

表面改質によるFRPの高機能化

小熊広之*¹ 清水宏一*¹ 森本良一*¹ 坂本大輔*²
 焼田裕之*² 白石知久*³ 森田寛之*³ 小林達哉*⁴

Functional Enhancement of FRP by Surface Modification

OGUMA Hiroyuki*¹, SHMIZU Kouichi*¹, MORIMOTO Ryouichi*¹, SAKAMOTO Daisuke*²,
 YAKITA Hiroyuki*², SHIRAISHI Tomohisa*³, MORITA Hiroyuki*³ KOBAYASHI Tatsuya*⁴

抄録

繊維強化樹脂(FRP)に紫外線等に対する長期耐候性を付与することを目的として、イオンプレATING法を用いてFRP表面にチタン(Ti)皮膜をコーティングした。このTi皮膜の密着性をテープ試験により評価したところ、はく離等は観察されなかった。また、キセノンランプ式耐候性試験機を用いて半年分、1年分の太陽光露光量を照射したFRP試験片で曲げ試験を行い、試験時に発生するアコースティックエミッション(AE)を測定した結果、TiをコーティングしたFRPは皮膜のないFRPと比較してAEの発生が抑制され、耐候性の向上が明らかとなった。

キーワード：FRP，イオンプレATING，チタン，アコースティックエミッション

1 はじめに

近年、温室効果ガス等の排出削減を目的として車両軽量化による燃費向上の取り組みが進められている。ガソリン車の場合、100kgの軽量化により1km走行当たり約15gのCO₂を減らすことができると報告されている。繊維強化樹脂(FRP)は比強度・比剛性に優れており軽量化に大きく貢献すると考えられているが、自動車の外板等に使用する場合には紫外線、酸性雨、海塩粒子、塩化物(融雪剤)等の影響が複合的に加わるため、FRPを適用した場合、樹脂の劣化が促進されることによる強度の低下が懸念されている。これらの腐食因子からFRPの樹脂劣化を保護する方法として表面塗

装を施したり紫外線吸収剤を使用する方法が考えられるが、本研究ではFRPの表面に耐食性が高いチタン(Ti)をコーティングすることにより腐食因子を遮断できないか試みた。

また、樹脂の劣化は3点曲げ試験時に試験片が変形や破壊に至るときに発生するアコースティックエミッション(AE)^{2)~4)}を測定することにより評価した。

2 実験方法

2.1 使用基材

本研究ではガラス繊維強化ポリプロピレン(綾織3層、BOND LAMINATES 社(株)製)をFRP試験料として使用した。

2.2 Ti 成膜方法

試験料をJIS-K7074に規定されている短冊型の曲げ試験片寸法(100mm×15mm×1.5mm)に切り出し、

*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

*⁴ 事業化製品化支援担当

イオンプレーティング装置 (SIP-650、(株)昭和真空製) を用いて試料表面に膜厚 0.1 μ m 程度の Ti 皮膜をコーティングした。

2.3 密着性評価

JIS-H8504 に規定されている引きはがし試験(テープ試験) により、試料表面に成膜した Ti 皮膜の密着性を評価した。

2.4 促進耐候性試験

キセノンランプ式耐候性試験機 (XER-75、岩崎電気(株)製) を使用し、半年分、1 年分の太陽光露光量を照射した。照度 180W/m²、温度 80°C、湿度 50%の試験条件で実施した。

2.5 AE の測定

図 1 のとおり曲げ試験片中央から両側 30mm の位置に AE センサ (AE-900M、(株)エヌエフ回路設計ブロック社製) を取り付け、JIS-K7074 に準じて試験速度 5mm/min、支点間距離 80mm で 3 点曲げ試験を行い、試験片から発生する AE を測定した⁵⁾。

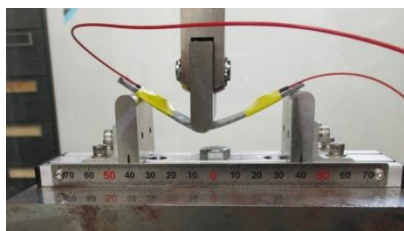
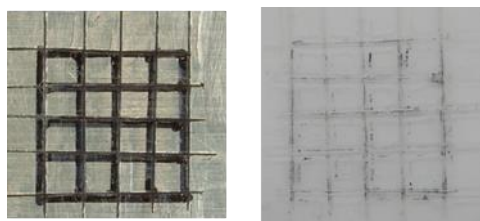


図 1 AE センサ取付位置

3 結果及び考察

3.1 引きはがし試験結果

図 2(a)のとおり、Ti 皮膜をコーティングした試料面にカッターで一辺が 2mm の正方形になるよ



(a) Ti 皮膜面 (b) 粘着面

図 2 引きはがし試験結果

うに基盤目状の切り込みを入れ、この面に試験用テープを貼り付けた後、引きはがした。ポリプロピレン(PP)は化学的に安定な難めつき材料⁶⁾であるが、図 2(b)に示すとおりテープの粘着面に Ti 皮膜の付着は観察されず、密着性に優れた皮膜がコーティングされていることが確認できた。

3.2 促進耐候性試験結果

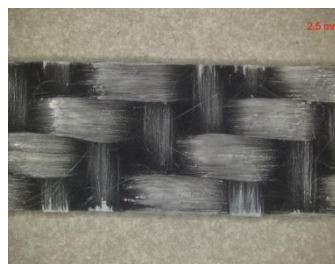
図 3(a)~(c)にそれぞれ未照射、236h 照射後(半年分の太陽光露光量)、472h 照射後(1 年分の太陽光露光量)の試料表面写真を示す。未照射の表面(図 3(a))では表面を樹脂が覆っているのが観察できるが、照射後の表面(図 3(b)、(c))では、表面の樹脂が消失し、ガラス繊維が露出しているのが確認された。



(a) 未照射



(b) 236h 照射後



(c) 472h 照射後

図 3 促進耐候試験前後の表面写真

次に、未照射の試料表面と 236h 照射後の試料表面をフーリエ変換赤外分光光度計(Nicolet iN 10 MX + Nicolet iZ 10、サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製)で測定した結果を図 4 に示す。236h 照射後の赤外線吸収スペクトルにはカルボニル基 (>C=O) が検出された。これはキセノンランプの照射光に含まれる紫外線を PP が吸収したことにより、表面から劣化が進行し⁷⁾分子鎖が切断され、その場所にカルボニル基が生成されたと推測した。以上のことから、照射により PP が劣化し分子鎖の切断が進んだため、試料表面の PP が消失しガラス繊維が露出したと考察した。

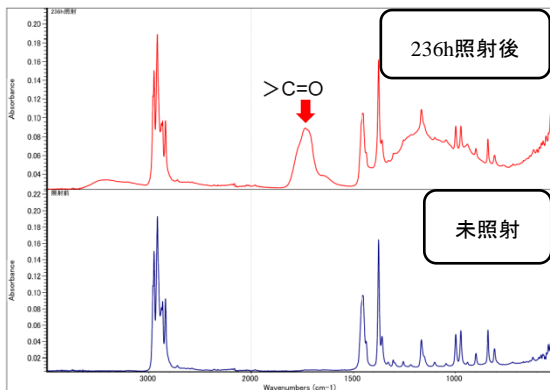


図 4 赤外線吸収スペクトルの測定結果

3.3 曲げ試験結果

JIS-K7074 に規定されている曲げ試験方法では試験片の上側には圧縮応力、下側には引張応力が生じる⁸⁾が、本実験では照射面が下側になる(引張応力が生じる)ように試験片をセットした。

図 5~10 に曲げ応力、AE 振幅、時間の関係を示したグラフを示す。図 5 に示した未照射の試験片では、初期の弾性変形域で AE はほとんど観察されなかった。これは AE は変形に伴う、固体内の弾性エネルギーの変化を検出するものであり、転位の運動、き裂の伝播など、変形中に弾性エネルギーの解放がある場合にのみ、AE 波として検出される⁹⁾ため、この区間では樹脂割れや層間はく離等の破壊による弾性エネルギーの発生が少なかったことが原因であると推察した。一方で、236h 照射(図 6)、472h 照射(図 7)の試験片では、試験開始とともに多くの AE が発生していた。こ

れは図 4 に示した FT-IR の結果で述べたように、樹脂の劣化が進んだ影響で物性低下を起こしたため、FRP 内での破壊の発生が多かったと考察した。

また、Ti コーティングの効果を検証するため、図 6 と図 9、図 7 と図 10 を比較したところ、Ti

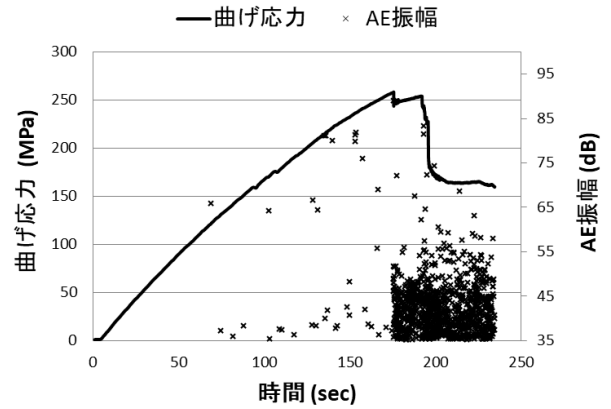


図 5 未照射(コーティング無)

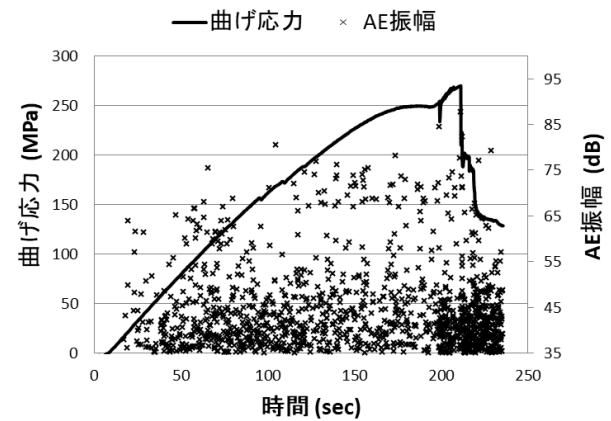


図 6 236h 照射(コーティング無)

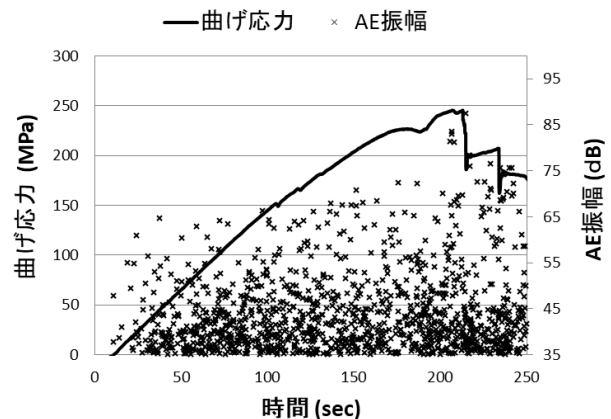


図 7 472h 照射(コーティング無)

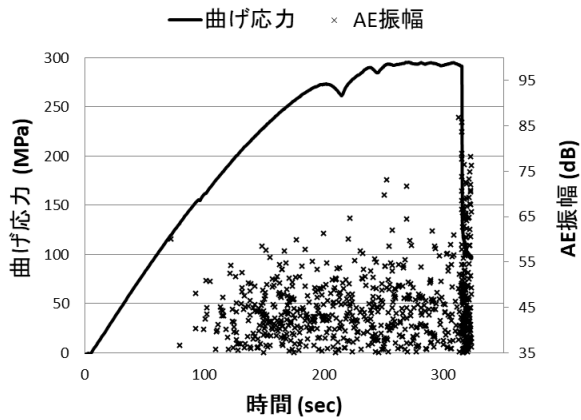


図 8 未照射 (コーティング有)

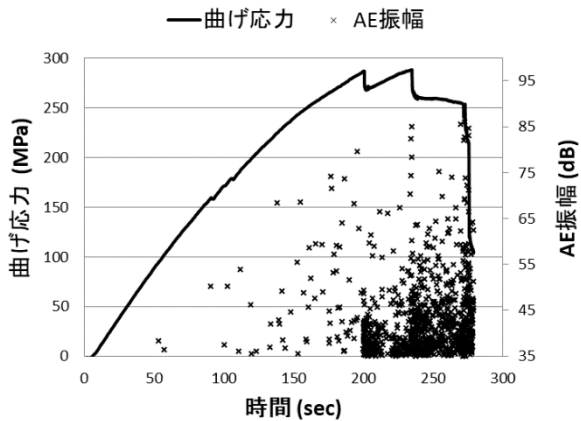


図 9 236h 照射 (コーティング有)

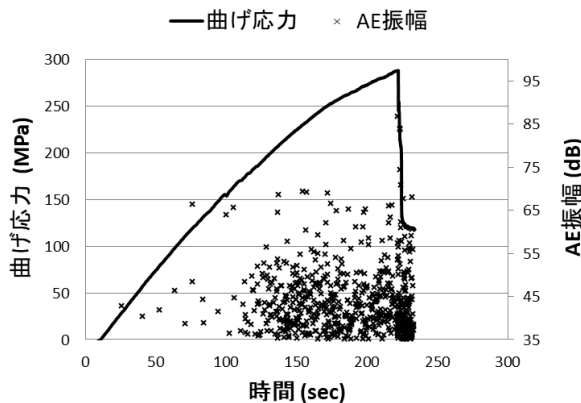


図 10 472h 照射 (コーティング有)

コーティングした試料の方が AE の発生は抑制されており、コーティングの効果が確認できた。

次に、各照射条件とも 5 本の試料片について曲げ強さを測定した結果を図 11 に示した。最初の 3 本のグラフがコーティング無のもの、後の 3 本が Ti コーティング有の試料の結果である。照射時間の増加につれて曲げ強さの値が低下する傾向が見られた。また、Ti コーティングした試料は、いずれの照射条件の場合でも、コーティング無よりも強度が高くなった。これは、Ti 皮膜が樹脂の劣化を抑制した効果と併せて、成膜時に -100V のバイアス電圧をかけたため皮膜に圧縮残留応力が発生¹⁰⁾し、この応力が曲げ強さに影響を与えているのではないかと推察した。

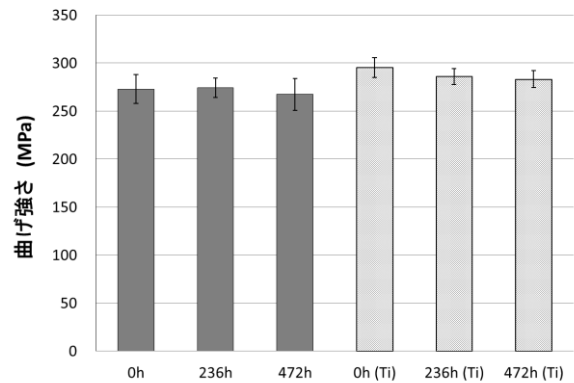


図 11 照射時間と曲げ強さ

4 まとめ

FRP に紫外線等に対する長期耐候性を付与することを目的として、イオンプレーティングで成膜した Ti 皮膜の密着性、キセノンランプ照射による樹脂劣化の状況、FRP に Ti をコーティングすることによる効果および FRP 内部で発生する破壊の進展状況を AE で測定可能か等の実験を行ったところ、以下の結論が得られた。

(1) 引きはがし試験結果について

ガラス繊維強化 PP 表面に成膜した Ti 皮膜に対し引きはがし試験を行ったところ、皮膜の剥離は確認されなかった。

(2) 表面観察結果について

236h、472h 照射した FRP 表面は PP が消失し、ガラス繊維が露出していた。

(3) FT-IR の測定結果について

照射前後の FRP 表面を FT-IR で測定したとこ

ろ、236h 照射した面の PP には、カルボニル基が生成されていた。これは照射により PP が劣化し分子鎖の切断が進んだためと推測される。

(4) AE の測定結果について

未照射の試料は弾性変形域でほとんど AE が発生していないのに対し、キセノンランプを照射した試料は多くの AE が観察された。

(5) Ti コーティングの効果について

Ti コーティングを施した試料は、コーティング無の試料と比較して、AE の発生は少なかった。これは、Ti 皮膜が樹脂劣化を抑制しているためと推察した。

今後は、この研究成果を活用し、FRP に各種金属皮膜をコーティングすることによる高機能化付与に関する研究および FRP に発生する樹脂割れや層間剥離等の内部破壊の発生を AE の波形から判定できないか等の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) 小松 隆:自動車の軽量化と CFRP, プレス技術, (2013)27
 2) 湯山茂徳, 西本重人, 安藤康伸:アコースティック・エミッション(AE)による IoT/AI の基礎と実用例, 朝日出版社, (2018)10
 3) 武藤一夫:AE (アコースティック・エミッション) の基礎 第2回, 計測技術, **44**, 11 (2016) 48
 4) 水谷義弘:繊維強化プラスチックの非破壊試験, 検査技術, **23**, 2 (2018) 60
 5) 坂井建宣, Nur Safiah Binti Shamsudim, 福嶋遼太, 蔭山健介:炭素繊維強化ポリアミドの結晶化が静的曲げ特性に及ぼす影響, 日本複合材料学会誌, **45**, 6 (2019) 223

6) 関東学院大学 材料・表面工学研究所編:めっき大全, 日刊工業新聞社, (2017) 272
 7) 本間精一:プラスチック材料大全, 日刊工業新聞社, (2015) 230
 8) 林洋次:機械設計 1 (堤茂雄, 三上勝, 中川恵二, 大塚康正, 岩崎利信, 内海明, 坂田充弘, 笹平篤生, 平木和秋, 堀池徹, 宮本滋, 村田和雄編), 実教出版株式会社,(2013)122
 9) 岸 輝雄:AEによる材料強度の評価 (I), 材料, **29**, 323 (1980) 765
 10) 表面技術協会編:表面処理工学 基礎と応用, 日刊工業新聞社, (2011) 162