

宇宙航空研究開発機構研究開発報告

JAXA Research and Development Report

イトロ処理を適用した航空機アルミニウム合金塗装の 強度と耐環境性

Strength and environmental durability of aircraft coatings on an aluminum alloy with ITRO treatment

安岡 哲夫, 竹田 智

YASUOKA Tetsuo, TAKEDA Tomo

2021年1月

宇宙航空研究開発機構

Japan Aerospace Exploration Agency

目 次

概 要	1
1. 緒 言	2
2. イトロ処理を適用したアルミニウム合金基材の表面状態	3
2.1. イトロ処理法について	3
2.2. イトロ処理を適用したアルミニウム合金基材の表面観察	3
2.3. イトロ処理を適用したアルミニウム合金基材の FTIR 評価	3
3. イトロ処理を適用した航空機塗装の付着強度	5
3.1. 塗膜付着強度の評価方法	5
3.2. 試験結果と考察	6
3.3. 破面の FE-SEM 観察	7
4. イトロ処理を適用した航空機塗装の耐環境性	8
4.1. 規格に基づく耐環境性試験	8
4.2. 長期保管後の塗膜付着強度	10
5. 結 言	12
謝 辞	13
参考文献	13

イトロ処理を適用した航空機アルミニウム合金塗装の強度と耐環境性

安岡 哲夫^{*1}, 竹田 智^{*1}

Strength and environmental durability of aircraft coatings on an aluminum alloy with ITRO treatment

YASUOKA Tetsuo^{*1}, TAKEDA Tomo^{*1}

ABSTRACT

ITRO treatment has potential to be an innovative surface treatment for aircraft coatings because the treatment can be rapid, automated and clean. In this study, the surface conditions of aluminum alloy substrates with ITRO treatment, the initial adhesion strength of coated test pieces with ITRO treatment, and short-term and long-term environmental durability of coated test pieces were investigated. Scanning electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy were performed for analyzing substrate surfaces after ITRO treatment. Three points were revealed from the analyses: nanoparticles adhered to the surfaces; silicon dioxide, water, and silanol groups were contained on the surfaces; the amount of those chemicals on the surfaces increased with the number of treatments. Adhesion strength of coatings was evaluated by means of pull-off tests. As a result of the tests at initial conditions, the pull-off strength of coated test pieces with ITRO treatment was higher than that with only degreasing and with a flame treatment. Furthermore, just one-time ITRO treatment resulted in high strength comparable to that with a benchmark treatment, that is, a chromic acid anodizing treatment. Short-term environmental durability was evaluated by means of testing in Japanese Industrial Standards: heating tests, humidity tests, and hot wet and cold cycling tests. As a result, blistering or other defects was not observed on coated test pieces, in other words, they had sufficient environmental durability. Long-term environmental durability was evaluated by means of pull-off tests using coated test pieces stored in a dark place at room temperature for 600 days. The pull-off strength after long-term storage dropped to 40% of the initial strength. However, the pull-off strength recovered to the equivalent level to the initial strength after exposing the stored test pieces to vacuum and heat conditions at 125 °C.

Keywords: Surface treatment, Adhesion, Aluminum alloy, Pull-off tests, Aircraft coatings

概 要

イトロ処理法は、有害な化学物質を排出せず、高速処理可能かつ自動化可能であるため、航空機塗装における新たな塗装前表面処理となる可能性を有している。本研究では、アルミニウム合金基材にイトロ処理法を適用した場合の表面分析、塗装後の初期の塗膜付着強度評価、短期的および長期的な塗装の耐環境性評価を行った。基材の表面分析として電子顕微鏡観察およびフーリエ変換赤外分光法を行った。基材表面にはナノ粒子が付着していること、二酸化ケイ素、水、シラノール基が存在すること、それらの量は処理回数を増やすと増加すること、の3点が明らかとなった。塗膜付着強度評価はプルオフ試験により行った。初期状態では、イトロ処理を適用したテストピースのプルオフ強度は脱脂のみの場合および火炎処理

^{*} 2020年11月25日受付 (Received November 25, 2020)

^{*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)

の場合に比べて高く、1 回の処理でベンチマークであるアノダイズ処理に匹敵する強度を発現した。短期的な耐環境性評価として日本産業規格に基づく耐加熱性試験、耐湿性試験、耐湿潤冷熱繰返し性試験を行った。その結果、塗装テストピースに塗膜の膨れ等は認められず、十分な耐環境性を有することが示された。長期的な耐環境性評価として、600 日間室内暗所に保管した塗装テストピースのプルオフ試験を行った。その結果、イトロ処理を適用したテストピースのプルオフ強度は初期強度の 40%程度まで低下した。しかし、保管後のテストピースを 125 °C で真空加熱すると、初期強度と同等レベルまで回復した。

1. 緒 言

航空機胴体や主翼等の構造部材は、部材の腐食防止、紫外線劣化防止等のために塗装されるのが一般的である。塗装作業は、表面処理（下地処理）、プライマー適用（下塗り）、トップコート適用（上塗り）、装飾塗装と多くの工程を要し、設備コスト、人的コストが高くなるため、より低コストで作業できるプロセスが求められている。塗装作業のうち表面処理に着目すると、アルミニウム合金部材の塗装では一般的にアノダイズ処理もしくは化成皮膜処理が適用されているが、これら化学的な処理方法は処理・洗浄・乾燥と複数の工程を必要とする上、有害な化学物質を排出することから環境負荷も高い。複合材部材の塗装では表面処理として機械的研磨（サンディング）が一般的であるが、これはマニュアル作業となり工数がかさむ。また、塗膜劣化により定期的な実施される塗装除去・再塗装作業においても同様の課題がある。したがって、コストと環境負荷の低減を実現する、クリーンで迅速かつ自動化された新たな表面処理法が求められている。

航空業界では新たな表面処理法としてレーザー照射法と大気圧プラズマ処理法が注目されており、これらは特に接着前処理としての適用が検討されている¹⁻¹¹⁾。これらの研究は多くが複合材を対象としている。新設計機体においては複合材の適用が拡大しているものの、アルミニウム合金は今なお既存旅客機の主要材料である。アルミニウム合金基材へのレーザー照射法と大気圧プラズマ処理法は、塗装を剥がす手段として研究されているが^{12,13)}、塗装前表面処理を対象とした研究は少ない。Polini らは大気圧プラズマ処理法によりアルミニウム合金へのプライマーの付着が強化されたことを報告している¹⁴⁾。

レーザー照射法と大気圧プラズマ処理法以外についても、新たな航空機塗装前表面処理法となる可能性がある。著者らはこれまでにチタン合金の接着接合継手について、いくつかの表面処理法を適用し比較した結果、イトロ処理法が良好な濡れ性と高い接合強度を発現することを報告した¹⁵⁾。また複合材接着接合継手についても、イトロ処理法が高い接合強度を発現することを報告した¹⁶⁾。イトロ処理法^{17,18)}は火炎処理の一種であり、ケイ素系特殊改質剤を含む液化石油ガス（Liquefied Petroleum Gas, LPG）を燃焼させ、表面にシリカを形成する表面処理法である。イトロ処理法は自動車部品の処理やガラス瓶のラベル接着に実際に適用されているが、航空業界では適用事例はない。イトロ処理法は、有害な化学物質を排出せず、高速処理可能かつ自動化可能であるため、新たな塗装前表面処理となる可能性がある。しかし、著者らを除いてイトロ処理法に関する研究報告は少ない。小川¹⁹⁾は、イトロ処理後のポリプロピレン基材の接着結合強度が、通常の火炎処理後の接着接合強度を上回っていると報告している。しかし、アルミニウム合金基材にイトロ処理法を適用した場合の塗装付着性能は検討されていない。また、イトロ処理後の表面化学構造は解明されていない。

本研究では、アルミニウム合金基材にイトロ処理法を適用した場合の塗膜付着強度とその耐環境性を評価した。最初に、イトロ処理法を適用したアルミニウム合金基材表面について、表面観察と化学構造評価を行った。次に、イトロ処理法を適用したアルミニウム合金の塗装について、塗膜付着強度を実験的に評価した。そして、短期的、長期的それぞれの観点から環境曝露を行い、イトロ処理法を適用したアルミニウム合金塗装の耐環境性について評価した。

2. イトロ処理を適用したアルミニウム合金基材の表面状態

2.1. イトロ処理法について

イトロ処理法（株式会社イトロ）は、ケイ素系特殊改質剤を含む LPG を燃焼させた火炎に被処理材を通過させることで、非処理材表面を酸化させるとともに、化学反応により易接着性物質であるシリカを生成し表面に付着させる技術である。イトロ処理パラメータとしては、空気とガスの混合比、流量、ケイ素系特殊改質剤の添加量、処理回数（被処理材の火炎通過回数）、処理速度（被処理材の火炎通過速度）、火炎バーナーと被処理材間距離等があげられる。このうち、著者らは処理回数によって複合材接着結合継手の強度が変化することを明らかにしている¹⁶⁾。本研究においても処理回数（N）のみを変化させ、他のパラメータは固定して評価することとした。

2.2. イトロ処理を適用したアルミニウム合金基材の表面観察

イトロ処理を適用したアルミニウム合金基材の表面観察を実施した。表面観察は、電界放出型走査電子顕微鏡（Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, S-4700, 日立製作所）を用いて行った。基材としてアルミニウム合金（2024-T3 AlClad, AMS-QQ-A-250/5）を用意した。これはクラッド材であり表面は純アルミニウムである。基材表面をメチルエチルケトン（Methyl Ethyl Ketone, MEK）で脱脂し、その後さまざまな処理回数（N=1, 6, 12, 18, 30）でイトロ処理を適用した。比較のため、脱脂のみのサンプルも用意した。肉眼で見る限り、イトロ処理の前後で基材表面の色、質感に変化はなかった。

図 1 にイトロ処理後の基材表面の FE-SEM 画像を示す。イメージングモードは二次電子像と反射電子像の混合である。脱脂のみの画像に見られるように、基材表面には元からある程度の凹凸形状や縞模様が存在した。基材にイトロ処理を適用すると、表面がランダムなモザイクパターンまたはスペckルパターンのような粒状様相になった。これはナノサイズの粒子が付着しているためと推察される。ナノ粒子のサイズは処理回数を 1, 6, 12 と増やすにしたがって大きくなるように見える一方、処理回数 12, 18, 30 の表面の様相は類似していた。

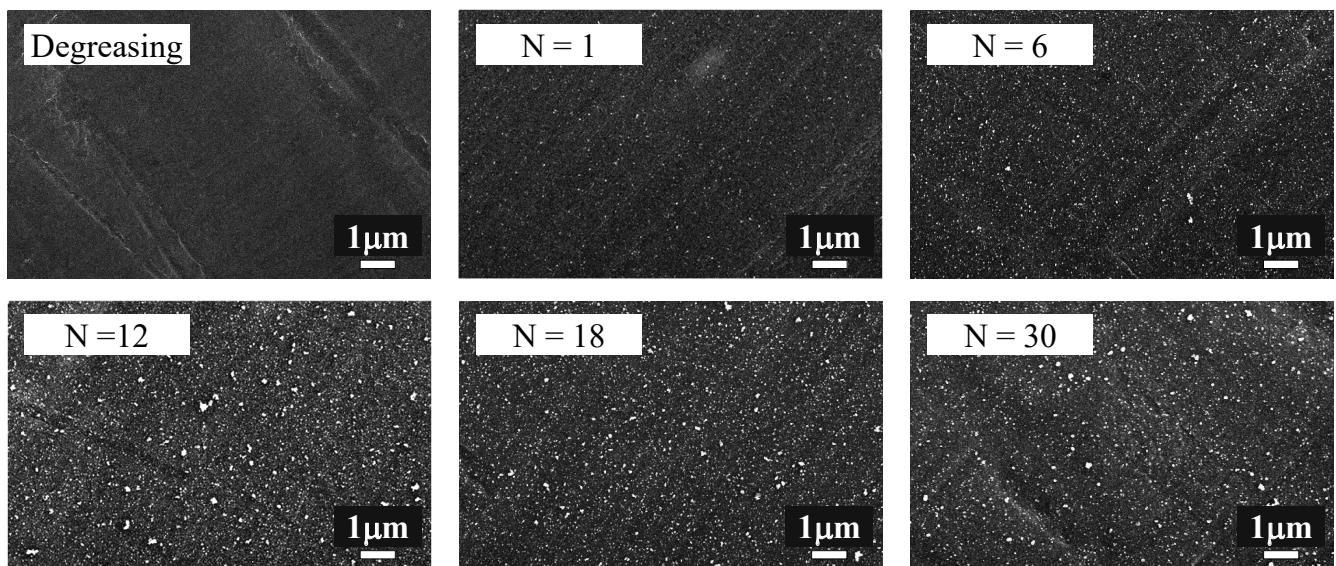


図 1 イトロ処理を適用したアルミニウム合金基材の表面状態。

2.3. イトロ処理を適用したアルミニウム合金基材の FTIR 評価

イトロ処理を適用したアルミニウム合金基材表面の化学構造を評価するため、フーリエ変換赤外分光法（Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR）による分析を行った。基材としてアルミニウム合金（2024-T3 AlClad, AMS-QQ-A-250/5）を用意した。基材表面を MEK で脱脂し、その後イトロ

処理 (N=6, 12, 30) を適用した. 比較のため, 脱脂のみのサンプルも用意した. FTIR 分析 (TENSOR II, Bruker Corporation) は高感度反射法 (Reflection Absorption Spectroscopy) で行い, 入射角は 78° , 積算 256 回, 分解能は 4 cm^{-1} である. それぞれの処理回数について 1 つのサンプルを用意し, 1 つのスペクトルを得た.

図 2a に測定結果のスペクトルを示す. SiO_2 (二酸化ケイ素) および H_2O (吸着水と想定される) に帰属されるいくつかのピークが観察された. ここで, 940 cm^{-1} 付近のピークは, Si-OH 基 (シラノール基) のピークと, もとから基材表面に存在するアルミニウム酸化物のピークが重複する領域である. そこでイトロ処理のスペクトルと脱脂のみのスペクトルの差スペクトルをとることで, アルミニウム酸化物のピークを除いた. 図 2b にその結果を示す. 基材表面には SiO_2 , H_2O , Si-OH 基が存在し, これらのピークの大きさ (吸光度) は処理回数の増加に従って増加した. これは処理回数の増加により, 各化学構造の存在量が増加していることを意味している. すなわち, イトロ処理回数を増やすことでシリカ等表面付着物の量が増えると考えられる. なお, Si-OH 基は水素結合を生じ得るため, イトロ処理の結合メカニズムに影響している可能性がある.

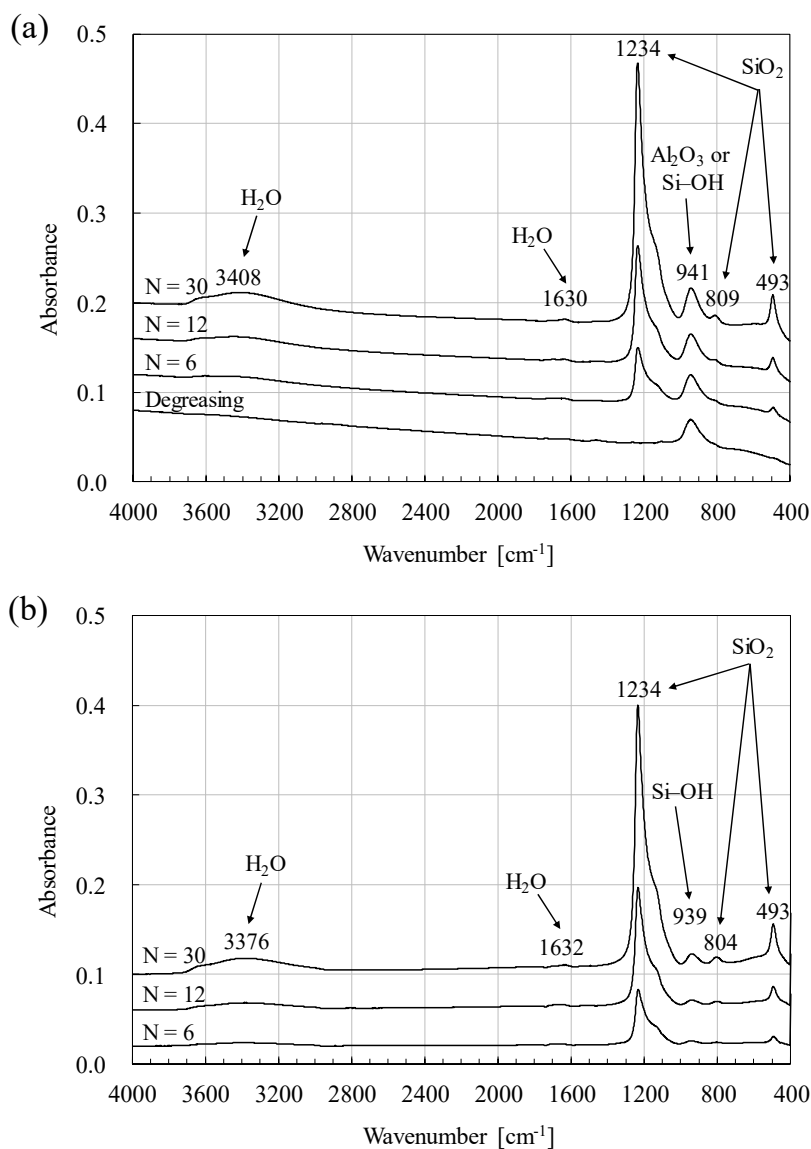


図2 イトロ処理を適用したアルミ合金基材の FTIR スペクトル.

(a) 測定結果スペクトル. (b) 差スペクトル. 見やすいようスペクトルはオフセット表示している.

3. イトロ処理を適用した航空機塗装の付着強度

3.1. 塗膜付着強度の評価方法

塗装部材の塗膜付着強度を評価する試験として、広く用いられているのはテープ付着試験（JIS K 5600-5-6, ASTM D3359 等）とプルオフ試験（JIS K 5600-5-7, ISO4624 等）である。テープ付着試験は定量的な評価が難しいため、本研究ではプルオフ試験により評価を行った。

プルオフ試験（図 3a）とは、図 3b に示すように、ドリーと呼ばれるジグを塗膜表面に接着剤で取り付け、それをローディングモジュールにより塗装面に対して垂直に引張り、破壊時の荷重を計測する試験である。表面処理の特性を得るためには、図 3c に示すように、表面処理界面（塗膜と基材の界面）で破壊する形態が望ましい。仮に接着剤部分での破壊が起きると、表面処理面の強度的評価が難しくなる。

テストピースは次の手順で作製した。基材はアルミニウム合金（2024-T3 AlClad, AMS-QQ-A-250/5）で、ひとつのテストピースの寸法は305 mm × 305 mm × 1.27 mmである。表面処理として、基材をMEKで脱脂し、その後イトロ処理（N=1, 6, 12, 18）を適用した。ベンチマークとして、航空機アルミニウム合金の表面処理法として広く利用されているクロム酸アノダイズ処理（MIL-A-8625 Type I Class 1 純水封孔処理）を適用したテストピースも作製した。また参考のため、脱脂のみのテストピース、脱脂および火炎処理（N=12）を行ったテストピースも準備した。表面処理の後、48時間以内にエポキシ系プライマー（CA7233, PPG Industries, Inc.）の塗布を行って乾燥させた。塗装及び塗料の要求はMIL-PRF-23377に従った。トップコートは塗布されていない。作製したテストピースについて、塗膜表面を#400研磨紙により機械研磨し、高強度エポキシ接着剤（DP410, 3M Company）を用いてドリーを接着した。テストピースは作製して21日後に試験に供された。

ドリーを取り付けた接着剤が十分に硬化した後、プルオフ試験装置（PosiTest AT-A, DeFelsko Corporation）を用いてプルオフ試験（JIS K 5600-5-7:1999）を行った。試験は室温環境で行った。プルオフ試験による付着強度は、次の式で定義されるプルオフ強度で評価される。

$$S = P_F / A \quad (1)$$

ここで、 S はプルオフ強度[MPa]、 P_F は破壊荷重[N]、 A はドリー接着面積[mm²]である。本試験においては、ドリー直径は 20 mm であり、 A は 314 mm² である。試験数は、各テストピースにつき 5 回であり、その平均値を算出した。

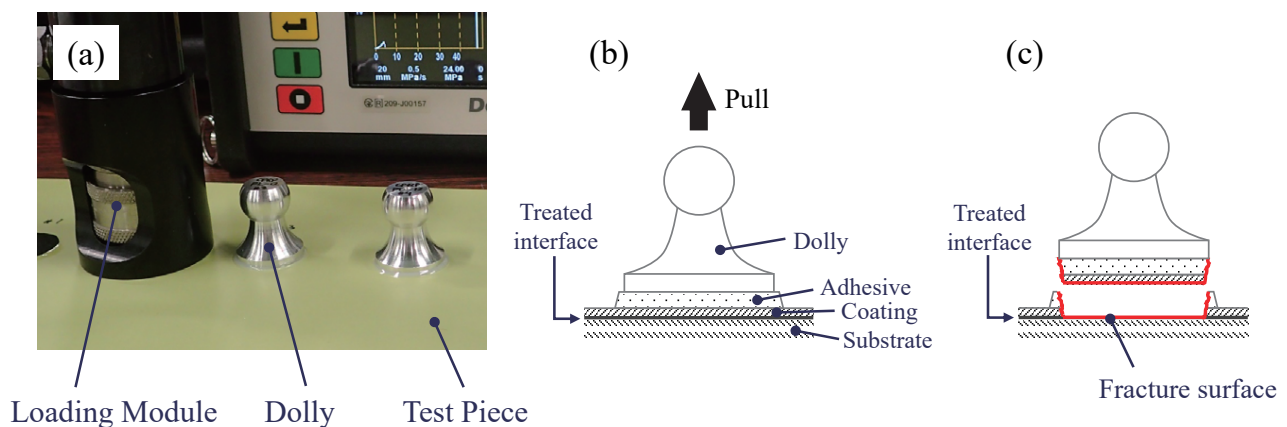


図 3 プルオフ試験。(a) プルオフ試験実施の様子。(b) テストピース断面図とドリー周りの構成。(c) 界面付着強度評価のために望ましい破壊形態。

3.2. 試験結果と考察

試験結果を図 4 に示す。いずれの試験結果も、表面処理界面（塗膜と基材の界面）で破壊する形態であった。イトロ処理を 1 回行うことで、ベンチマークであるアノダイズ処理に匹敵するプルオフ強度を発現した。さらに処理回数を増やした N=6, 12, 18 では、N=1 の結果に比べてプルオフ強度は同等かわずかに高い。一方、脱脂のみの場合と火炎処理の場合は十分な付着強度を発現しなかった。このことから、イトロ処理による被処理材表面へのシリカ形成が塗膜付着強度の向上に寄与していると推察できる。

プルオフ試験後のテストピース基材側破面の写真を図 5 に示す。脱脂のみの場合と火炎処理の場合は、完全な界面破壊の様相を示していた。イトロ処理 N=6, 12, 18 のテストピース破面は、白っぽい薄膜で覆われていた。N=1 のテストピース破面は、高いプルオフ強度を発現しているものの、肉眼では白っぽい薄膜を確認することはできなかった。アノダイズ処理のテストピース破面は白色であるが、これはアノダイズ処理によって形成された酸化皮膜の色である。この破面上に薄膜が付着しているかどうかは、肉眼では判断できなかった。

1 回の処理でアノダイズ処理と同等の付着強度を得られたことは着目すべきポイントである。すなわち、実用上問題ないレベルの付着強度に到達しており、また 1 回の処理で済むことから簡便高速に処理を遂行することができ、作業コスト削減に大きく寄与することから、従来の表面処理法を置き換える新たな表面処理技術となる可能性を有している。

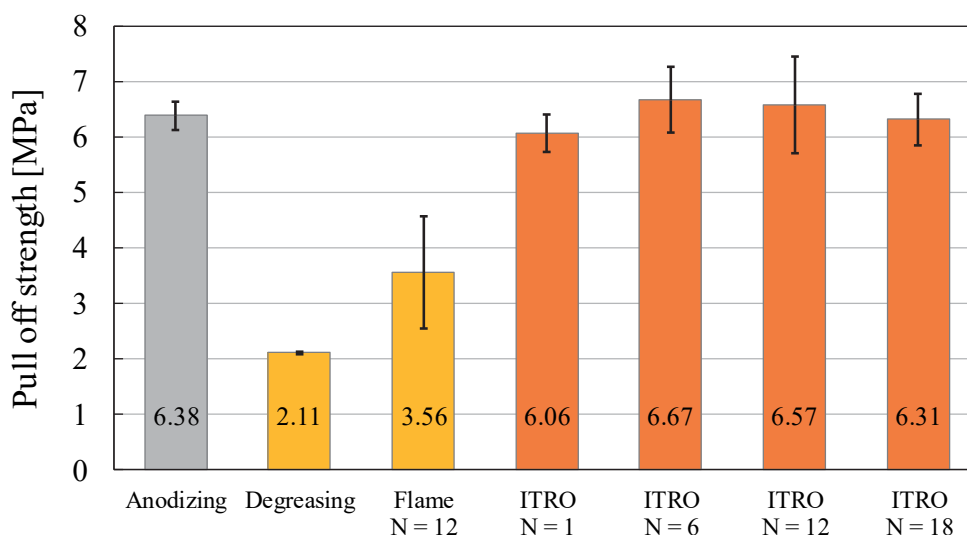


図 4 塗装テストピースのプルオフ試験結果。図中の数字は試験平均値であり、エラーバーは標準偏差を示す。

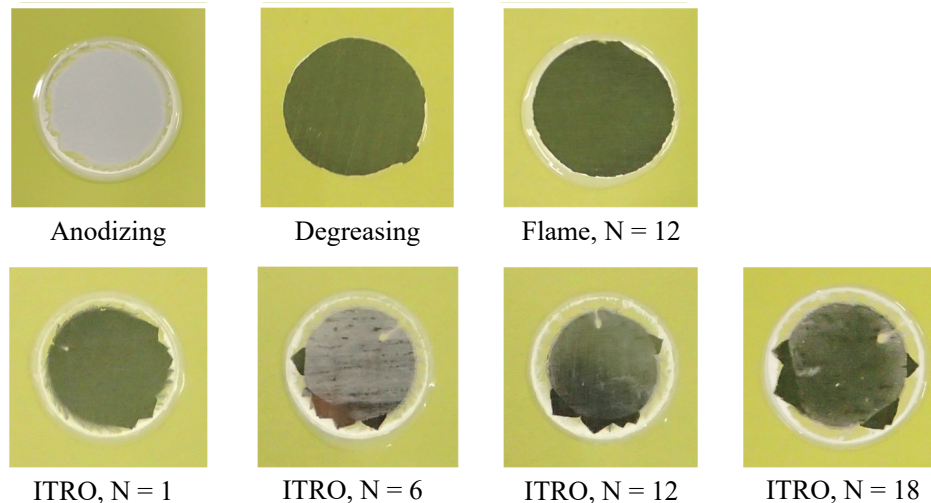


図5 プルオフ試験後の基材側破面．各条件の代表例を示す．

3.3. 破面の FE-SEM 観察

FE-SEM (S-4700, 日立製作所) を用いて、脱脂のみのテストピースと、N=1, 6, 12 のイトロ処理テストピースについてプルオフ試験後の破面観察を行った．イメージングモードは二次電子像と反射電子像の混合である．

図6に基材側の破面画像を示す．脱脂のみの破面については特筆すべき様相は観察されなかった．イトロ処理の破面は、いずれの破面もイトロ処理によるナノ粒子と思われる粒状様相が確認されたほか、バルク形態の物体が観察された．これは塗装を実施しない場合の表面様相（図1）では観察されなかったもので、塗膜樹脂が基材側破面に残留しているためと考えられる．N=6, 12 の破面ではバルク形態の物体が顕著に観察され、N=1 では少なかった．この残留樹脂は、肉眼で確認した白っぽい薄膜に対応していると考えられる．

図7にドリ側破面画像を示す．脱脂のみの破面については、比較的平坦な様相であった．なお、色の白い領域は塗料に添加されているフィラーである．イトロ処理 N=1 の破面は、比較的平坦な面に無数の穴が生じている様相であった．さらに、N=6, 12 の破面においても穴が観察され、穴はより大きくなっていた．図6の様相と合わせて考えると、破壊進展時に塗膜樹脂そのものを破壊する程度のエネルギーが付与されたと考えられる．一方脱脂のみの破面は、見る限り基材と塗膜の界面で分離しており、プルオフ強度も小さかった．すなわち、基材にイトロ処理を適用することで、基材と塗膜の界面を強化し、プルオフ強度を向上させることができたといえる．

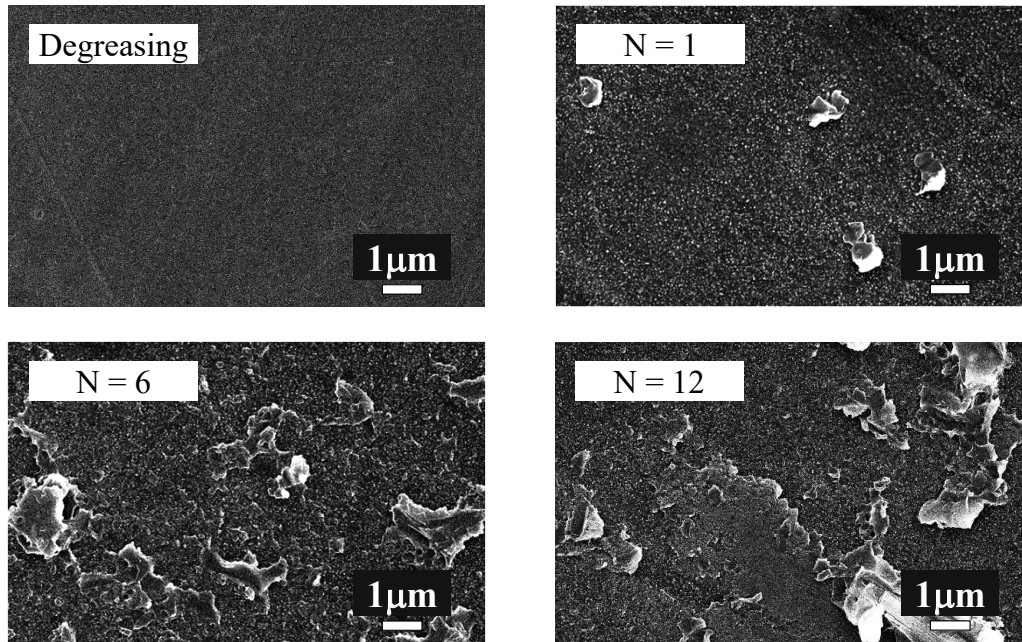


図6 プルオフ試験後の基材側破面のFE-SEM画像.

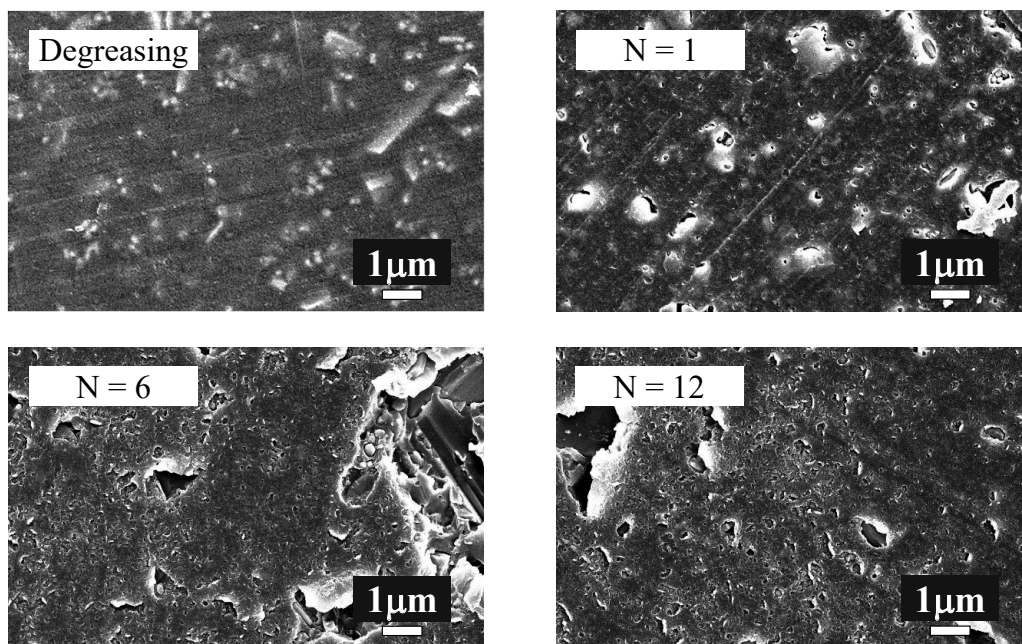


図7 プルオフ試験後のドリー側破面のFE-SEM画像.

4. イトロ処理を適用した航空機塗装の耐環境性

4.1. 規格に基づく耐環境性試験

塗装の耐環境性を評価するいくつかの試験方法が定められている。日本産業規格（Japanese Industrial Standards, JIS）に定められる“JIS K 5600 塗料一般試験方法”においては、耐環境性試験に該当するものとして、塗膜の耐液体性、耐加熱性、耐中性塩水噴霧性、耐湿性、耐湿潤冷熱繰返し性、屋外暴露耐候性、促進耐候性等の試験法が定められている。これらの試験は、いずれも塗装した

基材を試験環境下に一定時間曝露し、あるいはいくつかの環境曝露を一定のサイクル繰り返し、それにより生じる塗膜の膨れ、割れ、さび、剥がれ、白化や変色等の状態から耐環境性を評価する。本研究では、これらの試験のうち、表面処理界面（塗膜と基材の界面）に物理的・化学的影響を与えることが想定される次の試験を実施した。

1. 耐加熱性試験 : JIS K 5600-6-3:1999 耐加熱性試験
2. 耐湿性試験 : JIS K 5600-7-2:1999 耐湿性試験（連続結露法）
3. サイクル試験 : JIS K 5600-7-4:1999 耐湿潤冷熱繰り返し性試験

テストピースの基材はアルミニウム合金（2024-T3 AlClad, AMS-QQ-A-250/5）で、ひとつのテストピースの寸法は150 mm × 70 mm × 1.27 mmである。表面処理として、基材をMEKで脱脂し、その後イトロ処理（N=1, 12）を適用した。ベンチマークとして、クロム酸アノダイズ処理（MIL-A-8625 Type I Class 1 純水封孔処理）を適用したテストピースも作製した。表面処理の後、48時間以内にエポキシ系プライマー（CA7233, PPG Industries, Inc.）の塗布を行って乾燥させた。塗装及び塗料の要求はMIL-PRF-23377に従った。なお、規格上のプライマー塗膜厚は15–23 μmである。トップコートは塗布されていない。また、テストピースエッジからの吸水による影響を排除するため、エッジ部は樹脂被覆を施した。テストピースは作製して約60日間室内暗所に保管され、その後試験に供された。

試験方法は次のとおりである。耐加熱性試験は、恒温槽（ETAC HISPEC, 楠本化成株式会社）を用いて大気圧環境でテストピースを 125 °C に加熱し 24 時間保持した。耐湿性試験は、湿潤試験機（CT-BT, スガ試験機株式会社）を用いてテストピース試験面を 40 °C、裏面を 23 °C と温度差を設けることで連続的に結露させ、240 時間保持した。サイクル試験は、湿潤試験機（CT-3, スガ試験機株式会社）による湿潤状態（50 °C/95%RH × 18 時間）、恒温槽（ETAC HIFLEX Keyless, 楠本化成株式会社）による低温状態（−20 °C × 3 時間）、そして標準状態（23 °C/50%RH × 3 時間）を順に曝露して 1 サイクルとし、これを 10 サイクル実施した。テストピース数は、表面処理条件と試験条件の組み合わせ毎に 3 つずつ用意した。

図 8 に耐加熱性試験後の、図 9 に耐湿性試験後の、図 10 にサイクル試験後のテストピース写真をそれぞれ示す。いずれも試験前の状態から変化はなく、塗膜の膨れ、割れ、さび、剥がれ、白化や変色等は認められなかった。イトロ処理を適用したアルミニウム合金塗装は、本試験条件においては十分な耐環境性を有することが示された。

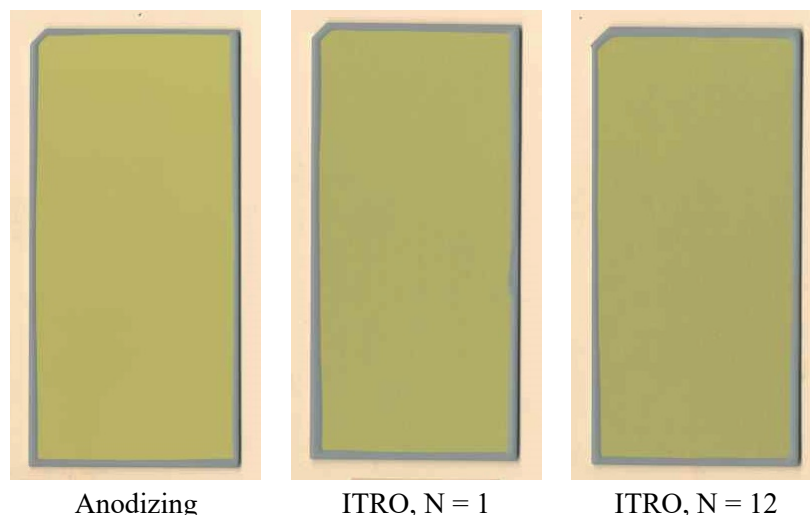


図 8 耐加熱性試験後のテストピースの状態。各条件の代表例を示す。

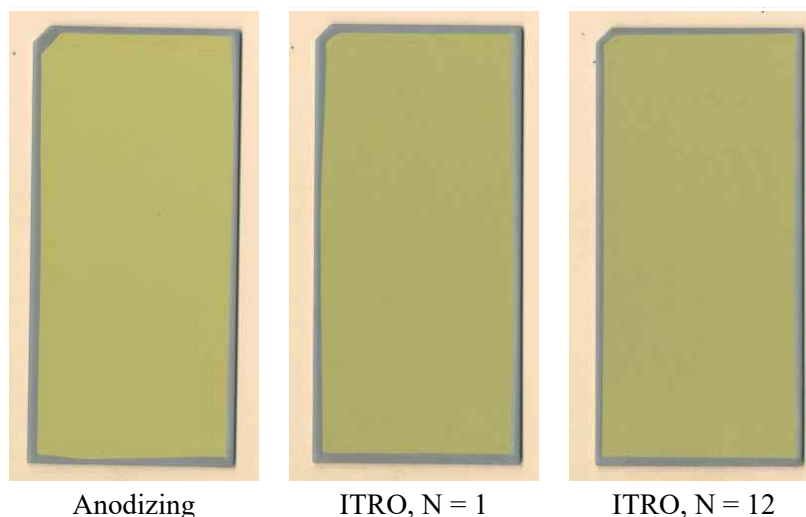


図 9 耐湿性試験後のテストピースの状態. 各条件の代表例を示す.

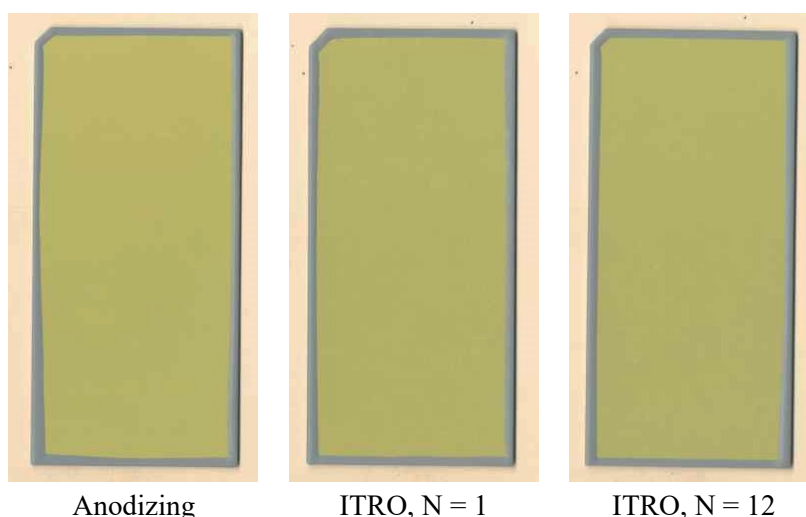


図 10 サイクル試験後のテストピースの状態. 各条件の代表例を示す.

4.2. 長期保管後の塗膜付着強度

前項で示した通り、イトロ処理を適用した塗装が一定の耐環境性を有することは示されたが、これは最大240時間（10日）という短期間の評価である。そこで、より長期間の耐環境性について評価を行った。

テストピースの基材はアルミニウム合金（2024-T3 AlClad, AMS-QQ-A-250/5）で、ひとつのテストピースの寸法は150 mm × 100 mm × 1.27 mmである。表面処理として、基材をMEKで脱脂し、その後イトロ処理（N=1, 12）を適用した。ベンチマークとして、クロム酸アノダイズ処理（MIL-A-8625 Type I Class 1 純水封孔処理）を適用したテストピースも作製した。表面処理の後、48時間以内にエポキシ系プライマー（CA7233, PPG Industries, Inc.）の塗布を行って乾燥させた。塗装及び塗料の要求はMIL-PRF-23377に従った。トップコートは塗布されていない。

テストピースは作製後、汚れが付かないようやわらかい紙で包んで室内暗所に保管し、600日経過するまで長期保管した。保管場所は温湿度管理下ではなく、一般的なオフィス環境であり、室温（0–40°C程度と想定）である。長期保管後、一部のテストピースについては追加の環境曝露として真空加熱試験を行った。加熱は恒温槽（DP33, ヤマト化学株式会社）を用いて125°C／真空環境で24時間行った。

保管後および真空加熱試験後、テストピース塗膜表面を#400研磨紙により機械研磨し、高強度エ

ポキシ接着剤（DP410, 3M Company）を用いてドリリーを接着した。接着剤が十分に硬化した後、プルオフ試験装置（PosiTest AT-A, DeFelsko Corporation）を用いてプルオフ試験（JIS K 5600-5-7:1999）を行った。試験は室温環境で行った。試験数は、各テストピースにつき5回であり、その平均値を算出した。

試験結果を図 11 に示す。初期強度（初期状態）は 3 節で実施したプルオフ試験の結果である。長期保管後の結果を見ると、いずれの表面処理条件においてもプルオフ強度の低下がみられた。しかし、アノダイズ処理はその程度が小さかったのに対し、イトロ処理のテストピースは初期強度の 40% 程度まで低下した。次に、長期保管後に真空加熱試験を実施した結果を見ると、いずれの表面処理条件においても初期強度と同等レベルのプルオフ強度を示した。これは長期保管によって塗膜付着強度が低下しても、真空加熱により強度回復が可能であることを意味している。

FE-SEM（S-4700, 日立製作所）を用いて、イトロ処理のテストピースについてプルオフ試験後の破面観察を行った。イメージングモードは二次電子像と反射電子像の混合である。図 12 に長期保管後のプルオフ試験破面の FE-SEM 画像を示す。基材側破面にはイトロ処理によるナノ粒子と思われる粒状様相が確認されるものの、初期状態の破面（図 6）で見られたバルク形態の物体が見られなかった。ドリリー側破面についても、細かな穴は確認されるもののそのサイズはごく小さい。基材側にナノ粒子が残留していることから、基材とナノ粒子は十分な付着性を有するとみられる。また、アノダイズ処理の場合のプルオフ強度低下が大きくないことから、長期保管による塗膜そのものの劣化は限定的である。すなわち、長期保管時の何らかの要因によってナノ粒子と塗膜の付着性が低下し、プルオフ強度の顕著な低下を引き起こしたと考えられる。

図 13 に長期保管後に真空加熱試験を行った場合のプルオフ試験破面の FE-SEM 画像を示す。N = 1 の場合は、真空加熱を実施しない場合（図 12）と様相が似るが、基材側破面では細かな樹脂バルクが、ドリリー側破面では穴が点在しており、ナノ粒子と塗膜の付着性が向上していることが示唆される。事実、プルオフ強度も増加している。N = 12 の場合は、基材側破面で大きな塗膜バルクが確認され、またドリリー側も塗膜が抉れており、初期状態の試験結果と同じく、破壊進展時に塗膜樹脂そのものを破壊する程度のエネルギーが付与されたと考えられる。

本研究ではテストピースを室内暗所に保管していた。長期保管の劣化要因としては、空気中から侵入する酸素および水、あるいは温度に起因する化学変化が考えられる。真空加熱によりプルオフ強度が回復する可逆的現象であることから、例えば長期保管時に吸湿し、表面処理界面に水が吸着して強度が低下、真空加熱で除湿されて強度が回復した、というような仮説も考えられる。しかし真空加熱時に異なる化学反応が生じた可能性も残されており、現段階では判断できない。

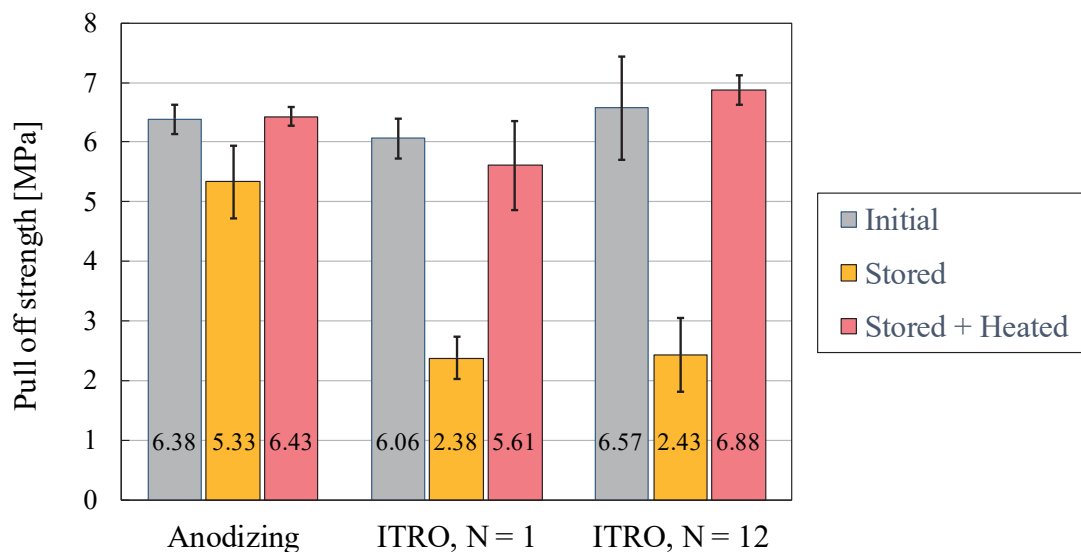


図 11 長期保管後の塗装テストピースのプルオフ試験結果。図中の数字は試験平均値であり、エラーバーは標準偏差を示す。

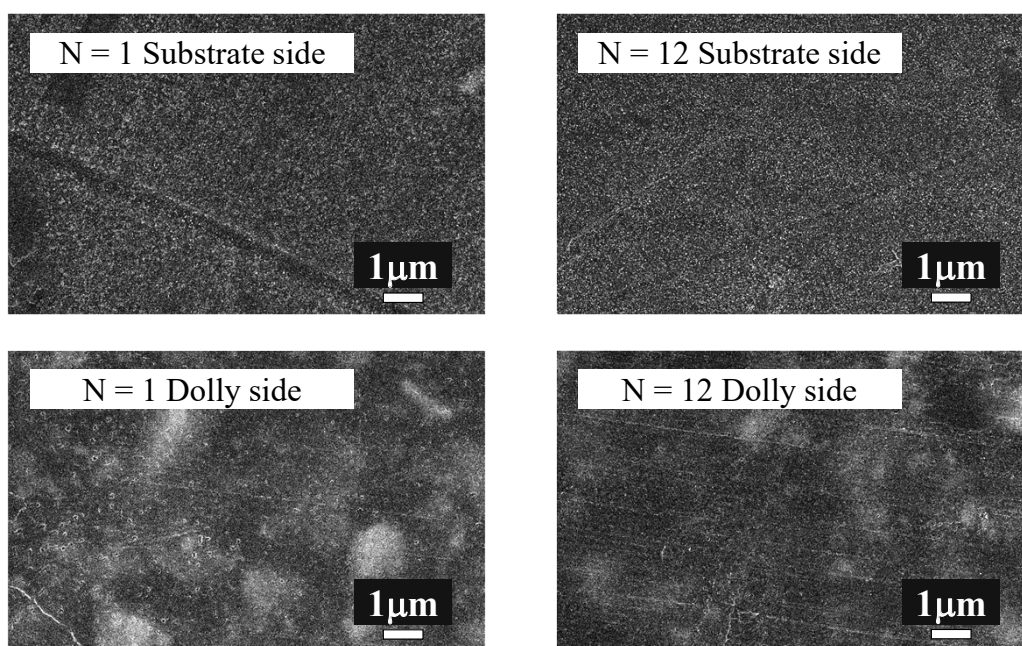


図 12 長期保管後のプルオフ試験破面の FE-SEM 画像.

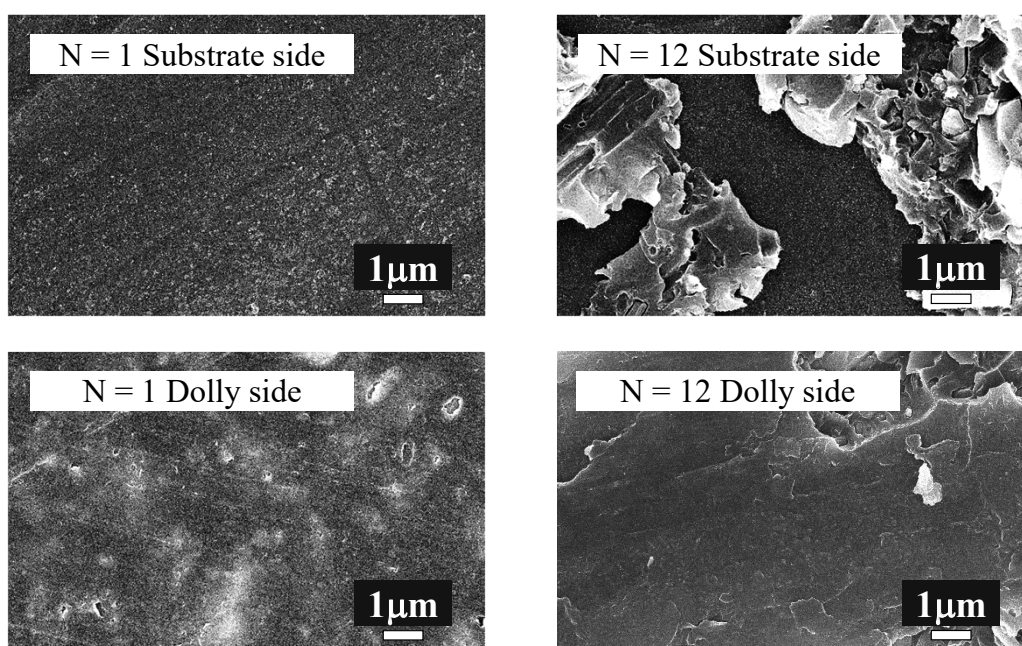


図 13 長期保管後に真空加熱試験を行った場合のプルオフ試験破面の FE-SEM 画像.

5. 結 言

イトロ処理法は、有害な化学物質を排出せず、高速処理可能かつ自動化可能であるため、航空機塗装における新たな塗装前表面処理となる可能性がある。本研究では、アルミニウム合金基材にイトロ処理法を適用した場合の塗膜付着強度とその耐環境性を評価した。得られた知見は次のとおりである。

イトロ処理法を適用したアルミニウム合金基材表面の FE-SEM 画像は粒状様相を示しており、イトロ処理によりナノ粒子が生成し付着したと推察された。FTIR により基材表面を分析したところ、基材表面には SiO_2 , H_2O , Si-OH 基が存在し、処理回数を増やすとこれらの存在量は増加した。

イトロ処理法を適用したアルミニウム合金塗装テストピースのプルオフ強度は、脱脂のみの場合および火炎処理の場合に比べて高く、1 回の処理でベンチマークであるクロム酸アノダイズ処理に匹敵する強度を発現した。1 回のイトロ処理で実用上問題ないレベルの付着強度に到達し、簡便高速に処理を遂行できることから、イトロ処理は新たな塗装前表面処理となりうることが示された。

イトロ処理法を適用したアルミニウム合金塗装テストピースについて、規格に基づいた方法で耐加熱性試験、耐湿性試験、耐湿潤冷熱繰返し性試験を行った結果、塗膜の膨れ等は認められず、短期的には十分な耐環境性を有することが示された。より長期的な耐環境性評価のため、室内暗所に 600 日保管したところ、イトロ処理法を適用した塗装テストピースのプルオフ強度は初期状態の 40%程度まで低下した。しかし、その後テストピースを 125 °C で真空加熱すると、プルオフ強度は初期状態と同等レベルまで回復した。

謝 辞

本研究の耐環境性試験遂行にあたっては、一般財団法人日本塗料検査協会の関島竜太氏および石塚敦氏にご尽力をいただいた。ここに謝意を表する。

参考文献

- 1) F. L. Palmieri, K. A. Watson, G. Morales, T. Williams, R. Hicks, C. J. Wohl, J. W. Hopkins and J. W. Connell, "Laser ablative surface treatment for enhanced bonding of Ti-6Al-4V alloy", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5 (2013), pp. 1254–1261.
- 2) P. Molitor and T. Young, "Adhesives bonding of a titanium alloy to a glass fibre reinforced composite material", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 22 (2002), pp. 101–107.
- 3) B. Rauh, S. Kreling, M. Kolb, M. Geistbeck, S. Boujenfa, M. Suess and K. Dilger, "UV-laser cleaning and surface characterization of an aerospace carbon fibre reinforced polymer", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 82 (2018), pp. 50–59.
- 4) Q. Benard, M. Fois, M. Grisel, P. Laurens and F. Joubert, "Influence of the polymer surface layer on the adhesion of polymer matrix composites", *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 22 (2009), pp. 51–61.
- 5) F. L. Palmieri, M. A. Belcher, C. J. Wohl, K. Y. Blohowiak and J. W. Connell, "Laser ablation surface preparation for adhesive bonding of carbon fiber reinforced epoxy composites", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 68 (2016), pp. 95–101.
- 6) T. Yokozeki, M. Ishibashi, Y. Kobayashi, H. Shamoto and Y. Iwahori, "Evaluation of adhesively bonded joint strength of CFRP with laser treatment", *Advanced Composite Materials*, 25 (2016), pp. 317–327.
- 7) R. J. Zaldivar, H. I. Kim, G. L. Steckel, J. P. Nokes and B. A. Morgan, "Effect of processing parameter changes on the adhesion of plasma-treated carbon fiber reinforced epoxy composites", *Journal of Composite Materials*, 44 (2010), pp. 1435–1453.
- 8) F. Fischer, D. Blass, S. Kreling and K. Dilger, "Atmospheric-pressure plasma and UV-Laser radiation – a comparison for surface pre-treatment of CFRP", 16th European Conference on Composite Materials (ECCM16), Seville, Spain, 2014.
- 9) J. S. Serrano, A. U. Fernández, S. L. Ureña and T. B. Varela, "New approach to surface preparation for adhesive bonding of aeronautical composites: atmospheric pressure plasma. Studies on the pre-treatment lifetime and durability of the bondline", 16th European Conference on Composite Materials (ECCM16), Seville, Spain, 2014.
- 10) N. Encinas, B. R. Oakley, M. A. Belcher, K. Y. Blohowiak, R. G. Dillingham, J. Abenojar and M. A. Martínez, "Surface modification of aircraft used composites for adhesive bonding", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 50 (2014), pp. 157–163.
- 11) H. Akiyama, K. Hasegawa and N. Yamazaki, "Plasma surface treatment for adhesive-bonding of composite structure", 17th US-Japan Conference on Composite Materials, Sapporo, Japan, 2016.

- 12) P. Yancey, “Atmospheric plasma depainting”, ASETSDefense 2014: Sustainable Surface Engineering for Aerospace and Defense, Fort Myer, VA, 2014.
- 13) G. Mongelli and T. Naguy, “Laser depaint technology for aerospace applications”, NDIA Environment, Energy Security & Sustainability (E2S2) Symposium & Exhibition, New Orleans, LA, 2011.
- 14) W. Polini and L. Sorrentino, “Adhesion of a protective coating on a surface of aluminium alloy treated by air cold plasma”, International Journal of Adhesion and Adhesives, 27 (2007), pp. 1–8.
- 15) 安岡哲夫, 竹田智, 星光, 杉本直, 岩堀豊, “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”, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-16-014 (2017), pp. 1–24.
- 16) T. Takeda, T. Yasuoka, H. Hoshi, S. Sugimoto and Y. Iwahori, “Effectiveness of flame-based surface treatment for adhesive bonding of carbon fiber reinforced epoxy matrix composites”, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 119 (2019), pp. 30–37.
- 17) 株式会社仲田コーティング, 株式会社イシマツト・ジャパン, 松野竹己, 森泰浩, 立体的装飾体および立体的装飾体の製造方法, 再表 2004/014989, 2004-2-19.
- 18) 株式会社イトロ技術研究所, 森泰浩, 固体物質の表面改質装置およびそれを用いた表面改質方法, 特開 2008-050629, 2008-03-06.
- 19) 小川俊夫, “プラスチックの表面処理と接着”, 共立出版, 2016, pp. 99–107.

宇宙航空研究開発機構研究開発報告 JAXA-RR-20-003

JAXA Research and Development Report

イトロ処理を適用した航空機アルミニウム合金塗装の強度と耐環境性

Strength and environmental durability of aircraft coatings on an aluminum alloy with ITRO treatment

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 2021年1月22日
電 子 出 版 制 作 松枝印刷株式会社

※本書の一部または全部を無断複写・転載・電子媒体等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.

