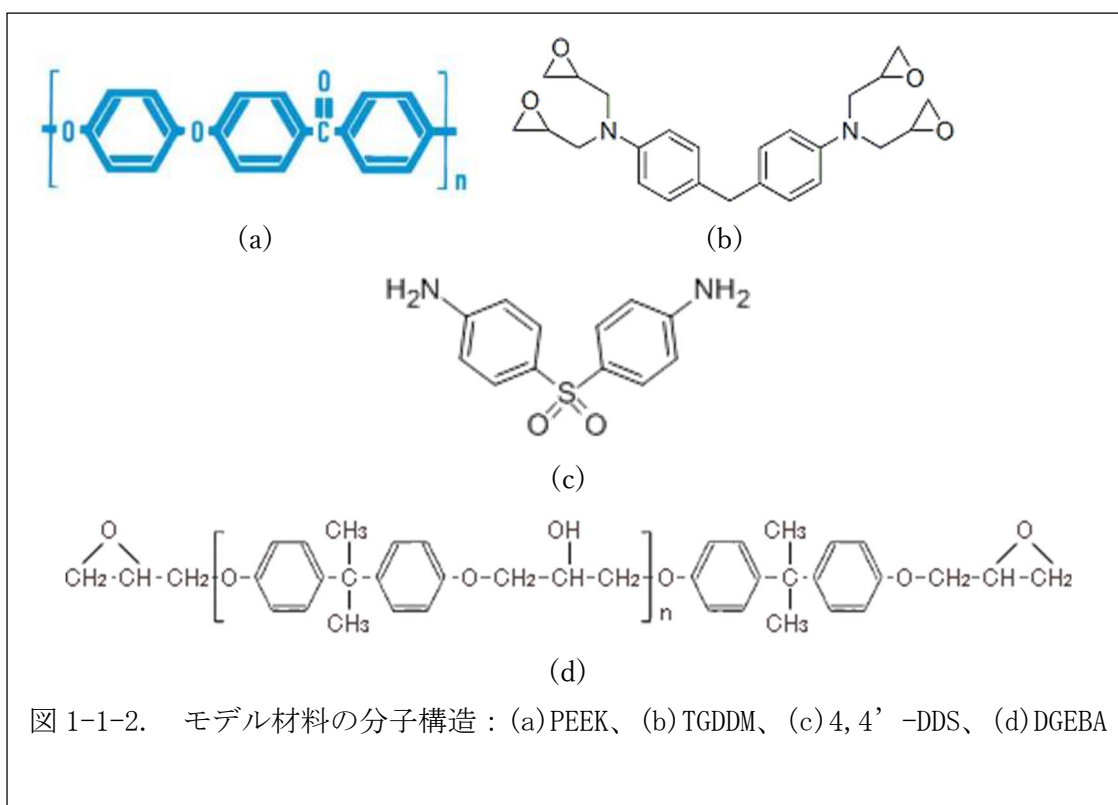


図 1-1-1. 実用複合材接着部の断面 SEM 画像



2. モデル材料サンプル作成

設定したモデル材料を用いて、観察手法検討用サンプル及び強度データ取得用サンプルを作成し、各計測や試験に供給することで、取得データの比較評価を可能とした。

(1) 単体サンプル

PEEK樹脂については、射出成形や押し出し成形用の一般グレードであるVICTREX 450Gの押し出し成形板を板厚加工したものを購入して使用した。エポキシ系母材モデル樹脂については、主剤、硬化剤を化学量論比率に従い100：54の重量比で混合し、注型法により、オーブンで130℃×2hr→180℃×2hr硬化させ平板を成形した。モデル接着剤についても同様に、主剤、硬化剤を100：33の重量比で混合し、注型法によりオーブンで120℃×1.5hr→180℃×2hr硬化させ平板を成形した。どちらの成形品も、外観上ボイド等なく、品質良好であった。

上記3種類の単体サンプルを観察に適したサイズに切り出し、①-2～①-4、①-6の評価に提供した。また、強度データ取得用として①-5の評価に提供した。

(2) 接着サンプル

接着サンプルについては、通常の垂直断面サンプルと、50：1程度の角度で斜めに加工して界面を拡大露出させた斜め加工サンプルの2種類を、必要となる空間分解能に応じて使い分けた。モデル母材の接着面はラッピング研磨により10nm以下に平滑化して接着した。

モデル接着剤を70℃程度に加熱した接着剤をツール上に塗布し、120℃で1時間脱泡を行った後、1mm厚のスペーサを用いて65℃にてプレスしてフィルム形状の中間体を作成した。フィルムを所定形状に切断し、所定の接着前処理がなされた母材モデル樹脂平板に適用した後、実用材料と同様にバギングし、オートクレーブにより180℃x2hr、300kPa加圧の条件で硬化させた。これにより、外観上品質良好な接着サンプルが得られた。

上記サンプルの斜め加工は、精密研磨機を用いて実施した。光学顕微鏡で研磨状態を逐次確認しながら、耐水ペーパーで#2500まで研磨し、その後炭化ケイ素研磨フィルムを用いて0.5μmまで研磨、仕上げに0.1μmのアルミナバフ研磨を行う方法でサンプルを製作した。例として、エポキシ系母材接着サンプルの界面付近の光学顕微鏡画像を図1-1-3に示す。接着層にボイドはみとめられず、良好な品質であることが確認できる。

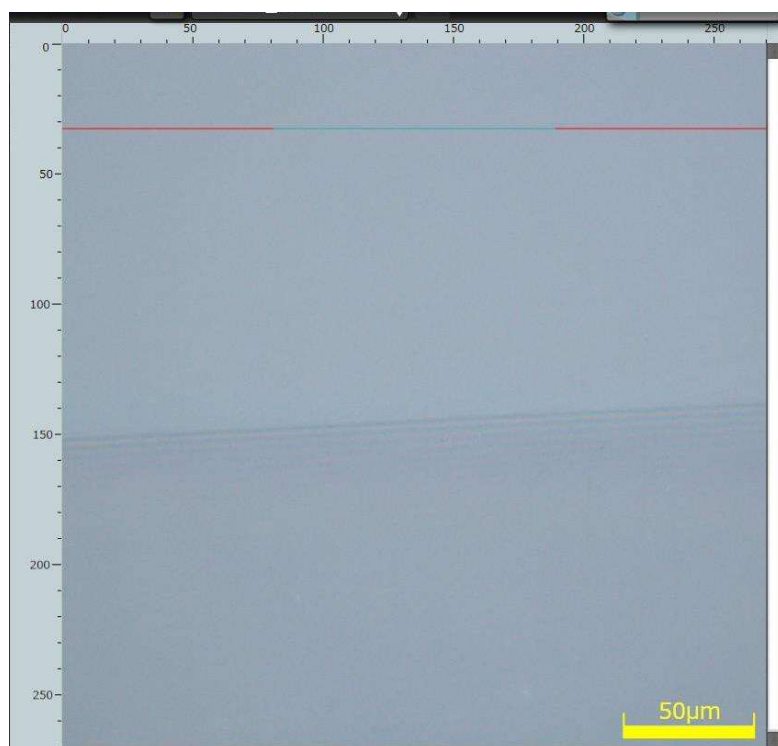


図 1-1-3. 斜め加工サンプル光学顕微鏡写真

3. 実用材料サンプル作成

実用材料についても観察用サンプル及び強度データ取得用サンプルを作成し、各計測や試験に供給した。実用炭素繊維複合材の単体サンプルとして、T800S/3900-2B（東レ）の積層板を、表面に接着前処理用のピールプライを適用してメーカー推奨硬化条件でオートクレーブ成形した。同積層板の表層ピールプライを剥がして接着面とし、表 1-1-1 に示す 4 種類の異なる実用接着剤で接着させた接着サンプルを作製した。②-1 でのデータ取得用にはプロセス因子を変化させた様々な処理を行ったが、それらについては②-1 の項に記載する。

表 1-1-1. 接着サンプルと提供先

実用接着剤	タイプ
FM309-1M (Solvay)	フィルム接着剤 (180 °C硬化タイプ)
FM300-2M (Solvay)	フィルム接着剤 (120 °C硬化タイプ)
EA9380.05 (Henkel)	ペースト接着剤 (80 °C硬化タイプ)
EA9394 (Henkel)	ペースト接着剤 (常温硬化タイプ)
EC2216 (3M)	ペースト接着剤 (常温硬化タイプ)

4. サンプルの基礎特性評価

①での各種観察や分子シミュレーション作業の参考データとするため、サンプルについて基礎的な物性、特性の評価を実施した。

(1) 力学的物性

モデル材料の単体サンプルを JIS K7161 1A 型の引張試験片に加工し、n=3 で引張試験を行い、弾性率とポアソン比を測定した。一方、ガラス転移温度(Tg)については、熱機械分析(TMA)での熱膨張率変曲点に基づく測定を n=2 で行った結果である。測定結果を、PEEK 樹脂のカタログデータと合わせて表 1-1-2 に示す。

表 1-1-2. モデル材料単体サンプル物性 (平均値)

	エポキシ系母材 モデル樹脂	PEEK 母材モデル樹脂	接着剤モデル樹脂
弾性率 (GPa)	3.95	3.5 (カタログデータ)	3.34
ポアソン比	0.39	0.4 (カタログデータ)	0.39
ガラス転移温度 (Tg) (°C)	236.5	136.7	170.8

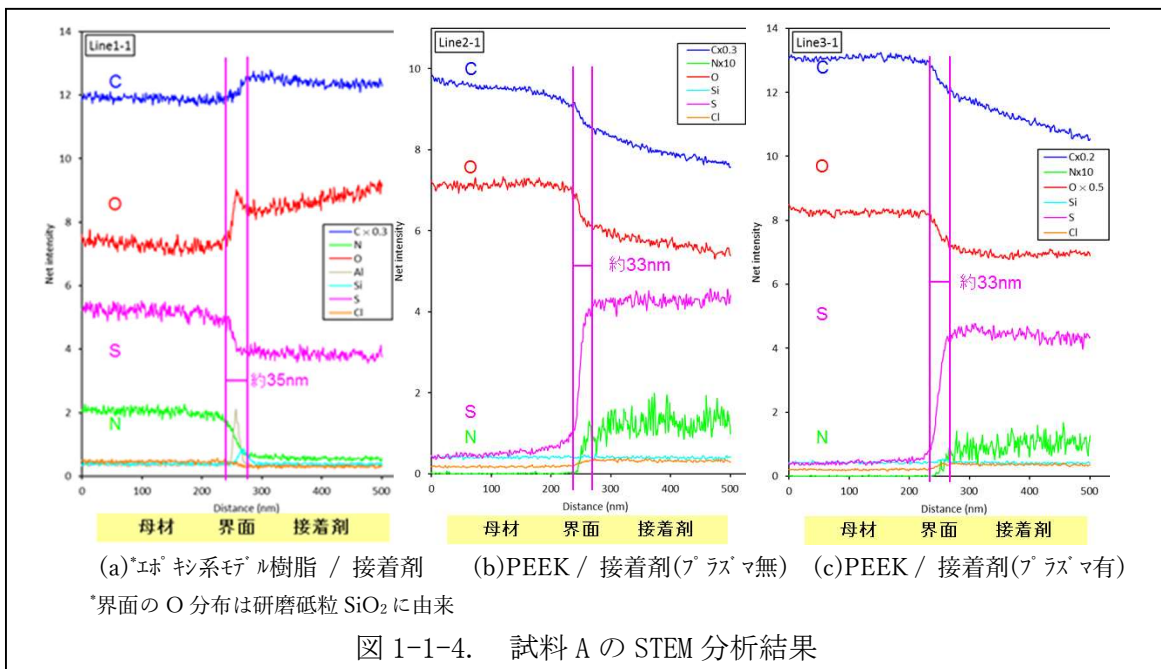
(2) 分子拡散層の測定

接着サンプルに対して、FIB 装置 (FEI 社製 Veasa 3D Dual Beam) を用い、厚さ 100nm 以下を狙って接着断面の薄片試料を作成した。サンプルの一覧を表 1-1-3 に示す。プラズマ処理の詳細については①-5 に記載した。

表 1-1-3. STEM 観察用サンプル一覧

母材	表面形状	プラズマ前処理	接着剤	硬化温度
(a) エポキシ系母材モデル樹脂	Ra=<10nm に研磨	なし	接着剤モデル樹脂	180°C-2h
(b) PEEK 母材モデル樹脂	Ra=<10nm に研磨	なし	接着剤モデル樹脂	180°C-2h
(c) PEEK 母材モデル樹脂	Ra=<10nm に研磨	40 mm/ s -1 回	接着剤モデル樹脂	180°C-2h

STEM (走査型透過電子顕微鏡) 観察により接着界面を特定し、EDS (エネルギー分散型 X 線分光器) を用いて元素マッピングを行って、元素の拡散状況をラインスペクトルで評価した (図 1-1-4)。((a) で界面の O 分布が凸状になっているのは研磨砥粒の SiO₂ に由来する。) 測定の結果、拡散層厚みは 30nm 程度であることがわかった。サンプルの厚みによる誤差を考慮すると、ほとんど拡散層は存在していないと判断される。



(3) 硬化特性の測定

NIR（近赤外分光法）はFT-IRでは困難な第一アミンと第二アミンの識別が可能であるため、昇温中のスペクトルを取得することにより、エポキシの硬化反応における第一アミンの消費、第二アミンの生成・消費等の官能基変化を定量的に観測することが可能である。また、エポキシの残存量から硬化度を見積もることも可能である。

接着剤のモデル材料であるDGEBA+4,4' DDS、母材であるTGDDM+4,4' DDSの硬化反応におけるエポキシ、第一アミン、第二アミンの濃度変化をNIRのスペクトル解析により調べた。DGEBA+4,4' DDSはエポキシとアミンがほぼ全て反応することを確認した。一方、TGDDM+4,4' DDSは硬化後もエポキシ、第二アミンが残存しており、硬化度は91.9%であった。さらに、反応時間100分以降、アミン濃度が一定であるにも関わらずエポキシが減少していることから、エポキシとOHの反応（エーテル化）が生じていることが考えられた。

母材硬化後も官能基が残っていることは、ここに反応性の高い接着剤を塗布することによって、共有結合が生成される可能性が高いことを示唆している。

参考文献

- [1] 岸(2007)FRP 構成素材入門 第2章 構成素材と種類-エポキシ樹脂-, 日本複合材料学会誌, 33, 6, pp. 232-237.
- [2] Petrie, E. M. (2006) *Epoxy adhesive formulations*. :MacGraw-Hill.

①接着力発現メカニズムの理解

①-2：放射光X線による観察手法の検討（担当：三菱重工業株式会社）

放射光X線分光をポリマー試料の局所分析に活用するため、帯電対策、試料損傷しきい値の定量や、官能基を特定するための気相化学修飾などの測定スキームを確立し、走査型顕微鏡X線分光装置による接着剤/母材界面の化学状態マッピングを実現した。

1. 測定時の帯電対策

ポリマーなどの絶縁性試料では、X線照射による電子の放出で正電荷が試料表面に蓄積する帯電現象が生じ、電子計測に基づく分光スペクトルにおいてエネルギーシフトや形状変化などが問題となる。そこで、対策として図 1-2-1 のようなサンプル作製を試みた。試料表面の一部にカーボンテープを貼り付けて、試料表面と試料ホルダーの間に導電路を作製、さらにカーボンテープ上にアルミテープを貼り付け導電パスとした。試料電流を計測する軟X線吸収分光(X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)を用い、導電路に近い試料表面を測定することによって帯電の影響のない全電子収量 (Total Electron Yield, TEY) XAS スペクトルが得られることを確認した (図 1-2-2)。

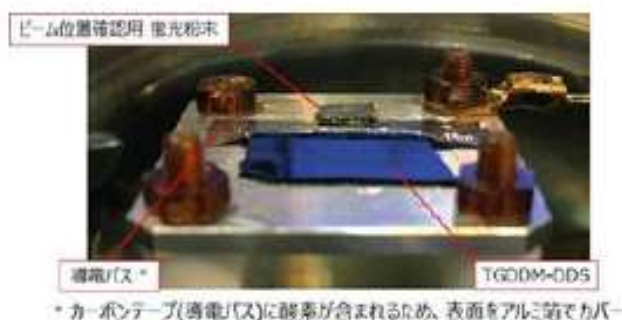


図 1-2-1. 導電パスによる帯電補正

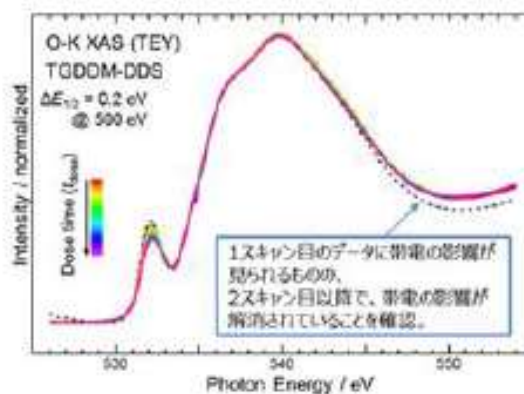


図 1-2-2. XAS 測定の影響確認

2. 放射線照射によるダメージへの対策

ポリマー試料への軟X線照射では、帯電だけではなく、化学結合の切断を伴う試料損傷が生じることも問題となる。本項目2では、接着界面の化学状態分析の基本となるモデル材料のXASスペクトルの帰属を行い、軟X線照射による試料損傷が及ぼすXASスペクトル (化学状態) 変化を調べた。その知見を基に試料損傷が生じるX線吸収線量を定量的に決定した。その詳細を以下の項目2-1～2-3に示す。

2-1 X線吸収分光のスペクトル構造の理解

接着界面の母材側のモデル試料として、熱硬化性エポキシ樹脂 TGDDM (Tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane) を DDS (4,4'-diaminodiphenylsulfone) で硬化させた TGDDM-DDS を用いた。TGDDM と DDS を重量比 100 : 52 で攪拌後、150°C で 3 時間および 180°C で 2 時間の加熱処理を行うことで硬化させた。硬化前の TGDDM と DDS および硬化後の TGDDM-DDS について酸素 K 殻吸収端 (O K-edge) の蛍光収量 (Fluorescence Yield, FY) XAS スペクトルを測定し、スペクトル構造の比較を行った (図 1-2-3)。硬化後の TGDDM-DDS において、532 eV 近傍に第一吸収ピークが観測された。このピークは反応前の TGDDM および DDS では観測されないことから、硬化反応により生成された OH 基に由来する化学状態を反映したものと考察した [1,2]。

TGDDM-DDS の XAS スペクトルで観測された第一吸収ピークの成因を解明するため、分子動力学計算によって得られた TGDDM-DDS のスナップショット構造に対して、密度汎関数法に基づ

く量子化学計算を行い、XAS スペクトルシミュレーションを行った。その結果、TGDDM-DDS の XAS スペクトルの第一吸収ピークは、分子鎖内の OH 基と π 軌道や OH 基同士の水素結合相互作用に由来する構造であることを明らかにした [2]。

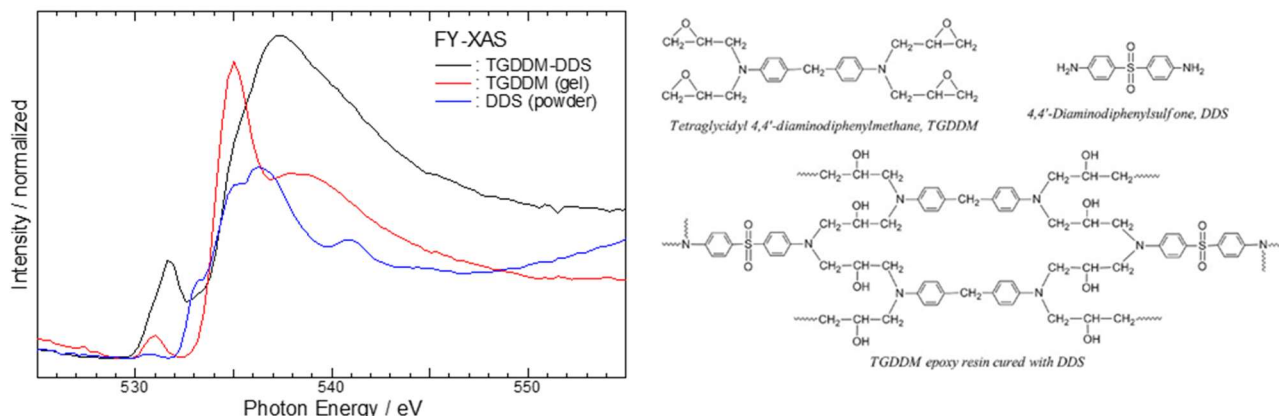


図 1-2-3. 測定試料の化学構造と O K-edge FY-XAS スペクトル

2-2 TGDDM-DDSへの軟X線ビーム照射による試料損傷閾値の決定

エポキシ樹脂の接着界面においては、OH 基が水素結合や共有結合を界面で形成し、接着に寄与することが考えられる。このため、OH 基が関与する 532 eV 近傍の第一吸収ピークを指標として、軟 X 線を照射した TGDDM-DDS の損傷に伴う XAS スペクトル変化を定量的に調べた。光フラックスを 6.3×10^9 ph/秒、試料上の光スポットサイズ 0.847 mm^2 として、TGDDM-DDS の全電子収量 (TEY) XAS スペクトルを 600 秒ごとに測定した結果、X 線照射時間 (t_{dose}) の増加とともに放射線損傷の影響で 532 eV のピークが弱くなっていく様子が観測された (図 1-2-4)。532±0.5 eV の第一吸収ピーク強度を蓄積された単位面積当たりの光子量 ($N_{\text{tot}} = N_{\text{ph}} t_{\text{dose}}/S$) の関数としてプロットしたところ、図 1-2-4 の挿入図に示すように指数関数的な減衰を示した。 $t_{\text{dose}} = 0$ 秒で $I_{\text{XAS}} = 1.0$ として強度を規格化し、(1)式で最小 2 乗フィッティングを行い、1/e となる光子量をクリティカルドーズとして定義した。

$$I_{\text{XAS}} = I_{\text{inf}} + C \exp(-t_{\text{dose}}/t_{\text{dose}}^c) \quad (1)$$

ここで、 I_{inf} 、 C 、および t_{dose}^c は、損傷飽和領域での XAS 強度、定数、クリティカルドーズに達する時間である。フィッティングの結果、 $I_{\text{inf}} = 0.853$ 、 $C = 0.147$ 、 $t_{\text{dose}}^c = 4968$ 秒となり、クリティカルドーズを与える光フラックス密度 ($N_{\text{tot}}^c = N_{\text{ph}} t_{\text{dose}}^c/S$) は、 3.68×10^{13} ph/mm² と算出された。

XAS 測定において荷電粒子平衡が成り立つ場合、X 線ドーズ総量 (A_{tot}) は蓄積された光子量と単位体積あたりの 1 光子による吸収線量の積と等しく、(2)式のように表せる。

$$A_{\text{tot}} = N_{\text{ph}} t_{\text{dose}} \times hv(1 - T)/(D S d) \quad (2)$$

ここで T 、 D 、および d は、透過率、検出深さ、および材料の密度 (TGDDM-DDS については 1.05 g/cm^3) である。O K-edge TEY-XAS の検出深さ D は、 $hv = 550 \text{ eV}$ によって放出されるポリマーからの光電子の非弾性平均自由行程と等しいという仮定のもと、 $D = 6 \pm 4 \text{ nm}$ とした。この場合、文献[3]を用いることで、透過率 T は 0.99278 ± 0.0048 として計算することができ、クリティカルドーズに達する時間 ($t_{\text{dose}}^c = 4968$ 秒) における (N_{ph}) は $3.73 \pm 0.01 \text{ MGy}$ と算出された。

以上より、モデル材料の O K-edge TEY-XAS 測定では TGDDM-DDS のクリティカルドーズ ($3.73 \pm 0.01 \text{ MGy}$) の 1/2 に達するまでの時間を非破壊測定が可能な時間に設定して測定を行うこととした。設定した非破壊測定時間におけるピーク強度の低下は初期値の 5%以下であり、測定結果にはほぼ影響ないことを確認している [1,2]。

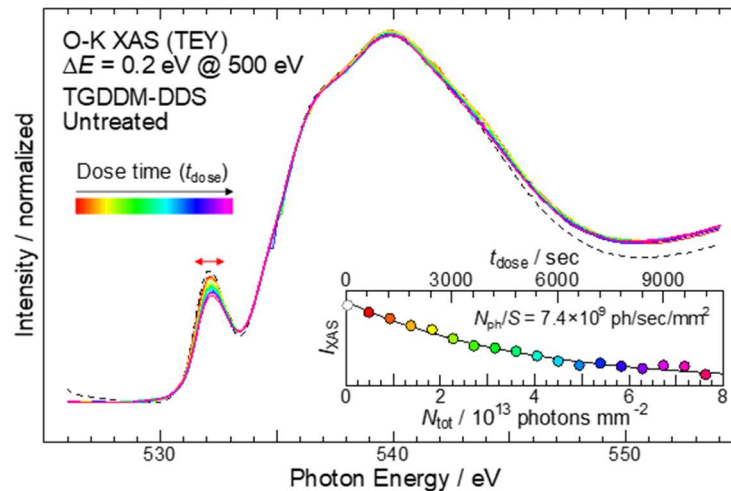


図 1-2-4. TGDDM-DDS の O K-edge TEY-XAS スペクトルの X 線照射時間依存性

2-3 損傷閾値に基づいた手法選定

軟 X 線を利用した化学状態の評価手法としては、共鳴光電子分光 (RPES)、共鳴軟 X 線非弾性散乱分光 (RIXS)、XAS が考えられる。実験的に見積もった試料損傷閾値に基づき、試料損傷の影響を極力排除した接着界面の化学状態分析が可能である手法の絞り込みを行った。

RPES では光電子を計測するため、試料損傷に加えて試料帯電の影響を考慮する必要がある。試料表面に導電路を作製することで試料帯電の影響を解消することができるが、分析可能な領域は導電路近傍のみになってしまうという制約が生じる。また、試料表面に薄い金属層を蒸着することで試料の導電性を担保する方法も検討したが、分子性材料の場合、試料への金属拡散の事例が多く報告されており、本来の物質とは異なる化学状態が発現する懸念がある。これらの理由から RPES を界面分析の対象外とした。

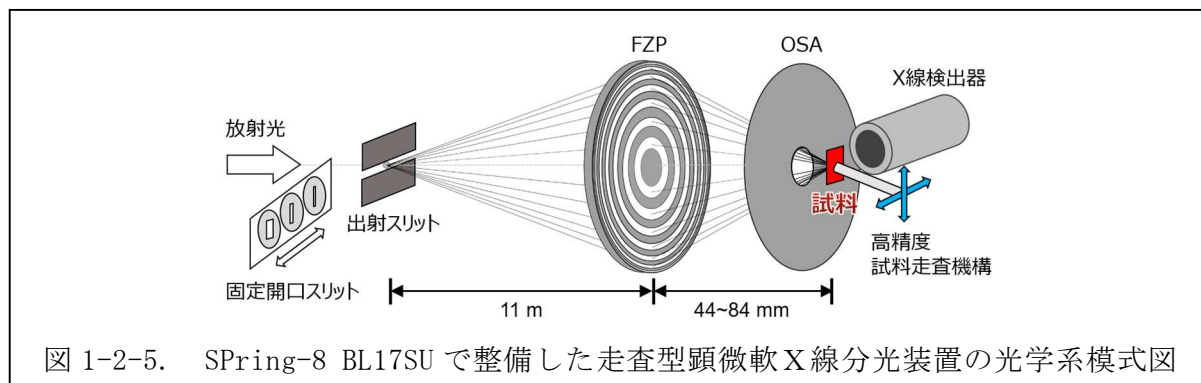
試料帯電の影響がない化学状態分析法としては、蛍光 X 線を計測する RIXS および FY-XAS が考えられる。RIXS で化学状態を正確に議論できるスペクトルデータを得るには、高い光フラックス、微少な光スポットサイズ、数十分オーダーの計測時間を要する。例えば SPring-8 の BL17SU での RIXS 測定の場合、光フラックス 3.0×10^{11} ph/秒、光スポット面積 0.001 mm^2 が必要で、RIXS スペクトルの取得には少なくとも 20 分の測定時間を要する。先に求めた試料損傷閾値 ($3.73 \pm 0.01 \text{ MGy}$) を考慮すると、0.12 秒以内に計測を終了させる必要があることがわかった [1]。以上より、RIXS を界面分析の対象外とした。

RIXS では蛍光 X 線をエネルギー分解して信号計測を行うが、FY-XAS では蛍光 X 線の積分値として信号計測できるため、低い光フラックス条件でも十分な S/N 比で XAS を計測できる。集光 X 線ビームを用いた場合でも、試料損傷閾値の範囲内で XAS スペクトル測定が可能であることを確認した。これに加え、XAS スペクトル構造の帰属に関する研究結果が得られていたことから、接着界面分析を行うことができる顕微 XAS 装置の整備を進めた [4]。

3. 走査型顕微軟 X 線分光装置の整備

SPring-8 の軟 X 線ビームライン BL17SU に走査型顕微軟 X 線分光装置を整備した。光学系概略図を図 1-2-5 に示す。本装置では、固定開口スリットおよび出射スリットを仮想光源とし、それらを通じた放射光 X 線がフレネルゾーンプレート (FZP) により集光される。FZP で集光された放射光 X 線は、回折次数制限アパーチャー (OSA) によって高次回折光及び直接透過光 (非集光ビーム) を除去した後に試料を照射し、それにより試料表面から放出された蛍光 X 線はシリコンドリフトディテクターにより検出される。高精度試料走査機構によって試料を集光された放射光 X 線に対して走査することで蛍光 X 線のマッピング計測を可能とする。集光素子や調整用ソフト

ウェア群の改良前のビームサイズは 400~1000 nm φ 程度で、光子エネルギーを大きく変える毎に長時間の光学系調整が必要であった。整備後のビームサイズは 340~800 nm φ (光子エネルギー 600 eV) で、光子エネルギーを切り替える際も調整が迅速に行えるようになった。これらの改善により多くの光子エネルギーで顕微分光を迅速に実施できるようになり、実用試料系を測定する技術的基盤が完成した [4]。



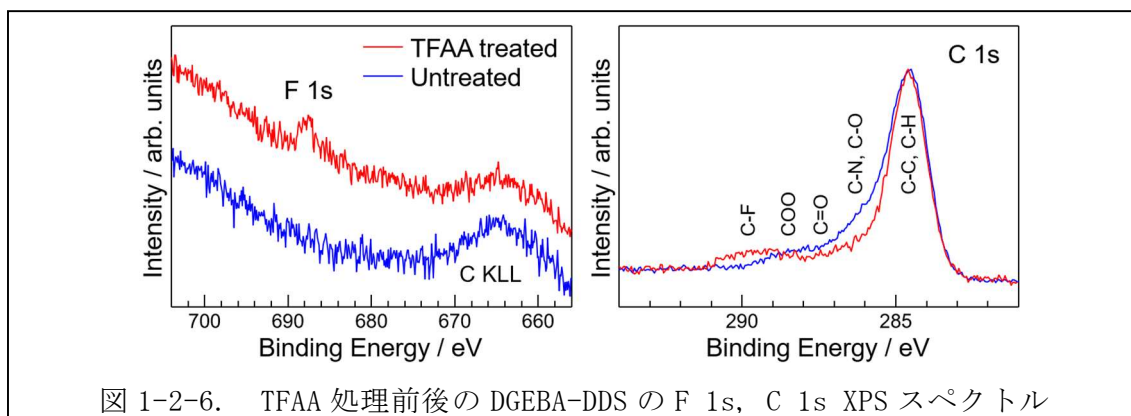
4. 官能基分布測定法の開発

4-1 TFAA 処理の適用による OH 基の分布測定

水素結合や共有結合など接着界面の化学状態に影響すると考えられる OH 基の分布を効率的に計測するため、トリフルオロ無水酢酸 (TFAA) による試料処理を検討した。TFAA は OH との反応性が高く、OH を含む試料に TFAA を気相曝露することで、次式のように OH 基をフッ素修飾できることが知られている。

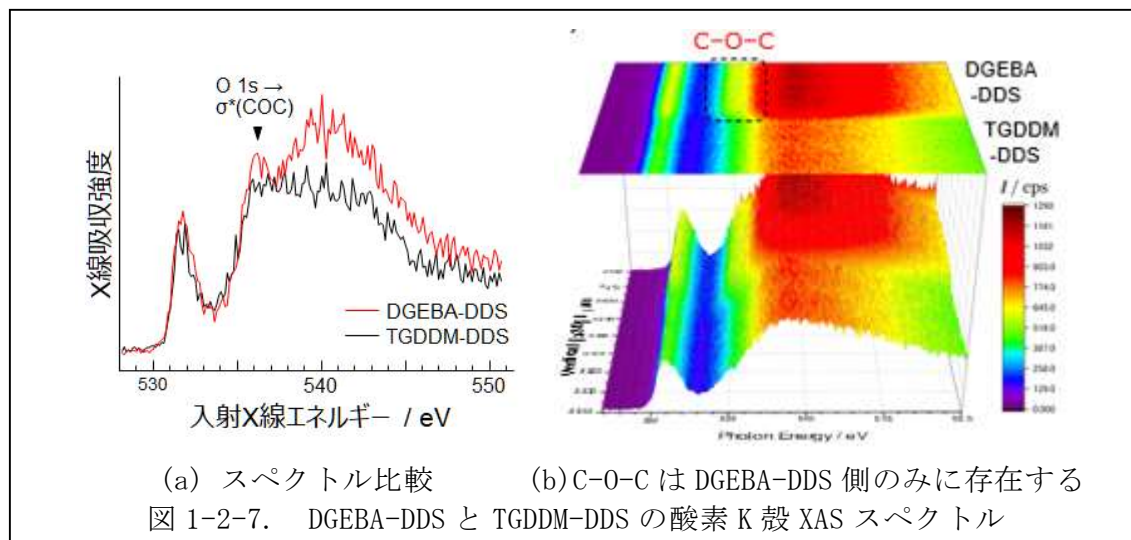


図 1-2-6 に TFAA 処理前後におけるモデル接着剤 (ビスフェノール A エポキシ, DGEBA-DDS) の F 1s および C 1s 領域の X 線光電子分光 (XPS) スペクトルを示す。TFAA 処理による F 由来のピークを F 1s および C 1s XPS スペクトルで観測した。F 由来ピークのシグナル/バックグラウンド (S/B) 比は 0.1 以下と非常に低く、この差を光電子顕微鏡 (PEEM) によりコントラスト像を得ることは困難であることが分かった。一方、XAS では特定の元素や官能基を選択した知見が得られる。この特徴を利用して、F 1s の脱励起に伴って放出される F K α 蛍光 X 線を顕微 XAS 装置で計測することで、界面の識別が可能であることがわかり、接着界面観察における顕微 XAS の優位性を確認することができた。



4-2 共鳴励起を利用した COC 分布の測定

C-O-C は TGDDM-DDS の構造中になく DGEBA-DDS にのみに存在する。これに特徴的な XAS 構造は 535~536 eV に現れることがわかった (図 1-2-7)。この構造は O 1s から $\sigma^*(\text{COC})$ 軌道への内殻励起に由来する。入射 X 線エネルギー 535.8 eV での共鳴励起状態における O K α XRF マッピングを行うことで、C-O-C 分布を強調した界面イメージを取得できることを確認した。



5. 顕微 XAS によるモデル接着界面の化学イメージング

5-1 斜め研磨法による界面領域の拡大露出

モデル材料の顕微 XAS 観察における光スポット径は 0.8 μm 程度とした。光フラックス密度を低減できるため、試料損傷という面では利点があるが、空間分解能という面では不都合である。この問題を解消し、接着界面の情報を高空間分解能で得るため、斜め研磨法による界面領域の拡大を試みた (図 1-2-8)。TGDDM-DDS 上に施工した DGEBA-DDS 表面を 1~2° の傾斜をつけた状態で研磨することで、界面領域を約 30~50 倍に拡大させた。

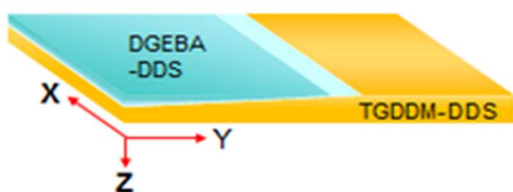
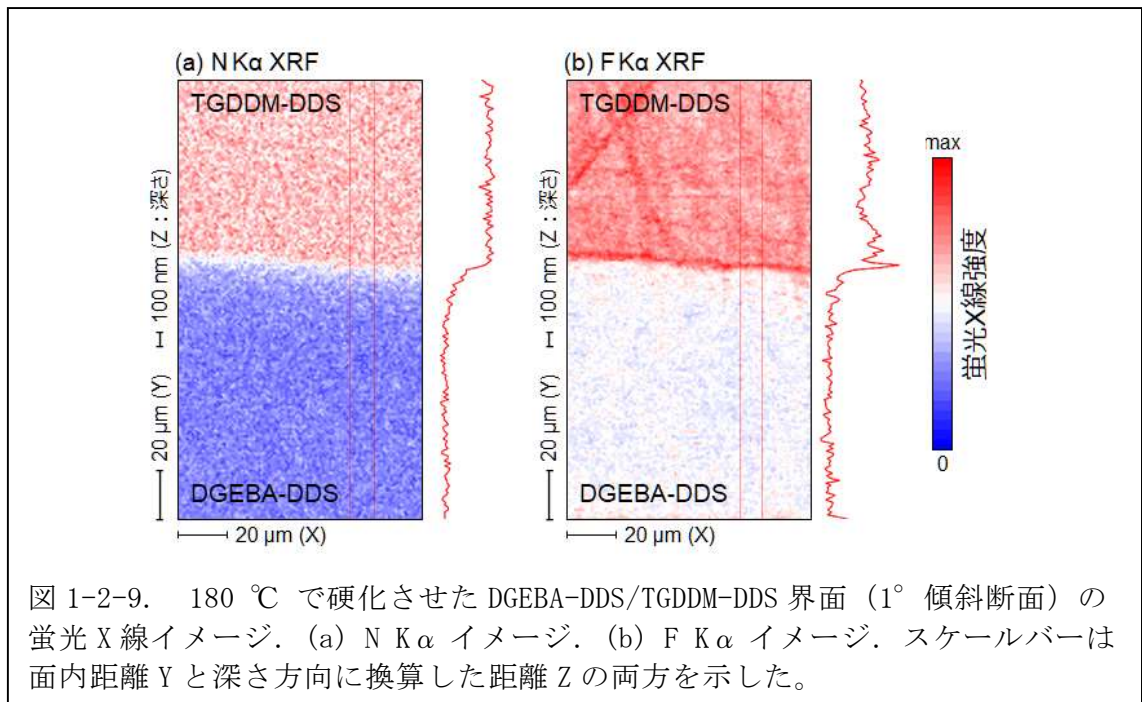


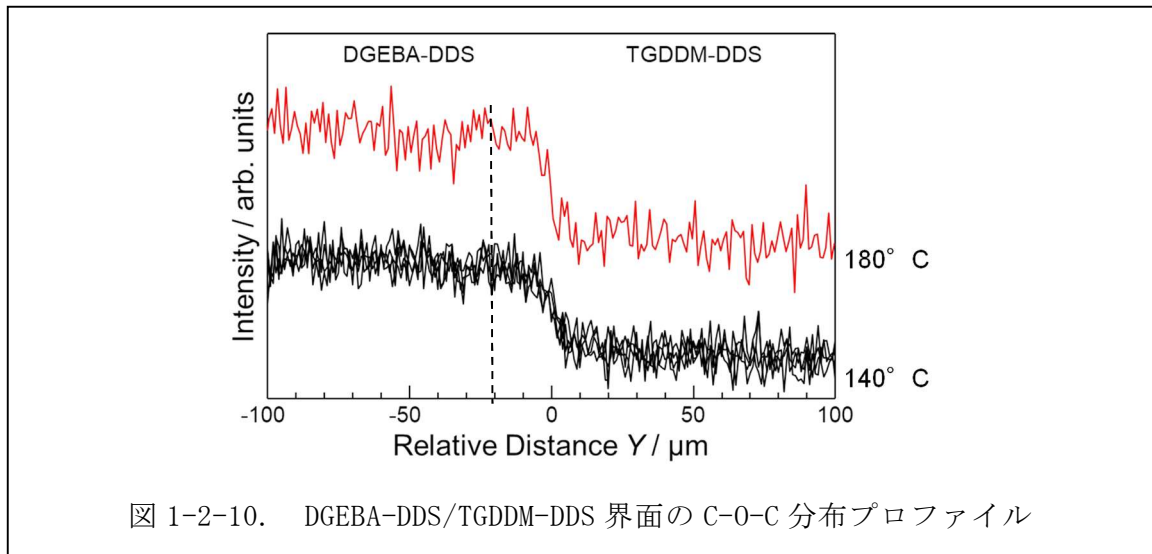
図 1-2-8. 斜め研磨法による界面領域の拡大

5-2 モデル試料 DGEBA-DDS/TGDDM-DDS 界面の官能基分布

180°C で接着剤を硬化させた DGEBA-DDS/TGDDM-DDS 界面 (1° 傾斜研磨後に TFAA 処理で OH 基を F で修飾) の蛍光 X 線イメージを図 1-2-9 に示す。ここで入射 X 線エネルギーは 720 eV とした。図 1-2-9 (a),(b) はそれぞれ同時計測した N K α , F K α イメージで、右側に示したラインスペクトルは図中の赤線で挟まれた領域の信号強度を X 方向に積算したものである。N K α 強度分布で界面付近にわずかな濃度勾配 (白色部分に該当)、F K α の強度分布で界面付近にピーク (赤色の濃い部分に該当) が存在する様子が見られた。これらは研磨で生じた段差の位置と対応していることが、後日、白色顕微鏡を用いた観察により確認された。表面段差の存在により表面積が増加し、TFAA 処理に影響したと考えられるため、実用材の分析では研磨状態を確認して TFAA 処理を行うこととした。



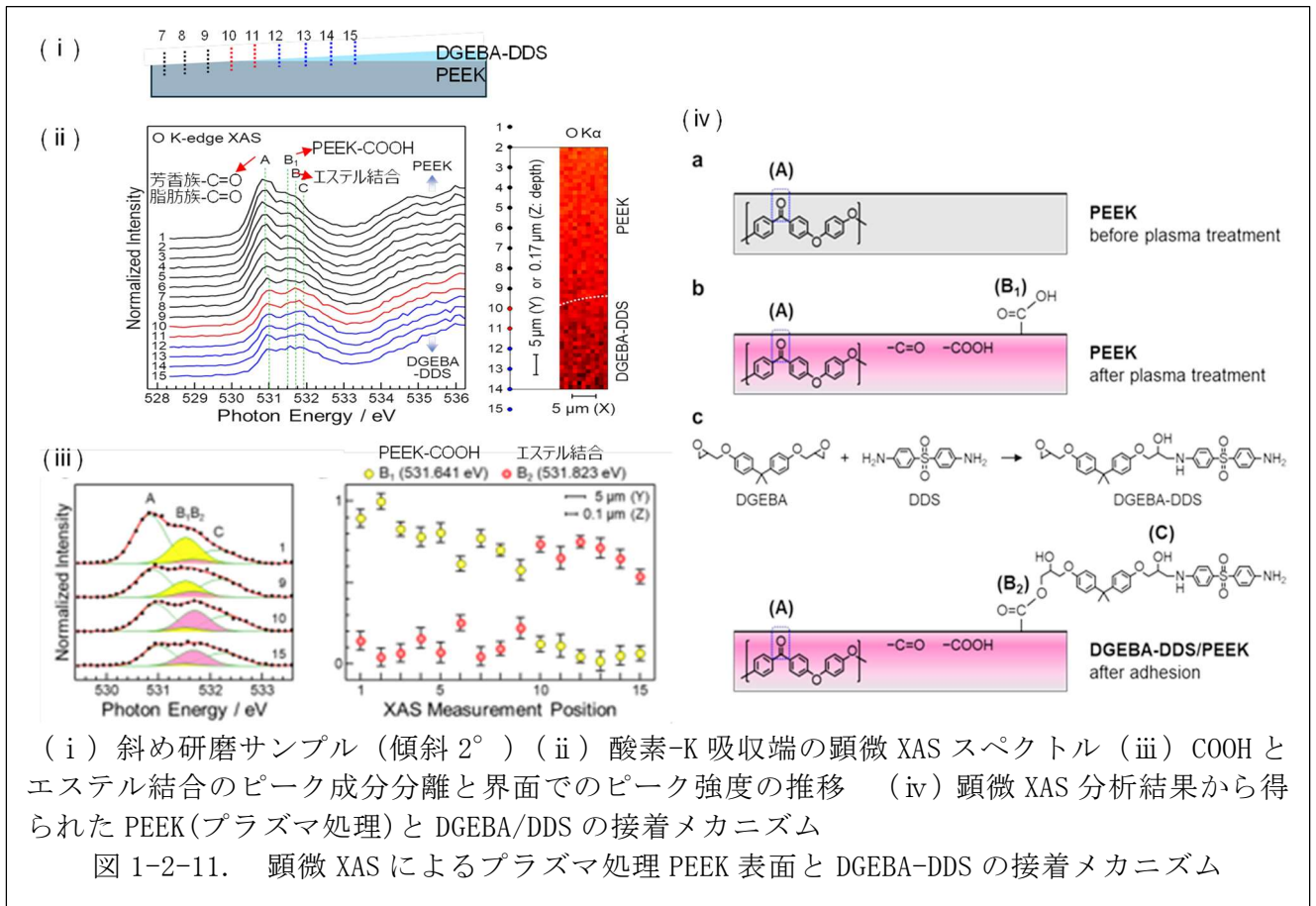
接着剤の硬化温度によって界面強度に差がある 2 サンプルの X 線強度プロファイルと比較した結果を図 1-2-10 に示した。界面 (点線部) におけるプロファイル変化は 180°C 硬化と 140°C 硬化で顕著な違いは見られなかった。



5-3. モデル試料 DGEBA-DDS/PEEK への顕微 XAS の適用

接着強度を高めるための接合前表面処理にプラズマ処理がある。熱可塑性樹脂である PEEK の場合、接着前にプラズマ処理を行って表面を疎水性から親水性へ改質することがしばしば行われる。プラズマ処理は様々な先行研究があるため、接着界面に対する顕微軟 X 線分光の有用性を評価する上で適した系といえる。

プラズマ処理を施した PEEK 表面に DGEBA-DDS を施工し、2° 傾斜研磨して接着界面を露出させたサンプルについて、酸素 K 吸収端の顕微 XAS スペクトルを収集した結果、プラズマ処理で PEEK 表面に付加された COOH が DGEBA-DDS と反応して界面に化学結合 (エステル結合) を形成していることを示唆するデータの取得に成功した (図 1-2-11) [5]。



参考文献

[1] H. Yamane, M. Oura, K. Sawada, T. Ebisu, T. Ishikawa, N. Yamazaki, K. Hasegawa, K. Takagi, and T. Hatsui, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 232, 11-15 (2019).

[2] H. Yamane, M. Oura, O. Takahashi, P. Fons, V. Pradeep, Y. Shimoi, M. Ohkubo, T. Ishikawa, N. Yamazaki, K. Hasegawa, K. Takagi, and T. Hatsui, *J. Phys. Chem. C* 120, 9622-9627 (2020).

[3] http://henke.lbl.gov/optical_constants/

[4] M. Oura, T. Ishihara, H. Osawa, H. Yamane, T. Hatsui, and T. Ishikawa, *J. Synchrotron Rad.* 27, 664-674 (2020).

[5] H. Yamane, M. Oura, O. Takahashi, T. Ishihara, N. Yamazaki, K. Hasegawa, T. Ishikawa, K. Takagi, and T. Hatsui, *Commun. Mater.* 2, 63/1-7 (2021).

①接着力発現メカニズムの理解

①-3：nano-FTIR 装置による観察手法の検討（データ解析担当：三菱重工業株式会社、装置操作・データ取得担当：国立研究開発法人 産業技術総合研究所）

2018年に nano-FTIR 装置を導入し、光学系の調整やスペクトル補正方法の確立により 15nm 以下の空間分解能での赤外分光測定を実現、さらに分子シミュレーションを活用したピーク解析を加え、C-O-C や C-OH 等の官能基の二次元マッピング手法を確立した。これにより、モデル材の接着界面付近における C-O-C や C-OH の濃度分布を測定した結果、界面で分子拡散層がないことを確認した。

NIR によるモデル材の硬化過程分析（①-1 参照）から、界面で形成される主な共有結合が母材の残エポキシまたは残アミンと接着剤との反応による結合構造（つまり、母材・接着剤中に存在する結合と同じ）であることが判明し、界面に特異な結合は存在しないことがわかったことから、界面における共有結合の定量化は困難と判断した。

分子シミュレーションの結果（①-7）から界面強度はファンデルワールス結合が主体的に影響しており、共有結合なしでも十分な接着強度を発現可能であることが示唆されたことから、OH 基の分析については所期の水素結合の定量評価用に代わって、プロセス因子である吸湿影響評価用に適用した。重水を活用した手法や吸湿システムを構築し、接着前後の吸湿影響についての評価を可能にした。また、弾性率測定による接着界面の分子拡散層の評価にも取り組んだ。

1. nano-FTIR の導入及び整備

nano-FTIR は、数十 nm の空間分解能で赤外分光スペクトルを得ることが可能な観察手法である。赤外線を利用するため、他の分光法で懸念される試料へのダメージや帯電の問題なく C-O-C や C-OH 等の官能基の同定及びその濃度分布の観察を行うことが期待できる。また、AFM の機能の活用により界面付近の粘弾性評価も可能である。2018 年度に新規導入したナノ FTIR 装置の概観を図 1-3-1 に、測定原理を図 1-3-2 に示した。

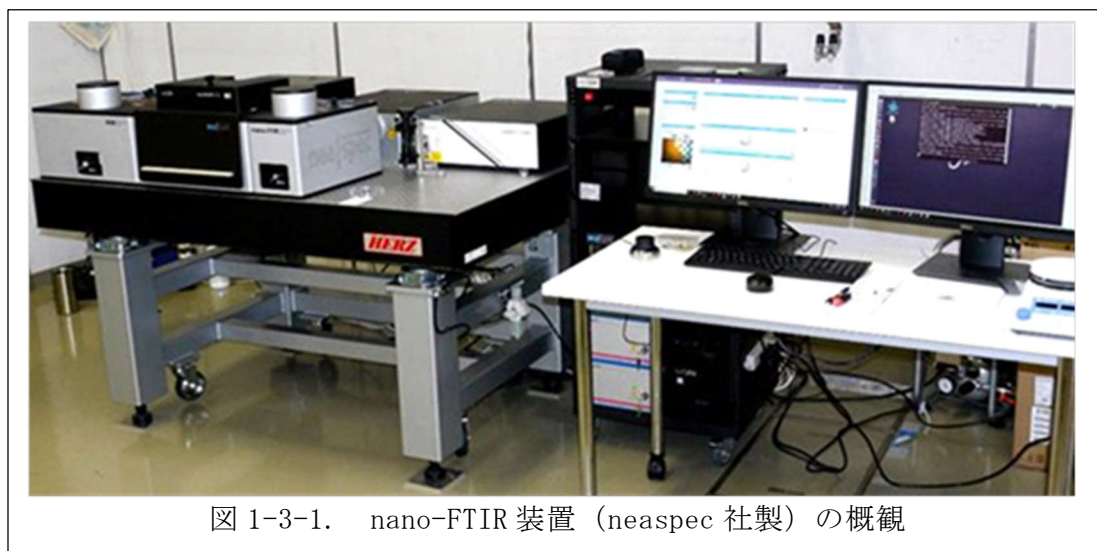
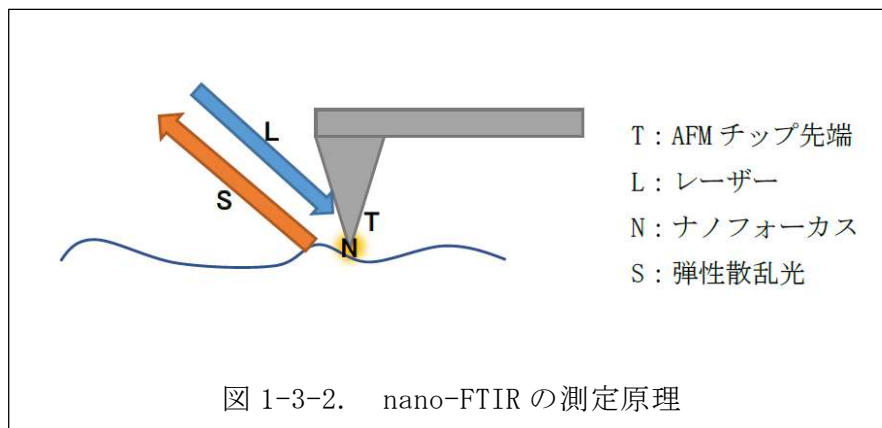


図 1-3-1. nano-FTIR 装置（neaspec 社製）の概観

AFM チップの先端 (T) に集光したレーザ (L) を照射すると、チップ先端径 (約 10nm) と同程度のナノフォーカス (N) が生み出される。このときチップとサンプル間には近接場相互作用により弾性散乱光 (S) が発生する。チップをサンプル表面でタッピングしながら走査することで分解能 10nm の光学マッピングを取得することができる。レーザに赤外域のブロードバンドレーザを使用することで赤外吸収スペクトルの測定が可能となり、さらに波長可変レーザを使用することで特定波数に固定したイメージングが可能となる。

本装置には初期仕様として $800\sim 1800\text{cm}^{-1}$ に対応するブロードバンドレーザと $900\sim 1400\text{cm}^{-1}$ 付近に対応する波長可変レーザが装備されており、この波数域にピークを持つ C-O-C 基の IR スペクトル測定とイメージング可能であったが、OH 基 (3400cm^{-1} 付近) の測定に必要なブロードバンドレーザ及び波長可変レーザが不足していたため、これを増設した。



nano-FTIR は AFM をベースとしているため IR スペクトルを取得する場合、光源由来の波形を用いて規格化を行う必要がある (図 1-3-3)。通常、光源波形の取得には、別途用意した金属や Si 基板を用いるが、探針を一旦離すと状態が変わってしまうことがあるため、精度の良いスペクトルを得るために図 1-3-4 に示すような手法 (メッシュで金を測定する試料上に蒸着し、同一視野で基準スペクトルと試料の吸収を含むスペクトルを得る方法) を考案した (内部標準法)。これにより、迅速で正確な IR スペクトルの取得が可能になった。

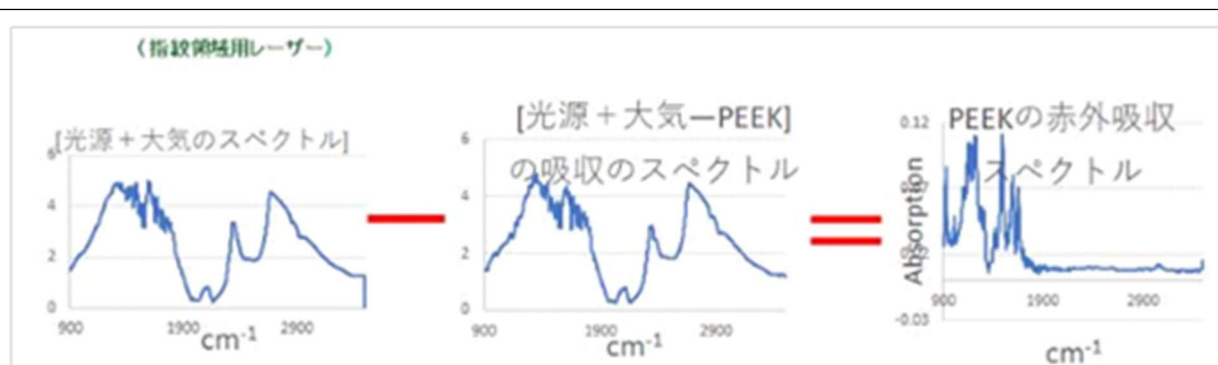


図 1-3-3 FTIR スペクトルを得るための手順

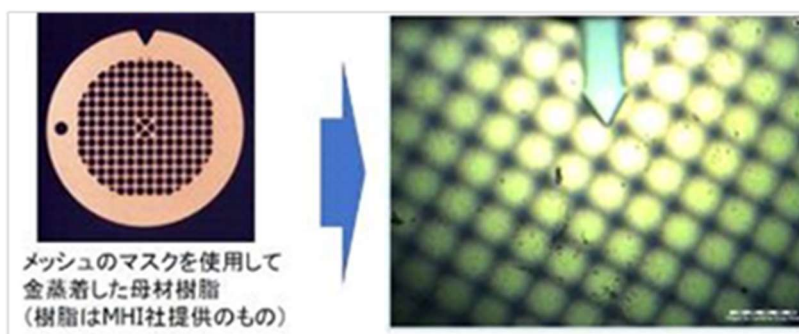


図 1-3-4. マスクで金蒸着することで作成したモデル母材樹脂上の反射膜 (金と金の間部分を同時に測定する)

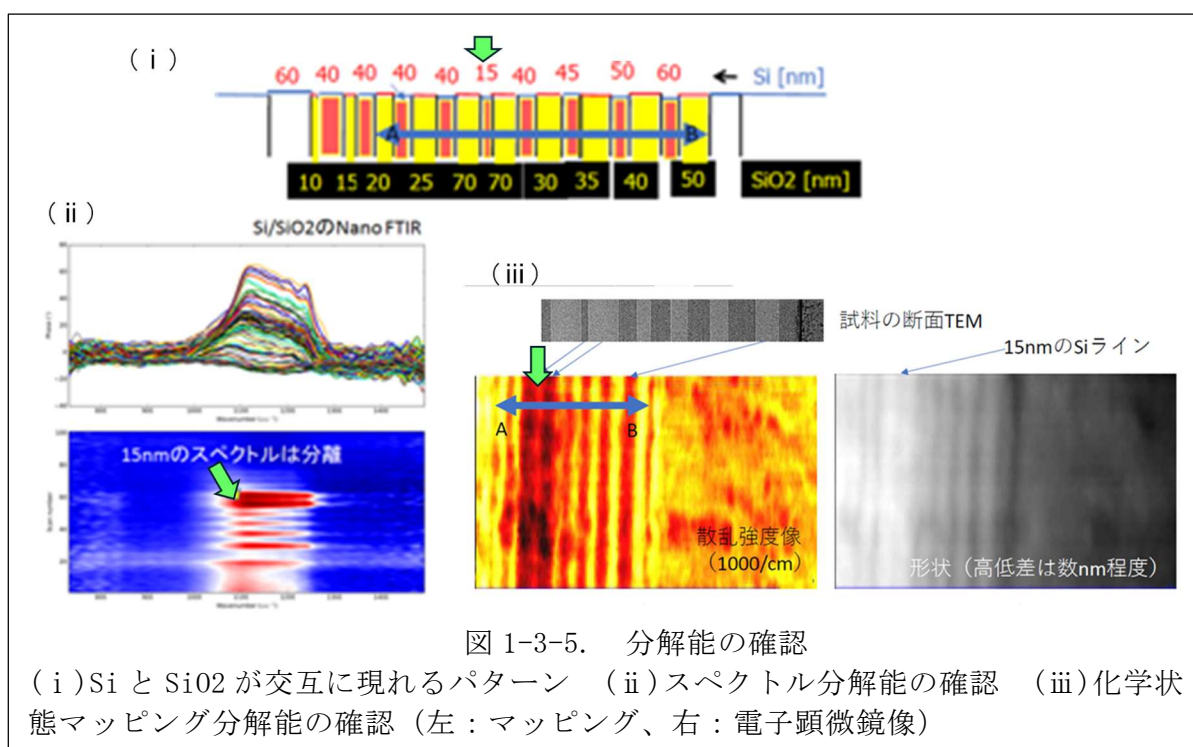
2. 空間分解能の確認

機器の分解能の確認には、超微細パターンを利用した。平坦なシリコン基板に、シリコンとシリコン酸化膜が交互に現れるパターン (図 1-3-5(i)) を作成して、その表面の赤外吸収スペクトル

ル (図 1-3-5(ii))、および、特定波数のマッピング (図 1-3-5(iii)) を行うことで実施した。作成したテストパターンには、10nm、および、15nm のシリコン・シリコン酸化膜の超微細パターンが含まれている。表面の平坦性については、形状の影響 (形状アーティファクト) を避けるために、5nm 以下の平坦性になるよう作成した。

赤外光の波長は、約 $10\mu\text{m}$ であるため、通常赤外吸収法では、波長と同程度の分解能となる。この限界を超えた測定を実施するために、散乱型近接場顕微鏡法を利用した。10nm の分解能を得るためには、 $(10\text{nm}/10\mu\text{m} = 1/1000)$ の 3 乗倍の感度向上が必要とし、かつ、近接場光のみを高い SN 比で分離する必要がある。接着界面を高分解能で測定するために、探針先端、光学系、レーザ強度 (波数あたりの密度) の向上、近接場の分離向上のための試料形態改良等を行った上で、近接場顕微鏡分解能の確認を行った。

図 1-3-5(ii) は、パターンを横切って、約 100 点のスペクトルを取得した例である。15nm のライン状のシリコンとシリコン酸化膜のスペクトルの違いが分離されており、15nm の分解能が確認できている。図 1-3-5(iii) は、シリコン酸化膜の波数に調整した単色のレーザ光を入射して、散乱光 (赤外吸収) の強度 (近接場光) をマッピングした例である。スペクトルの場合と同様に、15nm のラインが分離できている。波数を固定した測定では、2次元のマッピングが実用的な時間 (1時間程度) で行うことができるようになった。

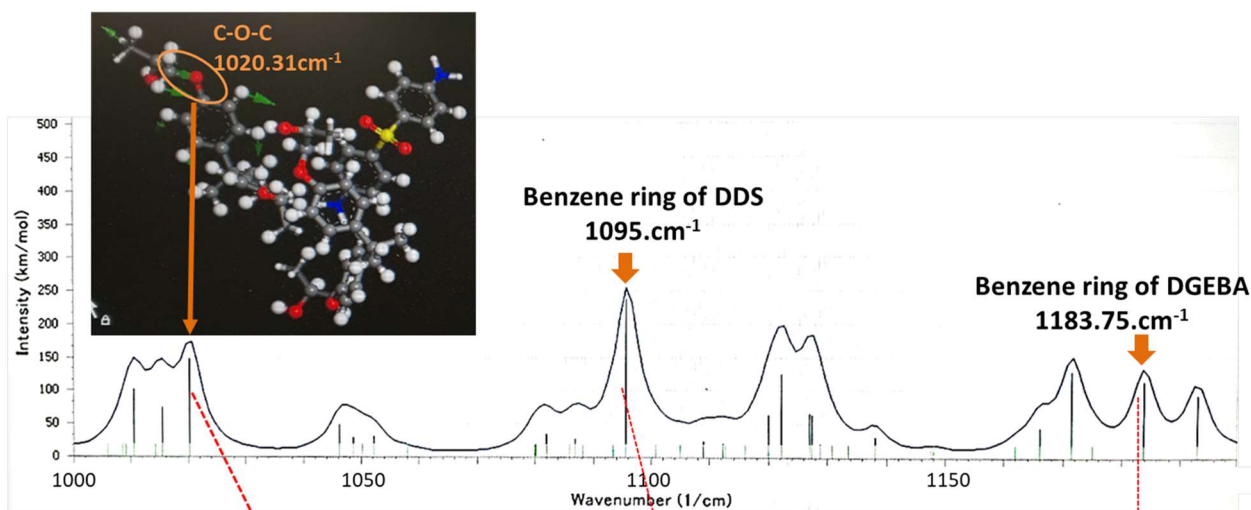


3. C-O-C 基のピーク位置の推定

C-O-C 基ピークの検出域は指紋領域と呼ばれる複雑な波形領域にあたるため、ピーク位置の特定には詳細な解析が必要である。そこで、分子シミュレーションの活用を試みた。Materials Studio を使用して接着剤の分子モデルを作成、振動数計算を行い nano-FTIR スペクトルと突合せた結果、構造中に含まれる C-O-C 基のピーク位置は 1040cm^{-1} 近傍に相当すると推定された (図 1-3-6)。

1040cm^{-1} 周辺の波数に固定してエポキシ母材-接着剤界面のイメージング測定を実施した結果を図 1-3-8 に示した。主剤の分子構造から C-O-C ピークの強度分布は母材 < 接着剤となる。 $1037\sim 1040\text{cm}^{-1}$ に固定することで、C-O-C の大小関係に対応したコントラストが得られることを確認した。(図 1-3-7)

シミュレーションによるスペクトル <DGEBA/4-4'DDS>



nano-FTIR 測定スペクトル <DGEBA/4-4'DDS>

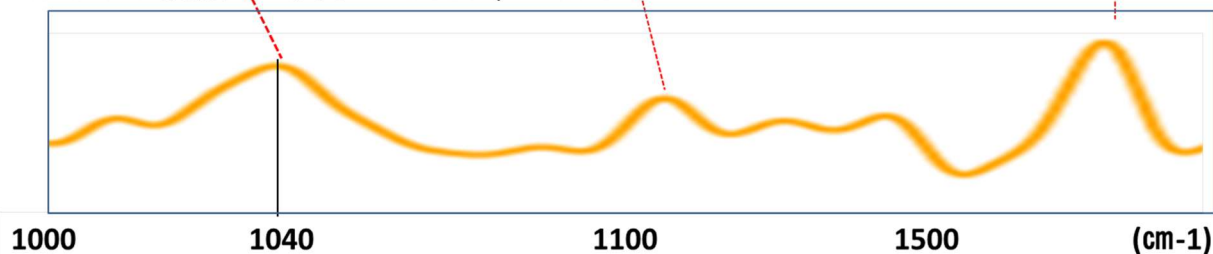


図 1-3-6. 振動数シミュレーションを活用した C-O-C ピーク位置の推定

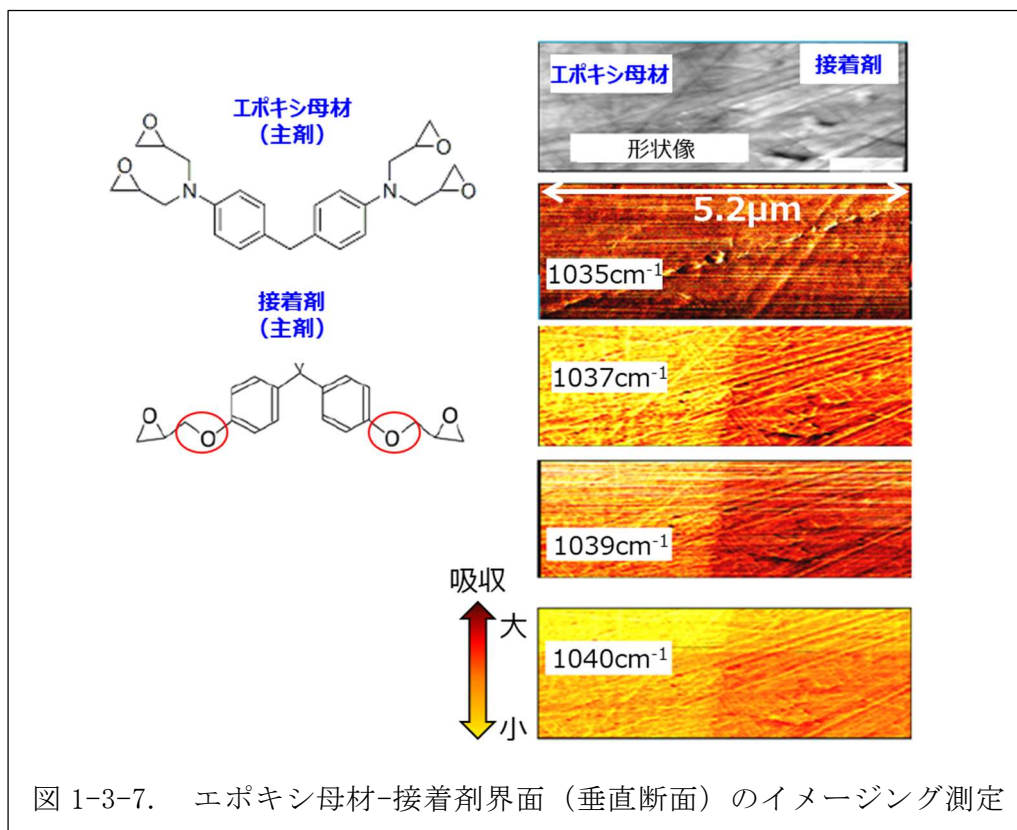


図 1-3-7. エポキシ母材-接着剤界面（垂直断面）のイメージング測定

より高分解能の界面イメージングを試行した結果を図 1-3-8 に示した。この測定におけるピクセルサイズは 3~4nm に相当する。明瞭な画像が得られ、本手法で高分解能の界面イメージングが可能であることが確認できた。一方、界面に形状（段差）由来と考えられるライン状のコントラストが見られており、界面の詳細な評価には、段差影響の軽減が必須であることがわかった。

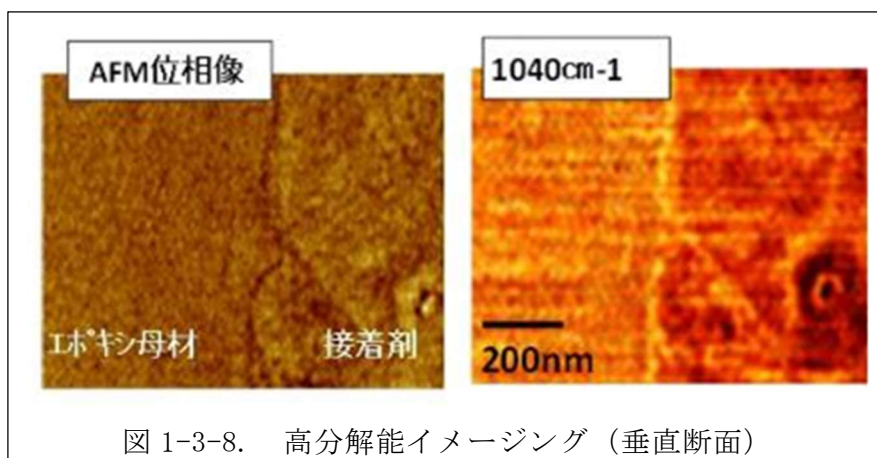


図 1-3-8. 高分解能イメージング（垂直断面）

4. 界面段差の軽減（超平滑研磨面の作成）

モデル母材 (TGDDM/DDS) とモデル接着剤 (DGEBA/DDS) では僅かに TGDDM/DDS の方が硬いことから DGEBA/DDS 側から研磨すると段差が出来やすい。そこで、TGDDM/DDS が上になるよう微傾斜させ、断面研磨を行うことにした (図 1-3-9)。

3 種類の粒形が多結晶ダイヤモンド研磨剤 (3 μ m、1/4 μ m、1/10 μ m) とアルミナ研磨剤 (60nm) を使用し、研磨盤には、金属テーブルと不織布バフを用いた。金属テーブルは、銅盤 (3 μ mダイヤモンド研磨剤用)、TX 盤 (スズ合金; 1/4 μ mダイヤモンド研磨剤用)、スズ盤 (1/10 μ mダイヤモンド研磨剤用) を用いた。スズ盤は、柔らかい金属のため、研磨材が研磨盤に潜り込み、なめらかな表面研磨に仕上げることができる。最終アルミナ研磨には、ため込み式の研磨盤に不織布を貼って利用した。アルミナ研磨剤は、水に溶いた後に、短時間放置して、上澄みと底の部分を取り除いた溶液を用いた。ダイヤモンド研磨剤での研磨において、研磨盤の回転速度や荷重を調整しつつ、段差が約 3nm 以下になるまで研磨を行い、仕上げにアルミナ研磨剤でのバフ研磨を短時間行い、表面粗さを小さくした。この最終研磨工程では、研磨時間を 1 分単位で変えて AFM 画像を取得し、段差の増加が少なく、かつ、表面粗さが十分に小さくなるように最適化した。(試料の同時研磨個数や試料寸法に依存するが、最小荷重で、約 2~10 分程度であった。(全面を均質に研磨するために、一度、AFM 観察すると、1/4 ダイヤモンド研磨剤の平坦化から工程をやり直して研磨するため、最適化には数日を要する。))

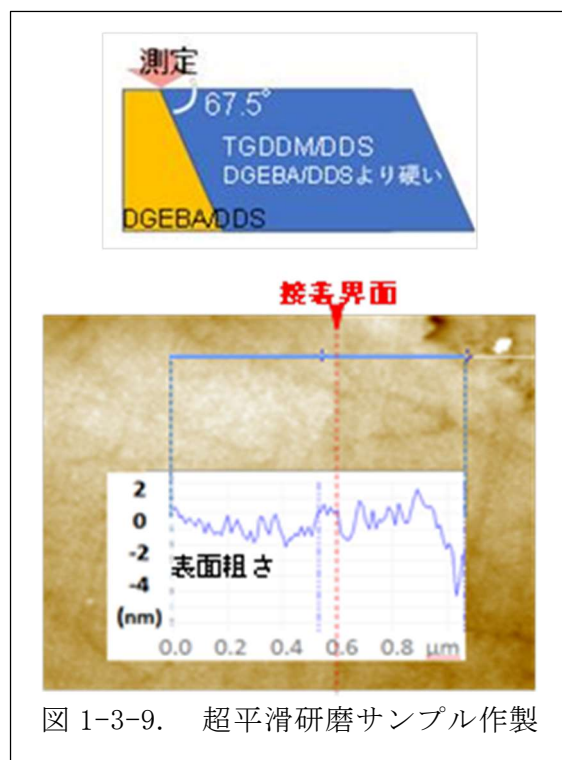


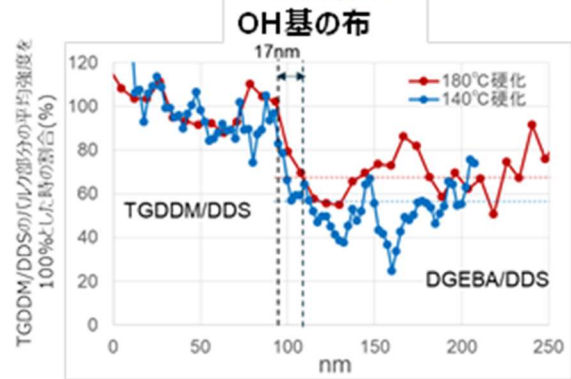
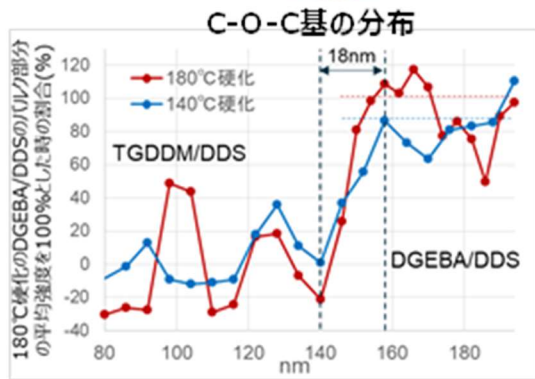
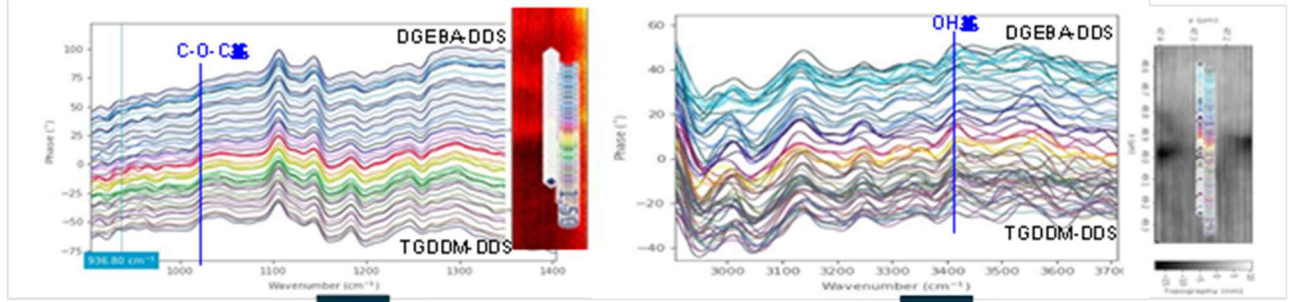
図 1-3-9. 超平滑研磨サンプル作製

5. モデル材界面の評価

接着メカニズムの考察のため、モデル材を用いて通常硬化条件（接着剤の硬化温度 180℃）と、界面の接着強度が低下する条件（接着剤の硬化温度 140℃）で接着サンプルを作製し、界面近傍での C-O-C 基、OH 基の濃度変化を調べた。

TGDDM/DDS と DGEBA/DDS の接着断面を超平滑研磨し、界面近傍を 10nm 以下（4~5nm）の間隔で移動させながら波数域 900~1400 cm^{-1} 、2800~3700 cm^{-1} のスペクトルを連続的に収集し、C-O-C 基と推定する 1040 cm^{-1} 付近ピーク、OH 基と推定する 3400 cm^{-1} 付近ピークの強度分布を解析した結果を図 1-3-10 に示す。スペクトルの規格化には DDS の SO₂ ピーク（反応に関与せず濃度が一定）を用いた。なお、OH 基のピーク位置はラボの IR 測定結果(図 1-3-11) より 3400 cm^{-1} 付近と推定した。

C-O-C 基、OH 基とも、点線で示した界面付近での濃度変化はシャープであり、界面強度が異なる 2 サンプルで分布状況に差が見られないことがわかった。



(i) C-O-C 基の分布

(ii) OH 基の分布

図 1-3-10. モデル材接着界面の C-O-C 基、OH 基分布

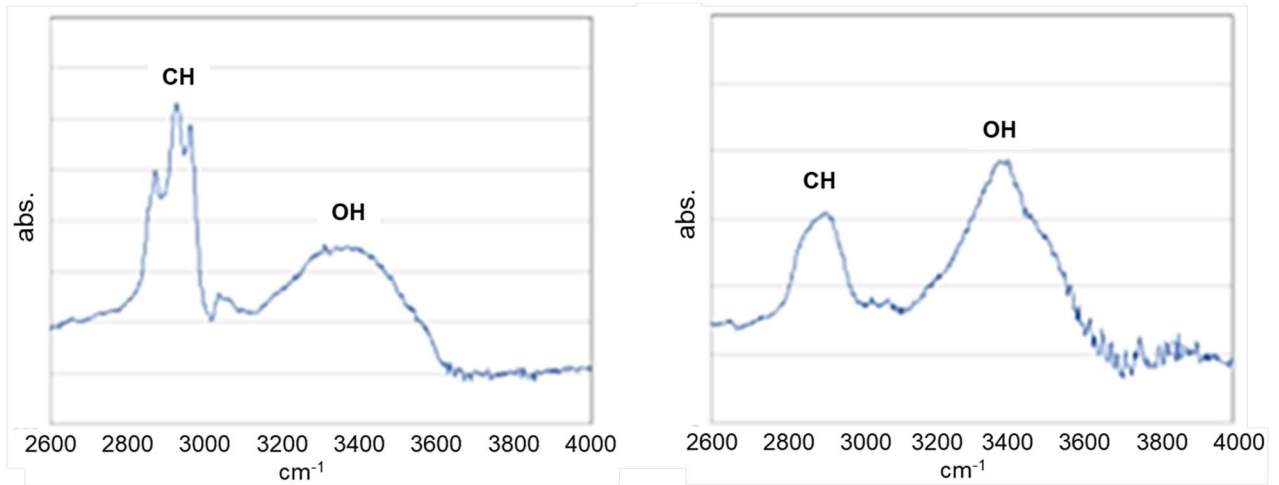


図 1-3-11. ラボの FT-IR スペクトル(左)DGEBA/DDS (右)TGDDM/DDS

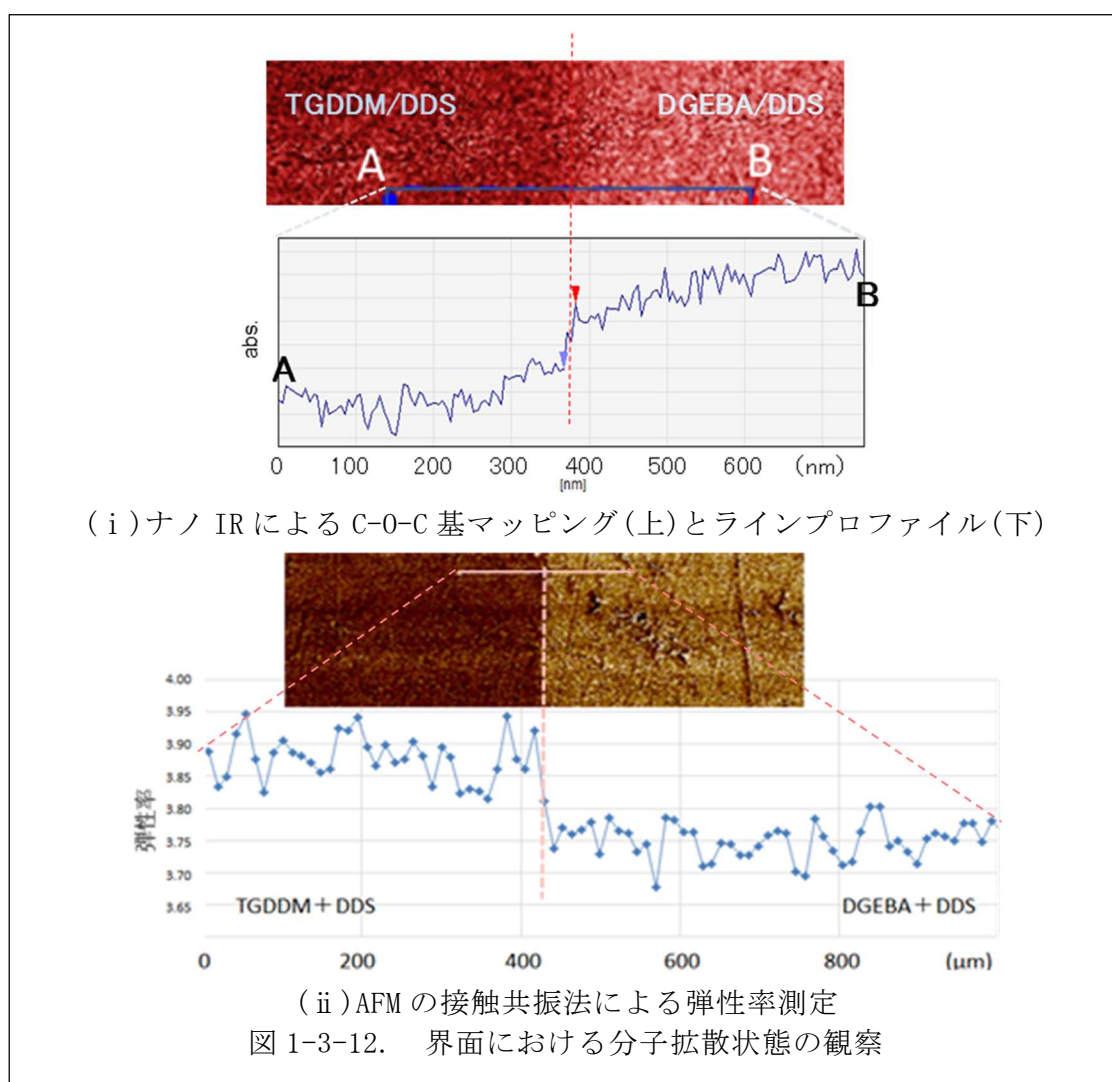
6. 分子の相互拡散の観察

接着界面での分子の相互拡散を調べるため、モデル母材 (TGDDM/DDS) とモデル接着剤 (DGEBA/DDS、180℃硬化) の界面に対して C-O-C 基のマッピング分析、及び AFM の接触共振法による弾性率の評価を行った。

研磨で作成した断面の界面部分は、接着前の界面の表面粗さや平坦性の影響により、ナノレベルで観察すると、直線ではなく、揺らいでいる。また、若干の研磨傷等が残っており、界面部分を注意深く AFM (形状像) 観察して、段差が少なくシャープな界面になっている部分を選んで測定を行った。解析においても、研磨が良好で界面がシャープなものを選んで分子拡散を評価した。(界面がシャープでない部分である、研磨傷、研磨剤の付着部分、接着前の表面荒れの大きい部分、研磨損傷が見られる部分は、解析から除外した。)

結果を図 1-3-12 (i), (ii) に示した。(i) データでは青の四角の範囲で界面と垂直方向にデータを積算してものを、(ii) では図のライン上のデータをプロファイルとしている。

C-O-C 基分布も弾性率分布も界面でシャープに変化しており、分子拡散がほぼないことがわかった。



7. 実用材界面の分析

実用母材であるT800S/3900-2Bを接着剤FM309-1Mで接着し、垂直断面の精密研磨サンプルを作製した。接着界面近傍の領域においてナノIRでC-O-C基 (1040cm^{-1}) のピーク強度分布を調べ、モデル材のデータと比較した (図1-3-13)。モデル材は母材、接着剤の初期の分子構造に含まれるC-O-C量の違いを反映し、バルク中のピーク強度がTGDDM/DDS < DGEBA/DDSとなっているが、実用材は母材と接着剤のC-O-C分布がほぼ等しい結果となった。これは、実用母材に含まれる添加剤(ポリエーテルスルホン)が影響していると考えられる。実用材の接着界面においてもモデル材同様、界面でのエーテル結合形成を示すC-O-Cの顕著な増加は見られなかった。さらに、実用材接着界面での分子拡散有無を調べるため、弾性率分布の測定結果を実施した。図1-3-14に示す通り、母材と接着剤の弾性率は界面で明確に切り替わっており、モデル材接着界面と同様、拡散層はほぼないと考えられる。

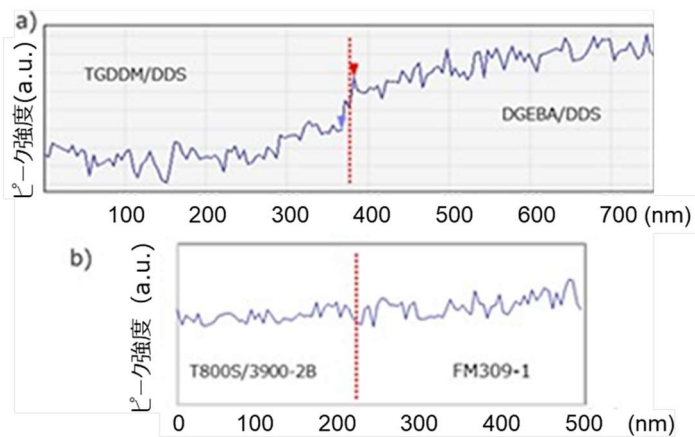


図 1-3-13. 実用材界面近傍の C-O-C 基分布
a) モデル材 b) 実用材 (赤線が界面)

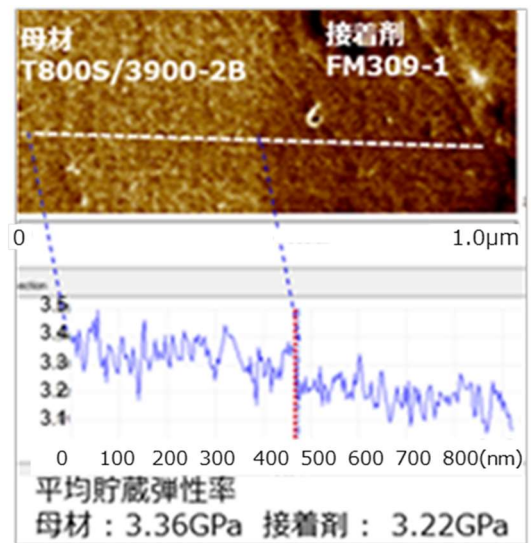


図 1-3-14. 実用材界面近傍の貯蔵弾性率

8. 斜め研磨サンプルによる高分解能化の検討

さらなる界面の空間分解能の向上をめざし、①-2、①-4 項で適用中の斜め研磨サンプルの活用を検討した。

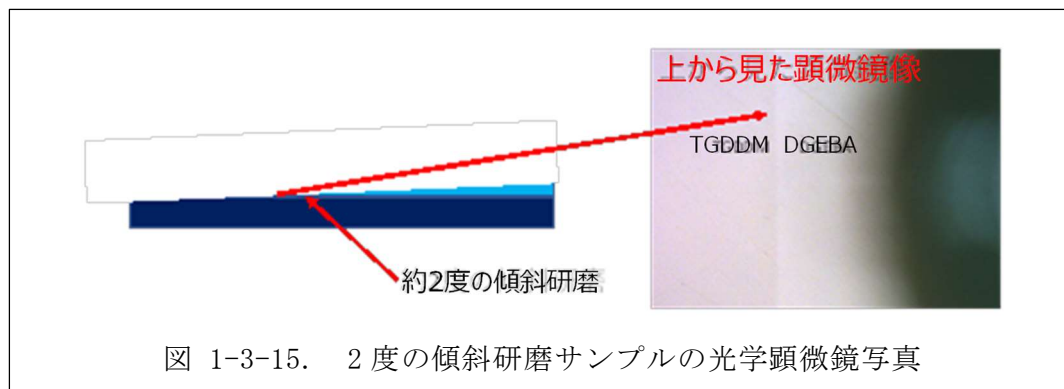


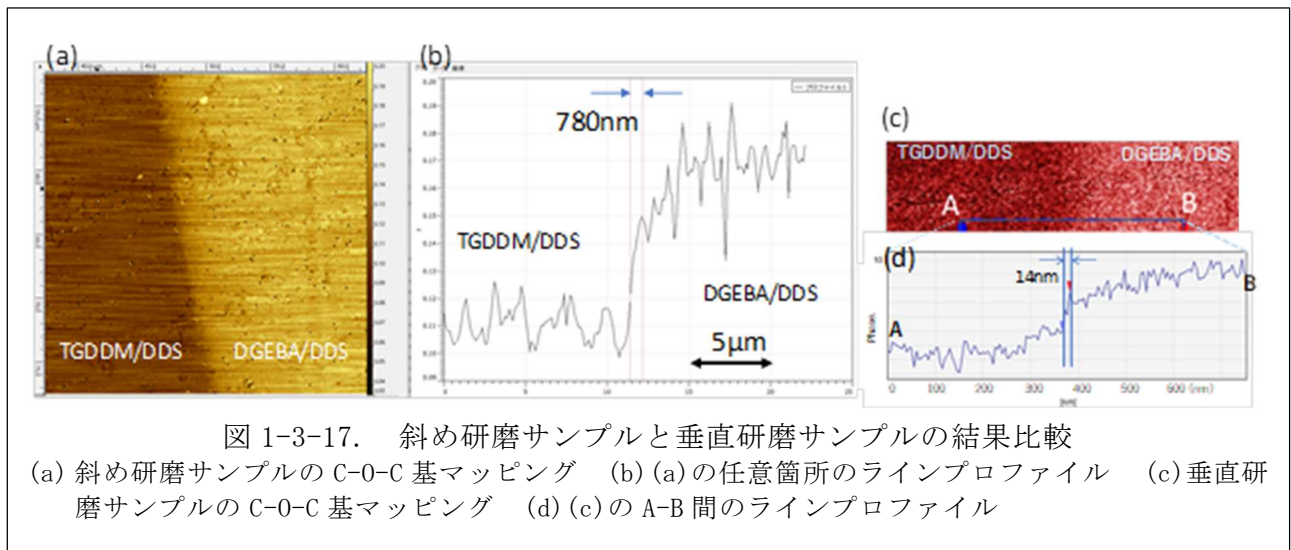
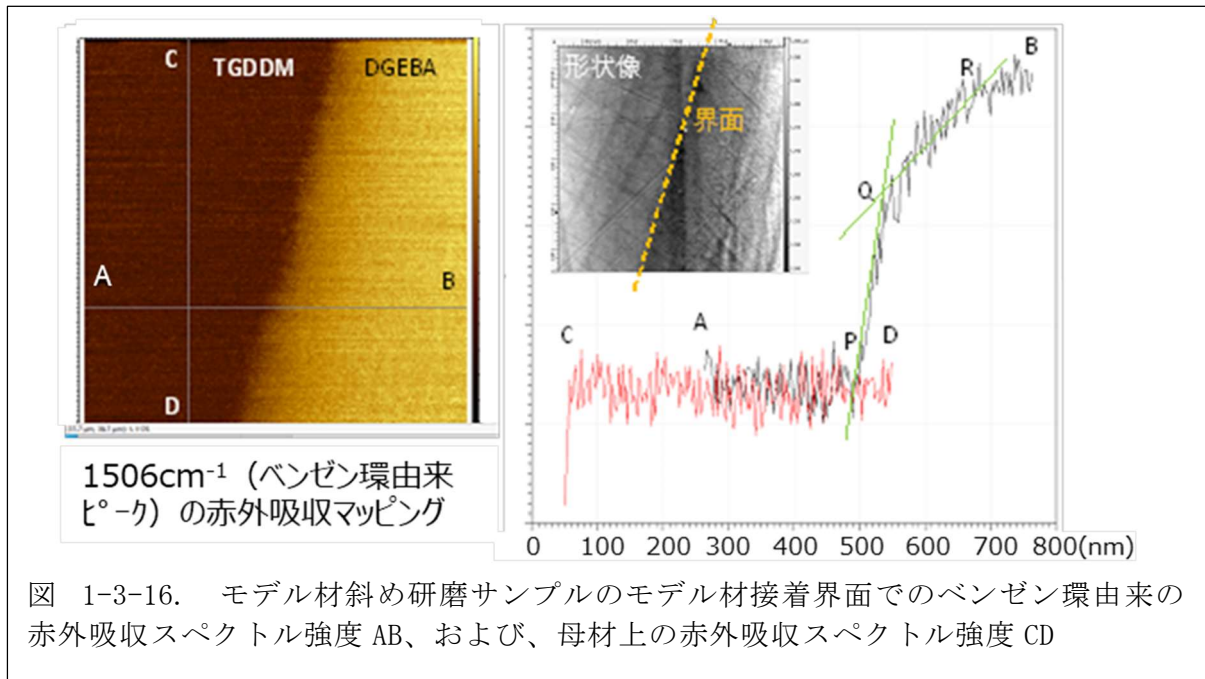
図 1-3-15. 2 度の傾斜研磨サンプルの光学顕微鏡写真

図 1-3-15 は、今回利用した斜め研磨サンプルの概要である。モデル母材 TGDDM/DDS とモデル接着剤 DGEBA/DDS を接着して約 2 度の傾斜研磨を行い、界面の露出部分を増やした。本プロジェクトの下位らの分子振動シミュレーションを参考にすると、 1500 cm^{-1} 付近のベンゼン環由来の分子振動は、材料の識別に有効である。図 1-3-16 は、波数 1506 cm^{-1} の吸収の大きさにマッピングしたものである。図 1-3-16 の P 点より、急激に立ち上がっている部分は、近接場で計測されている部分で、QR の緩やかな部分は、近接場でない (Far field) の光学成分の可能性がある。(カンチレバーの共振周波数の 3 次高調波を利用して、表面感度を上げると、QR の部分は、少なくなる。) PQ 部分の立ち上がりは、約 2200 nm であり、 $2200 \times \tan 2^\circ = 77\text{ nm}$ が界面の遷移領域と見積もられた。

次に、斜め研磨サンプルを利用して、界面の C-O-C 基分布を調べた。図 1-3-17 に C-O-C 基に該当する波数 1040 cm^{-1} の吸収強度のマッピング結果を示した。母材 (TGDDM) から接着剤 (DGEBA) への遷移領域は、(b) の矢印で示した領域 (幅約 780 nm) であった。2 度の傾斜研磨であることを考慮すると、 $780/\tan 2^\circ \approx 27\text{ nm}$ より界面の遷移領域は約 27 nm と見積もられ、垂直研磨サンプルの結果 (図 1-3-17 (d)) と比較して、分解能が悪化する傾向となった。この理由としては、以下 (1) (2) が考えられる。

- (1) 探針先端の形状とレーザーの入射条件に依存して、近接場でない信号が発生する。垂直断面では、測定距離が far field 光の波長に比べて短いため、far field 光強度は変化しないバックグラウンドとみなせるが、広域走査すると入射光の波長程度 (約 $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度) の侵入深さをもつ光と近接場光の 2 種類の平均自由行程をもつ信号の合成となること。
- (2) 2 度の傾斜研磨では、非常に薄い膜部分があるため、界面部分が局所的には完全な直線ではないこと。

特に far field 光は、レーザーの入射条件と探針の先端形状で決まるため、意図的な制御が困難であることから、ナノ IR の測定においては高分解能化の対策として斜め研磨サンプルの活用が有効ではないことがわかった。垂直断面では、高解像度観察をした結果を見て、研磨が良好な部分のプロファイルを選択して計測するため、不均質部分を避けられると考えられる。



9. 水分子拡散状況の観察手法の確立

水分子の観察に使用する高波数（2500～4000 cm^{-1} ）対応の光源は、空冷用のファンの振動がFT-IR干渉計に周期的なノイズとして重畳し、スペクトルに出力され、ピーク評価上の障害となっていた。そこで、これを改善すべく、空冷から水冷へのアップグレードを行った。改修の効果を図1-3-18において確認した。

吸湿した水分子の分析ではOH振動ピークを検出するが、材料の分子構造中にもOH基が存在するため、これと区別することが必要である。過去の検討で、吸湿に重水（ D_2O ）を使用することが有効とわかり、これについて詳細な検討を行った。①-7で実施された振動スペクトル計算結果から、ODのピークはOHのピーク位置に対して最大1000 cm^{-1} 程度低波数側にシフトすることがわかった。モデル母材TGDDM/DDSとモデル接着剤DGEBA/DDSの単体サンプル（厚さ0.5mm）を準備し、乾燥（80 $^{\circ}\text{C}$ 4日）、重水吸湿（80 $^{\circ}\text{C}$ 2日）においてIRスペクトルを取得した結果、図1-3-19に示すように、3400 cm^{-1} 付近のピーク(b)（構造中のOH）に対し、吸湿した重水のピーク(a)（OD）が2500 cm^{-1} 付近に検出されることが確認された。

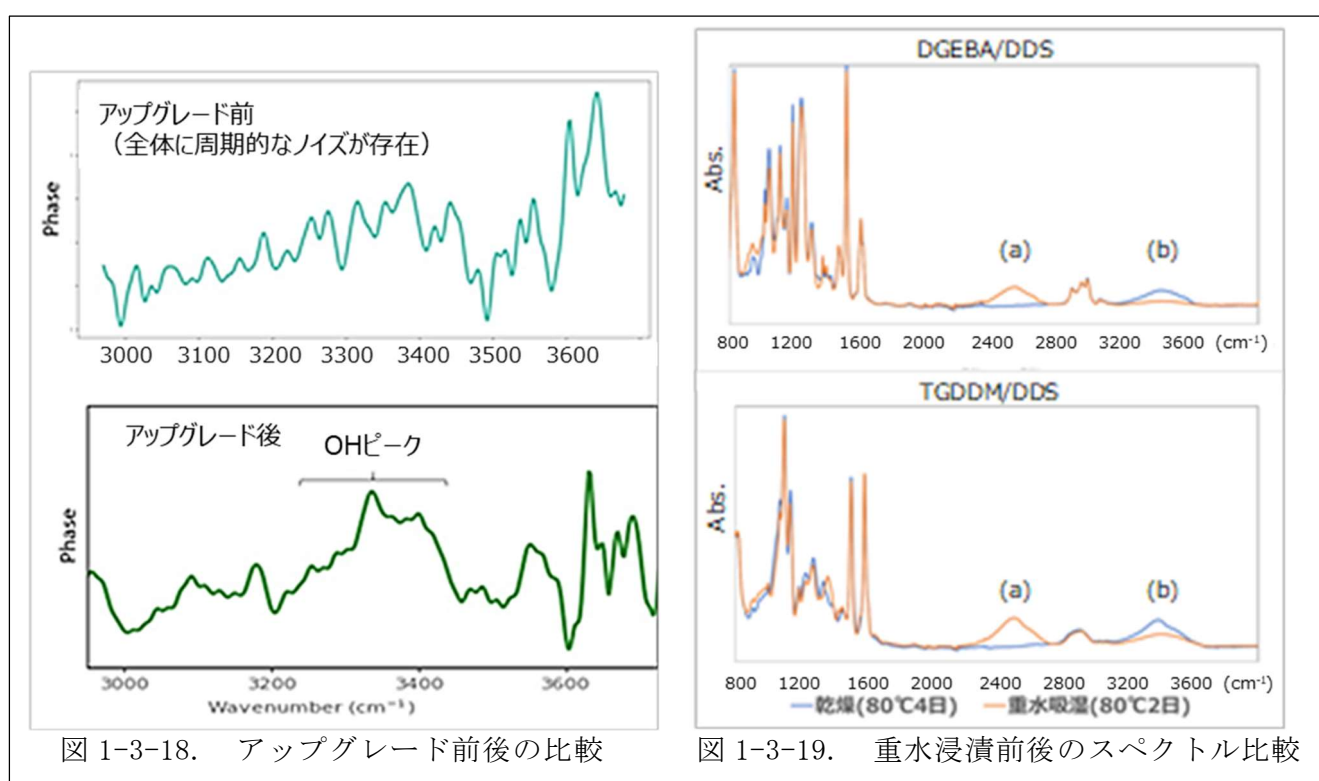
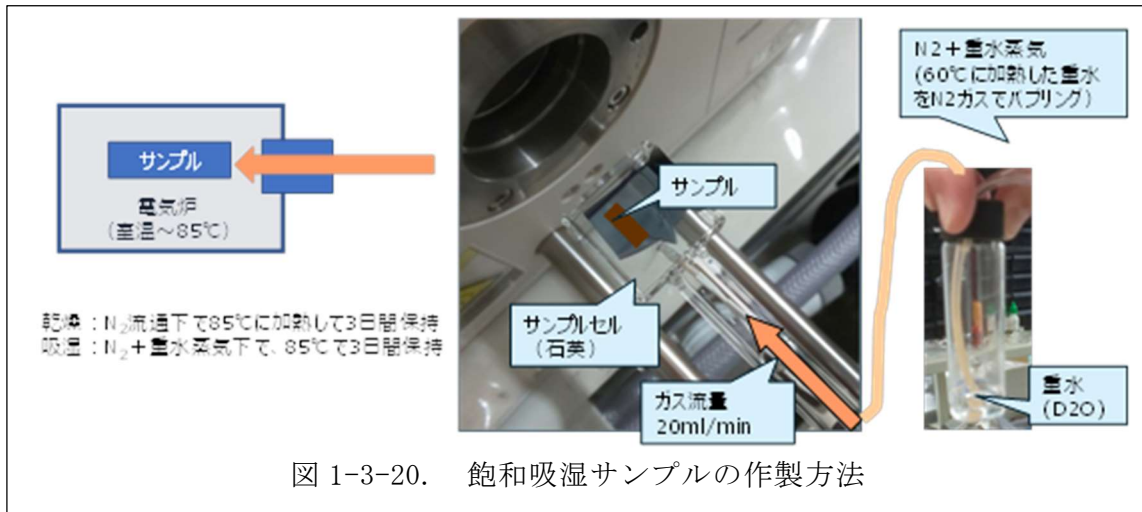


図 1-3-18. アップグレード前後の比較

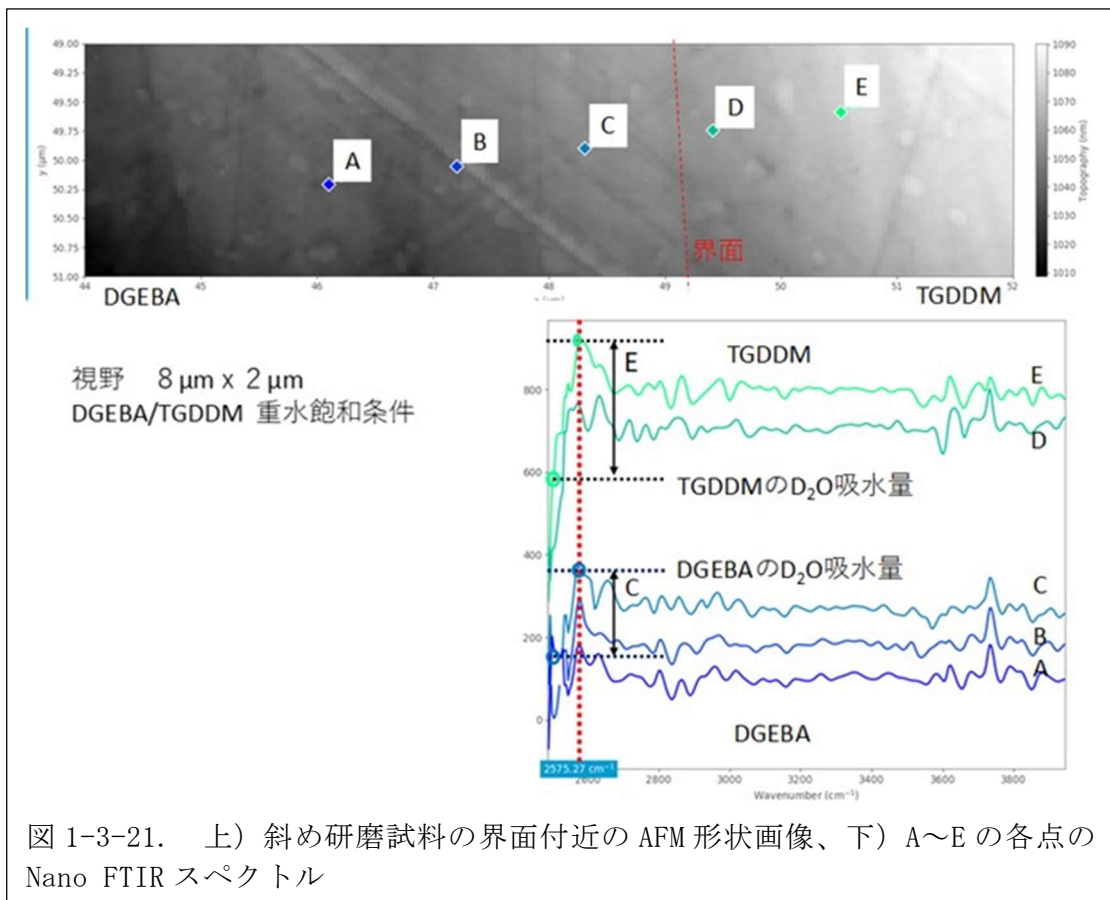
図 1-3-19. 重水浸漬前後のスペクトル比較

上記を踏まえ、樹脂に重水を吸湿させる手法の検討を行った。樹脂を浸水させると、表面の未反応物質が溶け出したり、乾燥時に不純物が表面に残ったりすることによる表面荒れや表面汚染が発生する。最表面を高分解能分析するためには、表面汚染を数 nm 以下に抑えて、かつ、平坦（粗さ 5nm 以下程度）である必要がある。このため、重水の飽和水蒸気を利用して、表面形態を変えずに重水を導入するシステム（図 1-3-20）を構築した。厚さ 0.5 mm の試料について、乾燥窒素ガス中で試料を 85 $^{\circ}\text{C}$ に加熱して 3 日間以上保持することで、乾燥した試料を作成した。その後、重水の導入には、80 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した重水中を窒素ガスでバブリングして、飽和重水水蒸気を電気炉に導入した。電気炉中で、試料を 85 $^{\circ}\text{C}$ に加熱して、3 日間以上保持することで、試料中に飽和まで重水を導入した試料の作製を行った。なお、重水導入時の試料温度については、90 度を超えると表面荒れなどが発生しやすく、表面状態が変わることから、重水の導入には 80 $^{\circ}\text{C}$ ～85 $^{\circ}\text{C}$ の試料温度で行った。



このようにして作成した試料について、重水の吸湿状態を確認した (図 1-3-21)。界面を挟んで、A, B, C が DGEBA/DDS 上の点、E, D が TGDDM/DDS 上の点である。重水ピーク (2575cm^{-1}) の強度は、C に対して E が約 2 倍の大きく、飽和吸湿量の実験値 (DGEBA/DDS : 約 3wt.%, TGDDM/DDS : 約 6wt.%) の大小関係を再現していることが確認された。

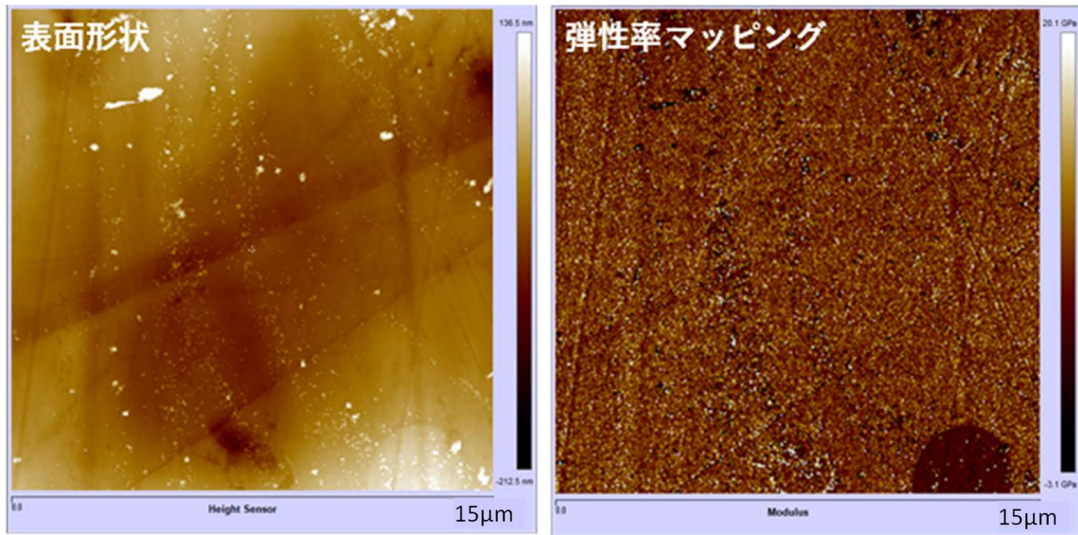
以上で構築した手法を用い、接着界面近傍での重水ピークのマッピングを行った結果を②-3 項で報告する。



10. 界面強度向上に向けた実用接着界面の接着メカニズム分析

界面強度向上を狙い、母材（T800S/3900-2B）を半硬化させた状態で接着剤（FM309-1M）を適用したサンプルを作製し、断面研磨後に界面付近の弾性率分布を計測した。結果を図 1-3-22(i) に示す。通常硬化条件(図 1-3-22(ii))のように、母材と接着剤との界面を明瞭に特定することができず、未硬化の母材成分と接着剤の反応により、界面付近で弾性率にグラデーションが生じている可能性がある。界面での弾性率の緩やかな変化は拡散層が大きいことを示しており、界面強度向上に好影響を与えると考えられる。

(i) 母材半硬化条件



(ii) 母材通常硬化条件

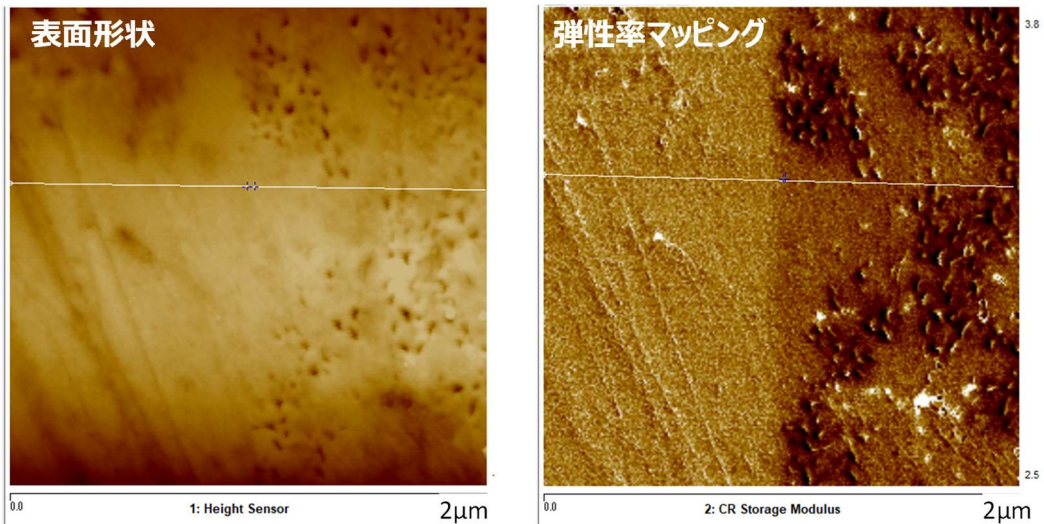


図 1-3-22. 実用材接着界面の形状像と弾性率像

①接着力発現メカニズムの理解

①-4：低加速 SEM を用いた化学状態ナノマッピング手法の検討（担当：国立研究開発法人 産業技術総合研究所）

接着界面の接着力発現メカニズム解明に向けて、ナノスケールでの X 線発光分光 (XES) イメージングが可能な装置として、高エネルギー分解能と高検出効率を両立する超伝導 X 線検出器 (STJ) と低加速走査電子顕微鏡 (SEM) を組み合わせた XES ナノイメージング装置を開発した。この装置で、金粒子では、3 nm の空間分解能を達成したが、OH 基の観察ではサブミクロン程度の分解能に留まった。

超伝導 X 線検出器は、電子線ダメージに弱い樹脂材料の XES を実現させるため、エネルギー分解能改善および X 線検出効率の向上に取り組んだ。エネルギー分解能の改善に関しては、予備評価結果から、今回の分析で主な測定対象である炭素、窒素、酸素の特性 X 線に対しては、読み出しノイズを低減させることによりエネルギー分解能の向上が期待できることが分かった。また、低エネルギー側に大きく裾を引く疑似信号の低減を目的に、100 ピクセルの個々の STJ 検出素子の周辺部分を遮蔽した STJ アレイ検出器を開発した (図 1-4-1(a))。この新検出器構造を元に、静電容量低減のための微小接合素子の開発、波形信号処理系の高度化に取り組み、軟 X 線領域の固有分解能を 6 eV から 3 eV に向上させた。その新検出器で酸化マグネシウム単結晶の酸素の特性 X 線を SEM で測定した結果を (b) に示す。6→3 eV の分解能向上により、特性 X 線のピーク形状測定を、以前より高精度で実施可能になった。電子構造を反映してピークの自然幅は 10 eV 程度に広がっている (図 1-4-1(b))。このピーク形状は、化学結合状態により変化することが予想される。10 分から 60 分の測定結果に大きな変化がないことから、10 分程度の測定で元素の化学状態をナノスケールでイメージングできると期待される。

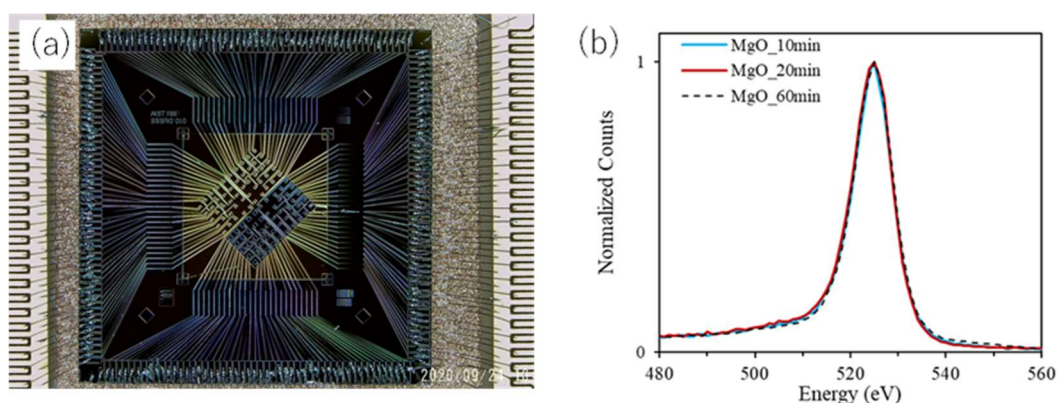


図 1-4-1. (a) アパーチャー構造を付けた超伝導 X 線検出素子と (b) 新検出器で測定した酸化マグネシウム単結晶の酸素特性 X 線スペクトル

X 線検出効率の向上としては、大きな立体角を有する集光型 X 線ポリキャピラリーレ

ンズを新検出器と組み合わせることで、炭素 K 線に対する効率として、立体角 10 msr に相当する検出効率を実現した。最新鋭の半導体 X 線検出器(日本電子株式会社製 SDD、ドライ SD25) と STJ により、樹脂材料 (ポリフェニレンサルファイド, PPS) を同時測定した結果を図 1-4-2 に示す。ピーク強度としては、大面積の SDD の 1/10 程度であるが、エネルギー分解能が 10 倍程度優れており、SDD と同程度の測定時間で精密な X 線分析が可能となる。図 1-4-2 の STJ のスペクトル比較では、STJ で測定した炭素の特性 X 線のピークが鋭く観察されることと、SDD では識別できなかった小さなピークを確認できる。

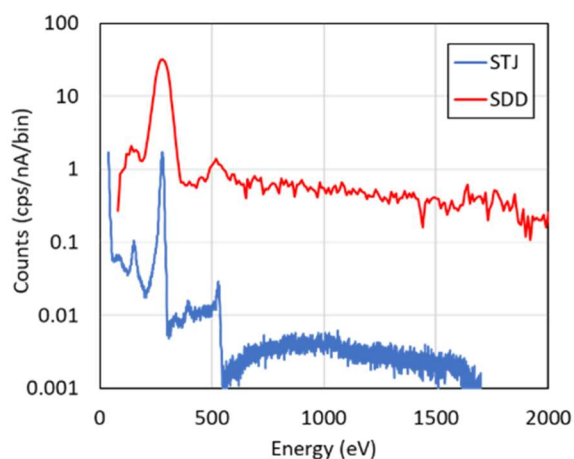


図 1-4-2. 超伝導 X 線検出器と SDD との X 線スペクトル比較

分光能力と X 線検出効率に関して、市販の他の検出器との性能比較を図 1-4-3 に示す。今回開発した超伝導 X 線検出器は、高検出効率という特徴を持つ SDD と、高エネルギー分解能という特長を持つ波長分散型 X 線検出器 (WDS) の両方の特徴を合わせもった究極的な検出器である。この特徴により、接着界面のような、ナノスケール構造の XES ナノイメージングが可能となる。

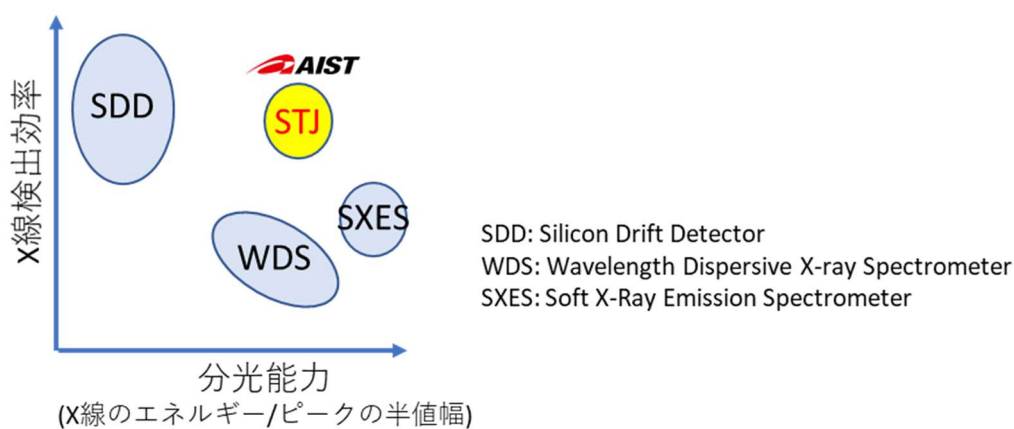


図 1-4-3. 市販の検出器(SDD, WDS, SXES)と今回開発した装置(STJ)の性能比較

開発した X 線検出器と低加速 SEM を組み合わせた XES ナノイメージング装置の外観写真を図 1-4-4 に示す。本装置では、SEM の走査信号と X 線検出器を同期させることで、リアルタイムでの XES の 2 次元イメージングを実現した。加えて、分析時の電子線照射によってダメージを受けやすい樹脂・接着剤への対応として、ステージスキャンと SEM の 2 次元マッピングを組み合わせて、広いエリアを分析可能なシステムとした。帯電対策としては、高真空下で低加速（数 keV）の条件下であれば特別な帯電対策は不要であった。帯電が顕著な場合には、サンプルに数 nm 厚さの Os コーディングを実施して帯電を防止した。

空間分解能テストのための金粒子の SEM 像を図 1-4-5 に示す。この時の分析条件は、加速電圧 5 kV、試料電流 1 nA、ワーキングディスタンス（WD:SEM の対物レンズ下面と試料の距離）12 mm である。さまざまな振動対策を施すことにより、超伝導検出器の冷却に用いる冷凍機振動の影響を抑えることに成功し、20 万倍の高倍率においても、振動の影響が無い像を観察することに成功した。空間分解能としては、金粒子間の約 3 nm のギャップの観測に成功しており、3 nm の空間分解能にて、XES による化学状態ナノイメージングが原理的に可能となった。



図 1-4-4. XES ナノイメージング装置の外観写真

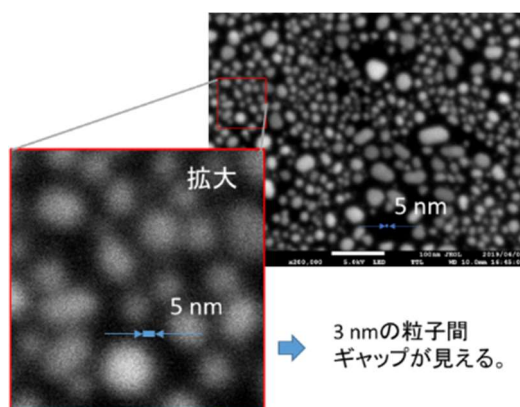


図 1-4-5. 金粒子の SEM 像

開発した XES イメージング装置を用いて接着界面に関し主に 4 つの分析を行った。

(1) 炭素 π 分子軌道の発光量測定

接着界面の接着力発現メカニズム解明に向けて、接着界面付近の π 結合分布計測とヒドロキシ基(-OH)の分布計測を行った。まず、官能基同定手法の一つとして、樹脂・接着剤モデル材料中の炭素、窒素、酸素の特性 X 線スペクトル測定と第一原理計算による炭素の特性 X 線スペクトルを比較し、炭素の π 分子結合軌道からの発光量が評価できることが分かった。この手法を利用し、接着界面での炭素 π 分子軌道からの発光量変化を観測することに成功した (図 1-4-6)。しかしながら、この観測結果からは、接着界面特有の結合状態などは見られなかった。

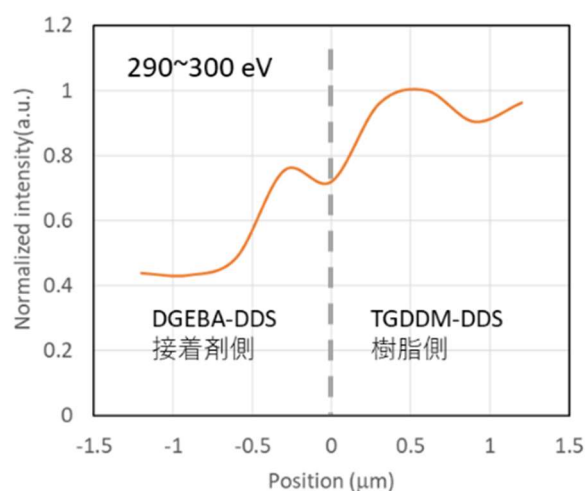


図 1-4-6. 炭素 π 分子軌道からの発光量変化

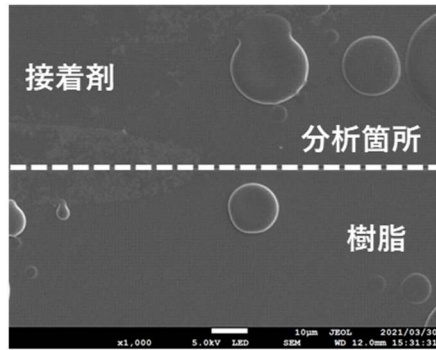
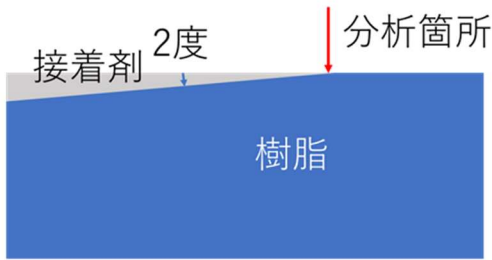
(2) ヒドロキシ基(-OH)の分布計測

官能基同定手法として、着目する官能基を分子修飾し、その修飾によって特異的に発光する X 線を検出することによる官能基の分布計測を行った。接着強度に影響していると想定される -OH 基の分布計測を行うため、-OH 基をフッ素で修飾し (①-4 4-1 章に示す TFAA 処理)、フッ素分布を本分析装置で測定した。尚 フッ素修飾は-OH 基の他に、残置しているアミンやエポキシ基に対しても置換されてしまうため、フッ素分布の考察においては注意を要する。試料は、モデル材、実用材の接着界面の 2 つとした。モデル材に対しては、①-6 に示すミクロンサイズの微小引張試験片に加工後、測定を実施し、分析結果と機械的特性の比較を可能にした。モデル材は、TGDDM/44DDS 母材を通常硬化 (大気中 180°C、2 時間) し、DGEBA/44DDS 接着剤を 140°C にて再度硬化したサンプル (140°C 接着モデル材) と接着剤を 180°C 硬化させたサンプル (180°C 接着モデル材) の 2 種類に対して実施した。測定結果の一例として、接着剤の硬化温度を前述の通り変えて硬化させたモデル材と実用材を比較した結果を図 1-4-7 に示す。これら試料は、接着

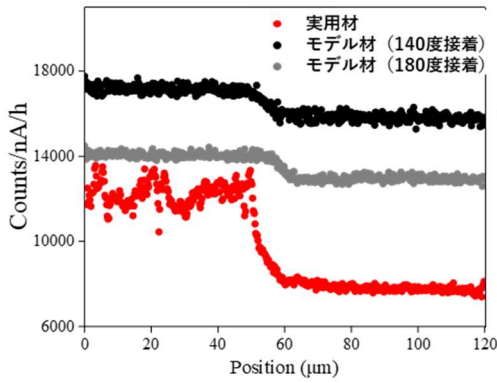
界面に対して 2° 斜め研磨した後に、フッ素修飾したものである。SEM 像は実用材の観察結果である。また、着目しているフッ素の他、各材料に含まれる炭素、窒素、酸素、硫黄の分布も示している。実用材の炭素、酸素、フッ素、硫黄の分布は、斜め研磨の影響と思われるばらつきはあるもの、概ねモデル材と同様の傾向であった。一方、窒素はモデル材と実用材で異なる傾向が観測されたが、これは、材料の組成の違いによるものと考えられる。フッ素の分布から推定される-OH 基の分布は、実用材は、140 °C 接着のモデル材に、より近い結果であった。また、これらバルク状態の試料では、界面付近での局在等の特徴的な-OH 基の分布は観測されなかった。

バルク試料と同様に、図 1-6-1 に示す微小試験片について、140°C 接着と 180°C 接着モデル材の-OH 基の 1 次元イメージングを実施した。SEM 像および各元素の分布を図 1-4-8 に示す。炭素、窒素、酸素は、バルクのモデル材と概ね一致する傾向であった。炭素、窒素の拡散層幅は、140°C 接着と 180°C 接着どちらも 100 nm 以下であり、接着温度の違いにより拡散層幅の違いは見られなかった。これとは異なり、酸素の拡散層幅は、100 nm 以上と広がっている。さらに、140°C 接着の拡散層幅(187 nm)は 180°C 接着の拡散層幅 (100 nm) より 2 倍程度という結果になった。これらの結果は、140°C 接着試料では未硬化成分が残るために接着界面付近での拡散層が厚くなるためと考えられる。-OH 基に由来するフッ素の分布は、140°C 接着と 180°C 接着どちらも、接着剤と樹脂で大きな違いは見られなかった。

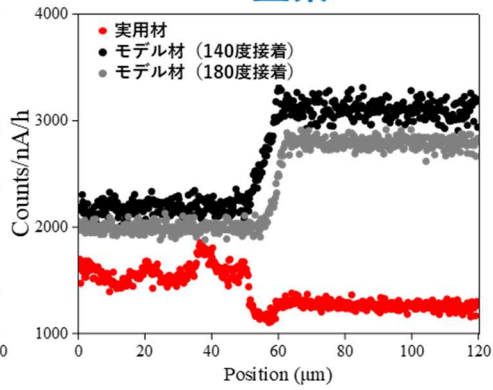
サンプルイメージ



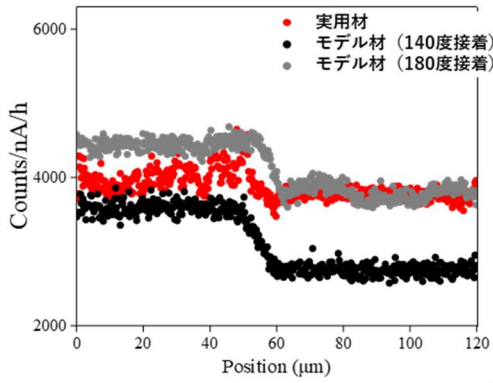
炭素



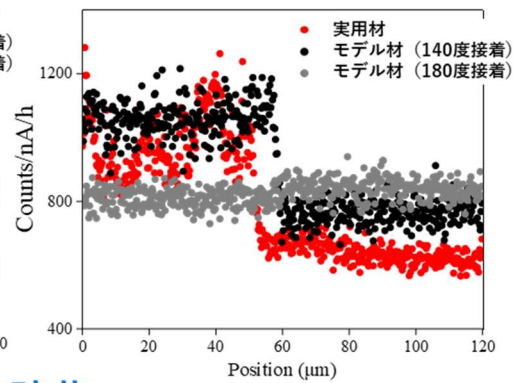
窒素



酸素



フッ素



硫黄

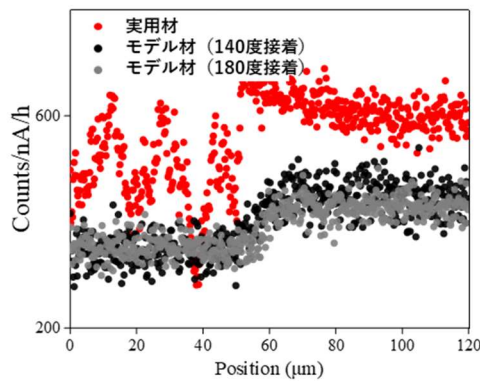


図 1-4-7. 実用材の SEM 像および実用材及びモデル材の元素分布比較 (モデル材の接着剤 : DGEBA/DDS, モデル材の樹脂 : TGDDM/DDS)

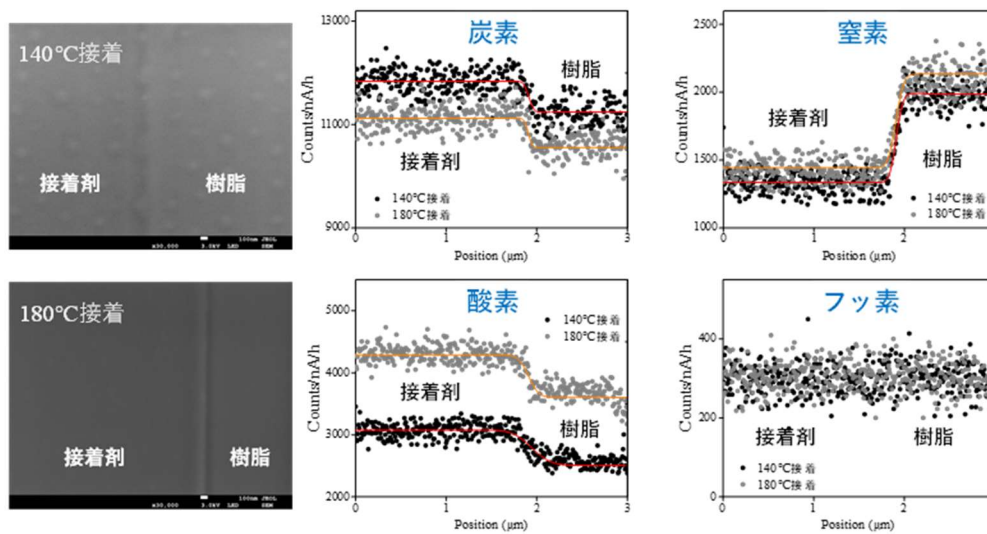


図 1-4-8. モデル材 (180°C接着および 140°C接着) で作製した引張微小試験片 (①-6) の SEM 像および各元素の分布

(3) シリコン汚染塗布サンプルの計測

接着界面の強度低下の主要因である Weak Bond (弱結合) の発生メカニズム解明に向けて、シリコン汚染分布計測と水分子分布計測を行った。シリコン汚染分布計測では、接着界面に対して塗布するシリコンの濃度を変えたモデル接着試料を作製し、その試料を引張微小試験片に加工した。汚染塗布引張試験前に接着界面のシリコン分布を測定した。シリコン汚染有りとなしの場合の SEM 像、およびシリコン分布計測結果の一例を図 1-4-9 に示す。シリコン汚染が無い試料に関しては、接着界面でシリコンは検出されず、シリコン汚染が有る試料に関しては、接着界面にシリコンが局在しているのが分かる。この結果から、本分析装置では、0.1 at%程度の精度でシリコン汚染の検出が可能であることが分かった。この分析手法を用いて、シリコン汚染濃度の異なる試料を分析し、接着界面にあるシリコンの量を評価した (図 1-4-10)。シリコンの塗布量が増加するに従い、接着界面でのシリコンの量が増加していることが分かる。一方で、同一の塗布量でもシリコン量は大幅にばらついており、接着界面内でシリコンの粗密があることが分かる。その後、微小引張試験片の強度試験を行うことで、シリコン量に対する強度低下の影響を評価することに成功した。この比較分析の結果は、微小試験片の報告を参照いただきたい。

次に実用材料接着の各シリコン塗布量に対する界面付近のシリコン分布を観察した (図 1-4-11)。観察の結果、接着剤中にもシリコンが観察された。また、接着強度が低下する 31mg/m² 塗布のものは界面にシリコンが集まっており、その箇所でも微小な剥離が見られた。これは汚染による強度低下の一因と考えられる。

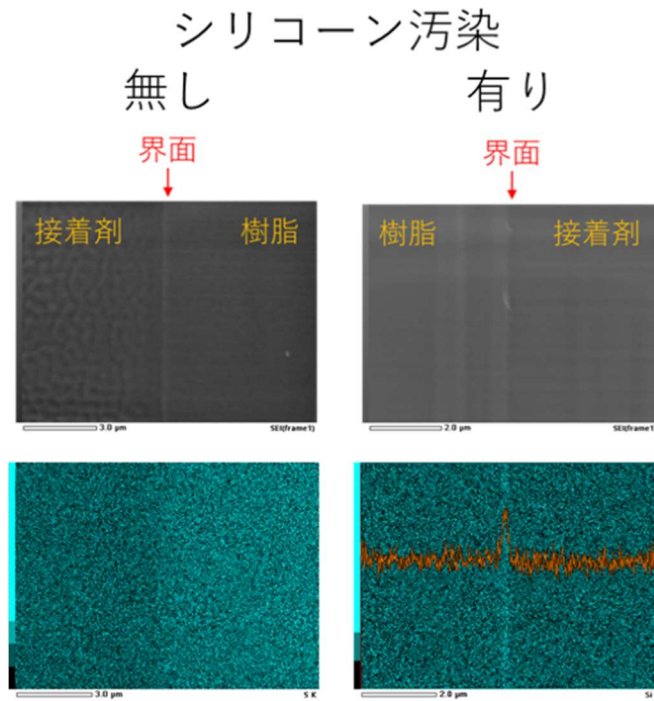


図 1-4-9. ミクロンサイズ微小機械試験片の接着界面付近の SEM 像およびシリコン分布計測結果。シリコン汚染がある右側の図では、接着界面に線が見られ、縦方向に積分したシリコンの一次元分布(オレンジの実線)では、界面にピークが見られる。

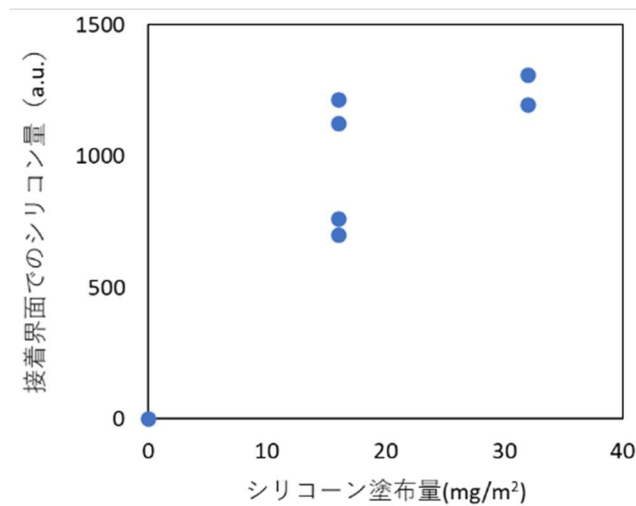


図 1-4-10. シリコン塗布量に対する接着界面でのシリコン量

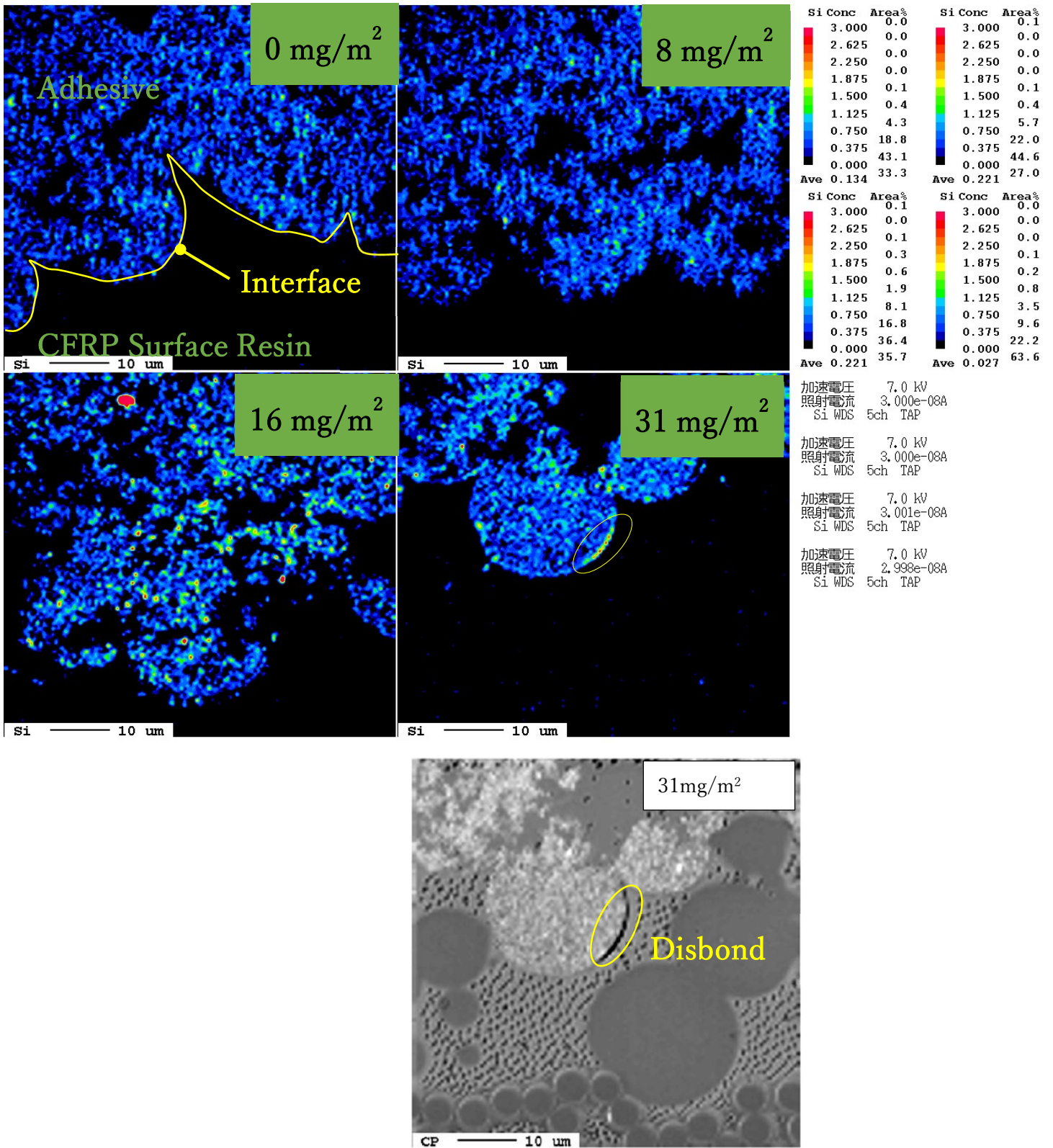


図 1-4-11. 実用材料の汚染塗布接着界面におけるシリコン分布状況

(4) 水分子の分布計測

水分子分布計測では、水を吸湿させたモデル材および実用材を作製し、本分析装置を用いて比較分析を実施した。180度接着のモデル材に対して、飽和するまで水を吸湿させた試料の各元素の分布測定結果を図1-4-12に示す。未吸湿のサンプルでは、酸素量は、接着剤の方が多く、樹脂が少ない。一方で吸湿サンプルでは、酸素量が接着剤と樹脂ではあまり違いが無い。この結果の比較から接着剤側に比べ、樹脂側での水分子の吸収が多いことが分かる。また、接着剤側の接着界面付近1 μm の領域では、接着剤の界面付近以外より、酸素量が低下しており、水の吸湿量が低いことが分かった。試料の種類により多少の水分子分布の違いは見られた。このような違いに反して、水吸湿させた試料の強度試験結果では、優位な強度低下は見られておらず、接着界面付近で水分子の分布は一様ではないものの、接着強度には大きく影響していないことが明らかになった。

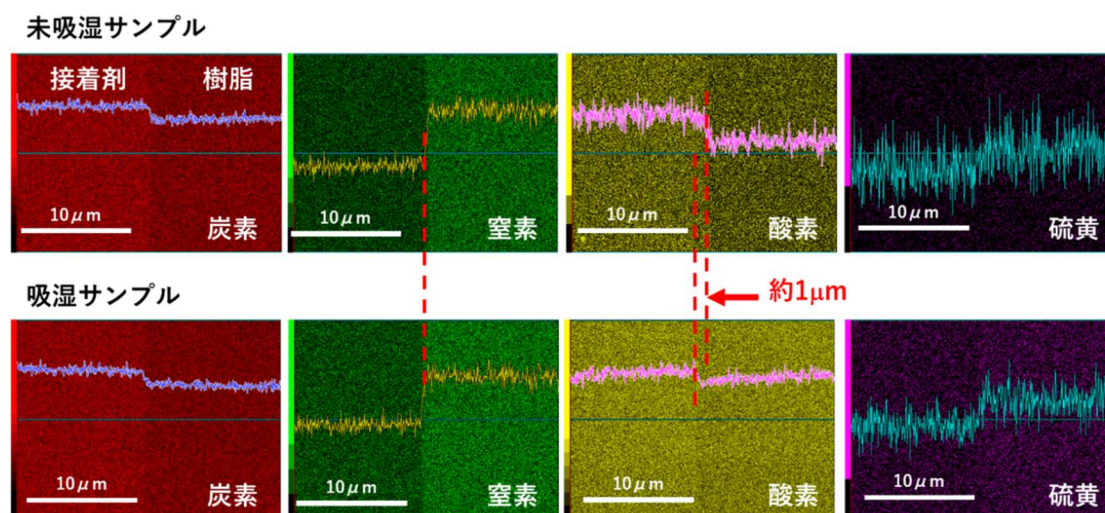


図1-4-12. 未吸湿および吸湿させた試料の各元素の分布

①接着力発現メカニズムの理解

①-5：クーポン強度試験による界面強度データ取得（担当：三菱重工業株式会社）

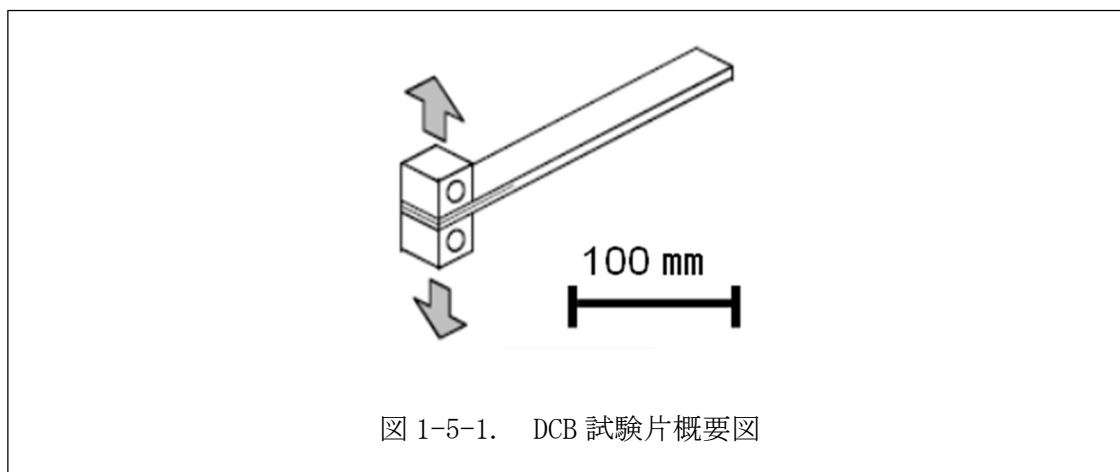
1. 目的、概要

通常サイズ（接着部が 200mm×25mm 程度を想定）のクーポン強度試験により、接着界面のモード I 破壊靱性等を取得し界面強度を評価した。母材強度の影響を排除し選択的に界面強度を取得するため、プロジェクトの前半では難接着材である熱可塑性樹脂（PEEK）に対し、接着に適した官能基を導入できるプラズマ処理レベルをコントロールすることで界面強度取得を図った。研究進捗に伴い、プラズマ処理及び接着時加熱で増加する表面凹凸の影響で、表面分析による官能基の定量が困難となる課題が判明したことに加え、①-7（分子シミュレーション）の検討の中で、PEEK 樹脂の分子構造のモデリング難度が高いことが分かったため、プロジェクトの後半は熱硬化性（エポキシ）母材モデル樹脂を主対象としてデータ取得を行った。

2. 熱可塑性（PEEK）母材モデル樹脂を用いた界面強度データ取得

(1) 強度試験

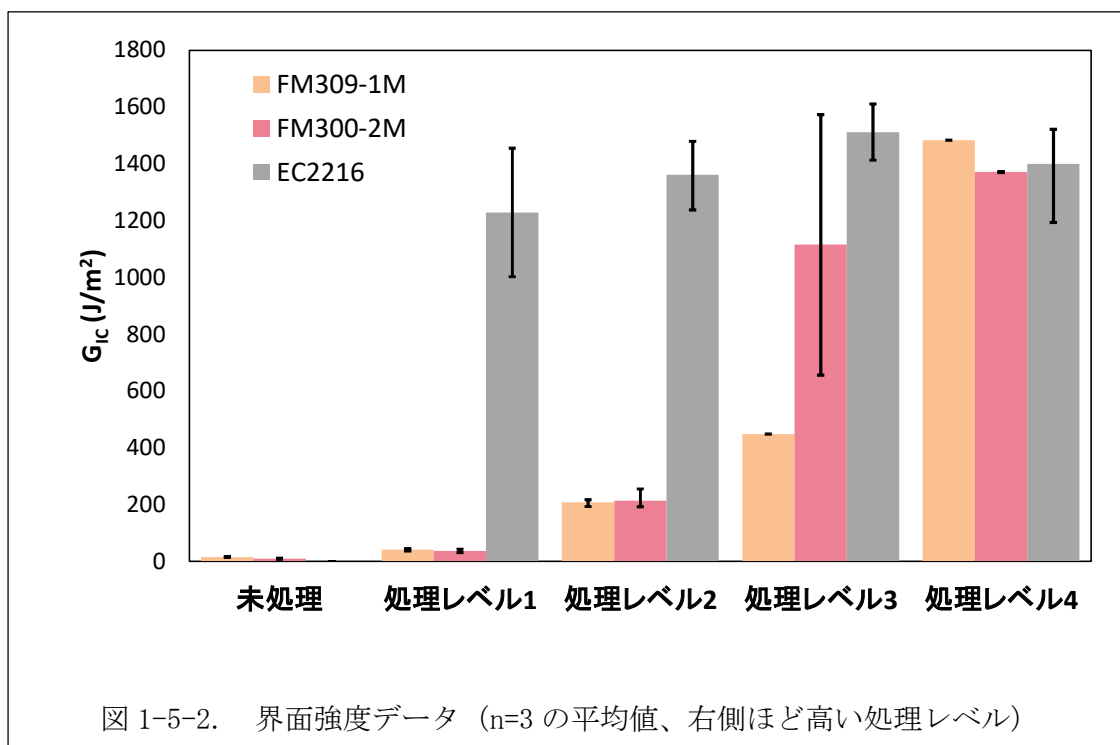
PEEK 母材モデル樹脂を用いて、母材での早期破壊を起こさずにモード I 破壊靱性(G_{Ic})が取得可能な図 1-5-1 に示すようなダブルカンチレバービーム (DCB) 試験片を設計、試験片形状を長さ 160 mm 以上、幅 20 mm、厚さ 4 mm に設定することで、母材割れによる早期破壊を抑制できることを確認した。



PEEK 母材モデル樹脂に対して、水素結合等を形成可能な官能基の表面への導入量を変化させることをねらい、プラズマ処理レベルを未処理を含め 5 水準で変化させて、接着サンプルを製作した。ここで、プラズマ処理は、大気圧プラズマ装置 Tough Plasma FPE20（フジ機械）を使用して、窒素、酸素混合雰囲気下で一定のノズルワーク間距離（5 mm）の下、処理速度と回数を変えて処理レベルを変化させた。接着剤としては硬化

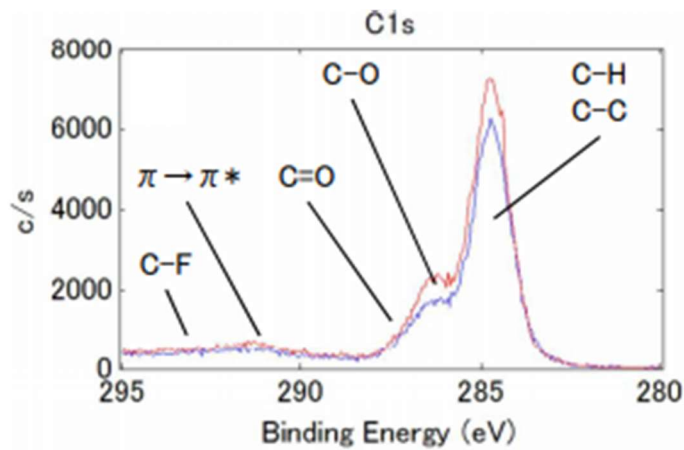
温度の異なる 3 種類の実用接着剤、FM309-1M (180°C硬化タイプ) 及び FM300-2M (120°C硬化タイプ) (共に Solvay 社製)、EC2216 (3M 社製、常温硬化タイプ) を使用した。

接着サンプルから試験片形状で切り出し、ASTM D5528 に準拠した DCB 試験により取得した G_{IC} データを図 1-5-2 に示す。 G_{IC} 値算出には、き裂進展距離 50 mm 区間に相当する荷重-変位カーブの面積から求める面積法を用いた。各条件に対して試験回数 $n=3$ とした。全体として、プラズマ処理レベルが強くなるにつれて G_{IC} が増加する傾向がみられる。また、接着剤の硬化温度が低いほど、低い処理レベルでも大きな G_{IC} の増加がみられる。ここで、何れの接着剤についても、 G_{IC} が 1000 J/m² 未満の場合の破壊モードは界面破壊であった。1000 J/m² を超える処理レベルにおいても破壊モードは界面破壊または界面破壊と接着剤凝集破壊の混合であった。

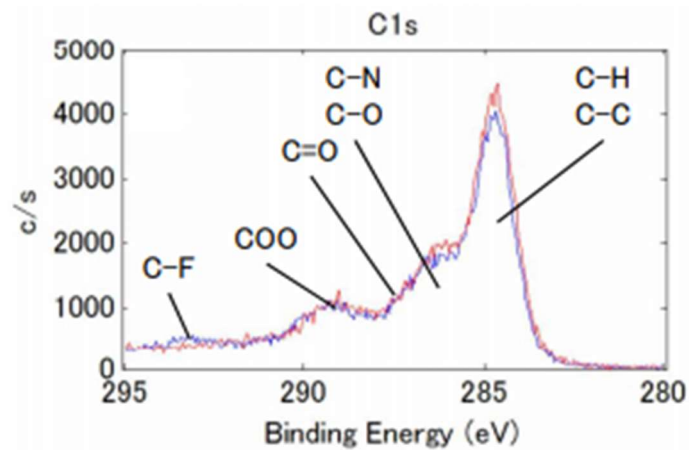


(2) プラズマ処理レベル変化による接着前の表面官能基量の評価

X 線光電子分光 (XPS) 装置 PHI5000 (アルバック・ファイ) を用いて、PEEK 母材モデル樹脂にプラズマ処理を施して表面官能基量の評価を行った。2 項のプラズマ処理レベルのうち、未処理と処理レベル 4 について C1s スペクトルの比較を図 1-5-3 (赤線) に示す。なお、プラズマ処理したサンプルの XPS 測定は、処理直後に真空容器に保管したうえで、24 時間以内に行った。図中には各官能基に対応するスペクトルピークを示しており、プラズマ処理により COO 結合に対応したピークの顕著な増加がみられる。よって、今回適用したプラズマ処理により導入される接着に適した官能基は、水酸基 (图中 C-O に対応) よりもカルボン酸が主体であることが示唆される。



(a)



(b)

図 1-5-3. プラズマ処理有無による C1s スペクトル比較 : (a) 未処理、(b) 処理レベル

4

そこで、カルボン酸に注目して、C1s スペクトル波形分離により、全炭素結合に占める COO 結合の割合を、未処理と処理レベル 1、3、4 について比較した (図 1-5-4 青色棒グラフ)。未処理と処理レベル 4 に関しては明らかな相関がみられたが、中間の処理レベルについては、相関がみられなかった。この理由として、加熱硬化の場合、加熱により接着時点での母材表面官能基量が接着前から潜り込み等のため変化する可能性が考えられた。このことから、真空下で 180 °C で 30 分加熱処理した後で、C1s スペクトルを取得し、波形分離により COO 結合の割合を比較した。その結果、図 1-5-4 赤棒グラフに示すとおり、加熱により全ての処理レベルに対して COO 結合の割合が減少したのと共に、処理レベル 1 と 3 に対する COO 結合の割合にも有意差が確認され、180 °C 硬化タイプである FM309-1M の強度データとの間により大きな相関性がみとめられるようになった。

加熱により COO 結合の割合が減少した原因としては、熱可塑性樹脂表面について知られる分子運動による極性基の内部への潜り込みの可能性が挙げられる。さらに、処理レベル 1 と 3 で加熱前に同等であった COO 結合の割合の減少量に差異が生じた理由について、上述の潜り込みやすさに影響しうる深さ方向の COO 結合導入度合いに違いがあった可能性が考えられる。これを検証するため、スパッタにより表面を削りながら深さ方向のスペクトル測定を試みた。しかしながら、**図 1-5-5** の原子間力顕微鏡 (AFM) による表面トポグラフィ画像とそこから算出された**表 1-5-1** の自乗平均粗さ Ra に示されるように、処理レベルの増加に伴い表面凹凸が増大し、スパッタによる測定結果に大きな影響を及ぼしたことが主因となり、議論に値する結果が得られなかった。

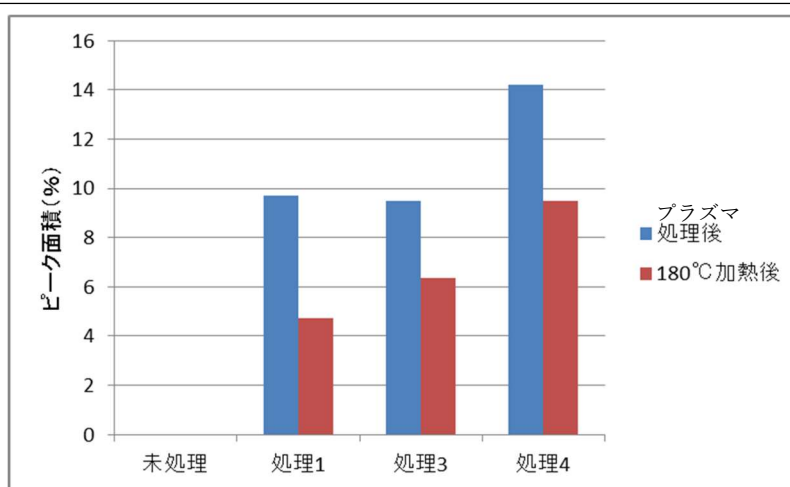
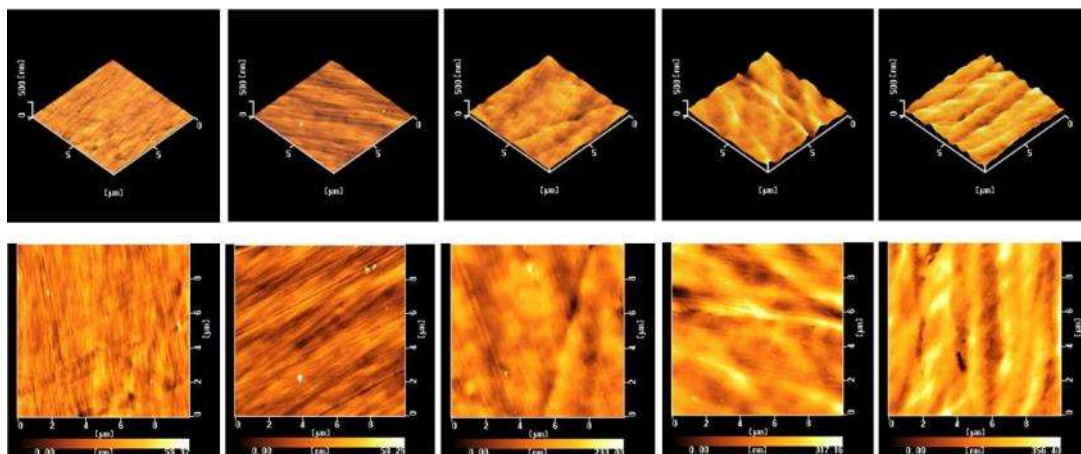


図 1-5-4. 加熱による COO 結合割合の変化
(右側ほどプラズマ処理レベルが高い)



(a) (b) (c) (d) (e)

図 1-5-5. プラズマ処理レベルによるトポグラフィ変化: (a)未処理、(b)処理レベル 1、(c)処理レベル 2、(d)処理レベル 3、(e)処理レベル 4

表 1-5-1. プラズマ処理レベルによる表面の自乗平均粗さ

	未処理	処理レベル 1	処理レベル 2	処理レベル 3	処理レベル 4
Ra (nm)	3.89	5.03	20.1	34.6	41.1

3. 熱硬化性（エポキシ）母材モデル樹脂を用いた界面強度データ取得

エポキシ樹脂とアミン系硬化剤との硬化では、架橋反応に伴い水酸基が生成し、接着に寄与することが予想される。硬化度が低い場合、水酸基の量が乏しくなり、化学的相互作用に基づく界面強度が低下する可能性がある。そこで、硬化度を変えることで、熱硬化性母材モデル樹脂に対する界面強度のコントロールを試みた。

(1) DCB 試験

モデル母材樹脂の接着サンプルを用いた DCB 試験では、母材が樹脂単体では強度が低く試験途中の早期破壊によりデータ取得が困難であったため、モデル母材の複合材化（炭素繊維の混入による補強）を試みた。平織炭素繊維織物（G0904D1070TCT:Hexcel）を 10 層直交積層（2 mm 相当）し、真空脱泡したモデル母材樹脂を 110-120 °C で Vacuum Assisted Resin Transfer Molding (VaRTM) 法により含浸させ、135 °C × 120 分で一次硬化後、180 °C × 120 分ポストキュアを行い、CFRP 母材を作成した。接着面にはポリエステル系ピールプライを適用した。ピールプライを剥離し、モデル接着剤を適用し 4 水準の硬化温度（130 °C、140 °C、150 °C、180 °C）で接着剤の硬化度を変えることにより、界面強度レベルのコントロールを図った。接着剤硬化保持時間は 120 分、接着層厚さは 1 mm を目標に各条件で接着後、2 体ずつ DCB 試験片を切り出し、ASTM D5528 に準拠した DCB 試験により G_{IC} を取得した。硬化温度と G_{IC} （2 体の平均値）との関係を **図 1-5-6** に示す。硬化温度が低くなるにつれて G_{IC} が低下する結果が得られた。**表 1-5-2** に代表的な破面写真を示す。光学顕微鏡による観察により、180 °C では接着剤を挟んだ両側の母材表層をき裂が往復しながら進展する破壊モードであった。また 130 °C では接着層の凝集破壊であった。示差走査熱量測定（DSC）残存発熱量に基づくモデル接着剤硬化温度と硬化度の関係（**図 1-5-7**）から、130 °C では硬化度が 40 % 程度と明らかに低く、接着剤の靱性が十分に発現しなかったものとみられる。一方、150 °C と 140 °C 硬化では、凝集破壊に混じって、破面拡大写真に示した白線部において接着前処理として適用したピールプライの繊維の跡が確認でき、一部での界面破壊が示唆された。しかしながら、割合が乏しいため本試験の評価結果を界面の強度として扱うのは不適切とみなした。

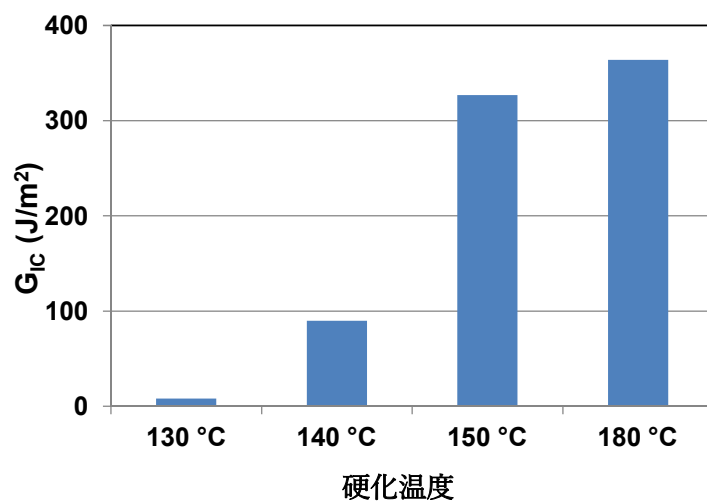


図 1-5-6. 硬化温度と G_{IC} との関係

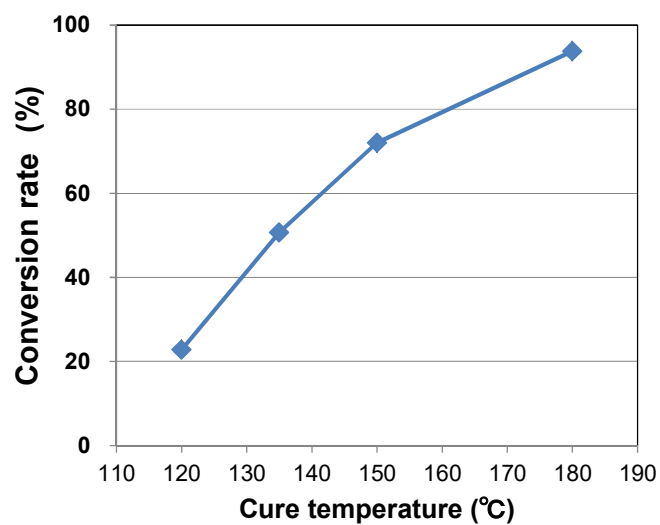
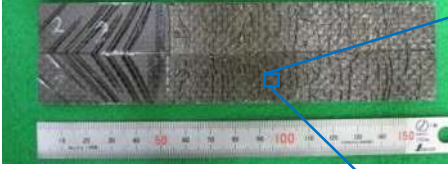

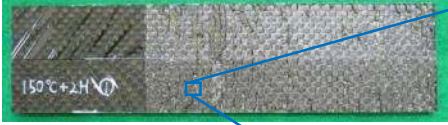

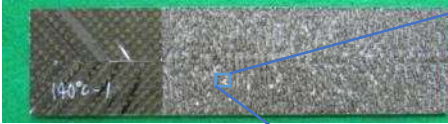





図 1-5-7. モデル接着剤の硬化温度と硬化度との関係

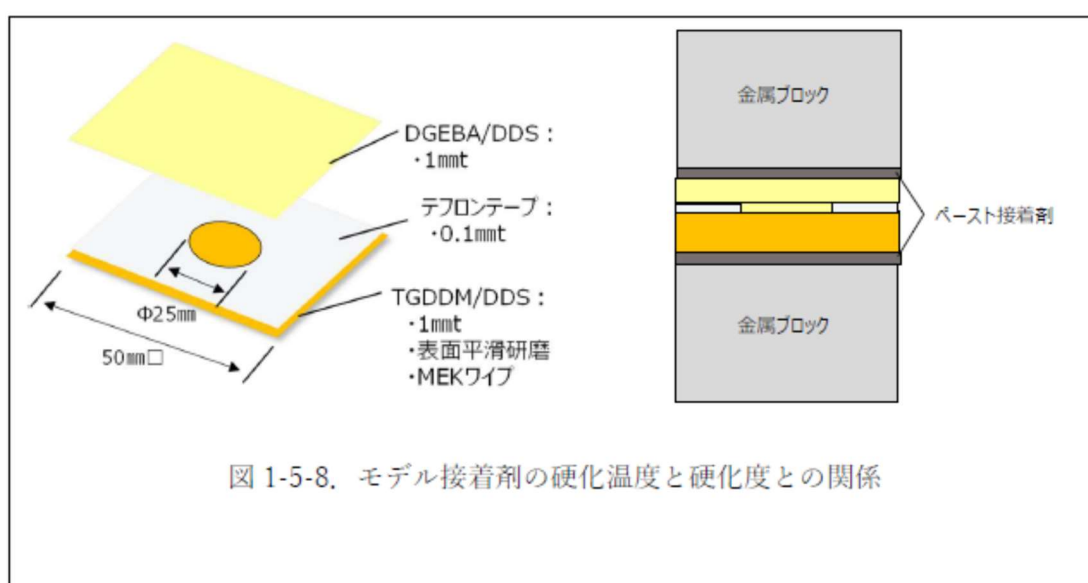
表 1-5-2. 各条件での代表破面写真

硬化温度	破面	
180 °C	 <p data-bbox="411 629 533 663">母材破壊</p>	
150 °C	 <p data-bbox="400 913 810 999">接着剤凝集破壊＋一部界面破壊 (○印と矢印部)</p>	
140 °C	 <p data-bbox="411 1200 821 1285">接着剤凝集破壊＋一部界面破壊 (○)</p>	
130 °C	 <p data-bbox="411 1547 612 1581">接着剤凝集破壊</p>	

(2) マクロ面外引張り試験

DCB 試験では炭素繊維やピールプライの影響を排除しきれないため、より単純にモデル材界面強度を評価し、かつ①-6 のミクロスケール引張試験結果との比較を可能とするような試験方法として、マクロスケールの面外引張り試験を行った (図 1-5-8, 図 1-5-9)。接着硬化は DCB 試験で顕著な違いがみられた 180℃と 140℃の 2 条件とした。

140℃接着では DCB 試験と同様に 180℃硬化と比べ大きな強度低下 (約 40%減) が示された。



①接着力発現メカニズムの理解

①-6：マイクロサイズ強度試験（担当：国立研究開発法人 産業技術総合研究所）

1. 微小試験片作成手法の検討

微小な接着界面を有する試験片を作製し、引張試験を行うことによって極小領域の引張強度を評価することが可能となる。バルク試験において界面剥離の大きな要因となりうる局所的な汚染、マイクロボイド、未接着領域等が影響しない、本質的な引張強度の評価が可能である。この微小機械試験と破断後の破面の分析や試験前の界面付近の構造分析と組み合わせることで、引張強度と界面状態の直接比較が可能となる。このような実験を実施するために、ミクロンサイズの試験片をバルク接着試料から切り出す技術、その微小試験片の機械試験を実施するための技術を開発した。

試験片形状としては、界面に均等な引張応力を印加可能な引張試験片と、曲げ応力を印加可能な曲げ試験片とし、レーザー粗加工、集束イオンビーム（FIB）精密加工、イオンミリング表面クリーニングを組み合わせることで微小試験片を作製した。

集束イオンビーム（FIB）加工による微小試験片の作製では、ナノメートルの精度で形状とサイズを均一に作製でき、形状やサイズのばらつきに起因する接着界面強度のばらつきを抑えられると期待される。また、(1)数10 μm サイズの角柱に加工すると、接着界面に欠陥が無い試料を選ぶことができる、(2)被着材/接着剤界面を一つのみ有する突き合わせ継ぎ手構造であるため、接着界面を2つ有する被着材/接着剤/被着材構造のラップ・ジョイントと比較して計算との比較が容易である、(3)ラップ・ジョイントのように曲げモーメントの発生がないという多くの利点がある。さらに、局所的に微小試験片を切り出すことから、正常と思われる接着界面について、接着強度の均一性評価や、Weak Bondの発生の有無も検出可能と考えられる。

以上のような特徴を有する微小試験法であるが、従来、微小試験片のFIB加工には一週間程度（旧FIB装置では1か月程度）の長時間が必要なことから、実用上の課題があった。そこで、波長515 nmのナノ秒レーザーによる粗加工を試みた。その結果、図1-6-1(a)のような粗加工を1本辺り10秒で完了することができた。その後、このレーザー粗加工試験片をFIBにてナノメートルスケールで精密追加加工を行い、図1-6-1(b)のような形状の試験片を作製した。その後、後述するイオンミリングによるイオン照射損傷層を除去する最終仕上げを行うことで引張試験片や曲げ試験片を作製した。結果、1日程度でサンプル加工を可能とした。

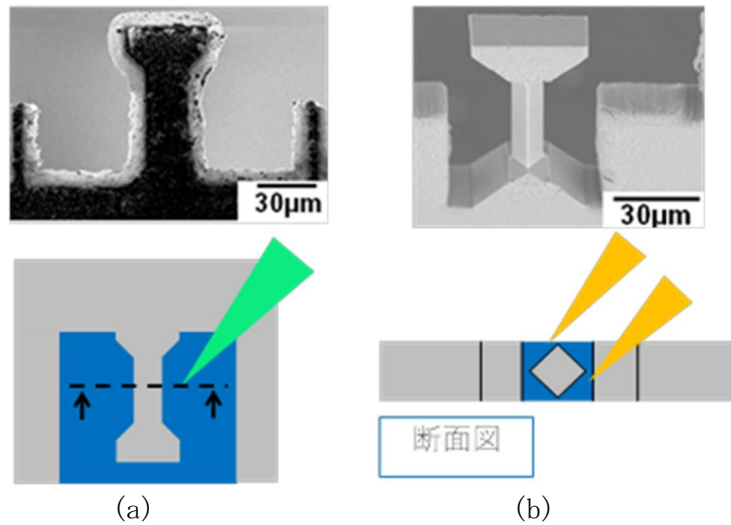


図 1-6-1. 微小試験片作製工程。(a)下の模式図青色部分をレーザー粗加工で除去して上の粗加工状態となる。(b)FIB 精密加工により仕上げた角柱ゲージ部 ($10 \times 10 \times 30 \mu\text{m}^3$) および引張試験用グリップ部。下断面図は FIB 加工の方向を示す。

2. FEM 解析による試験片形状の最適化

1つの接着界面を持つ引張試験片は、接着層と母材で剛性が異なることから、引張試験において接着界面に応力集中が発生すると考えられる。一方で、引張試験片の根本部分にも応力集中が発生する。試験片のゲージ部を短くした場合にはそれぞれの応力集中成分が重なり合い、引張強度を正確に評価できない恐れがある。しかしながら、ゲージ部を長くすれば FIB による試験片の加工に長時間が必要となる。そのため、試験片の最適な形状を決定するため、有限要素法 (FEM) を用いて応力分布解析を行った。その結果を図 1-6-2 に示す。図中央のゲージ部長さを $30 \mu\text{m}$ とした試料で、その応力分布が試料中心の $20 \mu\text{m}$ 幅において一定になっており、この範囲に接着界面が位置すれば界面強度が正確に評価できると考えられる。

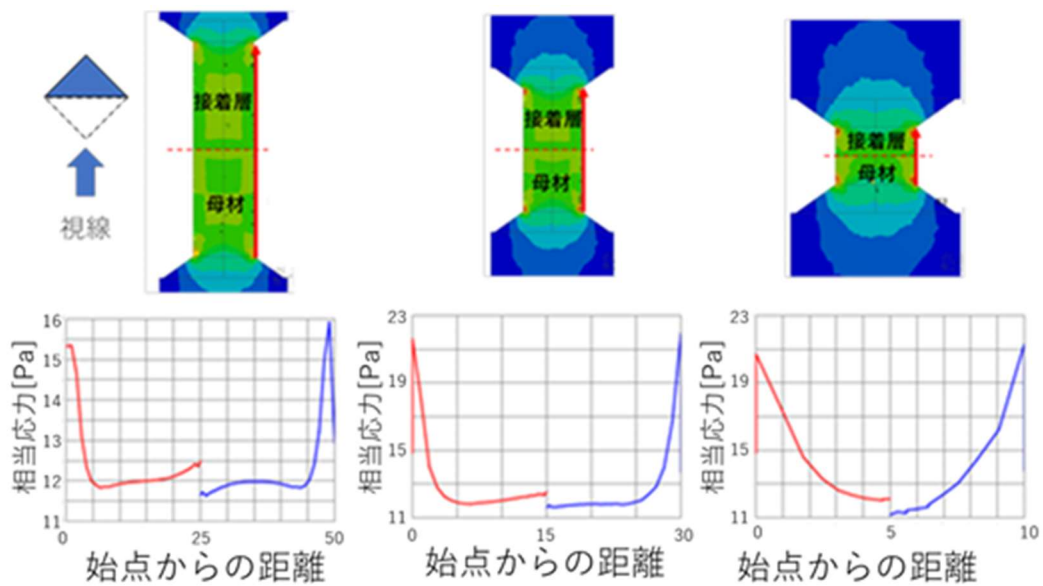


図 1-6-2. 様々な長さの試験片に引張応力を付加した場合の試験片表面の応力分布を示した有限要素解析結果

接着強度が高い正常接着界面については、母材の強度が増す微小引張試験においても接着剤中の破壊である凝集破壊が起こり、接着界面での破壊である接着破壊が起こらない。このため、接着強度の評価が行えないという課題があった。そこで、引張試験とは異なる評価手法として、微小曲げ試験を試みた。図 1-6-3 には片持ち梁試験片に 55 mN の押し込み荷重を印加したときの FEM による応力解析結果を、図 1-6-4 には両持ち梁試験片に押し込み荷重を印加したときの応力解析結果を示す。この解析結果から、どちらの試験片においても十分な応力を界面付近に印加できるものの、両持ち梁試験片についてはインデンテーション位置と界面位置が近く、インデンテーションによる応力が界面に加わる応力へ影響を及ぼす可能性が考えられるうえ、作製の利便性の観点からも片持ち梁による微小曲げ試験の実施を決定した。片持ち梁試験片において、梁の根元部分に界面が存在する場合には、局所的に勾配を持った引張応力を界面近傍に印加することができ、その結果、微小曲げ試験において界面付近での剥離による接着強度の算出が可能であると期待される。

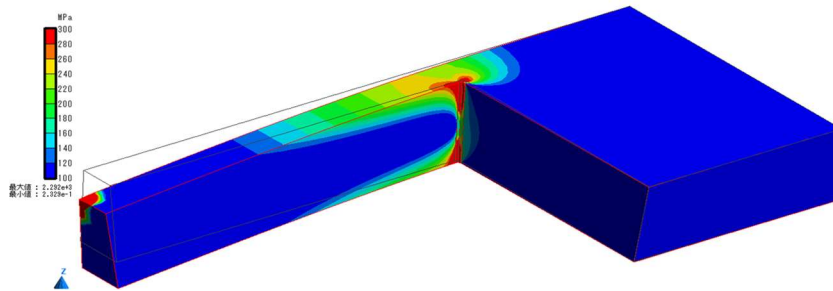


図 1-6-3. 55 mN の押し込み荷重を印加したときの FEM による応力解析結果

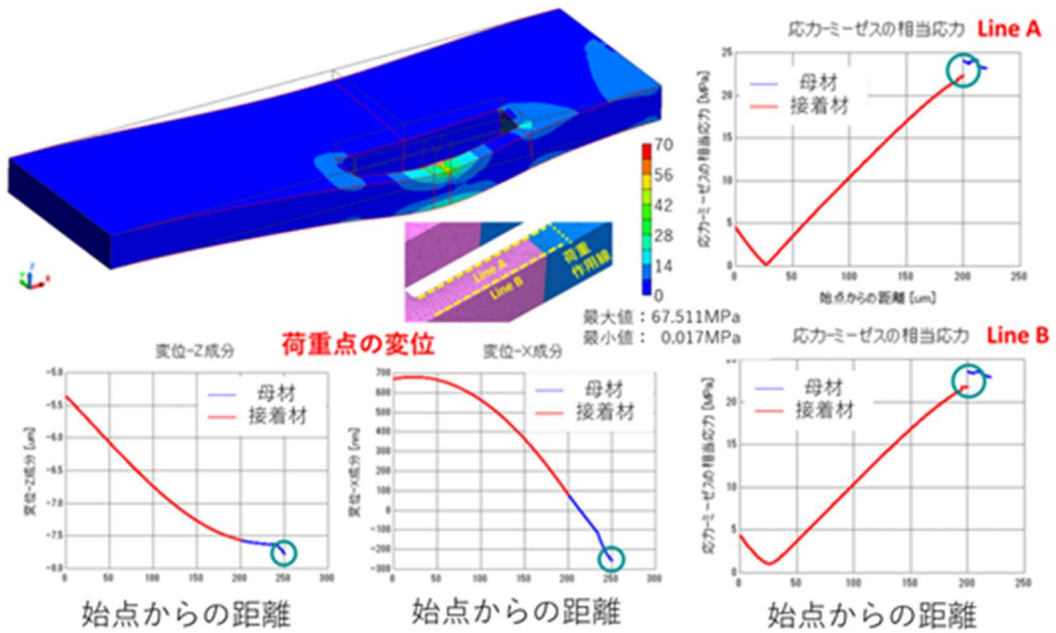


図 1-6-4. 両端固定曲げ試験片において荷重を负荷した場合の応力と変位の解析結果

3. FIB 加工による表面ダメージ層除去

FIB による試験片作成においては試験片表面への FIB によるダメージ層が発生することが避けられない。FIB では加速した Ga イオンを試料に照射し、試料を精密加工するが、照射された Ga イオンは一部試料内部数 10 nm 程度入り込み分子結合が切断された表面層が生成される。また、照射による熱の発生によって高分子が変質することも考えられる。これらの影響を調査するため、様々なドーズ量で FIB の照射を行った PEEK 試験片表面を、微小硬度試験機を用いて評価した結果を図 1-6-5 に示す。硬度については大きな変化は確認できないが、剛性について、深さ 1 ミクロン程度までどの電流量での照射でも未加工よりも低い値が確認でき、何らかの変質が起きていることが示唆される。これら変質層の除去のため、本研究では表面ダメージ層を除去するイオンミリング装置を導入した。変質層の厚みを見積もるために、FIB で用いる Ga イオンとイオンミリングで用いる Ar イオンをエポキシに照射した場合の Transport of ions in matter (TRIM) ソフトウェアによる飛程シミュレーションを実施した (図 1-6-6)。Ga イオンは試料内部数 10 nm まで侵入するのに対し、Ar イオンはわずか 3 nm 程度までしか侵入していないことから、Ga イオンによる変質層を Ar イオンで除去することで、ダメージ層を 2~3 nm 程度に低減できると見積もられる。低加速 SEM では、約 10 nm の表面層領域からの X 線発光を観測するため、2~3 nm のダメージ層を避けて分析が可能である。微小試験片中央の接着界面の分光測定を事前に実施でき、その後に機械試験を実施することにより、化学結合状態と接着界面強度の相関関係を評価できると期待される。この方法は、従来のように多数の試験片を統計処理するという方法に比べて、一対一の対応ができ、統計的手法に変わる新たな接着界面評価法として期待される。

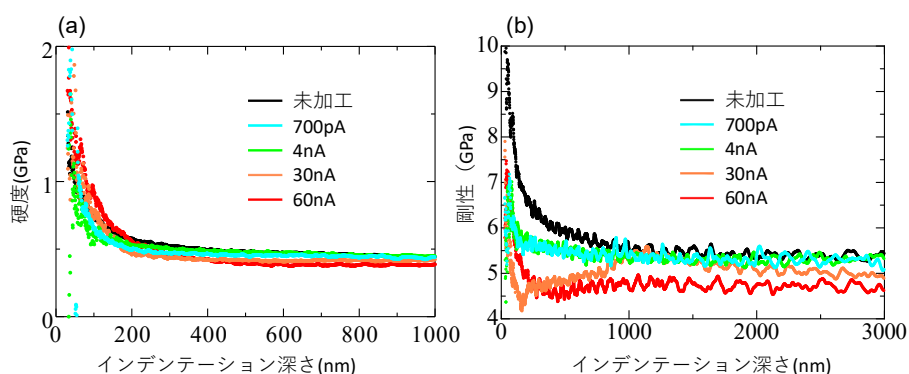


図 1-6-5. FIB 照射した PEEK 表面の (a) 硬度の深さプロファイルと (b) 剛性の深さプロファイル。電流量を 700 pA から 60 nA まで変化させ 10 分照射した。

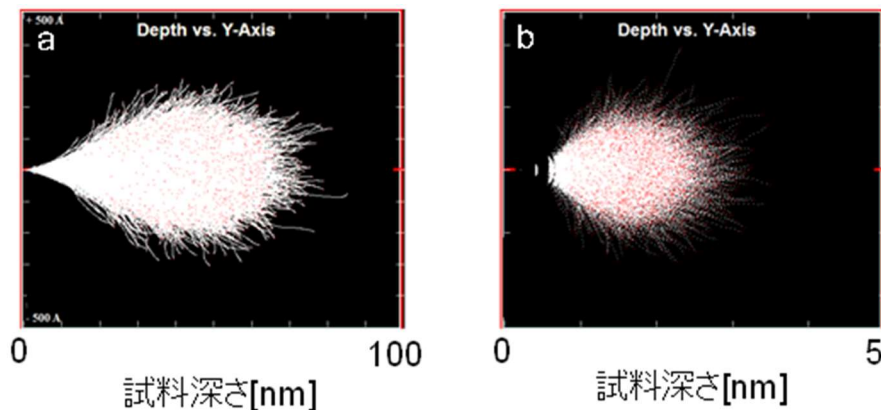


図 1-6-6. TRIM によるエポキシ中のイオンの飛程シミュレーション結果。
(a) 30 kV Ga イオンと (b) 100V Ar イオン。

4. 微小試験片作成手法の確立

前述したように、微小試験片の作製において、従来 FIB 加工のみで約 1 週間かけて作製していたが、ピコ秒パルスレーザー粗加工と FIB を組み合わせることによって FIB の加工時間を大幅に短縮し、1 試料につき 1 日程度で微小試験片の作製が行えることを確認した(図 1-6-7)。また、イオンポリッシャーを用いることによって FIB 加工によるダメージを低減することに成功し、イオンポリッシュが無い場合に観察される微小試験片表面でのクラック発生を抑制することに成功した。図 1-6-8 に示す通り、イオンポリッシュを施すことによってクラックの発生(赤矢印の応力降下)を抑制できていることが確認できる。

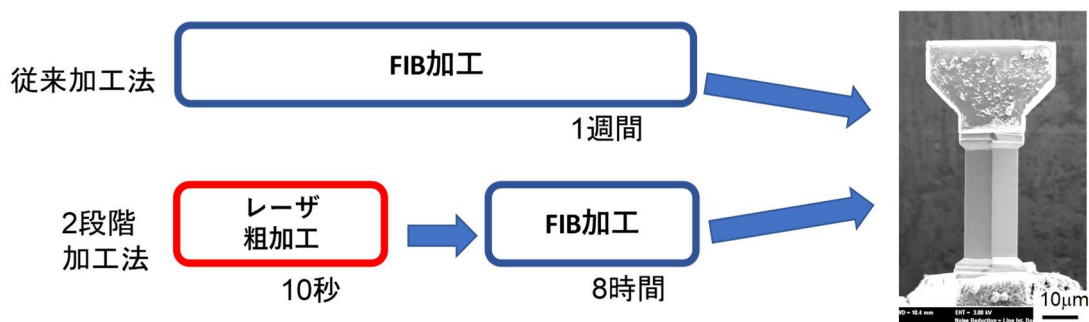


図 1-6-7. 2段階加工法による引張微小試験片作製の手法

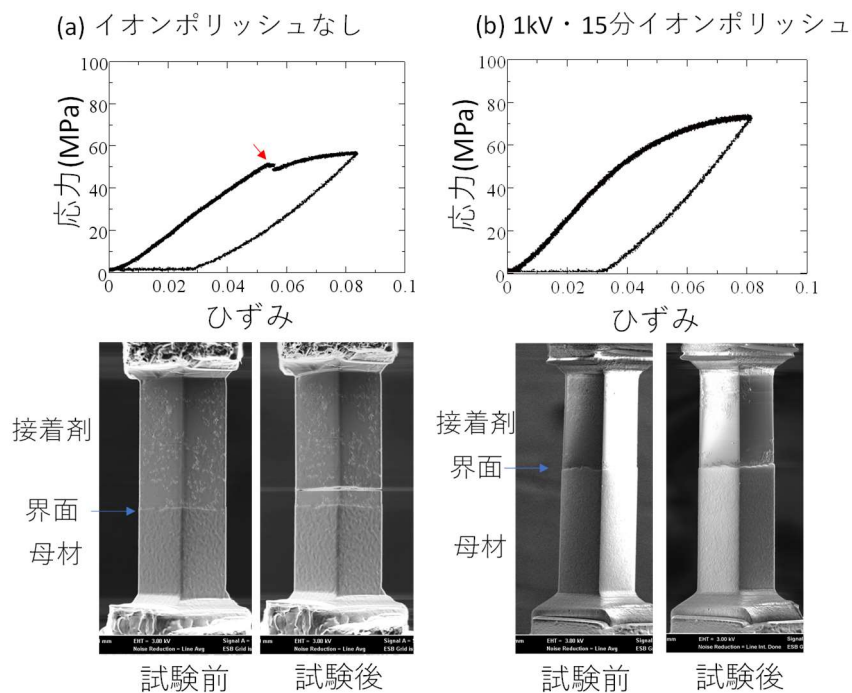


図 1-6-8. イオンポリッシュなし(a)とイオンポリッシュあり(b)の場合の微小引張試験結果

確立した微小試験片作製手法を用いて、接着強度の低い PEEK 試料の正常接着領域とウィークボンド領域から切り出した微小引張試験片による強度評価を実施した。試験片は、PEEK-実用接着試料および PEEK-モデル接着試料について、富士電機製 FPE20 を用いて接着前に PEEK 表面 4 mm 上からプラズマ処理を施した正常接着領域とプラズマ未処理のウィークボンド領域を準備した。強度比較を行った結果を表 1-6-1 および図 1-6-9 に示す。この結果から、両試料ともに、プラズマ処理(40 mm/s および 4 mm/s)材は、プラズマ未処理材に比べて、接着強度が高いことを確認できる。以上のことから、正常接着領域とウィークボンド領域から切り出した引張強度の比較を可能とした。

表 1-6-1. 正常接着領域と Weak Bond 領域から切り出した引張強度の比較

PEEK—実用接着試料	試験結果	PEEK—モデル接着試料	試験結果
プラズマ未処理	55MPaで界面剥離	プラズマ未処理	60MPaで界面剥離
40mm/sプラズマ処理	90~80MPaで界面剥離	40mm/sプラズマ処理	70MPaで塑性変形
4mm/sプラズマ処理	75MPaで塑性変形	4mm/sプラズマ処理	70MPaで塑性変形

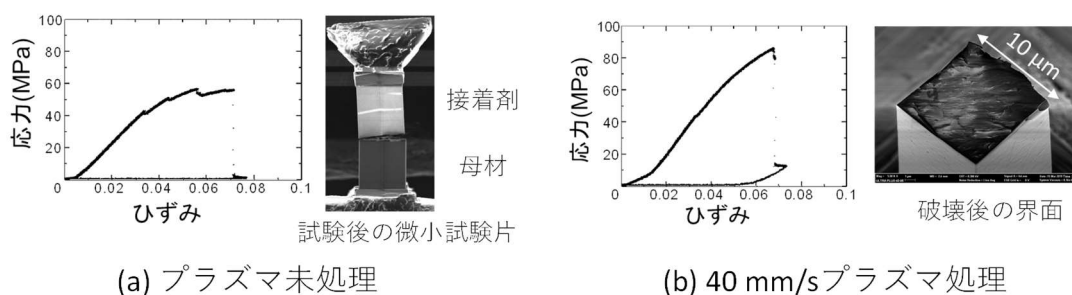


図 1-6-9. PEEK—実用接着試料の微小試験片の引張試験結果。(a) ウィークボンド領域 (プラズマ未処理)、(b) 正常接着領域 (40mm/s プラズマ処理)。

5. ひずみ速度、試験片サイズ変化による剥離強度と接着剤強度の変化

接着剤と母材との界面を含む試験片の引張試験を行う場合、接着剤、母材、接着界面の3つのうち、最も弱い部分で変形が進み、破断に至ると考えられる。そのため、界面が十分に高い強度を持つ場合、その界面強度は測定できない。しかしながら、その強度の大小関係が試験パラメータや試験片形状によって変化すれば、界面強度を測定できる可能性がある。そこで、試験パラメータの中でも特にひずみ速度と試験片サイズについて検討した。PEEK—モデル接着試料を用いて、界面剥離を起こす試料と、接着剤のみからなる微小試験片を作製し、異なるひずみ速度、試験片サイズで引張試験を行った。ひずみ速度を上げることによって、界面強度は低下する一方、接着剤の強度は上昇していることから、ひずみ速度を上げることで界面強度の測定できる範囲を拡大できる可能性を示した。また、試料サイズを縮小させることで引張強度が上昇しており、サイズ効果が考えられる。

6. 界面強度レベルを制御したモデル接着試料による微小強度試験

モデル接着試料において、界面強度に影響を及ぼすと考えられる条件を変化させて接着した試料から微小試験片を作製し、強度試験を行った。微小試験において評価を行った接着条件について表 1-6-2 に示す。

表 1-6-2. 正常接着領域とウィークボンド領域から切り出した引張強度の比較

名称	母材	接着剤	母材表面処理
通常硬化母材接着試料	TGDDM/DDS 180℃硬化	DGEBA/DDS 140, 180℃硬化	平滑研磨
過硬化母材接着試料	TGDDM/DDS 220℃硬化	DGEBA/DDS 140, 180℃硬化	平滑研磨
真空硬化母材接着試料	TGDDM/DDS 180℃硬化	DGEBA/DDS 140, 180℃硬化	研磨無し

被接着体として TGDDM/44DDS を通常硬化（大気中 180℃、2 時間）したもの、過硬化（大気中 220℃、2 時間）したもの、真空硬化（真空中 180℃、2 時間）したものを用いた。これらに、DGEBA/44DDS 接着剤を付けて、140℃と 180℃にて再度硬化させ、計 6 つの条件の試料について微小引張試験を実施した。この結果から、すべての接着試料において、ひずみ速度が増加すると引張強度が上昇する傾向が見られる。破壊形態に注目すると、TGDDM/44DDS 母材通常硬化-DGEBA/44DDS180℃接着硬化（モデル材 180℃接着試料）の条件では、界面付近での凝集破壊と界面剥離の混合破壊が確認されず、接着剤層で凝集破壊した。一方、モデル材 140℃接着試料や他の条件では半数程度が界面付近で破壊した。この原因は不明であるが、真空硬化 TGDDM/44DDS 母材試料は、大気中硬化 TGDDM/44DDS 母材試料に比べて引張強度が低い傾向にあることが分かった。これは、母材表面性状の差が影響しているかもしれない。すなわち、大気中硬化 TGDDM/DDS 母材試料は、表面を平坦にするために機械研磨しており、分子鎖が切断された表面を有している。一方、真空硬化 TGDDM/DDS 母材試料は、このような界面性状の違いが、接着強度に影響する可能性があると考えられる。

接着強度が高い正常接着界面については、接着界面での破壊である界面破壊がほとんど起こらず凝集破壊となる。このため、接着界面における強度の評価が行えないという課題があった。そこで、引張試験とは異なる評価手法として、接着界面に応力集中が起こると期待される片持ち梁形状の微小曲げ試験を試みた。微小曲げ試験に用いた試験片は、表 1-6-2 の通常硬化母材接着試料に対して接着温度 140℃と 180℃の 2 つと、過硬化母材接着試料に対して接着温度 140℃と 180℃の 2 つの計 4 条件とした。曲げ応力 σ の算出には、図 1-6-10 に示す試験片形状から式(1)～(3)を用いて行った。

$$z_0 = \frac{1}{b + \frac{m_a}{2}} \left(\frac{b^2}{2} - \frac{m_a^2}{6} \right) \quad (1)$$

$$I_x = \frac{ab^3}{3} + \frac{am_a^3}{12} - a(b - \frac{m_a}{2})z_0^2 \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{F(b-z_0)}{I_x}(L-x_2-x_1) \quad (3)$$

微小曲げ試験を行った4種類の接着試料について、界面付近での凝集破壊と界面破壊の混合状態が確認された。一方、モデル材 180℃接着試料や過硬化 180℃接着試料では、半数以上が凝集破壊を発生した。また、モデル材と過硬化接着試料ともに接着温度低下に伴い破壊強度が減少していることから、接着温度減少に伴い接着強度が低下する結果は、微小引張試験と同様となった。

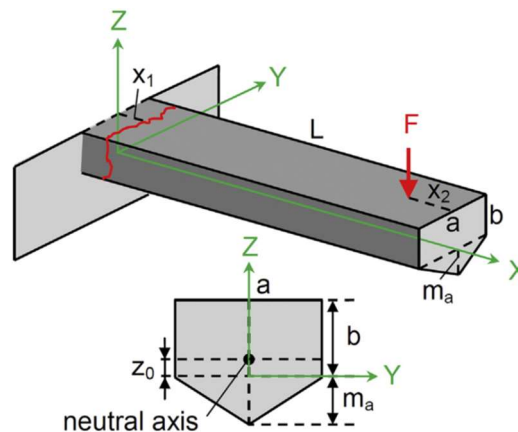


図 1-6-10. 微小曲げ試験片形状および荷重負荷 F の位置

7. 剥離面分析結果

前節で行った微小引張試験において、界面付近で破壊が起こったと思われる通常硬化母材接着試料（140℃接着）、および真空硬化母材接着試料（140℃接着）の破面に対して分析、評価を行った。図 1-6-11 に微小引張試験後の破面と、同条件の試料の接着前表面を SEM 観察した結果を示す。表 1-6-2 に示したように、通常硬化母材は接着前に接着面に研磨を施しており、通常硬化母材表面(図 1-6-11(a))に 140℃で接着を行った試料については、その破面(図 1-6-11(b))にも線状の研磨痕に似た形状が確認できる。一方、真空硬化母材には接着面に研磨を行うことなく、硬化したままの表面(図 1-6-11(c))に 140℃で接着を行った試料については、破面上(図 1-6-11(d))に数 nm 程度のノジュールが確認できる。これらのことから、破壊は接着界面で発生していると考えられた。一方で破面の EDX 分析の結果からは、表面に接着剤成分が残留しているという結果が得

られており、薄い接着層が残った凝集破壊の確率が高いと考えられる。走査型透過型電子顕微鏡(STEM)観察にて数 10-100 nm 厚の接着剤残渣の詳細観察を試みたが、STEM では接着材と母材との間にコントラストの差が全く無いことが明らかになった。上記の SEM-EDX が、現在のところ破壊モード解析に有効な手段である。

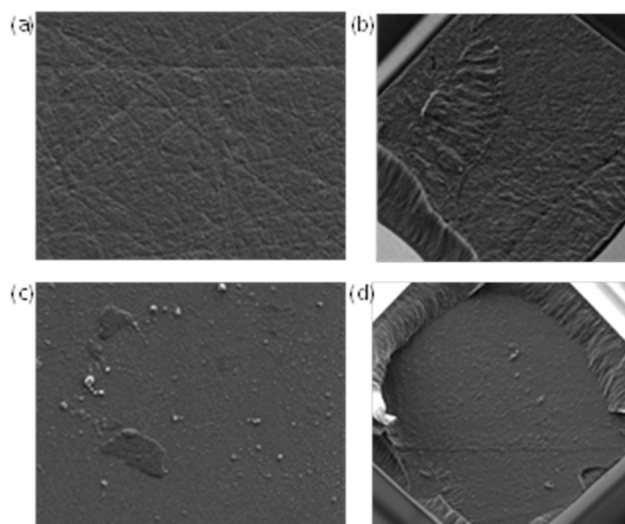


図 1-6-11. SEM 観察結果 通常硬化母材接着試料：(a)接着前の母材側の平滑研磨面、(b)平滑研磨面に 140°Cで接着を行った試料の引張破壊後の破面。真空硬化母材接着試料：(c) 接着前の真空硬化母材の表面、(d)真空硬化面に 140°Cで接着を行った試料の引張破壊後の破面。

図 1-6-12 に、引張速度 10 nm/s にて実施した準静的引張試験後の破面の SEM 観察例を示す。エポキシ/エポキシ接着構造では、接着界面で共有結合が最も少なく強度が弱いのではないかと考えられるが、この図では、凝集破壊の領域と母材破壊の領域のみが現れており、平坦な接着界面は見られない。したがって、接着界面の強度は DGEBA/44DDS や TGDDM/44DDS よりも強いことになる。約 50 サンプル中の弱結合領域から切り出された 2 例を除いて、接着界面では破断せず、凝集破壊が主な破壊様式であることが明らかになった。図 1-6-12 では、接着界面から約 1 μm 以下の領域で凝集破壊が起こり、その後材料破壊（母材(TGDDM)破壊)に移行したと考えられる。接着界面が剥離した領域は観察されない。他の例では、凝集破壊に一部界面破壊混在する場合も見られたが、最初の破壊は凝集破壊が先行していると考えられる。以上の結果から、弱いはずのファンデルワールス力が支配的である接着界面の強度は、共有結合で架橋された接着材あるいは母材より高いと考えざるを得ない。

上記 50 サンプル中 2 例の引張強度は、65 MPa と 69 MPa であった。この引張強度は、

正常接着部分から切り出されたサンプルの 90 MPa 程度の引張強度より有意に低い。また、破断面の形態は、正常接着部分とは異なっていた。したがって、2 例の微小試験片は、弱結合領域から切り出されたと考えられる。今後、弱接合形成の頻度、その領域の広さ、破断面の詳細な分析により、弱結合形成原因が解明できれば、CFRP 接着の信頼性向上に寄与できる。

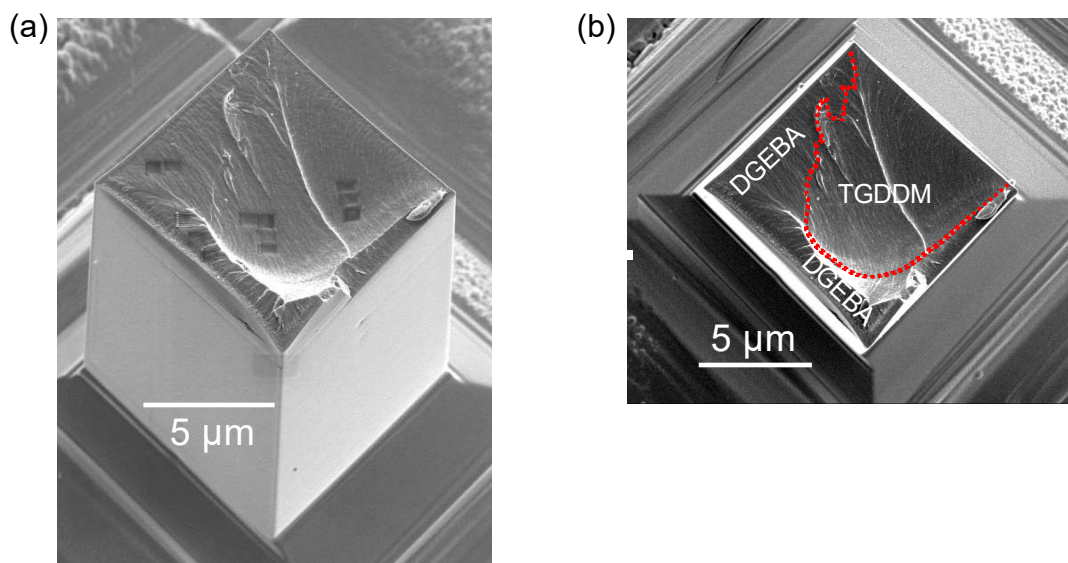


図 1-6-12. 破断面付近の SEM 観察結果：(a)斜め上方、(b)上面。(a)の黒い部分は上面からの EDX 分析跡であり、母材の TGDDM と接着材の DGEBA の識別を行った。上面 (b)に接着界面位置を赤線で示す。平らな接着界面はこの試料では見られない。

従来から、「正常接着では接着界面から壊れない」と広く言われている。エポキシ接着では母材硬化後に接着剤を塗布し再度硬化させるため、分子間を繋ぐ共有結合は接着界面で最も少ないと考えるのが自然であり、なぜ弱いはずの接着界面で壊れないのか長年の謎であった。弱いファンデルワールス力の接着界面より、接着界面近傍の接着剤中で破壊起点が発生するのかについて、図 1-6-13 を使って考察する。僅かに機械的特性が異なる突き合わせ接合の FEM 解析では、力の釣合から、接着界面より 1 μm 程度離れたところで応力が最大になることが分かり、もし接着界面が破断しなければ実験事実と一致する。接着界面が破断しない理由として、ファンデルワールス力と共有結合のポテンシャル曲線の差から、ファンデルワールス力は弱いが僅かな変形には強く、逆に共有結合は強いが僅かな変形でも破断することが考えられる。ポテンシャル曲線の差とは、ファンデルワールス力は、0.6 nm 程度の変形まで破断しないのに対して、共有結合では 0.3 nm 程度の変形で破断することが予想される。すなわち、接着界面は全体として

応力を受け止めるが、分子鎖が共有結合で絡み合った分子構造では分子スケールで応力集中が起きて、母材より強度が低い接着剤中に破断起点が発生するというモデルが妥当と思われる。

尚、本成果は、Composites B : Engineering に掲載される。

(<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110059>)。

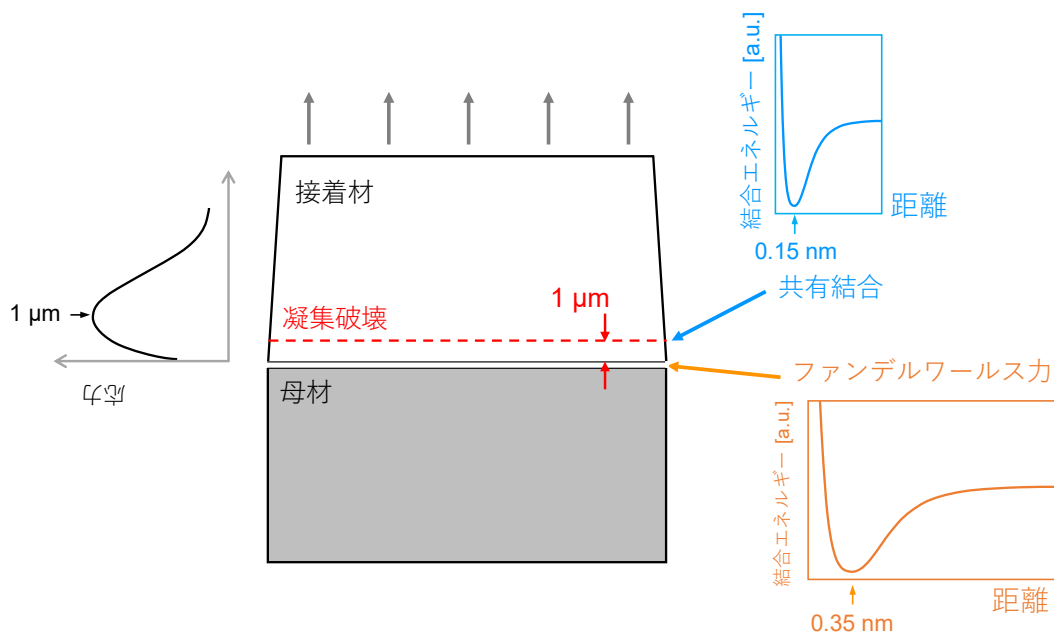


図 1-6-13. FEM 解析と分子間ポテンシャルに基づく破壊メカニズムの模式図。弱いファンデルワールス力が支配的な接着界面は変形に強く、全体で応力に耐えるが、分子間を架橋している共有結合は、変形に弱く破壊の起点となると思われる。

①接着力発現メカニズムの理解

①-7：高分子シミュレーション（担当：国立研究開発法人 産業技術総合研究所）

1. 母材-接着剤界面モデルに対する伸長破壊シミュレーション手法構築

モデル材料として設定されている母材（基板）TGDDM/44DDS と接着剤 DGEBA/44DDS からなる界面分子モデルに対して、全原子分子動力学計算(MD)を実施し、伸長破壊シミュレーション手法を構築した。

(1) 母材-接着剤界面モデル構築

界面分子モデルの作成は、以下のように行った。まず、母材の構成分子である TGDDM と 44DDS を架橋させることで母材を硬化させる。その後、接着剤の構成分子である DGEBA と 44DDS から構成される接着層を加え、再度硬化させた。この過程で母材と接着剤樹脂の界面にも共有結合が形成される。図 1-7-1 に構築した界面モデルの例を示す。なお、界面モデルの作成には、産業技術総合研究所が従来から保有する分子架橋生成シミュレーション技術を適用した。

母材の架橋プロセスでは、エーテル化反応も取り込んだ。架橋率は、実験結果を参考に、母材、接着剤とも 90%超とした(母材ではエーテル化反応分 10%を含む)。比較のために母材単体ならびに接着剤単体からなる系もシミュレーションした。これらの手法と、(2)で述べる分子力場の改良により、シミュレーションの高精度化を図った。

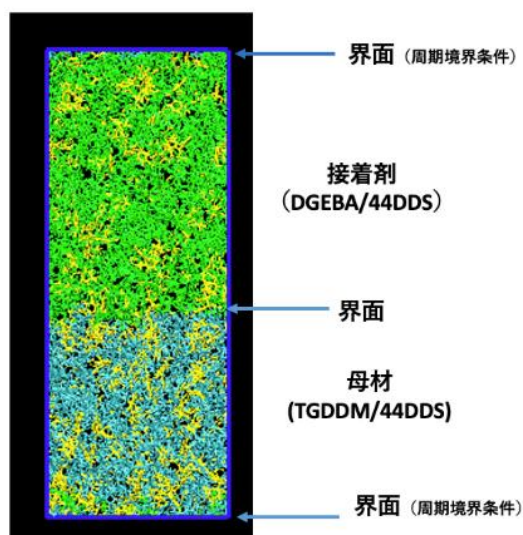


図 1-7-1. 母材 TGDDM/44DDS と接着剤 DGEBA/44DDS からなる界面モデルの例。母材層の深緑色の分子は TGDDM、接着剤層の緑色の分子は DGEBA、両層で黄色い分子は 44DDS を表す。母材層は、TGDDM、44DDS 各々 100 分子、接着剤層では、DGEBA 200 分子、44DDS 100 分子で構成されている。界面モデルは周期境界条件を課している。シミュレーションボックスの大きさは、界面垂直方向(z 方向)で 10.5 nm、界面平行方向(x, y 方向)で

各々 4.6 nm である。

(2) 分子力場改良によるシミュレーションの高度化

分子動力学シミュレーションで使用する分子力場として、GAFF (general AMBER force field) 力場を基本とし、結合長ポテンシャルに対しては、分子伸長にともなう結合切断を取り扱うことのできる Morse ポテンシャルを用いた。この際、S-C, S-O, N-C の共有結合長に対し力場パラメータの妥当性の検証を行うために、これらの結合について結合長に対するポテンシャル曲線を、密度汎関数法(DFT: density functional theory)を使った計算と比較した。図 1-7-2 に、S-C 結合に対して、DFT 法の結果と分子力場を比較して示す。図 1-7-2 を見ると今回再設定した分子力場パラメータは、理論的により正確であると予測される DFT 計算結果に近くなっており、従来力場を改善していることが分かる。なお、DFT 計算において、汎関数ならびに基底関数の選択には、結合解離エンタルピーの実験値が報告されているモデル小分子の結果を参考に設定した。以下に報告する伸長破壊分子動力学シミュレーションの結果は、上記の 3 種類の共有結合に対して改良した力場を使用して実施した。今回の計算には取り入れていないが、C-C など他の共有結合についてもパラメータの妥当性の検証を進めた。

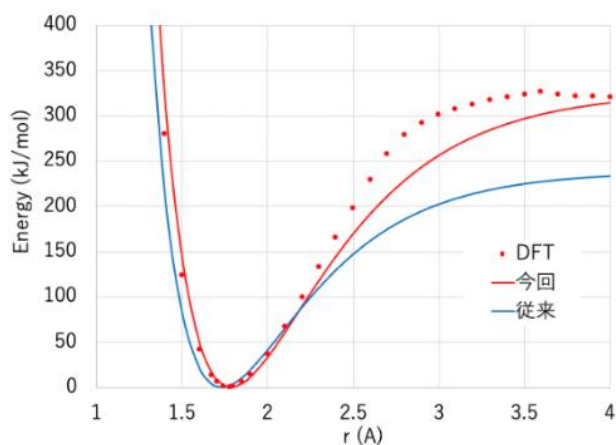


図 1-7-2. 分子力場の改良。44DDS 分子において S-C 結合長を変化させた場合のエネルギー変化。DFT 計算(赤丸)、今回改良した力場パラメータ(赤線)、従来力場パラメータ(青線)。

(3) 母材単体ならびに接着剤単体の物性

シミュレーションの妥当性検証のために、接着剤単体ならび母材単体の物性を調べた。図 1-7-3 (a), (b) に、母材単体ならびに接着剤単体の応力-ひずみ曲線を示す。ひずみ 0.05 までの範囲の結果からヤング率を求めたところ、TGDDM/44DDS 系では、4350~4660MPa(架橋度 97.4%), DGEBA/44DDS 系では 2880~3460MPa(架橋度 92.5%) が得られた。これは、架橋度は異なるものの実験値の TGDDM/44DDS 系での 3730MPa(架橋度 91.9%)、

DGEBA/44DDS 系での 3200MPa(架橋度 98.7%)と同程度の数値が得られており、実験を半定量的に再現することが分かった。図 1-7-3 には、シミュレーションの変形速度を 1/10 にした結果も示している。我々の設定範囲内 (セル等速変形速度が 0.0001 nm/ps ~ 0.001 nm/ps の範囲)では、応力-ひずみ曲線は、変形速度にあまり依存しないことが分かった。このほか、各単体の密度、ガラス転移温度、ポアソン比についても検討した。

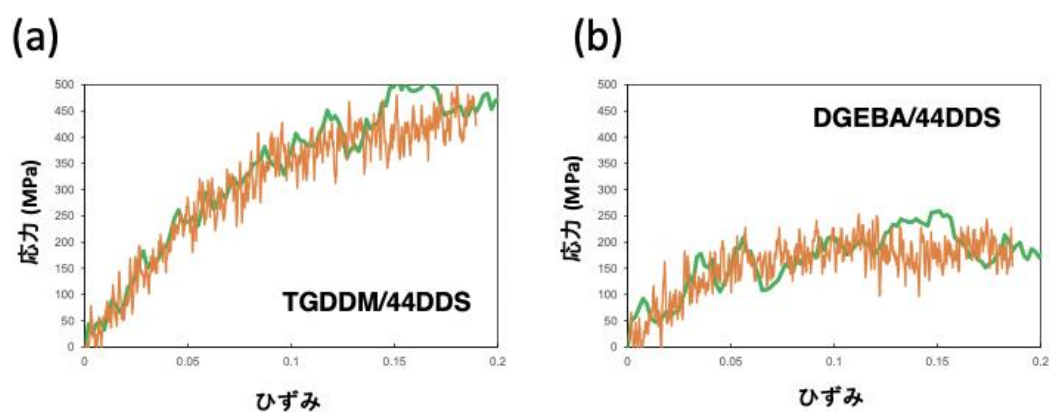


図 1-7-3. 母材単体(a)ならびに接着剤単体(b)の応力-ひずみ曲線。オレンジ色の線は、変形速度を 1/10 にした場合の結果(緑:0.001 nm/ps, オレンジ: 0.0001 nm/ps)。

(4) 界面モデルにおける伸長破壊シミュレーション

(1)で説明した方法により作成した界面モデルに対して、伸長試験を想定して、界面に対して垂直方向に伸長させる引張試験について分子動力学シミュレーションを実施した。図 1-7-4(a)に、伸長過程の様子をスナップショットで示す。初期構造の異なる界面モデルを複数準備し、シミュレーションを実施したところ、界面破壊する場合と凝集破壊する場合の両者が見られた。シミュレーションで界面破壊が発生する要因としては、①計算上の制約により接着層厚の設定に限界があるが、凝集破壊をおこす元になりやすい、強度が不十分な疎架橋構造がバルク中で生じる確率は、おおよそバルク体積（接着層の層厚）に比例すると考えられる点、②シミュレーションでは母材・接着層の界面をシャープなものとしているが、相互侵入する拡散層が大きくなると、実質的な界面強度がより強くなる点が考えられる。このため、今回のシミュレーションにおいて、凝集破壊する場合のほうが、実験結果をより再現している状況に近いと考えられるものの、今後 接着層の厚みを増した解析等を実施し検証すべきと考える。

図 1-7-4(b)にサンプル平均した応力-ひずみ曲線を、架橋プロセスにおけるエーテル化反応の有無を比較して示す。エーテル化反応の影響はさほど顕著でない。熱平衡状態であるひずみ 0 の状態から伸長を開始すると、応力が増加し、降伏点で極大を示す。降伏点を超えると、応力は一旦減少する。この段階までは、界面モデル内にボイドの形成と成長が見られるが、共有結合の切断は見られない。さらに伸長を進めると、共有結合の切断を伴い、応力が大きく増大し、最終的に破断する。なお、伸長破壊シミュレーションを高温（500 K）で行ったところ、降伏応力が低下するとともに、降伏点経過後の応力低下が小さくなり、図 1-7-4(c)に示したように、より実験に近い応力-ひずみ曲線が得られることが分かった。

界面に形成された共有結合が果たす役割を解明するため、界面共有結合を切断した仮想的な界面モデルを作成し、伸長破壊シミュレーションを実施した。図 1-7-4(d)に、界面共有結合の有無の両者について、応力-ひずみ曲線を比較して示す。降伏点までの応力-ひずみ曲線は、界面共有結合の有無にあまり影響されないことが分かる。このことは、この段階までは、非共有結合性相互作用が力学特性を支配していることを示している。なお、界面共有結合を切断したモデルでは、降伏点以降で応力が 0 となる。このことから界面に共有結合がある系においては、最終的な破断には、共有結合切断のために大きな破断エネルギーが必要であることが分かる。さらに、応力ひずみ線図の面積で表される破断エネルギーは、材料のじん性に等価であるため共有結合は材料のじん性に寄与していることが示唆される。

界面で働く非共有結合性相互作用の大きさを熱平衡状態に対して調べたところ、ファンデルワールス相互作用、静電相互作用、各々、約 0.15 J/m^2 、 0.03 J/m^2 であった。界面に形成された共有結合の数と種類を考慮して算出した界面共有結合エネルギーを含めると、界面エネルギーの内訳は、ファンデルワールス相互作用が約 40%、静電相互作

用が約 10%, 共有結合が約 50%と見積もられた。

このほか、比較・検討のため、同種材料からなる界面モデルの伸張破壊シミュレーションについても実施した。

(5) 非共有結合性相互作用の可視化

(1)～(4)で説明したシミュレーション手法とは独立した手法であるが、非共有結合性相互作用の可視化についても研究した。TGDDM/44DDS ならびに PEEK に対し、RDG(reduced density gradient) 法を適用し、非共有結合性相互作用であるファンデルワールス相互作用、水素結合、斥力相互作用を可視化した。

(a)

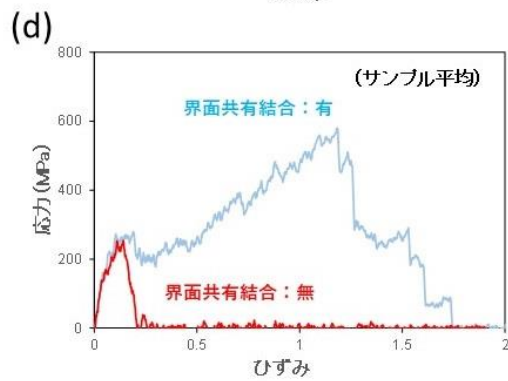
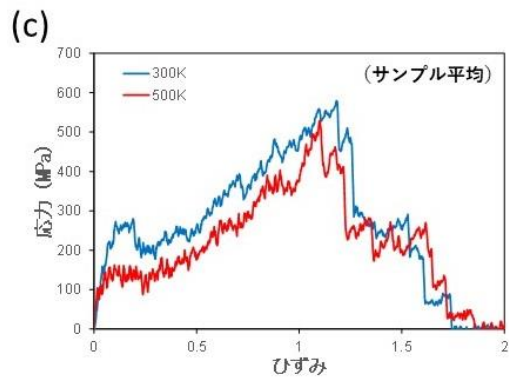
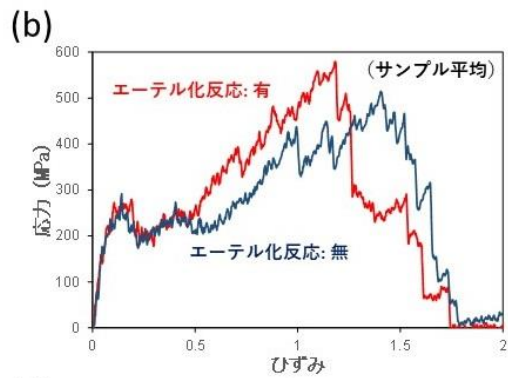
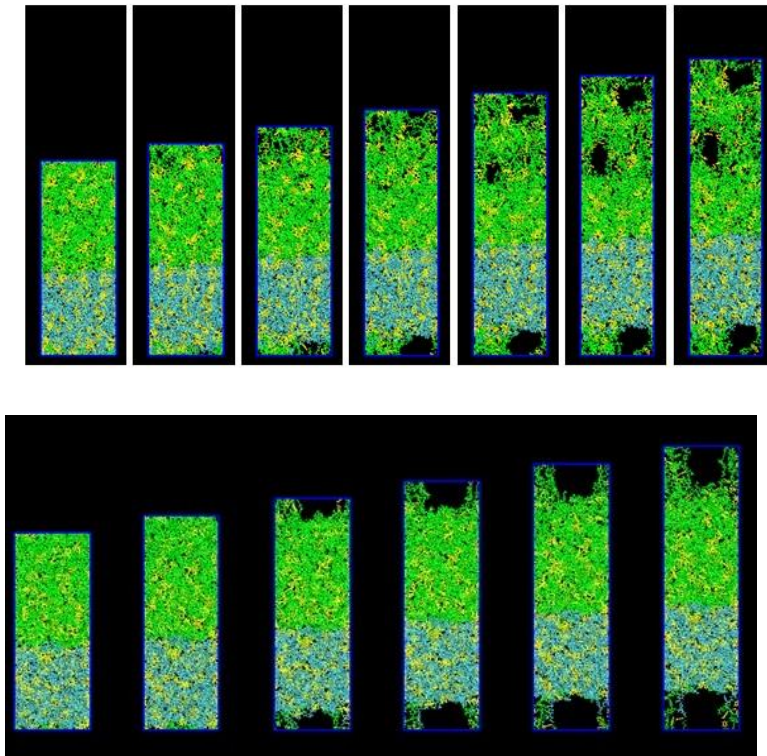


図 1-7-4. 母材 TGDDM-44DDS と接着剤 DGEBA-44DDS からなる界面モデルに対する伸長破壊シミュレーション。(a)MD スナップショット。上図では凝集破壊、下図では界面破壊が観測された。(b) 応力-ひずみ曲線 (サンプル平均)。赤: エーテル化反応込、青: エーテル化反応無。(c) 温度による応力-ひずみ曲線の比較 (サンプル平均)。青: 300 K、赤: 500K。(d) 界面共有結合が無い場合 (赤線) と有る場合 (青線) の応力-ひずみ曲線の比較 (サンプル平均)。

2. 強度向上メカニズム解明に向けた高分子シミュレーション

接着強度の向上を目的に、半硬化した状態の母材と接着剤を接着させた後に完全硬化させた複合材料を研究した。前章で説明したシミュレーション手法をもとに、モデル界面を構築し、伸長破壊分子動力学シミュレーションを実施した。このような材料では、TGDDM/44DDS の事前硬化度を減少させると、最終硬化後の界面共有結合が増加し、系の破断強度が向上することが示された。

3. 吸湿等接着影響因子が界面接着に及ぼす影響

接着影響原因である水分子が界面接着に及ぼす影響を解明するため、1章で記述した母材と接着剤からなる界面モデルに対し、水分子を取りこんだ吸湿モデルを構築した。このモデルに対して伸長破壊シミュレーションを実施し、力学特性を研究した。界面共有結合を切断した状況では、吸湿度の増加に伴い、強度の減少が見られた。

4. スペクトルシミュレーション

計測グループと連携し、第1原理計算を基にした赤外スペクトルシミュレーション、X線発光スペクトルシミュレーションを実施した。赤外吸収スペクトルについては、環境影響因子である吸湿がスペクトルに与える影響を調べることに主眼をおいた。界面モデル材料から水分子が配位すると考えられる部分を切り出した小分子に対し、水分子が配位した場合についてDFT法により計算し、軽水ならびに重水がスペクトルに及ぼす影響を明らかにした。また、分子動力学法を用いた赤外吸収スペクトルシミュレーションについても比較・検討を行った。

参考文献

- [1] T. Miura et al, “Simulation Study of the Effects of Interfacial Bonds on Adhesion and Fracture Behavior of Epoxy Resin Layers”, *J. Phys. Chem. B* 125 (2021) 11044
- [2] H. Yamane et al, “Soft X-ray Absorption Spectroscopy Probes OH \cdots π Interactions in Epoxy-Based Polymers”, *J. Phys. Chem. C* 125 (2020) 9622
- [3] P.R. Varadwaj, “Combined Molecular Dynamics and DFT Simulation Study of the Molecular and Polymer Properties of a Catechol-Based Cyclic Oligomer of Polyether Ether Ketone”, *Polymers* 12 (2020) 1054

①接着力発現メカニズムの理解

①-8：接着力発現メカニズムの理解（担当：三菱重工業株式会社）

モデル材料について、基礎特性評価結果（①-1）、マイクロ観察結果（①-2、①-3及び①-4）、強度試験結果（①-5及び①-6）、高分子シミュレーション結果（①-7）を統合し、相互に整合性を検証することで、界面の物理構造、及び共有結合、水素結合、van der Waals 結合等の想定される接着界面相互作用の定量的把握により、接着力発現メカニズムを検討した。

1. 母材と接着剤樹脂間の相互作用範囲

主な研究対象である 180°C硬化複合材のエポキシマトリックスと 180°C硬化エポキシ接着剤の接着界面における、分子の混ざり合い（相互分子拡散）の有無及びその度合いは、接着力の発現に大きく影響するため、その把握が重要となる。これに関して、①-3で nano-FTIR 及び AFM を用いたモデル材料接着サンプルの分子拡散の観察結果（図 1-3-13）から、C-O-C 基分布と弾性率分布は界面をまたぐ 20nm 程度の領域でシャープに変化しており、拡散層の形成は無いが、あっても極めて小さいことを示す結果が得られている。さらに、①-7でシミュレーションにより、モデル接着剤の DGEBA 分子と DDS 分子のモデル母材への拡散を計算した結果、DDS のみ数 nm 拡散することが予測された（図 1-8-1）。この結果は、モデル母材樹脂である TGDDM/DDS の緻密な架橋構造と高い Tg を考慮すると合理的といえる。DDS のみ単独で拡散したとしても、接着剤の硬化時には孤立しておりネットワークを形成できないため、界面での相互作用には寄与できないと考えられ、これらの結果から、界面での混ざり合いは無視できる程度であり、母材と接着剤の相互作用が生じる厚さ方向の範囲は分子レベルで見ても極めて限定的であることが示唆される。

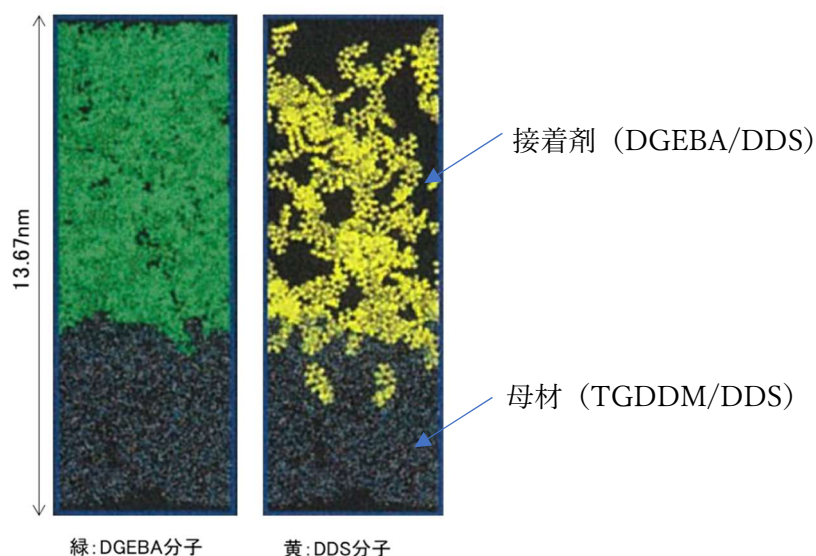
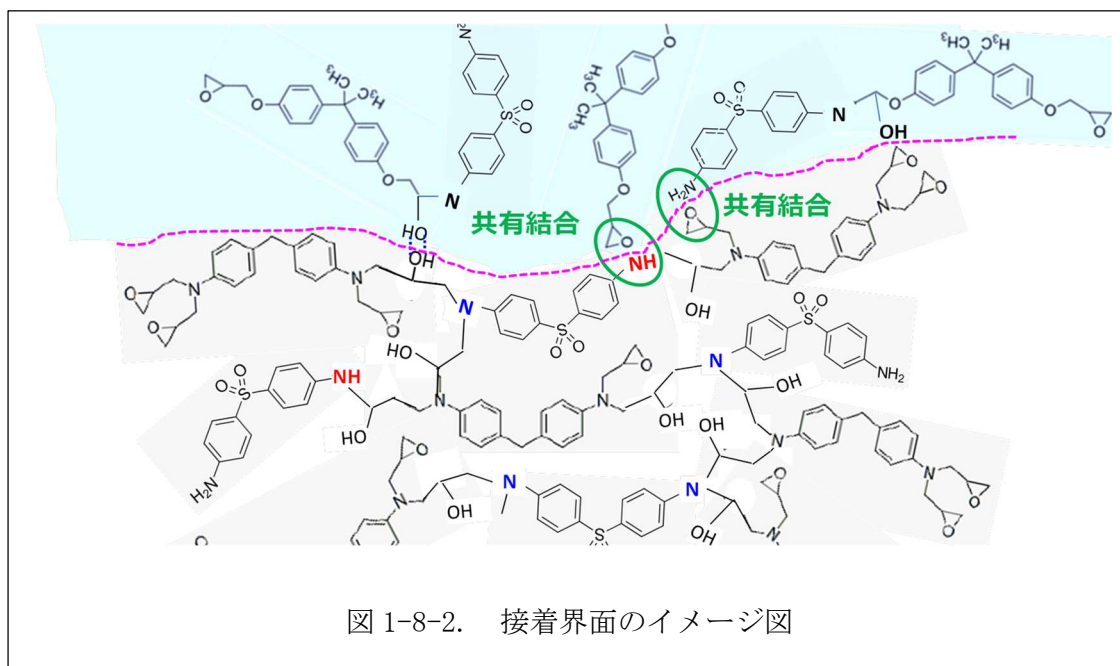


図 1-8-1. 分子拡散のMDシミュレーション結果

（接着剤の硬化剤である DDS の拡散（母材への潜り込み）は数 nm と考えられる）

2. 界面の各種相互作用の形成割合

①-2～①-4の観察において、水素結合の指標としてのC-OHに関して、界面での相互作用を示唆するようなスペクトルは得られていない。これは、1項に述べたとおり、相互作用の範囲が数nm以下であるため、構築した観察手法が達成した数十nm～数百nmの空間分解能では捉えられていないことが要因と考えられる。このため、C-O-C等他の結合に着目した観察結果も同様に界面の情報を十分に抽出できていない可能性がある。しかしながら、共有結合については、NIR(近赤外分光)による母材、接着剤それぞれのモデル樹脂の硬化率分析結果から、接着時には母材に10%程度残存するエポキシやアミンと接着剤が界面で共有結合形成する可能性が高いことが分かった。また、①-7で接着プロセスを模擬したシミュレーションにより、一定量の共有結合が形成される結果が得られている。共有結合形成により生成される官能基は母材及び接着剤の中に含まれるものと同様であるため、界面でのそれらの多寡を定量的に計測するのは前述の空間分解能の限界も合わせて困難であるものの、シミュレーションと近赤外分光の結果から、界面において高い確率で共有結合を形成しているものとする。実際に、プラズマ処理したポリエーテルエーテルケトン(PEEK)を母材として、モデル接着剤樹脂を接着させた界面においては、母材表面のカルボキシル基と接着剤のエポキシが反応して共有結合を形成したことを示すエステル結合を放射光吸収分光により検出することに成功しており(図1-2-11参照)、エポキシ系の母材においても類似の反応で共有結合が形成されることを傍証する成果である。以上より想定される接着界面のイメージ図を図1-8-2に示す。



①-7 に記したとおり、シミュレーションによりモデル材料接着界面の各種相互作用の形成割合と結合エネルギーを概算で定量化することに成功し、共有結合も含めた接着界面での各種相互作用と接着強度の関係については、分子シミュレーションと強度試験結果の比較により詳細に考察した。上述したモデル樹脂の計測硬化率と反応機構を精緻に模擬した接着界面モデルを全原子の分子動力学計算(MD)で作成し、界面を跨ぐ相互作用エネルギーを推算した結果、van der Waals 力と共有結合が支配的な相互作用であることが示された。

3. 実用材料の接着メカニズム

実用材料に関する NIR による硬化状態の評価結果から、実用母材の硬化後の官能基残存割合はモデル母材と同等であることが分かり、モデル材料系と同様に接着剤と共有結合を形成する可能性が高いことを確認した。また、実用材接着界面に対して①-3 で実施した弾性率測定結果から、モデル材料系の場合と同様に分子拡散層形成はない見込みとなった。さらに、技術アドバイザーである Solvay 社から、本研究で用いているモデル接着剤の組成は同社実用接着剤を妥当に模擬できているとの見解が示された。以上より、モデル材料系で得られた知見を実用材料に適用するうえでの妥当性の裏付けが図れた。

②接着プロセス因子影響度の体系的把握

②-1：クーパー強度試験における接着プロセスと接着強度の相関データ取得（担当：三菱重工業株式会社）

1. 概要

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、①-1 記載の実用材料において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、①-5 と同様に通常サイズのクーパー強度試験を実施した。航空機の製造経験に基づく知見を基に抜けのない因子の選定を図った。さらに、プロジェクト後半では①-8 の接着メカニズム理解に基づき得られた接着プロセス因子についても追加評価を行った。

2. 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、フィルム接着剤を母材間または母材と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。本研究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机上検討した。結果を表 2-1-1 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 2-1-1. 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	接着面大気曝露	✓	—	—
	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	✓	✓	—

3. 接着プロセス因子影響度の体系的データ取得

2項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について、変動影響を評価した。データ取得は①-5と同様に160 mm x 20 mm幅で試験片を切り出し、ASTM D5528に準拠したDCB試験により G_{IC} を取得した。実用材料の母材として、①-1から提供されたT800S/3900-2B（東レ）の10ply単層積層板を用い、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。

- A：接着面汚染
- B：母材の熱劣化
- C：母材吸湿
- D：母材樹脂UV劣化
- E：接着面大気暴露

(A) 接着面汚染影響評価

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、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ン性離型剤を選択し、Frekote 700-NC (Henkel) を使用した。接着前処理後の母材表面に離型剤を均一に微量塗布するために、超音波スプレーコーティングシステム (Sono-Tek) を導入し、ヘキササンで希釈した離型剤を種々の塗布量で塗布した (図 2-1-1)。

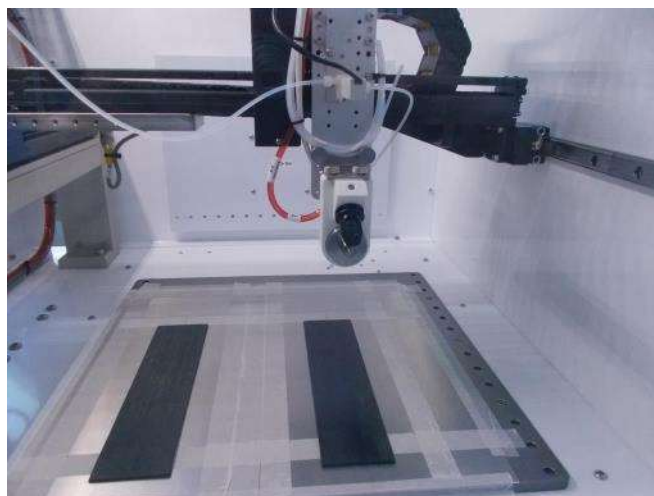


図 2-1-1. 超音波スプレーコーティングシステムによる汚染塗布状況

均一微量塗布条件確認のために、ヘキササンで希釈した離型剤を種々の塗布量で母材である T800S/3900-2B（東レ）の 10ply 単層積層板に塗布し、SEM-EDS により表面のシリコン元素濃度をマッピングした。図 2-1-2 に示すとおり、塗布量の増加に伴い、検出されるシリコンの信号は増加し、接着面に比較的均一に分布していることが確認できる。同図の測定範囲におけるシリコン信号の総量を酸素との比率で示した図 2-1-3 からも、接着面の離型剤塗布量が定量的にコントロールできていることが見て取れる。

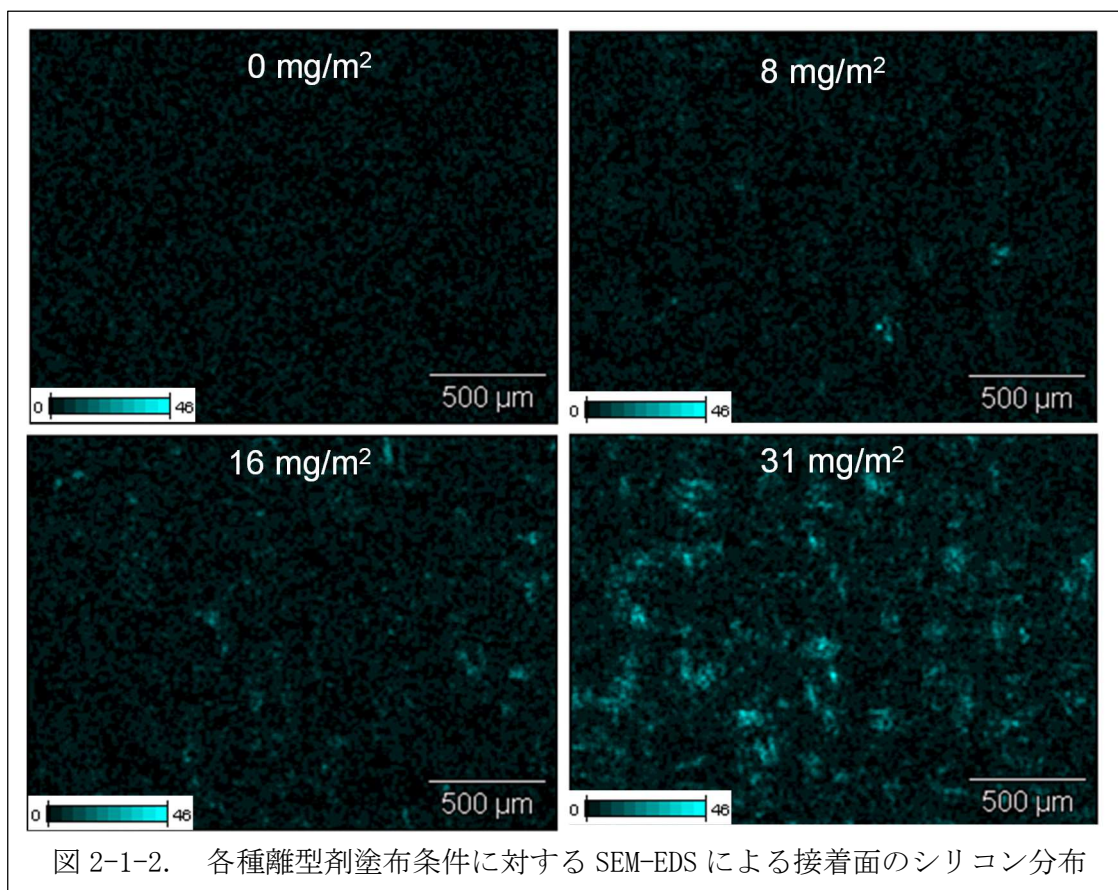


図 2-1-2. 各種離型剤塗布条件に対する SEM-EDS による接着面のシリコン分布

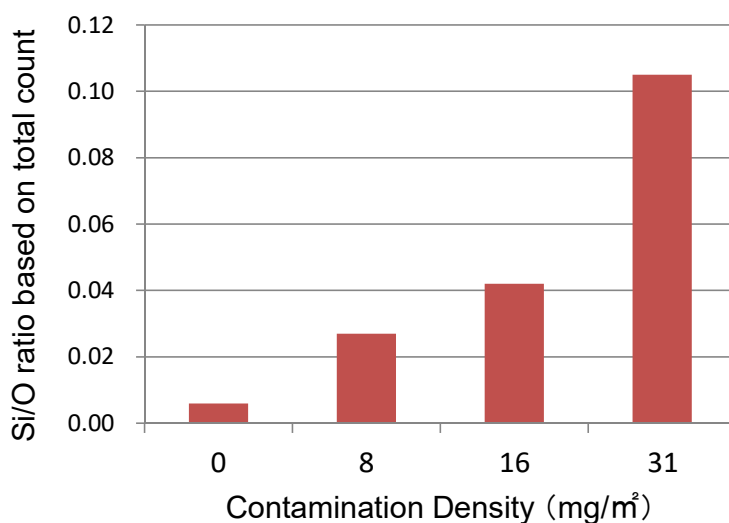
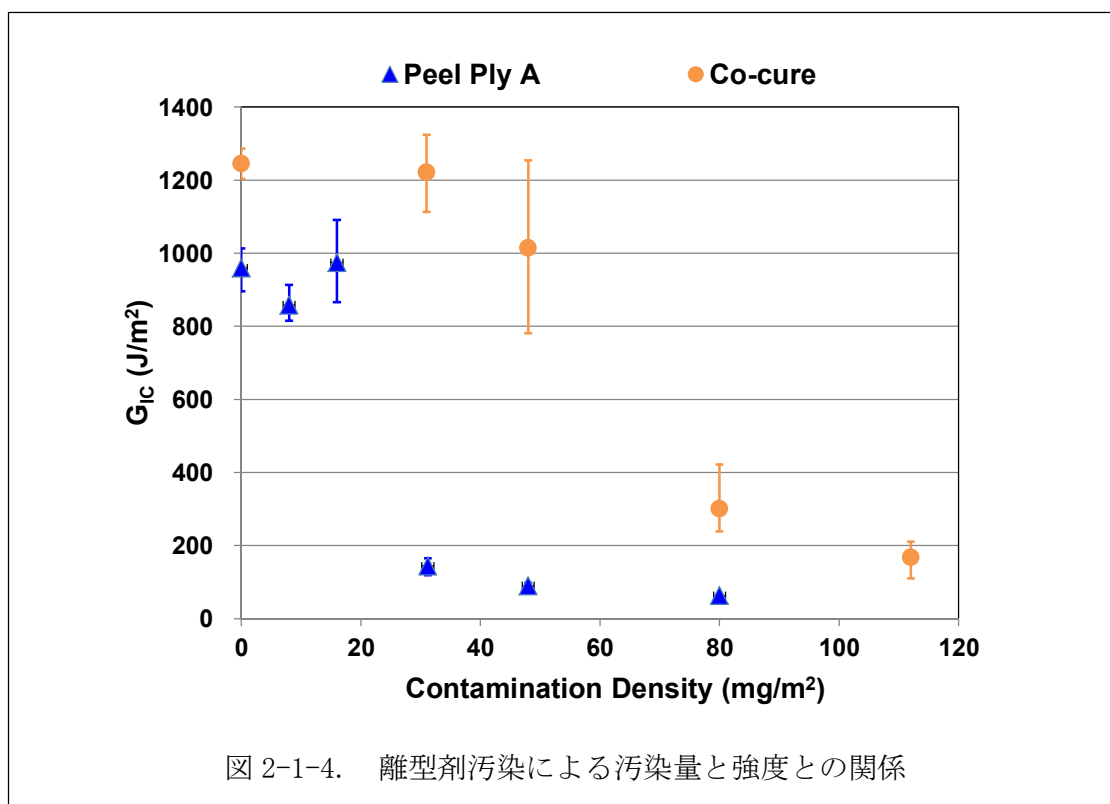


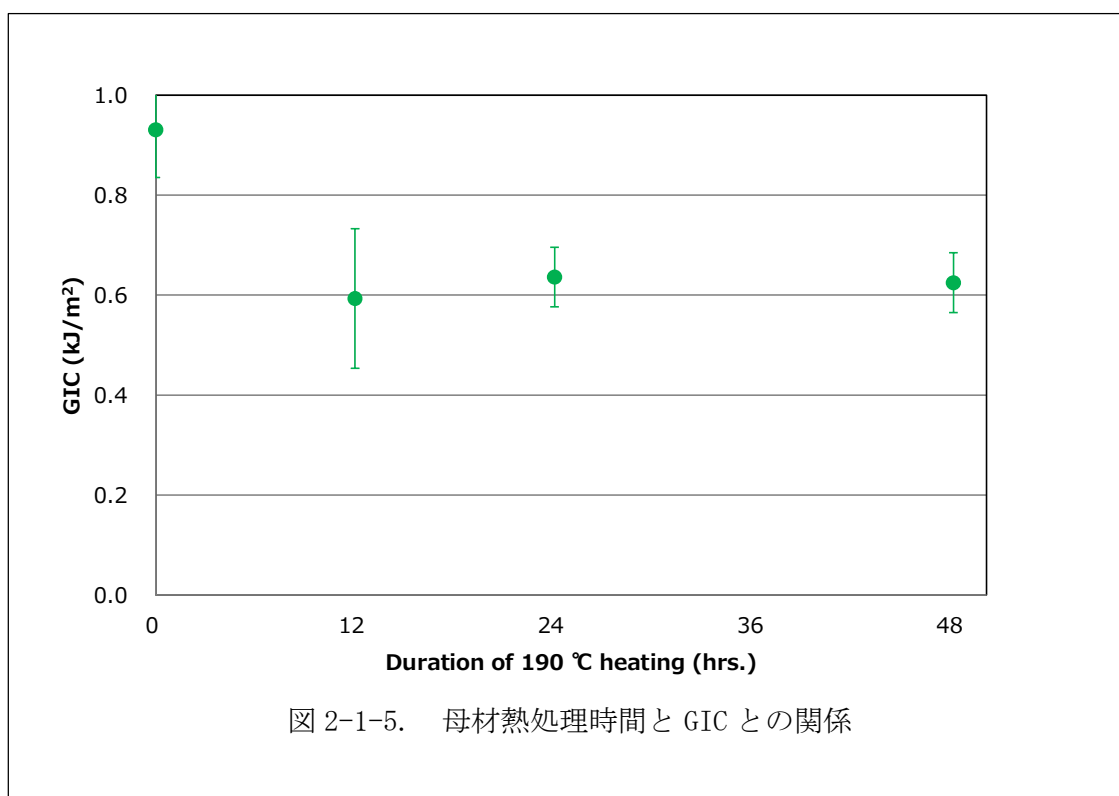
図 2-1-3. 各種離型剤塗布条件に対するシリコン/酸素信号比率

上記のとおり定量性が検証された塗布条件にて、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 2-1-4 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 mg/m^2 の汚染量までは汚染無しの物と同等強度を維持しているが、 31 mg/m^2 までの間に急激な強度低下を示している。また、 16 mg/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 mg/m^2 でも強度が維持され、その後も緩やかな低下傾向を示している。目視により 31 mg/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ある可能性も高い。



(B) 母材の熱劣化

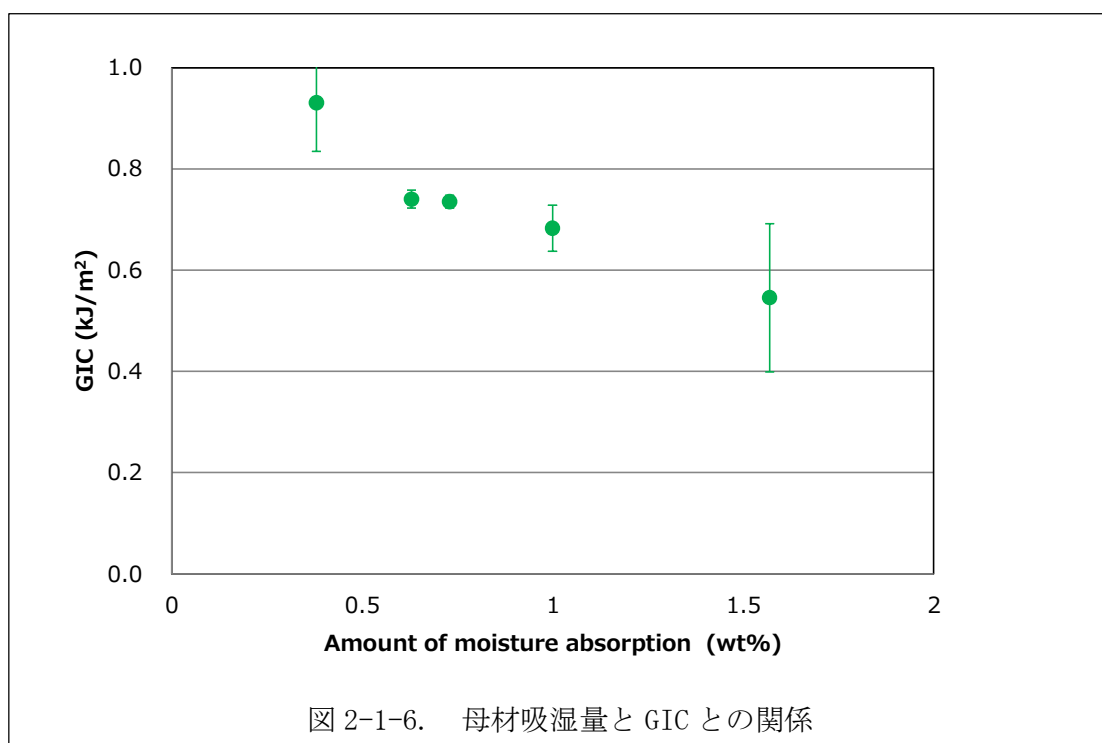
母材硬化時に、温度公差上限で長時間保持されるケースを想定し、母材への熱影響が接着性に影響を及ぼす効果を検討する。母材をメーカー推奨条件で硬化させた後、190 °C のオーブンに入れて熱処理した。製作した接着サンプルから試験片を切り出し G_{IC} を取得した。各母材について、熱処理時間を横軸とした場合の G_{IC} の変化を図 2-1-5 に示す。ここで、図中の誤差範囲は $n=4$ の標準偏差を表しており、次項以降のグラフについても同様である。比較基準（熱処理なし）と比べ、熱処理した試験片では G_{IC} 低下傾向がみられるが、熱処理時間による差異は小さい。いずれの条件でも接着剤凝集破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。



(C) 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、前項と同一の DCB 試験により G_{IC} を取得した。

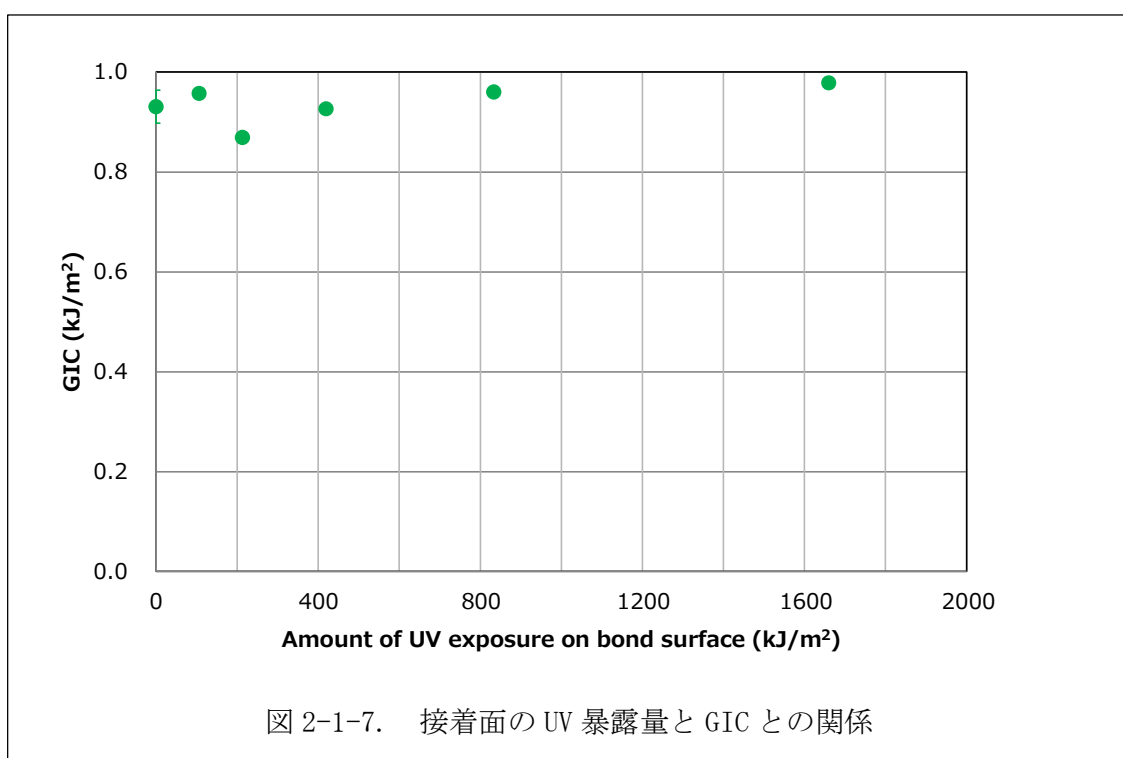
図 2-1-6 に吸湿量と G_{IC} との関係を示す。ここでの吸湿量は母材を 105 °C のオーブンで 3 日間事前乾燥させた状態を基準としており、各母材は 0.3~0.5 % 程度の初期吸湿状態であった。この初期吸湿状態と比較し、吸湿量増加と共に G_{IC} はゆるやかに低下し、1 % を超えるあたりで顕著な低下を示した。試験後の破面観察から、全般には吸湿により凝集破壊が主体となるが、母材と吸湿量によっては母材破壊が増加する場合もみられる。以上の結果から、本因子が比較的短期間の温水浸漬であっても、無視できない影響を及ぼすことが分かり、接着前の部品が温湿度管理されていない場所で保管される場合は、接着前に加熱乾燥が必要となる見込みが高いといえる。



(D) 母材樹脂 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。

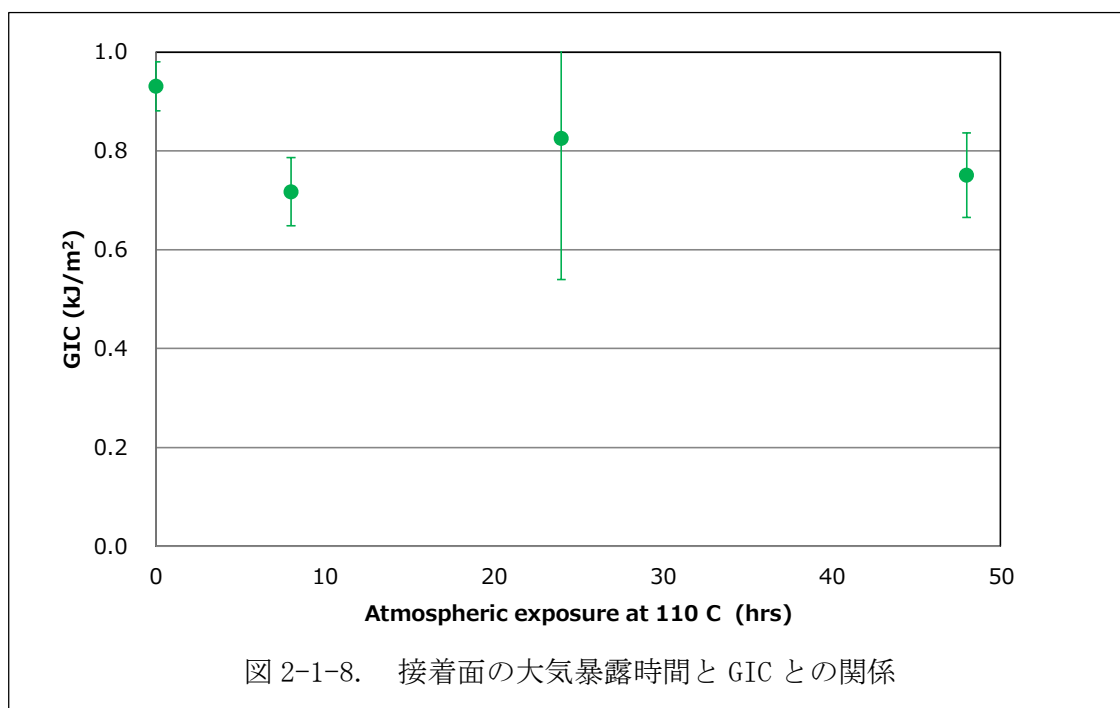
ピールプライ越しの紫外線 (UV-A) 暴露量と G_{IC} (n=2 の平均値) との関係を図 2-1-7 に示す。破壊モードはいずれの条件においても凝集破壊と母材破壊の混合であり、評価した暴露量の範囲では G_{IC} の差異も小さかったことから、通常想定される保管や作業期間において本因子の影響度は低いと評価した。



(E) 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汚染を防止した状態で、110 °Cに設定したオーブン内で大気暴露させた後接着し、前項までと同一の DCB 試験により G_{IC} を取得した。

図 2-1-8 に暴露時間と G_{IC} との関係を示す。どちらの母材も 48 時間まで G_{IC} の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、接着面の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。



4. 濡れ性因子の影響評価

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。後者については、3項(E)評価時に経時変化によって表面エネルギーが低下する影響を評価した結果、強度影響は軽微であることが分かっている。前者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、動力的な観点からは、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。①-8の成果で、接着メカニズムにおける van der Waals 力の寄与が高いことが示唆されており、この相互作用は分子間距離に非常に敏感なため、濡れ性が接着力に重大な影響を及ぼす可能性が考えられる。そのため、追加プロセス因子として濡れ性に着目し、その影響データ取得を実施した。

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分かっている。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合せた(表 2-1-2)。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 2-1-2. 組合せ影響評価試験条件

ID	試験条件			試験結果			
	接着剤 粘度	硬化 圧力	経時変 化	ボイド	G _{IC} (kJ/m ²) (N=4 平均)	破壊 モード	(接触角)
(参考) 通常	1000 Poise	400 kPa	なし	なし	0.931	凝集/母材	44.1 度
濡れ性 低下	22000 Poise	175 kPa	110℃ 48 時間	なし	1.058	凝集/母材	59.1 度

5. 汚染と他因子との複合影響評価

母材接着面に残置したシリコーンは硬化中に接着剤界面から取り込まれ接着剤内部へ拡散していく、という仮説を立て、シリコーンの取り込みやすさ・拡散のしやすさに影響を及ぼすと考えられる、接着剤の粘度、硬化時の圧力および硬化温度を複合要因として考えた。試験条件を表 2-1-3 に示す。母材接着面のシリコーン汚染レベルは単独では強度低下しない 8, 16mg/m² とした。接着剤の粘度は、製造時にありうる増粘条件でコンディショニングした。

表 2-1-3. 試験条件

ID	Si 汚染量	接着剤熱処理条件	硬化圧力	硬化温度
1	8mg/m ²	30°C×30 日⇒60°C×30 分	400 kPa	180°C
2	16mg/m ²	30°C×30 日⇒60°C×30 分	400 kPa	180°C
3	8mg/m ²	-	175 kPa	180°C
4	16mg/m ²	-	175 kPa	180°C
5	16mg/m ²	-	175 kPa	低温で一次硬化、その後 180°C

試験結果を図 2-1-9 に示す。ID. 3、4 の結果から、接着剤低圧力の条件では強度低下が見られなかった。一方、ID. 1、2 から、接着剤が増粘していた場合、汚染量 16mg/m² では強度が低下することがわかった。これは硬化前のコンディショニングにより、硬化中の接着剤の最低粘度が上昇したことで、汚染物質の取り込み量が低下した影響と考えられる。

以上の結果から、シリコーン汚染と他の因子との複合要因により、影響度が拡大する可能性が示された。

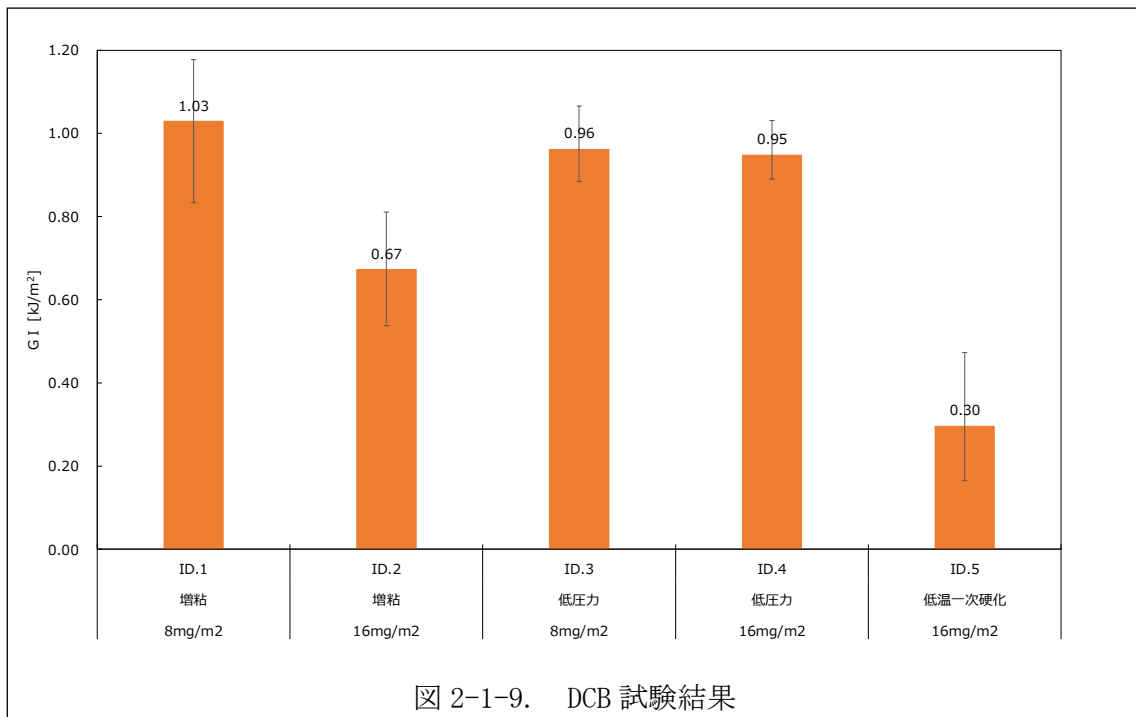


図 2-1-9. DCB 試験結果

②接着プロセス因子影響度の体系的把握

②-2: ミクロサイズ強度試験における接着プロセスと接着強度の相関データ取得 (担当: 国立研究開発法人 産業技術総合研究所)

1. 接着界面を制御したモデル接着試料における接着強度評価

①-6 では、凝集破壊や混合破壊での破壊形態であったため、ヤング率の低い接着層での凝集破壊が進行し、界面強度を正しく測定できなかった。そこで、被接着体(母材)と接着剤に同種の TGDDM/44DDS を用いて、ヤング率の差が無い試料にて界面破壊が生じるかどうか検証を行った。被接着体を 180°C と 220°C で硬化させたものに、180°C で接着を行った試料について①-6 に示す微小試験を実施した。ひずみ速度 0.00033/s で試験を行った結果を図 2-2-1 に示す。界面共有結合の多い母材 180°C 硬化接着試料は、接着層での凝集破壊が多いが、界面共有結合の少ない母材 220°C 硬化接着試料では、主に界面剥離による破壊が多く見られる。しかしながら、界面破壊が常に生じるという結果にはならず、TGDDM/44DDS と TGDDM/44DDS の接着試料の破壊は、TGDDM/44DDS と DGEBA/44DDS の接着試料と有意には異なるという結果になった。この実験結果は、共有結合が少ないと予想される接着界面の強度は TGDDM/44DDS の強度よりも高く、凝集破壊が生じる傾向にあることを示唆している。

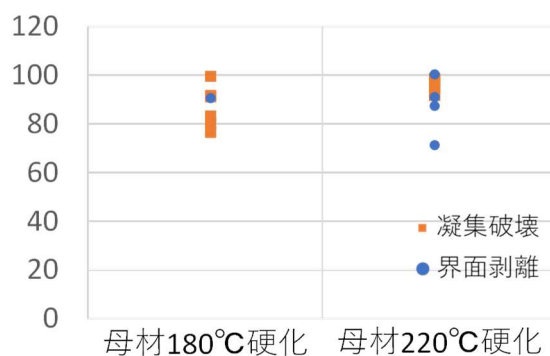


図 2-2-1. 同種エポキシ接着試料の微小引張試験結果

2. シリコン汚染の接着プロセス因子が接着強度に及ぼす影響

被接着体である TGDDM/44DDS を 180°C で硬化させたものの表面にシリコンオイル汚染を施したうえで DGEBA/44DDS を 180°C および 140°C で接着したモデル接着試料から微小試験片を作製し、汚染による接着プロセス因子が接着強度に及ぼす影響を調べた。その結果、16mg/m² 汚染させた過硬化 180°C 接着試料では凝集破壊が多いことが分かった。一方、その他の汚染接着試料では界面付近での破壊が発生し、強度も大幅に減少した。その際の破面観察では、16mg/m² 汚染させた過硬化 180°C 接着試料と 32mg/m² 汚染させた

過硬化 180°C接着試料は界面付近で破壊し、破面には球状のシリコンが観察された。また、界面には研磨痕も観察されることから、界面破壊が主な破壊と結論される。すなわち、強度の低下は、シリコンオイル汚染による界面破壊の促進によって生じており、汚染量によって強度低下が顕著となった。シリコンオイル塗布量が 32mg/m²の試料は、強度のばらつきが大きく、剥離過程の違いによるものであると考えられる。つまり、汚染量の多い 32mg/m²の試料については非常に接着強度の低い領域、もしくは未接着領域が界面端部の試料表面上に存在し、これを起点として剥離が進行することによって非常に低い破壊強度となったと考えられ、このような未接着領域の有無が強度のばらつきの有無を左右しているとみられる。一方、シリコン塗布量が 16mg/m²の試料については剥離の起点となるほどの弱接着領域が存在しないことから強度の低下が顕著に現れることはなかった。

180°Cで接着したシリコン汚染試料の一部について微小試験前に①-4 項で記載の低加速 SEM を用いた化学状態分析を行った。接着界面のシリコン量として、未汚染試料を基準とし規格化した Si 積算カウントを用いた。Si 積算カウント値が大きいほど、低い応力で剥離が起きたことから、SEM 分析による Si 量の直接観察と微小試験での剥離応力と相関がある結果が得られた。

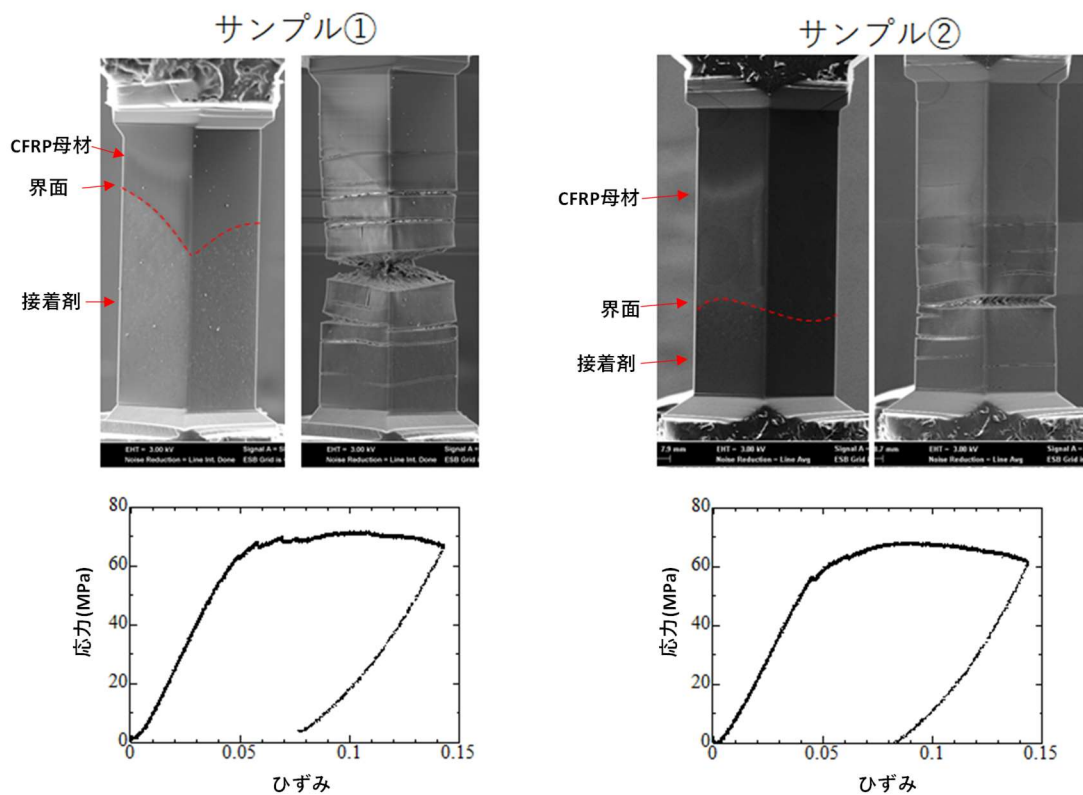


図 2-2-2. CFRP—実用接着試料における微小引張試験結果

3. 実用 CFRP 接着試料の接着強度

炭素繊維を含まないモデル試料に加えて、炭素繊維を含む CFRP 接着試料の界面から微小試験片を切出して、実用試料の微小機械試験を実施した。この実用接着試料では、ピールプライを剥がした後の繊維束の凹凸レリーフが残る表面に接着を行うため、必然的に接着界面も 10 μ m 程度の凹凸を持つ。この界面が試験片内に含まれるように作製した微小試験片と、その引張試験結果を図 2-2-2 に示す。試験片内で湾曲している界面にも関わらず、これまでに行ったすべての実用接着試料の試験で界面剥離は見られていない。しかしながら、接着剤の変形と破断に伴う測定強度はどれも同程度となっており試験方法に問題はないと考えられる。後述するように、接着プロセス中の吸湿条件などの接着プロセス因子を変化させ、接着強度をコントロールすることで破壊強度の評価を行った。

4. 吸湿試験

①-6 節にて述べたように、開発した微小強度試験法を利用し、母材の過硬化や真空硬化など界面強度に影響を及ぼすと考えられる条件を変化させて接着した試料を用いて体系的な強度データを取得した。次に、接着プロセス因子として吸湿の影響に焦点を当てた。しかし、FIB加工した吸湿試験片は、真空中で行われるFIB加工中に水分が脱湿することが想定される。そこで、加工後に吸湿させ、かつ引張試験中の温度、湿度を制御できる恒温恒湿槽内の微小試験機を構築した。試験装置の模式図を図2-2-3に示す。ロードセルに静電容量式を採用したことで高精度に荷重を取得でき、より小さな試験片でも評価が可能であることが期待できるうえ、高倍率のカメラを利用することで試験中の破壊過程についても観察が可能となることを期待できる。

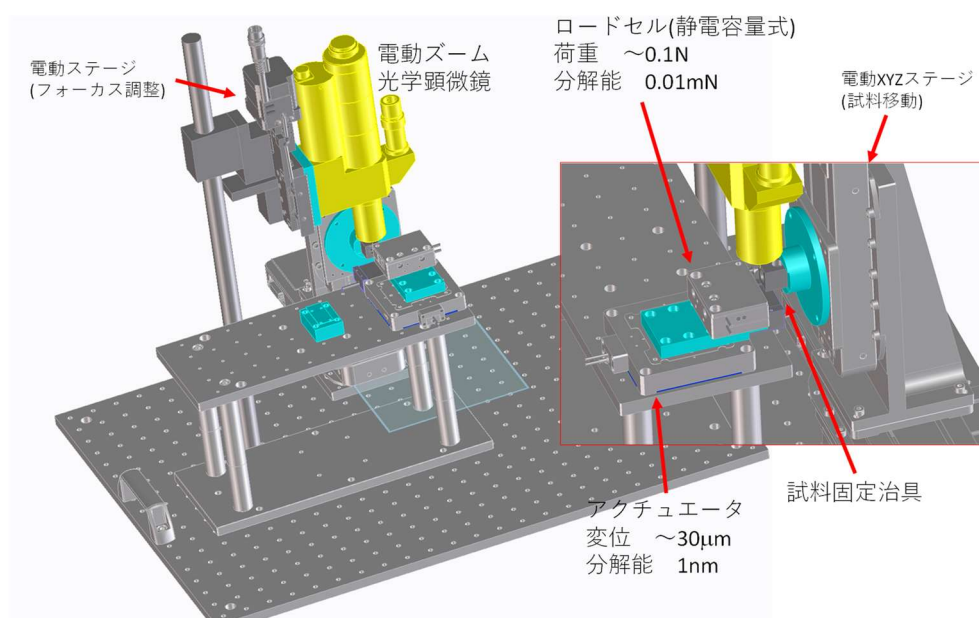


図 2-2-3. 恒温恒湿試験機の模式図

5. 吸湿の接着プロセス因子がモデル接着試料の接着強度に及ぼす影響

接着界面の共有結合の影響を低下させ van der Waals 力が支配的な界面を母材過硬化により作成し、van der Waals 力に与える吸湿の影響を調べた。微小試験片を作製後水中あるいは恒温恒湿槽で湿度 100%、温度 80℃環境下で約 100 時間保持することにより約 3%程度吸湿させた試験片を用いた。微小引張試験は、湿度 70%室温 23℃に保った恒温高湿槽内で行った。試料は、母材として TGDDM/44DDS を過硬化（大気中 220℃、2 時

過硬化母材接着試料での試験結果比較

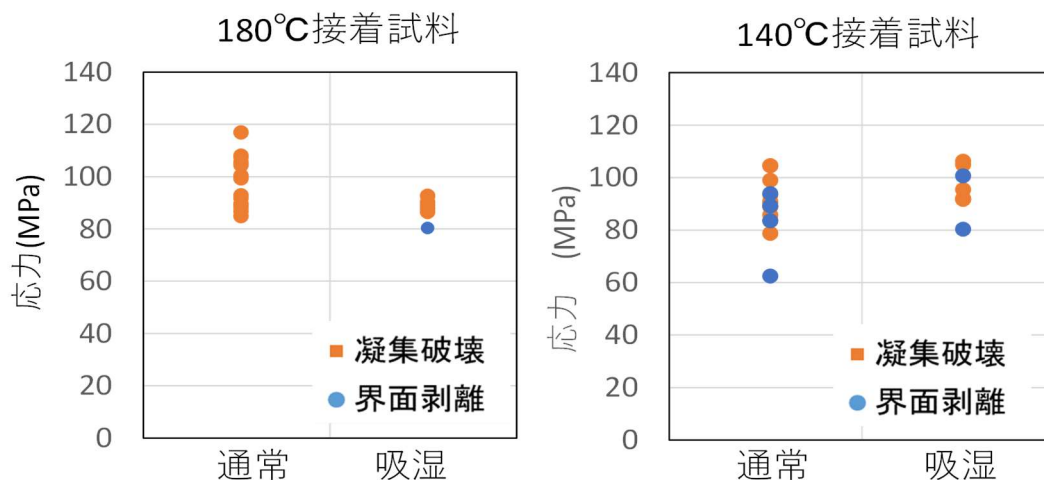


図 2-2-4. 過硬化母材接着試料の微小引張試験結果

間) したものに、DGEBA/44DDS 接着剤を付けて、140℃と 180℃にて接着硬化させたモデル接着試料である。その結果を図 2-2-4 に示す。また、図 2-2-5 に示す微小曲げ試験で

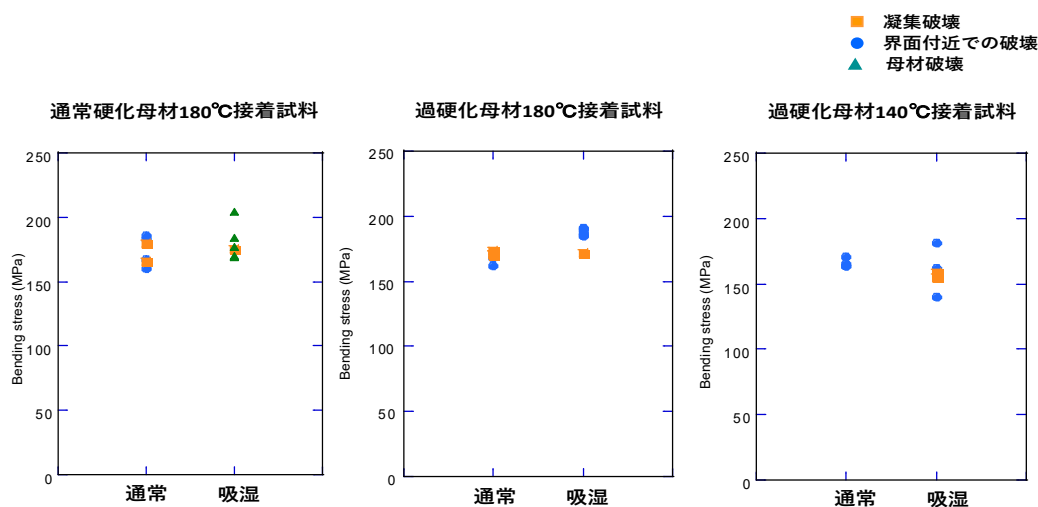


図 2-2-5. 吸湿した接着試料の微小曲げ試験の結果

は母材として TGDDM/DDS を通常硬化（大気中 180℃、2 時間）したものに、DGEBA/DDS 接着剤を付けて、180℃にて接着硬化させたモデル接着試料の結果もあわせて示す。これらの結果から、TGDDM/DDS 母材を過硬化した接着試料では、吸湿後の破壊は凝集破壊あるいは凝集破壊と界面剥離の混合破壊が見られる。吸湿させた試料の強度は吸湿前の試料とほとんど同じで、大きな違いは確認されない。一方、曲げ試験では TGDDM/DDS 母材を過硬化した接着試料において、吸湿後の接着試料で TGDDM/DDS 母材での破壊が多く観察された。

次に、界面の共有結合を減らし界面破壊を促進させるため、母材に TGDDM/44DDS を通常硬化させたものと真空硬化させたものを用い、接着剤として低温で硬化が完了するよう調整したアミン系硬化剤を使用し、93℃で接着した試料について微小引張試験を実施した。ひずみ速度 0.00033/s で吸湿試験と通常試験を行った。その結果を図 2-2-6 に示す。接着剤を低温硬化アミンとすることで界面の共有結合（エーテル結合等）が減少すると考えられるが、界面破壊は 1 例しか確認できず、破壊強度も大きくは低下していない。このことから微小試験において、接着界面での共有結合のもたらす寄与は大きくないと考えられる。

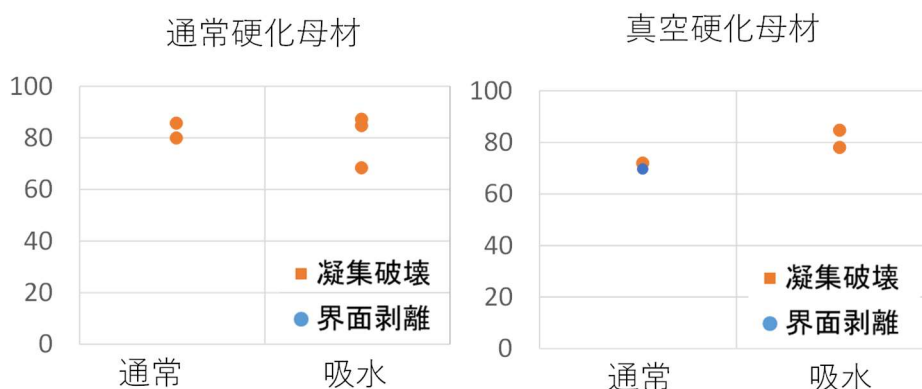


図 2-2-6. 低温硬化アミン接着試料の微小引張試験結果

6. 接着プロセス因子が実用 CFRP 接着試料の接着強度に及ぼす影響

実用 CFRP を実用接着剤で接着した試料において、各種接着因子がどのような影響を与えるのかを評価した。モデル接着試料と同様に、接着前にシリコンオイル汚染を施した。また、接着後試料の吸湿による影響を評価するため吸湿試験を行った。CFRP 実用接着試料には母材として広く実用されている T800S/3900-2B を用い、同様に実用接着剤である FM390-1M を 180℃で硬化させた。微小引張試験の応力-ひずみ曲線の一例を図 2-2-7 に示す。CFRP 表面にシリコンオイル汚染を施したうえで接着を行った試料では界面破壊が確認できており、汚染量が 32mg/m² の試料においてはエポキシモデル接着試料と同様に破壊強度が大きくならつきを持った。同時に凝集破壊も多く確認されたこと

から、モデル接着試料と比較して、実用 CFRP 接着試料では、シリコーンオイル汚染がもたらす影響は大きくないことが示唆された。なお、モデル材料より実用 CFRP の方が強度が低い理由は、実用材に含まれる微小な添加物が試験片内に入り込むことによる応力集中が原因と考えられる。

吸湿試験試料では、微小試験では界面破壊が確認されず、通常の実用 CFRP 接着試料と同程度の強度を持つことが確認できる。3%吸湿させた TGDDM/44DDS-DGEBA/44DDS 接着試料の MD 引張シミュレーション結果でも吸湿前と同等な強度が得られていることと矛盾しない。

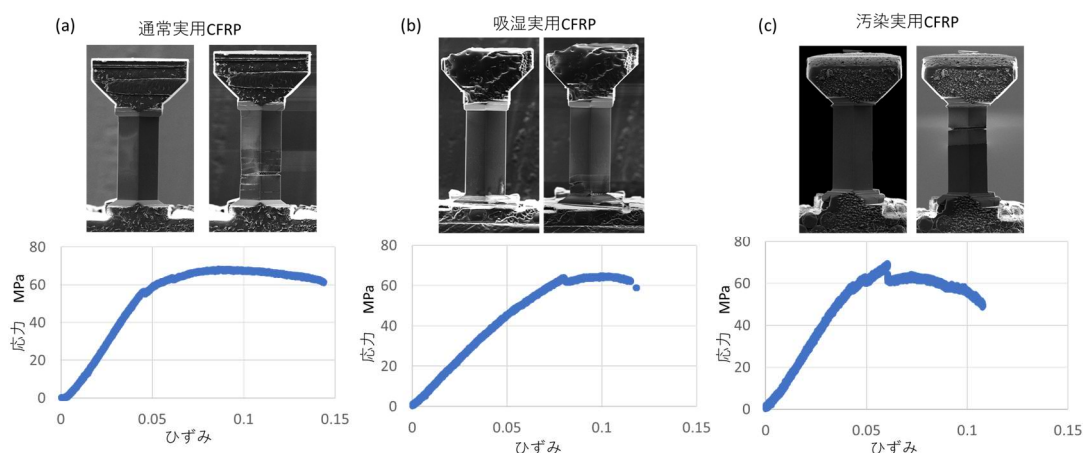


図 2-2-7. 低ひずみ速度での微小引張試験。(a)通常実用 CFRP、(b) 吸湿実用 CFRP、(c) 汚染実用 CFRP

7. 粘弾性特性を考慮した微小引張試験の FEM 解析

①-6 で行った FEM 解析は材料を弾性体として計算を行ったが、ひずみ速度などの影響を評価するため、粘弾性特性を考慮した FEM 解析を行った。まず、材料の粘弾性特性を評価した。測定を行った材料は母材である TGDDM/44DDS を 180℃で硬化させたものと、これを 80℃温水中で保管し吸水させたものと、接着剤である DGEBA/44DDS を 180℃で硬化させたものとし、固体粘弾性アナライザー (RSA-G2) を用いて 3 点曲げモードにて、母材は 25℃～305℃、接着剤は 25℃～250℃の範囲で周波数/温度同時掃引を行った。貯蔵弾性率、損失弾性率、損失正接のグラフを図 2-2-8 に示す。ガラス転位温度に相当すると考えられる弾性率の変曲点は母材において 270℃近辺、接着剤において 200℃近辺に存在しており、この温度を基準に FEM 解析に必要なマスターカーブを作成した。

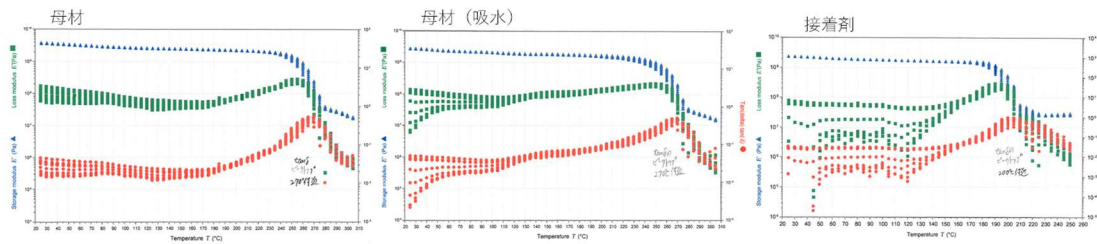


図 2-2-8. 温度に対する弾性率と損失正接のグラフ

粘弾性特性として、作成したマスターカーブを用い、引張試験の FEM 解析を行った。変位速度として実験ではクロスヘッド変位として $1 \mu\text{m/s}$ から $0.0001 \mu\text{m/s}$ の範囲で行っているが、FEM 解析では $10^3 \mu\text{m/s}$ と $10^9 \mu\text{m/s}$ の速度で $1 \mu\text{m}$ の強制変位を与えるシミュレーションを行った。応力集中は界面近傍、試料表面付近で起こるため、表面から $0.1 \mu\text{m}$ の位置の界面を含む Z 方向応力分布を評価した。室温において変位速度 $10^3 \mu\text{m/s}$ 、 $10^9 \mu\text{m/s}$ 、さらに弾性体の場合について FEM 解析を行い、その結果を図 2-2-9 に示す。始点から $8 \mu\text{m}$ の位置にある界面で応力が不連続となっており、その近傍で大きな応力の揺らぎがみられる。しかしながら、ひずみ速度の違いによって応力の差異は見られず、弾性体での FEM 解析結果とほぼ同等のものであることから、室温においては、ひずみ速度が応力集中に与える影響はほとんどない。そこで粘弾性の影響が顕著に表れると考えられるガラス転位温度近傍の 200°C にて、同様に FEM 解析を行った結果を図 2-2-10 に示す。高温にすることで弾性率が低下するため応力が減少している。ガラス転位温度近傍で粘弾性特性が顕著になるため、変位速度が大きい場合には、応力も大きくなっている。しかし、界面近傍での応力の変化としては変位速度が小さなものの方が顕著であることが分かる。このことは粘性的なひずみが応力集中をもたらすことを示唆していると考えられる。しかしながら本研究で扱った室温での評価においては、図 2-2-9 に示す通り、粘弾性を考慮し、ひずみ速度を変化した場合においても界面近傍の応力分布に変化はなく、粘弾性が界面応力集中に及ぼす影響は無視できると結論付けられる。

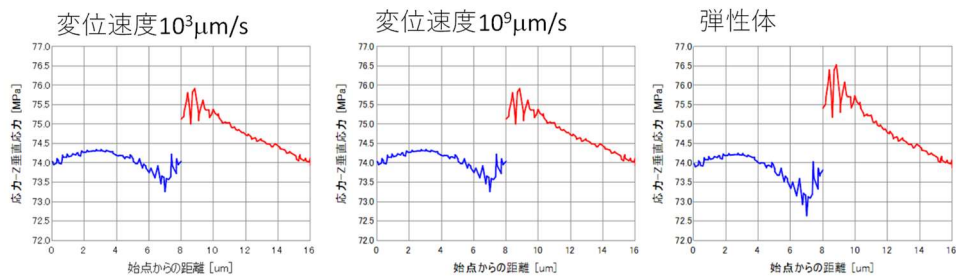


図 2-2-9. 室温における異なる変位速度での FEM 解析結果

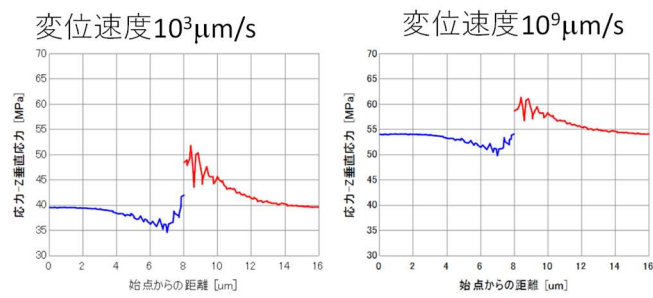


図 2-2-10. 200°Cにおける異なる変位速度での FEM 解析結果

②接着プロセス因子影響度の体系的把握

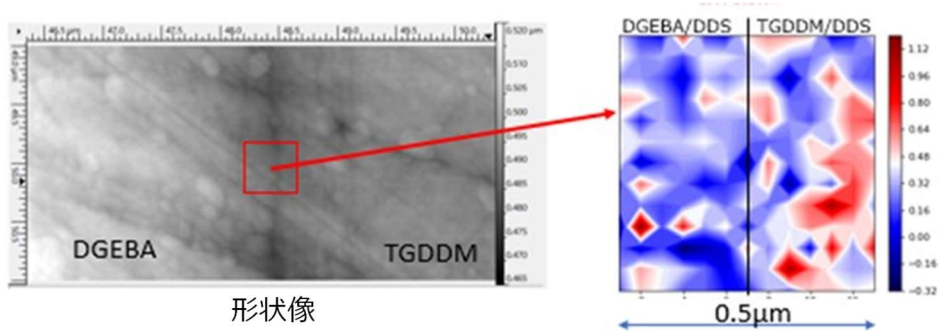
②-3：マイクロ観察（担当：三菱重工業株式会社）

プロセス因子である吸湿、汚染の影響を明らかにするため、①-2、①-3 で構築した手法を用いて、②-1 及び②-2 で使用した接着サンプルの界面の化学状態、分子の拡散層の構造の観察を行った。

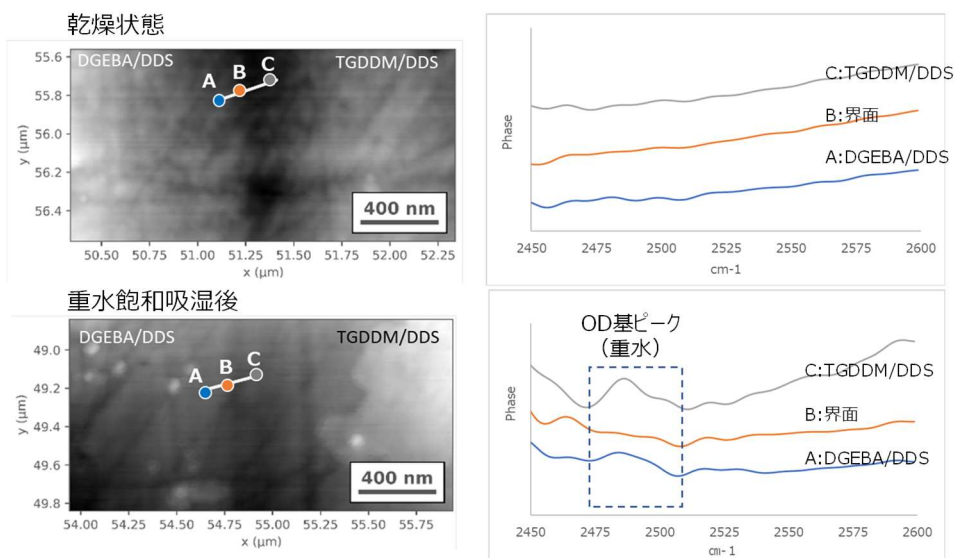
1. 接着後吸湿の影響

①-3 で開発した nano-FTIR の手法を用いて重水を吸湿させたサンプルについて、接着界面近傍における重水分子の分布状況を観察した（図 2-3-1 (i)）。界面を挟み、OD 基ピークの強度分布は DGEBA/DDS < TGDDM/DDS となった。詳細に確認するため、母材・界面・接着剤のスペクトル測定を行ったところ、OD 基のピーク強度は TGDDM/DDS : DGEBA/DDS がほぼ 2:1 となり、TGDDM/DDS と DGEBA/DDS の飽和吸湿量の実験値（約 3wt.% : 約 6wt.%）の比率を再現、サンプルは飽和するまで吸湿した状態であることが確認された。この状態でも、界面での重水分子の局在はみられなかった。（図 2-3-1 (ii) 界面では OD 基のピークは見られなかった。）

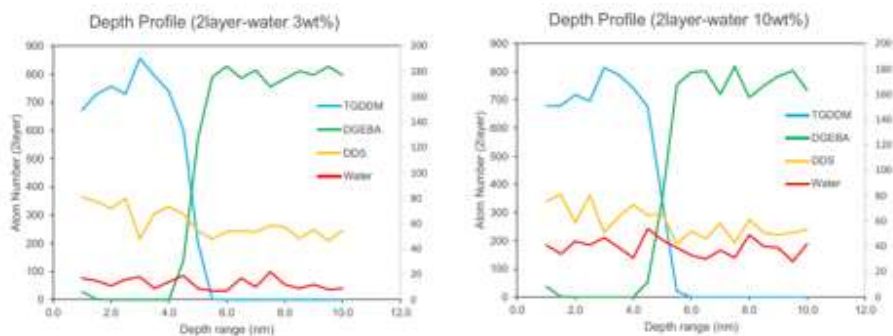
接着後吸湿のシミュレーション結果を図 2-3-1 (iii) に引用した。シミュレーションでは飽和吸湿ではなく、DGEBA/DDS と TGDDM/DDS の吸湿量が等しいモデルを使用しているが、吸湿量の大小にかかわらず界面での水分子の局在は見られておらず、分析結果との一致が見られている。



(i) スペクトルマッピングによる OD 基 (2490 cm^{-1}) のピーク強度分布 (13×13 点, リニアフィット)



(ii) DGEBA/DDS、界面、TGDDM/DDS の OD 基のピーク強度の比較



(iii) DGEBA/DDS と TGDDM/DDS に水分子を 3、10%取込んだモデルの MD シミュレーション

図 2-3-1. 接着後に吸湿したサンプルの接着界面における水分子の分布状況観察

2. 母材吸湿が接着界面に与える影響の調査

②-1において強度への影響が確認された接着前の母材吸湿について、70%RH平衡吸湿、及び70℃×14日吸湿母材の接着DCB供試体を製作し、その後に供試体を絶乾させてDCB試験を行うことで強度回復がみられるかどうかの検証を実施した。その結果、図2-3-2に示すように、絶乾による顕著な強度回復は確認されなかった。このことから、母材吸湿水分が接着剤に非可逆的な変化をもたらしている可能性が示唆される。

そこで、図2-3-3に示すように母材吸湿レベルを変化させ、強度、接着層のT_g及び硬化後の接着剤硬化状態との相関を調べた。硬化状態については接着後に抽出した接着層サンプルについてNIR（近赤外分光）分析を行い、硬化反応に関わる官能基（エポキシ、第一アミン、第二アミン、OH）の量を比較した。

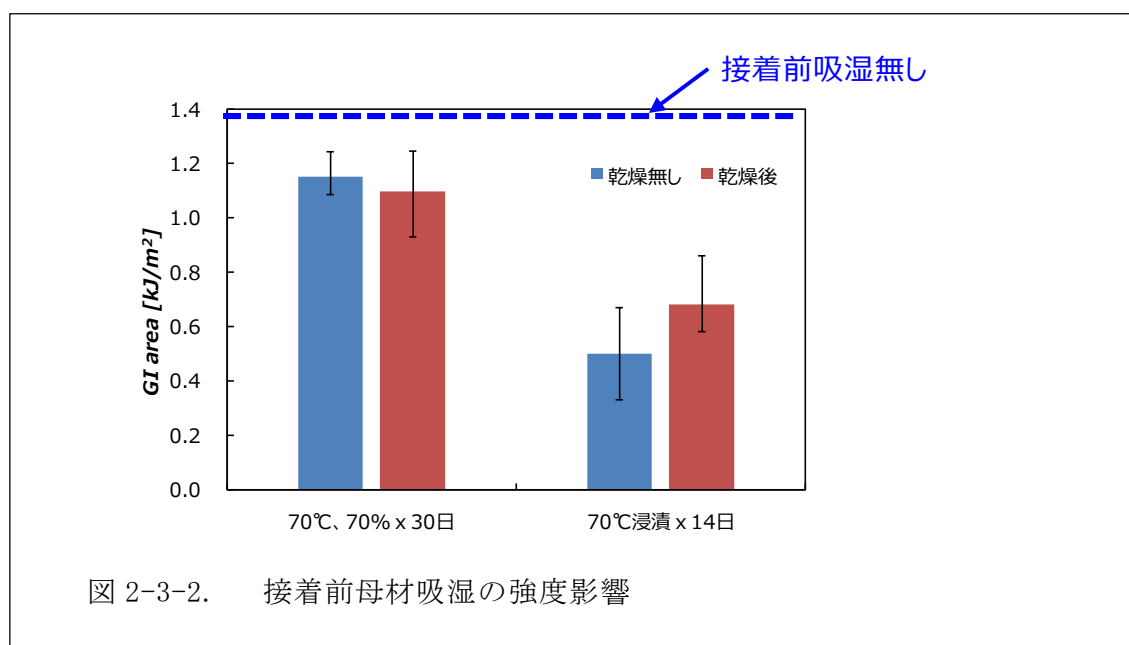
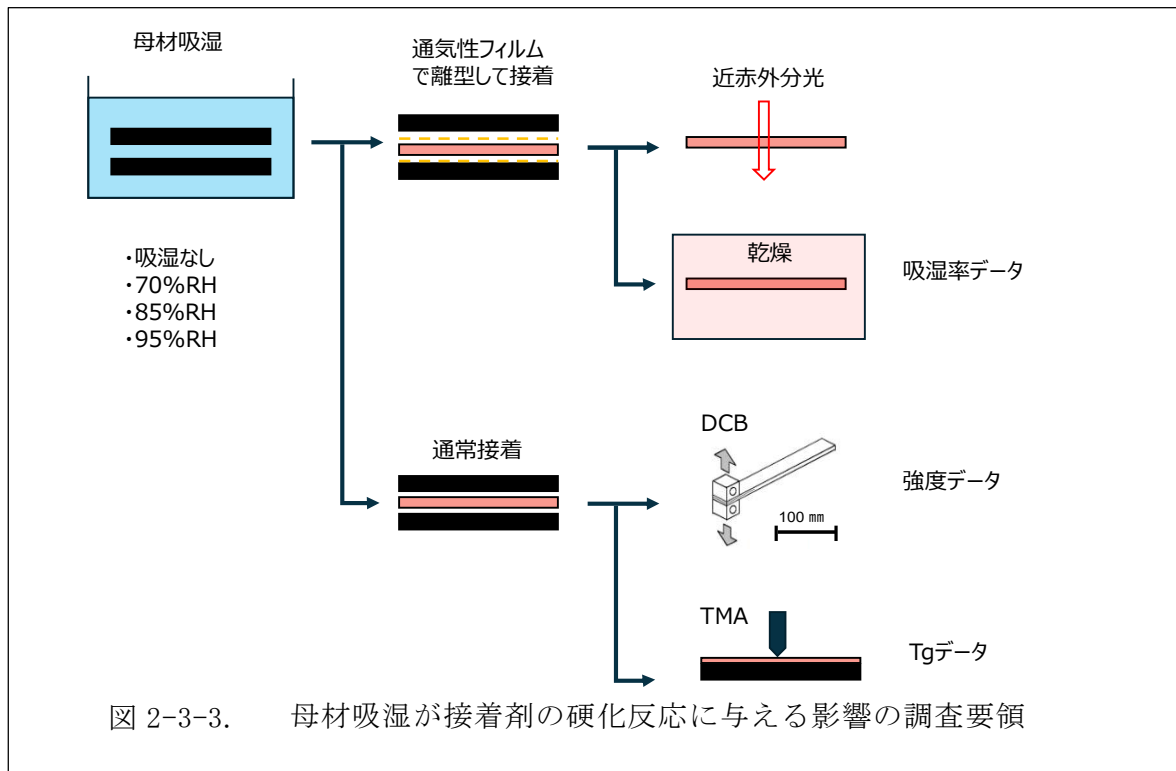


図 2-3-2. 接着前母材吸湿の強度影響



結果の一覧を表2-3-1に示す。硬化後に抽出した接着層の乾燥後重量から求めた接着層吸湿率から、通気性フィルムを通して母材から吸湿水分が接着剤に浸透したことが確認できる。DCB試験で取得したモードI靱性は過去の②-1評価と同様に母材が吸湿している場合強度低下し、母材吸湿量1.13 wt%では約25%の強度低下率となった。試験片断面の観察結果から、いずれの吸湿条件に対しても吸湿水分の接着剤への浸透によるポイドは発生していないことを確認している。接着後の温水浸漬により飽和吸湿させた場合の靱性値は吸湿なしよりも高い値を示しており、接着層の吸湿による物理的な変化のみでは靱性低下を起ささないことが分かる。

図2-3-4に示すNIRスペクトルにおいて、エポキシ基ピーク (4530cm^{-1}) は検出されなかった。また、硬化度には影響が見られないことがわかった。一方、表2-3-2から吸湿量が多いサンプルほどわずかではあるが残アミンのピーク面積が減っていることから、吸湿により硬化反応機構が変化して靱性低下を招いた可能性が考えられる。具体的には、接着剤の硬化反応にエポキシとOHとの反応であるエーテル化の経路が含まれている場合、吸湿でエーテル化反応が阻害されアミンとの反応が促進された可能性がある。

表2-3-1. 母材吸湿の各種特性影響評価結果

	母材吸湿条件				接着後吸湿
	吸湿なし (初期吸湿)	70%RH平衡	85%RH平衡	95%RH平衡	温水浸漬飽和
母材吸湿量 (wt%)	0.19	0.77	0.94	1.13	N/A
硬化度合い	残存エポキシピーク面積	0	0	0	N/A
	残存アミンピーク面積	0.96	0.88	0.88	0.82
接着層吸湿量 (wt%)	0.41	0.93	1.36	1.48	N/A
モードI靱性 (kJ/m ²)	1.24	1.06	1.13	0.93	1.35
接着層Tg (°C)	181	177	173	175	181

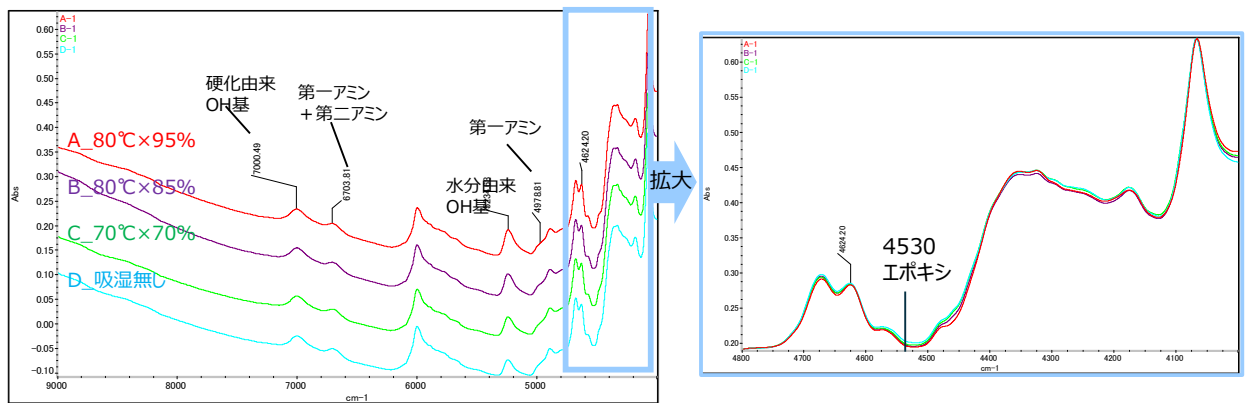
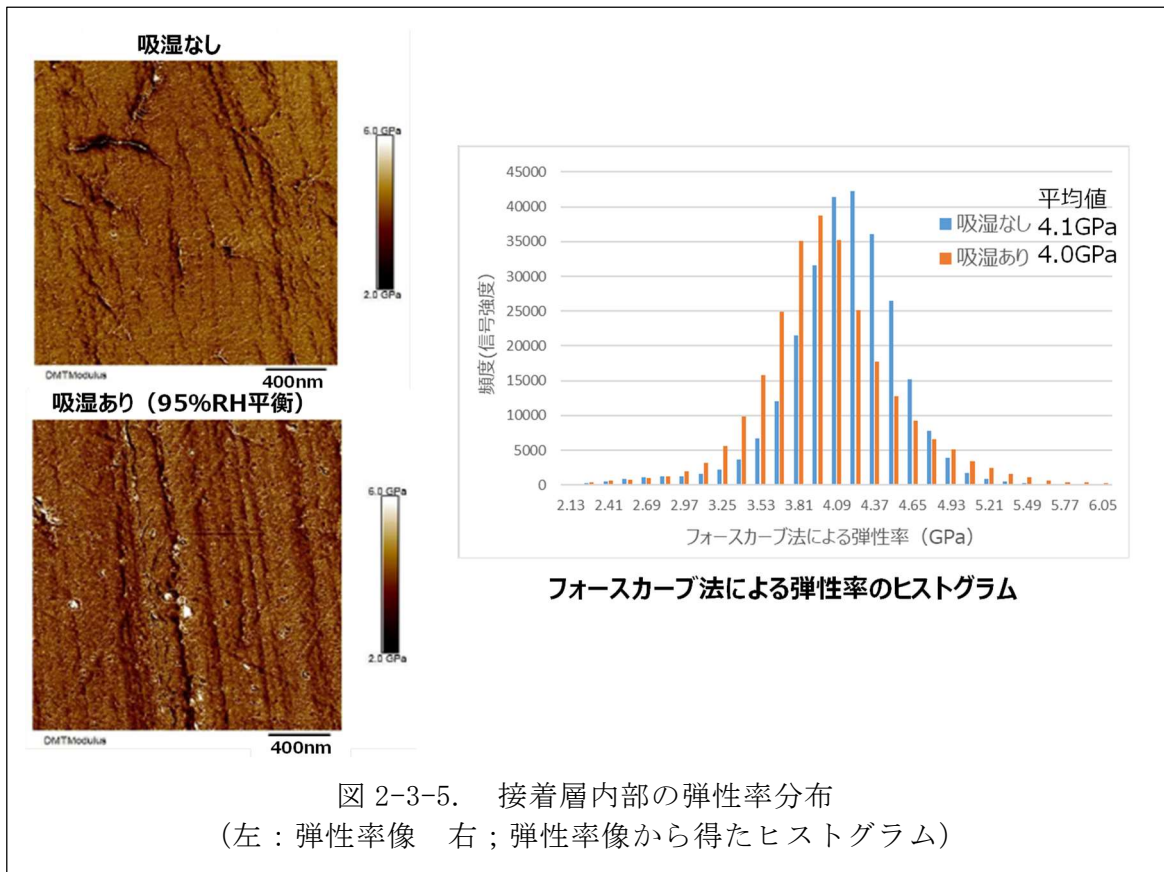


図 2-3-4. 接着層の NIR スペクトル

表 2-3-2. NIR による接着層の各官能基のピーク面積 (ベンゼン環のピーク面積で規格化)

	吸湿条件	5080cm ⁻¹ 第一アミン	6690cm ⁻¹ 第一アミン+第二アミン	7000cm ⁻¹ 硬化反応由来のOH	5230cm ⁻¹ 水分子由来のOH	4530cm ⁻¹ エポキシ
A	80°C×95%	0.070	0.823	3.506	5.734	0.000
B	80°C×85%	0.080	0.883	3.546	4.923	0.000
C	70°C×70%	0.081	0.879	3.572	4.226	0.000
D	吸湿なし	0.098	0.959	3.523	3.513	0.000
E	硬化前	8.355	3.688(±0.080)	0.000	0.489	6.279

さらなる検証として、吸湿により、例えば水分子クラスターの偏在等が生じた場合、硬化反応に変化がなくとも接着剤のポリマー構造にマイクロレベルの不均一が生じる可能性があると考えた。これを確かめるため接着層の研磨を行い、2×2μm角の視野において弾性率分布を測定した。図2-3-5に示す結果から、弾性率分布に不均一性は認められなかったものの、吸湿なしに比べ、吸湿条件(95%RH平衡)の平均弾性率がわずかに低く、吸湿影響の可能性はある。



②接着プロセス因子影響度の体系的把握

②-4：接着プロセス管理技術の検討（担当：三菱重工業株式会社）

1. 管理すべきプロセス因子の管理基準案検討

②-1 で取得した強度データに基づき、管理が必要な因子として接着面の汚染と母材吸湿を抽出した。汚染を基準値内で管理するためには、表面の汚染検知技術の適用が必要となる見込みである。また、母材吸湿については、接着前に十分な脱湿を行うための乾燥工程が必要となる可能性が高い。前者については候補技術の適用性評価を、後者については適切な乾燥条件の設定に向けたデータ取得と検討をそれぞれ行った。

2. 接着面の汚染管理手法の検討

(1) 汚染検知の候補技術選定

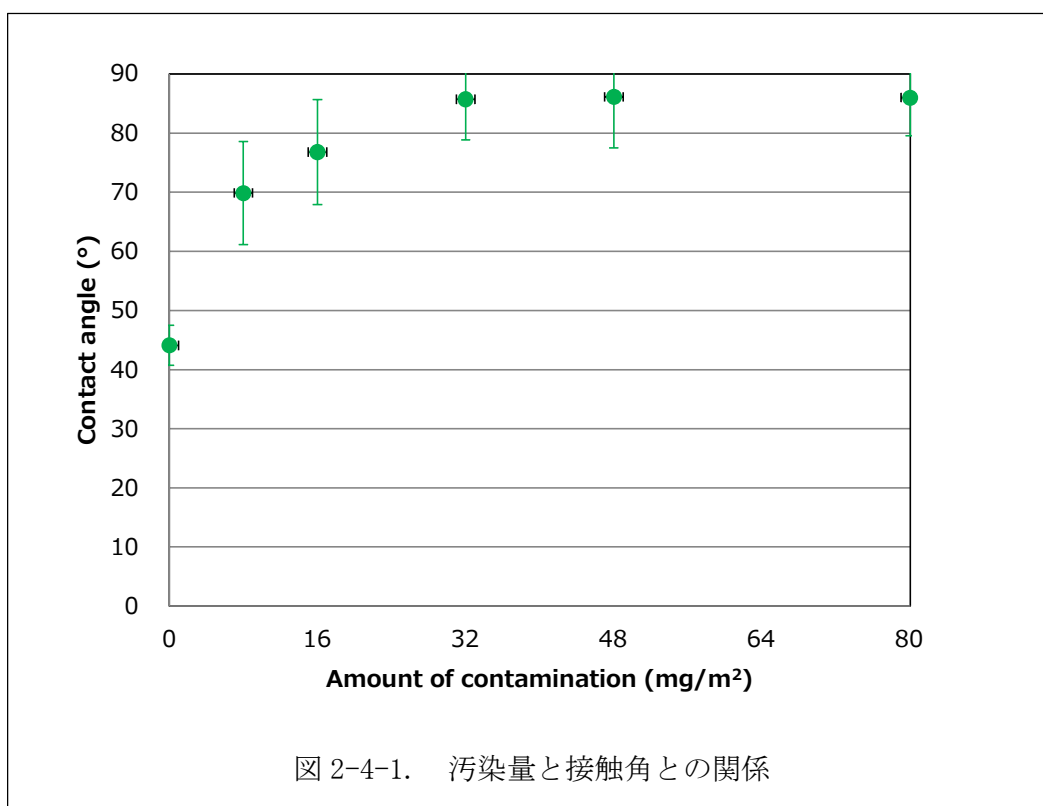
汚染検知技術については、過去に欧州の研究プロジェクト「ENCOMB」で体系的に評価されている。その報告および社内での過去の調査事例を基に、製造現場で適用可能な候補技術を抽出し、机上検討を行った結果を表 2-4-1 にまとめた。ここで、複雑形状を有する接着面への適用を想定すると、全面検査はアクセス性、時間の点から困難であると見込まれるため、サンプリング計測を前提とした。結果として、シリコーン検出感度の点から LIBS と水接触角測定に絞り、後者については、より簡易なポータブル水接触角計を選定し、適用性の試行を行った。

表 2-4-1. 候補技術のリスト

	Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)	Portable FTIR	水接触角測定	
			ポータブル水接触角計	Aerosol Wetting
概要	レーザーで表面樹脂をプラズマ化しスペクトル分光により成分分析	赤外線吸収スペクトルを分析	水の接触角を表示	水ミストの接触角分布を画像処理
シリコーン検出感度	○	×	○	
汚染以外の異常検知	△	△	○：原因特定は不可	
設備導入コスト	△：ロボットシステム化が必要	○	○	△：ロボットシステム化が必要

(2) ポータブル水接触角計適用性評価

ポータブル水接触角計を用いて、②-1 で接着面汚染の供試体を製作する際に測定を行った。200 mm x 80 mm の表面の接触角をランダムに 15 点、比較基準（シリコーン離型剤塗布なし）については 40 点計測した。汚染量と接触角との関係を図 2-4-1 に示す。誤差範囲は標準偏差を示している。汚染塗布により接触角は大きく増加しており、30 mg/m² を超えたあたりで一定の値に落ち着く傾向となった。強度低下する汚染レベルである 16 mg/m² の前後では、バラつきの範囲が重なるが、比較基準との差異はバラつきを考慮しても判別可能と見込まれるため、十分な検出性を有することが確認された。

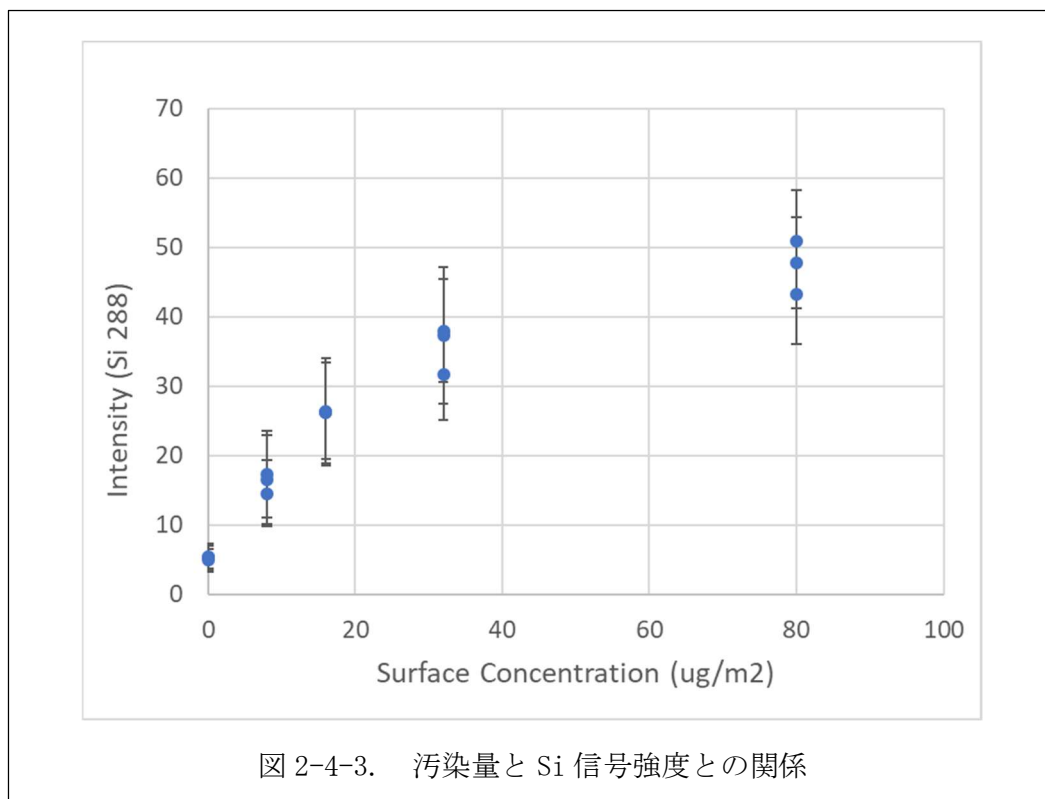
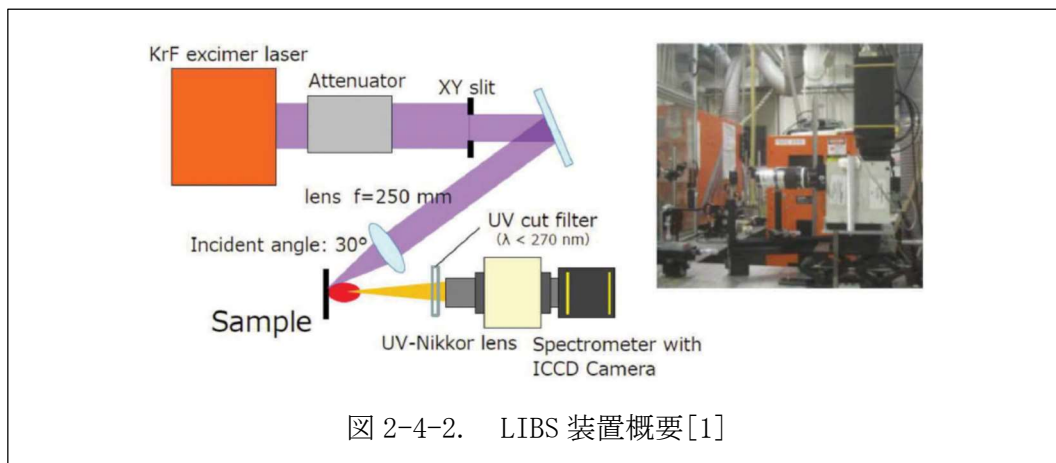


(3) LIBS 適用性評価

産総研が開発した LIBS 装置（図 2-4-2）は、光源として紫外線レーザーを用いることで樹脂系について高感度の分析事例が報告されており、それを用いて評価した。(2)と同様に、②-1 の接着面汚染の汚染水準毎に 25 mm 角の母材サンプルを 3 枚用意し、スポット径 1 mm 以下のレーザー照射により、1 サンプルあたりランダムに 30 点計測した。ピールプライに対する汚染量とシリコンの信号強度との関係を図 2-4-3 に示す。誤差範囲は標準偏差を示している。接触角と異なり、80 mg/m² までの汚染量増加に伴い信号強度は単調に増加し続ける傾向を示した。強度低下する汚染レベルである 16 mg/m² の前

後では、バラつきの範囲が重なるが、比較基準との差異はバラつきを考慮しても判別可能と見込まれる点は接触角と同様であり、十分な検出性を有することが確認された。

本手法はシリコンを特定して検出できる反面、他のプロセス因子による変化は捉えにくいことが予想される。また、測定面と光源との距離が測定精度に影響するため、製造現場で起こり得る測定距離の変動により定量性が低下する懸念があり、今後の課題である。



3. 接着前の母材乾燥条件設定の検討

母材吸湿影響の管理として、接着前に接着母材を十分に乾燥させておくことが効果的であるが、完全に乾燥させるには数週間単位で時間を要し、生産性を考慮すると現実的なプロセスではないため、適切な乾燥条件を設定することが重要である。そのためのアプローチとして、乾燥シミュレーションを活用して、接着剤硬化時に揮発する水分量を指標とした乾燥条件設定方法を構想し、データ取得を行った。

(1) 吸湿・脱湿拡散係数の取得

母材と接着剤の吸湿及び脱湿拡散係数 D_0 を算出した (表 2-4-2)。 D_0 を算出するにあたり必要となる任意の 2 条件 (温度、湿度) の拡散係数 D は、表 2-4-3 の条件で実験的に取得した。その際、接着剤は、同じ浸漬環境での吸湿であるにも関わらず、吸湿温度により飽和吸湿率が異なる結果となった。この原因は不明であるが、拡散係数の算出には各温度での飽和吸湿率を用いた。

表 2-4-2. 吸湿/脱湿拡散係数取得結果

材料	D_0 (吸湿)	D_0 (乾燥)
T800S/3900-2B	3.057×10^{-1} mm/sec.	1.153×10^2 mm/sec.
FM309-1	7.497×10^{-3} mm/sec.	9.443×10^{-4} mm/sec.

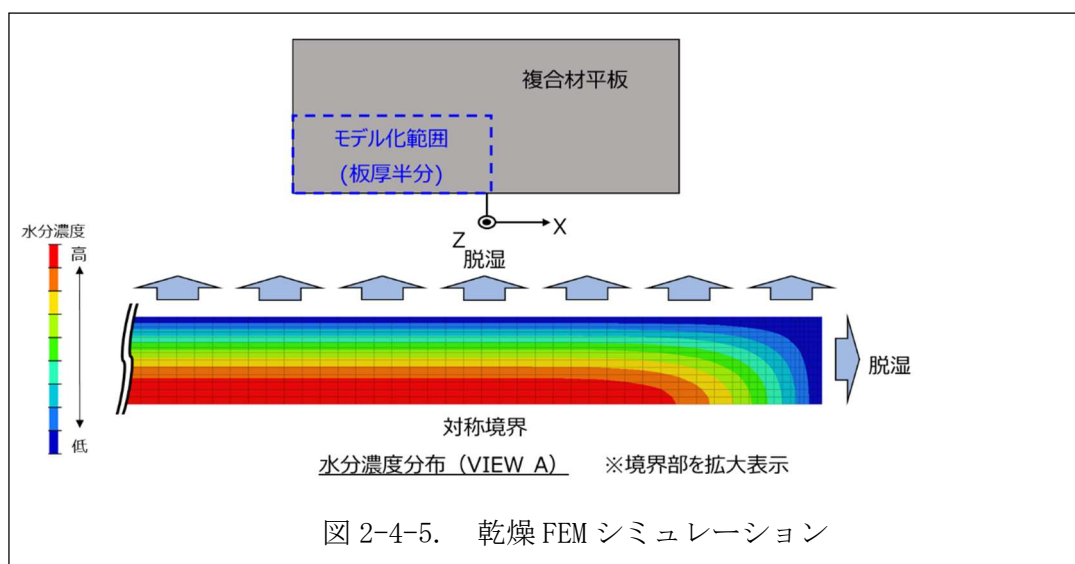
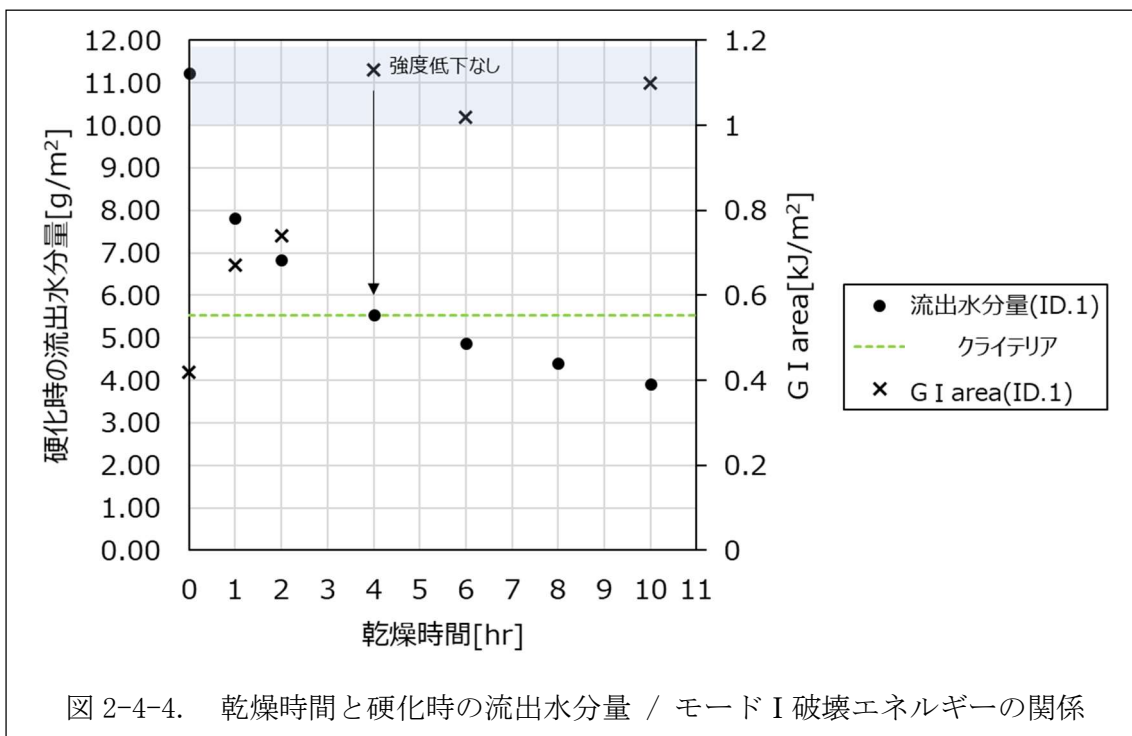
表 2-4-3. 拡散係数取得条件

材料	吸湿条件	乾燥条件
T800S/3900-2B	60°C、浸漬 (100 %RH)	80°C、浸漬 (0 %RH)
	80°C、浸漬 (100 %RH)	105°C、浸漬 (0 %RH)
FM309-1	60°C、浸漬 (100 %RH)	80°C、浸漬 (0 %RH)
	80°C、浸漬 (100 %RH)	105°C、浸漬 (0 %RH)

(2) 接着強度評価

乾燥条件の妥当性を評価するために、吸湿させた接着母材を各乾燥条件で乾燥させ、接着層品質とモード I 破壊エネルギーの取得を行った。200 mm×80 mm×2 mm厚さの T800S/3900-2B を母材として 1.0wt%吸湿させ、120°Cで乾燥させて FM309-1M を用いた接着を行った。結果を図 2-4-4 に示す。1.0wt%吸湿させた母材に対し 120°Cで 4 時間以上乾燥させると強度低下が見られなくなることがわかる。一方で、(1) の拡散パラメータを用いた乾燥シミュレーション (図 2-4-5) で見積もった硬化時の母材からの流出水分量も図 2-4-4 にプロットした。図より、乾燥時間 4 時間に対応する流出水分量である

5. $53\text{g}/\text{m}^2$ を乾燥条件のクライテリアとすることで、任意の吸湿条件と乾燥条件について、乾燥効果の有無を予測できる目処が得られた。



参考文献

- [1] Sato, T., Tashiro, K., Kawaguchi, Y., Ohmura, H. and Akiyama, H. “Pre-bond Surface Inspection Using Laser-induced Breakdown Spectroscopy for the Adhesive Bonding of Multiple Materials” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 93(3) (2019) :93-101.

③接着強度向上手法の検討

③-1：接着強度向上手法の検討（担当：三菱重工業株式会社）

1. 界面破壊する試験条件の探索

界面強度の向上を示すために、界面で破壊させて界面強度を取得するのが最も直接的な方法となる。しかしながら①、②の評価において、モデル材料、実用材料共に、通常の試験環境条件下では界面破壊していない。そこで、実用材料について、運用条件にならないような極めて過酷な環境下で界面破壊する条件を探索する試験を実施した。②項と同じ母材、接着剤を用いて接着を行い、試験条件は接着後に吸湿させ、かつ温度4水準と変位速度3水準を組合わせた表3-1-1にしめす12条件とし、DCB試験で評価した。その結果、いずれの条件でも界面破壊は発生しなかった。

表 3-1-1. DCB 試験条件

温度	-54℃	150℃	200℃	250℃
変位速度				
0.2 mm/s	接着後に吸湿 1.2wt%まで温水吸湿			
1.0 mm/s				
250 mm/s				

2. 候補手法のスクリーニング

平成31年度の間まで①で得た知見及び②で得た結果に基づき、接着強度に大きく寄与する官能基及び分子の拡散層の構造を接着界面に形成させるために、接着前の母材表面の化学的な改質手法を検討した。接着界面強度には van der Waals 力、クーロン力（水素結合）、及び共有結合の何れもが少なからず寄与すること示唆された（①-8 参照）。このうち、van der Waals 力は樹脂の分子構造に依存する部分が大きく、当該作用を変化させることは材料組成の大幅な変更を必要とするため容易ではない。そこで、残る2種類の相互作用を増大させるような母材表面の化学的な改質手法について調査検討した。コストやプロセス管理の容易さ等、実用時に考慮されるべき観点を含めた改質手法のスクリーニング結果を表3-1-2に示す。

航空機用複合材分野では2000年代後半から大気圧プラズマやレーザー等のエネルギー線照射による接着前処理プロセスが盛んに研究されている。これらにより、表面樹脂が酸化され、水酸基やカルボキシル基等の極性の高い官能基が導入されることで、接着界面におけるクーロン力の増大が期待できる。ただし、過剰に処理した場合、分子構造の破壊により脆弱な境界層を形成するリスクがあるため、適度な処理レベルを維持するために通常多くのパラメータを管理する必要が生じるのに加え、複雑形状部品の処理においては処理装置の精密な位置制御が求められ、高価な装置システムが必要となる。

表 3-1-2. 改質候補手法のスクリーニング結果

	大気圧プラズマ	真空紫外線	レーザー
概要	プラズマに伴い発生するラジカルやイオンが樹脂、酸素と反応し極性を付与	短波長の紫外線が樹脂、酸素と反応し極性を付与	高エネルギーの電磁波が樹脂、酸素と反応し極性を付与
増大が期待できない推定相互作用	クーロン力 (共有結合)	同左	同左
その他メリット	複雑形状対応性	—	汚染除去も可能
設備コスト	中	中	大
プロセス管理の容易さ	△ パラメータ多い	△ パラメータ多い	△ パラメータ多い

3. 界面共有結合形成による効果の基礎評価

基礎評価として、T800S/3900-2B（東レ）プリプレグによる実用材料母材に、FM309-1M（Solvay）で二次接着させた供試体を用いて、モード I 破壊エネルギー(GIC)を取得した。

コキュアによる接着前処理での GIC は、従来ピールプライと比較して顕著に高く、また、破壊モードもき裂進展開始後すぐに母材内へのき裂遷移がみられた従来ピールプライと異なり、凝集破壊主体の安定したき裂進展がみられた（図 3-1-1、表 3-1-3 参照）。コキュアでは母材と接着剤が同時に硬化されるため、共有結合主体で界面が形成され、高い界面強度の発現が想定される。当該評価の母材では、45° の繊維層を接着面に隣接する層とした積層構成としており、一般に、接着層と比べて靱性が低い母材樹脂内にき裂が遷移しやすい傾向がある。しかしながら、コキュアではき裂の遷移が抑制される結果となり、界面強度向上効果を示唆するものと考えられる。

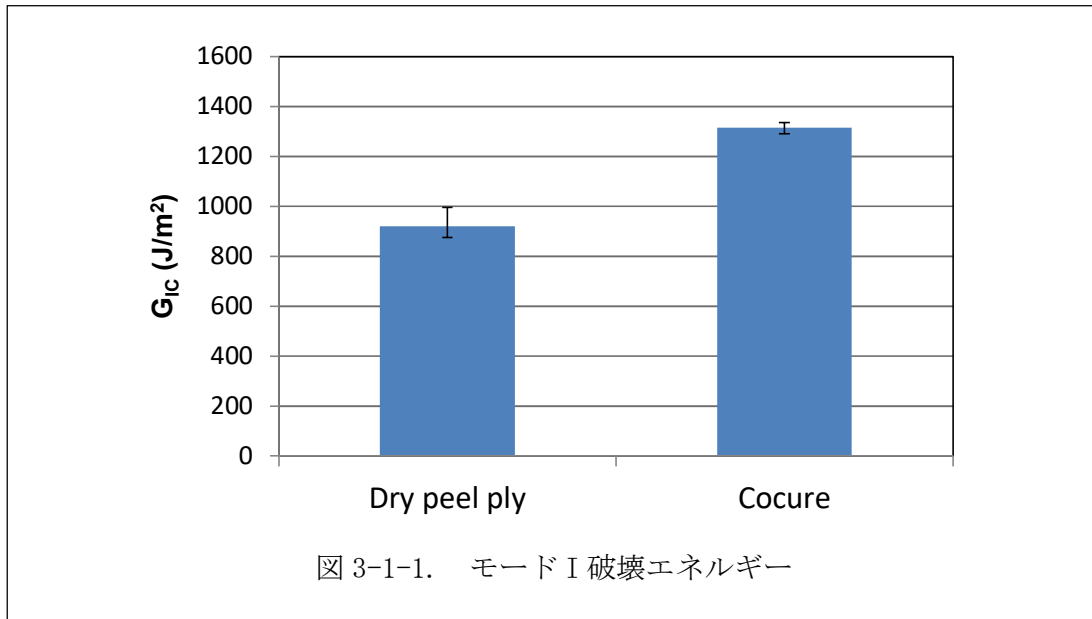


表 3-1-3. モード I 破壊試験の代表破面写真 (矢印の区間が評価対象)

	代表破面写真
Dry peel ply	
コキュア	

4. 接着強度向上の実証

3 項の結果、実用材料及び実際の機体に近い接着継手構成を用いた強度評価において、コキュアで強度が上がり、かつ母材破壊せず凝集破壊となることから、界面の共有結合を増加させて強くし、き裂を接着剤中に進ませることによって強度向上が図られると考えた。

今回この界面に共有結合を増加させ界面のじん性を向上し、き裂進展を接着層に保持する強度向上手法（具体的な手法は特許出願準備中）を適用し、実機構造の一部を模擬した 3 点曲げ試験を実施した（図 3-1-2）。

試験の結果、通常硬化から 10%以上の強度向上が認められた。

以上より、界面強度の定量評価により、目標とする 10%以上の強度向上を達成した。

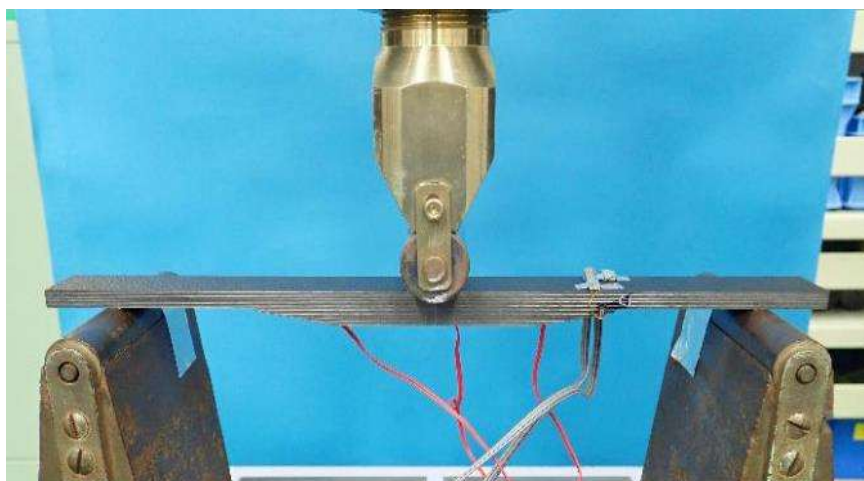


図 3-1-2. 3 点曲げ試験

③接着強度向上手法の検討

③-2 : Weak Bond 非破壊検査手法の検討 (担当 : 国立研究開発法人 産業技術総合研究所)

1. 応力発光イメージングによる実構造物コンポーネント試験

応力発光イメージング法を実用構造材料の生産技術に適用する場合の課題を抽出して、実構造物コンポーネント試験を実施した。応力発光挙動と破壊靱性値、Weak Bond (WB) の起源、機械試験結果等との相関関係について検討し、実機生産技術に応力発光を適用する場合の課題抽出を行った。

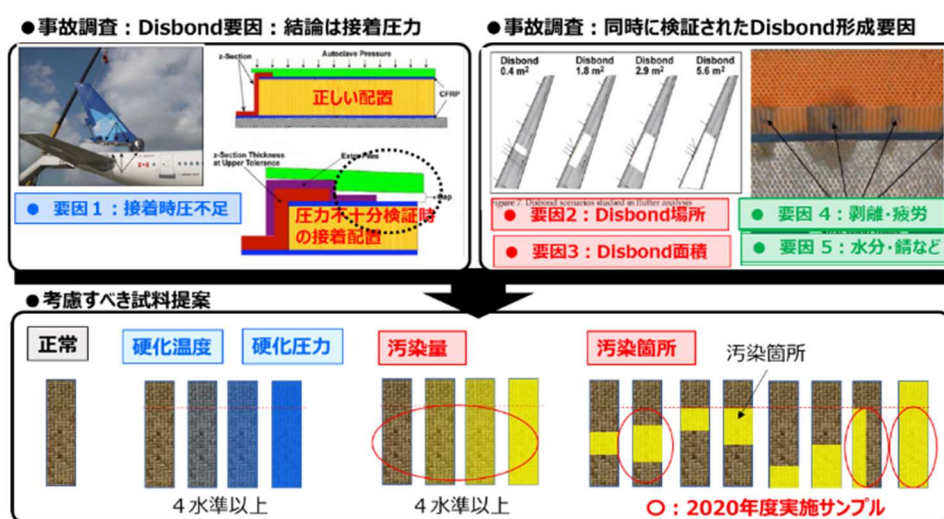


図 3-2-1. 実用構造材料の生産技術に適用する場合の課題抽出

過去の航空機事故調査報告書 (AVIATION INVESTIGATION REPORT A05F0047) などを精査し、生産時に発生し得る WB 要因は、界面の汚染や腐食、汚染等の位置・範囲、接着時圧力不足、接着温度 (温度不足、過硬化)、材料の水分劣化との指摘が抽出された (図 3-2-1)。これらの WB 発生原因の可能性の中から、界面の油汚染に注目し、実構造物コンポーネント試験を計画した。

実構造物コンポーネント試験は、CFRP 複合材料を単通路の民間航空機の圧力保持構造に適用し、リベットを接着接合に置き換える事を想定した。胴体外板スプライス部に接着継手を適用する場合の最も単純な構造様式を考慮し、ワイドラップシエア接着継手 (550.6×180×3.04 mm、ラップ長さ 25.4 mm) による試験を実施した。更に、実航空機の胴体直径から推算される終極引張荷重 42.8 kN、制限荷重 28.6 kN を考慮し、試験片設計、治具設計、油汚染 (32mg, 96mg/m²) 条件設定を行い、試料を作成した (図 3-2-2)。

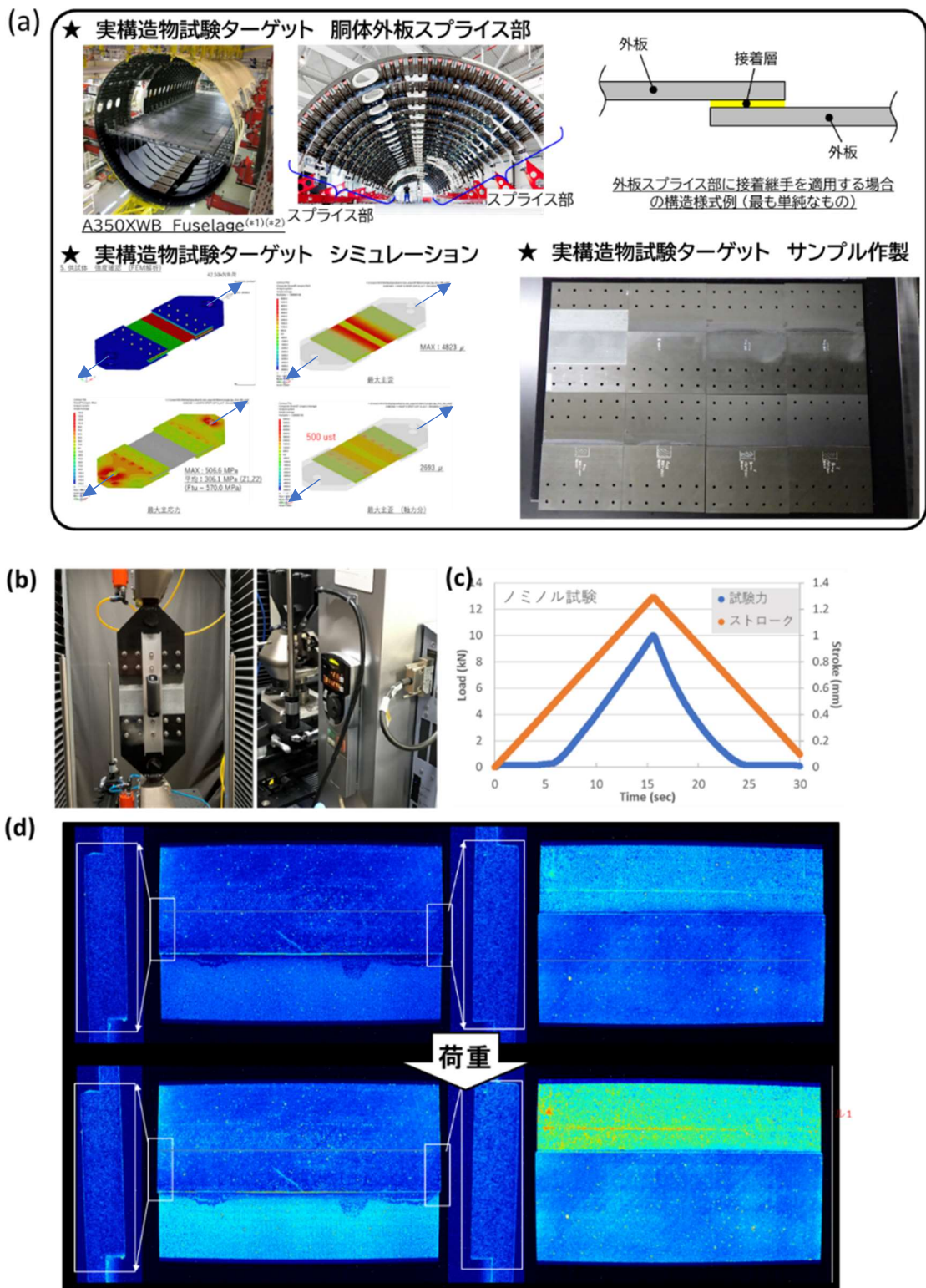


図 3-2-2. 実用構造コンポーネント試験。(a)実構造物試験のターゲット設定、強度予測、作製したワイドラップシヤア試料、(b)試験写真、(c)荷重情報パターン、(d)試験時の応力発光

応力発光センサは、ワイドラップ部分、並びにその上下の同面積部分に塗布した。これは、ラップ部分の一部に接着接合不良部がある場合、ラップ部のみならず、上下の被着体部の機械的挙動にも影響が及ぶため、その領域での応力発光も検出できるようにするためである。図 3-2-2 に、正常接着部を有するワイドラップシヤ試験片に対して、限界荷重以下 10 kN の荷重を印加した際の応力発光計測結果を示す。荷重印加に伴い、ラップ部、そして予想通りその上下の被着体部ともに、均一な応力発光発生が観測されており、実使用強度（限界荷重以下）において、応力発光検査が適応できる事を確認した。また、均一な応力発光分布は、均一なひずみ分布が生じている事を示すものであり、接着接合部の健全性を示している。

想定以上の成果として、mode II 破壊じん性値の評価に応力発光が適用できることを実証した。2020 年度に、ENF (End Notch Flexure) での mode II き裂進展を、応力発光を用いて初めてモニタリングできる可能性を示した (図 3-2-3)。mode II き裂進展は、き裂が開口しないためき裂進展の先端検出が難しく、熟練が必要である事から、人の判断によらないき裂先端検出法が望まれていた。き裂先端検出法は、層間の破壊じん性評価を頻繁に用いる複合材料、接着業界において重要である。ひずみ分布を発光パターンとしてとらえる応力発光では、き裂進展をモニタリングは出来るものの、mode II き裂進展では、せん断力、摩擦力などが開口しないき裂周辺に作用するため、き裂進展方向に長い応力発光パターンが観測され、実際のき裂先端位置の特定は難しかった。そこで、顕微光学系を備える新たな応力発光計測系を設計し、mode II き裂進展モニタリングを行った。評価試料は、東レ社、T800S/3900-2B [0]₁₀、前処理: Dyatex Peel Ply、接着剤 (Solvey 社、FM309-1M, epoxy sheet) を用い、三菱重工によって作製されたものを用いた (図 3-2-3)。

荷重印加に伴い、顕微下でも、き裂進展方向の接着剤層領域に長い応力発光筋が観測されるものの、応力発光パターンの後方位置に極めて強い応力発光点が観測され、その点がき裂先端であることを確認した。また、き裂進展が接着層内でジグザグに進展する様子、更にはき裂進展後も応力発光が残る現象が観測された。このことは、凝集破壊 (CF) ではあるものの、破面がせん断力を受けたような特異的なパターンになること、更にき裂進展後も破面上下の接着層の接地・摩擦の影響を受けることを可視化できていると考えている。

2. 応力発光イメージングによる実使用環境試験

前述の modeII 破壊じん性値試験について、航空機実使用環境での適応性を考慮し、 -40°C 状態での適応試験を行った (図 3-2-4)。低温環境は、恒温槽を液体窒素にて -40°C に保ち、観察窓外部に設置したカメラを用いて、適応試験を行った。その結果、観察窓、試料上の霜など様々な阻害要因はあるものの、modeII き裂先端での応力発光、更にはその進展について計測できる事を確認し、開発した手法が実環境試験にも適応できる事を証明した。

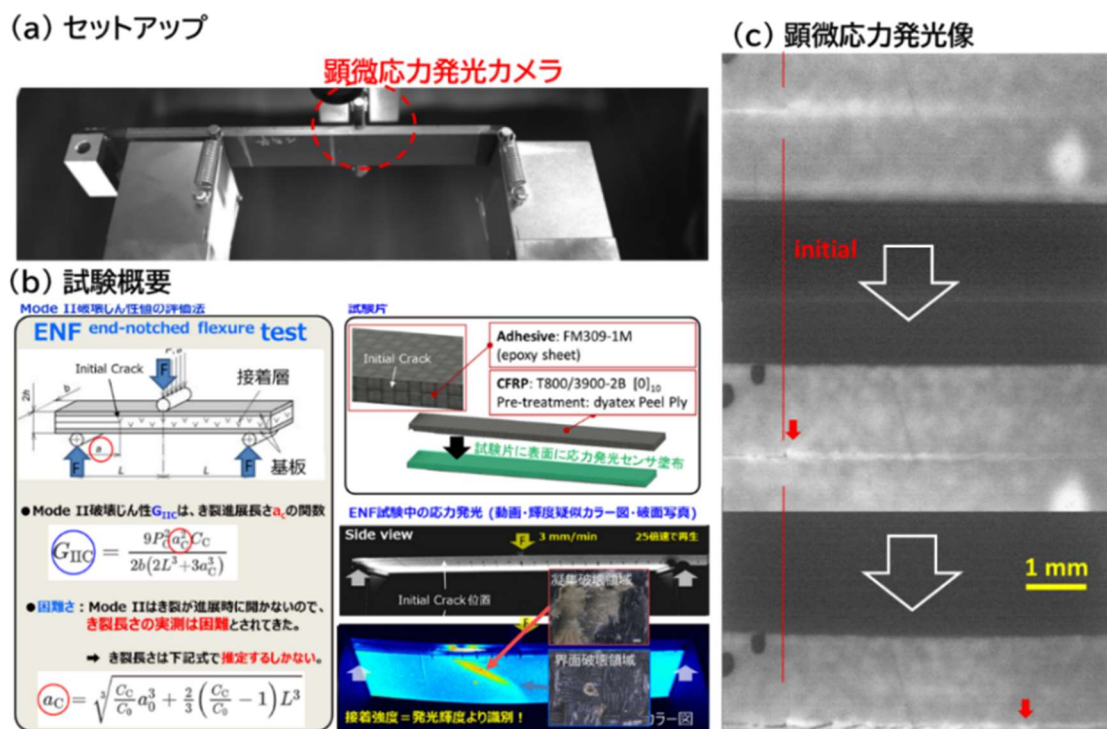
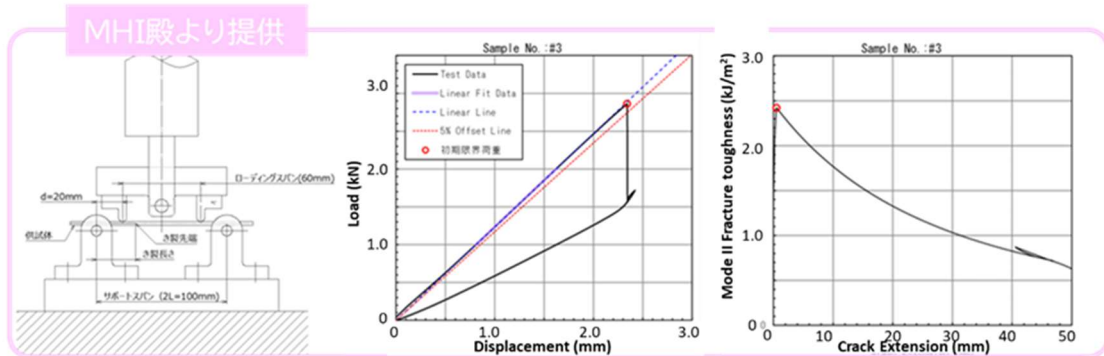
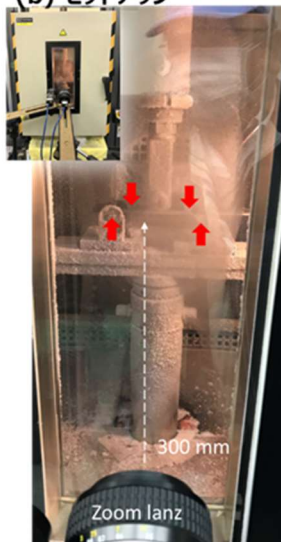


図 3-2-3. 顕微応力発光計測。(a)試験セットアップ、(b)試験概要、(c)顕微応力発光結果。

(a) Mode II試験の力学的情報



(b) セットアップ



(c) 応力発光像

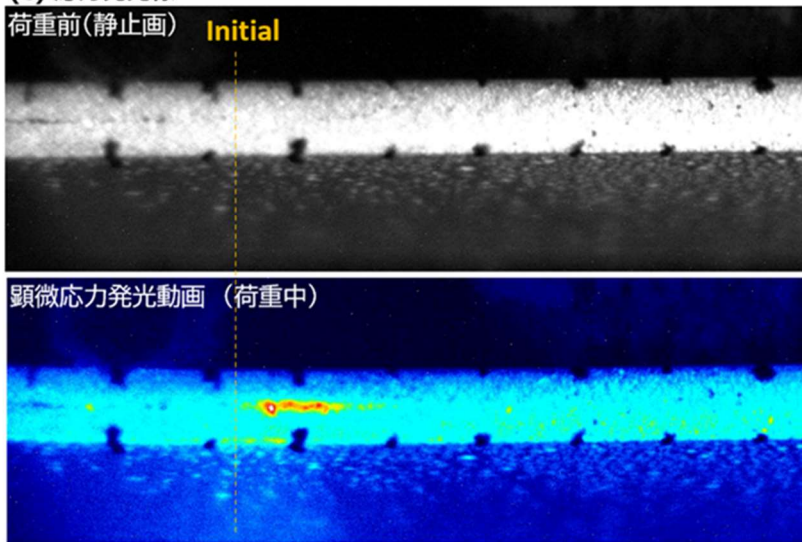


図 3-2-4. 実環境（極低温）適応試験（mode II 破壊じん性値試験）。(a) 試験セットアップ、(b) 荷重パターン情報、(c) 応力発光像。

3. 静電イメージングによる Weak Bond 非破壊検査手法

Weak Bond の非破壊検査として、コロナ放電によるイオン照射によって試料を帯電させ、その後の電荷減衰度を評価することを想定した静電イメージング手法（表面電位を測定）の検討を行った。モデル試料として、GFRP 試験片と接着試料の評価を行い、それぞれの試料において静電イメージングが適用可能なことを確認した。また試料としてシリコンオイルで汚染した疑似等方 CFRP による接着試料（シリコンオイル汚染が大、小、無の 3 種類）を用い、コロナ放電（ -17kV 、 $75\mu\text{A}$ 、5 秒）を照射し、静電イメージング（測定面積 $30\text{mm} \times 30\text{mm}$ 、分解能 1mm ）の経時変化を 15 秒間隔で観測した（図 3-2-5）。各試料においてシリコンオイル汚染量により表面電位の減衰度が異なるという結果が得られ、試料表面または接着界面の汚染量の差を反映した現象であると考えられる。次にモデル試料として CFRP 板と接着シートを接着した試料（片側 CFRP 試料）を用い、コ

コロナ放電を照射したとき帯電の量や形状が異なるが、静電イメージング像を得ることができた (図 3-2-6)。これらのことから、CFRP 接着試料の静電イメージングデータ取得は可能であること確かめた。

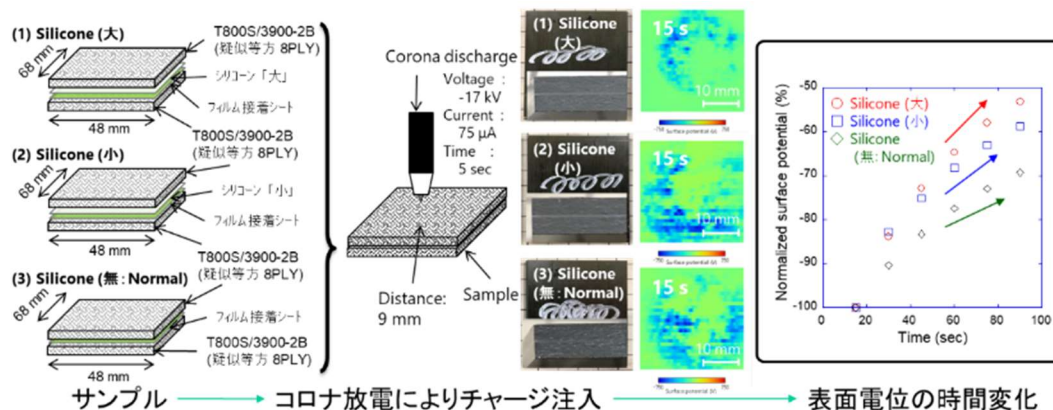


図 3-2-5. 接着試料にコロナ放電を照射したときの静電気イメージング

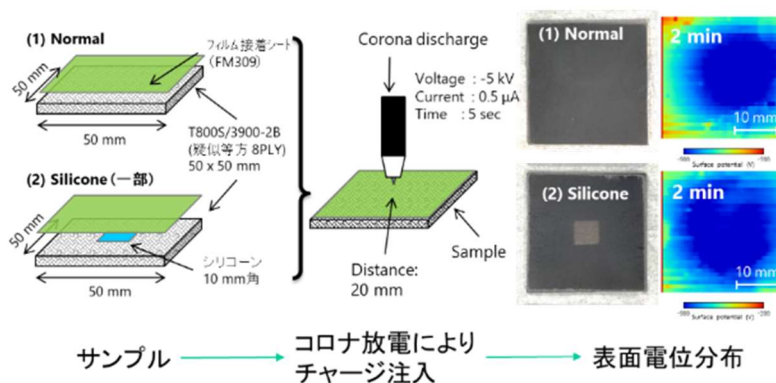


図 3-2-6. CFRP 板と接着シートを接着した試料(片側 CFRP 試料)にコロナ放電を照射したときの静電気イメージング

次に Weak Bond の原因となり得るシリコンオイルの汚染量に対する相関関係の有無の検証を行った。試料として、一部シリコンオイル (0~64mg/m²) で汚染し実用構造材料 CFRP 板同士を接着シートで接着したもの (両面接着) と、CFRP 板と接着シートを接着したもの (片面接着) を用いた。それらの表面をコロナ放電によって帯電させた後、静電イメージング法にて表面電位の経時変化を計測した (図 3-2-7)。両面接着試料では、シリコンオイル量に関係なく表面電位の減衰が 10 分で 11~30%程度と大幅に低下し、シリコンオイル塗布とは異なる部分において表面電位ムラが観測された。一方、片面接着試料では、両面接着試料と比べると表面電位の減衰が遅く 20 分で 74~80%程度の低下であり、シリコンオイルの有無や量によって大きな差は観測されなかった。

また両面接着試料の表面電位分布測定結果から、試料表面の影響を受けている可能性が示唆され、静電イメージングは、厚さ方向の内部の情報を取得することは不向きであることが分かった。

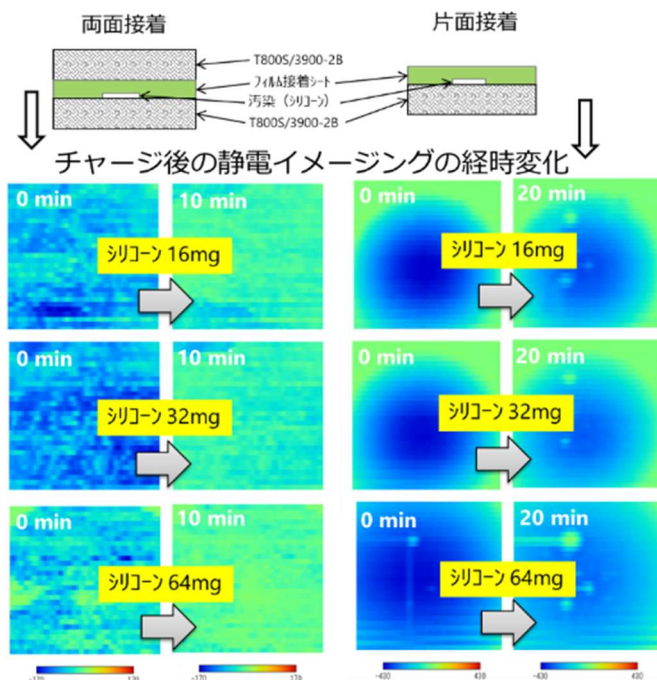


図 3-2-7. シリコンオイル塗布量を変えた両側接着試料および片面接着試料におけるコロナ放電照射後の静電イメージングの経時変化

4. 静電イメージングによる表面汚染検査手法

静電イメージングは試料表面物性に強く影響されることを利点として捉え、表面汚染など表面状態の計測手法としての有用性を検討した。表面汚染として試料表面に皮脂を付着させた表面において静電イメージングを実施したところ、皮脂が付着した部分で表面電位が低くなる傾向であることが分かった。この手法を Weak Bond に起因する表面汚染の検出法として実用構造材料生産技術に適用するためには、定量性及びぬれ性試験との関係を詳細に調べた。試料は、人工指脂の試液（林純薬工業）を入れたシャーレに CFRP : T800S/3900-2B (50mm×50mm) を入れ、乾燥機（温度 170℃、時間～50 分）にて水分がなくなるまで乾燥させることで作製した。これにより試料表面に指脂の成分を付着させた。帯電手段として、平面方向の帯電を均一にするためワイヤー電極とグリッド電極を用いた。

次に走査型電子顕微鏡 EDX を用いて試料表面の元素分析を行った。検出された元素は C、N、O、Na、P、S、Cl で母材と試薬の成分と一致した。表面電位と各元素の相関関係を調べたところ、Na 濃度が高いと表面電位が低くなる傾向があることが分かった。こ

のことから対象物を帯電させたとき、指脂に含まれている Na 濃度が高いと、低い表面電位として観測されると考えられる。また Na 濃度と表面電位との相関関係から、表面電位-50V 以下において、Na : 0.1%が検出可能であることが明らかになった。

本手法を検証するために CFRP 表面を指で触り、コロナ放電の照射を行った後、静電イメージングを測定した。指で触った部分は表面電位が低くなっており、指脂が付着したと思われる位置を静電イメージングで可視化することに成功した。確認のために、指脂が付着した試料表面をイソプロピルアルコールで洗浄した後、同様のプロセスで静電イメージングを測定したところ、低い表面電位は観測されなかった。このことから接着前に静電イメージングを用いることで、Weak Bond の原因となり得る表面汚染（脂）を検出できる可能性が見いだされた。

5. 静電イメージングにおける汚染・欠陥検出技術構築のためのアルゴリズム開発

静電イメージングにおける汚染・欠陥部検出技術を理論的に検証するために、空間中の静電イメージングデータから、汚染量や欠陥の表面に存在する静電気の分布状態を高精度に算出するための逆解析アルゴリズムを構築した。

観測される静電場と汚染・欠陥上に分布する静電気の対応関係を記述する行列を作成し、一般化された意味でのその逆行列を得る逆解析アルゴリズムについて検討した。その結果、静電イメージング画像から汚染量や欠陥の分布を直接推定するよりも高精度で評価できる可能性があることを確認できた。さらに、静電イメージング画像からは直接的には知ることができない、垂直断面上の静電気分布も評価可能であることを示した。

次に、垂直断面上に分布する汚染に着目し、その形状評価の高精度化に取り組んだ。汚染が試料表面に対して垂直な断面上に分布する場合には、試料表面近傍の浅部と比較して、深部の汚染部分の輪郭が不鮮明になる傾向が確認されている（図 3-2-8）。この輪郭を明瞭にする方法として、逆解析アルゴリズム中で用いられる「Tikhonov の正則化法」の正則化項行列の成分を修正することで精度が向上する可能性があることを導いた。

その行列を修正するためには、観測面と各静電気との間の距離に相当する変量をパラメータとして加えることが想定される。この考えに基づき改良したアルゴリズムを実装した方法（提案手法）は、従来までの計算手法（従来手法）と比較して、汚染部の特に深い部分の輪郭がより鮮明となることが確認でき、実際の汚染形状により近い状態を再現することができた。その効果を、誤差指標を設定して定量的に検証した場合でも、試料表面と観測面の距離（リフトオフ）に応じて多少の変動はあるものの、提案手法の方が従来手法よりも誤差が小さいことを数値的に確認できた（図 3-2-9）。

以上の結果を元に、上述の信号処理アルゴリズムを搭載したプログラムを、静電イメージング画像測定システムに実装するための基盤技術を開発した。

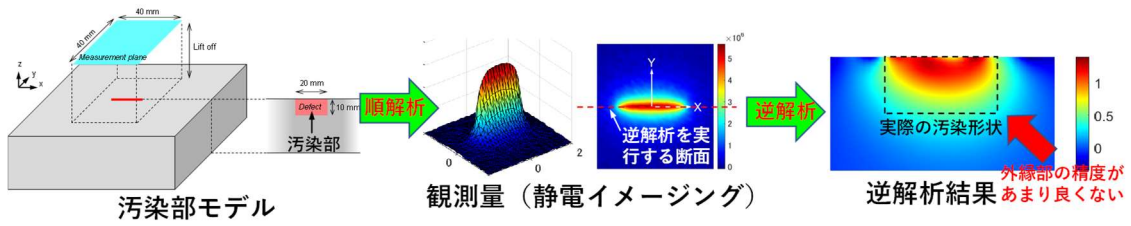
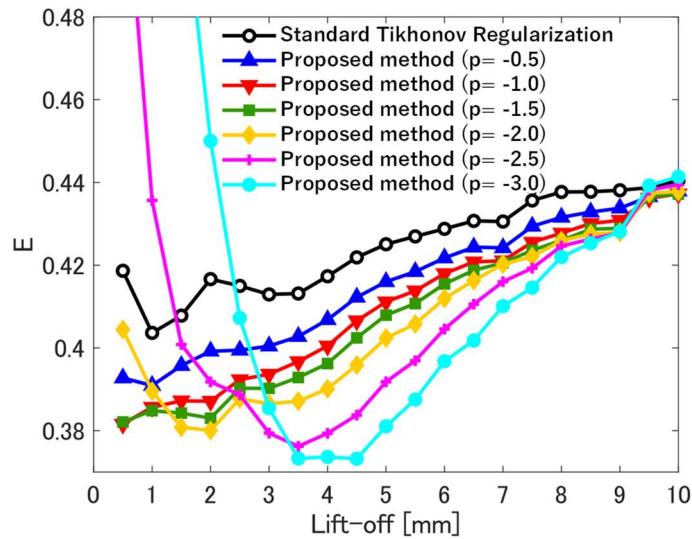
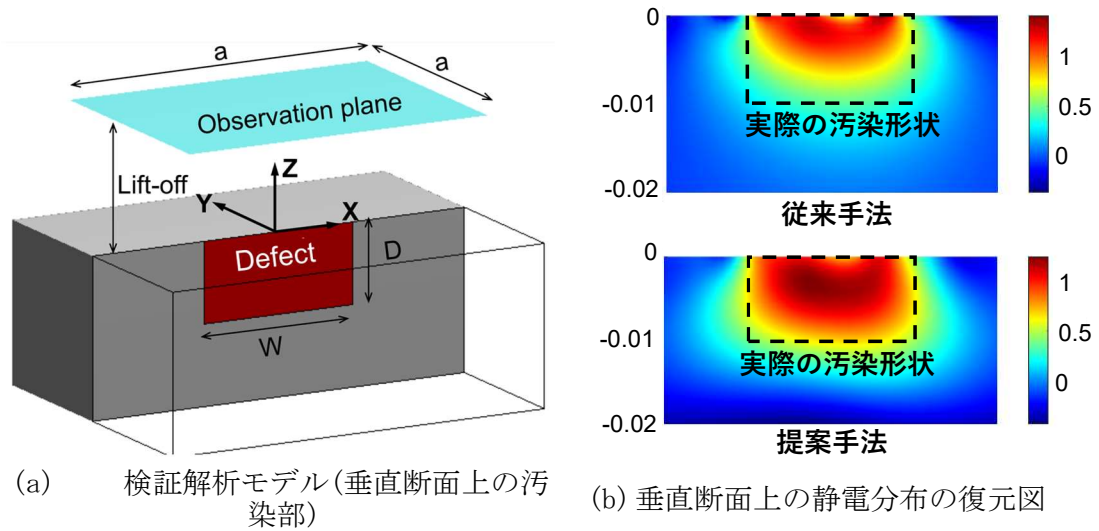


図 3-2-8. 開発した逆解析アルゴリズムによる静電イメージングシミュレーション



(c) 提案手法におけるリフト距離と誤差(E)の関係

図 3-2-9. 従来手法と提案手法による汚染形状逆解析の精度比較

3. 委託業務における研究の方法及び成果

3.2 研究のまとめ

<要素課題への対応>

(1) 接着界面の理解を目指した計測基盤構築

本研究では、放射光 X 線 (①-2)、nano-FTIR (①-3)、低加速 SEM (①-4) それぞれの手法で接着界面の観察に取り組んだ。空間分解能に関しては nano-FTIR が 15nm の空間分解能を達成した。界面の化学状態の観察においては、放射光 X 線による観察において、プラズマ処理を実施した熱可塑性樹脂 (PEEK) と接着剤の間で共有結合が生じていると考えられる測定結果が得られた。熱硬化性樹脂 (エポキシ樹脂) の接着においてはシミュレーションを用いて測定スペクトルの帰属を実施して界面の化学構造の分析を進めた (①-3)。界面位置の特定は C-O-C 基の分布観察等の手法によって可能とした (①-3)。これらの観察手法に加え近赤外分光 (NIR) を用いた接着硬化中の化学反応の計測を実施した結果、熱硬化性樹脂の接着硬化においては、バルクの硬化反応と同様の反応が界面で起こっており、界面特有の反応が起こっているわけではないことがわかった。このため、計測データから直接 界面の共有結合の量を定量的に分析することは困難であった。観察の光源による試料へのダメージは、①-2 項 (放射光 X 線) にてドーズ量を把握し、観察ではそれを逸脱しない範囲で観察を実施した。帯電に関しては①-4 (低加速 SEM) にあるように帯電が顕著に現れる場合には 0s コーティングをすることで帯電を防止することができた。

(2) 界面強度データの取得

熱可塑性樹脂 (PEEK) の接着においては、プラズマ処理の強弱によって、界面強度の強弱をコントロールすることができた (①-5)。熱硬化性樹脂 (エポキシ樹脂) に関しては、界面の汚染塗布の多寡によって界面の強度をコントロールしようとしたが、わずかな汚染量の違いで急激に強度が低下したため、界面の強度をコントロールすることができなかった (②-1)。さらに、マクロの引張強度試験や温度/湿度の条件をコントロールして、界面破壊を実現しようとしたが、通常の接着では困難であった (①-6, ②-2, ③-1)。

1 日以内に供試体製造を可能としたマイクロ強度試験において、引張試験の他、界面に応力のピークを負荷しやすい片持ち梁試験を今回新たに開発し、試験実施したが、安定して界面破壊させることはできなかった (①-6)。

これらの試験結果及び分子シミュレーションの結果 (①-7) から、熱硬化性樹脂 (エポキシ樹脂) の通常の接着では界面破壊は起こらないと結論付けられる。

(3) 高分子シミュレーション

モデル化にあたっては実用材料の主要成分であるモデル材料 (母材: TGDDM/DDS, 接着剤: DGEBA/DDS) にて終始行った (①-7)。計算時間の問題があり、実用材料のモデル化は困難であったものの、高分子シミュレーションでは接着エネルギーにおける共有結合、水素結合、van der Waals 結合それぞれの比率を算出する等、接着メカニズムを解明する上で多くの有意義な知見が得られた。マクロサイズの強度に一致させることは困難であったが、アレニウス則を考慮し、反応温度を上げた解析を実施する等して、定性的にマクロサイズの強度に近づくことを確認した。

(4) Weak Bond 非破壊検査技術の検討

本研究では応力発光物質による非破壊検査手法と静電イメージング法を実施した (③-2)。特に応力発光物質を用いる手法では、複合材の基礎強度を評価するための DCB 試験や ENF 試験において、この手法が適用可能であることを示した。さらに、航空機の胴体外板のフープ方向スプライス部に接着を適用した場合を想定して製造した供試体によって、実機適用可能であることを実証した。当該手法は構造に荷重を負荷する必要があるため、例えば製造される全ての製品に内圧荷重を負荷した後に出荷するような物で、且つ内圧荷重が標定となる接合部に対してという限定的ながらも実用的な手法であると考えられる。

<成果のまとめ>

- ・航空機向け炭素繊維複合材及び接着剤を対象に研究を実施。実用材料ではいろいろな混入物があるため、単純化のため実用材料の主要成分をモデル材料として設定した。
- ・接着の信頼性という観点からは、製造時のプロセス管理と航空機運用時の耐久性検討との大きく二つに分類される。本研究では製造時のプロセス管理に着目した。

- ・「接着のメカニズム解明」に関し、界面の観察結果 (①-1) から拡散層は数十 nm のオーダーであり、ほとんど拡散層は無い。

- ・各種界面観察を実施した結果、プラズマ処理を実施した熱可塑性樹脂 (PEEK) の接着では共有結合が存在していることが判明した。

- ・熱硬化性樹脂 (エポキシ樹脂) の接着において、接着硬化反応過程における近赤外線分光 (NIR) 測定結果より、母材には未反応の官能基が数%残存しており、接着剤が加わった時に界面に共有結合が生じている可能性が極めて高い。

- ・分子シミュレーションにより、界面に働くエネルギーの内訳は、凡そ共有結合が 50%、静電相互作用 (水素結合) が 10%、van der Waals 結合が 40%であった (①-7)。

- ・接着剤の架橋率を 90%と 50%に設定したマクロサイズのフラットワイズ試験を実施した結果、架橋率 90%の物の方が強度が高かった (①-5)。同じサンプルでマイクロ強度試験を実施した結果、強度に有意な差は無かった。一方 同架橋率で分子シミュレーションにて引張りシミュレーションを実施した。その結果をもとに当該現象を分析したところ、界面の共有結合は韌性に影響を与え、van der Waals 結合は強度に影響を与えていることがわかった。このことは、マクロサイズのフラットワイズ試験とマイクロ強度試験での強度の相異を説明できるものである。

- ・熱硬化性樹脂 (エポキシ樹脂) の接着では、マクロ試験、マイクロ試験とも意図して界面から破壊させることができなかつた (①-6, ③-1)。これは分子シミュレーションにて、同様の結果が得られていること (つまり、界面とバルクで比較すると高分子が架橋しているバルクの方が界面より弱い部分が存在している)、FEM解析にて界面よりわずかに接着剤側に入ったところで応力のピークが生じること、界面に働いている van der Waals 結合が共有結合に比べ距離の変動にロバストであることが原因と考えられる。

- ・通常の接着条件においては界面から破壊させることができなかつた。一方、界面の共有結合を無くした分子シミュレーションにおいては、界面破壊となった。これは、通常の接着では、界面に必要な最低限の共有結合が形成されるため、界面で破壊しない健全な接着が実現していると考えられる。

- ・「接着プロセス因子影響度の体系的把握」に関し、接着プロセスに影響を与えると思われる因子を抽出し、影響確認のためのデータ取得試験を実施した。その結果、シリコンによる界面汚染と、接着前における母材吸湿が接着強度に大きな影響を与えることがわかった。

- ・接着前における母材吸湿について、接着後の供試体を乾燥したが、強度の回復はみられなかつた。近赤外線 (NIR) 分光の結果から、強度低下の原因はエーテル化反応と考えられる化学反応を、水分が阻害するのが原因であることが考えられた。

- ・吸湿の管理方法については、実験をベースとした FEM 解析で適切な接着前の母材の乾燥時間を設定した。

- ・シリコンにおける汚染については、強度に影響を与える汚染量を実験により確認した。汚染物質は、少量であれば、主に接着剤中に拡散して強度影響がほとんどなくなるが、量が多くなると界面に堆積し、接着剤と母材の接近を阻害するため、接着強度が低下する。

- ・シリコンは接着剤中に拡散可能な量以上が存在すると界面に堆積し、極端に接着強度を低下させる。このことから、研究の当初は接着の界面強度を向上させることで、接着強度を向上させ、接着強度に多少のバラツキがあっても所期の強度を下回らないように設定することが可能と考えていたが、極端に強度が低下することから接着プロセスの個々の影響因子を一つ一つ影響度合いを把握し管理していくことが信頼性向上には重要と考えられる。

- ・「接着強度向上手法の検討」に関し、マクロの強度試験においてはその破壊形態が接着剤から発生したき裂が界面を通過して母材に入り込んで破壊する物がほとんどであること、母材を硬化させないで接着剤と一体で硬化させる Co-cure では凝集破壊（接着剤破壊）が主で且つ強度が2次接着のものより高いこと、接着のメカニズム解明から判明した共有結合は韌性に影響を与えるということを考慮して、界面に共有結合を増加させ界面の韌性を向上し、き裂進展を接着層に保つことにより強度向上が図れると考えた（具体的な手法は特許出願準備中）。当該手法を適用した実機構造を模擬した3点曲げ試験により10%以上の強度向上が図れることを実証した。
- ・接着部の非破壊検査手法として応力発光法と静電イメージング法を検討した。応力発光法は実機適用の目途付けが完了した。静電イメージング法は検査としての適用範囲を明確にした。

4. 委託業務全体の成果

4.1 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）や、目標を超える成果

研究の開始当初は、接着界面の接着力を向上させることで、接着力にバラツキが発生したとしても、期待している接着力を下回らないようにすることで信頼性を向上させることができると考えていた。研究を進めるにつれ、汚染物質が界面に存在すると微量であっても接着力が急激に低下することが判明した。このため、信頼性向上のためには、接着のメカニズムをベースに強度影響の要因を特定し、それらの影響メカニズムを理解したうえで影響度を低減できる手法を検討することが重要との結論に至った。

接着のメカニズムについては、ミクロ観察、高分子シミュレーション、強度試験を駆使し、共有結合、水素結合、van der Waals結合の接着に果たす役割とそれらが、現実サイズの強度にどのように現れてくるのかを定性的に明らかにした。通常の接着では、界面ではいくらかの共有結合が形成され界面では破壊しないことも判明した。さらにそのメカニズムを基に、接着強度向上策を検討し、実機構造を模擬したサンプル試験で強度向上を確認し、当初目標としていた10%の強度向上を大幅に上回る強度向上を達成できた点は大きな成果と考える。

個別の成果について見ると、ミクロサイズ強度試験については、サンプル製造期間を大幅に短縮できたこと、高分子材料に対しても適用可能であること、初期欠陥を含まない純粋な材料強度のデータが取得できることが本研究を通じて実証できたこと、①-4で開発した低加速SEMと組合せ同一サンプルで強度試験ができることで、当該試験の適用範囲が学术界、産業界を含めて多いに広がったと考える。

分子シミュレーションについては、結合長ポテンシャルを工夫することによって、共有結合の破断までシミュレートできる解析モデルを構築できたことは画期的である。この分子シミュレーションを用いて接着メカニズム解明に係る多くの有効な示唆が得られた。

Weak Bond検査手法として取り組んだ応力発光法については、従来モードⅠ韌性取得試験（DCB試験）までの適用であったものが、環境下におけるモードⅡ韌性取得試験にまで適用可能である点を実証できた。静電イメージング技術の汚染・欠陥検出技術構築のために取り組んだアルゴリズム開発においては、観測される静電場から汚染・欠陥の分布を直接推定する逆解析問題であり、本研究の副次的な成果と考える。

4.2 研究課題の発展性（間接的成果を含む）

本研究では航空機の主構造に用いられる実用複合材と加熱硬化型接着剤に注力して一連の評価を実施し、接着メカニズム解明、プロセス因子影響度の体系的把握、接着強度向上手法の検討を行った。ここで得られた成果は航空機に留まらず、自動車や船舶といった各種モビリティの構造軽量化を図るうえでの基礎的な科学的知見となり得るものであり、軽量化さらには燃費性能の向上に資することとなり、持続可能社会の実現へつながるものである。一方、得られた接着メカニズムに関する仮説、知見は、研究の対象材料を絞ったため、より広範な材料系で検証し、普遍性を含めて検証されるべきであり、接着界面の直接計測技術の更なる発展を図るような後続の研究が期待される。また、ここで開発、構築した世界レベルの計測、評価手法、シミュレーション技術の数々は、接着以外の学術的分野に幅広く展開でき

るポテンシャルを有しており、今後我が国の科学技術の発展に多大な貢献がなされるものと期待される。

4.3 研究成果の発表・発信に関する活動

研究成果の発表・発信については、学会発表及び論文発表を通じて積極的に実施した。特に、プラズマ処理を実施した熱可塑性樹脂の接着のミクロ観察結果に関し、Communications Materials誌に採択された。

現時点で学会未発表事項があるため、引き続き学会発表及び論文発表に努める。

5. プロジェクトの総合的推進

5.1 研究実施体制とマネジメント

再委託者として産業技術総合研究所とともに本研究に取り組んだ。個々の研究テーマに関してはそれぞれ分担を明確にして研究を進めた。同時に約2ヶ月毎に1回の割合で研究進捗確認会議を産業技術総合研究所と共同開催し個々の研究テーマの進捗を協議フォローしながら進めた。

最後の2年間については、新型コロナウイルスの影響があり、出勤停止処置といったこともあり、特に観察においてはスケジュールが遅れ気味になることもあったが、最終的にはスケジュールの遅れを取り戻した。

5.2 経費の効率的執行

約2ヶ月毎に1回の割合で開催した研究進捗確認会議にて、各研究テーマの進捗を考えつつ適切な経費執行に努めた。

6. まとめ、今後の予定

本研究によって、航空機向け複合材接着技術に関し、接着組立が広く社会に容認されるために必要な科学的根拠の基礎が示されたものと考えられる。

本研究は製造時の接着プロセスに着目したものであり、接着の信頼性向上には、長期使用に係る耐久性、疲労強度の研究も今後必要である。また、接着界面の直接観察には、接着に影響する数分子を特定するような更なる高分解能な観察手法が必要であり、後続の研究が望まれる。

7. 研究発表、知的財産権等の状況

(1) 研究発表等の状況

種別	件数
学術論文	6件
学会発表	24件
展示・講演	1件
雑誌・図書	該当なし
プレス	該当なし
その他	該当なし

(2) 知的財産権等の状況

該当なし

(3) その他特記事項

産業技術総合研究所との研究進捗会議を、5年間の研究期間中に23回開催