

## 研究論文

## CFRP 接着における weak bond の発生メカニズム

森本 哲也<sup>\*1</sup>, 藤本 明弘<sup>\*2</sup>, 加藤 久弥<sup>\*1</sup>, 熊澤 寿<sup>\*1</sup>

(2019 年 11 月 7 日受付)

## Mechanism of Weak Bond Formation in CFRP Adhesive Joints

Tetsuya MORIMOTO,<sup>\*1</sup> Akihiro FUJIMOTO,<sup>\*2</sup> Hisaya KATOH<sup>\*1</sup> and Hisashi KUMAZAWA<sup>\*1</sup>

(Received November 7, 2019)

**Abstract:** This work aims to explain the mechanisms of weak bond formation in CFRP epoxy adhesive joints by studying aqueous NaCl mist contamination. First, a mechanism of epoxy ring consumption by  $\text{Cl}^-$  ion was proposed to explain the reduction in covalent bond density at the adhesion interphase, as a function of pH alkaline drift. Second, double cantilever beam test (DCB test) was applied to CFRP joint samples with aqueous NaCl mist contamination at the adhesion interphase to prove a weak bond triggered by  $\text{Cl}^-$  ion contamination. Third, contamination layer thickness was estimated by substituting the data into the drift function. Obtained nanometer-thin thickness indicates that the stirring flow of the adhesive dissipates the layer to form a standard joint, while steady flow keeps the layer to form a weak-bond joint. Therefore, 1)  $\text{Cl}^-$  ion contamination at the adhesion interphase and 2) the handling in the adhesion process explain the statistical aspect of weak bond formation in the production line of CFRP adhesive joints.

**Key words:** Weak bond, CFRP, Epoxy adhesive, Saltwater pollution, DCB test

## 1. 緒 言

軽量化に対する要求が厳しい航空機やドローン、バッテリーの重量に制約される電気自動車等では、比強度に優れた炭素繊維強化プラスチック (CFRP) の採用部位が拡大している。その結果、接着剤による CFRP 製強度部材の接合もまた採用が拡大している。接着接合は、リベットやボルトによる機械的結合よりも軽量であるのみならず、大面積で荷重を支持するため負荷を分散させる点でも有利であり、強化繊維を切断することもないため荷

重伝達の面でも有利となる。また、力学的最適設計の観点からは CFRP 製大型部品の一体成形が理想的となるものの、民間航空機構造の場合では修理に伴う部品の交換やストレッチ化等への対応が必須であり、かつ経済的理由のため大型部品の製造設備への投資に制約があることから、寸法を限定した要素構造を接着結合する形態が合理的となる。しかし、高い信頼性が要求される箇所では、接着のみを用いることなく機械的結合を援用する例が多く、例えば旅客機における CFRP 製主翼の場合、ストリンガーの端部であるストリンガーランアウト部<sup>1)</sup>等の接着端部をリベットやボルトで締結<sup>2,3)</sup>することにより予期せぬ剥離を予防しているのが現状である。

CFRP 構造における接着工法に対する期待の高さに反し、その全面的な採用が躊躇われている原因の一つとして、接着部で発現する力学的特性の再現性が必ずしも十分では無いことが挙げられる。特に、weak bond と称される現象では、統計的な再現性の観点からは想定され得ない程に接着強度が低い、あるいは kissing bond と称される重度の weak bond では接着強度がほぼ喪失している状態であるにもかかわらず、接着剤と被接着箇所が接

<sup>\*1</sup> 国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構 (JAXA) 航空技術部門構造・複合材技術研究ユニット (181-0015 東京都三鷹市大沢 6-13-1)

Institute of Aeronautical Technology, Advanced Composite Research Center, Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA), 6-13-1, Osawa, Mitaka, Tokyo 181-0015, Japan

<sup>\*2</sup> 株式会社アミル (279-0004 千葉県浦安市猫実 4-18-26)

Amil Corporation, 4-18-26, Nekozone, Urayasu, Chiba 279-0004, Japan

していることから外観目視による検出や要検査箇所の特定が困難であるため、接着構造の信頼性を著しく損ねるものとなる。それらの発生原因には未だ定説が無く、製造現場で weak bond が頻繁に発現するケースは稀である等再現性にも乏しく、実験室環境下における正しい手順で接着操作を行った試験片では確認が困難であるため、研究手法が模索されている。例えば、コンピュータの高性能化に伴い、複合材料におけるメソスケール力学事象に対して、モンテカルロシミュレーション技術を適用して巨視的な力学特性を表現する試み<sup>4)</sup>や、モデル化を行い有限要素法に導入する試み<sup>5)</sup>等が進められてきているが、近年飛躍的に向上した解析能力を背景に分子レベルの現象を直接シミュレーションする分子動力学 (molecular dynamics, MD) が実用性を高めてきており、樹脂の重合反応や接着界面の表現等が可能になってきていることから<sup>6~12)</sup>、接着面に残存している離型剤が原因となる weak bond を MD で解析する試み<sup>13)</sup>等、weak bond を探求する報告例が出始めている。

また、被接着面の改質による接着特性の安定化および向上も模索されており、被接着物が金属である場合には薬品を用いた酸化被膜の除去、サンドブラスト処理等による表面層の除去および粗面化、レーザー・プラズマの照射やシラン系有機物を含む火災への曝露による表面改質等が報告されている<sup>14,15)</sup>。

さらに、CFRP 表面に残存している離型剤が接着力を低下させることを想定し、剝離層を設けて清浄面の露出を確実にする、プラズマやレーザー等により離型剤の付着が懸念される CFRP 表面を瞬間的に加熱して気化させ、薄く除去してしまう等の手法<sup>16,17)</sup>が行われている。

一方、航空機用 CFRP 部品の製造ラインでは温湿度を管理するクリーンルームが採用されているのみならず、離型剤を噴霧するエリアは接着を行うエリアと完全に分離される等厳格な管理が行われているため、離型剤の影響も限定的となるものと考えられる。さらに、航空機向け CFRP 部品では型式認証制度に基づき、接着に係る資材類、温湿度および接着操作等、全工程が厳格に管理されているため、部品間における質的ばらつきは極めて小さく、稀に weak bond が発生するものの再現性に乏しい理由を説明し得る因子が未だ特定されていないのが現状である。

本報告では、航空機における型式認証制度においても不確定要素となり得るものとして、人間が存在する限り完全な排除が困難であるのみならず、痕跡が発見し難い「ヒューマンファクター」の一つである、発汗や呼吸等

に伴い接着剤表面に極めて薄い塩水汚染の層が生ずる事象に着目した。呼吸に伴うガス交換、皮膚からの発汗や臭気の発生等を継続して行うため、人体は周辺環境に対して常に汚染源となる。その空気汚染物質を表す尺度として、中立温熱環境下にて座位状態で働く、一日当たり平均 0.7 回入浴する習慣をもつ標準的な成人一人が閉空間で発する生体発散物質の発生源強度を 1 olf、1 olf の発生源を内包する標準的な部屋の換気を 10 l/s にて行う場合の汚染度合いを 1 decipol 等と定義しており、およそ 15% の在室者が不快感を覚える程度の汚染に相当する<sup>18,19)</sup>。より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においても人体に起因する汚染が重視されており、例えば 1970 年代後半から 80 年代半ばに MOS 型 DRAM の集積度が 64 k 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  $\mu\text{m}$  以上の粒子を HEPA フィルタ直下で 1~10 個/ $\text{ft}^3$  に制御した場合においても、作業員からは  $10^3 \sim 10^6$  個/ $\text{ft}^3$  の汚染粒子が発生しており、作業員が主要な汚染源であることが示されている<sup>20)</sup>。

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、作業員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、呼吸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 2.7 l、非感染者で平均 3.1 l なる体積を、それぞれ 426 l/min および 454 l/min で排出しており<sup>21)</sup>、咳中に含まれる飛沫は口からほぼ 90 cm 以内に沈着し<sup>22)</sup>、粒径は 1  $\mu\text{m}$ 、2  $\mu\text{m}$ 、8  $\mu\text{m}$  にピークを有する分布であり<sup>23)</sup>、手術用マスクでは顔との隙間から排気されるため前方への飛沫を減じるものの、飛沫の噴出自体を抑制するためには、0.3  $\mu\text{m}$  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<sup>24)</sup>。

即ち、作業員が存在する場合、数  $\mu\text{m}$  から数十  $\mu\text{m}$  の直径を有する塩水飛沫に接着剤塗布面が曝露する可能性が排除されない。そこで、人体由来程度の極めて僅かな塩水飛沫が重篤な weak bond を発生し得るか否か、なる課題に対し、以下のように検討を進める。まず、エボキ

シシ接着剤において共有結合を主とする重合反応が進行している過程に塩水汚染が介入するプロセスを想定し、硬化・重合プロセスに係る検討により共有結合密度の低下割合を pH のアルカリ遷移で表現する理論式を導き、次に double cantilever beam 試験法 (DCB 試験法) を適用し、代表的航空宇宙用エポキシ系接着剤である Henkel EA9396 に対して故意に塩汚染を施した場合におけるエネルギー解放率の低下割合を導き、理論式の係数を定めることにより塩汚染に起因する CFRP 接着面における発現強度の低下を推定する。更に、塩汚染がエポキシ系接着剤へ浸透する深さを考察し、汚染層が極めて薄いことから接着操作に伴う流動のため容易に解消するものの、稀に薄い層状の非接着域として残存して weak bond, kissing bond の原因となり得ることを考察する。

## 2. 塩水汚染に伴うエポキシ系接着剤の硬化不良メカニズム

接着剤を媒介として複数の面が結合した状態を保つ接着メカニズムには様々な説があるが、1) アンカー効果などの機械的結合、2) ファン・デル・ワールス力などの物理的相互作用、3) 共有結合や水素結合などの化学的相互作用、等に大別される。これらにおいて、電子顕微鏡等を用いた微視的観察手法の発展に伴い 1) に示す機械的結合の研究は着実に進捗しており、液滴の接触角を測定する光学的機材等の進歩に伴い表面エネルギーの測定が高い信頼性を達成するようになったことから 2) に示す物理的相互作用の研究にも著しい進捗を見ることができることに対し、分子レベルの現象に起因する 3) に示す化学的相互作用のみを抽出して定量的評価を行うことは難しく、新たな発想が求められている。特に、CFRPの接着に多用されているエポキシ系接着剤では、分子鎖端部にエポキシ環を有する樹脂を主剤として酸無水物やアミン等の硬化剤を混合する、あるいは加熱することにより、エポキシ環が開環して共有結合による架橋を構成しつつ重合・硬化するプロセス利用しているため、共有結合の密度を定量的に評価する手法が求められている。分子レベルの現象である共有結合による架橋を直接観察するためには、視野の狭い透過型電子顕微鏡等を用いる必要があるため、製品レベルで十分な面積を対象に被接着面と接着剤との間における架橋をカウントすることは現実的ではない。しかし、エポキシ環の密度の尺度であるエポキシ当量を計測する手法は既に確立しており ISO や JIS 等の規格として制定されている<sup>25,26)</sup> ことから、硬化前の接着剤については、硬化に伴う架橋の

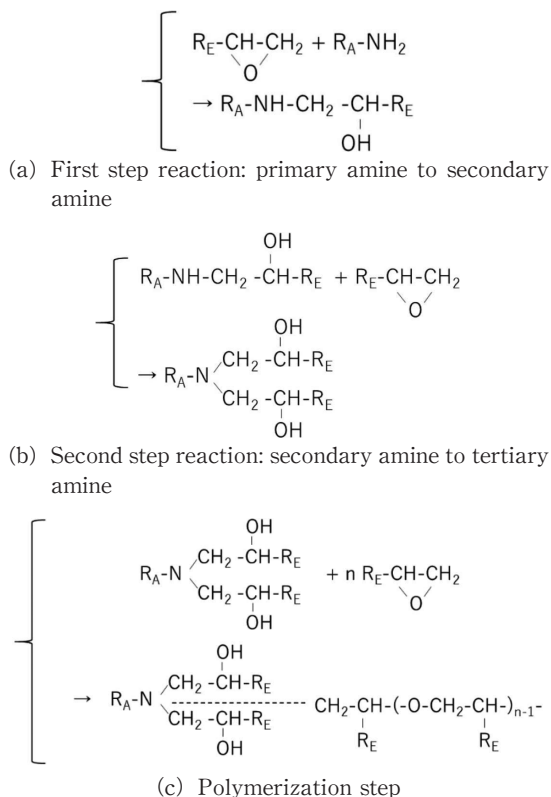


Fig. 1 Cure steps of epoxy adhesive.

密度をエポキシ基の密度から間接的に推定することは可能である。この手法を応用することにより、塩水汚染に伴うエポキシ環の消費および架橋密度の低下を推定する。

## 2.1 エポキシ樹脂の硬化プロセス

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、Fig. 1(a)に示すように、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、Fig. 1(b)のように、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、Fig. 1(c)のように、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 Fig. 1(c)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 Fig. 1(b)まで

の段階で記述されてきたが<sup>27)</sup>、酸触媒等を添加する反応系にお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<sup>28)</sup>、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ようになり<sup>29)</sup>、接着剤等の工業用途において重合硬化プロセスを記述する場合においても Fig. 1(a)~(c) で示す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<sup>30)</sup>。

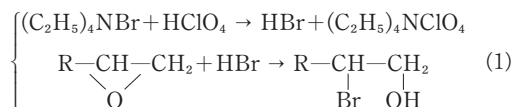
一般に、三級アミンを含まない硬化剤ではエポキシ基とアミン基が化学量論に近くなるような混合比が適切となるため、エポキシ当量とアミン当量がほぼ等しくなるように設定し、三級アミンを含む硬化剤を用いる場合には混合比を小さく設定する。また、この硬化プロセスは、エポキシ樹脂と硬化剤との組み合わせによっては室温で完結せず、加熱を要するものもある。さらに、重合に伴い樹脂は硬度を増すものの靱性が低下する場合もあるため、硬化剤の量を減らす、あるいは加熱時間を短縮する等の手法により、敢えてエポキシ基やアミン基が未反応で残存するように調節することもある。

## 2.2 エポキシ当量の測定法

エポキシ樹脂の硬化プロセスにおける Fig. 1(a) の段階にハロゲン化物を導入させることによりエポキシ環を消費させてエポキシ当量を導く手法が規格化されている。例えば、JIS K 7236「エポキシ樹脂のエポキシ当量の求め方」は、“ISO 3001, Plastics—Epoxy compounds—Determination of epoxy equivalent” を基にした日本産業規格であり、ISO 国際規格に対応する部分については翻訳し、技術的内容を一部変更または追加して作成されたものである。エポキシ樹脂とは、単分子の末端その他に総計2以上のエポキシ基を有する高分子化合物の総称であり、エポキシ樹脂の分子量に対するエポキシ基数の商をエポキシ当量であるとの定義がなされている。エポキシ系接着剤の主剤と硬化剤を混合する際には両者の反応基数を一致させることが望ましいため、主剤のエポキシ当量と硬化剤の活性水素当量との比を重量比とする混合が最適となる。そのため、エポキシ当量を用いることにより、接着作業を行う現場では簡便に重量のみを尺度として、主剤と硬化剤の最適混合比を管理することができる。

エポキシ当量の測定では、エポキシ基と反応する臭化水素の量を尺度としており、重量が既知であるエポキシ

樹脂試料をクロロホルム等の有機溶剤に溶解させ、酢酸と臭化テトラエチルアンモニウム酢酸溶液を加えた後、0.1 mol/L 過塩素酸酢酸標準液によって無水滴定を行う。過塩素酸酢酸標準液の滴加に伴い、式(1)に示すよう、過塩素酸と臭化テトラエチルアンモニウムが反応して臭化水素を生成し、エポキシ基と反応していく。



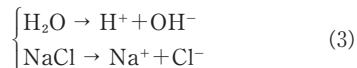
全てのエポキシ基が反応して臭化水素が過剰になる量を終点検出して式(2)よりエポキシ当量を定める。

$$EE = \frac{1000 \times m}{c \times (V_1 - V_0) \times 1 - \left[ \frac{t - t_s}{1000} \right]} \quad (2)$$

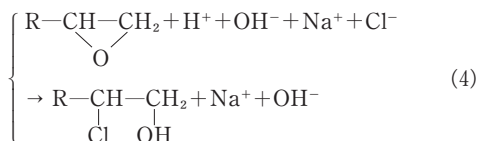
ただし、 $EE$ : エポキシ当量,  $m$ : 試料の重量(gw),  $c$ : 評定時の過塩素酸酢酸溶液の濃度(通常は 0.1 mol/L),  $V_1$ : 終点までの滴定に消費した過塩素酸酢酸溶液の量(ml),  $V_0$ : 空試験における終点までの滴定に消費した過塩素酸酢酸溶液の量(ml),  $t$ : 空試験時の過塩素酸酢酸の温度(°C),  $t_s$ : 評定時の過塩素酸酢酸の温度(°C), である。

## 2.3 塩水汚染に伴う架橋密度低下の推定

式(1), (2)ではハロゲン化物である臭化水素を用いてエポキシ基を消費しているが、ハロゲン化物塩であり、臭化物イオン  $Br^-$  に類似した化学的特性を有する  $Cl^-$  をもたらす  $NaCl$  が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ように想定されているが、現実の作業現場において汗や呼吸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式(3)に示すイオンが存在することとなる。



従って、式(1)における  $Br$  の代わりに  $Cl$  が次のよう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。



ここで、滴下前のモル濃度を  $[ ]_0$ 、滴下後のモル濃度を



[ ]<sub>1</sub> と標記する時、電荷収支から次の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} [H^+]_0 + [Na^+]_0 &= [OH^-]_0 + [Cl^-]_0 \\ [H^+]_1 + [Na^+]_1 &= [OH^-]_1 + [Cl^-]_1 \end{aligned} \quad (5)$$

また、物質収支から次の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} [Na^+]_0 &= [Na^+]_1 \\ [Na^+]_0 &= [Cl^-]_0 \end{aligned} \quad (6)$$

ここで、水に溶解した NaCl の割合  $\alpha$  がエポキシ環と反応したものとする。

$$[Cl^-]_1 = (1 - \alpha)[Cl^-]_0 \quad (7)$$

また、pH の測定値  $pH_0$  および  $pH_1$  より、次の関係を得る。

$$\begin{aligned} -\log_{10}[H^+]_0 &= pH_0 \\ -\log_{10}[H^+]_1 &= pH_1 \end{aligned} \quad (8)$$

以上より、次式を得る。

$$(10^{-pH_0} - 10^{-pH_1})(1 + 10^{-14+pH_0+pH_1}) = \alpha[Cl^-]_0 \quad (9)$$

ただし、 $EE$ ：エポキシ当量、 $\rho_{wt}$ ：重量密度、 $\rho_{mol}$ ：mol 濃度、添字 E および N はそれぞれ Epoxy, NaCl を表している。

ここで、 $[H^+]_0 \gg [H^+]_1$  かつどちらも中性またはアルカリ性である場合、次の関係を得る。

$$\alpha \approx \frac{10^{-14+pH_1}}{[Cl^-]_0} \quad (10)$$

例えば、5 wt%， $pH_0 = 7.0$  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  $\beta$  に関する次の関係を得る。

$$\begin{aligned} \beta &= \left( \frac{\Delta x_E \times \rho_{wt,E}}{EE} - \Delta x_N \times \alpha \times \rho_{mol,N} \right) \\ &\quad / \left( \frac{\Delta x_E \times \rho_{wt,E}}{EE} \right) \end{aligned} \quad (11)$$

ただし、Fig. 2 に示すように、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  $\Delta x_N$ 、反応に寄与した接着剤の厚みを  $\Delta x_E$  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

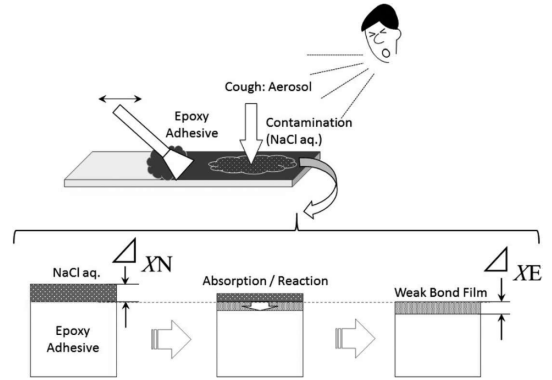


Fig. 2 Contamination on epoxy adhesive surface.

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ごく僅かな厚みをもつ膜となるため、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ことができる。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「アミブラッシング」等の懸念には該当しないものとする。

式(11)では塩水と接着剤が  $\Delta x_E$  で均一に混じり合うものと簡略化しており、接着剤が硬化を完了している深さに達した時点でそれ以上の深さへと達することができなくなるため、表面近傍にエポキシ環が消費された膜状の weak bond film を生ずるものとしている。しかし、接着剤本来の重合反応と、塩水が接着剤へ浸透しつつ塩素イオンによりエポキシ環が消費される化学反応が同時に進捗する実際のプロセスを対象に、実験的にエポキシ環の消費量を測定することは難しく、今後 MD 等による数値解析を用いた検証研究が必要となる。一方、weak bond film 表面ではエポキシ環の消費が最も進んでおり、最底面では消費されていないことから、極めて薄い weak bond film 厚み方向に対して一定の流速で塩水が進んだものと仮定する場合、エポキシ環の消費密度は  $\Delta x_E$  の厚さ方向に対して線形に分布するものと一次近似することができる。この場合、式(11)にて  $\Delta x_E$  を  $\Delta x_E/2$  に置き換えて次式を得る。

$$\beta' = 1 - 10^{-14+pH_1} \cdot \left( \frac{EE}{\rho_{wt,E}} \right) \cdot \left( 2 \cdot \frac{\Delta x_N}{\Delta x_E} \right) \cdot \left( 2 \cdot \frac{\rho_{mol,N}}{[Cl^-]_0} \right) \quad (12)$$

ただし、NaCl の水中における乖離度はほぼ 1 であるた

め、式(12)は次のように簡略化することができる。

$$\beta'' = 1 - 2 \times 10^{-14 + \text{pH}_1} \cdot \left( \frac{EE}{\rho_{\text{wt,E}}} \right) \cdot \left( \frac{\Delta x_N}{\Delta x_E} \right) \quad (13)$$

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  $\rho_{\text{wt,E}} = 1.14 \times 10^3$  (kgw/m<sup>3</sup>)、主剤のエポキシ当量は  $1.075 \times 10^2$  (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(13)に代入して以下を得る。

$$\beta'' = 1 - 1.45 \times 10^{-15 + \text{pH}_1} \cdot \left( \frac{\Delta x_N}{\Delta x_E} \right) \quad (14)$$

式(13)(14)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  $\left( \frac{\Delta x_N}{\Delta x_E} \right)$  を定めることができれば、エポキシ環の残存割合を pH<sub>1</sub> のみの関数として表現することができることとなる。

### 3. DCB 試験および pH 測定を用いた接着面

#### における塩水汚染浸透深さの推測

接着層を二分するよう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ごとに消費されるエネルギーに対応する「エネルギー解放率」を取り上げる。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-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」との一步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解放率の比率にてエポキシ環の残存割合  $\beta''$  を設定し、 $\left( \frac{\Delta x_N}{\Delta x_E} \right)$  を推定する。

CFRP の層間破壊靱性試験、および、エポキシ系接着剤におけるエネルギー解放率の評価方法として代表的なものの一つに、ASTM D5528, ISO 15024 および同等の JIS K7086 等に規定されている DCB 試験がある<sup>5,31~34)</sup>。DCB 試験は、モード I 型亀裂の進展長さおよび crack opening displacement (COD) に対してエネルギーバランスの考え方を適用してエネルギー解放率  $G_I$  を求めるものであり、JIS K7086 では Fig. 3 に示す試験系が推奨されている。

航空宇宙用途の CFRP として代表的なものの一つである T800S/3900-2B (東レ) を 8 枚積層した、厚さ  $t =$

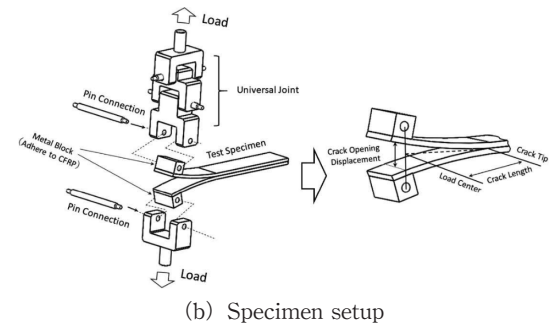
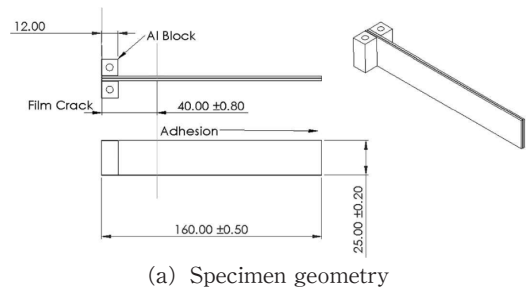
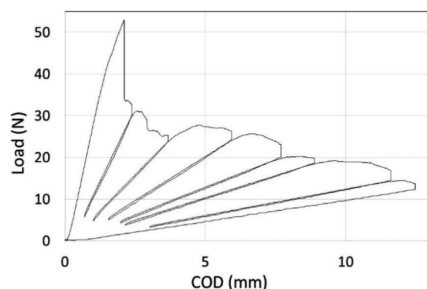


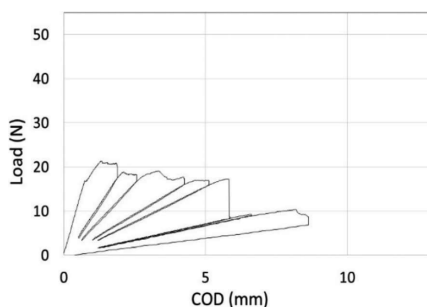
Fig. 3 DCB test system (JIS K7086).

1.5 mm である一方向材 2 枚の短冊状 CFRP 板を Henkel EA9396 エポキシ系接着剤で接着し、初期亀裂を模擬するため接着されない樹脂膜を挿入してフィルム亀裂として DCB 試験片を作製する。その際、汚染の無い接着を行った場合、および、CFRP に接着剤を塗布した後、大気曝露面に対して 5 wt% の食塩水を噴霧して汚染し、実験室温度 (21~24°C) にて 10 分経過させたものを 2 枚用意し、汚染面を正対させて貼り合わせた場合を比較した。なお、噴霧による塩水汚染量は極めて僅かであるため試験片重量の増加による見振りでは大気からの吸湿との区別が困難であり、半導体製造ラインで用いられる粒径測定機能付きパーティクルカウンター等を用いた、噴霧エアロゾルの定量的な管理を今後の課題とする。

それら 2 種類の試験片に対し、島津 AG-X 型万能試験機を用いて JIS K7086 に従う DCB 試験を実施した結果、塩水汚染の影響が顕著に発現した。Fig. 4 に塩水汚染の無い場合、および、塩水汚染を施した場合を例示する。汚染・未汚染各試験片 5 点に付き、JIS K7086 に従い修正コンプライアンス較正法 (modified compliance calibration method) を適用してデータを解析した結果、Table 1 に示す値を得た。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  $6.5 \times 10^{-2}$  kJ/m<sup>2</sup> となった。一方、その他 2 点は  $1.79$  および  $1.44 \times 10^{-1}$  kJ/m<sup>2</sup> なる値を発現する等、未汚染の場合と



(a) Contamination free sample



(b) Saltwater contaminated sample

Fig. 4 DCB test results.

Table 1 Energy release rates in DCB test.  
( $\times 10^{-1}$  kJ/m<sup>2</sup>)

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

大差無い値を発現した。

次に、塩水汚染に伴う pH のアルカリ遷移を検証する。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、直径 30 mm のセルを用いて円盤状に成型した直後のゲル状の表面に 5 wt% NaCl 水溶液をおよそ 80 mgw 滴下することにより、表面をおよそ 100  $\mu$ m の塩水膜で汚染し、未汚染部の硬化がほぼ完了する 24 時間経過後に純水洗浄することにより pH 遷移測定用「汚染サンプル」を準備した。なお、塩水は残存せず、汚染サンプル表面は固体となっていることが確認されている。また、対照群として、塩汚染を施していない「未汚染サンプル」も併せて準備した。

pH とは本来、溶液の酸性、アルカリ性の性質を表す指

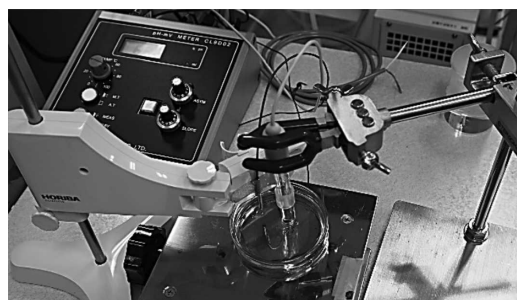


Fig. 5 pH measurement system.

Table 2 pH measurement results.

Sample	pH: Contaminated section	pH: Contamination-free section
A	9.27	7.54
B	9.05	7.65
C	8.88	7.29
D	8.98	7.57
E	9.08	7.60
F	8.81	7.22
G	8.96	7.52
H	9.27	7.71
I	9.19	7.64

標であり、JIS K0213 に定義されているように「水素イオンの活量の係数の逆数の常用対数であり、これは概念上の定義で実測できない値」であり、JIS Z8802 では「この規格に規定した pH 標準液の pH 値を基準とし、ガラス電極 pH 計によって測定される起電力から求められる値」と規定されている等、「固体表面の pH」とは、本来の定義である液体のものからは外れた概念であり、厳密には「固体表面に存在する僅かな水分の pH」を意味するものとなるため、十分な液量を想定した一般的な pH 測定用プローブを適用することは困難である。そのため、僅かな水分に対する検出が可能となるよう、ガラス電極反応部を極めて薄い保護膜でカバーしている特殊なプローブを接続可能である、医療用途にて人肌表面や消化器表面の pH を測定する目的の pH 測定システムである、Fig. 5 に外観を示す 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採用した。

汚染・未汚染サンプルそれぞれ 9 点における pH 測定結果を Table 2 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 8.81～9.27 へとアルカリ性へ遷移していることが明らかであり、式 (4) に示す、塩汚染に伴いエポキシ環が消費される際に pH がアルカリ性へ遷移す

Table 3 Estimations of fracture energy reduction in saltwater contamination.

Sample	pH: Contaminated section	$\beta''$ : Estimated fracture energy ratio
A	9.27	0.33
B	9.05	0.60
C	8.88	0.73
D	8.98	0.66
E	9.08	0.57
F	8.81	0.77
G	8.96	0.67
H	9.27	0.33
I	9.19	0.44

る可能性を支持する結果となっている。

汚染されずに残ったエポキシ環が重合することにより接着力を発現するものと仮定する場合、式(4)における $\beta''$ がエネルギー解放率の低下割合に相当するものと考えられる。そこで、Table 1における未汚染平均1.93および汚染下位3点平均0.65 ( $\times 10^{-1}$  kJ/m<sup>2</sup>)の比より $\beta''=0.34$ 、Table 2における汚染部の最頻値よりpH<sub>1</sub>=9.27とそれぞれ仮定する場合、式(14)より

$$\left(\frac{\Delta x_N}{\Delta x_E}\right)=2.5 \times 10^5 \quad (15)$$

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 $\Delta x_E$ は、塩水汚染膜の厚さ $\Delta x_N$ に対して極端に浅いことが推定された。

#### 4. 考察

Weak bondおよびkissing bondの発生頻度を見積もるため、式(15)を式(14)に代入して得た次式を用い、Table 2のpH値を代入して得られた破壊エネルギー低下割合をTable 3に示す。

$$\beta''=1-3.6 \times 10^{-10+\text{pH}} \quad (16)$$

Table 3における破壊エネルギーの低下割合 $\beta''$ は平均0.57、標準偏差0.15の正規分布を示しており、この見積りで示された分布を受け入れる場合、塩汚染を施した接着箇所全数の15%程度では $\beta''=0.42$ 以下のエネルギー比率で容易に破壊する等、塩水汚染に曝された接着箇所の少なくない割合のものがkissing bondであるかのよう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 $\Delta x_E$ を推定する。塩水汚染の厚さ $\Delta x_N$ 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0.5 mm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(15)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147 pmであるため、この $\Delta x_E$ はエポキシ環寸法に対して十数倍程度に相当することから、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、そのような薄い膜状の非接着層は接着剤の流動・攪拌に伴い消失し、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、あるいは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、Table 1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解放率を発現し、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。

#### 5. 結 言

CFRPを接着する場合に課題となっているweak bondの原因を解明するために、人間が存在する限り完全な排除が困難である、汗や呼吸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に着目し、重篤なweak bondが発生し得るか否かを検討した。さらに、塩水汚染がエポキシ系接着剤へ浸透する深さを考察し、以下のよう結論を得た。

- ・人間の汗や咳、呼吸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できる。
- ・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 を取り上げ、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なく実機の製造ラインを模擬した環境下においても weak bond 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らる。

本研究は、防衛装備庁が実施する安全保障技術研究推進制度の支援を受けたものである。また、本研究は第 44 回複合材料シンポジウムにおける筆者らの発表内容に対して頂いた質疑を踏まえて考察を展開させたものである。

### 参 考 文 献

- 1) T. Shinoda, H. Odani, E. Wadahara, Y. Komori & T. Shono : Proceedings of 16th International Conference on Composite Materials (ICCM-16) (2007), pp. 1-9.
- 2) V.A. Imperiale, E. Cosentino, P.M. Weaver & I.P. Bond : *Composites: Part A*, **41** (2010), 521-531.
- 3) S. Hernando Navas, S. Cervigon Huete, J.G. Iniesta Menendez & A. Arana Hidalgo : US Patent Application Publication, Pub. No. US 2012/0234978 A1 (2012).
- 4) 落合庄治郎, 北條正樹 : まてりあ, **22**, 11 (1994), 1397-1406.
- 5) 吉村彰記 : 日本接着学会誌, **50**, 5 (2014), 39-44.
- 6) I. Yarovsky & E. Evans : *Polymer*, **43** (2002), 963-969.
- 7) R. Rahman & A. Haque : *Composites: Part B*, **54** (2013), 353-364.
- 8) M. Li, Y.-Z. Gu, H. Liu, Y.-X. Li, S.-K. Wang, Q. Wu & Z.-G. Zhang : *Compos. Sci. Technol.*, **86** (2013), 117-121.
- 9) 瀬本貴之, 山内 毅, 吉澤一成 : 日本接着学会誌, **51**, 3 (2015), 7-15.
- 10) T. Okabe, Y. Oya, K. Tanabe, G. Kikugawa & K. Yoshioka : *Eur. Polym. J.*, **80** (2016), 78-88.
- 11) Y.L. Yaphary, Z. Yu, R.H.W. Lam, D. Hui & D. Lau : *Composites: Part B*, **131** (2017), 165-172.
- 12) G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, M. Reza Saeb, H. Terryn & M. Ghaffari : *Appl. Surf. Sci.*, **419** (2017), 650-669.
- 13) 坂井健宣, 工藤雄一郎, 蔭山健介 : 日本複合材料学会第 44 回複合材料シンポジウム予稿集 (2019), C208.
- 14) 安岡哲夫, 武田 智, 杉本 直, 岩堀 豊 : 宇宙航空研究開発機構報告, JAXA-RR-16-014 (2017), 1-24.
- 15) 中村俊哉 : 航空技術, No.771 (2019), 30-35.
- 16) 義久久美子, 吉村昭彦, 柴森康裕, 洲上健児, 久保田伸彦 : IHI 技報, **52**, 4 (2012), 65-69.
- 17) 秋山浩庸, 長谷川鋼一, 関川貴洋, 山崎紀子, 三菱重工技報, **55**, 2 (2018), 1-4.
- 18) P.O. Fanger, J. Laurinden, P. Bluyssen & G. Glausen : *Energ. Buildings*, **12** (1988), 7-19.
- 19) 岡田誠之, 中村哲也, 武藤暢夫 : 大気汚染学会誌, **28**, 6 (1993), 317-329.
- 20) 鈴木道夫, 中島 登, 斉木 篤, 八木克人, 須田 匡 : 日立評論, **68**, 9 (1986), 49-54.
- 21) W.G. Lindsley, F.M. Blachere, R.E. Thewlis, A. Vishnu, K.A. Davis, G. Cao, J.E. Palmer, K.E. Clark, M.A. Fisher, R. Khakoo & D.H. Beezhold : *PLoS ONE*, **5**, 11 (2010), 1-6.
- 22) S. Yang, G.W.M. Lee, C.-M. Chen, C.-C. Wu & K.-P. Yu : *J. Aerosol Med.*, **20**, 4 (2007), 484-494.
- 23) J.W. Tang, T.J. Liebner, B.A. Craven & G.S. Settles : *J. Roy. Soc. Interface*, **6** (2009), S727-S736.
- 24) 尾方壮行, 市川真帆, 堤 仁美, 有賀隆男, 堀 賢, 田辺新一 : 日本建築学会環境系論文集, **83**, 743 (2018), 57-64.
- 25) ISO 3001 : Plastics—Epoxy compounds—Determination of Epoxy equivalent (1999).
- 26) JIS K7236 : エポキシ樹脂のエポキシ当量の求め方 (2001).
- 27) 田中芳雄, 垣内 宏 : 有機合成化学, **26**, 1 (1968), 37-58.
- 28) 谷口利久雄 : 高分子, **8** (1952), 26-30.
- 29) 新保正樹, 越智光一, 長沢孝司, 山本晴一 : 材料, **31**, 340 (1982), 70-76.
- 30) スリーボンド・テクニカルニュース, **32** (1990), 12 月 20 日発行.
- 31) ASTM D5528-13 : Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites, ASTM International, West Conshohocken, PA (2013).
- 32) ISO 15024 : 2001: Fibre-reinforced plastic composites—Determination of mode I interlaminar fracture toughness, GIC, for unidirectionally reinforced materials (2001).
- 33) JIS K7086 : 炭素繊維強化プラスチックの層間破壊じん (靱) 性試験方法, 日本産業規格 (1993).
- 34) T. Carlberger, A. Biel & U. Stigh : *Int. J. Fracture*, **155** (2009), 155-166.