平成31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 電気化学的手法による CFRP 接着界面域におけるエポキシ当量測定

令和 2 年 5 月 代表研究機関名 国立研究開発法人 宇宙航空研究開発機構 (JAXA) 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、国立研究開発法人宇宙航空研究 開発機構が実施した平成31年度「電気化学的手法によ るCFRP接着界面域におけるエポキシ当量測定」の成果を 取りまとめたものです。

1. 委託業務の目的

1.0. 委託業務の目的

(1)研究課題の最終目標

本委託業務では、CFRP 同士の接着力の向上を目的とした接着界面域における化学的相互作用に 関する基礎的研究を実施する。

航空機構造用の CFRP と接着剤では、ビスフェノール A 等をベースとする熱硬化性エポキシ樹脂を 多用しているため、本委託業務では、エポキシ基が切断・結合して生じ、強い結合力を発現する共有 結合に注目し、その尺度であるエポキシ当量を、新しい電気化学的評価手法を構築して接着界面域で その場定量評価し、巨視的接着強度と結びつけることを最終目標とした複合材接着構造における接着 界面状態と接着力発現に関する基礎研究を実施する。

このため、3年間の業務において、第一に、分子結合に起因する微視的な接着力を実際の接着界面 域でその場測定する新手法を構築するアプローチである「① 接着界面域の評価」なる課題を解決す る。

次に、微視的な接着力が、実際の CFRP 同士の接着で巨視的接着強度として発現する機構を力学 的に探索するアプローチである 「② 巨視的強度との結びつけ」なる課題を解決する。

さらに、上記2課題の成果を組み合わせることにより可能となる、微視的な接着力に悪影響を及ぼ す因子の中から巨視的接着強度に悪影響を及ぼすものを抽出するアプローチである「③ 影響因子 の探索」なる課題を解決し、分子レベル因子を巨視的接着強度と結びつけ、本研究の目標を達成する。

各課題及び最終目標の達成如何を判断するため、達成すべき定量的尺度を以下の様に設定する。

① 接着界面域の評価

エポキシ当量を接着界面域でその場評価する電気化学的新手法を構築し、5%を上回る測定精度を 達成することを設定する。新手法は接着界面に適用できる点が従来に無い特徴であるが、その測定精 度を評価する際には従来手法である JIS K7236 でも適用可能であるバルク部切片を対象とし、対比す る。

② 巨視的強度との結びつけ

巨視的接着強度-エポキシ当量関係式による予想強度が、実験結果と比較して MIL A-Basis 相当 (正規分布にて 99%信頼度、95%信頼水準)であることを設定する。強度試験データとの対比を行 う際には、厚板の接着強度試験法として産業界で広く用いられている ISO 4587

Adhesives-Determination of tensile lap-shear strength of rigid-to-rigid bonded assemblies を適用し、 代表的な接着強度を N 数 30 以上取得する。また、破壊靭性値を取得するための DCB 試験法として 多用されている ISO 15024 Fibre-reinforced plastic composites – Determination of mode I interlaminar fracture toughness, GIC, for unidirectionally reinforced materials を併せて適用し、N 数 30 以上を達成する。その際、高速亀裂進展等の動的因子を排除するために AE 法を援用してはく離の進展状況をモニターする。

③ 影響因子の探索

本課題で構築した計測手法を用いて製造・使用時に課題となる巨視的接着力に影響する因子を明ら かにし、その中から5%以上のマイナスを強度値にもたらすものを抽出することを設定する。候補と なる因子には、熱履歴・吸湿・酸化・保管時間・硬化時圧力、汗による汚染等多数が想定されるため、 効率的な探索となる様にJIS Z8403「製品の品質特性―規格値の決め方通則」に示されるタグチメソ ッドを採用し、5%以上のマイナスを接着強度にもたらす因子を抽出する。

(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) で示した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は以下の通りである。

① 接着界面域の評価

直径が数μmである炭素繊維を含んだ CFRP の接着界面域を微視的に評価するためには、10μm 程度のメッシュサイズで電気化学的測定を行わなければならない。

② 巨視的強度との結びつけ

小さな試験片で発現する接着強度をエポキシ当量に結びつけることは直ちに可能であるのに対し、 実際の航空機接着構造では、ストリンガーランアウト部からはく離が進展する等、破壊靭性を尺度と した寸法効果による理解が必要である。

③影響因子の探索

候補となる因子には、熱履歴・吸湿・酸化・保管時間・硬化時圧力、汗による汚染等多数が想定されるため、効率的な探索法が必要となる。

(3) 要素課題に対する攻略手段と実施項目及びそのための体制

① 実施項目1 接着界面域の評価

要素課題①で挙げたメッシュサイズが細かな測定を行うため、バイオテクノロジーや燃料電池の開 発に使用されている走査型電気化学顕微鏡をCFRP接着界面域の電位分布測定に応用することを試 み、接着界面域におけるエポキシ当量を推定する。接着部用にプローブの改造を行うと同時に適した 電解液の探索を行う。次に、その推定値をJIS K7236が定める電位差滴定によるエポキシ当量と比較 して、接着界面域電位分布-エポキシ当量関係式を導出する。このため、以下の項目を実施する。

①.a. 測定系の構築

燃料電池の電極開発やバイオマテリアルの表面分析で、微視的な汚染に伴う電位分布の乱れを測定 する用途に使用される走査型電気化学顕微鏡を改造してCFRP接着界面域の電位分布測定系を構築 する。プローブの改造及び電解液のマッチングを行うことで、10 µ mピッチの解像度を達成する。

①.b.参照計測系の構築

接着界面域における共有結合を見積もるための電気化学的手法による計測に関し、参照計測を行う ため蛍光顕微鏡を導入し、エポキシ基に感受性の高い蛍光染色剤を選定してエポキシ当量推定を行う。 この手法では位置分解能に劣り、定性的な測定になるものの大面積を簡便に観察することが出来るた め、汚染などが無く均質な接着剤表面や接着部破壊面等を参照計測し、電気化学的手法による計測と の対比を行う。

接着界面域における機械的結合力であるアンカー効果を見積もるため、表面粗さ測定を行う。触針 を用いた接触式測定を規定するJIS B 0671-1/ ISO 13565-1では軟質の接着剤表面等には不適切で あるため、ISO25178等の非接触式粗さ計測法を選定し、炭素繊維径にほぼ相当する、JIS粗さ記号6.3a レベルの粗さ測定を実施する。

接着界面域におけるファンデルワールス力を見積もるため、接着面の濡れ性評価を行う。厳密には、 水滴による測定では必ずしも接着剤/CFRP間の濡れ性に対応しないため、接着剤に含まれる溶剤を 想定し、ISO 8296等が規定する液滴接触角測定法を用いて濡れ性を定量評価する。

①.c. 接着界面域の電位分布測定及びエポキシ当量換算式の導出

未硬化及び熱硬化履歴の異なる計5点のCFRP及びフィルム状接着剤に対して、走査型電気化学顕 微鏡によるエポキシ基反応時の電位分布測定を①-aで構築した測定系を用いて行う。次にJIS K7236 に従うエポキシ当量測定を行い、両者を対比する事により、接着界面域における表面電位分布をエポ キシ当量に換算する関係式を導く。次いで、この関係式を用いて電位分布から換算されたエポキシ当 量の精度が5%を上回っていることを確認する。

② 実施項目2 巨視的強度との結びつけ

微視的な接着力を巨視的接着強度に結びつけるため、以下の項目を実施する。

②.a. 試験片強度取得

CFRPの接着強度試験法として、厚板の接着強度試験法として産業界で広く用いられているISO 4587 Adhesives-Determination of tensile lap-shear strength of rigid-to-rigid bonded assembliesを適用し、代表的な接着強度をN数30以上取得する。

②.b. 破壊靭性値取得

高速亀裂進展等の動的因子を排除するためにAE法を援用してはく離の進展状況をリアルタイムモニタリングする。実測定に先立ち、練習用試験片による測定訓練及び設定パラメータのマッチングを行う。

②.c. はく離面における電位分布測定

接着面がはく離した試験片の電位分布を測定し、残存しているエポキシ当量を導出して接着前のエ ポキシ当量との差を導くことにより、接着に寄与したエポキシ当量に関し、5%を上回る精度で抽出 する。

②.d. 巨視的強度―エポキシ当量関係式の導出

要素課題②で挙げた大きな実際の航空機接着構造における接着強度をエポキシ当量に結びつける ため、航空機構造における代表的な接着寸法を想定した力学的検討を行い、寸法をパラメータの一つ とする巨視的強度の関数を導き、靭性及び微視的強度のパラメータとして界面域におけるエポキシ当 量を用いた関数形へと発展させて、巨視的強度一エポキシ当量関係式を得る。これを実験結果と比較 し、A-Basis相当の信頼度・信頼水準を有していることを確認する。

③ 実施項目3 影響因子の探索

製造・使用時の接着力影響因子を明らかにするため、JIS Z8403が定めるタグチメソッドによるパ ラメータ探索を実施し、実験的に検証する。以下、要素課題に対する攻略手順を示す。

③.a. 影響因子候補の選定

本課題で構築した電気化学的計測手法を用い、汗による汚濁、室温放置時間、直射日光曝露、接着時圧力、空気トラップによるボイド面積等、5%以上のマイナスを接着強度にもたらす因子を抽出する。要素課題③で挙げた効率的な探索となる様に、因子の抽出においてはJIS Z8403「製品の品質特性一規格値の決め方通則」に示されるタグチメソッドを採用する。

③.b. 実験的検証

影響因子を制御した試験片を準備して接着強度試験及び靱性試験を実施し、その取得強度値と②-d で導出した巨視的強度-エポキシ当量関係式による予想値との比較による検証を行い、A-Basis相当 の信頼度・信頼水準が達成されることを確認する。 研究開始時に設定した研究目標の達成度、研究の進捗に伴う新たな知見を踏まえた新目標の達成 度、目標を超える成果の存在、および、研究課題の発展性を表 1 にまとめる。

実施項目	当初設定目標	研究進捗に伴う新目標	目標を超える成果	研究課題の発展性		
①接着界面域の評価						
①.a. 測定系の構築	O	—	—	有望		
①.b. 参照計測系の構築	O	—	有	極めて有望		
①.c. 接着界面域の電位分布測定				右词		
及びエポキシ当量換算式の導出	0			有兰		
②巨視的強度との結びつけ						
②.a. 試験片強度取得	O	_	_	既存規格にて可		
②.b. 破壊靭性値取得	0	0	_	試験規格発展の余地有		
②.c. はく離面における電位分布測定	\bigtriangleup	0	有	有望		
②.d. 巨視的強度―エポキシ当量	0		+	極めて左切		
関係式の導出	0	0	伯	極めて有望		
③影響因子の探索						
③.a. 影響因子候補の選定	\bigtriangleup	0	有	後継研究への発展有望		
③.b. 実験的検証	0	0	有	試験法発展の余地有		

表 1 研究目標の達成度・目標を超える成果・研究課題の発展性

(◎:完全に達成 ○:ほぼ達成の上、新目標設定 △:一部達成の上、新目標設定)

1.1. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

① 接着界面域の評価

①.a. 測定系の構築

走査型電気化学顕微鏡(SECM)を選定・導入し、レニウムタングステンワイヤーを用いた微小 電極の作製およびプラチナ電極のアルミナ/セリウム研磨剤による細径化により目標としていた 10 μmの分解能を達成し、接着剤や CFRP 等の高分子材料に対する電気化学的高分解能測定に世界で 初めて成功した。以下、詳細を記す。

・ 走査型電気化学顕微鏡の構成

走査型電気化学顕微鏡(Scanning Electrochemical Microscopy: SECM)の構成要素の概要を図 1 走査型電子顕微鏡の構成に示す。この図 1 走査型電子顕微鏡の構成中央部に位置し、XY スキャン を行う先端が尖った電極が、本実施項目の対象となる微小電極である。走査型電気化学顕微鏡は、多 くの場合微小電極、試験片、対極及び参照電極がバイガルバノ/ポテンショスタットに接続される構 成となる。また、Ag|AgCl(銀-塩化銀)等、電解液中における電位が安定しているものを測定系の 基準電位とし、微小電極と試験片の電位は基準電位に対してそれぞれ独立に制御することが可能とな るものが主流となっている。



図 1 走査型電子顕微鏡の構成

走査型電気化学顕微鏡の原理

 $Fe(CN)_{6}^{4}$ と $Fe(CN)_{6}^{4}$ イオンが酸化 – 還元体として振舞うことを利用し、メディエータとして K₄Fe(CN)₆を選択して微小電極と試験片との相対電位をある一定値に保持すると、試験片表面から十 分に離れた場合には微小電極先端部近傍に半球状のイオン拡散層が形成され、式(1)で与えられるフ ァラデー電流iが測定される。

i = 4nFDCa (1)

但し、n:反応電子数、F:ファラデー定数、D:Éイオンの拡散係数、C:Éイオンの濃度、a:微小電 極先端部の半径である。ÉÉ

イオンの拡散係数 D は微小電極と試験片との相対電位 V の非線形関数となるため、サイクリック ボルタンメトリー(cyclic voltammetry, CV)を行いファラデー電流iが望ましいレンジに留まる V のレ ンジを探索することが一般的である。C を固定した上で CV を実施し、ファラデー電流iと微小電極 電位 V の線形性が良好となったレンジを設定する場合、便宜的に式(2)を用いることが出来る。É

É

$$i \propto VCa$$
 (2)

ここで、微小電極を試験片表面に近付け、半球状のイオン拡散層相当の距離まで達した場合、試 験片表面で電子やイオンの授受が行われている場合にはiが増大し、行われていない場合にはiが減 少する挙動を発現する。また、試験片表面でイオンの授受が可能である場合、iの増減はイオンの濃 度と線形関係になるものと期待される。従って、微小電極を XY スキャンさせながらiを測定するこ とにより、塩や酸・アルカリ等の電解液中に試験片を浸漬する際に表面で生ずる酸化・還元反応等の 分布を XY コンター図として可視化することが出来る。その際、微小電極と試験片との相対電位 V を 一定値に保ち、i の強弱をプロットすることが簡便であるが、式(2)を踏まえてiを一定値に保つ様な V の強弱を用いて XY コンター図として可視化することも可能である。

なお、この実験項目では高い解像度を得るために微小電極先端部の半径 a が小さくなる様に加工 するため、イオンの濃度 C を高く設定して感度の改善を達成する様、工夫している。

本研究における走査型電気化学顕微鏡の課題及び対策

ファラデー電流iは、電気化学的反応の強弱のみでは無く、試験片と微小電極との距離にも影響されるため、試験片表面に対して凹凸の無い鏡面仕上げを施し、微小電極と試験片との距離を厳格に一 定値とすることが求められる。本研究では、CFRP 同士の接着部剥離面や接着剤それ自体を試験片と して想定しているため凹凸が大きく、鏡面仕上げされた試験片を想定している機材では測定不能とな ることが懸念された。そのため、本研究に要する 10 µ m の位置分解能及び 1mV を上回る電位分解能 を有する機種に関する特許情報を調べた結果、凹凸がある試験片においても微小電極との距離を一定 に保つ機能を有し、かつ、特注や国内在庫等に伴う時間ロスの無いカタログ品として入手可能な機種 である、仏 Bio-Logic 社製 M470 型機(国内代理店:株式会社東陽テクニカ)を選定した。図 2 に M470 型機の外観を示す。



図 2 走査型電気化学顕微鏡 (SECM)

この M470 型機は、ピエゾ素子を用いて微小電極を上下に振動させつつ、試験片へ低速で接近し、 試験片に軽く触れた際の周波数遷移を検出することにより、柔らかい試験片においても表面検出・一 定距離の維持が可能となる特許技術 "Intermittent Contact"モードを標準仕様としている点に特徴 があり、本研究で想定される試験片類の凹凸にも対応可能であると想定された。

動作確認

CFRP 積層断面を例題として計測することにより、M470 型機が本研究で使用可能であることを確認した。日本薬局方塩化ナトリウムを高純水に溶解した 5%NaCl 水溶液中に TORAY T800S/3900-2B[-45/0/45/90]16S 材を浸漬し、室温条件下にて 10 μ m ステップ、左右 4mm、上下 1mm なる領域を Intermittent Contact モードで計測した例を図 3 に示す。凹凸の激しい試験片類にも微小電極が一定距離を保っているため、積層パターンが正確に測定されている。



図 3 M470 型機動作確認例

解像度の改善

微小電極を改造し、CFRP 接着界面域の電位分布測定系を構築した。Intermittent Contact モード では電極先端が試験片表面に触れることから破損し易いため、図 4 に示す様、放電加工用の細径レ ニウムタングステンワイヤーにガラスコーティングを施した強靭かつ細径であるプローブの作製、及 び、プラチナ電極のアルミナ/セリウム研磨剤による先鋭化とガラス部の厚肉化、更に鉄系イオンを 含む電解液の濃度調節及び電極・サンプル電位の設定を工夫し、目標としていた 10 µ m ピッチの解 像度を達成した。



試作:レニウムタングステンプローブ 測定結果(例)
 (ReWワイヤーをガラスコーティング) (10μmステップ・1,000μm四方)

図 4 微小電極の試作

また、硬化温度が150℃-180℃と高いことから室温の5%wt.中性塩水中における安定性を期待し、 航空宇宙用フィルム接着剤として多用される3M社AF555を選択し、図5に示す様、導電性テープ に粘着・固定することにより試料電位を設定可能とした。



図 5 走査型電気化学顕微鏡による AF555 フィルム接着剤評価

①.b. 参照計測系の構築

· 蛍光顕微鏡

導電性のある炭素繊維を含有する CFRP 母相及び絶縁性の接着剤それぞれが露出する CFRP 接着 部の剥離領域を SECM で測定する際には電位や電流値が極端に異なるためレンジ設定が困難では無 いかと研究当初は懸念していた。そこで、蛍光顕微鏡を用いて CFRP と接着剤を識別しておき、そ れぞれに適合するレンジで SECM 測定した結果を重ね合わせてマッピングする様に検討した。

Keyence BZ-X 蛍光顕微鏡を導入し、接着剤には青色の帯域を有する蛍光染色剤を混錬することにより、CFRP の緑色蛍光と分離して観察することに成功した。

しかし、研究の進捗に伴い、接着剤表面に於ける塩水汚染の影響が顕著に発現し、CFRP 母相と 接着剤両者が同時に剥離面に露出することは稀で接着剤層の中間領域が剥離面となることが判明し たため、蛍光顕微鏡は補助的に用いることとなった。

高分子材料の多くは、短波長である紫外線等の励起光を吸収して、波長の長い特定の蛍光を放射 する性質がある。また、樹脂や接着剤に蛍光染色剤を混合することにより、望ましい蛍光特性を付与 することも可能である。そのため、ある特定の波長のみを通過する光学フィルタを備えた蛍光顕微鏡 観察を行うことにより、蛍光波長の異なる CFRP の母相樹脂と接着剤との識別が期待されるのみな らず、接着剤や母相樹脂の発する蛍光の波長が硬化プロセスの進展に伴い変化する場合には、接着の 工程・品質管理への応用も期待される。

そこで、メタルハライドランプ等の強い紫外線を発する照明を励起光とし、光学フィルタを交換 可能な蛍光顕微鏡各種を対象に選定作業を実施した。蛍光顕微鏡はバイオテクノロジー分野で多用さ れているため多数の機種が候補となったが、電気化学計測との迅速なサンプル受け渡しのため、暗室 が不要であり、かつ、光学フィルターの交換が観察中に可能である機種として唯一であった Keyence 社製 BZ-X 型機を選択した。図 6 に BZ-X 型蛍光顕微鏡の外観を示す。



図 6 蛍光顕微鏡外観

・ 蛍光染色剤の選定

航空宇宙分野で多用されるエポキシ系接着剤 Henkel 社 Loctite EA9396 を対象に、主剤:硬化剤を 重量比100:30なる適正重量比及び100:10なる不適正な重量比で混合し、更に Fluorodyne 蛍光染色剤と混合した後、室温にて24時間経過し硬化プロセスが完了したサンプルを対象に蛍光観 察を実施した。サンプルセットアップ時の外観例を図7に示す。

EA9396 の場合、主剤:硬化剤の混合比が適正である 100:30 にて硬化が完了したケースでは 360-460nm を透過する青色フィルタによる観察が可能であった。それに対し、不適正な混合比であ る 100:10 を設定したため硬化が不完全である場合、青色フィルタによる観察を行うためには感度設 定値を非常に高める必要があったことから、蛍光の帯域が硬化に伴い遷移することが明らかとなった。

更に、555nm-580nm 帯域なる橙赤色蛍光を発する Rhodamine B、及び、300-400nm 程度の青色 蛍光を発する Pyranine を適量添加することにより、波長の長い 470-525nm なる緑色帯域及び 545-605nm なる赤色帯域での蛍光観察が可能であったことから、蛍光染色剤 Rhodamine B と Pyranine との混合物は、接着剤や CFRP 樹脂の硬化プロセスの進展確認を阻害せず、かつ、光学フ ィルタを適切に選択することにより、任意の波長域における観察が可能となることが確認された。



図 7 EA9396 蛍光観察サンプル例(左:硬化剤混合比不適正、右:硬化剤混合比適正)

濡れ性計測

研究当初、試験片を準備する際にシリコン系離型剤や油分などが十分に脱脂されずに CFRP 表面 に残存することを懸念していたため、ISO-8296 に対応する JAXA 既存の液滴接触角を使い、接着面 の濡れ性評価を行う様に想定し、図 8 に示す JAXA 既存の独 Kruess 社製 MSA 型接触角測定計を用 いて純水およびジョードメタンの液滴を同時に生成して測定を行った。

その結果、CFRP 接着面への浸透や溶解等も特に生じず 62.70mN/m 前後の表面自由エネルギー 値を測定することに成功した。

しかし、上記の蛍光に係る研究から派生した、CFRP 表面に油溶性の蛍光染料を塗布して紫外線 で蛍光を観察しながら脱脂処理を施す手法(「1.2 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」参照)を採用することにより、脱脂の懸念を排除することに成功したため、 濡れ性評価は異常値が発現した試験片にのみ実施することとして研究を進捗した。なお、CFRP 表面 の脱脂に伴う異常値が発現することは無かったため、濡れ性計測の実施を要すること無く研究を完了 している。



図 8 Kruess 社製 MSA 型接触角測定計(計測ヘッド部)

粗さ計測

研究当初、上記「濡れ性計測」同様に、試験片を準備する際にシリコン系離型剤や油分などが十 分に脱脂されずに CFRP 表面に残存するため CFRP-接着剤の界面での剥離が多発することを懸念し ていた。

その場合、接着力に占めるアンカー効果の影響が大きくなるため、接着面の粗さを測定する必要 があるものと想定されるため、CFRP 表面を計測するために適切である触針を用いた接触式測定を規 定する JIS B 0671-1/ ISO 13565-1 に適合する、図 9 に示す触針式表面粗さ測定器を導入した。



図 9 触針式表面粗さ測定器 (例: Mitutoyo サーフテスト SJ-310)

また、軟質の接着剤表面等の場合、触針式表面粗さ測定器は不適切であるため、ISO25178 等の非 接触式粗さ計測法規格に対応する JAXA 既存の Keyence VR-3000 型機(図 10) による CFRP 接着 剥離面計測を実施し、炭素繊維径にほぼ相当する、JIS 粗さ記号 6.3a レベルを達成した(図 11)。ま た、透明な樹脂等の表面に対しては、顔料粉末等を振り掛ける事により粗さ測定可能であるとの目途 を得た。

しかし、上記の蛍光観察を行いつつ脱脂を行う手法が効果的であったため、以降の研究では CFRP-接着剤界面での剥離は問題とならず、また、人工的に汚染した接着剤層が明瞭に分離することから、 剥離面の表面粗さ測定は破面に CFRP 母相が観察された試験片にのみ実施することとして研究を進 捗した。なお、CFRP 表面の脱脂に伴う剥離異常が発現することは無かったため、CFRP 表面粗さ測 定を要すること無く研究を完了している。



図 10 光学式表面粗さ測定機(Keyence VR-3000)



(a)測定面テクスチャ像



(b) 3D 化像



(c)線粗さ計測

図 11 CFRP 接着剥離面計測例

①.c. 接着界面域の電位分布測定及びエポキシ当量換算式の導出

研究当初、硬化時間の制御によりエポキシ当量の異なるサンプルを得るため

・ 硬化時間:未硬化及び各接着剤の推奨硬化時間を分割した4点、計5点

• 硬化温度:接着剤メーカーが推奨する温度

と想定していた。

しかし、航空宇宙用エポキシ系接着剤として代表的なものの一つである Henkel 社 EA9396 に対し て SECM 計測を実施したところ、硬化途中における水分の影響、及び塩分の影響が極めて顕著であ ることが判明した。そこで目標を修正し、接着剤を塩水汚染した上で硬化処理を施したサンプルを準 備して走査型電気化学顕微鏡を用いた測定を実施し、エポキシ当量測定結果と対比する事を試み、エ ポキシ当量 EE に換算する関係式を導いた。

なお、研究当初はファラデー電流iを固定して電位分布を得る様に検討していたところ、研究の進 捗に伴い微小電極一試験片間の電位差Vを固定してファラデー電流iの分布を得る方が容易であるこ とが判明したため、項目見出しからは修正を伴う「接着界面域のファラデー電流測定及びエポキシ当 量換算式の導出」を実施した。

・ エポキシ当量の測定

未汚染である EA9396 の主剤に対し、未硬化時におけるエポキシ当量 EE を測定するため、JIS K7236 に相当する ISO 3001, Plastics-Epoxy compounds - Determination of epoxy equivalent'を適用し、図 12 に示す TITRA-A16ST 自動滴定装置(平沼産業株式会社)を用いて3回の計測を行い、 EE=107.5(gw/mol)なる平均値を得た。



図 12 エポキシ当量測定用自動滴定装置

EA9396 を適正に混合する場合には主剤と硬化剤の重量比は 100:30 であるため、「混合直後であり 完全に未硬化である時点での接着剤」におけるエポキシ当量は 107.5×(100+30)/100=139.8 (gw/mol)、エポキシ環の密度はその逆数であるため 7.153×10⁻³ (mol/gw)となる。また、硬化が完了 した際に全てのエポキシ環が共有結合を生じているならば、この値は共有結合の密度となる。

また、主剤密度は 1.17gw/cm³、硬化剤を混合した際の密度が 1.14gw/cm³ であるため、混合済の 接着剤表面における、ある XY 領域を走査型電気化学顕微鏡でスキャンし、主剤のみに相当するエポ キシ当量を推定する際には、未硬化かつ未汚染であった時点では

 $EE' = 107.5 \times 1.17/1.14 \approx 110 \acute{E}(gw/mol)$ であったものと見做しておくことが簡便であるため、以降の検討ではこの値を使用する。É

É

塩水汚染の検討É

先ず、エポキシ樹脂の硬化プロセスを検討する。エポキシ樹脂は様々な硬化剤と混合されること により複雑な重合反応を生じて硬化し、接着剤として用いる場合には優れた機械的特性や耐候性を発 揮する。硬化剤には様々なものが用いられるが、安価かつ室温硬化が可能であり、硬化物の特性も優 れていることから、水分を含まないアミン類が多用される。アミン類硬化剤を用いてエポキシ樹脂を 重合させる場合、図 13 に示す様に、一級アミンの活性水素とエポキシ基が反応して二級アミンを生 成し、次に図 14 の様に、この二級アミンがエポキシ基と反応して重合硬化する。さらに、図 15 の 様に、一部では生成した三級アミンがエポキシ環を切断しつつ、エポキシ樹脂を重合する反応を伴う。 従来、三級アミンによる図 15 の反応は無視し得る程度であることが示されており、重合硬化プロセ スは図 14 までの段階で記述されてきたが、酸触媒等を添加する反応系に於いて三級アミンもまた触 媒として作用する場合には、アミンの窒素原子1個が6~7個のエポキシ基を重合する効果を示すこ とが見出されており硬化反応の促進剤を適切に添加することにより網目鎖構造のコントロールが可 能となってきたことから、今日では三級アミンも他の触媒と併せて積極的に重合プロセスに寄与させ る手法が行われる様になり、接着剤等の工業用途に於いて重合硬化プロセスを記述する場合に於いて も三級アミンを含む重合プロセスを提示する例が現れている。

一般に、三級アミンを含まない硬化剤ではエポキシ基とアミン基が化学量論に近くなる様な混合 比が適切となるため、エポキシ当量とアミン当量がほぼ等しくなる様に設定し、三級アミンを含む硬 化剤を用いる場合には混合比を小さく設定する。また、この硬化プロセスは、エポキシ樹脂と硬化剤 との組み合わせによっては室温で完結せず、加熱を要するものもある。更に、重合に伴い樹脂は硬度 を増すものの靭性が低下する場合もあるため、硬化剤の量を減らす、あるいは加熱時間を短縮する等 の手法により、敢えてエポキシ基やアミン基が未反応で残存する様に調節することもある。

図 13 二級アミンの生成





図 15 触媒的な重合反応

塩水汚染に伴うエポキシ当量遷移に対するファラデー電流を用いた推測

塩素イオン Clをもたらす NaCl 水溶液がエポキシ系接着剤に付着し、エポキシ基を消費する場合 を想定する。エポキシ系接着剤は通常無水環境下で硬化する様に想定されているが、現実の作業現場 において汗や呼気に伴い塩水に曝露した場合、水が極僅かに乖離しているため、乖離度がほぼ1であ る塩化ナトリウムと併せて図 16 に示すイオンが存在することとなる。



従って、図 13の反応に加えて、一部の塩素イオン Clが次の様にエポキシ環と反応する。



図 17 塩素イオンによるエポキシ環の消費

即ち、塩素イオン Cl-によるエポキシ環の消費と Na⁺および OH の供給が等しくなる。そのため、 「①.a. 測定系の構築」「走査型電気化学顕微鏡の原理」にて検討した様に、試験片表面におけるイ オンの供給とファラデー電流 i との間に線形関係があるならば、

$$\begin{pmatrix} 塩汚染に伴いエポキシ環が消費され、かつ、硬化反応開始前である時点におけるエポキシ当量 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 塩汚染されておらず、かつ、硬化反応開始前である時点におけるエポキシ当量 \end{pmatrix} \times \frac{i_{ef} - i_{e}}{i - i_{e}}$$
(3)

なる関係を得る。但し、走査型電気化学顕微鏡を用いた測定系の各種設定を固定している場合において、i:ファラデー電流、i_c:未汚染箇所におけるファラデー電流、i_c:完全に汚染されてエポキシ環が 消費された箇所におけるファラデー電流を表す。 以上を踏まえ、以下の様にファラデー電流をエポキシ当量に換算した。まず、図 18(a)に示す様 に、主剤と硬化剤を適正比率である重量比 100:30 にて混合した EA9396 をテフロンフィルム上に円 盤状に伸ばし、日本薬局法 NaCl を純水に重量比 5%にて溶解した塩水を滴下する。次に、24時間 後に表面を純水ですすいだ上で図 18(b)に示す様に未汚染箇所から完全に汚染されている箇所まで を網羅する様にファラデー電流を計測した。但し、図(a)中における Covalent Bond Density (共有 結合密度) は重量測定上の有効数字を踏まえて3桁で表示しており、図(b)中のエポキシ当量 EE=107.5 gw/mol は混合前の主剤のみにおける値、硬化剤と混合後に主剤のみに相当するエポキシ 当量を推定する際には、未硬化かつ未汚染であった時点では EE' = 107.5 × 1.17/1.14 ≈ 110 (gw/mol)であったものと密度変化を考慮した簡便な扱いを行うこととしており、EE→∞は完全に汚 染されておりファラデー電流 i が一定値となっている領域に相当する。



(a) EA9396塩水汚染箇所

(b)SECM測定結果(左図黄色四角部)

図 18 塩水汚染 EA9396 サンプルにおける SECM 測定

式(3)を踏まえ、この計測結果をエポキシ当量へ換算する式を図 19 に示す様に得た。

$$EE' = 110 \times \frac{i_{cf} - i_{c}}{i - i_{c}}$$

但し、
 $EE': 主剤・硬化剤混合直後の接着剤表面にお
ける、主剤のみに相当するエポキシ当量
 $i_{c}: 非汚染箇所におけるファラデー電流
 $f_{c}: 完全に汚染されている箇所における
ファラデー電流
V:測定電位$$$

図 19 接着界面域表面ファラデー電流―エポキシ当量換算式

② (実施項目 2) 巨視的強度との結びつけ

②.a. 試験片強度取得

CFRP の接着強度試験法として、厚板の接着強度試験法として産業界で広く用いられている ISO 4587 Adhesives-Determination of tensile lap-shear strength of rigid-to-rigid bonded assemblies を適 用し、代表的な接着強度を N 数 30 取得した。

試験片の準備

ISO 4587 相当の試験片であり、寸法を例示しているものの中から JIS K6850 に記載されているものを図面に描き起こし、TORAY T800S/3900-2B[-45/0/45/90]16S 材の接着面をサンディング処理の上、3M 社 AF555 にて接着したものを 34 本準備した。図 20 に試験片寸法及び試験片外観を示す。

試験実施

試験片を Instron 社製万能試験機に装着し、クロスヘッドスピード設定値 0.1mm/Sec.にて第一本 目の試験を行い、二本目以降は65秒±20秒で接着部が破断する様に適宜設定値を変更することと した。



(a) 試験片寸法



(b) 試験片外観 図 20 Lap-Shear 強度試験片

30 本連続して合格となったため4本の試験片を残して終了し、平均値6.10×10³N、標準偏差6.68×10²Nなる結果を得た。試験片装着状況、及び、破壊後の試験片外観を図21に示す。



図 21 Lap-Shear 試験の実施

取得された破壊荷重、及び、低い荷重で破壊した破面の蛍光観察例を図 22 に示す。波長λ =470~525nm に対応する緑色フィルタを設定すると AF555 および T800S/3900-2B とも緑色蛍光を 生じており識別が困難であったが、波長λ=360~460nm に対応する青色フィルタを設定すると AF555 のみを識別することが可能であった。



(a) 破壊荷重



(b) 破面蛍光観察(緑色蛍光)



⁽c) 破面蛍光観察(青色蛍光)

図 22 Lap-Shear 試験結果

但し、図 23 に示す様、接着部表面の油脂汚れや離型剤の除去不良を検出する目的のため、油溶 性蛍光染料を用いた汚染の可視化技術を開発して試験片作製に適用したところ、接着剤-CFRP 界面 が剥離することは無くなり、図 22(b)(c)に示す様に接着剤と CFRP 両方が斑状に露出する破面は観 察されることが無くなったため、以降の破壊靭性試験では破面の蛍光観察は補助的に実施されるにと どまることとなった。

なお、この可視化技術は平成 31 年 2 月 8 日 特願 2019-021566「構造部材の製造方法、構造部材、 及び離型剤の除去方法」にて特許出願を行っている。



図 23 蛍光染色による脱脂・剥離剤除去不良個所の検出

②.b. 破壊靭性値取得

破壊靭値を取得するための DCB 試験法として多用されている ISO 15024 Fibre-reinforced plastic composites – Determination of mode I interlaminar fracture toughness, GIC, for unidirectionally reinforced materials を適用し、破壊靭性値を N 数 30 取得し、完了した。以下、詳細を記す。

接着面における剥離の進展に伴い破面が形成される際、単位面積毎に消費されるエネルギーをエ ネルギー開放率と称し、その値が小さな場合には亀裂の進展が容易となることから Weak Bond ある いは Kissing Bond に相当する接着状態を表現する尺度として採り上げ、正しい手順で接着を行った 場合及び接着剤塗布面に対して塩水噴霧を施した後に貼り合わせを行った場合を比較した。

炭素繊維強化プラスチック(CFRP)の層間破壊靭性試験方法として代表的なものの一つに、ASTM D5528、ISO 15024 及び同等の JIS K7086 等に規定されている Double Cantilever Beam (DCB)試験 がある。DCB 試験は、モード I 型亀裂の進展長さ及び Crack Opening Displacement (COD)に対し て Griffith 型のエネルギーバランスの考え方を適用してエネルギー開放率 G_Iを求めるものであり、 図 24 の様な試験片が推奨されている。当実施項目では、T800S/3900-2B (東レ)を8枚積層した 厚さ 1.5mm である一方向材 2 枚の短冊状 CFRP 板をエポキシ系接着剤により接着して DCB 試験片 を作成する。その際、初期亀裂を模擬するため、接着されない樹脂フィルムを挿入してフィルム亀裂 としている。

この試験片は図 25(a)に示す様に回転拘束の無いピンジョイントで試験治具に装着された状態に て万能試験機にセットアップされ、荷重 P を負荷される。また、図 25(b)に示す様に荷重中心から 亀裂先頭までの距離 a を亀裂長さ、荷重中心間を結ぶ線上における CFRP 間の距離を亀裂開口(Crack Opening Displacement, COD) δ と定義する。



図 24 DCB 試験片



(a)DCB 試験治具への装着

(b)試験片亀裂近傍部

図 25 DCB 試験片セットアップ

ここで、荷重 P(N)が dP だけ微小な増加を見せた時に亀裂長 a が da だけ増加するならば

$$G_I = -\left(\frac{dU}{da}\right)/b \tag{4}$$

となる。但し、U は歪エネルギー、b は試験片の幅を示す。また、COD が δ から d δ だけ増加するならば

 $-\mathrm{dU} = -(Pd\delta - \delta dP)/2 \quad (5)$

となる。式(4)(5)より、

$$G_I = -(\frac{Pd\delta}{da} - \frac{\delta dP}{da})/2b \qquad (6)$$

なる関係を得る。これを踏まえ、変位制御型試験機で DCB 試験を行う場合、ある荷重 P_1 から P_2 へ 荷重が僅かに変化した場合の COD が δ_1 から δ_2 に微小変化し、かつ、亀裂が微小長さ Δa だけ安定 成長したものとすると、式(6)より

$$G_I = -(P_1\delta_2 - \delta_1 P_2)/(2b\Delta a) \tag{7}$$

なる関係を得る。従って、変位制御型試験機を用いて DCB 試験を行い、原点と点(P₁, δ_1) 及び点(P₂, δ_2)なる三角形の面積(P₁ δ_2 - δ_1 P₂)/2 で示される解放エネルギー Δ U 及び亀裂進展 Δ a を求めるこ とにより、エネルギー開放率 G_Iを得ることが出来る。この手法では、亀裂進展中の破壊靭性値が一 定であり、かつ、亀裂長さ a が試験片の厚みに対して十分に大きいため、試験片は微小変形梁を貼り 合わせたものと見做しても良い、との仮定が成り立つことが望ましい。しかし、靭性の高い樹脂や接 着剤の場合、亀裂の進展に伴い靭性が増加する場合のあることが知られており、かつ、現実的な寸法 の試験片では、亀裂長さ a が必ずしも十分に大きいとは限らない場合があるとも懸念される。更に、 本報告では、靭性の高い航空宇宙用途エポキシ接着剤が正しく用いられた場合、及び、汚染に伴い靭 性が大幅に低下した場合を比較することを想定しているため、上記の仮定が必ずしも満たされないも のと想定しなければならない。

従って、式(7)で表される面積法では無く、亀裂長さ a の影響を排除可能な手法を用いることが望 ましい。そこで、無次元化剥離長さ a/2H 及び単位幅 B におけるコンプライアンス C の立方根(BC)^{1/3} との関係を、有限要素解析を踏まえて式(8)で近似し、剥離長さ a を含まない式(6)の形でエネルギー 開放率を得る修正コンプライアンス較正法(Modified Compliance Calibration Method)を採用する。 但し、2H は接着されている試験片の厚みであり、係数 α_1 及び α_2 は弾性係数のみの関数であるため、 式(9)に従い実験データを変換して最小二乗プロットを行うことにより決定される。

$$\frac{a}{2H} = \alpha_0 + \alpha_1 \sqrt[3]{BC} \qquad (8)$$

$$G_I = \frac{3}{4H} \left(\frac{P}{B}\right)^2 \frac{(BC)^{2/3}}{\alpha_1} \qquad (9)$$

具体的には、図 26 に示す様に、亀裂長さ a がおよそ 10mm 増加する度に a 及び δ を測定し、荷重を 除荷して P- δ 線図の傾きからコンプライアンス C= $\Delta \delta / \Delta P$ を決定し、各測定値に対応する a/2H 及 び (BC)^{1/3}に付いて、最小二乗法を用いて線形プロットすることにより係数 α_1 及び α_2 を決定する。



図 26 除荷-再負荷を繰り返す DCB 試験による荷重-亀裂開口変位線図

実際に DCB 試験を行った結果の例を以下に示す。先ず、サンディング処理を施した CFRP 板に 対して図 23 に示す手法で脱脂処理を施し、次に EA9396 を正規の割合で主剤と硬化剤を混合の上で 10分間真空脱泡処理して図 27(a)に示す様に塗布したもの2枚を一組となる様に準備した。塩水汚 染処理を施す場合には、図 27(b)に示す様に塗布した接着剤表面に対して 5%wt.の食塩水を噴霧して 汚染し、10分経過後に水滴を振り落としたもの一組を図 27(c)の様に貼り合わせたものを準備した。 図 27(d)に実例を示す。



図 27 DCB 試験片の作製

この様に準備した試験片に対し、JIS K7086 に示されている修正コンプライアンス較正法 (Modified Compliance Calibration Method)を適用した DCB 試験片を実施した例を図 28 に示す。

図 28(a)は汚染の無い正規の接着面を試験した例であり、図 28(b)は CFRP 短冊に塗布した接着 剤表面に対して 5%wt.の食塩水を噴霧して汚染し、10 分経過後に水滴を振り落としたものを 2 枚用 意して貼り合わせた試験片の例である。塩水汚染に伴う Load-COD 包囲面積の縮小が明確であるこ とから、解放エネルギーΔU が大幅に減少していることが確認される。

この様なデータを解析して亀裂進展開始時におけるモード I 靭性 G_{IC}を算出したところ、表 2 に 示す様に、汚染された試験片において、3 点は汚染の影響が顕著に発現し、それらの平均値は 6.5× 10^{-2} kJ/m²となった。一方、その他 2 点は 1.79 および 1.44 × 10^{-1} kJ/m²なる値を発現する等、未汚 染の場合と大差無い値を発現した。



図 28 DCB 試験による荷重―亀裂開口変位線図

Contamination Free	Contaminated		
1.24	1.79		
2.38	1.44		
1.70	0.84		
2.58	0.44		
1.76	0.67		
Average: 1.93	Average: 1.04		
	(Bottom Three: 0.65)		

表 2 DCB 試験による破壊靭性値 (×10⁻¹ kJ/m²)

DCB 試験を実施する際、AE 法によりはく離の進展状況をリアルタイムモニタリングし、高速亀 裂進展等の動的因子を排除する様に想定していたが、図 29 に示す安価なクラックゲージの使用によ り同等の測定が可能との知見を得たため、クラックゲージを適用することとした。



図 29 クラックゲージを用いた DCB 試験

②.c. はく離面における電位分布測定

電気化学的測定の結果、①.c 同様、接着剤はく離面における電位分布の測定に成功した。一方、 電位の分布はあまり大きく分布せず、メッシュの粗い測定でも実用上は問題無いことが判明したため、 走査型電気化学顕微鏡を用いた精密測定では無く、pHの測定による簡便な手法を以下の様に考案し た。以下、「接着剤表面におけるpH測定」を実施した例を示す。

EA9396 を標準混合比である主剤 A:硬化剤 B=100:30 なる重量比にて混合した直後に 5wt%.NaCl 水溶液をおよそ 80 mgw滴下することにより表面を汚染し、24 時間経過後に純水洗浄す ることにより pH 遷移測定用サンプルを準備した。また、対照群として、塩汚染を施していないサン プルも併せて準備した。



図 30 pH 測定系

図 30 に示す、医療用 pH 測定システム CL-9D02 (ASCH JAPAN)に人肌用 pH 測定プローブ MCS-30L を組み合わせた測定系を用いた pH 測定結果を表 3 に示す。未汚染ではほぼ中性であった pH が、塩水汚 染に伴い 8.81 から 9.27 へとアルカリ性へ遷移していることが明らかである。

Sample	pH: Contaminated Section	pH: Contamination-Free Section
А	9.27	7.54
В	9.05	7.65
С	8.88	7.29
D	8.98	7.57
E	9.08	7.60
F	8.81	7.22
G	8.96	7.52
Н	9.27	7.71
l	9.19	7.64

表 3 pH 測定結果

②.d. 巨視的強度-エポキシ当量関係式の導出

塩水汚染に伴い、エポキシ環の重合反応が影響を受けて pH がアルカリ性へ遷移する場合を想定 する。図 16 同様、塩化ナトリウム水溶液中では水が極僅かに乖離しているため、乖離度がほぼ1で ある塩化ナトリウムと併せて次のイオンが存在することとなる。

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} H_2 O \rightarrow H^+ + O H^- \\ \hline Na C I \rightarrow Na^+ + C I^- \end{array} \end{array}$$

そのため、エポキシ樹脂に塩水が滴下する際にはそれらのイオンの一部が次の様にエポキシ環と 反応し、H+が消費されて OH-の割合が増加するため、溶液はアルカリに遷移する。

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} R-CH-CH_2+ H^++ OH^-+ Na^++ CI^-\\ O \\ \rightarrow R-CH-CH_2 + Na^++ OH^-\\ CI & OH \end{array}$$

また、滴下前のモル濃度を[]₀、滴下後のモル濃度を[]₁と標記する時、電荷収支から次の関係が成 り立つ。

$$[H^+]_0 + [Na^+]_0 = [OH^-]_0 + [Cl^-]_0$$

$$[H^+]_1 + [Na^+]_1 = [OH^-]_1 + [Cl^-]_1$$
(10)

更に、物質収支から次の関係が成り立つ。

$$[Na^+]_0 = [Na^+]_1$$

 $[Na^+]_0 = [Cl^-]_0$

(11)

ここで、水に溶解した NaClの割合αがエポキシ環と反応したものとする。

$$[Cl^{-}]_{1} = (1 - \alpha)[Cl^{-}]_{0}$$
(12)

また、pH の測定値 *pH*₀及び *pH*₁より、次の関係を得る。

$$\begin{bmatrix} -log_{10}[H^+]_0 = pH_0 \\ -log_{10}[H^+]_1 = pH_1 \end{bmatrix}$$
(13)

従って、次式を得る

$$(10^{-pH_0} - 10^{-pH_1})(1 + 10^{-14+pH_0+pH_1}) = \alpha [Cl^-]_0$$
(14)

ここで、[H⁺]₀≫[H⁺]₁かつどちらもアルカリ性である場合、次の関係を得る。

$$\alpha \approx \frac{10^{-14+pH_1}}{[Cl^-]_0} \tag{15}$$

(16)

例えば、5wt%、pH₀=7.0 である食塩水がエポキシ系接着剤に付着して pH₁=9.5 となった場合、 $\alpha \approx 3.7 \times 10^{-4}$ となることから、僅かな割合の塩素イオンがエポキシ環を消費しているものと示唆される。

接着剤の表面近傍に存在していたエポキシ環から、塩汚染に伴い消費されたエポキシ環を除くこ とにより、エポキシ環の残存割合βに関する次の関係を得る。

$$\beta = \left(\frac{\Delta x_E \times \rho_{wt,E}}{EE} - \Delta x_N \times \alpha \times \rho_{mol,N}\right) / \left(\frac{\Delta x_E \times \rho_{wt,E}}{EE}\right)$$

但し、図 31 に示す様に、作業者の咳等による極めて小さな粒径の塩水エアロゾルが塗布作業中 のエポキシ系接着剤表面に付着した場合を想定し、塩水膜の初期厚さを Δx_N 、反応に寄与した接着剤 の厚みを Δx_E と表記しており、接着剤に塩水が浸透しつつ化学反応し、最終的にフィルム状の接着不 良膜、"Weak Bond Film"を生ずるものとする。また、塩水エアロゾルは極めて粒径が小さいため極 僅かな厚みをもつ膜となり、付着時におけるエポキシ系接着剤は相対的に半無限体であるものと見做 す。そのため、付着した塩水エアロゾルは全て接着剤に吸収/化学反応するものとし、大量の塩水に 浸漬する場合等に課題となる、主剤・硬化剤の溶出、アミン系硬化剤の溶出に伴い筋状の白化が生ず る「アミンブラッシング」等の懸念には該当しないものとする。

32



図 31 接着剤表面における塩水汚染

式(16)では塩水と接着剤が均一に混じり合うものと簡略化しているが、塩水が接着剤へ浸透しつ つ化学反応し、塩素が消費されて反応が停止して Weak Bond Film が生ずる過程を正確に表現するこ とは難しく、今後 MD 等による解析を用いた研究が必要となる。一方、塩水膜が極めて薄いことを 踏まえ、Weak Bond Film 厚さに対して一定の流束で塩水が進んだものと仮定する場合、Fick の第一 法則の様に塩水の濃度は Δx_E の厚さ方向に対して線形に分布し、Weak Bond Film 底部では塩素が全 て消費されているため濃度 0 になるとの簡略化が一考となる。この場合、式(16)にて Δx_E を $\Delta x_E/2$ に置き換えて次式を得る。

$$\beta' = 1 - 10^{-14 + pH_1} \cdot \left(\frac{BE}{\rho_{wtE}}\right) \cdot \left(2 \cdot \frac{\Delta x_N}{\Delta x_E}\right) \cdot \left(\frac{\rho_{mol,N}}{[Cl^-]_0}\right)$$

(17)

但し、NaClの水中における乖離度はほぼ1であるため、式(17)は次の様に簡略化することが出来る。

$$\beta^{"} = 1 - 2 \times 10^{-14 + pH_{1}} \cdot \left(\frac{EE}{\rho_{wt.E}}\right) \cdot \left(\frac{\Delta x_{N}}{\Delta x_{E}}\right)$$

(18)

航空宇宙用途向けのエポキシ系接着剤として代表的なものの一つである EA9396 (Henkel)の場合、 Henkel 社 Technical Process Bulletin 等による公表値より混合後の密度は*p_{wt,E}* = **1.14 × 10³** (kgw/m³)、主剤のエポキシ当量は 1.075×10²(mol/Kgw)、硬化剤との混合重量比が 100:30 であるこ とから *EE*=8.269×10¹(mol/Kgw)なる値を式(18)に代入して以下を得る。

$$\beta'' = 1 - 1.45 \times 10^{-15 + pH_1} \cdot \left(\frac{\Delta x_N}{\Delta x_E}\right)$$

(19)

式(19)では共有結合密度の低下割合を pH のアルカリ遷移で表現しており、何らかの手法により (Δr_{g})を定めることができれば、エポキシ環の残存割合 β を pH1 のみの関数として表現することが 出来る事となる。そこで、接着層を二分する様に亀裂が進展する場合を想定し、形成される破面の単 位面積毎に消費されるエネルギーに対応する「エネルギー開放率」を採り上げる。その値が小さな場 合には亀裂の進展が容易となることから Weak Bond に相当する接着状態を表現する尺度の候補とな り得るが、エポキシ系接着剤の接着力はエポキシ環の開環一重合に伴う共有結合を基としていること から、「接着面の破壊に伴うエネルギーの消費は、切断される共有結合の密度と比例関係にある」と の一歩踏み込んだ仮定を設け、塩汚染を施した試験片および未汚染の試験片におけるエネルギー開放 率の比率にてエポキシ環の残存割合 β を設定し、(Δr_{M})を推定する。

「表 2 DCB 試験による破壊靭性値(×10-1 kJ/m2)」における未汚染平均 1.93 および汚染下位 3 点平均 0.65(×10⁻¹ kJ/m²)の比より β"=0.34、汚染部の最頻値より pH₁=9.27 とそれぞれ仮定する場 合、式(19)より

$$\left(\frac{\Delta x_N}{\Delta x_E}\right) = 2.5 \times 10^5$$

(20)

なる関係を得る。すなわち、EA9396の表面に対して塩水汚染が浸透する深さ $\triangle x_E$ は、塩水汚染膜の厚さ $\triangle x_N$ に対して極端に浅いことが推定された。

この式(20)を式(19)に代入し、pHのアルカリ遷移と破壊靭性値の低下割合を表す式(21)を導いた。

$$\beta'' = 1 - 3.6 \times 10^{-10 + pH_1}$$

(21)

③ 実施項目3 影響因子の探索

③.a. 影響因子候補の選定

上記②に至る研究過程及び以下の文献調査より、塩水汚染の影響が極めて顕著であることが明ら かとなったため、重要な影響因子として選定し、考察を進めた。

厳格に汚染が管理されている半導体製造用クリーンルーム及び医療現場における汚染に関する文 献調査を行い、人体に起因する汚染が報告されていることを確認した。例えば 1970 年代後半から 80 年代半ばに MOS 型 DRAM の集積度が 64k に達し、Fed.Std.No.209b: Clean Room and Clean Work Station Requirements, Controlled Environment(1963、現 ISO14644)における定義にて清浄度がクラ ス 10 から 1 に達した時期の報告では、直径 0.5 μ m 以上の粒子を HEPA フィルタ直下で 1~10 個/ft³ に制御した場合に於いても、作業者からは 10³~10⁶ 個/ft³の汚染粒子が発生しており、作業者が主要 な汚染源であることが示されている^{③-a-1)}。

それに対してCFRPレイアップルームでは、より清浄度の低いクラス10,000程度のもの が多用されており、作業者の顔面は大気中に曝露している場合が散見されるのが現状であ る。勿論、クラス10,000のクリーンルームであろうとも、防塵靴を着用の上で毛髪や衣服 繊維の脱落を防ぐための防護帽や防護服を着用し、シリコン手袋等を着用することが通常 求められている。しかし、作業員がマスクを着用していない場合には、呼気に起因する塩 分を含んだエアロゾル汚染が生ずる可能性がある。例えば、咳に伴うインフルエンザ感染 の危険性を調べた例では、感染者では一回の咳で平均2.7ℓ、非感染者で平均3.1ℓなる体 積を、それぞれ426ℓ/min.及び454ℓ/min.で排出され^{③-a-2}、咳中に含まれる飛沫は口から ほぼ90cm以内に沈着し^{③-a-3}、粒径は1μm、2μm、8μmにピークを有する分布であり^{③-a-4} ・手術用マスクでは隙間から排気されるため前方への飛沫を減じるものの、飛沫の噴出 自体を阻害するためには、0.3μmの粒子を95%以上捕集するN95マスクを要することが報 告されている^{③-a-5)}。以上、接着作業においても同様に、作業員が存在する場合、接着面が 数μmから数+μmの直径を有する塩水飛沫に曝露する可能性が排除されない。

参考文献

- ③-a-1)鈴木 道夫、中島 登、斉木 篤、八木 克人、須田 匡「スーパークリーンルーム」日立 評論 Vol.68、No.9 pp.49-54 (1986)
- ③-a-2)William G. Lindsley, Francoise M. Blachere, Robert E. Thewlis, Abhishek Vishnu, Kristina A. Davis, Gang Cao, Jan E. Palmer, Karen E. Clark, Melanie A. Fisher, Rashida Khakoo, and Donald H. Beezhold, "Measurements of Airborne Influenza Virus in Aerosol Particles from Human Coughs," PLos ONE, Vol.5, Issue 11, pp. 1-6, November (2010)

(3)-a-3)Shinhao Yang, Grace W. M. Lee, Cheng-Min Chen, Chih-Cheng Wu, and Kuo-Pin Yu, "The Size and Concentration of Droplets Generated by Coughing in Human Subject," Journal of Aerosol

Medicine, Vol.20, Number 4, pp. 484-494 (2007)

(3)-a-4)Julian W. Tang, Thomas J. Liebner, Brent A. Craven, and Gary S. Settles, "A Schlieren Optical Study of the Human Cough with and without Wearing Masks for Aerosol Infection Control," Journal of the Royal Society Interface, Vol.6, pp. S727-S736 (2009)

③-a-5)尾方 壮行、市川 真帆、堤 仁美、有賀 隆男、掘 賢、田辺 新一「模擬咳発生装置に よる飛沫沈着量分布の測定」日本建築学会環境系論文集、第83巻、第743号、pp.57-64、1月号(2018)

③.b. 実験的検証

塩水汚染の影響が顕著であったため、当初5%程度の影響を想定していたA-Basisの検討を修正し、 以下の実験的検証および統計的検討を行った。

Weak Bond および Kissing Bond の発生頻度を見積もるため、式(21)を用い、表 3の pH 値を想定 した場合の破壊エネルギー低下割合を算出した結果、表 4 を得た。

Sample	pH: Contaminated Section	β ":Estimated Fracture Energy
		Ratio
А	9.27	0.33
В	9.05	0.60
С	8.88	0.73
D	8.98	0.66
E	9.08	0.57
F	8.81	0.77
G	8.96	0.67
н	9.27	0.33
I	9.19	0.44

表 4 pH 遷移より算出された破壊靭性値低下割合

表 4 の計算結果より、破壊エネルギーの低下割合 β "は平均 0.57、標準偏差 0.15 である正規分布 となり、Weak Bond の原因の一つとして塩水汚染が重要なものであることが示唆された。また、破 壊エネルギーが 0 となる完全な Kissing Bond は、0.57/0.15=3.8(Σ)となる 7.0×10⁻³%程度の存在確 率であるためほぼ存在し得ないものの、正規分布における 1- Σ 区間より、15%程度の塩汚染接着箇 所は β "=0.42 以下のエネルギー比率で容易に破壊する等、塩水汚染箇所の多くが Kissing Bond であ るかの様な挙動を発現することが示唆された。

次に、塩水汚染に伴い生じた非接着層の厚さ Δx_E を推定する。塩水汚染側の厚さ Δx_N は通常不確定であるが、気象学で定義されている霧雨では液滴径が 0.5mm 未満とされていることから、仮に $\Delta x_N = 0.50$ mm なる塩水が膜状に付着したものと設定するならば、式(20)より $\Delta x_E = 2.0 \times 10^{-9}$ (m)とな

る。エポキシ環における C-O 結合距離はおよそ 147pm であるため、この Δx_E はエポキシ環寸法に対して十数倍程度となることから、実際の非接着層も分子レベルの極めて薄い膜状であるものと推測される。

実際の接着作業では厚めに接着剤を塗布し、貼り合わせる際に流出させることにより余分な接着 剤と同時に気泡を排出させるため、その様な薄い膜状の非接着層は接着剤の流動・撹拌に伴い消失し、 未汚染の場合と同等の接着力を発現することが多いものと考えられる。一方、ある確率で非接着層が 残存した場合には結合力が低い領域を構成するため、予亀裂と同等の挙動を示す Weak Bond、或い は Kissing Bond として振舞うため接着構造物の力学的特性を確率論的に大きく損なうものと考えら れる。事実、実験室環境ではあるものの、表 2 に示す DCB 試験では、塩水汚染を施した試験片 5 点中 3 点が Weak Bond を示唆する低いエネルギー開放率を発現したものの 2 点は未汚染の試験片と ほぼ同等の値を発現する等、Weak Bond は確率論的に発生するとの考察を補強する結果を示してい る。

以上、Weak Bond および Kissing Bond の発生を防止するためには、接着面を清浄に維持して塩水 汚染を排除することが最善であるが、非接着層が極めて薄いことを活用し、故意に過剰な接着剤を塗 布して擦り合わせながら圧着することにより、非接着層を破壊して排出させる操作も次善の策として 検討に値する。

「③.実施項目3 影響因子の探索」に於いて、人間が存在する限り完全な排除が困難である、汗 や呼気等に伴い接着剤表面に極めて薄い塩水汚染の層が生ずる現象、および水分に着目し、エポキシ 系接着剤の接着力を低下し得るか否かを検討し、以下のような結論を得た。

- 人間の汗や咳、呼気に起因する塩水汚染は、エポキシ系接着剤の Weak Bond を誘起し得る
- ・ 塩水汚染に伴い、エポキシ系接着剤の表面部における pH は中性からアルカリ性へと遷移する
- pHのアルカリ遷移を尺度に、エポキシ系接着剤の共有結合密度低下を関数形に表すことが出来る
- エポキシ系接着剤の塩水汚染面に生ずる、接着力が低下する層は極めて薄く、接着作業に伴い散 逸し得る。

ここでは、航空宇宙用途のエポキシ系接着剤として代表的なものの一つである Henkel EA9396 を 採り上げ、同じく航空宇宙用途に実績のある CFRP の一つである T800S/3900-2B (東レ)に対す る実験的考察を行っており、より多様な CFRP-接着剤の組み合わせにおいて、塩水汚染に伴う Weak Bond を再現し、pH のアルカリ遷移との関係を確認の上、実験室環境のみでは無く実機の製造ライ ンを模擬した環境下に於いても接着力の劣化や喪失が再現され得るのか否か確認することが、今後の 重要な課題であると考える。

37

1.2. 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

化学量論的計算を踏まえた測定により、塩や水による汚染に伴いエポキシ当量が増大する場合に はpHがアルカリ性にシフトすることを導き、エポキシ系接着剤の重合プロセスに塩素イオンが及ぼ す影響が極めて大きいことを見出し、従来はあまり重要視されて来ていなかった作業員の呼気等によ る塩水汚染が "Weak Bond"と称する、極端に弱い接着力が稀に生ずる特異な現象の原因となり得る ことを導いた。

塩水汚染に伴い pH がアルカリ性にシフトすることを利用し、pH 感受性の高い蛍光染料であるフ ルオロセインを用いて接着力を可視化することに成功し、平成30年12月10日(月)特願2018-230649 「樹脂組成物、硬化不良予知方法、接合体の製造方法、接着キット、及び硬化不良検出装置」にて特 許出願を行う成果を得た。



図 32 蛍光染色による塩水汚染の検出

更に、ファンデルワールス力に影響の大きい接着部表面の油脂汚れや離型剤の除去不良を検出す るために、油溶性蛍光染料を用いた汚染の可視化技術を開発し、平成31年2月8日 特願 2019-021556「構造部材の製造方法、構造部材、及び離型剤の除去方法」にて特許出願を行う成果を 得た。



図 33 (図23再掲) 蛍光染色による脱脂・剥離剤除去不良個所の検出

更に、試験片を固定する工夫を踏まえて CFRP 等の強化繊維に横荷重を与えないファスニング法 を着想し、国内特許を出願中である。

1.3. 研究課題の発展性(間接的成果を含む)

3年間の研究の結果、CFRP をエポキシ系接着剤で接着する際の CFRP-接着剤界面における共有 結合に悪影響を及ぼす塩水汚染を排除して高い接着力を安定して発現させる可能性に到達した。

本研究により達成された電気化学的手法により、接着部側面や除去された余剰接着剤に対して破 壊靭性値の低下割合を可視化することが可能となった。これを発展させ、図 34 に(案)を示す、製 造現場で接着不良を検出する実用的な装置の開発が可能となった。



図 34 接着不良可視化装置 (案)

また、図 32 に示す特許技術を用いることにより、接着面を貼り合わせる際に汚染部の存在有無 を確認することが可能となったのみならず、汚染が存在する場合にはその箇所を除去して接着剤を塗 布し直すのみにて、接着不良を回避することも可能となった。



再掲:図 35 蛍光染色による塩水汚染の検出

更に、図 33 に示す特許技術を用いることにより、離型剤や油膜の汚染を容易に検出することが 可能となったため、従来熟練を要していた接着面の洗浄処理が非熟練工でも可能となったのみならず、 清浄度の確認も容易に実施することが可能となった。



再掲:図 36 蛍光染色による脱脂・剥離剤除去不良個所の検出

今後これら発展させてより広く学際的な探求を行い、接着界面に係る探求に止まらず接着接合継 手全体に対する科学的アプローチおよびその評価を実施することにより、破損事象を誘起する強度の 不足やばらつきの解消、CFRP が本来持つポテンシャルの向上、同種材同士の接着接合およびマルチ マテリアルの異材接着接合の実現が可能になると認識している。

1.4. 論文、特許、学会発表等の研究の成果

3年間の研究活動を通じ、

- 国際学会における英語口頭発表:5件
 内、アメリカ航空宇宙学会 AIAA 査読付き英文 Conference Paper 掲載:2件
- 国内学会における口頭発表:2件
- 展示会ポスター発表:3件
- 国内特許出願: 3件
- 国際 PCT 特許出願: 1件
- · 国内学会誌論文掲載決定:1件

なる研究成果の公表を行った。なお、詳細は「3.成果の外部への発表及び活動」に記す

1.5. 研究実施体制とマネジメント

本研究は代表者と2名の主任研究開発員および2名の技術系派遣職員、計5名のコンパクトなチ ームが担当し、全てJAXA内で実施されたため事実上リアルタイムで情報が共有されており高い効率 を保ちつつ3年間の研究期間を全うすることが出来た。

1.6. 経費の効率的執行

可能な限りJAXAの試作ブースで試験片類を作製することにより外注費を削減し、薬品類の消耗 を伴う実験はまとめて実施することにより較正用の消耗を削減した。また、物品の購入では相見積も りや入札を実施して経費の削減に努めた。

2. 平成31年度(報告対象年度)の実施内容

2.1. 平成31年度の実施計画

① (実施項目1) 接着界面域の評価

①.a 測定系の構築(完了)

2017 年度に導入した走査型電気化学顕微鏡を改造して 2018 年度には CFRP 接着界面域の電位分 布測定系を構築済である。具体的には、鋭いレニウムタングステンワイヤーを用いたプローブの改造 及びプラチナ電極の研磨による先鋭化、更に鉄系イオンを含む電解液の濃度設定及び電極・サンプル 電位の設定を工夫することで、目標としていた 10 µ m ピッチの解像度を達成した。

以上、本件は達成済であるが、レアメタルであるレニウムタングステンに勝る素材の入手可否等、 測定系の改善に係る有力な情報を得た場合には、当該年度となる 2019 年度においても、適宜検討の 上で測定系の改善を行う可能性を留保する。

b 参照計測系の構築(完了)

2017 年度に導入した蛍光顕微鏡に対して 2018 年度には測定モジュール等を追加導入し、蛍光分 布を用いたエポキシ当量推定の参照データを取得可能とし、電位分布との対比により信頼性を確認し た。

その際、塩や水による汚染に伴いエポキシ当量が増大する場合には pH がアルカリ性にシフトす ることを見出し、pH 感受性の高い蛍光染料であるフルオロセインを用いて接着力を可視化すること に成功し、平成 30 年 12 月 10 日(月)特願 2018-230649「樹脂組成物、硬化不良予知方法、接合体 の製造方法、接着キット、及び硬化不良検出装置」にて特許出願を行っている。

更に、ファンデルワールス力に影響の大きい接着部表面の油脂汚れや離型剤の除去不良を検出す るために、油溶性蛍光染料を用いた汚染の可視化技術を開発し、JAXA 内整理番号 JA498「製品清浄 化を目途とする離型剤の可視化」にて特許出願準備中である。(遅くとも 2019 年 2 月中に出願の目 途)

以上、本件は達成済であるが、バイオテクノロジー関連等の情報を適宜精査し、より敏感にエポ キシ当量を反映する染色剤の候補が存在する場合、または、特許技術の活用および発展に要する場合 には、当該年度となる 2019 年度においても適宜染色試験を行う可能性を留保する。

①.c 接着界面域の電位分布測定及びエポキシ当量換算式の導出(完了)

①-a で構築した走査型電気化学顕微鏡による電位分布測定系を用いて、CFRP 接着におけるエポ キシ基反応の測定を行う段階を 2018 年度に達成済である。

対象とする接着剤は 3M 社製 AF555 フィルム状接着剤及び Henkel 社 Loctite EA9396 2 液混合タ イプ接着剤としている。EA9396 に対して上記①-a、b にて構築した測定系を適用した先行試験を実 施したところ、硬化途中における水分の影響、および塩分の影響が極めて顕著であったことから、そ れぞれの接着剤を塩水汚染した上で硬化処理を施したサンプルを準備して実施した電位分布測定結 果をエポキシ当量測定結果と対比する事により、接着界面域における表面電位分布をエポキシ当量に 換算する関係式を導いた。

2018年度までに以上の段階を完了しているが、当該年度となる 2019年度においても下記②、③ の段階にて確認を要すると判断された場合には適宜実施する可能性を留保する。また、航空宇宙用エ ポキシ系接着剤には様々なものがあるため、産業動向等を踏まえつつ他の接着剤の採用が望ましいと 判断される場合には適宜追加実験を行う。

② (実施項目2) 巨視的強度との結びつけ

②.a 試験片強度取得(完了)

CFRP の接着強度試験法として、厚板の接着強度試験法として産業界で広く用いられている ISO 4587 Adhesives-Determination of tensile lap-shear strength of rigid-to-rigid bonded assemblies を適 用し、代表的な接着強度を N 数 30 以上取得する。当試験は 2017 年度に完了しているが、研究の進 捗に伴い対照データを得る等の理由により要すれば、当該年度となる 2019 年度においても適宜当試 験を行う可能性を留保する。

②.b 破壊靭性値取得(試験片手配済:FY2018 第4四半期実施にて完了目途)

破壊靭値を取得するための DCB 試験法として多用されている ISO 15024 Fibre-reinforced plastic composites – Determination of mode I interlaminar fracture toughness, GIC, for unidirectionally reinforced materials を適用し、2018 年度に破壊靭性値を N 数 30 以上取得し、完了している。

その際、AE法により、はく離の進展状況をリアルタイムモニタリングし、高速亀裂進展等の動的 因子を排除する様想定していたが、安価なクラックゲージの使用により同等の測定が可能との知見を 得たため、得失を考察の上でクラックゲージのみにて試験を実施している。また、母板の非破壊検査 や公差の指定及び検査を施した試験片を対象に実施する高精度かつ再現性に優れた実測定に先立ち、 母板の非破壊検査を行わず、また、公差を指定していないため安価かつ短納期となる練習用試験片に よる測定訓練及び設定パラメータのマッチングを実施しているが、測定系の調整等のため要すれば当 該年度となる 2019 年度においても適宜実施する可能性を留保する。

②.c はく離面における電位分布測定(試験片手配済:FY2018 第4四半期実施にて完了目途)

電気化学的測定の結果、接着剤はく離面における電位分布の測定に成功しており、エポキシ当量 を電位分布測定から導出してエポキシ環がアミンを基本とする硬化剤と反応した結果生じた共有結 合の架橋密度を推定した。この結果とJIS K7236 による測定結果との差異が 5%以内であることを確 認済である。その結果を用い、初期亀裂の寸法のみならず、接着力が小さい所謂 Weak Bond の寸法 に関しても併せて見積る様、故意に塩水汚染を施し Weak Bond を生じさせたサンプルに対して当該 年度である 2019 年度に同様の試験および測定を実施する。

②.d 巨視的強度―エポキシ当量関係式の導出(試験片手配済:FY2018 第 4 四半期実施にて完 了目途)

②-b 等で得た試験片における接着強度と、②-c で得た電位分布測定によるエポキシ当量の測定結果をもとに、実際の航空機接着構造の代表的な接着寸法における巨視的な接着強度とエポキシ当量と

を結びつける関係式を求める。すなわち、②-cの電位分布測定において得られた知見に基づく亀裂 進展のエネルギーバランス解析を行い、寸法をパラメータの一つとする巨視的強度の関数を導く。こ れを亀裂進展に関する破壊靭性及び微視的強度のパラメータとして界面域におけるエポキシ当量を 用いた関数形へと発展させて、巨視的強度―エポキシ当量関係式を得る。

これを接着部寸法や初期亀裂寸法や Kissing Bond の寸法にばらつきがあると想定される練習用試 験片の破壊靭性値及び電位分布測定結果と比較することで、A-Basis 相当の信頼度・信頼水準を有し ていることを確認する。

この段階まで 2018 年度中に達成しているが、接着力が小さい所謂 Weak Bond の寸法に関しても 併せて見積る様、故意に塩水汚染を施し Weak Bond を生じさせたサンプルに対して下記③の実施項 目にて、当該年度である 2019 年度に同様の試験および測定を実施する。

③.実施項目3 影響因子の探索

③.a 影響因子候補の選定(FY2019 実施)

本課題で構築した電気化学的計測手法を用い、汗による汚濁、室温放置時間、直射日光曝露、接着時圧力、空気トラップによるボイド面積等、5%以上のマイナスを接着強度にもたらす因子を抽出する。2018年度までの研究活動において、硬化過程における水分の影響が特に顕著であることを見出していることから、接着剤や被接着部となる CFRP の水分量を精密計測するべく、2018年度にカールフィッシャー水分計を導入しており、当該年度である 2019年度は JIS Z8403「製品の品質特性一規格値の決め方通則」に示されるタグチメソッドを援用しつつ、影響因子の探索および接着力喪失の定量的評価を行う。

3.b 実験的検証(FY2019 実施)

影響因子を制御した試験片を準備して接着強度試験及び靱性試験を実施し、その取得強度値と② -d で導出した巨視的強度--エポキシ当量関係式による予想値との比較による検証を行い、A-Basis 相 当の信頼度・信頼水準が達成されることを確認する、一連の研究の最終段階を当該年度である 2019 年度において実施する。

④プロジェクトの総合的推進(通年実施)

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。なお、研究成果の発表にあたっては、委託契約書の定めに従い事前に発表 内容等を通知する。

2.2. 平成31年度の研究実施日程

	実施日程(月)											
業務項目	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
① 接着界面域の評価		ן										
a. 測定系の構築												
b. 参照計測系の構築												
c. 接着界面域の電位分布測定及びエ ポキシ当量換算式の導出			•	実施	済							
② 巨視的強度との結びつけ												
a. 試験片強度取得:												
b. 破壞靭性値取得												
c. はく離面における電位分布測定	•								-			
d. 巨視的強度ーエポキシ当量関係式 の導出	•					+						
 ③ 影響因子の推定 												
a.影響因子候補の選定											-	•
b. 実験的検証											•	
④ プロジェクトの総合的推進	•											

2.3. 平成31年度の研究成果の説明

②.c はく離面における電位分布測定

電気化学的測定の結果、①.c 同様、接着剤はく離面における電位分布の測定に成功した。一方、 電位の分布はあまり大きく分布せず、メッシュの粗い測定でも実用上は問題無いことが判明したため、 走査型電気化学顕微鏡を用いた精密測定では無く、pHの測定による簡便な手法を以下の様に考案し た。以下、「接着剤表面におけるpH測定」を実施した例を示す。

EA9396 を標準混合比である主剤 A:硬化剤 B=100:30 なる重量比にて混合した直後に 5wt%.NaCl 水溶液をおよそ 80 mgw 滴下することにより表面を汚染し、24 時間経過後に純水洗浄す ることにより pH 遷移測定用サンプルを準備した。また、対照群として、塩汚染を施していないサン プルも併せて準備した。



図 37 pH 測定系

図 30 に示す、医療用 pH 測定システム CL-9D02 (ASCH JAPAN)に人肌用 pH 測定プローブ MCS-30L を組み合わせた測定系を用いた pH 測定結果を表 3 に示す。未汚染ではほぼ中性であった pH が、塩水汚 染に伴い 8.81 から 9.27 へとアルカリ性へ遷移していることが明らかである。

Sample	pH: Contaminated Section	pH: Contamination-Free Section
А	9.27	7.54
В	9.05	7.65
С	8.88	7.29
D	8.98	7.57
E	9.08	7.60
F	8.81	7.22
G	8.96	7.52
Н	9.27	7.71
l	9.19	7.64

表 5 pH 測定結果

2.d 巨視的強度-エポキシ当量関係式の導出

塩水汚染に伴い、エポキシ環の重合反応が影響を受けて pH がアルカリ性へ遷移する場合を想定 する。図 16 同様、塩化ナトリウム水溶液中では水が極僅かに乖離しているため、乖離度がほぼ1で ある塩化ナトリウムと併せて次のイオンが存在することとなる。

$$\begin{bmatrix} H_2 O \rightarrow H^+ + O H^- \\ NaCI \rightarrow Na^+ + CI^- \end{bmatrix}$$

そのため、エポキシ樹脂に塩水が滴下する際にはそれらのイオンの一部が次の様にエポキシ環と 反応し、H+が消費されて OH-の割合が増加するため、溶液はアルカリに遷移する。

$$\begin{array}{c} \left[\begin{array}{c} \text{R-CH-CH}_2 + \text{H}^+ + \text{OH}^- + \text{Na}^+ + \text{CI}^- \\ 0 \\ \rightarrow \text{R-CH-CH}_2 + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \\ \text{CI OH} \end{array} \right]$$

また、滴下前のモル濃度を[]₀、滴下後のモル濃度を[]₁と標記する時、電荷収支から次の関係が成り立つ。

$$[H^+]_0 + [Na^+]_0 = [OH^-]_0 + [Cl^-]_0$$

$$[H^+]_1 + [Na^+]_1 = [OH^-]_1 + [Cl^-]_1$$

(22)

更に、物質収支から次の関係が成り立つ。

$$[Na^+]_0 = [Na^+]_1$$

47

$$[Na^+]_0 = [Cl^-]_0$$

(23)

ここで、水に溶解した NaClの割合αがエポキシ環と反応したものとする。

$$[Cl^{-}]_{1} = (1 - \alpha)[Cl^{-}]_{0}$$
(24)

また、pH の測定値 *pH*₀及び *pH*₁より、次の関係を得る。

$$\begin{bmatrix} -log_{10}[H^+]_0 = pH_0 \\ -log_{10}[H^+]_1 = pH_1 \end{bmatrix}$$
(25)

従って、次式を得る

$$(10^{-pH0} - 10^{-pH1})(1 + 10^{-14+pH0+pH1}) = \alpha [Cl^{-}]_{0}$$
(26)

ここで、[H⁺]₀≫[H⁺]₁かつどちらもアルカリ性である場合、次の関係を得る。

$$\alpha \approx \frac{10^{-14+pH_1}}{[Cl^-]_0} \tag{27}$$

例えば、5wt%、 $pH_0=7.0$ である食塩水がエポキシ系接着剤に付着して $pH_1=9.5$ となった場合、 $\alpha \approx 3.7 \times 10^{-4}$ となることから、僅かな割合の塩素イオンがエポキシ環を消費しているものと示唆される。

接着剤の表面近傍に存在していたエポキシ環から、塩汚染に伴い消費されたエポキシ環を除くこ とにより、エポキシ環の残存割合βに関する次の関係を得る。

$$\beta = \left(\frac{\Delta x_E \times \rho_{wt,E}}{EE} - \Delta x_N \times \alpha \times \rho_{mol,N}\right) / \left(\frac{\Delta x_E \times \rho_{wt,E}}{EE}\right)$$

(28)

但し、図 31 に示す様に、作業者の咳等による極めて小さな粒径の塩水エアロゾルが塗布作業中のエポキシ系接着剤表面に付着した場合を想定し、塩水膜の初期厚さを Δx_N 、反応に寄与した接着剤の厚みを Δx_E と表記しており、接着剤に塩水が浸透しつつ化学反応し、最終的にフィルム状の接着不良膜、"Weak Bond Film"を生ずるものとする。また、塩水エアロゾルは極めて粒径が小さいため極

僅かな厚みをもつ膜となり、付着時におけるエポキシ系接着剤は相対的に半無限体であるものと見做 す。そのため、付着した塩水エアロゾルは全て接着剤に吸収/化学反応するものとし、大量の塩水に 浸漬する場合等に課題となる、主剤・硬化剤の溶出、アミン系硬化剤の溶出に伴い筋状の白化が生ず る「アミンブラッシング」等の懸念には該当しないものとする。



図 38 接着剤表面における塩水汚染

式(16)では塩水と接着剤が均一に混じり合うものと簡略化しているが、塩水が接着剤へ浸透しつ つ化学反応し、塩素が消費されて反応が停止して Weak Bond Film が生ずる過程を正確に表現するこ とは難しく、今後 MD 等による解析を用いた研究が必要となる。一方、塩水膜が極めて薄いことを 踏まえ、Weak Bond Film 厚さに対して一定の流束で塩水が進んだものと仮定する場合、Fick の第一 法則の様に塩水の濃度は Δx_E の厚さ方向に対して線形に分布し、Weak Bond Film 底部では塩素が全 て消費されているため濃度 0 になるとの簡略化が一考となる。この場合、式(16)にて Δx_E を $\Delta x_E/2$ に置き換えて次式を得る。

$$\beta' = 1 - 10^{-14 + \mu H_1} \cdot \left(\frac{\text{BE}}{\rho_{\text{WEE}}}\right) \cdot \left(2 \cdot \frac{\Delta x_N}{\Delta x_E}\right) \cdot \left(\frac{\rho_{molN}}{[\text{Gl}^-]_0}\right)$$

(29)

但し、NaClの水中における乖離度はほぼ1であるため、式(17)は次の様に簡略化することが出来る。

$$\beta'' = 1 - 2 \times 10^{-14 + pH_1} \cdot \left(\frac{EE}{\rho_{wt,E}}\right) \cdot \left(\frac{\Delta x_N}{\Delta x_E}\right)$$

(30)

航空宇宙用途向けのエポキシ系接着剤として代表的なものの一つである EA9396 (Henkel)の場合、 Henkel 社 Technical Process Bulletin 等による公表値より混合後の密度は $\rho_{wt,E} = 1.14 \times 10^3$ (kgw/m³)、主剤のエポキシ当量は 1.075×10^2 (mol/Kgw)、硬化剤との混合重量比が 100:30 であるこ とから $EE=8.269 \times 10^1$ (mol/Kgw)なる値を式(18)に代入して以下を得る。

$$\beta'' = 1 - 1.45 \times 10^{-15 + pH_1} \cdot \left(\frac{\Delta x_N}{\Delta x_E}\right)$$

(31)

式(19)では共有結合密度の低下割合を pH のアルカリ遷移で表現しており、何らかの手法により (Δx_{R})を定めることができれば、エポキシ環の残存割合 β を pH1 のみの関数として表現することが 出来る事となる。そこで、接着層を二分する様に亀裂が進展する場合を想定し、形成される破面の単 位面積毎に消費されるエネルギーに対応する「エネルギー開放率」を採り上げる。その値が小さな場 合には亀裂の進展が容易となることから Weak Bond に相当する接着状態を表現する尺度の候補とな り得るが、エポキシ系接着剤の接着力はエポキシ環の開環一重合に伴う共有結合を基としていること から、「接着面の破壊に伴うエネルギーの消費は、切断される共有結合の密度と比例関係にある」と の一歩踏み込んだ仮定を設け、塩汚染を施した試験片および未汚染の試験片におけるエネルギー開放 率の比率にてエポキシ環の残存割合 β を設定し、(Δx_{M})を推定する。

「表 2 DCB 試験による破壊靭性値(×10-1 kJ/m2)」における未汚染平均 1.93 および汚染下位 3 点平均 0.65(×10⁻¹ kJ/m²)の比より β"=0.34、汚染部の最頻値より pH₁=9.27 とそれぞれ仮定する場 合、式(19)より

$$\left(\frac{\Delta x_N}{\Delta x_E}\right) = 2.5 \times 10^5$$

(32)

なる関係を得る。すなわち、EA9396の表面に対して塩水汚染が浸透する深さ△xE は、塩水汚染 膜の厚さ△xN に対して極端に浅いことが推定された。

この式(20)を式(19)に代入し、pHのアルカリ遷移と破壊靭性値の低下割合を表す式(21)を導いた。

$$\beta'' = 1 - 3.6 \times 10^{-10 + pH_1}$$

(33)

③ 実施項目3 影響因子の探索

3.a 影響因子候補の選定

②までの項目に至る研究過程及び以下の文献調査より、塩水汚染の影響が極めて顕著であること が明らかとなったため、重要な影響因子として選定し、考察を進めた。

厳格に汚染が管理されている半導体製造用クリーンルーム及び医療現場における汚染に関する文 献調査を行い、人体に起因する汚染が報告されていることを確認した。例えば 1970 年代後半から 80 年代半ばに MOS 型 DRAM の集積度が 64k に達し、Fed.Std.No.209b: Clean Room and Clean Work Station Requirements, Controlled Environment(1963、現 ISO14644)における定義にて清浄度がクラ ス 10 から 1 に達した時期の報告では、直径 0.5 μ m 以上の粒子を HEPA フィルタ直下で 1~10 個/ft³ に制御した場合に於いても、作業者からは 10³~10⁶ 個/ft³の汚染粒子が発生しており、作業者が主要 な汚染源であることが示されている^{③-a-1)}。

それに対してCFRPレイアップルームでは、より清浄度の低いクラス10,000程度のもの が多用されており、作業者の顔面は大気中に曝露している場合が散見されるのが現状であ る。勿論、クラス10,000のクリーンルームであろうとも、防塵靴を着用の上で毛髪や衣服 繊維の脱落を防ぐための防護帽や防護服を着用し、シリコン手袋等を着用することが通常 求められている。しかし、作業員がマスクを着用していない場合には、呼気に起因する塩 分を含んだエアロゾル汚染が生ずる可能性がある。例えば、咳に伴うインフルエンザ感染 の危険性を調べた例では、感染者では一回の咳で平均2.7ℓ、非感染者で平均3.1ℓなる体 積を、それぞれ426ℓ/min.及び454ℓ/min.で排出され^{③-a-2}、咳中に含まれる飛沫は口から ほぼ90cm以内に沈着し^{③-a-3}、粒径は1μm、2μm、8μmにピークを有する分布であり^{③-a-4} ・手術用マスクでは隙間から排気されるため前方への飛沫を減じるものの、飛沫の噴出 自体を阻害するためには、0.3μmの粒子を95%以上捕集するN95マスクを要することが報 告されている^{③-a-5)}。以上、接着作業においても同様に、作業員が存在する場合、接着面が 数μmから数+μmの直径を有する塩水飛沫に曝露する可能性が排除されない。

参考文献

- ③-a-1)鈴木 道夫、中島 登、斉木 篤、八木 克人、須田 匡「スーパークリーンルーム」日立 評論 Vol.68、No.9 pp.49-54 (1986)
- ③-a-2)William G. Lindsley, Francoise M. Blachere, Robert E. Thewlis, Abhishek Vishnu, Kristina A. Davis, Gang Cao, Jan E. Palmer, Karen E. Clark, Melanie A. Fisher, Rashida Khakoo, and Donald H. Beezhold, "Measurements of Airborne Influenza Virus in Aerosol Particles from Human Coughs," PLos ONE, Vol.5, Issue 11, pp. 1-6, November (2010)

(3)-a-3)Shinhao Yang, Grace W. M. Lee, Cheng-Min Chen, Chih-Cheng Wu, and Kuo-Pin Yu, "The Size and Concentration of Droplets Generated by Coughing in Human Subject," Journal of Aerosol

Medicine, Vol.20, Number 4, pp. 484-494 (2007)

(3)-a-4)Julian W. Tang, Thomas J. Liebner, Brent A. Craven, and Gary S. Settles, "A Schlieren Optical Study of the Human Cough with and without Wearing Masks for Aerosol Infection Control," Journal of the Royal Society Interface, Vol.6, pp. S727-S736 (2009)

③-a-5)尾方 壮行、市川 真帆、堤 仁美、有賀 隆男、掘 賢、田辺 新一「模擬咳発生装置に よる飛沫沈着量分布の測定」日本建築学会環境系論文集、第83巻、第743号、pp.57-64、1月号(2018)

③.b 実験的検証

塩水汚染の影響が顕著であったため、当初5%程度の影響を想定していたA-Basisの検討を修正し、 以下の実験的検証および統計的検討を行った。

Weak Bond および Kissing Bond の発生頻度を見積もるため、式(21)を用い、表 3の pH 値を想定 した場合の破壊エネルギー低下割合を算出した結果、表 4 を得た。

Sample	pH: Contaminated Section	eta ":Estimated Fracture Energy
		Ratio
A	9.27	0.33
В	9.05	0.60
С	8.88	0.73
D	8.98	0.66
E	9.08	0.57
F	8.81	0.77
G	8.96	0.67
н	9.27	0.33
I	9.19	0.44

表 6 pH 遷移より算出された破壊靭性値低下割合

表 4の計算結果より、破壊エネルギーの低下割合 β "は平均 0.57、標準偏差 0.15 である正規分布 となり、Weak Bond の原因の一つとして塩水汚染が重要なものであることが示唆された。また、破 壊エネルギーが0となる完全な Kissing Bond は、0.57/0.15=3.8(Σ)となる 7.0×10⁻³%程度の存在確 率であるためほぼ存在し得ないものの、正規分布における 1- Σ 区間より、15%程度の塩汚染接着箇 所は β "=0.42 以下のエネルギー比率で容易に破壊する等、塩水汚染箇所の多くが Kissing Bond であ るかの様な挙動を発現することが示唆された。

次に、塩水汚染に伴い生じた非接着層の厚さ Δx_E を推定する。塩水汚染側の厚さ Δx_N は通常不確 定であるが、気象学で定義されている霧雨では液滴径が 0.5mm 未満とされていることから、仮に Δ $x_N = 0.50$ mm なる塩水が膜状に付着したものと設定するならば、式(20)より $\Delta x_E = 2.0 \times 10^{-9}$ (m)とな る。エポキシ環における C-O 結合距離はおよそ 147pm であるため、この Δx_E はエポキシ環寸法に対して十数倍程度となることから、実際の非接着層も分子レベルの極めて薄い膜状であるものと推測される。

実際の接着作業では厚めに接着剤を塗布し、貼り合わせる際に流出させることにより余分な接着 剤と同時に気泡を排出させるため、その様な薄い膜状の非接着層は接着剤の流動・撹拌に伴い消失し、 未汚染の場合と同等の接着力を発現することが多いものと考えられる。一方、ある確率で非接着層が 残存した場合には結合力が低い領域を構成するため、予亀裂と同等の挙動を示す Weak Bond、或い は Kissing Bond として振舞うため接着構造物の力学的特性を確率論的に大きく損なうものと考えら れる。事実、実験室環境ではあるものの、表 2 に示す DCB 試験では、塩水汚染を施した試験片 5 点中 3 点が Weak Bond を示唆する低いエネルギー開放率を発現したものの 2 点は未汚染の試験片と ほぼ同等の値を発現する等、Weak Bond は確率論的に発生するとの考察を補強する結果を示してい る。

以上、Weak Bond および Kissing Bond の発生を防止するためには、接着面を清浄に維持して塩水 汚染を排除することが最善であるが、非接着層が極めて薄いことを活用し、故意に過剰な接着剤を塗 布して擦り合わせながら圧着することにより、非接着層を破壊して排出させる操作も次善の策として 検討に値する。

「③.実施項目3 影響因子の探索」に於いて、人間が存在する限り完全な排除が困難である、汗 や呼気等に伴い接着剤表面に極めて薄い塩水汚染の層が生ずる現象、および水分に着目し、エポキシ 系接着剤の接着力を低下し得るか否かを検討し、以下のような結論を得た。

- 人間の汗や咳、呼気に起因する塩水汚染は、エポキシ系接着剤の Weak Bond を誘起し得る
- ・ 塩水汚染に伴い、エポキシ系接着剤の表面部における pH は中性からアルカリ性へと遷移する
- pHのアルカリ遷移を尺度に、エポキシ系接着剤の共有結合密度低下を関数形に表すことが出来る
- エポキシ系接着剤の塩水汚染面に生ずる、接着力が低下する層は極めて薄く、接着作業に伴い散 逸し得る。

ここでは、航空宇宙用途のエポキシ系接着剤として代表的なものの一つである Henkel EA9396 を 採り上げ、同じく航空宇宙用途に実績のある CFRP の一つである T800S/3900-2B (東レ)に対す る実験的考察を行っており、より多様な CFRP-接着剤の組み合わせにおいて、塩水汚染に伴う Weak Bond を再現し、pH のアルカリ遷移との関係を確認の上、実験室環境のみでは無く実機の製造ライ ンを模擬した環境下に於いても接着力の劣化や喪失が再現され得るのか否か確認することが、今後の 重要な課題であると考える。

④プロジェクトの総合的推進(通年実施)

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た。

3. 成果の外部への発表及び活動

平成29年度:

第3回コンポジット・ワークショップ(3月22日)にて`Electrochemical and fluorescence staining methods for the evaluation of CFRP/CFRP adhesion'なる英語講演を行った。

平成30年度:

・平成 30 年 12 月 10 日(月)特願 2018-230649 にて、「樹脂組成物、硬化不良予知方法、接合体の製造方法、接着キット、及び硬化不良検出装置」なる特許出願を行った。

・AIAA SciTech2019(2019, Jan.8th-12th, California San Diego, USA)にて`In-situ Evaluation of Epoxide Density for Airframe Epoxy Adhesives'なる査読付き Conference Paper の掲載および英語講演を行った。

Nano Tech 2019(2019 年 1 月 30 日 - 2 月 1 日、東京ビッグサイト)にて、「電気化学的手法によるCFRP接着界面域におけるエポキシ当量測定」と題するポスター発表を行った。

・平成31年2月8日 特願2019-021566 にて、「構造部材の製造方法、構造部材、及び離型剤の除去方法」なる特許出願を行った。

・日本複合材料学会第10回日本複合材料会議 JCCM-10(2019年3月6日-8日、日本大学理工 学部駿河台キャンパス)にて「CFRP 接着面における塩汚染誘起 Weak Bond の共有結合密度評価」と 題する講演を行った。なお、本会議は下記第4回コンポジット・ワークショップと日程が重なったた め、担当者の一人である熊澤が代理にて講演した。

・第4回コンポジット・ワークショップ(Mar. 3rd-8th, Kansas Wichita, USA)にて `Contamination-Triggered Degradation of Airframe Epoxy Adhesives' なる英語講演を行った。

平成31年度/令和元年度:

・日本複合材料学会第44回複合材料シンポジウム(2019年9月5日、6日、岡山理科大学)にて 「航空宇宙用エポキシ接着剤における塩汚染誘起 Weak Bond の評価」と題する講演を行った。

・Sensor Expo 2019(2019 年 9 月 11 日 – 9 月 13 日、東京ビッグサイト)にて、「電気化学的手法に よる C F R P 接着界面域におけるエポキシ当量測定」と題するポスター発表を行った。 ・平成 31 年 11 月 20 日 PCT/JP2019/045510 にて、「樹脂組成物、硬化不良予知方法、接合体の製造方法、接着キット、及び硬化不良検出装置」に係る PCT 出願を行った。

・平成 31 年 12 月 10 日 特願 2019-223160 にて、「締結構造、構造部材、締結具、移動体及び
 締結方法」なる特許出願を行った。

・AIAA SciTech2020 (2020, Jan.6th-10th, Florida Orlando, USA)にて`Weak Bond Evaluation of Airframe Epoxy Adhesives in Saltwater Mist Contamination,' なる査読付き Conference Paper の掲載およ び英語講演を行った。

・Nano Tech 2020(2020 年 1 月 29 日 – 1 月 31 日、東京ビッグサイト)にて、「電気化学的手法に よる C F R P 接着界面域におけるエポキシ当量測定」と題するポスター発表を行った。

・第 5 回コンポジット・ワークショップ(2020 年 2 月 20、21 日、防衛装備庁 (市ヶ谷))にて`A New Evaluation Method for Saltwater Contamination Triggered Weak Bond of Airframe Epoxy Adhesives' なる英語講演を行った。

・論文投稿:次の論文が採択され、2020年7月に掲載予定である。

森本 哲也、藤本 明弘、加藤 久弥、熊澤 寿「CFRP 接着における Weak Bond の発生メカニ ズム」 日本複合材料学会誌、Vol.46、No.4 (2020)

4. まとめ、今後の予定

本委託業務では、CFRP 同士の接着接合に関し、エポキシ系接着剤を用いる場合の CFRP-接着剤 界面に焦点を合わせてエポキシ基が切断・結合して生じ、強い結合力を発現する共有結合に注目し、 その尺度であるエポキシ当量について、新しい電気化学的評価手法を構築して接着界面域でその場定 量評価し、巨視的接着強度と結びつけることを最終目標とした複合材接着構造における接着界面状態 と接着力発現に関する基礎研究を実施した。

3年間の研究活動において、第一に、分子結合に起因する微視的な接着力を実際の接着界面域で その場測定する新手法を構築するアプローチである「① 接着界面域の評価」なる課題を解決した。

次に、微視的な接着力が、実際の CFRP 同士の接着で巨視的接着強度として発現する機構を力学的に探索するアプローチである 「② 巨視的強度との結びつけ」なる課題を解決した。

さらに、上記2課題の成果を組み合わせるアプローチである 「③ 影響因子の探索」なる課題を 解決し、分子レベル因子を巨視的接着強度と結びつけ、塩素イオンがエポキシ系接着剤の重合プロセ スに悪影響を及ぼし、破壊靭性値が大幅に低下することを明らかにし、接着界面のpH測定値をエポ キシ当量に換算する式を導くのみならず、破壊靭性値の換算式を得ることにも成功して、本研究の目 標を達成した。

加えて、研究活動に関連する知見を踏まえた特許の出願を国内3件、PCT国際出願1件を行う成 果を得た。

今後はこの研究を発展させて、まず、原子・分子スケールの「接着」(adhesion)、分子・高分子 スケールから数 mm の「接合」(bonding)、部品スケールの「継手」(joint)の概念整理を行い、こ れら3つのスケールに対応する化学・工学の分野で個別に進められてきた基礎研究と機械技術との連 携を促進し、(1)接着界面における化学的・物理学的相互作用の発現原理を踏まえた接着シミュレー ションツールの基礎研究と化学・工学境界領域である"分子スケール"領域における適用研究、(2)接 合工学の立場における接着界面の特性に迫る優れた接合力の発現を阻害する分子スケール因子の排 除や無害化を意図する工学的基礎研究と、接着シミュレーションツールを用いた化学的検証との融合 による、分子スケール接合力が発現する条件の探求、及び(3)その条件を適用した接着接合継手モデ ルの3D設計・試作・評価による検証および上記融合分野の研究へのフィードバックを行うサイク ルを繰り返す学際的・科学的アプローチを採用する。これにより、分子スケールの優れた接着力が発 現する、強くて信頼性の高い「新接着接合継手」の実現を目指す。

以上