

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656538

研究課題名（和文）プラズマ溶射によるプラスチック樹脂の表面硬化技術の開発と  
宇宙航空部材への適用

研究課題名（英文）Development of Surface Hardening of Plastics by Plasma Spraying  
and Its Application to Aero-Space Materials

研究代表者

小林 明（KOBAYASHI AKIRA）

大阪大学・接合科学研究所・准教授

研究者番号：70110773

研究成果の概要（和文）：プラスチックの機械的特性、耐熱性など環境特性向上させるため大阪大学独自開発のガストネル型プラズマ溶射を用いて、PET 等プラスチック樹脂の表面に、金属膜を作製し、その作製プロセスの解明、複合機能膜の物性の解明を行い、高機能を持つ表面硬化樹脂の開発研究を行った。その結果、ガストネル型プラズマ溶射を用いて酸化の少ない 150 ミクロン以上の銅、ニッケルなどの金属膜が PET 表面上に得られた。

研究成果の概要（英文）：To overcome the disadvantage of poor mechanical strength, metallic and ceramic coatings over plastic surfaces are employed. In this study an attempt was made to coat the metals such as copper (Cu) and nickel (Ni) on plastic substrates using the gas tunnel type plasma spraying. Their microstructure and mechanical properties of these coatings were investigated in various spraying conditions. Metallic coatings such as Cu and Ni were successfully deposited on the PET surface with thicknesses of 150  $\mu\text{m}$  through gas tunnel type plasma spraying.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・航空宇宙工学

キーワード：プラスチック、表面硬化、プラズマ溶射、金属膜、PET

### 1. 研究開始当初の背景

宇宙航空部品の軽量化のためには、高強度金属の開発に加えて、日常生活に欠かせない素材として使用されているプラスチック樹脂の利用が欠かせない。しかし樹脂はガラスや金属に比べて傷つき易い、耐薬品性・耐候性に乏しいなどの短所があり、磨耗性、強度、表面劣化などの問題点がある。これをハードコートで克服するため、塗布、めっきなどのプラスチック表面処理が行われている。しかし、これらのプラスチック表面処理技術は、生産工程が複雑（樹脂めっきには、前処理、電気めっき工程を合わせ、約 30 工程、3～5

時間かかる。）であるなどの難点がある。

これに対して、溶射法は簡単にハードコートでき、中でもプラズマ溶射は金属のみならず高融点のセラミックスを容易に溶かし、プラスチック表面に硬質膜を作ることができる。ところが、プラスチック表面改質について、現在国内外でプラズマ溶射法は実用化されていない。この原因は溶射時の熱によるプラスチックのダメージ、衝撃による剥離の問題など課題も多いことにある。このため、いまだプラズマ溶射法による密着性のよい膜作製技術が確立されていない。

## 2. 研究の目的

宇宙航空部品の軽量化には、軽金属に加えてプラスチックの利用が欠かせないが、強度、硬度など機械的特性、耐熱性など環境特性に劣る。このため、表面改質が考えられているがこれまでの技術では工程が複雑、コスト高であるなどの問題がある。本研究では、これらの課題を解決できる大阪大学独自開発のガストンネル型プラズマ溶射を用いて、ABS樹脂FRP等プラスチック樹脂の表面に、金属、セラミックスなどからなる複合機能膜を作製し、その作製プロセスの解明、複合機能膜の物性の解明を行い、高機能を持つ表面硬化樹脂の開発研究を行う。また、本研究で開発した表面硬化樹脂について、宇宙航空部品の軽量化を目指した様々な部材への適用性を検討する。

## 3. 研究の方法

### (1) ガストンネル型プラズマ溶射装置及び実験条件

プラスチック樹脂の表面への金属、セラミックス皮膜形成は大阪大学で開発されたガストンネル型プラズマ溶射を用いた。Fig. 1に、ガストンネル型プラズマ溶射装置の模式図を示す。このガストンネル型プラズマ溶射では、溶射材料を軸方向からプラズマ中心部に向かって供給することができ、溶射用粉末を高温のプラズマ中で有効に加熱・溶融させることが可能である。このため、高融点のセラミックスなどのプラズマ溶射に適用することができる。

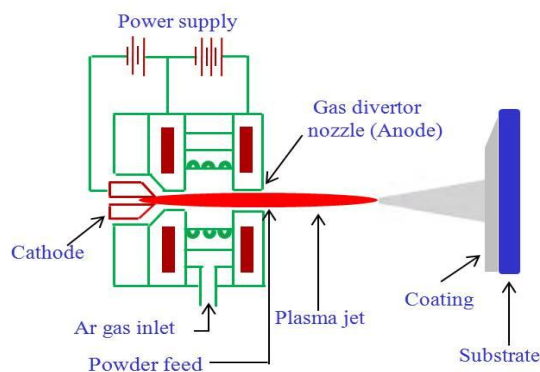


Fig. 1 ガストンネル型プラズマ溶射装置

本研究では、ガストンネル型プラズマ溶射を用いて、PET等プラスチック樹脂の表面に、銅、ニッケルなど金属膜を作製した。この場合、金属粉末の融点がセラミックより低いので溶射材料は、トーチ出口から供給した。基板としては25mm角、5mm厚のPET（ポリエチレンテレフタレート）を用いた。

ガストンネル型プラズマ溶射の実験条件をTable 1に示す。表面にブラスト処理されたPET基材を溶射距離 $L=135\text{mm}$ になるように試料駆動装置に取り付けた。冷却水と作動ガスを流しながらガストンネル型プラズマジェットを発生させ、プラズマ電流を150-300Aで調整し、トーチ出口電極の付近から溶射粉末をプラズマ中へ10g/min、または15g/minで供給した。この場合、トラバース回数を増やし、溶射時間を調整して厚みの違う金属膜をPET表面上に作製した。

金属粉末としては、銅(50 $\mu\text{m}$ )、ニッケル(30 $\mu\text{m}$ )のほかTi(20 $\mu\text{m}$ )を用いた。これらの粉末を分析したXRDパターンにより、それぞれのピークのみが確認された。

Table 1 溶射条件

Arc current	150, 200, 300A
Voltage	40-50V
Spraying distance	135 mm
Working gas Ar flow rate	180 l/min
Feed gas flow rate	7 l/min
Powder feed rate	10-15 g/min

### (2) 皮膜評価方法

銅、ニッケルなど金属皮膜断面の組織観察には光学顕微鏡、SEMを使用した。また、溶射後の金属膜のマイクロ構造、酸化を調べるため、X線回折装置を用いて金属膜の構造分析を行なった。

皮膜の硬さ測定には微小ビッカース硬度計を使用し、試験加重50g、保持時間20sの条件で表面から厚さ方向に20 $\mu\text{m}$ ごとに5点の測定を行ない、その平均値を求めた。

## 4. 研究成果

### (1) ガストンネル型プラズマ溶射による皮膜形成機構

ガストンネル型プラズマ溶射により、金属粉末をプラスチック樹脂表面に溶射し、高硬度で、耐熱性、耐食性などに優れた高機能性をもつ金属-プラスチック複合材料を作製した。

Fig. 2は、PET表面上に異なるトラバース回数で作製した銅膜の表面からXRDパターンを見たものである。この結果から、12パスでは、基板のプラスチックのハローパターンは皮膜がプラスチックを完全にカバーするため、表面から見られないことが分かる。この場合Cu膜の形成はプラズマの熱による影響を避けるため、135mmと従来のガストンネル型プラズマ溶射と比べて大きい値となり、付

着効率が低下している。このため PET 上に層状のスプラットによる厚い膜を形成するには、大きなトラバース回数を必要とする。XRD の結果から膜形成には最低でも 12 回を必要とすることが分かった。また XRD パターンの結果からトラバース回数 12 回以上では Cu の結晶ピークのみが観察され、酸化物の形成は確認されなかった。

Cu 膜のマイクロ構造を SEM, ESEM で明らかにし、Fig. 3 にその結果を示している。左側が、表面からの SEM 写真であり、右側が断面の SEM 写真である。溶射回数が増えるにしたがって表面が皮膜で覆われることが分かる。

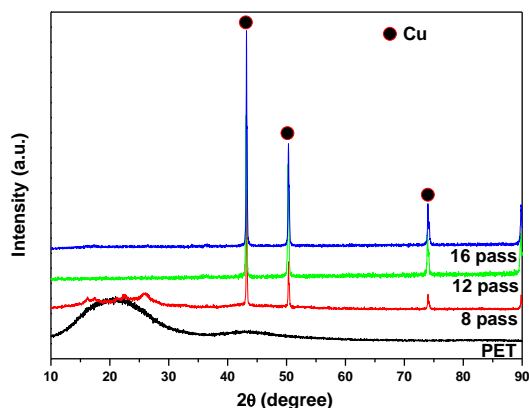


Fig. 2 PET 表面及び異なるトラバース回数で作製した銅膜の XRD パターン

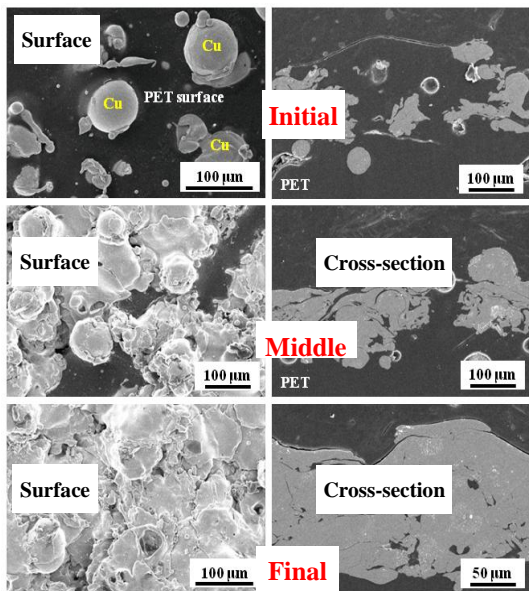


Fig. 3 銅膜の表面と断面の SEM 写真 (上からトラバース 4 回、8 回、12 回)

溶射の当初 (トラバース 4 回) は溶融して球状の Cu 粒子が PET 上に付着若しくは PET 内に浸透して凝固することが分かる (Fig. 3 の右上の写真)。この条件では、皮膜形成に

いたっていない。また、プラズマから PET への熱の影響があり、PET 表面は溶融・分解するか若しくは Cu 粒子の衝突により表面が粗くなることが分かる。この部分が皮膜が形成されたときの数ミクロンの境界層となる。

Fig. 3 の真ん中の SEM 写真はトラバース 8 回のもので、皮膜形成はなおも不十分である。100 μm の膜の厚みがあるが、局所的に大きな間隙を有している。

Fig. 3 最下段の SEM 写真はトラバース 12 回で完全な膜となっている。以上のように、150 ミクロンの膜が形成される。膜と PET の間には中間層が存在し、密着性については保証されているものと考えられる。

## (2) 金属粉末の違いによる皮膜形成特性

金属粉末としてニッケル (30 μm) を用いた場合でも PET 表面に酸化の少ない膜が得られた。Fig. 4 は PET および Ni コーティングの XRD パターンを示す。この場合 16 トラバース以上で膜形成が出来るが小さいながらも酸化物のピークが存在していた。これは、Cu よりも Ni の方が酸化されやすいためと考えられる。また、溶射距離が長いなど条件が従来の溶射条件と異なることも酸化物生成の原因である。

実験観測により金属皮膜は連続的に付着するスプラットが層状に堆積することにより形成されることがわかっている。その皮膜との境界は分解、溶融された PET 層となっている。また、膜の厚さはパウダー供給量、溶射距離、プラズマ入力などの溶射条件が同じであれば、トラバース回数によって決定される。

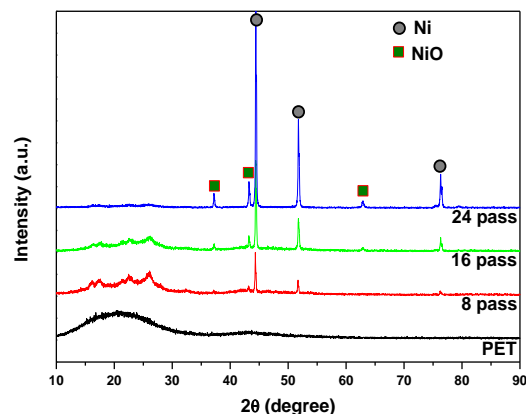


Fig. 4 PET 表面及び異なるトラバース回数で作製した Ni 膜の XRD パターン

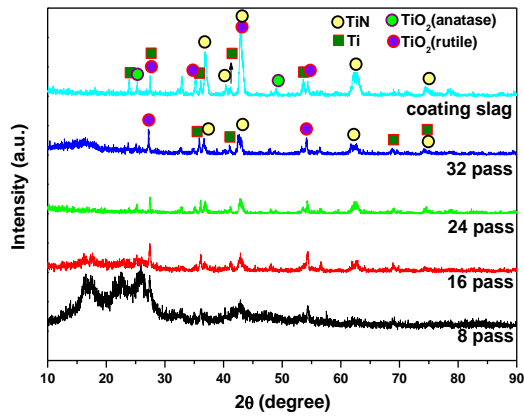


Fig. 5 異なるトラバース回数で作製した Ti 膜の XRD パターン

チタン粉末 (20 μm) の場合、ニッケル (30 μm)、銅 Cu と比較して根本的に異なるのは、溶射粒子が飛行中に酸化、窒化されやすいことである。PET 表面に付着すると同時に酸化、窒化され、形成された溶射膜の XRD 分析の結果、多くの酸化物、窒化物のピークが存在する。Fig. 5 はトラバース回数 8-32 における Ti コーティングの表面の XRD パターンを示す。この場合 16 トラバース以上で膜形成が出来るが数多くの酸化物 TiO<sub>2</sub>、窒化物 TiN (fcc) のピークが混在している。Ti (α) 層はわずかである。これは、Ni, Cu よりも Ti が圧倒的に酸化、窒化されやすいためと考えられる。

以上のように、層状のスプラットからなる一様な皮膜を形成するためには、ある回数以上のトラバースが必要であることがわかった。Fig. 6 は、PET、Ni、Cu and Ti 金属膜の表面写真である。それぞれの表面を比較すると、どの膜も PET 上に、一様に 100 μm 以上の膜形成が出来た。しかし、内部構造については、PET 界面の溶融・分解により不連続部分が存在し、必ずしも一様で緻密な構造ではなかった。主な原因は、溶射中のプラズマジェットの熱による PET 界面の溶融・分解である。

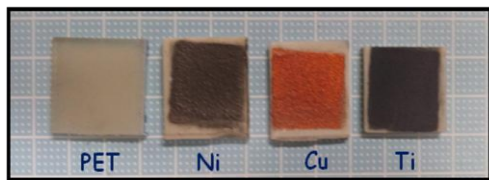


Fig. 6 PET 表面及び PET 上に作製した Ni, Cu, Ti 膜の表面写真。

さらに、部分的に溶融した粒子、未溶融の粒子が PET 中にランダムに付着、浸透し、マイクロクラックを生じる。分解した PET は気孔を埋めることもある。しかし、機械的性質についてはその改善に寄与しない。

### (3) 金属皮膜のマイクロ硬さ

PET 上に溶射した Ni, Cu and Ti 金属膜のマイクロ硬さについては、それぞれ 2 箇所計測した。ひとつは、皮膜の中央部の緻密な位置と、PET 界面近くの PET の拡散した境界領域である。Fig. 7 にそれぞれの結果を示したが、皮膜の中央部のほうが、境界領域の硬さより、高いことが分かる。PET の平均のビッカース硬さは、Hv=17 であり、相当やわらかい材料である。

銅 Cu 膜の場合、膜中央部で Hv は約 120 で、拡散部は Hv= 40 である。Ni は各々 Hv=200 Hv=70 である。

PET に浸透した溶融した粒子、未溶融の粒子の存在が、拡散部の硬さに基本的に影響し、硬度を上昇させる。

Ti の場合が 3 種類の金属膜の硬さとして最大となり、Hv=550 であった。この場合、溶射後に皮膜中に酸化物 TiO<sub>2</sub>、窒化物 TiN ができることによって、硬さが相当増大することになる。

拡散部の硬さについても硬さが高くなり、Hv=250 であった。

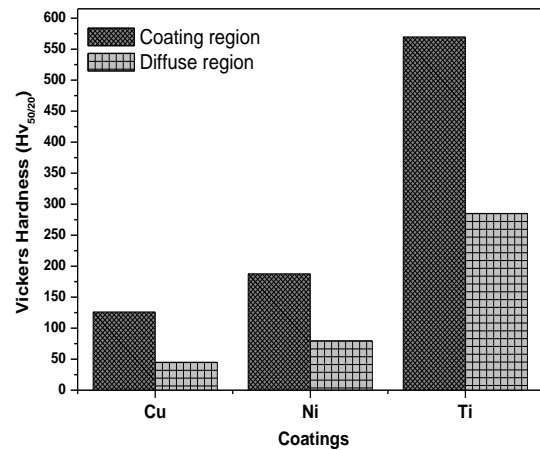


Fig. 7 PET 上に作製した Cu, Ni, Ti 膜および拡散部のマイクロビッカース硬さ。



#### (5) 研究成果のまとめ

ガストンネル型プラズマ溶射により、外部供給方式で銅、ニッケル、チタンなどの金属粉末をプラスチック樹脂（特に PET）表面に溶射し、高硬度で、耐熱性、耐食性などに優れた金属複合プラスチック材料を作製した。この場合、ガストンネル型プラズマ溶射を用いて適正な溶射条件において 150 ミクロン以上の膜形成が可能となった。

また、得られた銅、ニッケル、チタン膜のマイクロ構造を光学顕微鏡、電子顕微鏡で明らかにし、その皮膜組成を XRD 等により解明した。その結果、酸化の少ない金属膜が得られた。

ガストンネル型プラズマ溶射を用いた銅膜については、酸化のほとんどない膜が得られたが、ニッケルについては、酸化ニッケルのピークが若干みられた。一方、チタン膜については、窒化チタン (TiN)、酸化膜チタン (TiO<sub>2</sub>) 形成のため、硬度の高い膜が得られた。

プラスチック複合材料の高機能化のため機械的特性を測定した。銅、ニッケルの金属膜の硬さ (Hv=150~200) については、いずれも接合部で Hv=50 と硬度の低下がみられた。チタン膜については、セラミック相ができ、Hv=500 以上と格段に硬度の高い膜が得られた。このように、膜の表面から基板方向に向かって傾斜機能性を持つことが明らかになったが、溶射回数の増加により一様な膜が実現できた。

以上、本研究で開発した表面硬化樹脂について、宇宙航空部品の軽量化を目指した様々な部材への適用の可能性が高まった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

S. Yugeswaran and A. Kobayashi, Formation of Metal Coatings on PET Substrates by Gas Tunnel Type Plasma Process, Frontier of Applied Plasma Technology, 査読有、6 巻、(2013)

[学会発表] (計 1 件)

Akira Kobayashi, Metallic Coatings on Plastic Substrate by Gas Tunnel Type Plasma System, International Workshop 2013 in Malaysia, 2013 年 3 月 9 日~11 日、Kuala Lumpur

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

小林 明 (KOBAYASHI AKIRA)

研究者番号 : 70110773

##### (2) 研究分担者

小泉 宏之 (KOIZUMI HIROYUKI)

研究者番号 : 40361505

##### (3) 連携研究者

小紫 公也 (KOMURASAKI KIMIYA)

研究者番号 : 90242825