航空機用接着剤*

柳 澤 誠 **

Aircraft Adhesives*

by YANAGISAWA Shigekazu**

キーワード 接着剤, 航空機, 構造用, シーリング材, 複合材料, エポキシ, ポリイミド, 耐熱性, 陽極酸化

1. はじめに

航空機用構造接着剤は、機体構造材料の発展と共に進歩してきた。機体構造材料の変遷は、古くは木、布、ワイヤであったが、1920～1930年代からのアルミニウム合金、近年においては、軽量化、高耐熱性、一体成形性などの特徴がある先進複合材料（Advance Composite Material: ACM）へと技術革新している。ACMは、1960年代後半、米国空軍材料研究所が中心となって戦闘機構造部材用複合材料として検討され、F-14の二次構造材の一部に初めて使用された。その後、F-18では構造材の中で最も安全上信頼性が要求される一次構造材に使用されるようになりF-22では、アルミ、チタンなどの機体構成材料の24%が複合材料である。また、炭素材料を炭素繊維と複合化したC/Cコンポジットはスペースシャトルのリエントリー部材やコンコルドなどの各種航空機用ブレーキへ広く適用されている。民間機においては、1983年に就航したボーイング社のB767では方向舵や補助翼の一部などへ採用されたのみであったが、エアバス社のA320では、垂直、水平尾翼の一次構造材へA340-500/600の腹部ビームを複合材料に置き換えることにより大幅な軽量を達成している^{1)~4)}。さらに2006年3月に初就航が予定されている超大型旅客機A380では、全構造重量うちアルミニウム合金、次ぎに複合材料、三番目がチタンなどの非アルミ金属であるといわれている^{5), 6)}。これら材料の技術革新に伴い、本稿では、航空機に应用されている構造用接着剤、シーリング材の種類、特性、規格などについて述べる。

A380のサイズ

サイズの比較

図1 超大型旅客機 A380 の大きさ⁵⁾

2. 構造用接着剤の特徴

JIS K 6800の接着剤・接着用語では構造用接着剤とは「長時間大きな荷重がかかっても接着剤特性の低下が小さく、信頼性の高い接着剤である」と定義している。構造用接着剤は航空機産業と共に発展してきたものであるが、今日ではリベット、スポット溶接、ハンダなどの代替として自動車、エレクトロニクス、航空・宇宙産業で応用されている。次に構造用接着剤の特徴を示す⁷⁾。

長所

* 原稿受付 平成16年1月9日

** 接着技術コンサルタント、東京都・神奈川県技術アドバイザー

表1 種々な航空機における複合材料の適用箇所³⁾

複合材料部位	F-14	F-15	F-16	F-18	AV-8B	DC-10	L-1011	B-737	B-727	B-757	B-767	Lear Fan2100
ドアー	○			○	○					○	○	○
方向舵		○			○	○				○	○	○
昇降舵									○	○	○	○
垂直尾翼		○	○	○	○	○	○					○
水平尾翼	○	○	○	○	○			○				○
補助翼					○		○			○	○	
スポイラー								○		○	○	
フラップ					○				○			○
ウイングボックス				○	○							○
胴体					○							○
その他	フェアリング	スピードブレーキ		スピードブレーキ、フェアリング	フェアリング		フェアリング		フェアリング	フェアリング	プロペラブレード	

(注) ○：複合材料の適用部位

表2 MMM-A-132A 米国連邦規格⁹⁾

試験条件	Type I ¹⁾			Type II ²⁾	Type III ³⁾	Type IV ⁴⁾
	class1	class2	class3			
引張せん断(Mpa)						
24℃	34.50	17.25	17.25	15.52	15.52	15.52
82℃, 10分	17.25	8.63	8.63	—	—	—
149℃, 10分	—	—	—	13.79	13.79	13.79
149℃, 192時間	—	—	—	13.79	13.79	13.79
250℃, 10分	—	—	—	—	12.77	12.77
260℃, 192時間	—	—	—	—	—	6.90
-55℃, 10分	34.50	17.25	17.25	15.52	15.52	15.52
疲労, 24℃(Mpa)	5.20×10 ⁶ サイクル, 4.11×10 ⁷ サイクル					—
クリープ破壊						
24℃, 11.07Mpa	192時間, 最大変形0.381mm					—
82℃, 5.54Mpa	192時間, 最大変形0.381mm					—
149℃, 5.54Mpa	—	—	—	192時間, 最大変形0.381mm		—
260℃, 5.54Mpa	—	—	—	—	—	192時間, 最大変形0.381mm
引張せん断(Mpa)(24℃)						
塩水噴霧 30日	24.82	15.52	15.52	14.49	14.49	14.49
49℃/95%RHから100%RH 30日	24.82	15.52	15.52	14.49	14.49	14.49
水 30日	24.82	15.52	15.52	14.49	14.49	14.49
JIP-4 燃料 7日	24.82	15.52	15.52	14.49	14.49	14.49
不凍液 7日	24.82	15.52	15.52	14.49	14.49	14.49
作動油 7日	24.82	15.52	15.52	14.49	14.49	14.49
標準試験液 7日	24.82	15.52	15.52	14.49	14.49	14.49
Tはく離(KN/m)						
24℃	8.76	2.6	—	—	—	—
プリスター試験24℃						
引張せん断(Mpa)	24.82	15.52	—	—	—	—

タイプⅠ：-55℃～+82℃に長期間使用可能
タイプⅡ：-55℃～+149℃に長期間使用可能
タイプⅢ：-55℃～+149℃に長期間使用可能であると同時に、149℃～260℃に短時間使用可能
タイプⅣ：-55℃～+260℃に長期間使用可能

- 1) 異種材料の接合ができる
- 2) 応力が均一に分布して疲れ強さを増大する
- 3) 密封作用がある
- 4) 表面が平滑になる
- 5) 電気絶縁作用がある

短所

- 1) 一般に表面処理が必要である
- 2) 加熱、加圧硬化が必要である
- 3) 初期接着性に乏しい
- 4) 信頼性に問題がある

3. 構造用接着剤の種類と特性⁸⁾

構造用接着剤は、せん断、はく離、曲げ、クリーブなどの高性能な接着特性のほか、耐熱性、耐水性、耐薬品性が要求されるので熱硬化性樹脂を主成分とした接着剤

図2 フェノリック／エラストマー比と接着特性⁸⁾

が主体となっている。しかし、熱硬化性樹脂は、せん断接着強さ、耐クリープ接着強さなどに優れているが、はく離接着強さ、可とう性に乏しいのでこの欠点を補う目的で熱可塑性樹脂、エラストマー、スーパーエンブラとの複合により強靱化された複合形接着剤（アロイ化）が使用されている。複合形接着剤としてはニトリルーエポキシ、ニトリルーフェノリック、ナイロンーエポキシなどがあり、次ぎに代表的な構造用接着剤を示す。

構造用接着剤

ビニルーフェノリック、ニトリルーフェノリック

エポキシーナイロン、エポキシーニトリル

変性エポキシ、エポキシーフェノリック

ビスマレイミド、ポリイミド

先進複合材料マトリックス

熱硬化性タイプ 熱可塑性タイプ

ポリイミド ポリイミド

ビスマレイミド ポリエーテルスルホン

変性エポキシ

図2にエラストマー変性フェノリック系接着剤におけるフェノリック／エラストマー比とせん断接着強さ、はく離接着強さとの関係を示す。航空機構造用接着剤は表2に示す米国連邦規格 MMM-A-132 に合格している接着剤が適用され、以前はナイロンーエポキシ、ビニルーフェノリックなど350度F（177℃）硬化タイプも用いられていたが今日では250度F（121℃）硬化タイプの変性エポキシが主流となっている。さらに、ポリイミド、ビスマレイミド、ポリイミドスルホンなど耐熱性に優れている接着剤も適用されている。

4. エポキシ樹脂系接着剤

エポキシ樹脂は図3のようなエビービス形のほか、ポリオキシプロピレングリコールジグリシジルエーテル系、クレゾールノボラックグリシジルエーテル系、テトラグリシジルエーテル系、ナフタレン系、液晶性エポキシ樹脂など種々のエポキシ樹脂がある。いずれも分子中にエポキシ基が2つ以上あり、変性ポリアミン、ポリアミド、

ポリサルファイドなど室温硬化形硬化剤との組み合わせや、芳香族アミン、ジシアンジアミドやアジピン酸ジヒドラジドの潜在性硬化剤などによる加熱硬化形硬化剤ほか、紫外線硬化形硬化剤を用いて硬化している。硬化物の機械的特性はそれらの化学構造と橋かけ密度により決定される。エポキシ樹脂は次のような利点があり接着剤によく応用している。

- 1) 通常は100%固形であるので、接着後に溶剤による揮散などもなく金属、セラミックのような非多孔質の被着材にも良く接着する。
- 2) 硬化中に発生するガスや水分が少ないので他の接着剤と比較して硬化収縮、ひずみによるトラブルも少なく、ずれを防ぐ程度の接触圧で十分である。
- 3) エポキシ樹脂に含まれているエポキシ基、水酸基および硬化剤のアミン、カルボキシル基などのにより高極性となり、種々の被着材に良く接着する。
- 4) 熱硬化性樹脂であるので、凝集力が大きく、耐熱性、耐水性、耐薬品性、耐候性に優れている。長時間外力を加えてもクリープも小さく耐疲労接着強さも大きい。

図3 各種エポキシ樹脂²⁾

表3 FM-73の接着特性（MMM-A-132、タイプI、クラス2）²⁾

試験項目および試験条件		規格値	測定値
引張りせん断接着強さ (MPa)	24±3℃	17.25	43.27
	82±3℃	8.62	32.43
	-55±3℃	17.25	47.06
疲労強さ		5.17MPa, 10 ⁶ サイクル	破壊なし
クリープ破壊 (mm)	24±3℃, 11.04MPa, 192時間	最大変形0.38mm	0.0036
	82±3℃, 5.52MPa, 192時間	最大変形0.38mm	0.0122
引張りせん断接着強さ (MPa)			
塩水噴霧30日	24±3℃	15.52	43.92
50℃, 100%RH30日	24±3℃	15.52	44.40
JP-4 (MIL-J-5624) 7日浸漬	24±3℃	15.52	44.54
不凍液 (MIL-F-5566) 7日浸漬	24±3℃	15.52	44.13
作動油 (MIL-H-5606) 7日浸漬	24±3℃	15.52	41.95
炭化水素液 (TT-S-735) 7日浸漬	24±3℃	15.52	44.51
蒸留水 30日 浸漬	24±3℃	15.52	43.44
Tはく離 (KN/m)	24±3℃	2.64	7.88
プリスター試験			
引張りせん断接着強さ	24±3℃	15.52	34.64

表4 エポキシフェノリックの接着特性 (MMM-A-132A, タイプ II) ²⁾

試験項目および試験条件		規 格 値	測 定 値
引張りせん断接着強さ (MPa)			
24℃		15.52	24.48
150℃	10分	13.79	19.03
150℃	192時間	13.79	19.93
260℃	10分	—	13.79
-55℃		15.52	22.24
疲労強さ			
24℃			
5.20MPa, 10 ⁴ サイクル		破壊なし	破壊なし
クリープ破壊 (mm)			
24℃			
11.03MPa, 192時間		0.38	0.07
150℃			
5.52MPa, 192時間		0.38	0.25
引張りせん断接着強さ (MPa)			
(24℃)			
塩水噴霧	30日	14.49	20.41
浸漬試験 浸漬日数			
JP-4燃料	7日	14.49	23.00
不凍液	7日	14.49	22.76
作動液	7日	14.49	20.31
標準試験液	7日	14.09	21.31
水	30日	14.49	18.00

構造用接着剤の主成分としてよく用いられるエポキシ樹脂は、ハイカー CTBN を少量添加して海島構造にして強靱化したり、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミドなどのスーパーエンブラとのポリマーアロイによりエポキシ樹脂を改質されたものが使用される。またコア/シェルアクリル微粒子のように、はじめから架橋ゴム/エラストマーを調整しておき、これをエポキシ樹脂に分散させて強靱化したものが応用されている。代表的なエポキシエーテル、エポキシフェノリックの接着特性を表3、表4に示す。

5. 耐熱性接着剤

耐熱性接着剤は表2のMMM-A-132A タイプIVにランクされる接着剤である。また、耐熱性を表5のように分類することもある。レンジIのポリマーはポリベンズイミダゾール、ポリキノキサリン、レンジIIはポリイミド、ポリフェニルキノキサリン、レンジIIIはアセチレン末端ポリイミド、ポリフェニルキノキサリン、ビスマレイミドなどである¹⁰⁾。

5.1 ポリベンズイミダゾール (PBI)

芳香族ポリベンズイミダゾールは、芳香族テトラミンと芳香族ジカルボン酸のジフェニルエステルとの溶融重合によって合成される。接着剤として用いられるものは2量体、3量体の低分子ポリマーであり、加熱、加圧時にフェノールと水が発生する難点があるが、最も耐熱性のある代表的な接着剤である。PBI/カーボンコンポジットは689℃×3分間熱劣化後で室温時の曲げ接着強さの約18%を保持しているといわれている。図4に芳香族複素環ポリマーの構造式を示す。

5.2 ポリイミド (PI)

ポリイミドは、縮合形ポリイミド、熱可塑性ポリイミド、付加型ポリイミドに大別される。縮合形ポリイミドは芳香族ジアミンと芳香族酸二無水物との反応によって

表5 耐熱性ポリマーのレンジ¹⁰⁾

レンジ	使用温度(℃)	使用時間	ポリマー (例)
I	538~760	数分	ポリベンズイミダゾール
II	288~371	数百時間	ポリイミド
III	177~232	数千時間	ポリフェニルキノキサリン

図4 芳香族複素環ポリマー⁸⁾

合成される。使用温度371℃迄耐える縮合形ポリイミドの耐熱性接着剤の耐熱特性を表6に示す。ビスマレイミドの複合材料の例としては、F-22の翼、胴体やC-17の後部フラッピングフェアリングなどへ応用されている。また、Chenらは、航空宇宙用エポキシ Epon 862/Epi-Cure Curing Agent W と層状有機クレイよりなるナノコンポジットが機械的特性、熱安定性、バリアー特性や熱膨張性係数、熱伝導性、硬化収縮などの特性に優れ、更にこのマトリックスとカーボン繊維との複合材料は、種々の特性に優れていると発表している^{12, 13)}。超音速旅客機の表面

図7 シーリング材のベースポリマー¹⁷⁾

表9 PS-875B-2 の特性¹⁸⁾

比 重	1.02
不揮発分	93%
粘 度	1.180Pa・S
フロー 初期	1.3mm
50分	1.3mm
90分	1.3mm
アプリケーションタイム	30g/min
タックフリータイム	20時間
硬化速度 (48時間)	42 Rex. 硬さ
はく離接着強さ	
49℃, 7 日浸漬	
TT-S-735, タイプⅢ	88N/25mm 100% C.F
3 %NaCl/TFS-735, タイプⅢ	114N/25mm 100% C.F

(注) C.F:凝集破壊

表8 航空機用シーリング材の主な MIL 規格¹⁷⁾

	主な用途, 他	区 分	(時間) アプリケーションタイム	不揮発分(%)	25℃ 粘度 (Pa・S)	施工法, 他
7502C	インテグラル燃料タンク, 与圧室のシール, 補修用	クラス A クラス B	1/4, 1/2, 2, 4, 8 1/4, 1/2, 2, 4, 8, 12	90 97	10~30 600~1,800	刷毛 ガン, ヘラ
8784B	インテグラル燃料タンク, 与圧室のアクセスドア, シー ラント, リム-バブルパー ツのガスケット, 低接着用	クラス A クラス B	-1/2, 2 1/2, 2	90 97	10~30 600~1,200	刷毛 ガン, ヘラ
8802F	インテグラル燃料タンク, 与圧室のシール, 補修 (二 液形ポリサルファイド) 適 用温度-54~+121℃ (タイプⅠ:クロマー ト硬化 タイプⅡ:二酸化マ ンガン硬化 Amed.3にてタイプⅠは削 除	クラス A クラス B クラス C	1/2, 1, 2 1/2, 1, 2, 4 20, 80	84 90(タイプⅠ) 92(タイプⅡ) 92	10~50 900~1,400 900~1,400 100~400	刷毛 ガン, ヘラ 刷毛, ヘラ
8516E	電気コネクターおよび電気 部品のポッティング, シー ル用 (二液形ポリサルファ イド) (タイプⅠ:低粘土 タイプⅡ:高粘土)	クラス 1 クラス 2 クラス 3	(24時間硬化) 30分 (48時間硬化) 60分 (72時間硬化) 120分	94 94 94	タイプⅠ 10~40 タイプⅡ 40.1~120	低粘度 高粘度
81733C	航空機金属部品のシール, 腐食防止用 適用温度: -54~+93℃	タイプ 1 タイプ 2 タイプ 3 タイプ 4	1/2, 2 1/6, 1/2, 2, 4 1 12, 24, 40, 80	84 92 65 90	10~50 60~1,600 5~15 150~400	刷毛 ガン, ヘラ スプレー ガン, ヘラ
83430A	インテグラル燃料タンク, モールドラインなどの耐熱 シール用, (フィレット, フェーイングサーフェス) 適用温度: 長期-54~+ 121℃ 短期182℃	クラス A クラス B クラス C	1/2, 2, 4 1/4, 1/2, 2, 4, 6 1/2, 2, 6, 20	85 97 92	10~50 900~1,600 100~400	刷毛 ガン, ヘラ 刷毛, ヘラ (フェーイ グサーフェ ス用)

(注) 1) MIL-S-7502C: 1972年4月21日 MIL-S-8802に統合
2) アプリケーションタイム (可使時間): 作業可能な時間
3) 不揮発分: 重量%, 以上

してはポリサルファイド系, シリコン系, ポリウレタ
ン系, アクリルゴム系などがあるが, ポリサルファイド
系が主流である。ポリサルファイド系シーリング材は,
通常, 主剤にポリサルファイドポリマーと硬化剤に二酸
化鉛, 二酸化カルシウム, 二酸化マンガンなどの無機過
酸化物や重クロム酸カルシウム, 重クロム酸カリウムな
どの重クロム酸塩よりなる。昨今の環境問題により二酸
化マンガンタイプが多く適用されて来るであろう。また,
通常のポリサルファイドの構造と異なり, 図7のような
変性ポリサルファイドやポリチオエーテルポリマーも応
用されている。航空機用シーリング材は機能面より防食

性あり, なしのシーラントに大別され, さらに高接着性,
低接着性, 耐熱性タイプや航空機のスピード化, 軽量化
に対応した低比重タイプなどに分けられる。いずれも
航空機用シーリング材に関する MIL 規格, 航空機体メー
カー規格 (BMS, LAC など) の認定品であるシーリング
材が適用される。表8に航空機用シーリング材に関する
主な MIL 規格を表9には低比重タイプの航空機用シー
リング材 (防食タイプ) の特性を示しておく^{17), 18)}。

参 考 文 献

- 1) 柳澤誠一：航空機の構造接着とシーリング技術，工業材料，43-10 (1995)，118-125.
- 2) 柳澤誠一：航空・宇宙分野への応用，接着，46-12 (2002)，540-546.
- 3) J. M. Anglin: Aircraft Applications, Engineered Materials Handbook Volume 1 Composites, ASM International (1987), 801.
- 4) J. Mcguire and R. Varanasi: Boeing Structural Design and Technology Improvements, SAMPE J., 38-3 (2002) 51-57.
- 5) Hinrichsen: A 380-Flagship Aircraft for the New Century, SAMPE J., 38-3 (2002), 8-12.
- 6) 酒井康行：超大型旅客機 A 380 の構造材料技術，日本複合材料学会誌，29-5 (2003)，171-176.
- 7) 柳澤誠一：構造用接着剤の現状について，日本接着学会誌，28-3 (1992)，105-113.
- 8) 宮入裕夫，三刀基郷，柳澤誠一：接着と材料，装華房 (1996)，99-138.
- 9) 米国連邦規格 MMM-A-132 A
- 10) E. M. Petrie, Handbook of Adhesives and Sealants, McGraw-Hill (2000)，696-702.
- 11) J. Boyd: Bismaleimide Composites Come of Age: BMI Science and Applications SAMPE J., 35-6 (1999)，13-42.
- 12) サイテック社，FM-680 技術資料
- 13) C. Chen: Carbon Fiber Composites: Organoclay-Aerospace Epoxy Nanocomposites Part 1, SAMPE J., 37-5 (2001)，11.
- 14) P. M. Hergenrother: Development of Composites, Adhesives and Sealants For High-Speed Commercial Airplanes, SAMPE J., 36-1 (2000)，30-41.
- 15) E. Thrall and R. Shannon: PABST Surface Treatment and Adhesive Selection, Adhesives Age, 20-7 (1977)，37-43.
- 16) E. W. Thrall: PABST Program Test Results, Adhesives Age, 22-10 (1979)，22-33.
- 17) 柳澤誠一：航空機用シーリング材，接着の技術，17-1 (1997)，10-15.
- 18) ビーピージー・ジャパン：ビーアール・デソート技術資料 PS-875 B-2

刊行案内

溶接法ガイドブック 5 溶接プロセスの高効率化

平成 15 年 6 月 30 日発行
(社) 溶接学会
溶接法研究委員会編
A4 版 401 頁
価格 8,000 円

<お問い合わせ先>

(社) 溶接学会
東京都千代田区神田佐久間町 1 の 11
Tel. 03-3253-0488 Fax. 03-3253-3059