

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：53701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820329

研究課題名(和文) 摩擦によるメカノケミカル反応装置の開発と反応生成物に及ぼす力の作用の定量的解明

研究課題名(英文) Quantitative Approach to Mechanochemical Process in Newly Designed Friction Type Rubbing Equipment

研究代表者

本塚 智 (MOTOZUKA, Satoshi)

岐阜工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：30585089

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：メカノケミカル反応の定量的な理解を目指し、摩擦によるメカノケミカル反応装置を開発した。本装置で摩擦した炭素繊維を走査型電子顕微鏡・ラマン分光法・X線光電子分光法で分析・評価し、せん断力による繊維の構造変化は、繊維の極表面(数nm以下)に限定され、COOH等の大気由来の官能基が繊維表面に修飾されることを明らかにした。繊維の接触面積を計測し、メカノケミカル反応による官能基修飾に必要なせん断力を見積もった。その結果、170 MPaでは殆ど官能基は修飾されず、300 MPa以上で修飾されることを見出した。すなわち、メカノケミカル反応による生成物にせん断力が及ぼす作用を定量的に解明することに成功した。

研究成果の概要(英文)：A simple rubbing treatment was used to mechanochemically modify the surface of carbon fibers (CFs) and its effect on their surface structure and functional groups was studied. To control the mechanochemical effect, the shear forces accompanying rubbing were kept constant using newly designed friction type rubbing equipment. Scanning electron microscopy tests and the peak positions and widths of the main Raman spectroscopy bands indicated that there were no morphological changes to the CFs following rubbing. In contrast, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) showed an increase in oxygen-containing functional groups. The ratio of carboxyl groups on the CF surface increased with the shear force magnitude, indicating carbon surface oxidation. The difference between the Raman and XPS results indicates that modification was confined to the first few atomic layer. Additionally, shear stress inducing the mechanochemical reaction were quantitatively evaluated.

研究分野：複合材料およびその界面

キーワード：メカノケミカル 炭素繊維 界面 官能基

1. 研究開始当初の背景

メカノケミカル反応は、機械的外力(以後、“力”と表記)によって形成される、反応性の高い新生面で誘起される反応であり、ものづくりに広く応用されている。申請者は、粉末状の炭素繊維と熱可塑性樹脂(ナイロン6($\text{CO}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}$) $_n$)を同時に粉碎することで、メカノケミカル反応を誘起し、炭素繊維とナイロン6の界面に化学結合を形成することに成功した。この知見は、実用化が急がれている、自動車用の熱可塑性樹脂を使った炭素繊維強化樹脂(CFRP)の製造プロセスへの応用が期待できる。しかし、粉碎は、界面化学結合の形成と同時に繊維の破壊を伴う。一般に、粉末状の材料は、粉碎による変形・破壊によって、凝集等の副作用を受ける。粉碎はそれらを嫌う系には適用できないため、表面反応だけを選択的に誘起できるメカノケミカル反応法が強く求められている。

メカノケミカル反応の誘起に粉碎操作が専ら適用されてきた理由の一つは、大きな力で材料を破壊・微細化することで、新生面を効率よく大量に形成できるためである。一方、撚(よ)りや研磨といった操作は、材料に作用する力は小さいが、材料表面を摩耗させることで新生面を形成させ、材料の変形・破壊を伴わない。従って、これらの操作は、表面反応だけを選択的に誘起する反応法となりうる。その実用化に向けての課題は、小さな力で所望の新生面や生成物を形成することである。従って、新生面や生成物に及ぼす力の作用を定量的に解明することが必要である。

メカノケミカル反応において、そのような定量的な解明が進まない理由は、反応に寄与する力の実測と、新生面や生成物の分析・評価の難しさにある。例えば、メカノケミカル反応を扱ったこれまでの多くの論文では、粉碎機の回転数で力の大きさを評価してきた。しかし、粉碎容器中で材料に作用する力の大きさや向きは、時間的にも空間的にも分布を持っているため、ただ一つの回転数の値だけでは作用する力の全貌を捉えきれない。また、粉碎後の材料には、元の表面、新生面、生成物などが混在しており、それらを個別に抽出、分析できないため、粉碎後の材料の分析結果から読み取れる新生面や生成物の情報は限られていて、不明な点が多かった。

しかし、その反応機構、すなわち、新生面や生成物の形成過程と構造に及ぼす力の作用は、定性的な理解に留まっている。新生面の形成法としては、材料に大きな力を付与できる“粉碎”が専ら適用されてきたが、力の作用を定量的に解明できれば、“撚(よ)り”や“研磨”といった、付与する力の小さな手法も適用可能となる。すなわち、メカノケミカル反応の工学的な応用の発展が期待できる。

メカノケミカル反応を定量的に捉えるうえで、その難しさは、反応に寄与する力の実測と、新生面や生成物の抽出の難しさに起因する。

そこで、粉碎ではなく摩擦によるメカノケミカル反応装置を着想した。

2. 研究の目的

摩擦による反応誘起法の特徴は、力を時間的、空間的に一様に作用させることが可能で、かつ、制御・実測できる点にある。また、新生面や生成物を摩擦面に限定して形成できるため、新生面や生成物だけを抽出しての分析が可能となる。本研究では、摩擦によるメカノケミカル反応装置を開発し、精密に制御された摩擦力によって炭素繊維表面に新生面を形成する。その新生面上で誘起されるメカノケミカル反応の生成物に及ぼす力の作用を定量的に解明する。

3. 研究の方法

(1) 摩擦によるメカノケミカル反応装置の製作

図1に炭素繊維同士の摩擦によるメカノケミカル反応誘起法の概要を示す。一方の炭素繊維をもう一方の炭素繊維上で往復運動させ、固定された炭素繊維に新生面を形成するとともに、メカノケミカル反応によって反応生成物を形成させる。表面分析の際には、力を受けていない面と新生面を明確に区別できる。

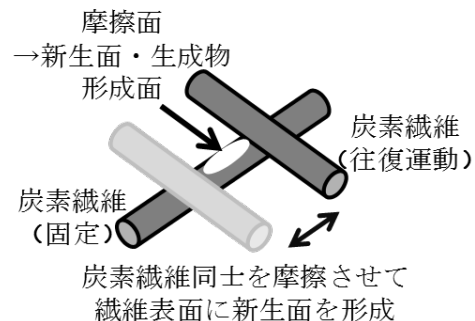


図1: 摩擦によるメカノケミカル反応部の概要

図2にメカノケミカル反応装置の概要図を示す。ホルダに固定された炭素繊維はジャッキで押し上げられて、バネを持つフォークに固定された炭素繊維に押し付けられる。押し付け力はバネの反力で発生し、電子天秤で測定される。バネの反力を利用することで、ジャッキの高さでバネの変位を制御して押し付け力を制御できる。また、ホルダは板バネで保持され、板バネに取り付けられたひずみゲージで、ホルダに取り付けられた炭素繊維に作用するせん断力を測定できる。せん断力は押し付け力に比例して大きくなるため、ジャッキの高さを制御することで、せん断力を制御できる。炭素繊維はエポキシ樹脂によってステンレス製の板に固定されている。このステンレスの板の形状は後に示すX線光電子分光装置の試料固定台に取り付けられるように加工されている。そのため、炭素繊維は摩擦後、一切触れることなく、X線光電子分光分析、同じく後述する電子顕微鏡観察、

ラマン分光分析に供することができる。

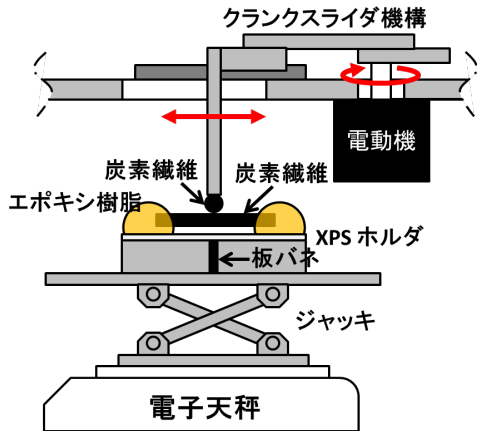


図 2:メカノケミカル反応装置概略図

(2) メカノケミカル反応による新生面および生成物の形成

実験には東レ社製の PAN 系炭素繊維 (T300B-6000-50B) を用いた。製作したメカノケミカル反応装置を用いて、炭素繊維に作用するせん断力を 0, 4, 23, 46 mN に制御し、10 mm のストロークで 200 回/分の速度で 2 時間摩擦した。実験は大気中で実施した。

前に述べた通り、メカノケミカル反応を誘起する力の大きさは電子天秤およびひずみゲージで測定されるが、この力の大きさから応力を求めるためには、摩擦中の炭素繊維同士の接触面の面積を求める必要がある。そこで接触状態の炭素繊維をエポキシ樹脂で固め、その接触点数を計数した。さらに炭素繊維を丸棒と仮定し、式(1)に示すヘルツの公式から、接触面の円の大きさを見積もり、さらに応力を見積もった。

$$a = \alpha \sqrt[3]{P \frac{2R_1 R_2}{R_1 + R_2} \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right)} \quad (1)$$

ここで a は 2 つの丸棒の直径の比率で決まる定数であり、0.908 である。 R_1, R_2 は丸棒の直径、 ν_1, ν_2 はポアソン比、 E_1, E_2 はヤング率である。

(3) メカノケミカル反応による新生面および生成物の評価

炭素繊維の表面観察には走査型電子顕微鏡、ラマン分光分析、X 線光電子分光分析を用いた。ラマン分光で励起に用いた光源は He-Ne レーザー ($\lambda=632.8$ nm) である。この場合、炭素繊維表面に照射されたレーザーの表皮深さは、36 nm であり、得られるラマンスペクトルはこの深さの範囲の情報を持つことになる。一方、X 線で励起された光電子は、炭素繊維表面から 2 nm の深さの範囲から発生する (脱出深さ)。従って、得られる光電子スペクトルはこの深さの範囲の情報を持つことになる。

さらに、炭素繊維の疑似体液 (Simulated Body

Fluid: SBF) への浸漬を実施した。SBF は親水性の官能基に選択的に作用し、析出物を生じる。この実験によって、視覚的にメカノケミカル反応による炭素繊維表面の改質状態を理解することが可能となる。

4. 研究成果

(1) メカノケミカル反応を誘起した炭素繊維の表面状態

図 3 に摩擦前および 2 時間の摩擦によってメカノケミカル反応を誘起した後の炭素繊維表面の電子顕微鏡像を、表面に作用させたせん断力別に示す。メカノケミカル反応の誘起のために従来から用いられてきた粉砕法では、観察部位に作用した力の作用時間や大きさが保証されなかった。摩擦によってメカノケミカル反応を誘起することで、このように、力の作用時間と大きさを正確に規定することができた。摩擦前後の全ての炭素繊維表面には、生産工程で形成される繊維長手方向に伸びる溝が認められる。本実験で作用させたせん断力の範囲では、炭素繊維表面にマイクロメートルオーダーのクラックは認められなかった。

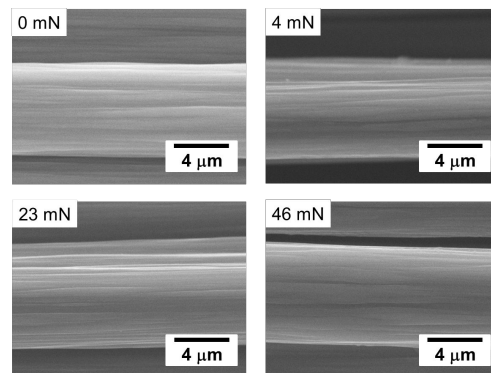
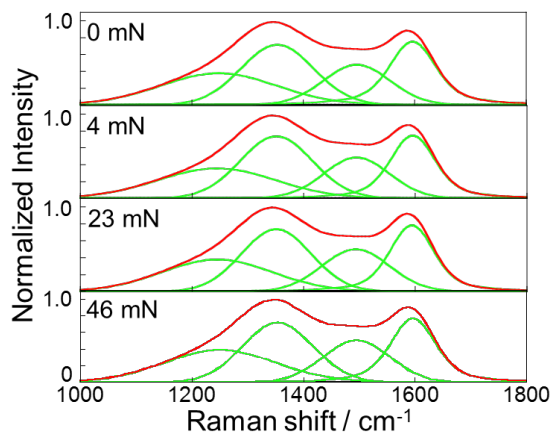


図 3:摩擦前後の炭素繊維表面の電子顕微鏡像

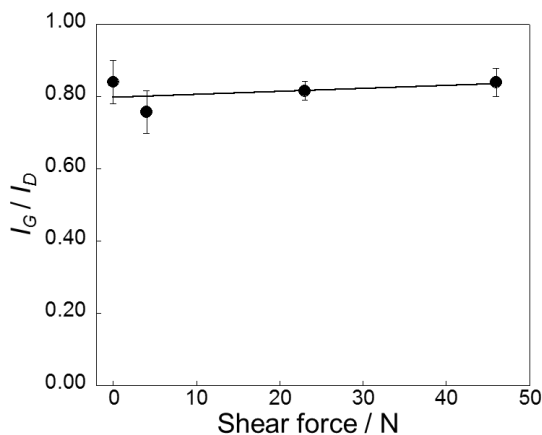
図 4(a) に摩擦前後の炭素繊維表面におけるラマンスペクトルを示す。1360, 1600 cm^{-1} に黒鉛構造の欠陥と六員環の面内結合の伸縮に帰属されるピーク (D, G バンド) が認められる。1200, 1500 cm^{-1} には脂肪族およびアモルファス構造に帰属されるピークが認められた。黒鉛構造の評価に用いられる D および G バンドのピーク位置や半値幅はせん断力の大きさに関わらず一定であった。図 4(b) に、せん断力の変化に伴う G および D バンドの面積比 I_G/I_D の変化を示す。 I_G/I_D もまたせん断力の大きさに関わらず一定であった。前述の通り、He-Ne レーザーの浸透深さは 36 nm であり、摩擦によるせん断力は炭素繊維表面からこの範囲の深さにおいて炭素繊維の構造変化を誘起しないことが分かった。

表 1 に摩擦前後の炭素繊維表面における X 線光電子分光スペクトルから得られた組成比を示す。炭素繊維表面の官能基修飾状態の指標となる O(酸素)/C(炭素) は、せん断力の増加に伴って上昇した。前述の通り、光電子の脱出深さは 2 nm 程度である。従って、せ

せん断力は炭素繊維のごく表面近傍のみに作用していることが分かった。炭素繊維表面における O/C の増加は、炭素繊維の表面改質に応用・研究されている、プラズマ照射や電解液への浸漬で誘起したラジカル種による官能基修飾でも確認されている。これら先行研究では、O/C 比が 10~20%増加しており、本研究で認められた O/C 比の増加量は低い。これは次のように考えられる。すなわち、プラズマ照射や電解液への浸漬では炭素繊維表面全体が改質される。一方、摩擦では炭素繊維同士が接触するわずかな面積のみが改質される。従って、O/C 比の増加が低いものと考えられる。



(a) ラマンスペクトル



(b) I_G / I_D 比

図 4:せん断力増加に伴うラマンスペクトルおよび I_G / I_D 比の変化

図 5 に摩擦前後の炭素繊維表面における C1s および O1s の X 線光電子スペクトルを示す。C1s スペクトルは 284.6 eV, 281.6-286.3 eV, 287.3-287.6 eV, 288.4-288.9 eV, 290.4-290.8 eV の 5 つのピークから構成され、それぞれ、黒鉛構造の C-C 結合、C-OH、C=O、COOH、吸着した CO、CO₂ に帰属された。なお、O1s スペクトルは 531.2-531.6 eV, 532.2-533.4 eV, 534.6-535.4 eV の 3 つのピークから構成され、それぞれ、C=O、C-OH、C-O-C に帰属された。せん断力に

対する C=O の傾向は C1s と O1s 間で一致した。図 5 に示す C1s スペクトルから明らかなように、COOH に帰属される光電子ピークの面積がせん断力の増加とともに増加している。プラズマ照射や電解酸化による炭素繊維表面改質の先行研究から、ラジカル種による炭素繊維表面の酸化反応は次のプロセスで進行すると考えられている。



ここで C_s はラジカル種等との相互作用で形成した、炭素繊維最表面の炭素原子である。炭素繊維表面の炭素原子は、隣接する炭素原子間で sp² 結合を有する。ラジカル種は、この結合と相互作用して、炭素原子を酸化させるものと考えられている。さらに、溶融ナイロンを媒体として炭素繊維に超音波を付与することで、炭素繊維表面に局所的な強い応力を与えると、メカノケミカル反応によってナイロンと炭素繊維表面間の許容せん断応力が高くなることから、メカノケミカル反応もまた、表面の炭素原子の結合と相互作用するものと考えられている。したがって、せん断力の増加に伴う COOH のピーク面積の増加は、せん断力が繊維表面の炭素原子の結合と相互作用して、大気由来の酸素と結合を形成したためと考えられる。

表 1:せん断力増加に伴う炭素繊維の表面組成の変化

Shear force / mN	Atomic %			O/C
	C	O	N	
0	81.6	16.6	1.8	20.3
4	79.9	17.7	2.4	22.1
23	79.7	17.8	2.5	22.3
46	79.6	18.7	1.7	23.5

図 6 に SBF に浸漬した炭素繊維表面の電子顕微鏡像を示す。繊維表面に繊維長手方向と平行な析出物が認められ、エネルギー分散型 X 線分光法で組成を分析したところ、Na, Mg, P, Cl で構成されており、SBF 由来の析出物であることがわかった。このことから、摩擦では炭素繊維同士が接触するわずかな面積のみが改質されることが理解され、プラズマ照射や電解液への浸漬と比較して O/C の増加量が低いことをよく説明できる。

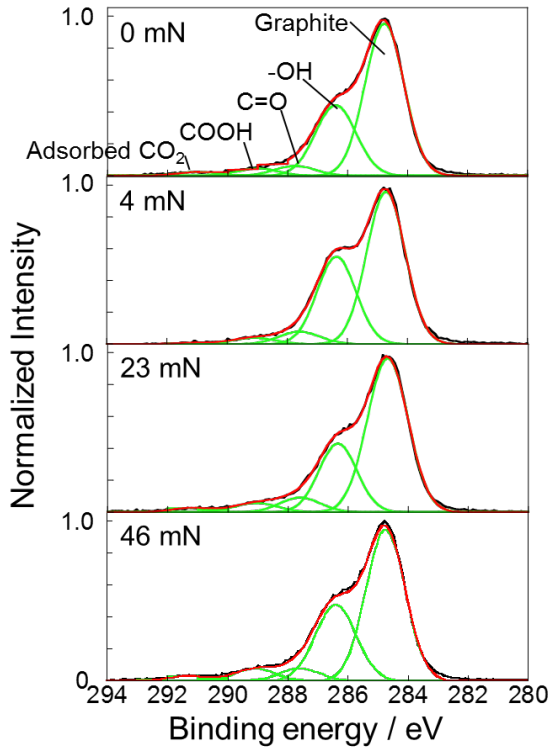


図5:せん断力増加に伴うX線光電子スペクトルの変化

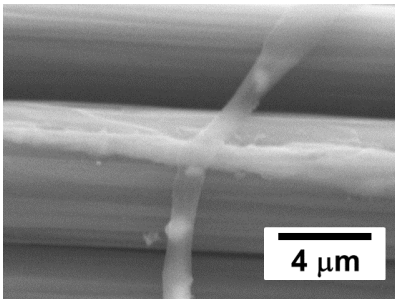


図6:SBFに浸漬した炭素繊維表面の電子顕微鏡像

(2) メカノケミカル反応を誘起したせん断応力の定量化

図7(a)-(c)に各せん断力を作用させた際の炭素繊維の接触部の断面像を示す。図7(d)に示すように、水平方向を向いた炭素繊維上に確認できる炭素繊維の断面の数から、炭素繊維間の接点を求め、それぞれの場合の押し付け力からヘルツの公式によって接触面積を求め、せん断応力を算出した。接点の総数はこの図で認められる接点の2乗であり、その各接点に押し付け力が均等に分配されると仮定した。結果を表2に示す。表2と図4に示したX線光電子スペクトルから、166 MPaまではCOOH基はほとんど形成されず、300 MPa以上で形成されることが分かる。以上のように、MC反応による反応生成物にせん断力が及ぼす作用を、定量的に解明することに初めて成功した。

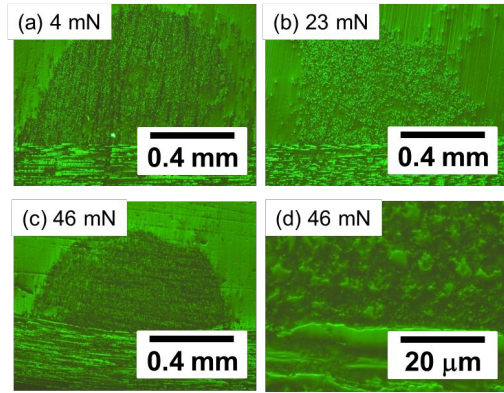


図7:せん断力を作用させた際の炭素繊維の接触部の断面像

表2:炭素繊維間に作用するせん断力とせん断応力

Normal force / mN	Shear force / mN	Contact mark / -	Contact area / μm^2	Shear stress / MPa
10	4	96	24	166
50	23	103	72	319
100	46	108	118	389

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4件)

本塚 智, 多賀谷 基博, グリーン CFRP 創製に向けた炭素繊維の表面・界面制御技術, Material Stage, 技術情報協会, vol. 15, No. 10, pp. 54-57 (2016), 査読有.

Kota Shiba, Satoshi Motozuka, Tadashi Yamaguchi, Nobuhiro Ogawa, Yuichi Otsuka, Kiyoshi Ohnuma, Takuya Kataoka, Motohiro Tagaya, Effect of Cationic Surfactant Micelles on Hydroxyapatite Nanocrystal Formation: An Investigation into the Inorganic-Organic Interfacial Interactions, Crystal Growth and Design, Vol. 16, pp. 1467-1471 (2016), 査読有.

Satoshi Motozuka, Motohiro Tagaya, Kotaro Hayashi, Masahiko Morinaga, Texture Formation in Iron Particles Using Mechanochemical Milling with Graphite as a Milling Aid, AIP advances, Vol. 5, pp. 97127 (2015), 査読有.

Takehiko Matsuya, Yuichi Otsuka, Motohiro Tagaya, Satoshi Motozuka, Kiyoshi Ohnuma, Yoshiharu Mutoh, Formation of Stacked Luminescent Complex of 8-hydroxyquinoline Molecules on Hydroxyapatite Coating by

Using Cold Isostatic Pressing, Materials Science and Engineering: C, Vol. 58, pp. 127-132 (2015), 査読有.

〔学会発表〕(計4件)

Takehiko Matsuya, Yuichi Otsuka, Kiyoshi Ohnuma, Motohiro Tagaya, Sarita Morakul, Satoshi Motozuka, Yukio Miyashita, Yoshiharu Mutoh, Antibacterial evaluation of composite coating of hydroxyapatite/8-hydroxyquinoline with photocatalyst by visible light irradiation, [発表番号: 0. 081] 6th International Conference on Mechanics of Biomaterials and Tissues, 2015年12月(Hawaii, USA).

Satoshi Motozuka, Motohiro Tagaya, Zhefeng Xu, Kotaro Hayashi, Hisakazu Oguri, Masahiko Morinaga, Mechanical Friction Effect on Carbon Fiber Macroscopic Surface Structures and Functional Groups [発表番号: P2. 65] International Conference on Diamond and Carbon Materials, 2015年9月(Bad Homburg, Germany)

Takehiko Matsuya, Yuichi Otsuka, Kiyoshi Ohnuma, Motohiro Tagaya, Sarita Moraku, Satoshi Motozuka, Yukio Miyashita, Yoshiharu Mutoh, Antibacterial Evaluation of Composite Coating of Hydroxyapatite/8-Hydroxyquinoline with Photocatalyst by Visible Light Irradiation [発表番号: S0-9] The 4rd International GIGAKU Conference in Nagaoka, 2015年6月(Nagaoka, Japan).

Satoshi Motozuka, Shigeharu Kamado, Taisuke Sasaki, Xu Zhefeng, Motohiro Tagaya, Masahiko Morinaga, An Electronic Approach to the Prediction of Precipitate Morphology in Magnesium Alloys [発表番号: M0-11] The 4rd International GIGAKU Conference in Nagaoka, 2015年6月(Nagaoka, Japan).

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: 非公開

発明者: 本塚 智, 森永 正彦, 多賀谷 基博

権利者: 独立行政法人国立高等専門学校機構, 国立大学法人長岡技術科学大学

種類: 特願

番号: 2015-81986

出願年月日: 2015年4月13日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本塚 智 (MOTOZUKA, Satoshi)

岐阜工業高等専門学校・機械工学科・准教授

研究者番号: 30585089

(2) 研究協力者

多賀谷 基博 (TAGAYA, Motohiro)

長岡技術科学大学・産学融合トップランナー

養成センター・特任准教授

研究者番号: 20621593