

宇宙航空研究開発機構研究開発報告

JAXA Research and Development Report

チタン合金及びCFRPに種々の表面処理を施した場合の
濡れ性と表面形状評価及び接着接合継手強度

Wettability, surface geometry and adhesively-bonded joint strength of
various surface treatments on titanium alloys or CFRP

安岡 哲夫, 竹田 智, 星光, 杉本 直, 岩堀 豊

Tetsuo YASUOKA, Tomo TAKEDA, Hikaru HOSHI, Sunao SUGIMOTO and Yutaka IWAHORI

2017年2月

宇宙航空研究開発機構

Japan Aerospace Exploration Agency

チタン合金及びCFRPに種々の表面処理を施した場合の濡れ性と表面形状評価及び接着接合継手強度*

安岡 哲夫^{*1}, 竹田 智^{*1}, 星 光^{*1}, 杉本 直^{*1}, 岩堀 豊^{*1}

Wettability, surface geometry and adhesively-bonded joint strength of various surface treatments on titanium alloys or CFRP

Tetsuo YASUOKA^{*1}, Tomo TAKEDA^{*1}, Hikaru HOSHI^{*1}, Sunao SUGIMOTO^{*1}, Yutaka IWAHORI^{*1}

ABSTRACT

Mechanical-fastening joints are basically implemented for CFRP's primary structures of aircrafts. If adhesively-bonded joints take the place of them, further weight-savings could be achieved. In particular, the adhesive bonding is essential to the metal-CFRP joints because they cannot assemble by integral moulding. However, the adhesive bonding currently takes a high cost in order to meet certification requirements and that is a disadvantageous point compared with the mechanical-fastening. One of approaches to reduce the cost of the adhesive bonding is an introduction of new surface-treating technologies. In this study, various surface treatments on titanium alloys or CFRP including latest technologies were picked up, and then wettability and surface geometry for each treatment were inspected, after that strength of adhesively-bonded single-lapped joints were measured. As for titanium alloys, the results showed that two surface treatments, Ithro treatment and Laseridge, brought out acceptable strength. The strengths of those joints exceeded the level of conventional implemented surface treatment or the level of cohesive failure in adhesives which was estimated from finite element analysis. The high strength of Ithro treatment may be caused by some kind of mechanism except for secondary bonding or mechanical interlocking (e.g. primary bonding) as a result of inspection of wettability and surface geometry. The other treatment, Laseridge, generated deep grooves on the surfaces whose depth was over 100 μm . The deep grooves may cause mechanical interlocking as a mechanism of adhesive bonding. These treatments would attain cost reduction and quality stabilization of adhesive bonding because the procedures are quite simple compared with the traditional way. In other words, they are practical treatment of promise. As for the strength of adhesively-bonded CFRP joints, sandpaper abrasion showed the highest strength and atmospheric plasma treatment was second. However, a process of the atmospheric plasma treatment is more simple than the sandpaper abrasion, therefore it has a potentiality as the next-generation technology.

Keywords: Surface treatment, adhesive bonding, titanium alloy, CFRP, aircraft structure, single-lap joint, tensile shear strength, contact angle, surface free energy, roughness.

doi: 10.20637/JAXA-RR-16-014/0001

* 平成 28 年 12 月 16 日受付 (Received December 16, 2016)

^{*1} 航空技術部門 構造・複合材技術研究ユニット (Structures and Advanced Composite Research Unit, Aeronautical Technology Directorate)

概 要

航空宇宙の CFRP 一次構造物は基本的にメカニカルファスニングによる継手がいわれている。これを接着接合継手に置き換えることで、さらなる軽量化を達成することができる。特に Metal-CFRP 継手について言えば、一体成形ができないため、接着接合継手が不可避である。しかしながら、現状、型式認証基準をクリアするには接着接合はハイコストであり、メカニカルファスニングに比べて不利である。接着接合のコスト削減のアプローチの 1 つは、新しい表面処理法を導入することである。本研究では、チタン合金と CFRP について、新しい技術を含む様々な表面処理法を適用し、濡れ性及び表面形状を評価するとともに、シングルラップによる接着接合継手を作製し、継手強度の測定を行った。チタン合金については、表面処理としてイトロ処理とレザリッジを用いた接着継手の強度が、従来の表面処理法による水準と FEA により推定した接着剤破壊水準を超える強さを示した。濡れ性及び表面形状評価の結果から、イトロ処理は、二次結合とメカニカルインターロッキング以外の接着メカニズム、例えば一次結合によって高強度が発現したと推察された。一方レザリッジは、表面形状として深さ 100 μm 以上の溝を有しており、その溝でメカニカルインターロッキングが発現し、高強度を示したと推察された。これらの表面処理は簡易であり、表面処理コスト削減と接着品質の安定化が見込め、新しい表面処理技術として実機適用が期待できる。CFRP については、従来の表面処理法であるサンドペーパーが最も高強度であった。しかし次点の大気圧プラズマの方が処理がより簡易であり、次世代の表面処理技術として今後の可能性は大きい。

1 はじめに

軽量化を目的として、航空機構造における CFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastics) の適用は一般的になっている。しかしながら、一次構造部材の継手は、今もボルトやリベットを用いたメカニカルファスニングが主体である。これを接着接合継手におきかえることは、多くのアドバンテージがある。すなわち、(a)応力集中が少なく効率的に荷重を伝達できること、(b)ファスナーホールが必要ないので疲労源とならないこと、(c)ボルトやリベット、パッドアップを廃し継手の重量を削減できること、(d)機械加工が少なく、外面に凹凸形状が発生しないこと、である^{1,2)}。

一次構造部材の接着接合継手を一般化するには、CFRP-CFRP 接着接合継手だけではなく、一体成形のできない、Metal-CFRP 接着接合継手の実現が不可欠である。特にチタン合金 (Ti) は CFRP と線膨張係数が近く、かつ軽量であるため、主翼や胴体といった CFRP 構造の継手部材として有用である。

Ti-CFRP 接着接合継手は技術的には実証されている。ひとつの例として、マクドネル・ダグラス社 (現ボーイング社) の軍用機 FA-18 がある。この航空機の主翼付根には Ti-CFRP ステップドラップ継手が実装されている。Seneviratne らは、退役後の FA-18 主翼から継手試験片を採取し、静強度試験、疲労試験を行って余寿命が十分であることを報告した³⁾。しかし民間機においては、認証基準が技術的障壁となっており、結果として、現状メカニカルファスナーによる組立の方が接着接合よりも安価に基準に適合できる⁴⁾。接着接合を適用する場合のレギュレーションは、(a)Maximum disbond を設計してその存在下で部品・製品が設計荷重に耐えることを示すか、(b)全ての製作品で proof testing (強度実証試験) を行うか、あるいは(c)繰り返し可能かつ信頼性のある NDI で継手強度を保証することが必要である⁵⁾。しかし、接

着接合はウィークボンドもしくはキッシングボンドの問題があり、現在までに継手強度を保証する NDI は確立していない。また、全ての実大レベルの部品に **proof testing** を行うのはあまりにも高コストであり現実的ではない。**Maximum disbond** の設計について言えば、ひとつの解決策として、メカニカルファスニングと接着接合の併用があげられるが(通俗的にチキンファスナーと呼ばれる)、工数とコストが増加し、メカニカルファスナーのみの継手と比べた時の優位性が低下する。

接着の主たる課題は健全性を評価するのが難しいことである。接着層のボイドやクラックは超音波探傷で検出できる^{1,6)}。しかし、接着界面におけるウィークボンドもしくはキッシングボンドは、継手強度の低下をもたらすにもかかわらず、NDI で検出することができない。これらは不適切な表面処理、不適切な硬化プロセス、もしくはコンタミネーションによって発生する^{7,8,9)}。そのため、接着接合の品質管理は、NDI と厳格なプロセスコントロールを組み合わせで行う⁶⁾。しかしそれはコストアップをもたらし、接着接合継手の採用が阻害される要因となっている。

接着接合プロセスのコスト削減のアプローチの 1 つは、新しい表面処理法を導入することである。当然ながら、低コストに加えて、従来の処理法と同等以上の継手強度、製造性、品質の安定性が要求される。本研究では、チタン合金および CFRP について、新しい技術を含む、様々な表面処理法を選定し、その表面特性(濡れ性及び表面形状)を取得した。またそれらの表面処理を施した接着接合継手試験片を作製し、その継手強度を測定し比較した。

接着接合の継手強度には多くのパラメータが関与する。本論文ではチタン合金及び CFRP の表面処理の影響についてのみ評価するため、表面処理以外の条件は固定されなければならない。材料は特定のものを用い、試験片の形状・寸法及び製作手順、試験の手順、環境条件は固定した。チタン合金及び CFRP のそれぞれについて、表面処理のみ異なる条件で試験を行い、評価と考察を行った。

2 チタン合金及び CFRP への表面処理法

本節ではチタン合金に行う表面処理について説明する。本研究では基材として航空機構造部材によく用いられるチタン合金“Ti-6Al-4V”と、ボーイング B787 に用いられている CFRP 材“T800S/#3900-2B”を用いた。CFRP 積層板は、擬似等方積層 ([45/0/-45/90]_S) であり、オートクレーブによって 0.31MPa・180°C で 2 時間保持し成形した。また接着剤は航空機構造用熱硬化型フィルム接着剤 Metlbond-1515 であり、CFRP 積層板と同じくオートクレーブによって 0.31MPa・180°C×2 時間で硬化させる。

表面処理の目的は、清浄な活性表面の露出による二次結合の強化、化学反応による一次結合の形成、凹凸形状の形成による接着有効面積増加とメカニカルインターロッキング(アンカー効果)の発現である。副次的な効果である劣化耐性の強化が重視されるケースもある。これらを全て満たすパーフェクトな表面処理方法は存在せず、材料及び使用目的から適切に選択しなければならない。また、表面処理方法は無数にあり、特許化されることも多く、すべてをテストすることは現実的でない。我々は多数の表面処理のうち、インハウスで処理可能な方法、表面処理ベンダーの協力が得られる方法について調査を行った。本研究で採用した表面処理は次のとおりである。

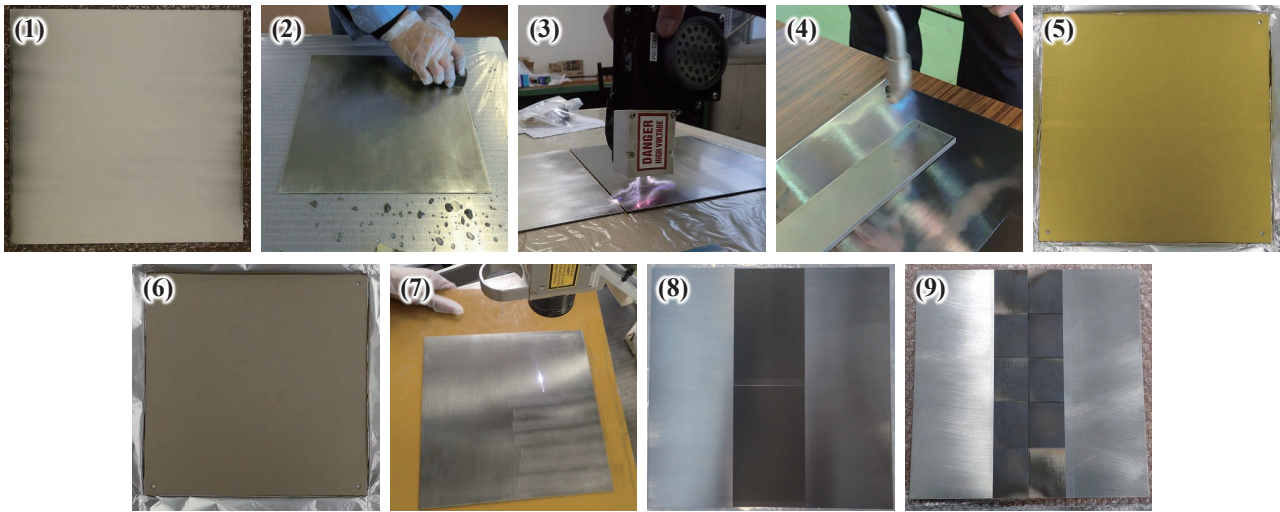


図1 チタン合金への表面処理の状況写真. (1)脱脂, (2)サンドペーパー, (3)大気圧プラズマ, (4)イトロ処理, (5)硫酸アノダイズ, (6)NAT 処理, (7)レーザー照射, (8)レザリッジ, (9)DLAMP である. レザリッジと DLAMP については, 中央の黒い部分が処理領域である.

- (1) 脱脂 (Degreasing) チタン合金, CFRP に実施. 手作業で, 有機溶剤を用いて清拭する方法である. 有機溶剤は MEK を使用した. 一般に, 表面の汚れを除去することは接着性能の向上に有効である. ただし, 特にチタン合金は表面には不動態が形成されており, この方法では表面を活性化することはできない. この方法を無処理として扱い, 他の方法と比較する目的でデータを取得する.
- (2) サンドペーパー (Sandpaper abrasion) チタン合金, CFRP に実施. 基材を有機溶剤で清拭した後, 基材を水に濡らしながら, サンドペーパー (#240) で表面を研磨する. メカニカルアブレーションの 1 種であり, サンドブラスト, グリットブラストと類似の方法である. 残念ながら, メカニカルアブレーションでは, メカニカルインターロッキングが発現するのに十分な凹凸形状は得られない¹⁰⁾. 一方で, 不動態膜など表面物の除去による活性化, 表面積の増加は期待できる. 基材表面に水が十分に濡れ広がるまで研磨を行う. これは表面の濡れ性, すなわち表面活性を確認するテストで, "Water break test"として知られている.
- (3) 大気圧プラズマ (Atmospheric plasma treatment) チタン合金, CFRP に実施. 基材を有機溶剤で清拭した後, プラズマを基材表面に吹き付ける. プラズマジェネレータ (PS-1200AW, ウエッジ株式会社製) はハンディタイプであり, 高電圧によって発生したプラズマがエアードブローされる. ラジカルが基材に付着し, 表面が活性化される. チャンバータイプのプラズマ処理装置も存在するが, ハンディタイプは局所的な処理に向いており, ワークサイズを問わないという利点がある. 走査するように, ノズルを縦方向と横方向に動かして全面処理を行った. ノズルの速度は 0.1m/s 程度である.
- (4) イトロ処理 (Itro treatment) チタン合金, CFRP に実施. この処理は火炎処理の一種であるが, LPG 中にシラン化合物が含まれた特殊な燃料を使用する. これらが化学反応によって基材表面の特性を変化させ, 濡れ性, 接着性能を向上させる. 株式会社イトロ (Itro Co., Ltd.) の特許である. 大気圧プラズマと同様に, 有機溶剤で清拭後, ハンディバーナーを用いて, 走査するように, ノズルを縦方向と横方向に動かして全面処理を行った. ノズルの速度は 0.2m/s 程度である. 処理後, 少しあたたかくなったが, 手で触れないほど熱くはない.

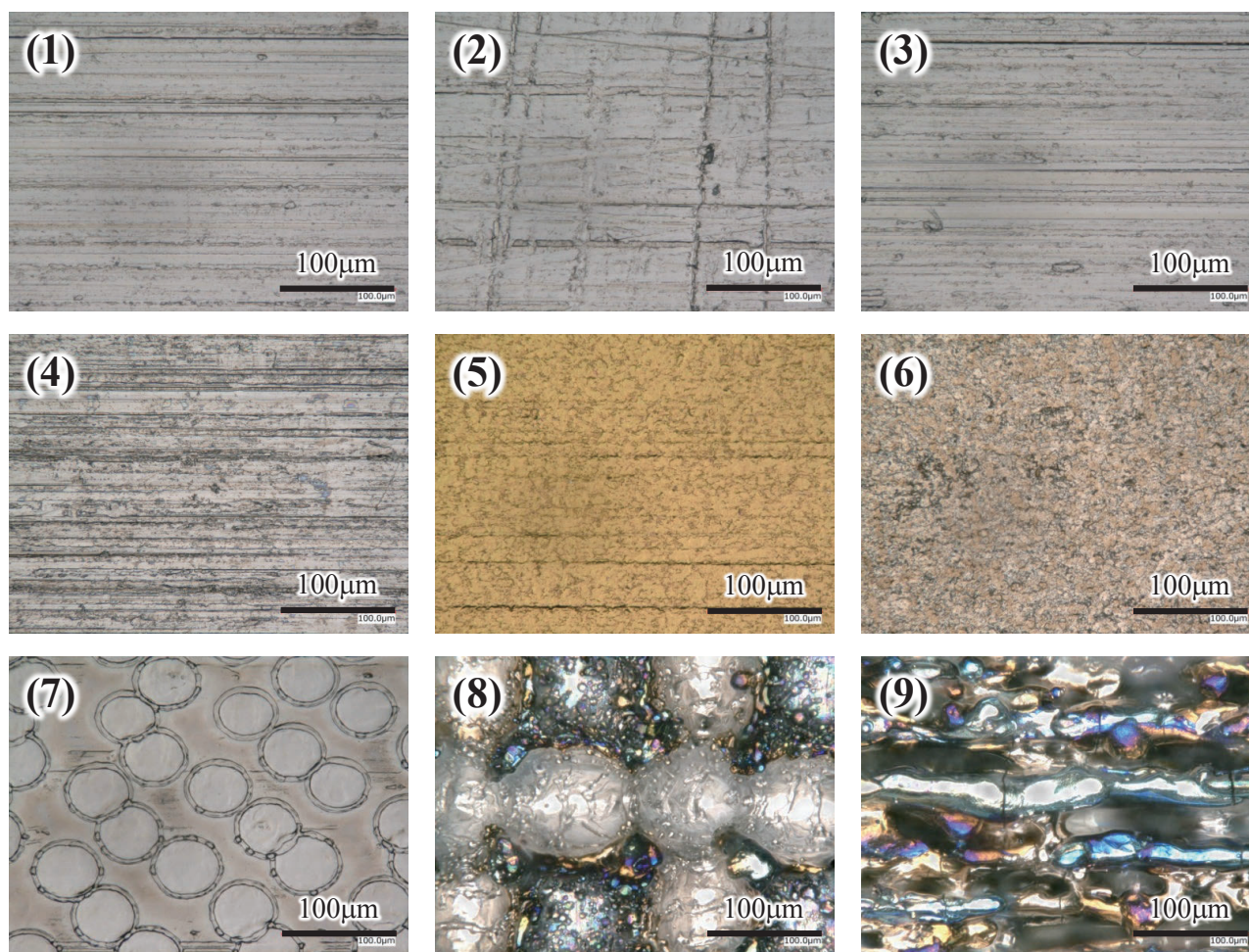


図2 チタン合金表面処理の光学顕微鏡画像. (1)脱脂, (2)サンドペーパー, (3)大気圧プラズマ, (4)イトロ処理, (5)硫酸アノダイズ, (6)NAT 処理, (7)レーザー照射, (8)レザリッジ, (9)DLAMP である.

- (5) 硫酸アノダイズ (Sulfuric acid anodizing, SAA) チタン合金のみ実施. アノダイズ (陽極酸化) は、電気化学反応を用いて意図的に基材表面に酸化被膜 (100nm 以下程度) を析出させる方法である. 析出する酸化膜がポーラスな形状をしており、それが接着性能を向上させる. アノダイズは表面処理としては伝統的な手法である. 航空宇宙産業においては、特にアルミ合金において、クロム酸アノダイズ (CAA), リン酸アノダイズ (PAA) が用いられている. その理由の一つは、これらの処理方法が主たる劣化要因である水和反応に強いことである¹⁰⁾. 残念ながら、我々は航空宇宙用のプロセススペックでアノダイズ処理を行うことができなかった. 一般用途の硫酸アノダイズを用いた.
- (6) NAT 処理 (Nano adhesion technology, NAT) チタン合金のみ実施. この処理は化成処理の1種であり、大成プラス株式会社 (Taiseiplas Co., Ltd.) が特許を保有する技術である. 化成処理によって基材表面にナノメートルオーダーの凹凸形状を形成し、濡れ性を良くし、接着性能を向上させる. アノダイズと比べると、電気化学処理が不要でありその分コストが安い.
- (7) レーザー照射 (High-power lasershot) チタン合金のみ実施. これは高出力のパルスレーザーを基材に照射する方法である. レーザーエネルギーによって、表面のコンタミナントを蒸散させたり、材料特性を変化させたりすることで接着性能を向上させる. 本研究では、携行型のパルスレーザー発振器 (CL20Backpack, Clean-Lasersysteme GmbH 製) を用いて、基材に連続的にレーザーショットを

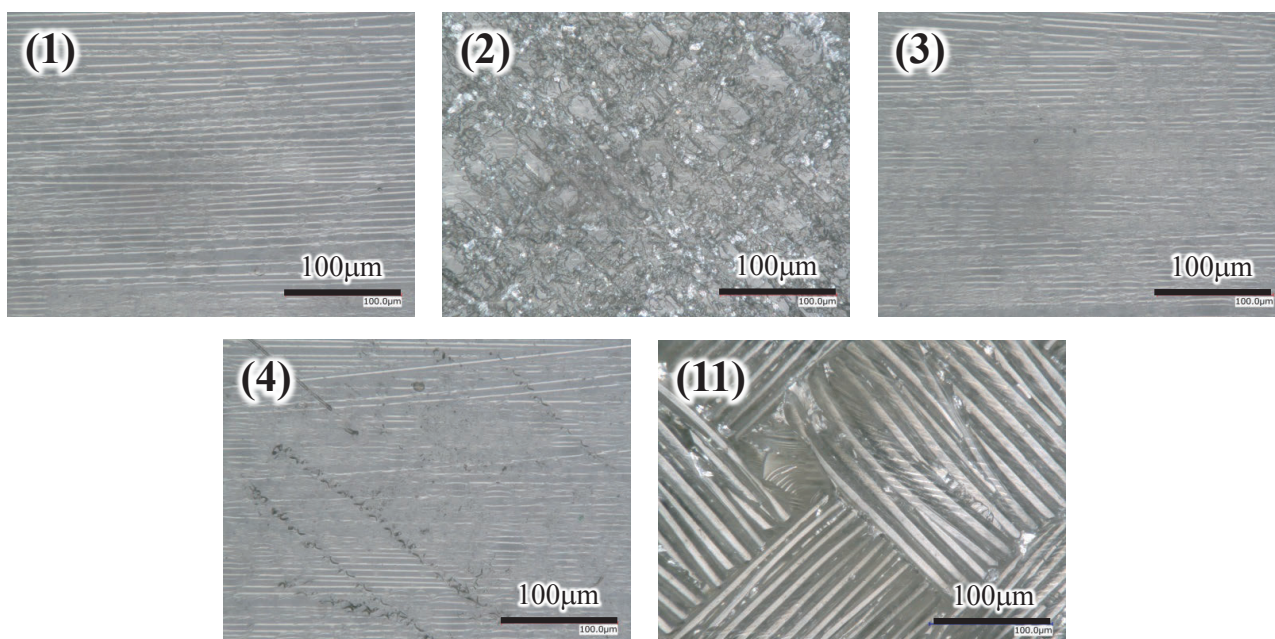


図 3 CFRP への表面処理の光学顕微鏡画像. (1)脱脂, (2)サンドペーパー, (3)大気圧プラズマ, (4)イトロ処理, (11)ピールプライである. (1)脱脂の画像で左右に流れる白い線が炭素繊維である.

行った. パルス周波数はおよそ 50kHz, デュレーションはおよそ 110nm である. レーザーインテンシティはおよそ $0.1\text{GW}/\text{cm}^2$ である.

- (8) レザリッジ (Laseridge) チタン合金のみ実施. レーザーを用いて金属基材表面を熔融させ, クロス形状の溝を形成する方法である. この技術はヤマセ電気株式会社 (Yamase Electric Co., Ltd.) が特許を保有する. マイクロメートルオーダーの凹凸形状に樹脂や接着剤が浸透することで, メカニカルインターロッキングの発現が期待できる. ただし処理速度は速くなく, 一回で処理できる範囲は小さい. また, 入熱が大きいため, 薄板に大面積の処理を行うと反りが生じることがあり, 処理時に留意する必要がある.
- (9) DLAMP チタン合金のみ実施. レザリッジと同じくレーザーを用いて金属基材表面を熔融させる方法である. この技術はダイセルポリマー株式会社 (Daicel Polymer Ltd.) が特許を保有する. レザリッジと異なるのは, 溝形状が線状であり, 溝幅がより小さく, 深さがより深い点である. メカニカルインターロッキングによる接着強化が見込まれる. レザリッジと同じく, 処理速度は速くなく, 一回で処理できる範囲が小さい. また, 入熱による変形に留意する必要がある点も同様である.
- (10) 標準処理法 (Manufacturer Standard Procedure, MSP) チタン合金のみ実施. ある日本の機体製造メーカーで実際に行われているチタン合金用の接着前処理プロセスである. 機密のため, 詳細な調査は許されなかった. ある化成処理を行い, BR-127 プライマー (Cytec Industries Inc.製) を塗付するプロセスである. BR-127 プライマーは, 表面活性が短時間で低下するのを防ぐことができ, また耐食性に対しても効果を発揮する. この処理方法は, 従来手法として, 強度試験において他の方法と比較する目的でデータを取得する.
- (11) ピールプライ (peelply) CFRP のみ実施. プリプレグ積層時に板表面にナイロンピールプライクロス (Code51789/Style52006, Umeco Process Materials Inc.製) をセットし CFRP と同時硬化させる. ピールプライを接着作業の直前に剥がすことで, 清浄でラフネスを有する表面を形成することができ,

接着性能が向上するという方法である。

図1に、チタン合金に対する表面処理の処理中もしくは処理後の状況写真を示す(標準処理法を除く)。また、図2には、光学顕微鏡で観察したチタン合金表面処理の画像を示す(標準処理法を除く)。図2において、脱脂の画像で観察される横方向のスジは、板厚加工時の研削痕である。サンドペーパーは、クロス状に研磨痕がある。大気圧プラズマは、脱脂と見かけ上は同じである。イトロ処理は、研削痕に加えて、全体的に黒いシミが付着している。硫酸アノダイズとNAT処理は、化学処理による細かな凹凸がざらざらした模様として観察される。レーザー照射の画像には、丸いショットマークが多数観察される。レザリッジとDLAMPは興味深い表面形状である。レザリッジの画像の白い領域が溝であり、その幅は100 μm 程度である。DLAMPの溝は、それよりも狭く30 μm 程度である。

図3は、CFRPへの表面処理を光学顕微鏡で観察した画像である。いずれも、表面層の繊維方向が左右方向となるように撮影した。(1)の脱脂については、透明の表面エポキシ層(樹脂リッチ層)を透過して内部の炭素繊維が見えているのがわかる。(1)の脱脂の画像と比較すると、(2)のサンドペーパーは表面の研磨により表面エポキシ層に凹凸が形成され、その凹凸に光が反射して炭素繊維が見えなくなっている。(3)の大気圧プラズマは脱脂の画像と見かけ上は同じであり、エポキシ層に損傷は見られない。(4)のイトロ処理は、表面エポキシ層に黒いシミのようなものが付着しているものの、炭素繊維はまだ見えている。(11)のピールプライの画像に見られる模様は、ピールプライクロスの布目が転写されたものであり、表面エポキシ層に凹凸が形成されたものである。凹凸に光が反射するため、内部の炭素繊維は見えていない。

3 接触角計測による濡れ性の評価

濡れ性は、表面特性を評価する指標の1つであり、接着接合強度にも影響を与える。接着接合は、接着界面において、化学的相互作用/メカニカルインターロッキング/拡散接合が作用することで発現することはよく知られている。この中で化学的相互作用について言えば、一次結合(e.g.共有結合)と二次結合(e.g.分子間力)に大きく区分される。濡れ性は、これらのうち特に二次結合に関与するパラメータである。チタン合金もしくはCFRPとポリマー接着剤の接着接合について言えば、主のメカニズムは二次結合と想定されるため、濡れ性の評価は重要である。場合によっては、二次結合に加えて、その他の接着メカニズムが働いていることも想定される。本研究では、濡れ性の評価として、接触角を測定し接着仕事の算出を行った。

3.1 接着仕事の算出方法

接着剤と基材(被着材)が二次結合で結合した場合の代表的な評価指標として、接着仕事がある。接

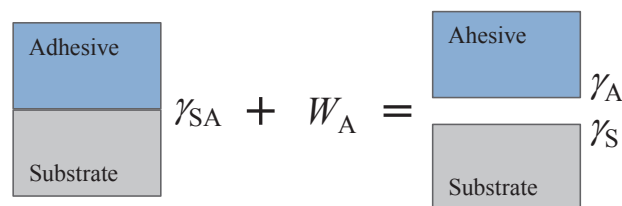


図4 接着仕事と表面自由エネルギー

着仕事とは、界面破壊（すなわち表面の形成）に必要なエネルギーであり、単位面積当たりで表記される。図4にその模式図を示す。ここで、 γ_{SA} は基材—接着剤間の界面自由エネルギー、 W_A は接着仕事、 γ_A は接着剤の表面自由エネルギー、 γ_S は基材の表面自由エネルギーである。

接着仕事を直接求めることは難しい。例えば DCB 試験等による接着層の破壊進展試験を考えた場合、単位面積のき裂が進展するのに必要なエネルギー g_c は次のように表現される^{10,11)}。

$$g_c = g_0 + \psi \quad (1)$$

ここで、 g_0 は Intrinsic adhesive fracture energy といい、き裂面の生成に必要なエネルギーである。き裂面が完全に界面破壊であれば、 $g_0 = W_A$ である。一方、 ψ は散逸エネルギーであり、接着剤と基材の粘弾性変形、塑性変形によるエネルギーロスである。しかし、 ψ が g_0 に比べると桁違いに大きいため（ g_0 が mJ/m^2 のオーダーに対し ψ は J/m^2 のオーダー）、残念ながら機械試験から接着仕事を求めるのは困難である。

接着仕事は、現実的には次に述べる試薬液滴の接触角から推定する方法を用いる。しかし、試薬液滴では通常は界面に一次結合を生じないので、その影響は加味できない。すなわち、得られる接着仕事の値は、接着剤と基材が二次結合で結合したという前提に立っていることに留意しなければならない。

接着仕事は、偉大な先達である Young と Dupré の築いた式を基礎として導出される。Young の式と Dupré の式はそれぞれ次のとおりである。

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (2)$$

$$W_A = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (3)$$

ここで、 γ_{SL} は基材—試薬液滴間の界面自由エネルギー、 γ_L は試薬液滴の表面自由エネルギー、 θ は試薬液滴の接触角である。 γ_{SL} について、Fowkes¹²⁾は二次結合として分散力のみが作用した場合の決定方法を提案した。Owens and Wendt¹³⁾と Kaelble¹⁴⁾は、Fowkes の方法を拡張し、分散成分と極性成分からなる界面自由エネルギーを次式の通り提案した。

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \left(\sqrt{\gamma_S^D \cdot \gamma_L^D} + \sqrt{\gamma_S^P \cdot \gamma_L^P} \right) \quad (4)$$

肩付き文字の D は分散成分を、P は極性成分を示す。ここで、

$$\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^P \quad (5)$$

$$\gamma_L = \gamma_L^D + \gamma_L^P \quad (6)$$

である。Rabel¹⁵⁾は、Young の式と式(4)から、次式を得た。

$$\frac{(1 + \cos \theta) \gamma_L}{2 \sqrt{\gamma_L^D}} = \sqrt{\gamma_S^P} \sqrt{\frac{\gamma_L^P}{\gamma_L^D}} + \sqrt{\gamma_S^D} \quad (7)$$

式(7)は、一次関数 $y=mx+b$ のフォームである。2種類以上の特性が既知の試薬液滴の接触角を計測し、線

表1 試薬液の表面自由エネルギー（既知）

	γ^D [mJ/m^2]	γ^P [mJ/m^2]	γ [mJ/m^2]
Water	21.8	51.0	72.8
Diiodomethane	50.8	0	50.8

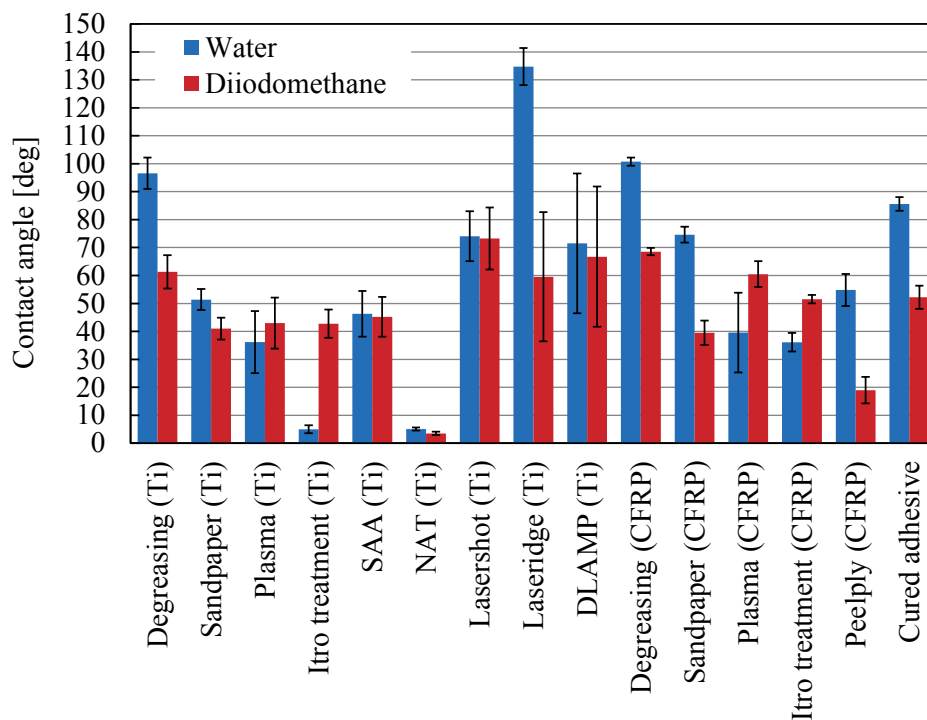


図5 各種表面処理に対する接触角の測定結果。黒いバーは標準偏差を示す。

形回帰を行うと、基材（チタン合金もしくは CFRP）の表面自由エネルギーの分散成分（ γ_S^D ）と極性成分（ γ_S^P ）を求めることができる。同じ方法で、硬化した接着剤の表面自由エネルギーの分散成分（ γ_A^D ）と極性成分（ γ_A^P ）も得ることができる。

Dupré の式から、基材と試薬液滴間の接着仕事は次式となる。

$$W_A = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^D \cdot \gamma_L^D} + \sqrt{\gamma_S^P \cdot \gamma_L^P} \right) \quad (8)$$

同様に、硬化した接着剤と基材（チタン合金もしくは CFRP）の接着仕事は、

$$W_A = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^D \cdot \gamma_A^D} + \sqrt{\gamma_S^P \cdot \gamma_A^P} \right) \quad (9)$$

として得られる。この式は、基材と接着剤の表面自由エネルギーが大きいほど、接着仕事が大きくなって、強いボンディングとなることを意味している。

3.2 接触角の測定と表面自由エネルギー及び接着仕事の算出

チタン合金板及び CFRP 積層板に各表面処理を施し、水とジヨドメタンの 2 種類の試薬液を用いて接触角計測（MSA, Kruss GmbH 製）を行った。試薬液の表面自由エネルギーは既知であり、表 1 に示す。硬化した接着剤についても接触角を計測した。接触角は、カメラで液滴の写真を撮影して、その画像から計測する。1 回の滴下で、滴下後 1 秒おきに 5 回計測した。ほとんどの表面処理についてはこれで問題ないが、チタン合金への処理における NAT 処理（水、ジヨドメタン）及びイトロ処理（水）については濡れ性が非常に高く、瞬時に濡れ広がってしまうため計測できなかった。そこでこれらについては、滴下後、0.4 秒、0.6 秒、0.8 秒、1.0 秒、1.2 秒において計測した。さらに、実際の液滴の形状は基材表面形状の影響を受ける。その異方性を平均化するため、最初の測定方向を 0° 方向とし、 0° 、 45° 、 90° 、 -45°

表 2 各種表面処理後の表面自由エネルギーと接着仕事. カッコ内は標準偏差を示す.

	γ^D [mJ/m ²]	γ^P [mJ/m ²]	γ_S [mJ/m ²]*	W_A [mJ/m ²]
Degreasing (Ti)	27.84 (3.39)	1.24 (0.66)	29.08 (3.87)	64.27 (4.69)
Sandpaper (Ti)	39.06 (2.06)	17.59 (2.10)	56.64 (2.71)	86.44 (2.00)
Plasma (Ti)	37.91 (4.95)	26.52 (4.27)	64.42 (8.78)	88.56 (6.25)
Itro treatment (Ti)	38.12 (2.72)	37.71 (1.74)	75.82 (0.98)	92.38 (2.09)
SAA (Ti)	36.80 (3.83)	21.56 (3.90)	58.35 (6.13)	85.80 (4.29)
NAT (Ti)	50.70 (0.03)	30.45 (0.05)	81.15 (0.05)	101.13 (0.03)
Lasershot (Ti)	21.28 (6.05)	12.38 (3.25)	33.66 (8.07)	64.76 (8.25)
Laseridge (Ti)	29.31 (12.11)	4.21 (2.66)	33.52 (14.26)	67.30 (17.50)
DLAMP (Ti)	25.50 (12.69)	12.43 (8.49)	37.93 (20.11)	67.80 (19.50)
Degreasing (CFRP)	23.68 (0.71)	0.95 (0.24)	24.62 (0.71)	59.29 (0.88)
Sandpaper(CFRP)	39.78 (2.17)	5.44 (0.98)	45.22 (2.36)	80.58 (2.10)
Plasma (CFRP)	28.30 (2.65)	30.32 (7.93)	58.62 (9.27)	80.14 (4.82)
Itro treatment (CFRP)	33.41 (0.83)	29.49 (1.78)	62.90 (2.01)	85.40 (1.03)
Peelply (CFRP)	47.94 (1.30)	12.35 (2.78)	60.29 (3.21)	91.78 (1.87)
Adhesive	γ_A^D : 33.01 (2.35)	γ_A^P : 3.06 (0.84)	γ_A : 36.07 (2.15)	N/A

*四捨五入で丸めているため、式(5)が成立していない場合がある.

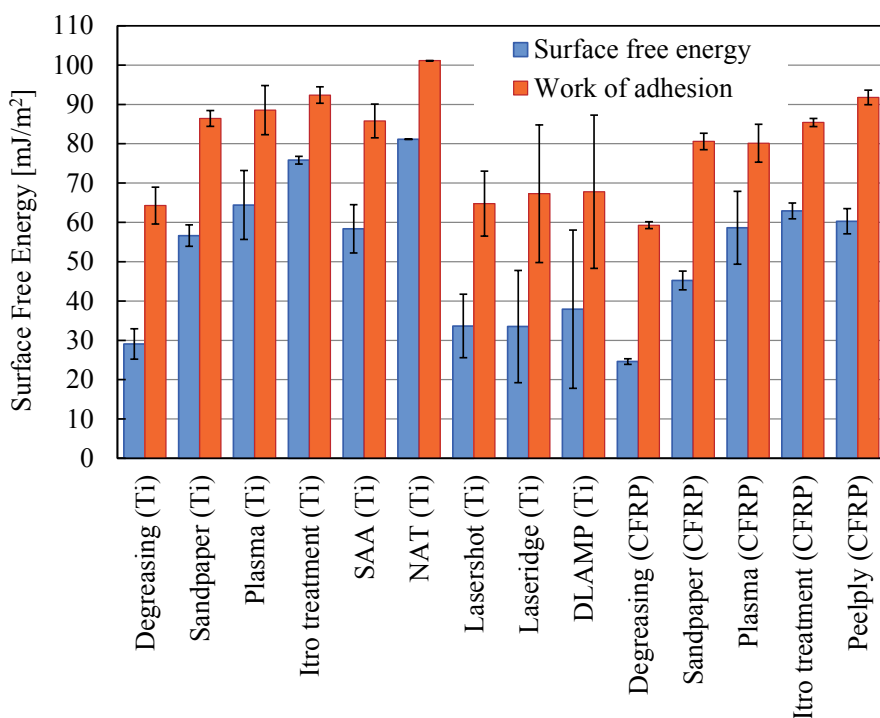


図 6 各種表面処理に対する表面自由エネルギーと接着仕事の算出結果. 黒いバーは標準偏差を示す.

に測定方向を変えて 2 回ずつ, 計 8 回滴下し, 全計測値の平均と標準偏差を求めた. 環境条件は常温常湿である.

表面処理は, その処理方法にも依存するが, 処理後徐々に活性が低下してくることはよく知られている. 本研究では, 脱脂, サンドペーパー, 大気圧プラズマ, イトロ処理, ピールプライについては, 処理した後 10 分以内に次の接着工程に移行すると想定し, 接触角は処理後 5-10 分における測定データを

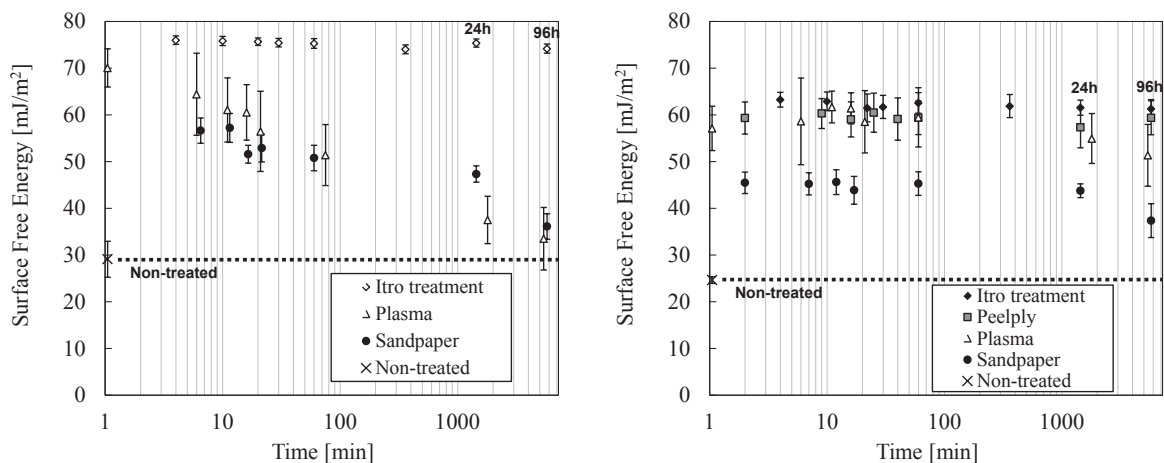


図7 表面処理完了後の表面自由エネルギーの経時変化. (左) チタン合金, (右) CFRP の結果である.

採用した. その他の処理については, 処理後輸送作業等を経るため, 手元に受領後なるべく早く接触角の測定を行った.

それぞれの表面処理を施したチタン合金板及び CFRP 積層板の接触角測定結果を図 5 に示す. 硬化した接着剤の接触角についても, 併せて示す. チタン合金についてみると, 脱脂を基準として見た時, サンドペーパー, 大気圧プラズマ, イトロ処理, 硫酸アノダイズ, NAT 処理は接触角が低下し, 濡れ性が向上している様子が観察された. 特に, NAT 処理についてはその濡れ性が非常に高い. 一方, レーザーを用いた処理であるレーザー照射, レザリッジ, DLAMP は接触角の低下が見られず, またバラつきが大きくなっている. 次に CFRP についてみると, 脱脂を基準として見た時, いずれも接触角の低下が観察され, 濡れ性が向上する結果となった.

それぞれの表面処理を施したチタン合金板及び CFRP 積層板の表面自由エネルギー算出結果を表 2 に示す. 硬化した接着剤についても示した. 表面自由エネルギーは, 接触角の測定結果を用いて式(7)から得た. また, それぞれの表面処理を施したチタン合金板及び CFRP 積層板と接着剤をボンディングした時の接着仕事を式(9)から算出し, 表 2 にあわせて示した. さらに, 表面自由エネルギー (γ_s) と接着仕事 (W_A) の大小関係を分かりやすくするため, 図 6 にそれらを棒グラフで示した.

表 2 及び図 6 から, 全体的な傾向として, 基材の表面自由エネルギーが大きいほど接着仕事が大きくなるのが分かる. チタン合金については, NAT 処理が最も表面自由エネルギーと接着仕事が大きく, イトロ処理がそれに続いた. CFRP については, ピールプライが最も接着仕事が大きく, イトロ処理がそれに続いた. これらの処理については, 接着剤と被着材間の二次結合が強いことが想定される. 逆に, レーザー照射, レザリッジ, DLAMP は接着仕事小さく, 二次結合によるボンディングは期待できないと思われる. なお本研究では 1 種類の接着剤のみ用いたが, 式(9)は基材と接着剤の表面自由エネルギーの組合せで得られるため, 接着剤を変えると傾向が変わる可能性があることを述べておく.

インハウスで処理したサンドペーパー, 大気圧プラズマ, イトロ処理, ピールプライについては, 常温常湿環境下における表面自由エネルギーの経時変化についても調査した. 図 7 にその結果を示す. 比較のため, 無処理 (脱脂) の結果を合わせて示す. チタン合金についてみると, サンドペーパー, 大気圧プラズマは処理直後から表面自由エネルギーの低下がみられ, 4 日後には無処理の値に近づいている. これらの処理は, 処理後, すばやく接着作業を行わなくてはならない. 一方, イトロ処理は少なくとも 4

日は表面自由エネルギーが低下しなかった。そのため、ハンドリングが容易であり、既存の表面処理法に対するアドバンテージとなりうる。一方 CFRP についてみると、顕著な表面自由エネルギーの低下は見られず、24 時間程度までであればいずれも処理直後と同程度であった。

4 表面形状の評価

表面の形状も、濡れ性と同じく接着接合強度にも影響を与える因子の一つである。表面形状を評価する代表的な指標は、粗さ（ラフネス）である。粗さの増加によって、表面積が増加、すなわち接着有効面積が増加する。加えて、表面の凹凸形状は、メカニカルインターロッキングを可能にする¹⁶⁾。メカニカルインターロッキングが発現するためには、基材表面に接着剤が引っかかるための“cavities”を形成する必要がある¹⁰⁾。一般に機械的な粗面化（サンドペーパー等）では十分な cavities が形成されない。一方、化学的粗面化の場合は、メカニカルインターロックが可能となる cavities が形成される。ただし、表面層が弱くない、またもろくないことが確実になければならない。

メカニカルインターロッキングを確認するために、破面観察は容易な手法である。しかしこれはメカニカルインターロッキングの有無を確認するにすぎない。実験的な評価としては、特にアルミ合金について、リン酸アノダイズ（化学的粗面化の 1 種）によってマイクロラフネスを形成した表面が接着接合耐久性が高いと示されている^{10,17)}。しかし残念ながら、メカニカルインターロッキングと接着接合強度の関係を定量的に評価する理論は確立していない。粗面化により接着面積増加の効果とメカニカルインターロッキングの効果が生じるが、これらを分離して評価できないことも問題を複雑にしている。

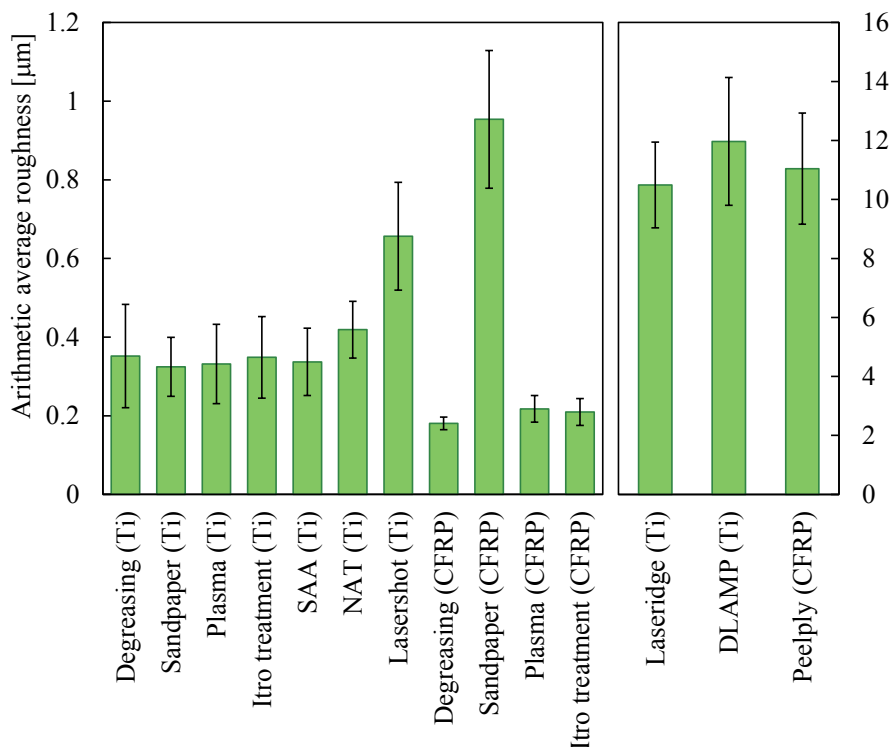


図 8 各種表面処理の算術粗さ。黒いバーは標準偏差を示す。レザリッジ、DLAMP、ピールプライについては値が大きいため、別のスケールで示した。

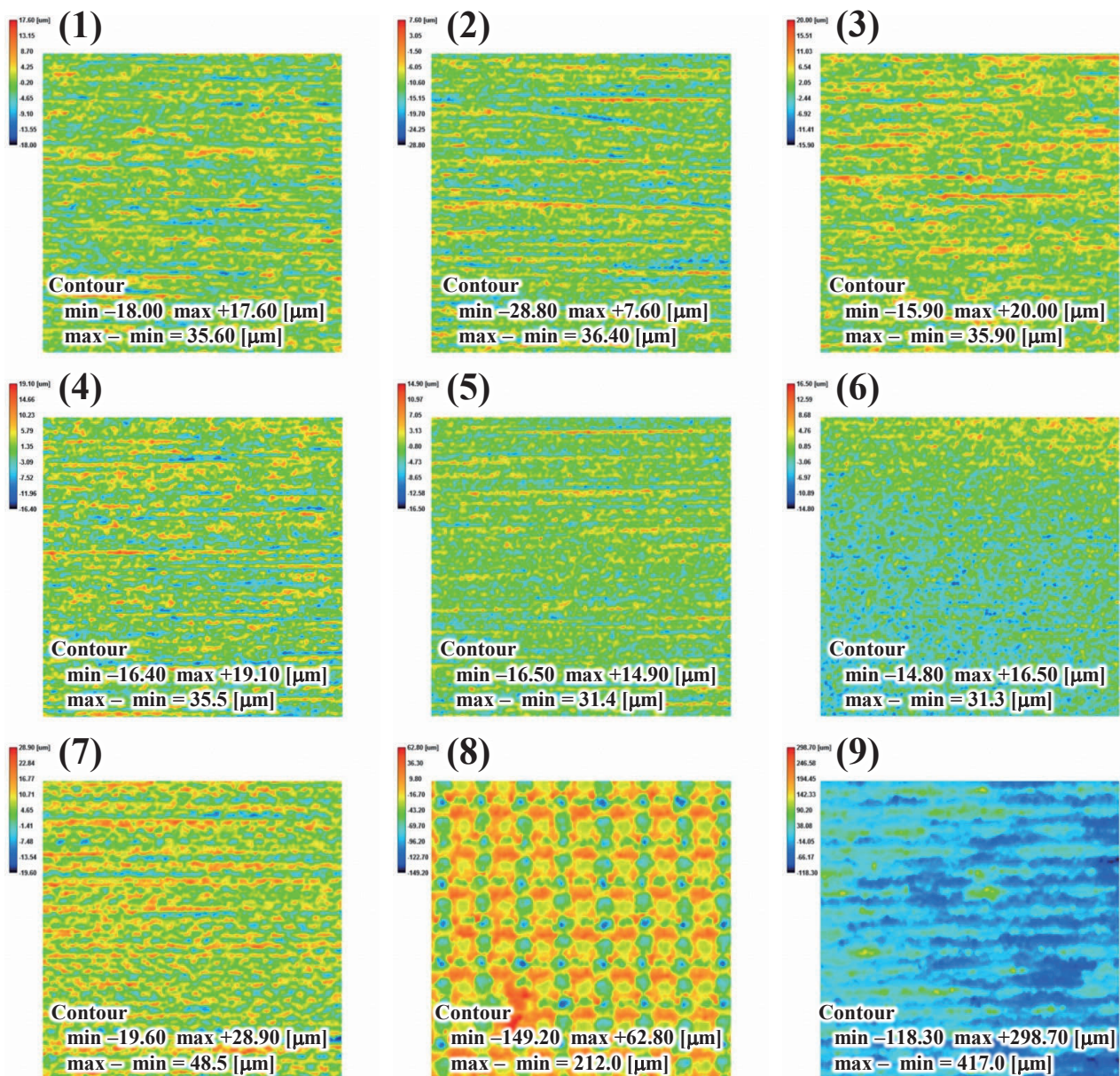


図9 チタン合金表面処理の表面形状計測結果. (1)脱脂, (2)サンドペーパー, (3)大気圧プラズマ, (4)イトロ処理, (5)硫酸アノダイズ, (6)NAT 処理, (7)レーザー照射, (8)レザリッジ, (9)DLAMP である. コンターは赤が凸 (+) 形状であり, 青が凹 (-) 形状である.

本研究では, 表面形状評価のため取得できる情報として, 粗さと表面形状について計測を行った. 粗さの計測は, 触針式粗さ計 (SURFTEST SJ210, ミットヨ製) を用いて算術平均粗さを得た. カットオフ値は 0.8mm, 計測標長は 4mm, 測定速度は 0.25mm/s である. 検出針の先端半径は 5μm である.

測定結果を図 8 に示す. チタン合金については, 脱脂を基準として見た時, レーザー照射, レザリッジ, DLAMP 以外はいずれも同程度の粗さであった. 特にレザリッジと DLAMP は粗さが大きい. なおサンドペーパーの粗さが脱脂に比べて増加していないが, これは脱脂のチタン合金表面に機械加工痕が残っており, もともとある程度の粗さがあったためと考えられる. CFRP については, 脱脂を基準とした時, 大気圧プラズマとイトロ処理は同程度であり, サンドペーパーがやや大きく, ピールプライが非常に大

きい結果となった。

粗さが大きい表面処理ほど、接着強度により影響を及ぼす可能性が高いが、一方でサブミクロンオーダーの凹凸形状は計測できないため、それらの影響について評価できない。特に化成処理の NAT 処理については、粗さ計では計測できないナノメートルオーダーの凹凸があることが報告されており¹⁸⁾、それらが接着特性を向上させる可能性もある。

次に、レーザー変位計による表面形状計測器 (KS-1100, キーエンス製) を用いて、各種表面処理の表面形状を計測した。ただし、CFRP については、材料に透明のエポキシ樹脂と炭素繊維が混合するためレーザー変位計では高精度の表面形状計測が難しい。チタン合金の表面処理についてのみ計測を行った。カットオフ値は 0.8mm, 計測範囲は 1.5mm×1.5mm, 測定ピッチは 2 μ m, 計測速度は 0.1mm/s である。

計測結果を図 9 に示す。図中に、コンターの最大値および最小値、またその差分をあわせて示した。脱脂, サンドペーパー, 大気圧プラズマ, イトロ処理, 硫酸アノダイズ, NAT 処理については同程度の差分であり、表面の模様についても、似たようなパターンであった。レーザー照射は差分がやや大きかった。レザリッジ, DLAMP は表面の模様が特徴的なパターンを示しており、また差分も非常に大きく、深さ 100 μ m 以上の溝が形成されていることが分かる。これらはメカニカルインターロッキングの発現が期待できる形状と考えられる。

5 シングルラップ継手による強度試験

表面処理を行ったチタン合金及び CFRP 積層板の接着強度を調査するため、シングルラップ継手試験片を製作し、接着強度試験を行った。材料はチタン合金として Ti-6Al-4V, CFRP として T800S/#3900-2B, 接着剤として Metlbond-1515 を用いた。

5.1 接着強度試験の方法

接着強度試験は基本的には ASTM D3165-07¹⁹⁾ に準拠して行った。試験片の形状及び寸法は図 10 に示す通りである。

試験片の製作方法は次のとおりである。まず、254 mm×254 mm×1.52 mm のチタン合金板もしくは CFRP 積層板を用意した。チタン合金板は機械加工によって製作した。CFRP 積層板は、擬似等方積層

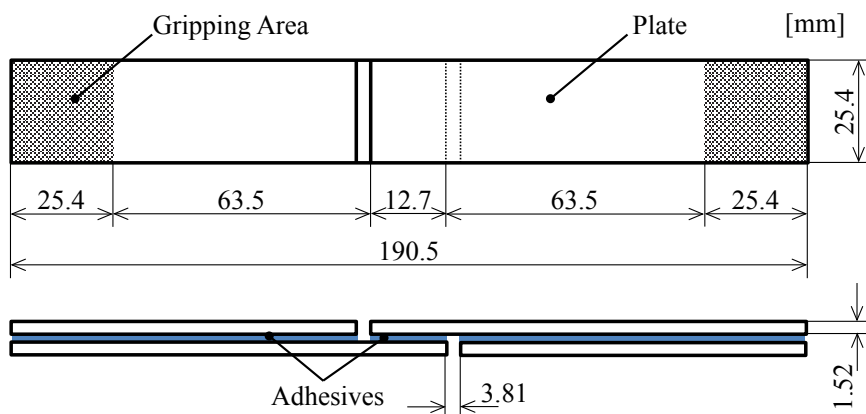


図 10 シングルラップ試験片の形状及び寸法。

([45/0/-45/90]_s) であり、オートクレーブによって 0.31MPa・180°Cで 2 時間保持し成形した。次に、製作した板に各種の表面処理を施した。その後、同じ表面処理を施した 2 枚の板の間に、フィルム接着剤を挟みこみ、バギングして真空ポンプでコンパクションを数時間行った。そして、オートクレーブを用いて 0.31MPa, 180°C で 2 時間保持し、接着剤を硬化させた。最後に、試験片加工を行った。接着剤が硬化した“サンドイッチパネル”をカッティングし、ノッチを入れて試験片を製作した。試験片は 1 ロットから 8 本製作され、そのうち 5 本を試験に供した。3 本は予備である。

表面処理を実施して次の工程に移るまでの経過時間は接着特性に影響する。本研究では、インハウスで処理した脱脂、サンドペーパー、大気圧プラズマ、イトロ処理については、処理後可能な限り早く（10 分以内に）接着剤の挟み込みを行った。他方、レーザー照射、硫酸アノダイズ、NAT 処理、レザリッジ、DLAMP については、輸送等を要するため処理後ただちに接着作業を行うことはできないが、可能な限り早く接着作業を行った。

試験片寸法はノギス及びマイクロメータで計測した。接着層厚さと接着層長さについては、デジタルマイクロスコープ（VHX5000, キーエンス製）により試験片の側面画像を取得し、続いて画像処理ソフトウェア ImageJ を用いて接着層面積と接着層長さ (l) を得て、そこから接着層平均厚さ (t) を得た。強度試験は油圧式機械試験機（8802, Instron 製）を用いて行った。クロスヘッドスピードは 1.27mm/min とし、環境条件は、常温常湿とした。試験数は、各表面処理につき 5 本とした。

引張せん断強さ S_A は、次式により得た。

$$S_A = \frac{P_F}{lb} \quad (10)$$

ここで、 P_F はフェイラー荷重、 b は試験片幅である。本研究では、試験中の最大荷重をフェイラー荷重として引張せん断強さを算出した。式(10)は簡便であり、接着剤の強度評価によく用いられている。

シングルラップ試験片は、試験片の形状、寸法、試験方法、試験規格が異なると、得られる引張せん断強さの値も異なってくるため、他の文献データ等と直接的に比較することは難しい。そこで強度評価のリファレンスとして、チタン合金については従来用いられている表面処理プロセス“MSP”（2 節(10)に説明した）によって試験片を作製し取得した強度データを、CFRP についてはプリプレグ硬化時に接着剤も同時に硬化させた“Cocure with Adhesive”（いわゆるコボンド）と、接着剤を使わずに一体成形した“Cocure without Adhesive”について試験片を作製し取得した強度データを用いた。

5.2 有限要素解析による接着剤破壊水準の推定

接着強度試験結果を評価するため、接着剤破壊（凝集破壊）の水準を有限要素解析（FEA）によって推

表 3 解析に用いた材料の機械特性

	Ti-6Al-4V	T800S/#3900-2B (as isotropic laminate)	Metlbond-1515
Young's modulus E [GPa]	110.3	53.5	1.204
Shear modulus G [GPa]	42.75	20.1	0.4460
Poisson's ratio ν	0.31	0.33	0.35
Yield strength σ_Y [MPa]	827.5	830	66.88

定した。一般に接着継手強度は、接着界面強度と接着剤強度のうち、どちらか強度が弱い方で破壊する。接着界面が十分に強い場合、接着剤そのものの破壊が発生し、継手強度はそれ以上には向上しなくなる。

解析ツールは、プリポストソフトウェアとして Femap 11.2.2 を使い、ソルバーとして ABAQUS 6.14-2 standard を用いた。モデルの形状及び寸法は図 10 と同じとし、接着剤の厚さは 0.1mm と 0.2mm の 2 ケースとした。これは、製作した試験片の接着層の厚さのほとんどが 0.1mm から 0.2mm の範囲に収まっていることによる。使用した材料の機械特性を表 3 に示す^{20,21,22)}。チタン合金及び CFRP 積層板は線形弾性材料とし、接着剤は弾塑性材料とした。接着剤の真応力—真塑性ひずみ曲線は文献から引用し、それを図 11 に示す²²⁾。6 面体 20 節点のソリッド二次要素を用い、節点数は約 312,000、要素数は約 70,000 である。接着層厚さ方向の要素分割は 0.1mm を 3 分割 (0.2mm であれば 6 分割) とした。接着層幅方向と長手方向にはそれぞれ 50 分割としたが、均等分割ではなく、もっとも応力が大きくなると想定される接着層カド部周辺のメッシュ寸法が、厚さ方向のメッシュ寸法に対しておおよそアスペクト比 1 となるように、端部ほど細くなるよう傾斜をつけて分割した。接着剤とチタン合金の界面は完全に結合しているものとし、界面における破壊は考慮しない。荷重／拘束条件は次のとおりである。つかみ部の節点について、長手方向を除いて変位拘束した。長手方向端面の節点について、一方は完全拘束とし、一方は引張荷重を負荷した。引張荷重を負荷していき、接着剤要素のフォンミーゼス相当応力が図 11 に示す破断応力に達した時、接着剤が破壊 (凝集破壊) し、不安定破壊によって継手が破断すると想定した。

図 12 に解析結果の例を示す。よく知られているが、シングルラップ試験片は引張によって曲げ変形を生じる。そのため、接着界面にはせん断応力 (界面面内の応力) とピール応力 (界面に垂直方向の応力) の両方が負荷される。図 13 は接着層厚さ 0.2mm のケースについて、破断時の接着層のフォンミーゼス相当応力分布を示したものである。端部エリアが塑性変形域であり、一部は破断応力に達しているのに対し、中心エリアは弾性変形域のままである。すなわち、破壊は接着剤端部から始まると想定される。接着剤破壊の推定結果は、チタン合金の場合、 $S_A=24.49$ MPa ($t=0.1$ mm), $S_A=26.35$ MPa ($t=0.2$ mm) であり、CFRP の場合、 $S_A=17.36$ MPa ($t=0.1$ mm), $S_A=18.91$ MPa ($t=0.2$ mm) であった。

5.3 接着強度試験結果

接着強度試験の結果得られた引張せん断強さと、画像処理で得られた接着層平均厚さを表 4 に示す。チタン合金についてみると、FEA 水準 (24.49–26.35MPa) を超えたのはレザリッジ (27.72MPa) とイト

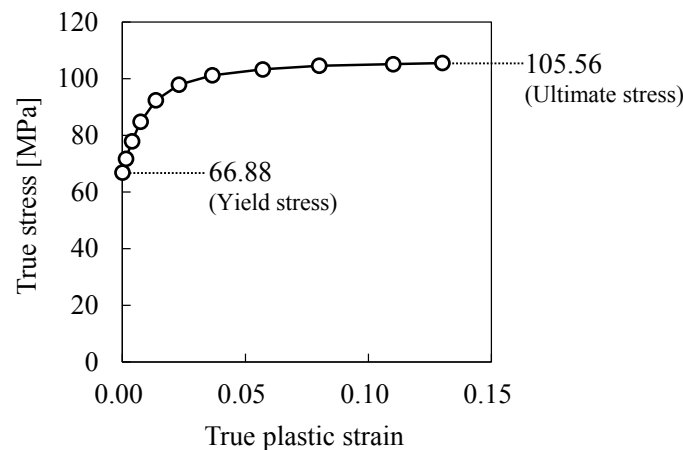


図 11 接着剤 (Metlbond-1515) の真応力—真ひずみ曲線

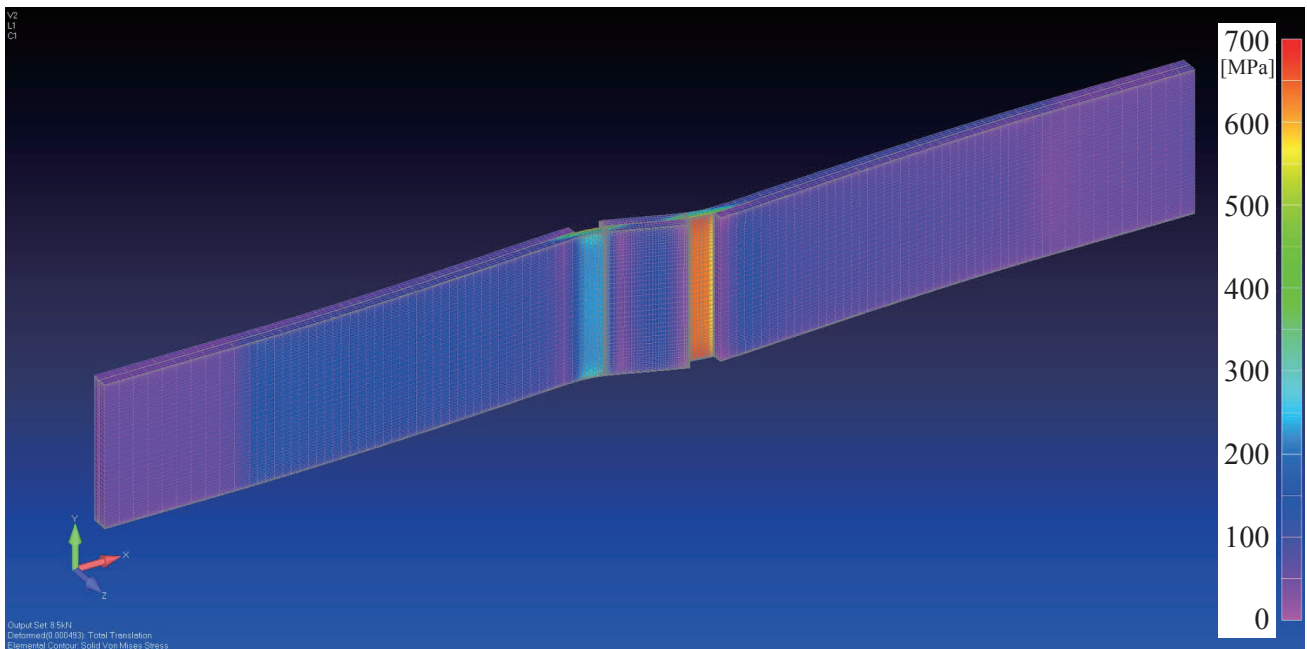


図 12 引張荷重負荷時のシングルラップ試験片の曲げ変形（チタン合金， $t=0.2\text{mm}$ ）

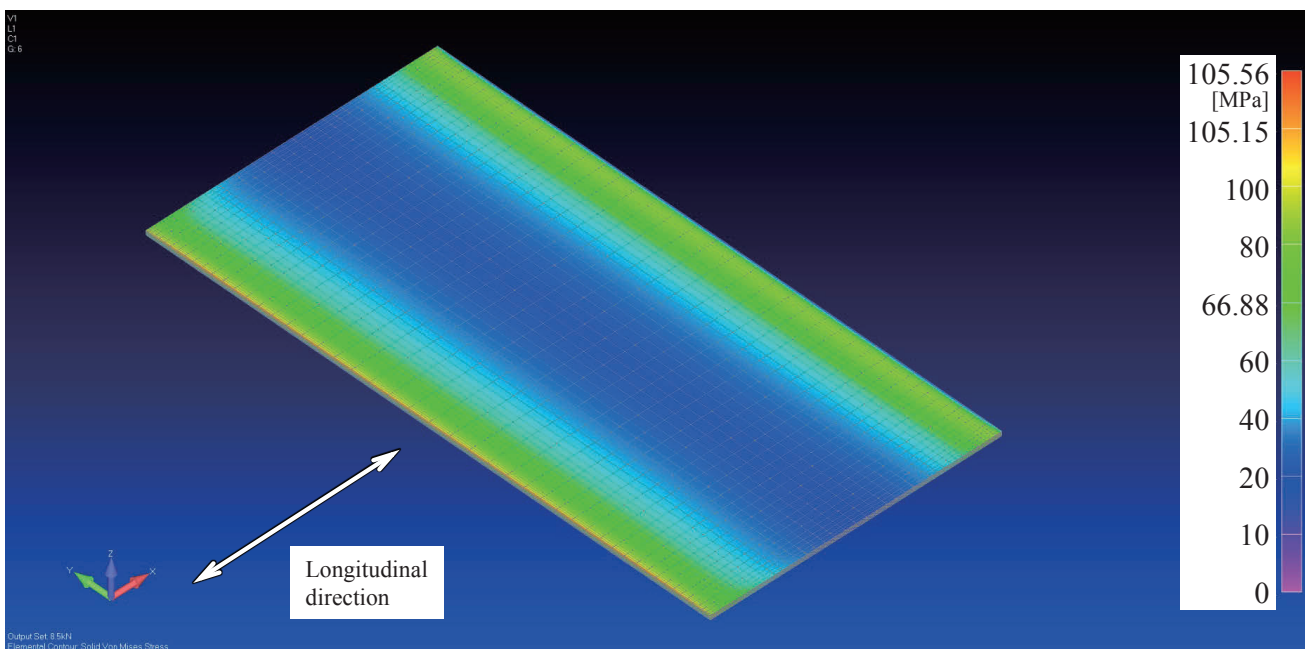


図 13 破断応力到達時の接着層のフォンミーゼス相当応力の分布（チタン合金， $t=0.2\text{mm}$ ）。“66.88 MPa”は接着剤の降伏応力（緑色），“105.56 MPa”は破断応力（オレンジ色）である。

口処理（26.97MPa）であった。これらは従来の表面処理手法である MSP の水準（24.17MPa）も超えていた。残念ながら、他の表面処理は十分な接着強度を発現しなかった。CFRP についてみると、最も強度が高いのは Cocure with adhesive（コボンド）であった。本研究でトライした表面処理の中で FEA 水準（17.36–18.91MPa）を超えたのは、わずかにサンドペーパー（19.04MPa）のみであった。FEA 水準にはやや達しないが、次点で大気圧プラズマもそれなりの強度（16.90MPa）を発現した。ただし、本研究で実施した表面処理は、接着強度を最大化するように最適化された処理プロセスで実施しているわけではないため、

表 4 各種表面処理後の引張せん断強さと接着層平均厚さ。カッコ内は標準偏差を示す。

	S_A [MPa]	t [mm]
Degreasing (Ti)	7.355 (0.678)	0.123 (0.004)
Sandpaper (Ti)	12.11 (0.62)	0.123 (0.004)
Plasma (Ti)	12.77 (0.52)	0.179 (0.012)
Itro treatment (Ti)	26.97 (0.88)	0.128 (0.004)
SAA (Ti)	10.89 (0.57)	0.121 (0.003)
NAT (Ti)	18.56 (0.76)	0.122 (0.003)
Lasershot (Ti)	15.14 (0.62)	0.191 (0.008)
Laseridge (Ti)	27.72 (0.52)	0.148 (0.030)
DLAMP (Ti)	19.15 (0.84)	0.239 (0.025)
MSP (Ti)	24.17 (1.64)	0.131 (0.004)
FEA (Ti) $t=0.1\text{mm}$	24.49	0.100
FEA (Ti) $t=0.2\text{mm}$	26.35	0.200
Degreasing (CFRP)	7.204 (0.685)	0.153 (0.006)
Sandpaper(CFRP)	19.04 (0.69)	0.124 (0.004)
Plasma (CFRP)	16.90 (1.73)	0.131 (0.013)
Itro treatment (CFRP)	7.989 (0.211)	0.141 (0.007)
Peelply (CFRP)	11.81 (0.14)	0.157 (0.004)
Cocure with adhesive (CFRP)	23.55 (0.99)	0.125 (0.008)
Cocure without adhesive (CFRP)	14.47 (0.44)	N/A
FEA (CFRP) $t=0.1\text{mm}$	17.36	0.100
FEA (CFRP) $t=0.2\text{mm}$	18.91	0.200

処理パラメータを変化させることで接着強度向上の余地があることは言及しておく。

接着層平均厚さは、深い溝を有する DLAMP を除いて 0.1—0.2mm の範囲に収まっており、バラつきも少なく、安定した品質で得られている。接着層厚さによって引張せん断強さの値も変動するが、FEA の結果を参照するに、それは 2MPa 程度の振れ幅と考えられ、大勢に影響はないものと考えられる。

接着強度試験実施後のチタン合金板破面の写真を図 14 に、CFRP 積層板破面の写真を図 15 に示す。チタン合金についてみると、脱脂、サンドペーパー、大気圧プラズマ、硫酸アノダイズ、NAT 処理、レーザー照射は界面破壊を呈している。これらについては、表 4 に示す引張せん断強さも低い値であり、界面強度が弱いことを表している。イトロ処理と MSP は、界面破壊が主体であるものの、界面破壊領域に接着剤の残存が見られ、凝集破壊が混在している。レザリッジと DLAMP は凝集破壊が主体のように見える。次に CFRP についてみると、脱脂、イトロ処理、ピールプライは界面破壊であり、やはりこれらは引張せん断強さが低い。サンドペーパー、大気圧プラズマ、Cocure with Adhesive は、界面破壊、凝集破壊、被着材破壊が混在しているような複雑な破面様相を呈している。Cocure without Adhesive は接着剤がないので、CFRP の層間破壊となっている。

Ojalvo and Eidinoff²³⁾ は、シングルラップ試験片の破壊挙動を説明している。図 16 に示すように、接着層両端部の界面でクラックが生成し、接着界面で進展し、中央付近でつながる。界面破壊を示す試験片は、この説明に合致する。

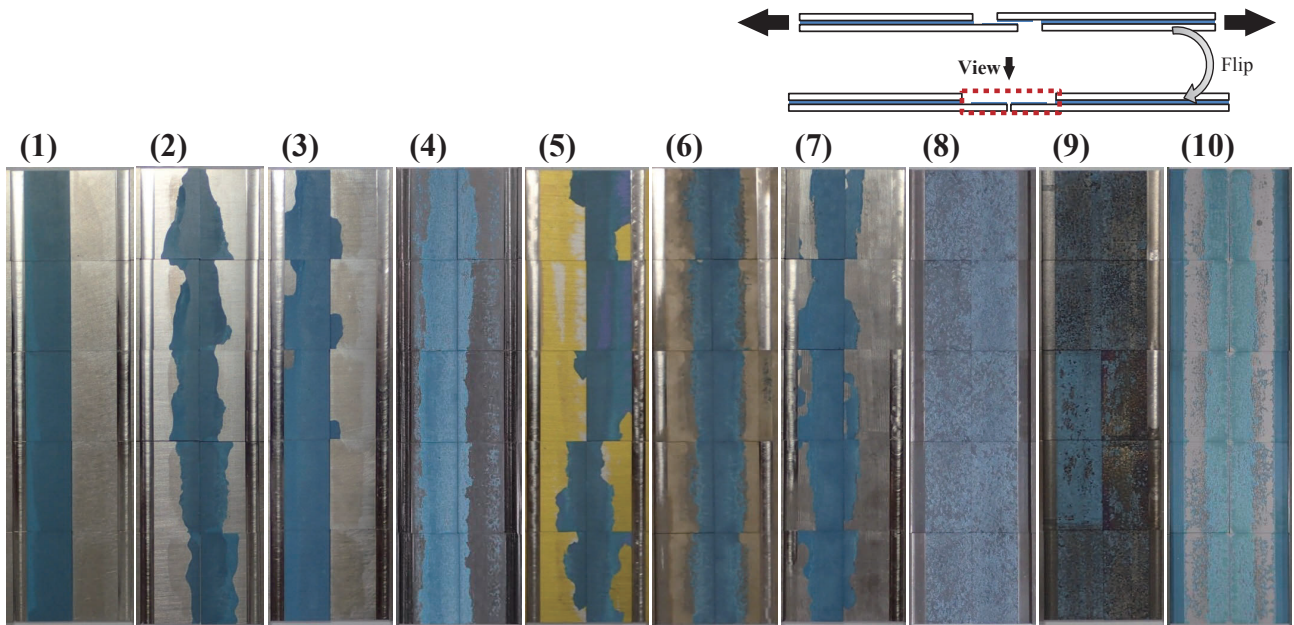


図 14 チタン合金試験片の破面写真. (1)脱脂, (2)サンドペーパー, (3)大気圧プラズマ, (4)イトロ処理, (5)硫酸アノダイズ, (6)NAT 処理, (7)レーザー照射, (8)レザリッジ, (9)DLAMP, (10)MSP である.

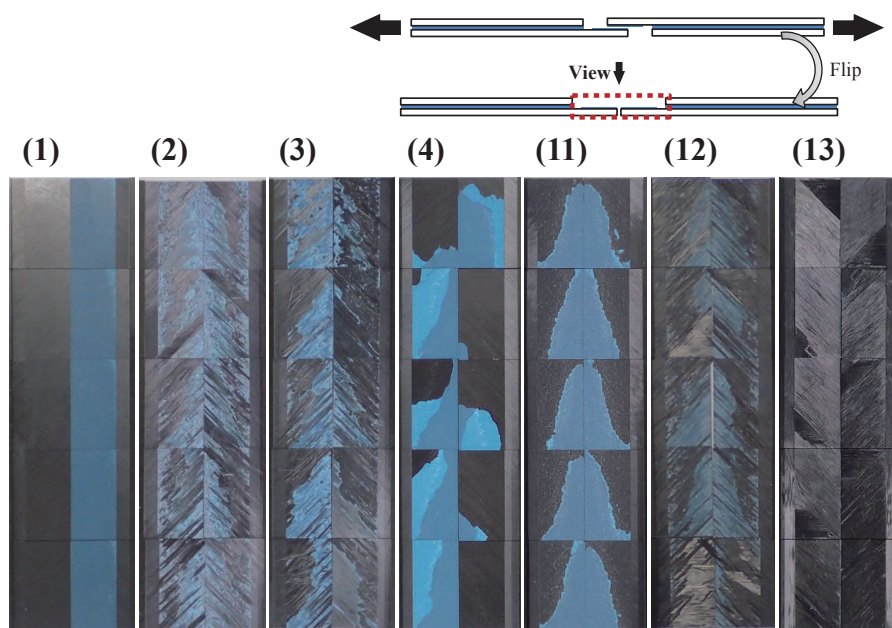


図 15 CFRP 試験片の破面写真. (1)脱脂, (2)サンドペーパー, (3)大気圧プラズマ, (4)イトロ処理, (11)ピールプライ, (12) Cocure with Adhesive, (13) Cocure without Adhesive である.

5.4 考察

レザリッジと DLAMP は、いずれも表面自由エネルギーは脱脂と同程度である (表 2, 図 6 を参照)。一方、表面はマイクロメートルオーダーの凹凸に富んでおり、粗さは非常に大きい (図 8, 図 9 を参照)。このことから、接着のメカニズムとしてはメカニカルインターロッキングが主体と考えられる。引張せん断強さは、レザリッジ (27.72MPa) と DLAMP (19.15MPa) のいずれもそれなりの強度を発現しているが、DLAMP は強度が低い。図 17 に、レザリッジと DLAMP の代表的な破面を示す。これを見ると、

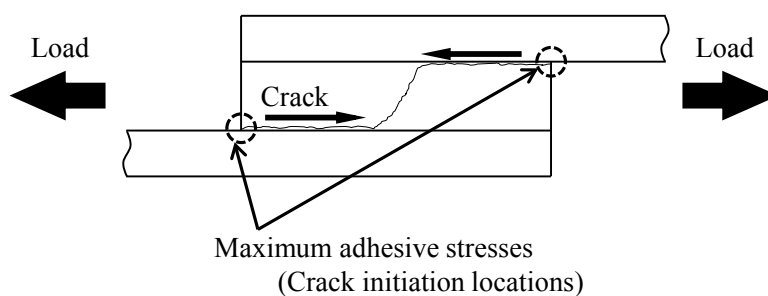


図 16 シングルラップ試験片のき裂発生位置と進展の模式図

レザリッジの方は溝露出部（図中銀色の領域）が一部あるものの全体的には凹凸溝部に接着剤（青色）が広く残存しているのに対し、DLAMP は一部に接着剤が残存するものの空の溝の露出部（図中の黒い領域）が広く見られ、接着剤が溝に十分に入り込んでいない様子が窺える。本研究で用いた接着剤（metlbond-1515）は流動性が小さいため、DLAMP の狭い溝には浸透しにくく、十分なアンカー効果を得られなかったことが強度低下につながったと考えられる。つまり、より流動性の高い接着剤を用いるか、濡れ性を向上させる等の処置によって強度を向上させることができると見込まれる。レザリッジについても、空の溝は一部存在するため、同様の処置によりさらなる強度向上が期待できる。

イトロ処理と NAT 処理は、いずれも表面自由エネルギーが非常に大きく（表 2、図 6 を参照）、特に NAT 処理は全表面処理の中で最も濡れ性が大きい。これらは強い化学的相互作用（二次結合）が期待できる表面処理である。表面形状については、イトロ処理は脱脂と同等であり（図 8、図 9 を参照）、メカニカルインターロッキングは期待できない。一方、NAT 処理は、計測上は脱脂と大差ない表面形状であるが、測定器で検出できないナノメートルオーダーの凹凸があるとされており、メカニカルインターロッキングの発現可能性がある。それにもかかわらず、引張せん断強さは、イトロ処理（26.97MPa）が NAT 処理（18.56MPa）より大きい。これはすなわち、イトロ処理によって二次結合及びメカニカルインターロッキング以外の接着メカニズムが発現したことを示唆している。考えられる接着メカニズムとしては一次結合と拡散接合があるが、金属-ポリマー界面で拡散接合は考え難く、一次結合の形成が疑われる。イトロ処理はシラン化合物を燃料混合物として用いているため、それが接着界面で何らかの反応を引き起こし、強固な化学的相互作用である一次結合を形成した可能性がある。

CFRP については、Cocure with adhesive が最も高い強度（23.55MPa）であり、一体成形である Cocure without adhesive（14.47MPa）、表面処理の中で最も高強度のサンドペーパー（19.04MPa）を上回った。Cocure with adhesive はプリプレグと接着剤を同時硬化させているため、その界面は成形板の接着（二次接着）のものとは異なる。図 18 に、代表的な試験片側面画像を示す。二次接着で最も表面粗さの大きいピールプライと、Cocure with adhesive を比較すると、ピールプライの接着層が見かけ上ストレートであるのに対し、Cocure with adhesive の接着層は波打つような形で CFRP 層に入り込んでいる。CFRP 樹脂と接着剤は両方ともエポキシ系であり材料的には類似である。そのため、同時硬化の際に界面に拡散し、強固な接着界面を形成したと考えられる。Cocure without adhesive については、図 18 に示す通り界面は判別できず十分に一体化しているが、それにもかかわらず Cocure with adhesive が強いということは、CFRP 樹脂の強度が接着剤に比べて弱いということを示唆している。

CFRP の各種表面処理についてみると（表 2、図 8、表 4 を参照）、サンドペーパーは濡れ性は低い粗さは中程度あり接着強度は高い。これは粗面化に起因するものと容易に推測できる。大気圧プラズマは粗さは低い濡れ性は高く接着強度は高い。これはプラズマによって化学的相互作用（二次結合）が発

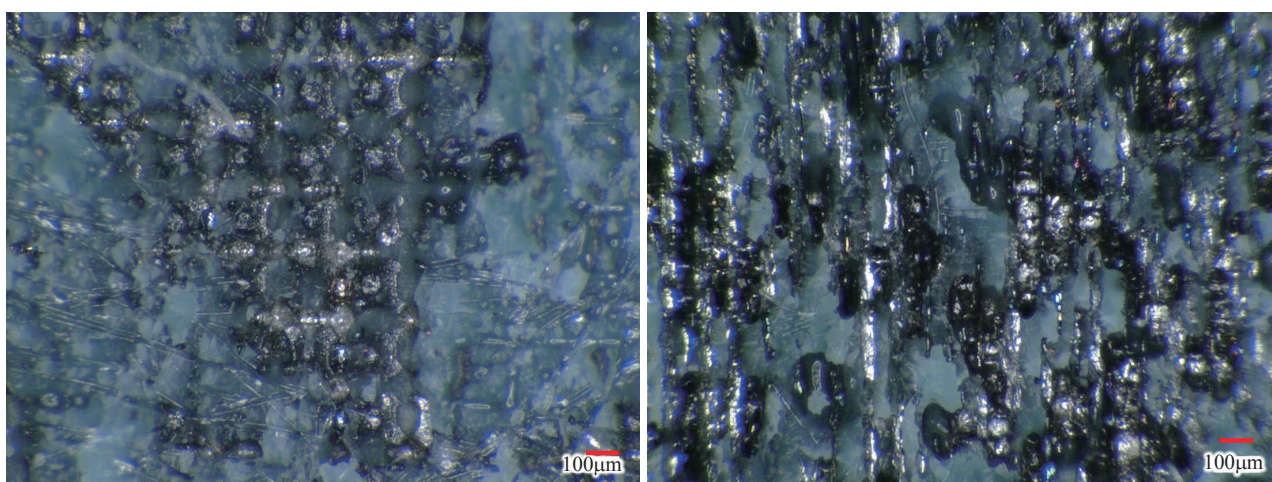


図 17 チタン試験片の破面拡大画像. (左) レザリッジ, (右) DLAMP である.

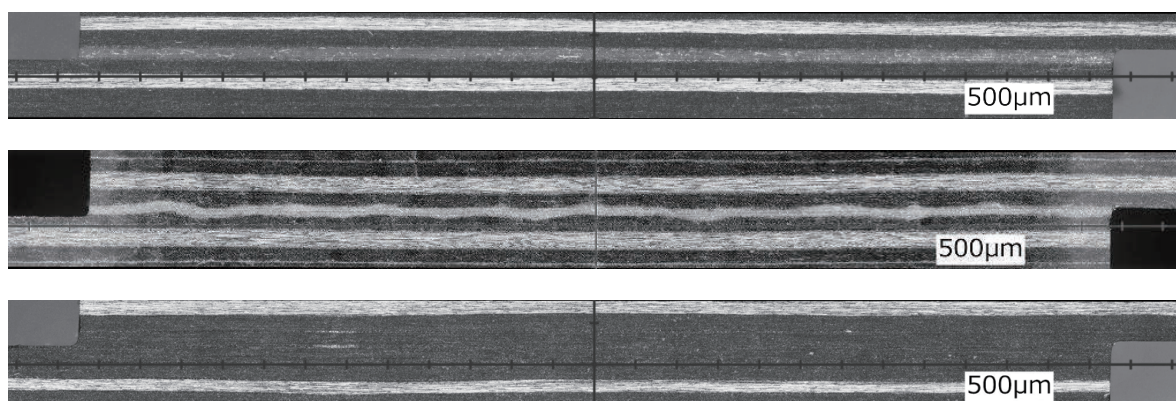


図 18 CFRP 試験片の接着部側面画像. (上) ピールプライ, (中) Cocure with adhesive, (下) Cocure without adhesive である.

現したと推測できる. イトロ処理は粗さは低く濡れ性が高い, にもかかわらず接着強度が低い. この理由は明らかではないが, 過処理となり表面になんらかの弱い層を形成した可能性があり, 処理方法を変えることで改善する可能性がある. ピールプライは濡れ性も粗さも高いにもかかわらず, 接着強度が低かった. 本研究で用いたナイロンピールプライは接着用途のものであるが, ナイロンピールプライは剥がす際に CFRP 表面にナイロンが残留し, それによって接着強度が低下することが報告されている²⁴⁾. 接着剤の種類によっては高強度となることも示されており²⁴⁾, 接着剤を変えるか, ピールプライの種類を変えるなど材料の組合せを変えることで改善できる可能性がある.

チタン合金への従来の表面処理である MSP は化成処理によるものである. 化成処理は, 厳密な工程管理を行わないと接着の品質が低下するという問題がある. 一方, 本研究で高い接着強度を示したイトロ処理とレザリッジは, 処理が簡易であり, 品質管理すべきパラメータが少ないという利点がある. これらのことから, イトロ処理とレザリッジは, 表面処理コストの低減と接着品質の安定化が見込め, 実機適用が期待できる. またこれらは国内企業が特許を有する技術であるため, 我が国主体で展開できる差別化技術として有望である. 一方 CFRP の二次接着については, 従来から使用されているサンドペーパーが最も高強度であったが, 次点の大気圧プラズマの方がより簡易なプロセスである. 処理時のパラメ

ータを見直すことでサンドペーパーを上回る高強度となる可能性もあり、次世代の表面処理技術として今後の展開が注目される。

6 まとめ

航空宇宙の CFRP 一次構造物に接着接合継手を適用することは、軽量化の 1 つの方法である。接着接合プロセスのコストダウンを進めることで、それが実現できる可能性がある。本研究では、チタン合金と CFRP について、新しい技術を含む、様々な表面処理法を適用し、濡れ性及び表面形状を評価するとともに、シングルラップによる接着接合継手試験片を作製し、継手強度の測定を行った。

チタン合金への表面処理としては、脱脂（無処理と同等）、サンドペーパー、大気圧プラズマ、イトロ処理、硫酸アノダイズ、NAT 処理、レーザー照射、レザリッジ、DLAMP を採用した。また接着強度試験におけるリファレンスデータとして、従来から適用されている表面処理、MSP を採用した。CFRP への表面処理としては、脱脂（無処理と同等）、サンドペーパー、大気圧プラズマ、イトロ処理、ピールプライを採用した。また接着強度試験におけるリファレンスデータとして、Cocure with adhesive（いわゆるコボンド）、Cocure without adhesive（一体成形）を採用した。

接触角計を用いて、二次結合に関与する濡れ性パラメータ、表面自由エネルギーと接着仕事を算出した。チタン合金については、NAT 処理が最も表面自由エネルギーと接着仕事が大きく、イトロ処理がそれに続いた。CFRP については、ピールプライとイトロ処理が表面自由エネルギーと接着仕事が大きかった。一方、レーザー系の処理（レーザー照射、レザリッジ、DLAMP）は表面自由エネルギーと接着仕事小さかった。さらに表面自由エネルギーの経時変化を調べ、チタン合金へのイトロ処理が処理後 4 日経過しても表面自由エネルギーが低下せず維持することを確認した。

触針式粗さ計と表面形状計測器を用いて、表面形状の評価を行った。レザリッジ、DLAMP、ピールプライが非常に大きな粗さを示した。特にレザリッジ、DLAMP は深さ 100 μm 以上の溝が形成されており、メカニカルインターロッキングが期待できることを示した。

各表面処理を施したチタン合金板及び CFRP 積層板を用いて、シングルラップの継手試験片を作製し、引張せん断強さを測定した。その結果、チタン合金については、イトロ処理とレザリッジが MSP 水準と FEA により推定した接着剤破壊水準を超える強さを示した。イトロ処理については、二次結合とメカニカルインターロッキング以外の接着メカニズムが発現し、高強度を示したと推測される。一方レザリッジは、メカニカルインターロッキングによって高強度を示したと思われる。CFRP については、Cocure with adhesive が最も高強度であった。表面処理の中ではサンドペーパーが最も強度が高く、大気圧プラズマがそれに続いた。

高い接着強度を示したイトロ処理とレザリッジは、処理が簡易であり、品質管理すべきパラメータが少ない。このことから、表面処理コスト削減と接着品質の安定化が見込め、新しい表面処理法として実機適用が期待できる。一方 CFRP については、サンドペーパーが最も高強度であった。しかし次点の大気圧プラズマの方が処理が簡易であること、また処理方法を見直すことで高強度となる可能性もあることから、次世代の表面処理技術として今後も注目される。

謝 辞

本研究の一部は、内閣府総合科学技術・イノベーション会議のSIP（戦略的イノベーション創造プログラム）「革新的構造材料」（管理人：JST）の支援を受けて行った。

参考文献

- 1) Adams, R. D. and Cawley, P., “A review of defect types and nondestructive testing techniques for composites and bonded joints”, *NDT international*, Vol. 21, No. 4 (1988), pp. 208–222.
- 2) Kim, J. K., Lee, D. G. and Kim, H. S., “Effects of plasma surface treatments on the carbon/epoxy composite”, *SME Technical paper*, EM03-313 (2003).
- 3) Seneviratne, W., Tomblin, J. and Kittur, M., “Durability and residual strength of adhesively-bonded composite joints: the case of F/A-18 A–D wing root stepped-lap joint”, *Woodhead publishing series in composites science and engineering: Number 52, Fatigue and fracture of adhesively-bonded composite joints*, Elsevier (2015), pp. 289–320.
- 4) Gardiner, G., “Certification of bonded composite Primary structures”, *High-performance Composites* (March 2014), pp. 50–57.
- 5) FAR 23.573, “Damage tolerance and fatigue evaluation of structure”, *Federal Aviation Administration, US* (2008).
- 6) Adams, R. D. and Drinkwater, B. W., “Non-destructive testing of adhesively-bonded joints”, *International Journal of Materials and Product Technology*, Vol.14, Nos. 5–6 (1999), pp. 385–398.
- 7) Marty, P. N., Desai, N. and Andersson, J., “NDT of kissing bond in aeronautical structures”, *16th World Conference on NDT, Montreal, Canada* (2004).
- 8) Roach, D., Rackow, K. and Duvall, R., “Innovative use of adhesive interface characteristics to nondestructively quantify the strength of bonded joints”, *Proceedings of the 10th European conference on non-destructive testing, Moscow* (2010).
- 9) Ehrhart, B., Ecault, R., Touchard, F., Boustie, M., Berthe, L., Bockenheimer, C. and Valeske, B., “Development of a laser shock adhesion test for the assessment of weak adhesive bonded CFRP structures”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 52 (2014), pp.57–65.
- 10) Kinloch A. J., “Adhesion and adhesives”, *Chapman and Hall, London, UK* (1987), pp. 56–170.
- 11) Andrews, E. H. and Kinloch A. J., “Mechanics of adhesive failure I”, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, 332, (1973), pp. 385–399.
- 12) Fowkes, F. M., “Attractive forces at interfaces”, *Industrial and Engineering Chemistry*, 56 (1964), pp. 40–52.
- 13) Owens, D. K. and Wendt, R. C., “Estimation of the surface free energy of polymers”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 13, Issue 8 (1969), pp. 1741–1747.
- 14) Kaelble, D. H., “Dispersion-polar surface tension properties of organic solids”, *The Journal of Adhesion*, Vol. 2, Issue 2 (1970), pp.66–81.
- 15) Rabel W., “Einige aspekte der benetzungstheorie und ihre anwendung auf die untersuchung und veränderung

- der oberflächeneigenschaften von polymeren”, *Farbe und Lack*, Vol. 77, No. 10 (1971), pp. 997–1005. (in German)
- 16) Molitor, P., Barron, V. and Young, T., “Surface treatment of titanium for adhesive bonding to polymer composites: a review”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 21 (2001), pp. 129–136.
 - 17) Davis, M. and Bond, D., “Principles and practices of adhesive bonded structural joints and repairs”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 19 (1999), pp. 91–105.
 - 18) 堀内伸, 樹脂—金属異種材料複合体接合特性の評価試験方法の国際標準, 計測と制御, Vol. 54, No. 10 (2015), pp. 743–747.
 - 19) ASTM Standards D3165–07, Standard test method for strength properties of adhesives in shear by tension loading of single-lap-joint laminated assemblies, American Society for Testing and Materials, US (2007).
 - 20) MIL-HDBK-5J, “Metallic materials and elements for aerospace vehicle structures”, Department of Defence, US (2003), p. 5–53.
 - 21) 森本哲也, 杉本直, 加藤久弥, 原栄一, 安岡哲夫, 岩堀豊, 小笠原俊夫, 伊藤誠一, “JAXA 先進複合材料力学特性データベース”, 宇宙航空研究開発機構研究開発資料, JAXA-RM-14-004 (2015) pp. 168–177.
 - 22) Chou, S., “Finite element application for strength analysis of scarf-patch-repaired composite laminates”, MSc Thesis, Chung Yuan Christian University, Taiwan (1998), p. 80.
 - 23) Ojalvo, I. U. and Eidinoff, H. L., “Bond Thickness Effects upon Stresses in Single-Lap Adhesive Joints”, *AIAA Journal*, Vol. 16, No. 3 (1978), pp. 204–211.
 - 24) Flinn, B. and Phariss, M., “The effect of peel-ply surface preparation variables on bond quality”, FAA report DOT/FAA/AR-06/28 (2006).

宇宙航空研究開発機構研究開発報告 JAXA-RR-16-014
JAXA Research and Development Report

チタン合金及びCFRPに種々の表面処理を施した場合の濡れ性と表面形状評価
及び接着接合継手強度

Wettability, surface geometry and adhesively-bonded joint strength of various surface
treatments on titanium alloys or CFRP

発 行 国立研究開発法人 宇宙航空研究開発機構 (JAXA)
〒182-8522 東京都調布市深大寺東町7-44-1
URL: <http://www.jaxa.jp/>

発 行 日 平成29年2月15日
電 子 出 版 制 作 松枝印刷株式会社

©2017 JAXA

※本書の一部または全部を無断複写・転載・電子媒体等に加工することを禁じます。

Unauthorized copying, replication and storage digital media of the contents of this publication, text and images are strictly prohibited. All Rights Reserved.

