

安全保障技術研究推進制度 令和3年度終了課題 終了評価結果

1. 評価対象研究課題

- (1) 研究課題名：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
- (2) 研究代表者：三菱重工業株式会社 高木 清嘉
- (3) 研究期間：平成29年度～令和3年度

2. 終了評価の実施概要

日時：令和4年10月18日

場所：ビジョンセンター田町

評価委員：未来工学研究所 理事長、上席研究員／東京大学 名誉教授

平澤 洽（委員長）

横浜国立大学 大学院環境情報研究院

人工環境と情報部門 教授

上野 誠也

東京理科大学 理工学部 機械工学科 教授

荻原 慎二

長崎海洋産業クラスター形成推進協議会 副理事長

東京大学 名誉教授

木下 健

宇宙航空研究開発機構 航空技術部門

航空利用拡大イノベーションハブ 特任担当役

嶋 英志

大阪大学大学院 工学研究科マテリアル生産科学専攻 教授

中野 貴由

公共投資ジャーナル社 論説主幹

吉葉 正行

（委員長以外は五十音順・敬称略）

3. 研究と成果の概要

研究の概要

本研究では、航空機向け複合材同士の構造組立における、接着組立の信頼性向上を目指した基礎的な研究を実施した。接着界面の分子シミュレーション、ミクロスケールの界面直接観察、ミクロ強度試験、マクロ強度試験、非破壊検査等を総合的に実施し、接着力発現メカニズムの解明を行った。

本研究は、代表研究機関として三菱重工業株式会社が、再委託先として産業技術総合研究所が担当した。また、設備利用として 理化学研究所、接着剤メーカーとし

て Solvay 社の支援も受けた。

成果の概要

接着メカニズム解明のため、界面の化学的結合状態を明らかにし、それがミクロスケール及びマクロスケールの強度にどのように発現するかを明らかにするとともに、信頼性を向上させる接着プロセスを設定した。さらに、得られた接着メカニズムを基に、強度向上手法を考案し、実機を想定した供試体で強度向上することを実証した。

詳細は、以下の通り。

(1) 接着力発現メカニズムの理解

実用の複合材と接着剤の主成分のみを抽出したエポキシ系のモデル樹脂組成を使用し、最先端のミクロスケール分析手法による接着界面の直接観察、ミクロ～マクロスケールの強度試験、及び分子シミュレーションを統合してメカニズム解明を実施した。母材側樹脂表面を 10 nm 以下に平滑研磨することでアンカー効果の影響を排除し、界面での化学的相互作用に基づく接着力の本質に迫った。

界面の物理構造について、接着剤分子は母材樹脂の中に拡散せず、両分子は界面で接触するのみである可能性が高いことが分子シミュレーションの拡散計算、nano-FTIR による官能基分布観察及び AFM による弾性率測定結果から示唆された。次に、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から、母材に残存するエポキシ基やアミンと、接着剤に含まれるそれらが接着時に界面で共有結合を形成する可能性が高いことが分かった。

接着界面の化学状態を定量的に計測可能な世界最高レベルの分光分析手法構築により、プラズマ処理したポリエーテルエーテルケトン(PEEK)樹脂と前述のモデル接着剤樹脂からなる接着界面において、母材表面のカルボキシル基と接着剤のエポキシ基の反応による共有結合を検出することに成功した。エポキシ系のモデル樹脂の組合せによる接着界面では、共有結合形成の指標となるエーテル基や水酸基等が母材、接着剤中にも存在するため、急峻な界面を跨いでそれらの濃度変化を議論するには、空間分解能、定量性が十分ではなく、共有結合の直接エビデンスが得られなかった。

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架橋率と反応機構を精緻に反映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。さらに、共有結合の破断までモデル化した界面の引張り負荷シミュレーションは、強度試験結果との定性的な比較を可能とし、van der Waals 力や共有結合の破壊過程への寄与について新た

な示唆を与えた。MD においてモデル接着剤樹脂の架橋率が 50 %と 90 %の場合、どちらも接着層で破断し、降伏応力は同等であるが、靱性に相当すると考えられる応力-歪カーブの面積は 50 %架橋率の場合が大幅に小さくなる結果となった。降伏応力の同等性は、欠陥の影響に鈍感なミクロスケール引張試験の結果と、また靱性については初期欠陥を含んだマクロ面外引張り試験の結果と傾向がそれぞれ一致し、シミュレーションで破壊挙動と強度が定性的に予測できることが裏付けられた。そこで、前述の架橋率 90 %の場合について、モデルの界面から共有結合を意図的に除去した引張り負荷シミュレーションを行うと、界面で破断し、かつ降伏応力は同等となるものの応力-歪カーブの面積は顕著に減少した。このことから、van der Waals 力やクーロン相互作用等の分子間力のみでは界面での靱性が不十分となり、マクロ面外引張り試験のような靱性支配の試験では界面破壊するものと予想される。これらの結果から、対象とする接着系における共有結合の役割が明らかとなった。すなわち、材料の組成に由来して、通常の接着条件においては必要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の結論に至った。

(2) 接着プロセス因子影響度の体系的把握

本項目は、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目的で実施した。実用の炭素繊維複合材料と接着剤を用い、標準的な接着前処理法であるピールプライを適用した接着プロセスについて、プロセス因子を独立に変化させて強度影響データの体系的な取得を行い、影響度の見極めを図った。

検討の結果、A)接着面汚染が影響度、検出性の面から最もリスクが高いこと、B)接着前の母材吸湿が接着後の接着剤強度低下を引き起こす因子として特に重要であること、を見極め、それらの管理手法を検討すると共に、さらに汚染と同時に作用する他因子の複合影響評価、及び汚染と接着前吸湿水分の影響メカニズムの把握に取組んだ。

その結果、汚染の強度影響度合いは、接着剤硬化時の粘度や硬化温度に依存することが明らかとなり、粘度や温度によって汚染物質が接着面から引き剥がされ、接着剤内に拡散されるというメカニズムに関する仮説を支持する観察結果が得られた。

一方、母材吸湿の影響メカニズムについても、吸湿量を変えた接着剤サンプルの分光分析等により、硬化中に母材から接着剤に拡散する水分が樹脂の反応機構を変化させることが硬化後物性低下の要因である可能性が示された。これらの因子の管理手法として、製造性も考慮した結果、前者についてはポータブル水接触角計での管理、後者については水分拡散シミュレーションに基づく事前乾燥で適切に管理できる目処が得られ、妥当な管理基準を確立できた。

さらに、応力発光イメージングを利用した Weak Bond 非破壊検査手法の開発の

結果、破壊を発生させないレベルの負荷によって、Weak Bond と正常接着の場合での発光輝度の違いから両者を判別可能なことを示し、製造最終段階のプロセス管理手法として適用可能な目処が得られた。

(3) 接着強度向上手法の検討

項目(1)の成果から、界面での共有結合が接着強度(靱性)に大きく寄与することがわかった。ただし、モデル材料と同じく実用材料の組合せにおいても、界面強度が母材や接着剤の強度を下回らないために必要最低限の共有結合が形成されている可能性が高いことから、界面で破壊させて界面強度を測定するのは困難である。しかしながら、対象とする問題を構造体の接着継手強度に拡大すると、界面の靱性向上が継手強度の向上につながる期待がある。というのも、実用接着継手では通常応力集中が大きな端部でき裂が発生し、Mode I (引き剥がし) と Mode II (せん断) の混合負荷により、き裂が界面を通過して母材内に進展する形で靱性支配の破壊となる場合が多いためである。そこで、航空機燃料タンク構造での燃料圧に代表されるような負荷ケースを模擬した接着継手の3点曲げ試験において、通常よりも低めの硬化率にコントロールした母材を接着することによって界面の共有結合を増加させるアプローチにより、界面靱性向上による継手強度上昇効果を評価した。結果として、初期欠陥を起点にき裂が接着界面を通過して進展開始する荷重が11%向上することを確認、当初設定した目標値(界面強度10%向上)を達成するとともに、ミクロスケールでの接着メカニズムとマクロスケールでの強度のつながりを示すことに成功した。さらに、上記の破壊機構を踏まえて、継手の最終破壊強度の向上をねらい、靱性の高い繊維層を人工欠陥直下の母材表層に配置して母材内でのき裂進展を遅延させることによって、40%の大幅な強度向上を達成した。

4. 終了評価の評点

A 期待以上の研究成果をあげた。

5. 総合コメント

分子シミュレーションをベースにミクロからマクロまでの階層的な計算・実験システムの長所・短所を理解して接合科学工学的成果を十分に上げており、今後の業界の発展につながる成果である。目標を大きく超えた40%の接着力上昇や、国際会議での受賞や論文等による成果も申し分ない。副次的に得られた応力発光による“き裂進展の非破壊検査手法”は更なる応用が期待される。

本課題で得られた知見を活かし、R4年度に採択された5か年の後継プロジェクトでどのような花を開かせるのか、接着信頼性の飛躍的な向上を期待したい。

6. 評価観点ごとの評価結果と個々の委員によるコメント

6-1. 研究開始時に設定した研究目標の達成度（主題的成果）

(1) 接着力発現メカニズムの理解

ナノレベルの分子シミュレーション、近赤外線分光による化学変化の計測、界面の直接観察、これらを統合的に考察し、界面では、接着剤の拡散層は形成されず、共有結合と van der Waals 結合が主要な成分であるという界面の化学的構造を明らかにした。

さらに、マイクロ強度試験の結果とマクロ強度試験（フラットワイズテンション試験）の結果の差異が分子シミュレーションの結果から定性的に説明できることから、共有結合は靱性に影響を与え、van der Waals 結合は引張強度に影響を与えていることがわかった。

この研究は、国際接着学会（Adhesion2022）の発表において、分子シミュレーションとマクロ強度試験とを統合した新しい解釈であることが認められ、ベストペーパー賞を受賞するなど、期待以上の高い成果と評価できる。

(2) 接着プロセス因子影響度の体系的把握

製品の製造プロセスを点検し、接着強度に影響を与えるプロセス因子を抽出した。抽出された因子について、影響度を測るための強度試験を実施し、接着面の汚染と接着前の母材の吸湿が接着への影響が大きいことを明らかにした。

影響の大きい汚染と吸湿に関しては、強度に与える影響のメカニズム解明も行ない、汚染物質については、界面に残り、母材と接着剤の直接の接触を妨げることで、接着前吸湿については、化学反応そのものに影響を与えていることを明らかにした。

これら影響の管理手法として、汚染については接着面に触れる可能性のある手袋の汚染管理や接着面の水による接触角測定を、吸湿については、接着前に適切な乾燥工程を、それぞれ導入することにより影響を防ぐことが可能であることを示した。

(3)-1 接着強度向上手法の検討

(1)で判明した接着のメカニズムにおいて共有結合が靱性に影響を与えている点と、実際の複合材構造では、初期き裂を起点として靱性ベースで破壊することから、強度向上手法として界面の共有結合を増加させて靱性を向上させる手法を検討した。

具体的には、母材を半硬化させてから接着硬化させた。この結果、従来手法から 11%の強度向上が達成できた。さらに界面隣接の母材に靱性が高い材料を埋め込むことによって、従来手法から 40%の強度向上を達成するなど、接着メカニズムの

解明をもとに強度向上に成功した。

(3)-2 Weak Bond 非破壊検査技術の開発

応力発光手法を複合材のクーポン試験片に適用して、非破壊でき裂進展状況が観測できることを明らかにした。この成果は ISO/CD8065 に反映されており、期待以上の高い成果と評価できる。

上記(1)～(3)を通じて、化学と機械の専門家が分野横断で取り組んだことで、メゾ～ナノレベルでの接着メカニズムに関する知識は従来に言われていたより大幅な進展が見られた。例えば、将来の航空機実機の整備において、剥離する前に生じる微視的な劣化状態を点検し運用時の接着の信頼性を上げる、といった応用も想定されることから、当初の目標である、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と評価できる。今後の新たなプロジェクト（タイプ S 令和 4 年度採択「マルチマテリアル接着接合を用いた航空機実現のための基礎研究」）は、ミクロの視点だけにとらわれずに、その知見を踏まえて信頼できる航空機実機への実務的応用に向けた、新たなエンジニアリングの方向性に期待したい。

【個々の委員によるコメント】（主題的成果）

- ・ 中間評価で指摘した内容を含めて全ての項目で十分な成果が得られている。
- ・ 特に、共有結合が破壊靱性に関係し、ファンデルワールス力が強度に影響する点を分子シミュレーションとミクロ試験により検討し接着力発現メカニズムの理解を試み、原理を明らかにした新たな知見を示しており、期待した以上の高い成果と評価できる
- ・ 接着メカニズムの解明をもとに 40%の強度向上に成功している。
- ・ 当初の目標以上の成果を上げており、当該分野の発展に貢献できる情報を多数得ている。
- ・ 特に、メゾ～ナノレベルでの接着メカニズム解明で得られた成果は重要であり、航空機産業への貢献度は大きいと評価できる。
- ・ 接着強度向上手法の検討として、クラック進展挙動から母材を半硬化させるアイデアや、高靱性の材料を接着剤として配置するアイデアにより高強度化した点など、Type S による研究成果として十分に評価できる。

6-2. 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）

(1)接着の信頼性向上に関し、当初は、界面強度を向上させることと、接着のバラツキを抑えることで達成することが考えられていた。しかしながら、研究の進捗に伴

い、汚染による強度低下は劇的なことがわかり、界面強度向上とバラツキを抑えるだけでは達成できない見通しとなったため、強度低下する要因を特定し、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個々に検討して高強度化を実現した。

(2)静電イメージング手法の副次的成果として、観察される静電場から実際の静電気分布を推定するアルゴリズムを新たに開発した。

【個々の委員によるコメント】（副次的成果）

- ・6-1(3)-1 で述べられている、クラック進展挙動から母材を半硬化させるアイデアや、高靱性の材料を接着剤として配置するアイデアにより高強度化した点などは計画時に想定されておらず、副次的な拡大も行っていると評価できる。

6-3. 他の者により派生した成果（間接的成果）

(1)理化学研究所との共同研究の成果として、将来の材料として期待される熱可塑性樹脂（PEEK：ポリエーテルエーテルケトン）のプラズマ処理による接着において、界面に形成されている共有結合（エステル結合）の直接観察に成功した。

(2)同じく理化学研究所との共同研究成果として、実用材料の界面において、水酸基（OH 基）の減少を観察した。本結果は、界面のメゾスケールにおける観察結果と考えられ、接着部のメゾスケールの分子構造の解明が今後望まれる。

6-4. 科学技術上特筆すべき成果

6-1(1)項で述べた、ミクロ強度試験とマクロ強度試験の差異を分子シミュレーションで解釈した成果は、接着研究の分野で分子シミュレーションと実大構造を結びつけた新しい視点であり、国外の航空機メーカーでも接着をここまで研究している例は他になく、接着研究の新しい扉を開いた。このため特筆すべき成果といえる。実際に国際接着学会においてベストペーパー賞を受賞したことは、本当に前例のないような、一つ抜けた文句のない成果として高く評価できる。

【個々の委員によるコメント】（科学技術上特筆すべき成果）

- ・ファンデルワース結合に加えて共有結合が接着力の増加に効いているという、ミクロ試験の知見とマクロ試験を組み合わせた先進的解析による接着メカニズムの解明は科学的な価値があり、接合技術に関する科学技術分野へのインパクトは大きいと評価できる。

- ・本課題で得られた知見は工学的な実務的運用にまで生かせる内容を含んでいて、ミクロ試験や応力発光手法など有用な手法を含め、この分野への貢献度は高いと考えられる。

6-5. 論文（投稿中のものも含む）、学会発表等

査読付き論文 5 件、口頭発表 2 4 件（研究成果報告書作成時点）

査読付き論文 8 件、口頭発表 2 6 件（2022.10.11 時点）

他に、6.3(1)項の成果を理化学研究所ホームページに掲載

（https://www.riken.jp/press/2021/20210629_2/index.html）

国際接着学会(Adhesion22)でベストペーパー賞を受賞

【個々の委員によるコメント】（論文（投稿中のものも含む）、学会発表等）

- ・多数の論文発表、学会発表を行っており、特にメカニズムの解明により国際学会でベストペーパー賞など受賞している。
- ・特許出願講演などの件数も十分であり、さらには関連技術の国際標準化に向けた成果が得られていることは高く評価できる。

6-6. 特許（出願中のものも含む）

特許：出願中 2 件、準備中 1 件

6-7. 科学技術への波及効果

(1)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を対象を絞って一連の評価が行われているが、得られた接着メカニズムに関する解釈は、より広範な材料系の評価により、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進の研究が期待される。

(2)本研究の界面の直接観察で使用した、nano-FTIR については分子構造を 15 nm の空間分解能で観察できる装置であり、今回同時に開発した表面凹凸を数 nm 以内に抑える平面研磨技術とともに生物化学系等の高分子研究分野でも活躍可能と考えられる。また、開発した低加速 SEM については、高効率と高エネルギー分解能を両立できる数少ない装置であり、微量元素の観察に極めて有効である。このため、例えば今後の新材料開発への適用が期待される。

(3)ミクロ強度試験においては、本研究により、短時間で供試体を製造する手順を確立できた。また、き裂や初期欠陥の影響を受けない試験法であることも分かったため、材料強度を計測する新たな標準手法になり得ると考えられる。

6-8. 効率的な研究実施体制とマネジメント

三菱重工業（株）が持つ航空機設計・製造ノウハウと産業技術総合研究所が持つ世界トップレベルの分析、計算、評価技術を融合させ研究を推進する等、多数の研究者からなるグループを効率的に運営した。特に、2ヶ月毎の全体進捗確認会議とその間に個別テーマ打ち合わせを開催して緊密に連携しつつ研究の方向性の統一を図っており、効率的な研究実施体制とマネジメントが行われていた。

【個々の委員によるコメント】（効率的な研究実施体制とマネジメント）

- ・三菱重工業（株）、産業技術総合研究所、理化学研究所、ソルベイからなる研究組織の有機的な連携が取れている。
- ・2か月ごとの進捗会議を実施。
- ・多数の参画機関や研究スタッフによる協働であり、効果的に成果を上げていると評価できる。

6-9. 研究推進時に生じた問題への対応

問題が発生した際には個別テーマの打ち合わせにより、原因が明らかになるまで探求し、必要に応じて追加の試験を実施して対応した。

【個々の委員によるコメント】（研究推進時に生じた問題への対応）

- ・ばらつき抑制で接着力を上げる予定であったが、接着面のシリコン汚染に注目することを主眼に変更して柔軟に対応している。

6-10. 経費の効率的な執行

全体進捗確認会議を通して、個別研究の進捗を把握し、経費の効率的な執行に努めており、購入された装置は研究目的にそれぞれ有効に活用された。例えば、nano-FTIRについては、装置が持つ性能を存分に発揮、15 nm の高分解能での観察を可能にし、界面の化学構造の解釈に貢献するなど、経費の適切な執行に問題はない。