

表面改質によるFRPの高機能化

小熊広之*¹ 清水宏一*¹ 鳥羽遼子*¹ 小野裕也*¹
坂本大輔*² 焼田裕之*² 白石知久*³ 森田寛之*³

Functional Enhancement of FRP by Surface Modification

OGUMA Hiroyuki*¹, SHIMIZU Kouichi*¹, TOBA Ryouko*¹, ONO Yuuya*¹,
SAKAMOTO Daisuke*², YAKITA Hiroyuki*², SHIRAISHI Tomohisa*³, MORITA Hiroyuki*³

抄録

ポリアミドをマトリックス樹脂とする炭素繊維強化複合材料(CFRP)の摺動性向上を目的として表面に窒化チタン(TiN)をコーティングした。摩擦係数を測定したところ、摺動性の向上効果は得られなかった。これはTiN皮膜の硬さが不足していたため皮膜が脱落、滞留したためと考えられる。

また、CFRP表面に酸化チタン(TiO₂)をコーティングし熱処理を行ったところ、光触媒効果を有する皮膜を形成することができた。

キーワード：ポリアミド，CFRP，酸化チタン，光触媒効果

1 はじめに

既報¹⁾ではガラス繊維強化ポリプロピレンの表面にチタンをイオンプレーティングでコーティングした際の耐候性向上効果について報告した。

本報では構造部材等に適用が進んでいるポリアミドをマトリックス樹脂とした炭素繊維強化複合材料(CFRP)を使用基材とした。この基材の摺動性向上を目的として窒化チタン(TiN)をコーティングし、摩擦係数を測定することにより評価を行った。

また、基材表面に酸化チタン(TiO₂)をコーティングし、紫外線を照射することで光触媒効果^{2),3)}を得ることができないか、メチレンブルー水溶液を用いて検証した。

2 実験方法

2.1 使用基材

本研究では炭素繊維強化ポリアミド6（平織8層、一村産業(株)製）をCFRP試料として使用した。

2.2 成膜方法

CFRP試料（35mm×35mm×2mm）およびスライドガラス（26mm×76mm×1mm）表面にイオンプレーティング装置（SIP-650、(株)昭和真空製）を用いて膜厚1μm程度のTiN、TiO₂皮膜をコーティングした。

2.3 摩擦係数測定方法

摩擦係数の測定には図1に示すボールオンディスク式の摩擦摩耗試験機(μ-3000、高千穂精機(株)製)を用いた。直径3mmの鋼球(材質：SUJ)を試料に負荷しながら試料を回転させて測定した。押付荷重5N、周速0.2m/secの条件で行った。

*¹ 材料技術担当

*² 化学技術担当

*³ 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

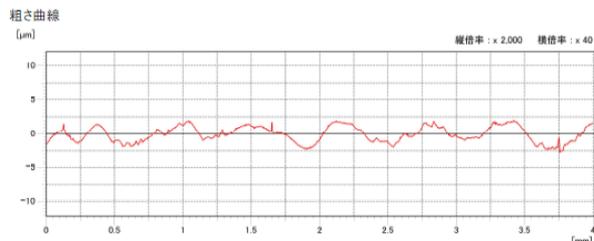


図1 摩擦摩耗試験機

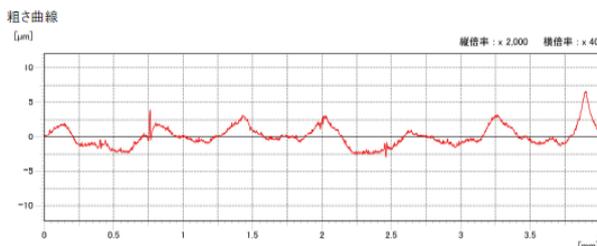
3 結果及び考察

3.1 表面粗さ測定結果

TiN コーティング前後の表面を表面粗さ計 (SURFCOM 1400D-3DF、(株)東京精密製) で測定した。図 2(a)(b)に粗さ曲線を示した。コーティング前後の表面粗さ (Rz) はそれぞれ 3.80 μm 、5.80 μm であり、コーティングにより表面が粗化したことが確認された。また、コーティング後の粗さ曲線 (図 2(b)) には細かい凹凸が観察された。



(a) コーティング前



(b) コーティング後

図2 TiN コーティング前後の粗さ曲線

3.2 摩擦係数測定結果

図 3 に摺動距離と摩擦係数との関係を示した。コーティングした試料の方が摩擦係数が高くなった。1000m 摺動した後の試料表面写真を図 4, 5 に示した。コーティングなし (図 4) の面は表面状態にほとんど変化がないが、コーティングした試

料面 (図 5) は鋼球が擦過したことによる溝が形成されていた。

また、TiN 皮膜の硬さをナノインデント (G200、Agilent Technologies 製) で測定したところ 3.4GPa (5 点平均) であり、一般的な TiN の硬さの 1/6 程度の値であることが確認された。

以上のことから、今回の実験で成膜した TiN の表面が基材よりも粗く細かい凹凸があったため、試験開始直後から試験機の鋼球との擦過により多く粒子状の TiN が発生したと推測する。この粒子状の TiN が鋼球と皮膜との間に滞留することで摩

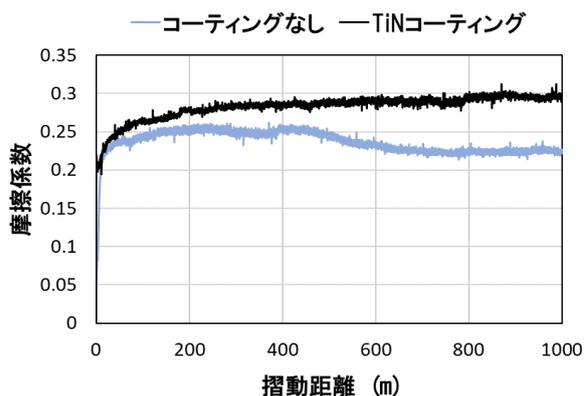


図3 摺動距離と摩擦係数



図4 コーティング無の表面

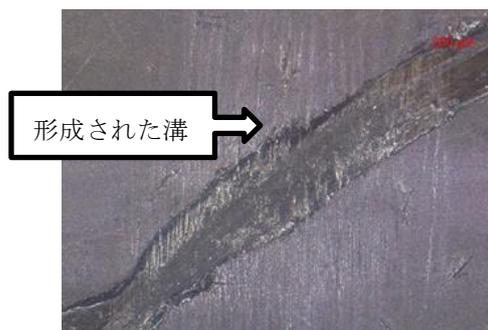


図5 TiN コーティングの表面

擦係数の上昇を招き、溝が形成されたと考える。更に、皮膜の硬さが不足していたことが皮膜の摩耗量を増大させたと考察した。

この問題の解決策は、TiN 膜の表面粗さを向上させることと、TiN 膜を硬化することであると考える。

3.3 光触媒効果の検証結果

スライドガラス表面に 2.2 成膜方法により TiO₂ を成膜した。TiO₂ などの光触媒材料は、光の照射によって表面が活性化し、有害物質の分解等が起こり、防汚性、抗菌性などの特性が得られることが知られている⁴⁾。本研究で成膜した TiO₂ は光触媒性能が高いとされるアナターゼ構造⁵⁾を有しているかを確認するため、X 線回折装置 (SmartLab 9kW、(株)リガク製) を用いて測定を行った。測定結果を図 6 に示した。この図から結晶構造は非晶質となっており、アナターゼ構造ではないことが明らかとなった。非晶質からアナターゼ型に変換できる方法がないか調査したところ、

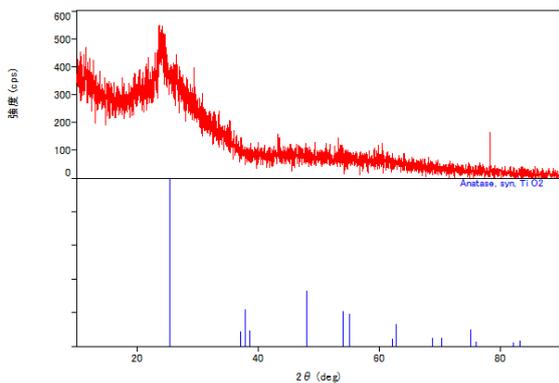


図 6 イオンプレーティング後の TiO₂

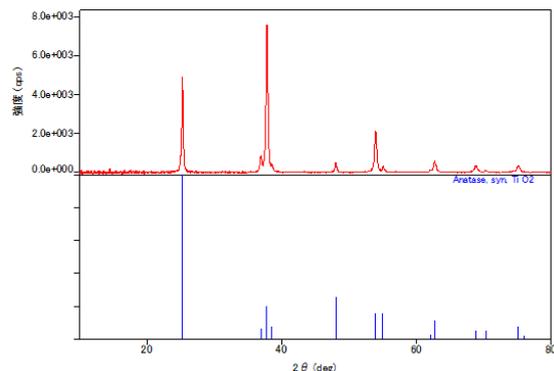


図 7 400°Cで1時間保持後の TiO₂

アニーリング温度が 300°C 以上でアナターゼ型の結晶構造を示し、光触媒効果は約 400°C において顕著になる⁶⁾との報告があり、これに従い 400°C で 1 時間保持したところ、図 7 のとおりアナターゼ型を形成することができた。

しかし、CFRP 試料のマトリックス樹脂はポリアミド 6 であるため 400°C の高温で処理すると融解してしまう。そこで一般的なポリアミド 6 の結晶融点である 225°C⁷⁾以下でアナターゼ型を得ることができないか検討した。図 8 に処理温度と処理時毎の結晶構造の状態を示した。アナターゼ型を得られた場合は○、得られなかった場合は×、中間的なものは△と表記した。この結果から 300°C 以下になると 1 時間ではアナターゼ型が得られないが、処理時間を長くすることで 200°C まで処理温度を下げられることが確認された。また、最も低温・短時間でアナターゼ型を得られる条件は処理温度 200°C、処理時間 30 時間であった。図 9 は

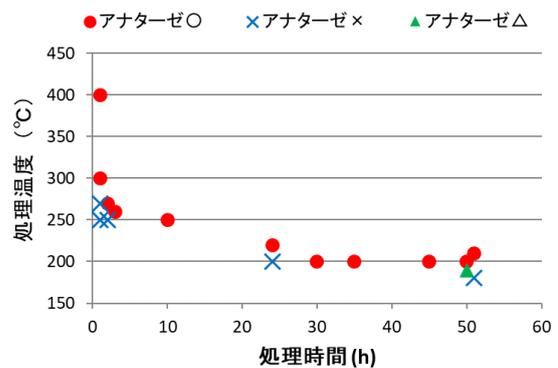


図 8 処理時間と処理温度におけるアナターゼ型の結晶形成状況

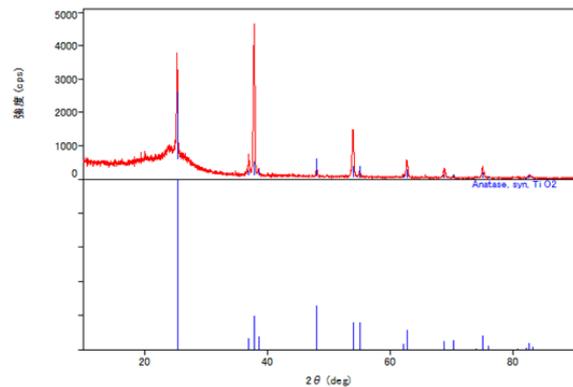


図 9 TiO₂ をコーティングした CFRP 表面 (200°C、1 時間保持)

TiO₂をコーティングした CFRP 試料を 200℃、30 時間で保持した結果である。ポリアミド 6 の融点以下の温度でアナターゼ型を得ることができた。

次に CFRP 表面上に成膜したアナターゼ型の TiO₂ 皮膜から光触媒効果を得られるのか評価試験を行った。評価手法は JIS R 1703-2「光触媒のセルフクリーニング評価試験法」を参考にして実施した。この試験法は、水に溶かしたメチレンブルーを酸化分解の指標として用いており、メチレンブルーが分解されると水溶液は脱色され透明となる⁸⁾。

図 10 に実験装置の概略図を示した。1%メチレンブルー溶液（関東化学㈱製）を蒸留水で希釈し、濃度 10mg/L(10ppm)に調整した。水溶液量は 40ml とした。直径 60mm ふた付きシャーレ内のプラスチック製の台の上に TiO₂ コーティングした CFRP を置いた。水溶液をスターラで攪拌しながら UV ランプ（LUV-6、アズワン㈱製）を用いて紫外光を照射した。紫外線強度は 1mW/cm²、紫外線波長は 365nm であった。

図 11 に紫外線照射に伴うメチレンブルー水溶液の色の变化を示した。紫外線照射前は青色であったものが徐々に薄くなり、60 時間照射後にはほとんど透明になった。この結果から、TiO₂ 皮膜への紫外線照射により光触媒機能が発生し、メチレンブルーが脱色されたことが確認できた。

さらに紫外可視吸光度計（UV-3150、㈱島津製作所製）でメチレンブルー水溶液の吸光度スペクトルの变化を測定した結果を図 12 に示した。紫外線照射時間の増加に伴い各ピークの吸光度が減少していることが確認された。吸光度はメチレンブルーの濃度に比例するため、吸光度の減少はメ

チレンブルーの濃度が減少したことを示す⁸⁾。

また、吸光度のピークが低下するに従い 200nm 付近の吸光度が上昇しているのは、メチレンブルーの分解生成物の影響であると推測する。

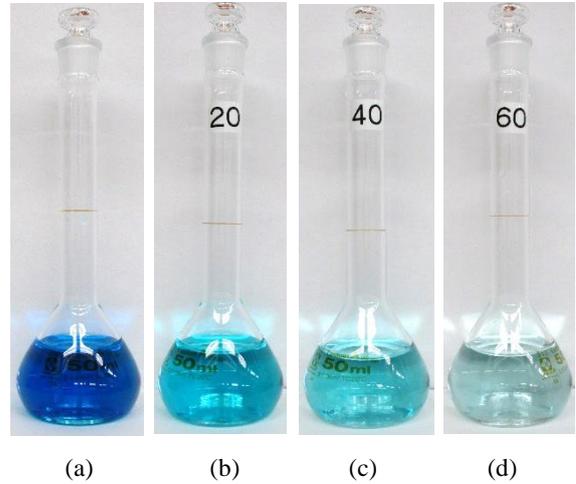


図 11 紫外線照射に伴うメチレンブルー水溶液の色の变化

(a) 照射前、(b) 20 時間照射後、
(c) 40 時間照射後、(d) 60 時間照射後

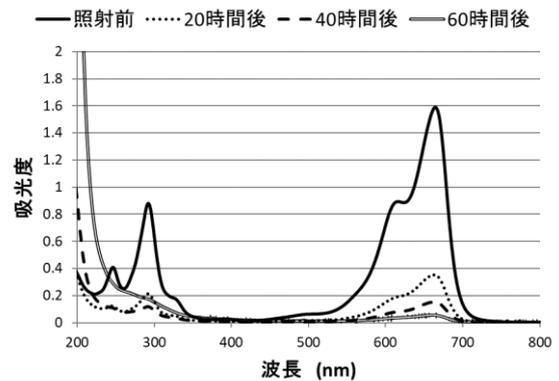


図 12 紫外線照射に伴うメチレンブルー水溶液の吸光度の変化

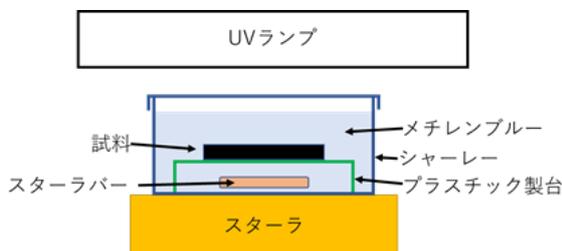


図 10 紫外線照射試験の概略図

4 まとめ

CFRP に新たな機能を付与することを目的として、イオンプレーティングにより TiN、TiO₂ をコーティングした結果、以下の結論が得られた。

(1) TiN コーティングの効果

CFRP 表面の摺動性向上を目的として、TiN をコーティングしたが、その効果は得られなかった。

これは TiN 皮膜の表面粗さが大きかったこと、硬さが不足していたことが原因と考える。

(2) TiO₂コーティングの効果

CFRP に TiO₂ をコーティングし熱処理を行うことにより、光触媒効果を有する皮膜を形成できた。

今後は、この研究成果を活用し、殺菌、防汚、消臭機能を有した FRP の製品開発等に関する研究を進めて行く所存である。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました埼玉大学の坂井建宣 准教授に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 小熊広之, 清水宏一, 森本良一, 坂本大輔, 焼田裕之, 白石知久, 森田寛之, 小林達哉: 表面処理による FRP の高機能化, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **18**, (2020)11
- 2) 吉本哲夫: 光触媒の固定化法, 表面技術, **50**, 3 (1999) 242
- 3) 田中一弥, 寺島千晶, 勝又健一, 池北雅彦, 藤島昭: 光触媒の医療現場への応用, 表面技術, **67**, 6 (2016) 290
- 4) 桑嶋孝幸, 安岡純一: ナノサイズ TiO₂ 粉末を種々の方法で成膜した光触媒皮膜の特性, 日本溶射学会誌, **57**, 4 (2020) 191
- 5) 増井孝実, 伊藤雅章: 真空蒸着法による光触媒薄膜の製造に関する研究, 三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, **27**, (2003)61
- 6) 河野浩輝, 笹原光生, 野口年優, 中村美沙, 連山寛機: イオンビーム蒸着法による光触媒酸化チタン薄膜の作製, 久留米工業大学研究報告, **30**, (2007)53
- 7) 本間精一: プラスチック材料大全, 日刊工業新聞社, (2015)28
- 8) 桑畑周司, 毛塚智子: 酸化チタン光触媒によるアズール色素水溶液の脱色, 東海大学紀要工学部, **54**, 2 (2014) 9