

© 1984 ISIJ

最近の接着技術の進歩



永田 宏 二*

Recent Progress of Bonding Technology

Hiroji NAGATA

1. はじめに

技術の高度化に伴って新しい素材が要求される一方、素材の複合化、材料の組み合わせに接合技術の重要性が増大している。その1つである接着剤接合法は、同質材だけでなく異種材料を含めたあらゆる材料の組み合わせを可能とする接合技術であり、大は大型輸送機の機体から小はマイクロエレクトロニクスのダイボンディングに至るまで、その応用範囲は拡大しつつある。これらを実現させた背景には、接着剤の進歩もさることながら接着技術の開発に負うところが大きく、特に耐久性、信頼性を追求する分野では接着工程の管理技術がまず確立されなければならない。

金属の接着は金属の使用目的からみて構造接着であることが多い。構造用接着剤とは「長期間破壊することなく、その最大破壊荷重に比較的近い応力を加えることのできる信頼性の保証された接着剤」と定義されている。1940年代に航空機のアルミ接着から始まった金属構造接着は、第二次大戦を経てジェット機時代に入り、要求性能を充足しながら高度化し、いまや宇宙にその真価を問いつつある。図1は航空機分野における接着技術の変遷を示したものである¹⁾。特定領域の特殊性はあるにしても接着剤、表面処理、および工程管理が接着技術の要

であることはほかの用途についても例外ではない。ここでは金属の接着技術を中心にその概要を紹介する。

2. 金属の表面処理

金属の接着とは金属表面の接着であり、接着強さはこの金属表面と接着剤間の結合力が支配的であることから表面の認識が特に重要である。また実用金属材料はほとんどが合金であり、巨視的にあるいは微視的にみて不均質であるから、表面もまた一様ではない。さらに機械加工された金属には、かなりの表面ひずみが存在し研磨面やつや出し面ととくに大きく、その領域の低凝集力は接着耐久性に影響することになる。このような表面層の性質を接着に適した状態に改善することが接着前処理といわれる表面処理法であつて、塗装・めつき・溶接などの前処理と必ずしも一致するとは限らない。接着のための金属表面の処理法については、構造接着が航空機分野で発展したこともあつてアルミ材についての研究が圧倒的に多く、他は少数に限られていた。ところが最近の表面分析技術の向上によつて金属表面と接着に関する情報が各種金属類についても提供されるようになったのは幸いである。ここではステンレス鋼をとりあげてみよう。

ロックウェル・インターナショナル・サイエンスセンターの T. SMITH らは、AM 355 ステンレス鋼 (Cr

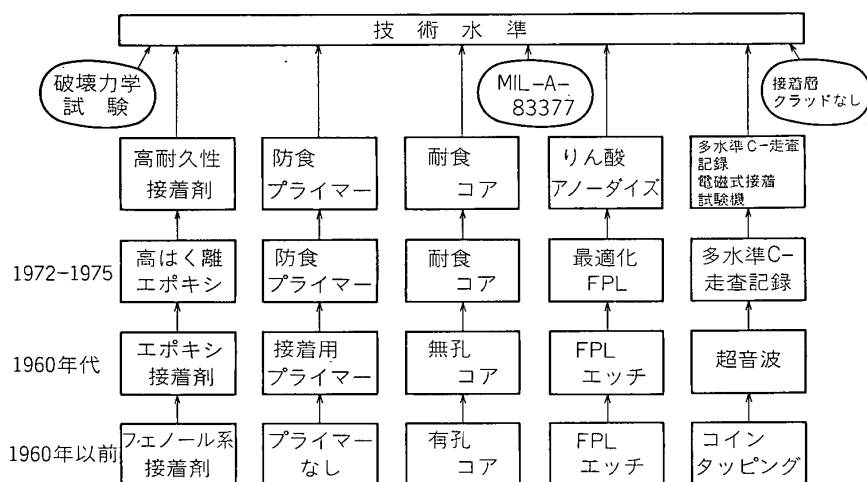


図1 接着技術の進歩

昭和 58 年 9 月 20 日受付 (Received Sep. 20, 1983) (依頼解説)

* セメダイン(株) (Cemedine Co., Ltd., 4-5-9 Higashigotanda, Shinagawa-ku 141)

表 1 硫酸-重クロム酸塩処理の変動因子の影響

| 処理条件の変動 | くさび試験 (mm/24h/サンプル数) |
|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 標準方法 | 1.4, $\sigma=0.38/91$ |
| プライマー塗付前の遅延時間 | 24 h 1.5/8 7 d 2.2/3 13 d 1.7/4 |
| プライマー塗付後, 接着までの遅延時間 | 24 h 1.3/2 7 d 1.3/3 13 d 1.3/4 |
| 処理したのち水洗までの放置時間 | 0.5 min 1.0/4 1 min 1.4/4 5 min 3.0/4 10 min 1.5/4 |
| 処理前の汚染 | 脱脂せず 2.5/4 ステアリン酸に浸漬 2.5/2 LPS (潤滑剤) 塗付 2.5/2 パラフィンオイルに浸漬 2.0/2 |
| 処理後のきず | 微粒サンディング 1.0/2 粗粒サンディング 1.5/2 表面層削除 1.3/2 全体すりきず 1.0/2 |
| 浸漬時間と溶液温度の変化 | 75°C, 55 min 1.3/3 85°C, 65 min 0.8/3 50°C, 60 min 2.5/4 50°C, 120 min 3.0/4 50°C, 180 min 3.6/4 |
| 溶液かきませなし ドリップドライ 水道水リンス 脱脂なし, かきませなし, 水道水リンス, ドリップドライ プライマーなし | 1.5/4 1.7/2 1.0/2 1.3/4 6.9/8 |

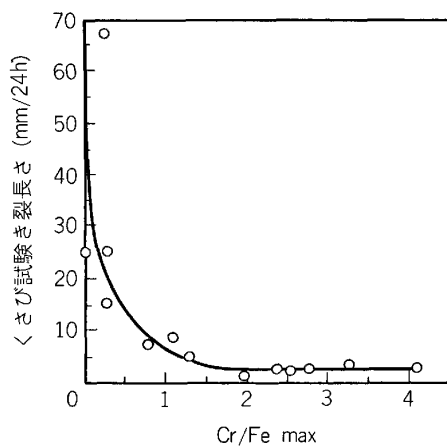


図 2 くさび試験によるき裂長さと Cr/Fe APPH 比の関係

15.5%, Ni 4.3%, Mo 2.8%) を用いて, 各種表面処理法が接着耐久性にどのように影響するかを調べた²⁾. 処理手順は MEK 脱脂-空乾, 薬液処理-脱イオン水洗浄-N₂ ブロー乾燥とし, 使用接着剤は EA9210 プライマー (空乾後 150°C 30 min 硬化)/EA9628H (121°C 1 h 0.035 kgf/mm² 硬化) で Dexter Corp. の製品である. 引張せん断, くさび試験 (ASTM D3762) および応力耐久性試験 (ASTM D2919) の結果, 19 種に及ぶ処理法の中で硫酸-重クロム酸塩浸漬法と硝酸陽極酸化法が実用性からみて最も優れていると結論した. 硫酸-重クロム酸塩処理 (30 v/o H₂SO₄, 40 w/o Na₂Cr₂O₇-2H₂O, 75~80°C, 1 h) については, さらに因子を変動

させてくさび試験による耐久性を測定した. 試料数 91 の平均き裂成長は 24 h 後 1.4 mm (標準偏差 $\sigma=0.38$), この値を基準にして判断するとその影響度を知ることができる. 表 1 より処理前の汚染状態, 処理温度・時間の管理が重要であることがわかる.

表面処理の結果ステンレス鋼上に形成される酸化物の特性は表面解析で明らかにされた. オージェ電子分光による分析によれば, 脱脂のみの表面酸化物の外層は酸化鉄から成り実質的に酸化クロムがないこと, 硫酸-重クロム酸塩処理では大部分がクロム酸化物であり, これが耐食性を向上させていることから接着耐久性に寄与している. 図 2 は 50°C 100% RH の雰囲気中で応力を加えられた接着試験片のき裂成長と酸化皮膜中の Cr/Fe APPH 比 (Auger peak-to-peak height) の関係をプロットしたもので Cr/Fe > 1.5 できわめて安定した接着が得られることを示している. 皮膜をスパッタリングで除去すると Cr/Fe APPH 比は 0.3 になり, これは合金組成の約 0.2 に近い値となる. つまるところ高湿度環境における接着耐久性は, 表面に酸化クロムが偏在していることが好ましいことになる. 硫酸-重クロム酸塩浸漬法によるクロム偏在機構は Cr(VI) が鉄を酸化させ, それが溶出する結果 Cr(III) または Cr₂O₃ が表面に残るからと考えられる. 2 価の鉄, 3 価のクロムは水分子に電子を移してそれぞれ 3 価と 6 価になり, 電子を受けた水は OH⁻ となつて表面に化学吸着する. この OH⁻ は塩基として働き, エポキシ接着剤の酸官能基と強く反応するのだとしている. したがって Cr/Fe-酸化物 (スピネル) 中のクロムが接着耐久性を与えることで重要性がある.

接着前の鋼表面の非破壊検査法に用いる最も価値ある手法は SPD (Surface potential differences, 表面電位差), エリプソメトリーおよび接触角測定で, それぞれ外側原子層の酸素濃度, 微小粗さ皮膜の性質, 表面の清浄度とぬれ性をあらわす.

BAKER³⁾ はステンレス鋼製の突き合わせ継手を, 酸無水物硬化エポキシ樹脂接着剤 (Araldite MY 750, Hardner 905, Accelerator DY 063; 混合比 100:100:1) を用い空気に触れないようにして作製し, 40°C 温水浸漬による接着強さの低下とその破壊状態の観察から表面処理, 特にイオン衝撃処理の効果を研究した. 処理は①イオン衝撃のみ (S), ②トリクレン脱脂後 #180~200 アルミナ研磨, さらに溶剤脱脂 (A), ③は②の処理後イオン衝撃 (AS) である. イオン衝撃によるスパッタリングは, アルゴンイオンを用い 7~8 keV, フラックス 10¹⁸ イオン cm⁻², すなわち流量密度 150 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ で 25 min 照射とする. この条件下で表面の 1.4~2 μm が削られるという. 結果は図 3 に明らかなように S, A, AS の差ははつきりしている. 走査電顕による観察と合わせての結論としては, スパッタリングは表面の

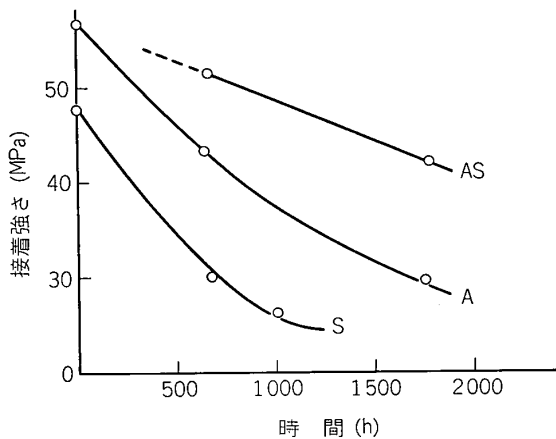


図 3 水浸漬時間と平均接着強さの関係

しわに寄与するにしても 10^{18} イオン cm^{-2} の密度では効果が少なく、ステンレス鋼の表面あらさを大きく変えるには 10^{19} イオン cm^{-2} 以上への暴露が必要という。イオン衝撃後の表面にもし酸化物が存在するとしてもおそらく極薄で、その性質も通常のあらし処理で見られるものと違うであろう。スパッタ表面の活性と接着剤ポリマー間の緊密な接触による電荷移動効果が重要なのである。イオン衝撃後の接着耐久性が良好なのは破壊状態の差によつても説明可能であろう。

3. プライマーの開発

金属の表面処理後、安定した接着性能を得るためにプライマー塗付を行うことがある。表面処理した金属表面はきわめて反応性に富む高エネルギー状態にあるため、そのまま放置すると直ちに雰囲気物質、多くは酸素、水分、浮遊有機物質などが吸着し時間とともにその活性を失う。MIL-A-83377 B⁴⁾ は化学的表面処理ののち接着剤またはプライマー塗付までの時間をアルミに対しては 96 h 以内、鋼に対して 4 h 以内、チタンに対しては 16 h 以内と定め、その間の保管条件に対しても汚染防止のための厳しい条件を課している。表面が活性なあいだに接着剤を速やかに適用することが要点ではあるが、接着剤塗付は即組立工程を継続しなければならないため部材の形状寸法や工程条件によりそれが不可能なことも多

い。そこで耐久性を要求するような構造接着分野においてはその解決策としてプライマーが考えられ、技術開発も進められてきた。

プライマーの使用目的は①前処理表面の保護、②均一強度の確保（前処理ばらつきの軽減）、③接着強度、特に離性能の改善、④被着材の防食、⑤接着剤フィルムのぬれ改良、などである。プライマーはもともと接着剤樹脂そのものを有機溶剤で希釈した（通常 10% 不揮発分）低粘度溶液であつたのが有機溶剤の排除、均厚塗膜の形成、防食機能の強化といった面から研究が行われている。そのいくつかを REINHART⁵⁾ の記述から引用してみよう。

防食プライマー：有機質プライマー中に防食剤を添加したもので、商業的にはストロンチウムクロメートが使われ、アルミや鋼に有効とされている。新しい防食剤の開発計画は有機窒素化合物のクロム酸塩または重クロム酸塩を作ることに力点が置かれ、難関は空気、熱、湿度および光に暴露したときの安定性であつた。数十種に及ぶ検討の結果、現用品より優れたものはグアニジンやトリフェニルグアニジンのクロメートアダクトであつた。テストは防食剤の水溶性、プライマーとしての塩水および蒸留水噴霧試験（35°C）によつている。

電着プライマー：自動車工業で実用化されているように、航空機にもアルミ合金を対象にプライマー液中で析出塗付できる電着プライマーが開発できればその利点は大きい。自動化への適応が容易で、均一膜厚（部品形状に左右されない）が得られ、環境汚染がなく、水系で、塗付速度が速くなるなどである。アルミ合金の構造接着に適したプライマー配合となると、さまざまな工程要因を考慮しなければならない。例えばポリマーの固形分、クロメート含有量、電気的因子、硬化時間-温度、合金組成の影響、金属表面処理法の影響などである。もし金属表面上に所望のペーマイト酸化物層が形成されると同時にプライマーのポリマーコーティングが可能であれば、酸化物層内にプライマーが浸透して封孔効果を發揮し、必要膜厚で析出過程が停止することになる。

最終的に選定した配合物は、カチオン電着形のエポキシ系で、zincphospho-oxide (Nalzin SC-1) 防食顔料を

表 2 プライマーの試験結果

| 試料 | くさび試験 き裂長さ (mm) ^a | | | | 引張せん断強さ 82°C (kgf/cm^2) ^b | 3M 式応力耐久性 ^c 破壊時間 (h) | | ペイント 親和性 ^d |
|-------------------|---------------------------------|------|---------|------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------|---------|--------------------------|
| | 表面処理法 | | | | | 表面処理法 | | |
| | 10 V 陽極酸化 | | FPL エッチ | | | 10 V 陽極酸化 | FPL エッチ | |
| 電着プライマー BR 127 | 1 h | 24 h | 1 h | 24 h | 211 | 500 | 430 | 合格 |
| | 2.54 | 2.54 | 2.54 | 2.54 | | | | |
| | 2.54 | 2.54 | 2.54 | 2.54 | | | | |
| | | | | | | 472 | 412 | 合格 |

a: N=5の平均-49°C, 95% RH

b: N=4の平均-重ね合わせ継手

c: N=3の平均-49°C, 95% RH, 室温荷重の 40%

d: N=3の平均-FTMS 141 Method 6222

注) (1) 2024-T3 アルミニウム/接着剤フィルム FM 123 (415 g/m^2) (2) プライマー硬化条件 157°C 30 min

(3) 電着条件 30±3 V, 12 A/ft² 15-30 s-膜厚 0.18±0.02 mils

含むものであつた。表 2 はこのプライマーを現用のスプレー形溶剤系プライマー BR-127 と比較したデータである。接着剤、被着材の種類、表面処理法との対応、硬化条件、コスト比較などのデータ蓄積によつて実用化段階に進んでいると考えられる。

水系プライマー：水系エポキシ樹脂と同様にフェノール樹脂、レゾルシノール樹脂、ユリア樹脂、あるいはそれらのブレンド物や共縮合樹脂といった熱硬化性樹脂は、構造接着用の有力な水系プライマー候補である。初期段階のデータ (表 3) によれば、開発研究を進めるのに値すると判断され、将来性有望である。有機溶剤が水に代替することのメリットはいまさら詳述する必要もあるまい。

4. 接着剤の進歩

科学技術庁が行つたデルファイ法による 2010 年までの技術予測の中で、構造材料の耐熱強度に関する項目に接着剤がある。「常温から 400°C の範囲で、有機材料どおし、あるいは有機材料と金属の間で接着力が引張強さで 150 kgf/cm² 以上の有機系接着剤が実用化される」

表 3 水溶性プライマーの試験結果

| 試料 | くさび試験き裂長さ (mm) | | | | 引張せん断接着強さ (kgf/cm ²) | | | |
|----------------|----------------|------|------|------|----------------------------------|------|------------------|------|
| | 表面処理法 | | | | 未暴露 | | 暴露 | |
| | 10 V 陽極酸化 | | | | RT | 82°C | 49°C 95% RH, 30d | 82°C |
| | 1h | 24h | 1h | 24h | | | | |
| BR 127 | 2.54 | 2.54 | 2.54 | 2.54 | 316 | 211 | 288 | 105 |
| 1 ^a | 2.54 | 2.54 | 2.54 | 5.08 | 269 | 132 | 87.0 | 26.7 |
| 2 ^b | 2.54 | 3.81 | 3.81 | 6.35 | 211 | 148 | 73.8 | 49.2 |
| 3 ^c | 2.54 | 2.54 | 2.54 | 5.08 | 255 | 91.4 | 182 | 49.2 |

a 試験 1 レゾルシノール・ホルムアルデヒド系
 b 試験 2 フェノール・ホルムアルデヒド (ノボラック) 系
 c 試験 3 フェノール・ホルムアルデヒド (レゾール) 系
 注) (1) 2024-T3/接着剤フィルム FM-123 (415 g/m²)
 (2) N=5 の平均 (3) BR 127 プライマー厚さ 0.00381 mm
 (4) 水溶性プライマー厚さ 0.0127 mm

という課題に対して、実現時期の予測は 1995 年となつている。これは使用温度 400°C の耐熱エンジニアリング・プラスチックが開発される予測時期 1994 年につながるものであろう。このことは現在の有機系接着剤の耐熱強度が課題レベルにかなり距離のあることを示している。金属接着に構造強度が規格値として要求されるようになったのは 1940 年代半ばで、常温における引張せん断接着強さは 141 kgf/cm² であつた (Alclad 24 ST 使用)。これに耐熱性が加わつたのは 1959 年 (MIL-A-5090 C) であり、その後の技術進歩を経て現在の耐熱性構造用接着剤の要求条件は表 4 のとおりである。

接着剤は当初、熱硬化性樹脂であるフェノール樹脂とそれに可塑性を与えるためのビニル系樹脂 (ポリビニルブチラールまたはポリビニルホルマール) の組み合わせからできていた。いまでもこの系統は溶液状またはフィルム状で使われており、実績は長い。その後の新しい樹脂や合成ゴムの商業生産により、合成ゴム-フェノール樹脂系接着剤が耐熱グレードとして登場、エポキシ樹脂はそれ自身で、あるいはフェノール樹脂やナイロンとの組み合わせ、合成ゴムによる変性技術などによりはく離、衝撃に強く、耐熱性を含む性能バランスの特性から構造用接着剤の中核としていま全盛期を迎えたといつてよい。

この変遷は、接着強さ中心の初期段階から耐熱性の要求、さらに耐寒性、耐薬液性、耐湿性などの環境への抵抗性が同時に求められる過程を経て、いま信頼性の段階に進んできたとみることが出来る。このような高強度高信頼性の接着剤・接着技術の進歩は、フィルム状接着剤と防食プライマー、表面処理を含む工程管理技術の開発を促す一方で、一般工業用途では使いやすい低コストの、できれば自動化容易な常温短時間硬化形接着剤が求められ、構造用接着剤の普及版ともいべきペースト状

表 4 耐熱性構造用接着剤の品質規格 (MMM-A-132A)

| 試験項目 | 試験条件 | タイプ I | | | タイプ II | タイプ III | タイプ IV | |
|--------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------------|-----------------|-------------|--------------------|----------------------|
| | | クラス 1 | クラス 2 | クラス 3 | | | | |
| 引張せん断強さ (kgf/cm ²) | 24°C | 387 | 246 | 211 | 193 | 193 | 193 | |
| | 82°C 10 min | 193 | 141 | 141 | | | | |
| | 149°C 10 min | | | | 158 | 141 | 141 | |
| | 149°C 192 h | | | | 158 | 141 | 141 | |
| | 260°C 10 min | | | | | 130 | 130 | |
| | 260°C 192 h | | | | | | 70 | |
| T 形はく離 | -55°C 10 min | 387 | 246 | 211 | 193 | 193 | 193 | |
| | 49°C, 95% RH<, 30 d | 316 | 228 | 193 | 193 | 176 | 176 | |
| | 浸液 7 d, 24°C | 316 | 228 | 193 | 193 | 176 | 176 | |
| ブリスタ検出 | 24°C (kgf/25 mm) | 23 | 9 | | | | | |
| 疲れ強さ | 24°C | 53 kgf/cm ² で 10 ⁶ または 42 kgf/cm ² で 10 ⁷ サイクル | | | | | | |
| クリーブ破壊 | 24°C 112 kgf/cm ² | 192 h で最大変形 0.381 mm | | | | | | |
| | タイプ I 82°C 112 kgf/cm ² | 192 h で最大変形 0.381 mm | | | | | | |
| | タイプ II, III 149°C 56 kgf/cm ² | 192 h で最大変形 0.381 mm | | | | | | |
| | タイプ IV 260°C 56 kgf/cm ² | | | | | | | 192 h で最大変形 0.381 mm |
| 接着剤系統の例 | | ナイロン-エポキシ | ビニル-フェノリック | ビニル-フェノリック, エポキシ | ゴム-フェノリック, エポキシ | エポキシ-フェノリック | エポキシ-フェノリック, ポリイミド | |

表 5 室温硬化形エンジニアリング接着剤の性能比較

| | アクリル | エポキシ | 嫌気性 | シアノアクリレート | シリコン | ウレタン |
|------|------|------|-----|-----------|------|------|
| 速硬化 | +++ | - | ++ | +++ | ++ | ++ |
| 硬衝撃 | ++ | + | + | ++ | ++ | ++ |
| 接着強度 | ++ | ++ | + | - | ++ | ++ |
| 耐熱性 | + | ++ | + | - | - | ++ |
| 耐水性 | + | ++ | + | - | - | ++ |
| 耐薬品性 | + | ++ | + | - | - | ++ |
| 耐熱衝撃 | - | ++ | - | - | ++ | ++ |
| 耐熱疲労 | + | + | + | + | + | + |
| 耐熱老化 | + | + | + | + | + | + |
| 耐熱劣化 | - | + | + | - | + | - |
| 多量許容 | ++ | ++ | - | - | - | - |
| コスト | 14 | 15 | 8 | 2 | 13 | 7 |
| 合計 | 7 | 8 | 0.1 | 0.1 | 3.2 | 3.5 |

秀 +++, 優 ++, 良 +, 可 空欄, 不可 -

接着剤の開発も盛んである。エンジニアリング接着剤⁶⁾とよばれる一群で、いずれも無溶剤化学反応形である。その性能比較を表5に示す⁷⁾。特徴的なことはコスト・パフォーマンスのレベルが7~8に位置するアクリルとエポキシ、3~4のウレタンとシリコン、0.1のシアノアクリレートと嫌気性接着剤の3グループに分けられること、および需要量もこの順に小さくなることである。そして各グループ内で競争があるとしてもグループ間での競争は、例外を除いてほとんど起こりにくいと考えられる。

今後飛躍的に性能向上を果たすには、接着剤の素材開発が必要不可欠であり、広範囲に及ぶ性能要求には機能分割した接着技術でカバーすることを考えてもよさそうである。

5. 接着工程の管理技術

構造接着に使用する接着剤は一般に熱硬化樹脂を基材とし、常温または加熱により化学反応で硬化して接着機能を発揮する。この硬化過程で生ずる化学的、またはレオロジー的变化を何らかの特性値をもつて継続的に検出できれば、接着工程の計測管理が可能となるはずである。完成の域に達するにはいましばらくの時間を要するであろうが、最近の話題を紹介する。

5.1 誘電特性による接着工程のモニタリング

WERETA と MAY⁸⁾ は接着剤の硬化過程における誘電特性をモニタすることにより接着工程を管理できるとして研究を進めている。図4は代表的加熱硬化(177°C)エポキシ接着剤について Audrey Dielectrometer (Tetrahedron 製) を用いて得たデータである。キャパシタンスと誘電正接を硬化時間の関数としてプロットしたもので、誘電正接のカーブはケモロジー変化とみる事ができる。しかし最低粘度と樹脂のゲル化点の正確な位置は、他のレオロジー的方法によつて決定しなければならない。左側のピークは温度上昇につれて現れる樹脂の軟化を示すもので、右側のピークは硬化が進んで樹脂が固まったことを意味する。この2つのピーク間領域が、

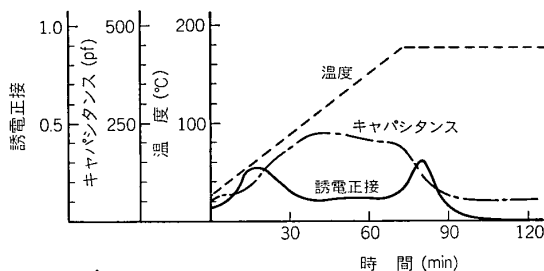


図 4 177°C 硬化エポキシ樹脂の誘電応答

接着剤粘度の低いところで、被着材へのぬれを生起させることから工程上重要な意味をもつところである。右側のピークを越えるともはや誘電正接に変化はなく、その温度で硬化が進むことはない。このように熱硬化性樹脂の硬化をモニタするには3つの方法がある。iongraphing は硬化中の樹脂に生ずる導電率変化を測定するものであり、Audrey Dielectrometer と phasemeter は樹脂中の双極子易動性を誘電特性の変化から測定するものである。これら3法をエラストマー変性 177°C 硬化エポキシ接着剤について昇温速度 2°C/min で適用したところ、それぞれの得失が明らかになった。Audrey はケモロジー変化に最も鋭敏であるが印加電圧 1 V で 100~1000 Hz の周波数を用いるため SN 比が低く、実際の生産環境で使用するには困難さがあるという固有の欠点とともに、装置自身が内部接地系をもつことに難しさがある。Iongraphing は電圧変化を測定することから装置は単純、したがって低廉であるが接着剤の低粘度領域での感度に乏しいこと、そのため圧力を加える時点の判断が下しにくい欠点がある。また直流測定のため分極効果が化学反応や物理的対応の説明を困難にする。

位相角やベクトル電圧における変化を測定することによるモニタは、以上の2つの方法の間にかなり有望株が存在することを示唆する。phasemeter はその意味で広範囲の周波数と電圧を用いることができるうえ、どこでも手に入る部品で作ることができ、SN 比が高く、位相角のトレースが Audrey より鈍感であるとはいえ極小値を示す臨界領域の信号ではひけをとらないから適当である。

モニタプローブは比較的簡単で、金属被着材を電極として用いる(ただしプレス熱盤のような導電性表面とは絶縁する)か、アルミフォイルプローブを接着剤層内に埋設して用いる。このようなモニタ手法を用いて化学構造の影響、実用性の検討を行った結果、誘電特性による解析が樹脂の硬化進行に伴う物理的、化学的变化をリアルタイムでモニタするのに有効であるとの結論に至り、実用化に向けての研究開発を急いでいる。図5はこの結論を支持する一例で、最小ぬれ角と硬化反応の開始点が誘電正接の最小値の領域で生ずることを示している。

5.2 超音波法による品質管理の試み

ROSE ら⁹⁾ は超音波法を用いて接着接合部の性能評価

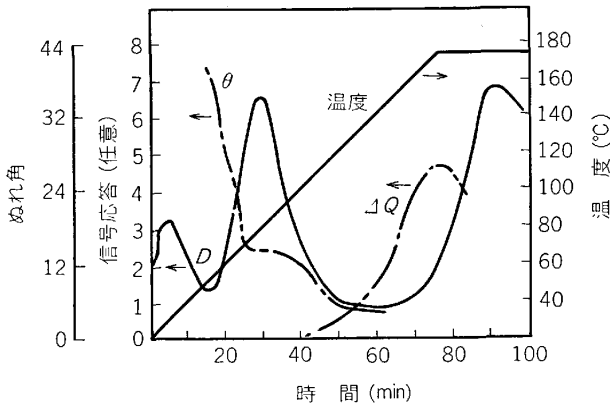


図5 177°C 硬化エポキシ接着剤のぬれ角(θ), 硬化発熱(ΔQ)および誘電正接(D)の同時測定結果

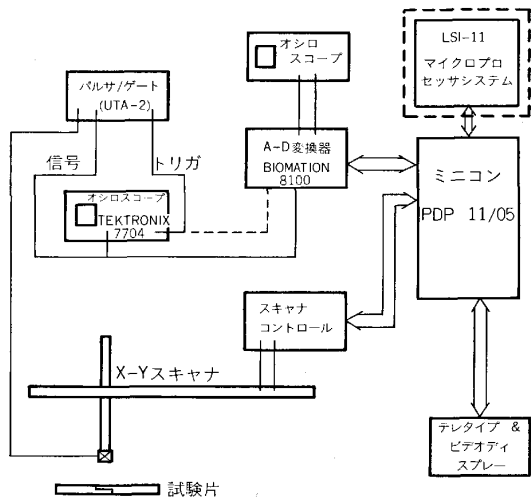


図6 超音波高速データ読みとりと解析システムのブロック図

と品質管理について研究している。この実験的方法は、データを得るのに必要な装置として超音波装置とコンピュータを結び、表面処理と硬化状態を評価するためのパターン認識アルゴリズムを設計することに意を注いだ。154本の段付き重ね継手接着試験片を用いて設計したアルゴリズムによれば、91%信頼度で(表面処理と硬化状態の)良品と不良品を識別している。この成功は接着でいつも悩みの種となつている検査問題の多くを解決する可能性を示している。図6は実験に用いたシステムのブロック図である。

5.3 自動車の組立ラインにおける非破壊検査

アメリカのフォードモーター社は、1978年11月以来、中形トラックのFRP接着組立物の工程管理に超音波探傷による非破壊モニタを採用して成功しているという¹⁰⁾。接着工程の流れを図7に示す。被着材の接着面を調整し、プライマーをかけ、適正に計量・混合した2成分系接着剤(この場合は室温硬化形2成分系ウレタン接着剤)を一方の表面に塗付し、組み付ける。固定具の中で位置を決め、硬化促進のため加熱する。このあと品質

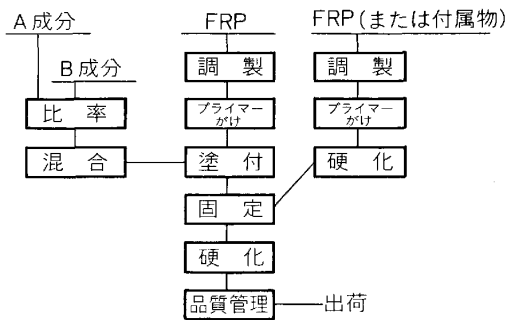


図7 FRP組立物の接着工程

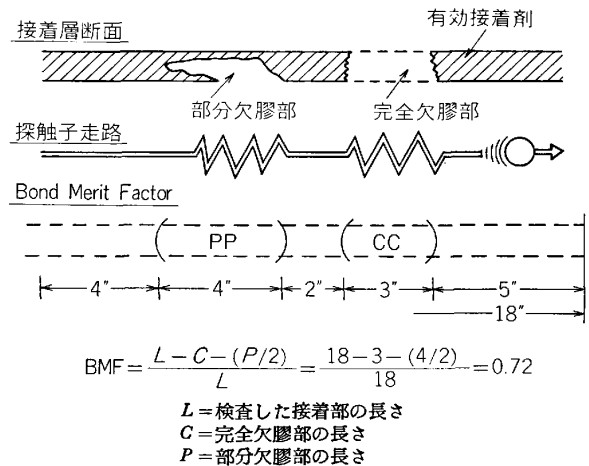


図8 Sondicatorによる接着欠陥部の検査

をチェックし、OKなら次工程へ回すことになる。この接着工程はプライマーが2種(しかも一方は硬化が必要)、下地面も2つ、接着剤が2成分系とかなり複雑である。このため接着強さに及ぼす継手設計、工程、材料の変動因子をすべて洗い出し、それが独立しているか、相関しているか、フリーであるかに区分し、それぞれにQuality Bonding Environment(主に被着材とその接着表面を制御する)、Bond Strength Profile(重ね継手の形状・寸法、接着剤のせん断モジュラス、厚さ、はく離強さ、欠膠部の大きさなど)およびBond Merit Factor(BMF)の3つの概念を創出した。

採用した超音波探傷装置は一探触子のポータブルタイプでSondicator Model S-2B(Automation Industries社)といい、接着物や複合材料中の内部層間はく離、ボイド、異状部分を検知するため設計されたもの。欠陥部を検知すると手もとランプが点滅、音を発して自動的に欠陥周辺を走査して、その大きさを判断する。

フォード社は上記の概念から厳密な材料規格、最適設計、工程の管理水準を設定し、最終的にSondicatorでBMFを決定することにより接着強さをモニタできるとの結論に至つた。接着有効係数ともいふべきBMFの例を図8に示す。接着部は幅(重ね長さ)19ないし25mmあり、長さ250~400mmごとにBMFを算定する。12.7mm以下の欠膠部検出精度に問題があるが、実

用上はうまくいつているようである。

6. おわりに

接着技術の最近の進歩の一端を紹介した。これ以外にも接着技術が関連する領域はきわめて広く、接着剤の速硬化手段としての各種エネルギー源の利用、複合工法としてのリベットボンディング、ウェルドボンディング、あるいは接着剤のもつ機能を利用した複合材料など応用面を含めて記述すべきところ紙数が尽きてしまった。

接着を考える場合、接着剤だけでなくその性能を最大限に引き出す接着技術に関心を払っていただければ幸いである。

文 献

1) *L. E. MEADE*: International Conference on

- Adhesives & Sealants (1983), p. 159
2) *R. P. HAAK* and *T. SMITH*: *Int. J. Adhesion and Adhesives* (1983) Jan., p. 15
3) *F. S. BAKER*: *J. Adhesion*, 10 (1979), p. 107
4) MIL-A-83377B, Adhesive Bonding (Structural) for Aerospace and Other Systems, Requirement for, 1978-10-06
5) *T. J. REINHART, Jr.*: *Adhesion 2*, ed. by *K. W. ALLEN* (1978), p. 87
[Applied Science Publishers]
6) 永田宏二: *MOL* '79/9, p. 25
7) シェル化学資料 (1981)
8) *A. WERETA, Jr.* and *C. A. MAY*: *J. Adhesion*, 12 (1981), p. 317
9) *G. H. THOMAS* and *J. L. ROSE*: *J. Adhesion*, 10 (1980), p. 293
10) *F. J. MEYER* and *G. B. CHAPMAN*: *Adhesives Age*, 23 (1980) (4), p. 21