Ar イオン照射したナイロン-粘土複合材料の表面特性

伊藤由彦*, 東 博純*, 伊藤 忠*, 野田正治*

Surface Properties of Nylon-clay Hybrid Materials Irradiated with Ar Ion

Yoshihiko ITOH*, Hirozumi AZUMA*, Tadashi ITOH* and Shoji NODA*

Surface properties of ion-irradiated organic-inorganic hybrid materials have been investigated. Disk samples of a nylon-clay hybrid (NCH) material were irradiated with 2 MeV Ar⁺ to doses of 1×10^{14} , 1×10^{15} and 1×10^{16} ions/cm² and its tribological properties and water wettability were measured and compared with those of the nylon that was ion-irradiated under the same conditions. NCH is a nanometer-order hybrid which consists of a nylon matrix and silicate layers and is superior to nylon in heat resistance and strength.

Tribological properties were measured by pin-on-disk tests without lubricant using steel (SUJ 2) balls as pins. Under ion irradiation to a dose of 1×10^{14} or 1×10^{15} ions/cm², the wear resistance of the NCH decreased, becoming equivalent to that of unirradiated nylon, whereas the wear resistance of nylon was hardly changed by the same treatment. Ion irradiation to a dose of 1×10^{16} ions/cm² improved wear resistance and decreased the coefficient of friction for both the NCH and nylon. In particular, in a 10^{-4} Pa vacuum, the coefficient of friction for the NCH and nylon ion irradiated to a dose of 1×10^{16} ions/cm² was extremely low (<0.1). The contact angle of the NCH with distilled water was increased from 68° to 80° by ion irradiation. Such a reduction in wettability was also observed for ion-irradiated nylon.

Fourier transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy and spectral-reflection measurement by laser plasma soft X-ray spectroscopy revealed that the structure of the NCH was destroyed by ion irradiation and that hard amorphous carbon formed on the surface of the NCH samples that were ion-irradiated at a dose of 1×10^{16} ions/cm². This suggests that these structural changes produced by ion irradiation determine the tribological properties of the NCH.

Key Words : Ion Irradiation, Nylon, Clay, Hybrid Material, Tribology

1. 緒 言

イオン照射は金属・セラミックスなどの表面改質法として研究されてきた。近年、これらに加えて、高分子へのイオン照射が盛んに行われている。その結果、導電性の付与¹⁾、生体適合性の変化²⁾、硬度および耐摩耗性の向上³⁾などが報告されている。また、高分子へのイオン照射では、高分子の化学結合の切断、架橋および縮合などの不可逆反応が起こり、無機物の表面改質に比べ少ない照射量で大きく物性が変化する。このため、高分子へのイオン照射は、実用的処理プロセスとして有望であると考えられる。

そこで、本報では、有機-無機複合材料であるナイロン-粘土複合材料 (NCH) にイオン照射を施し、摩擦摩耗特性および水に対する濡れ性を評価した結果について報告する。この材料は、ナイロンマトリックス中にシリケート層が分散した構造をもつ Si 含有ナノ複合材料⁴⁾であり、ナイロンに比べ耐熱性および引張り強度が向上している。

2. 方 法

本実験では、基板にはナイロン6-1.6wt% モンモリロナイト複合材 (以下 NCH 1 と略す) およびナイロン6-6.4wt% モンモリロナイト複合材 (以下 NCH 2 と略す) を使用し、比較材としてはナイロン6 単体を使用した。基板はいずれも、エチルアルコール中にて、5 分間超音波洗浄を行った。この後、パンデグラフ型加速器を用いてイオン照射を行った。処理条件は、照射イオン: Ar⁺、エネルギー: 2MeV、照射量: 1×10^{14} , 1×10^{15} , 1×10^{16} ions/cm²、真空度: 1×10^{-4} Pa、基板冷却: 液体窒素冷却とした。

摩擦摩耗特性はピン・オン・ディスク試験を行い、摺動試験中の摩擦係数および摺動試験後に表面粗さ計を用いて摩擦状態を評価した。試験条件は表 1 に示す通りである。さらに、一部試験片は高真空中 (荷重: 1 N, 速度: 0.5cm/s, 摺動距離: 210cm, 真空度: 1×10^{-4} Pa,

Table 1 Condition of pin-on-disk test.

Pin	Disk	Load (N)	Speed (cm/s)	Time (h)	Environment	Temp (°C)	Lubricant
SUJ 2	NCH	2.3	2.7	1	air	20-25	none
↑	nylon	↑	↑	↑	↑	↑	↑

* 豊田中央研究所 (〒480-11 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41-1)

TOYOTA Central Res. and Dev. Lab., Inc. (41-1, Aza Yokomichi, Oaza Nagakute, Nagakute-cho, Aichi-gun, Aichi 480-11)

その他の条件は空气中と同じ)においても摺動試験を行った。

水に対する濡れ性は読取顕微鏡を用い、蒸留水に対する接触角によって評価した。

その他、イオン照射による C-H 結合などの変化を調べるために KRS-5 結晶を用いた全反射フーリエ変換赤外吸収スペクトル (FT-IR) およびラマン分光による分析を行った。さらに、NCH 2 に関しては、レーザープラズマ軟 X 線を用いた分光回折法⁵⁾によりイオン照射前後の構造変化を測定した。

図 1 に NCH の構造を示す。NCH は粘土 (モンモリロナイト) のシリケート層間で ε -カプロラクタムを重合させたナイロンと粘土の複合材料⁴⁾であり、ナイロンと粘土を構成しているシリケート層が交互に入り混じりナノメートルオーダーの周期をもつ多層構造がナイロン媒質中に分散したものである。また、本実験に用いた試料はすべて射出成形品である。このため、図 1 に示すように、シリケート層は表面から 2~3 μm の深さまで表面にはほぼ平行に配向し、粘土量に応じて 6~100 nm 周期で分布している⁴⁾。一方、照射イオンの飛程は、LSS 理論⁶⁾の計算では約 3 μm であった。したがって、イオン照射後の改質層において、ナイロン・シリケートの原子的混合が照射面内では均一に起こり、ナノメートルオーダーの周期をもつ多層構造が破壊されるものと考えられる。

3. 結 果

3. 1 イオン照射 NCH 1 の特性

図 2 に NCH 1 の摩擦係数の変化を示す。未照射材と 1×10^{14} ions/cm² 照射材はよく似た挙動を示し、摩擦係数約 0.3~0.5 であった。 1×10^{15} ions/cm² 照射材では、摺動初期 (0~3 分) においては摩擦係数は未照射材よりも低いのが、その後増加し、未照射材と 1×10^{14} ions/cm²

照射材の中間の値となった。さらに、 1×10^{16} ions/cm² 照射材では摩擦係数約 0.2 と未処理材より低い状態が摺動試験終了時まで持続した。一方、ナイロンにおいても、NCH の場合と同様に 1×10^{15} ions/cm² 照射材では摩擦係数約 0.2 と未処理材より低い状態が摺動試験終了時まで持続した。

また、 1×10^{16} ions/cm² の照射材を真空中 (10^{-4} Pa) で摺動させたところ、摩擦係数は、NCH 1 では 0.03~0.04、また、ナイロンでは 0.06~0.09 と非常に小さい値を示した。いずれも空气中における摩擦係数よりも低く、硬質炭素質膜の摩擦特性⁷⁾と同様であった。一方、未照射材の真空中における摩擦係数は NCH 1 およびナイロンいずれも 0.2~0.3 であった。

図 3 に NCH 1 とナイロンの摺動後の摩耗深さを示す。NCH 1 では未照射材に比べ、 1×10^{14} および 1×10^{15} ions/cm² 照射材では摩耗深さは増加、 1×10^{16} ions/cm² の照射材では減少している。ナイロンでは、NCH 1 と比べると未照射材では摩耗深さは NCH の 2 倍以上であるがイオン照射後の摩耗深さは同程度になっている。また、NCH 1 およびナイロンのいずれも、 1×10^{15} ions/cm² 以上の照射では、表面の粗さは増加 (R_z で約 2 倍) し、

Fig. 2 Coefficient of friction vs. sliding time for NCH 1 sliding against SUJ 2 pins.

Fig. 1 Structure of NCH.

Fig. 3 Wear Depth for NCH 1 and nylon sliding against SUJ 2 pins.

1~2 μm におよぶ凹凸が形成され、クラックが肉眼でも認められた。一方、SUJ 2 鋼球の摩耗量は、NCH 1 およびナイロンいずれの摩擦においても照射量が多いほど増加した。

このように、未照射の場合にはNCHの方がナイロンより摩耗しにくい、 1×10^{14} ions/cm²以上のイオン照射ではNCH 1 とナイロンの摩耗深さは同程度になった。また、 1×10^{14} ions/cm²、 1×10^{15} ions/cm²の照射により摩耗深さは増大するが、 1×10^{16} ions/cm²のイオン照射によって、NCH 1 およびナイロンの摩擦・摩耗は共に減少することがわかった。

図4にNCH 1の蒸留水に対する接触角の経時変化を示す。NCH 1の未照射材では約68°であった接触角が、イオン照射処理直後では80°前後に増大しており、照射量による差はほとんど認められない。さらに、接触角の経時変化はほとんど認められない。図5にイオン照射したナイロンの蒸留水に対する接触角とその経時変化を示す。ナイロンにおいても、未照射材の接触角約68°からイオン照射により約75°と増大しており、照射量による差はほとんど認められない。しかしながら、 1×10^{15} ions/cm²以上の照射材では放置によって接触角が増加し、測定値のばらつきが大きくなっている。なお、イオン照

射を行わずに真空中に保持した基板では、接触角が未照射材と同程度の値であったことから、接触角の増大はイオン照射に起因していると判断される。

図6にNCH 1 およびナイロンのFT-IRスペクトルを示す。図6より、FT-IR測定では、 1×10^{15} ions/cm²以上の照射材では透過率の減少によるスペクトルの飽和が認められた。特に、 1×10^{16} ions/cm²照射材では測定波長全域にわたって透過率が極めて低くなっている。透過率の減少は、NCH 1 中のナイロン分子の崩壊もしくは吸収の大きな物質（グラファイトなど）の生成によるものと考えられ、照射量の増加とともにこれらの物質の生成量もしくは厚さが増加しているものと推察される。なお、NCH 1 とナイロンのFT-IRスペクトルにはほとんど差は見られなかった。図7に 1×10^{16} ions/cm²照

Fig. 4 Contact angle of NCH 1 for distilled water.

Fig. 5 Contact angle of nylon for distilled water.

Fig. 6 FT-IR spectra of NCH 1 and nylon.

Fig. 7 Raman spectra of ion irradiated (1×10^{16} ions/cm²) NCH 1 and nylon.

射した NCH 1 およびナイロンのラマン分光スペクトルを示す。図 7 より、いずれのスペクトルも 1600cm^{-1} および 1300cm^{-1} 付近にブロードなピークを有しており、これらのピークは乱れたグラファイト構造^{3), 8), 9)}によるものと思われる。このように、 $1 \times 10^{16}\text{ions/cm}^2$ 照射した NCH 1 およびナイロンでは無定形炭素の生成が確認された。

3. 2 イオン照射 NCH 2 の特性

未照射 NCH 1 の摩耗深さはナイロンに比べて浅い。しかし、 $1 \times 10^{15}\text{ions/cm}^2$ および $1 \times 10^{14}\text{ions/cm}^2$ のイオン照射により NCH 1 の摩耗深さは増加し、ナイロンと同程度になった。これは、NCH 特有の構造がイオン照射により変化したことが原因であると考えられる。そこで、レーザープラズマ軟 X 線を用いた分光回折法により、NCH 表面層の周期構造の解析⁵⁾を試みた。しかし、NCH 1 ではシリケート層の周期が長く(約 100nm)解析が困難である。このため、本実験ではシリケート層の周期が比較的短い(約 6nm) NCH 2 についてイオン照射前後での構造解析を行った。また、同試料の摩擦摩耗特性も併せて評価した。

図 8 に NCH 2 未照射材、 $1 \times 10^{14}\text{ions/cm}^2$ 照射材、 $1 \times 10^{15}\text{ions/cm}^2$ 照射材、 $1 \times 10^{16}\text{ions/cm}^2$ 照射材のレーザープラズマ軟 X 線の反射率(入射角度 60°)を示す。未照射材の反射光は、波長 10.8nm の反射率が特異的に高くなっている。これは NCH 表面層の周期構造に基づく Bragg 回折による⁵⁾。Bragg の回折条件(1)式参照)より、NCH 2 の平均的な周期構造が 6.2nm であることがわかる。

Fig. 8 Reflection spectra at incident angle of 60° from NCH 2.

$$2d \cdot \sin \theta = \lambda \quad \dots\dots\dots (1)$$

(d : 回折面の間隔, θ : 入射角度, λ : 軟 X 線の波長)しかし、イオン照射量が多くなるほど波長 10.8nm の反射率が低下し、波長に依存しない反射率は増加している。これは、未照射もしくはイオン照射量が少ない場合は、シリケート層とナイロンによる周期構造によって特定波長 (10.8nm) の軟 X 線が強く反射されるのに対し、イオン照射量を増やすと周期構造が破壊されるため、原子散乱因子のみに起因する表面反射が支配的になるからである。

図 9 に NCH 2 の摩擦係数の変化を、図 10 に NCH 2 とナイロンの摺動後の摩耗深さを示す。NCH 2 の摩擦摩耗特性の特徴は、摩擦係数がやや大きく、 $1 \times 10^{15}\text{ions/cm}^2$ 照射材の摩耗深さが大きくなっていることがあげられるが、全般的には NCH 1 とほぼ同等であった。

4. 考 察

高分子にイオンを照射すると硬度が著しく増加し、鋼材の硬度を超える場合がある³⁾。また、 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{16}\text{ions/cm}^2$ のイオン照射ポリイミドおよびポリエチレン

Fig. 9 Coefficient of friction vs. sliding time for NCH 2 sliding against SUJ 2 pins.

Fig. 10 Wear Depth for NCH 2 and nylon sliding against SUJ 2 pins.

テレフタレートでは、ラマン分光分析より乱れたグラファイト構造を有する無定形炭素の生成が報告されている^{3), 8), 9)}。

NCH 1 およびナイロンにおいて、 1×10^{15} ions/cm² 以上照射すると FT-IR スペクトルの飽和が認められ、 1×10^{16} ions/cm² 照射材では、測定波長全域の透過率が著しく低下していることから、グラファイトなどの物質が生成していることが示唆された。また、ラマン分光スペクトルの結果より、 1×10^{16} ions/cm² 照射材では無定形炭素の存在が確認された。

以上の結果より、 1×10^{15} ions/cm² 照射材において無定形炭素が形成され始め、 1×10^{16} ions/cm² 照射材ではより厚くもしくは多くなるものと考えられる。無定形炭素は真空中、さらに 5~35at%Si を含有したものは空気中において著しい低摩擦（摩擦係数 <0.1 ）を示すことが報告されている^{7), 10)}。本実験に用いた NCH は Si 含有量 1at%未満であるため、 1×10^{16} ions/cm² 照射材は真空中においてのみ著しい低摩擦を示したものと考えられる。

さらに、NCH 2 におけるレーザープラズマ軟 X 線の分析より、 1×10^{15} ions/cm² 照射材における摩耗の増加はシリケートとナイロンの成形成面に平行な周期構造の喪失に対応している。

NCH 2 の構造はシリケートの分散周期が異なる以外は NCH 1 とほぼ同じであり、上記の議論は NCH 1 にも適用できると考えられる。したがって、NCH の摩耗に及ぼすイオン照射の効果は以下に示すものと推定される。まず、未照射 NCH では表面に平行に配向したシリケートとナイロンよりなる周期構造によって強度が増加するため、摩耗量はナイロンより少なくなる。 1×10^{14} ions/cm² のイオン照射 NCH では、シリケートとナイロンよりなる多層構造は破壊されるため強度が低下することに加え、シリケートの研磨材の効果により摩耗は増加する。 1×10^{15} ions/cm² 照射材では、硬質無定形炭素が形成され始め、摺動初期の摩擦は未照射材よりも減少するが、この層は摺動試験途中で消失するため、 1×10^{14} ions/cm² 照射材の摩擦摩耗特性に近くなる。さらに、 1×10^{16} ions/cm² 照射材では無定形炭素が厚く、摺動試験後もこの層が残存するため摩擦摩耗ともに未照射材よりも減少する。

また、ナイロンにおいても、 1×10^{16} ions/cm² 照射材では、硬質無定形炭素の生成により NCH とほぼ同等の摩擦摩耗特性を示したものと考えられる。

イオン照射直後の接触角の増大は、「①イオン照射により材料表面に吸着していた水分が脱離し、炭化層が表面に形成されることにより水分の再吸着を防ぐ。」「②イオン照射時の凹凸の増加により見かけの接触角が増大する。」などの原因が考えられる。また、 1×10^{15} ions/cm²

cm² 以上のイオンを照射したナイロンでは、NCH 1 に比べ引張り強度が 10%程度低いいため、処理面に入ったクラックが放置に伴い、進展していく現象が認められた。このことから、イオン照射したナイロンの放置による接触角の増大は、クラックの進展による表面粗さの増大に起因していると思われる。以上の結果より、イオン照射 NCH 1 の摩擦・摩耗および水に対する濡れ性の変化は基本的にイオン照射ナイロンの特性を反映しており、イオン照射時の無定形炭素層の形成が主な原因と考えられる。

また、ナイロンより引張り強度の高い NCH 1 では、ナイロンに比べてイオン照射に伴うクラックの進展が抑制されている。このことから、より強度の高い有機材（たとえば、カプトン：ポリイミド樹脂、ナイロン 6 に比べ引張り強度は約 2 倍）を使用すれば表面にクラックの発生することなくイオン照射が可能であると考えられる。

5. 結 言

ナイロン-粘土複合材にイオン照射を行い、鋼材に対する摩擦摩耗特性と水に対する濡れ性を評価した結果は次の通り。

- (1) $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15}$ ions/cm² の Ar イオン照射では、NCH の摩耗は増加し、ナイロンではほとんど変化しなかった。また、 1×10^{16} ions/cm² の照射では、NCH およびナイロンの単体いずれも摩擦係数と摩耗は減少し、真空中では空気中より低摩擦（摩擦係数 <0.1 ）であった。
- (2) イオン照射により、NCH およびナイロンいずれも接触角は増大し、水に対する濡れ性は低下した。また、NCH では接触角の経時変化は認められなかったものの、ナイロンでは放置に伴い、クラックの進展によると思われる接触角の増大が認められた。
- (3) イオン照射した NCH の摩耗量の変化は、それぞれ、 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15}$ ions/cm² の照射ではシリケート層とナイロンからなる周期構造の破壊、 1×10^{16} ions/cm² の照射では表面での硬質無定形炭素の形成に支配されることがわかった。

謝 辞

本研究において、試料を提供して頂いた当所の臼杵有光博士、議論して頂いた同じく当所の日置辰視博士に心より感謝致します。

(Received March 6, 1995 ; Accepted September 1, 1995)

文 献

- 1) T. Hioki, S. Noda, M. Sugiura, M. Kakeno, K. Yamada and J. Kawamoto ; *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 30

- (1983)
- 2) 鈴木嘉明, 日下部正宏, 岩木正哉, 他; *人工臓器*, **15**, 235 (1986)
- 3) E. H. Lee, M. B. Lewis, P. J. Blau and K. L. Manser; *J. Mater. Res.*, **6**, 610 (1991)
- 4) A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauchi and O. Kamigaito; *Matet. Res. Soc. Symp. Proc.*, **171**, 45 (1990)
- 5) H. Azuma, A. Takeichi and S. Noda; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 5558 (1993)
- 6) J. Lindhard, M. Scharff and H. E. Schiott; *K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd.*, **33**, No 14 (1963)
- 7) H. Dimigen, H. Hubsch and R. Memming; *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 1056 (1987)
- 8) X. L. Xu, G. D. Du, Z. X. Lin, R. Wang and S. C. Zou; *Phys. Stat. Sol. (a)*, **136**, 433 (1993)
- 9) N. Nishimura, K. Ueno, M. Nishio and M. Satou; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, **B59/60**, 1276 (1991)
- 10) K. Ogri, and T. Arai; *Surf. Coat. Technol.*, **47**, 710 (1991)
- ~~~~~