

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：24506
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2020～2022
課題番号：20K04241
研究課題名（和文）ナノカーボンの母材樹脂への添加による繊維強化複合材料の高温環境耐摩耗性向上

研究課題名（英文）Improving Wear Resistance of Fiber Reinforced Composites at High Temperature by Adding Nanocarbons

研究代表者
松本 直浩（Matsumoto, Naohiro）

兵庫県立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80843987
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：繊維強化複合材料に高温耐摩耗性を付与するため、母材樹脂へナノカーボンを添加した結果、常温から100℃における耐摩耗性の低下を1/10以下に改善できることが分かった。耐摩耗性向上のメカニズムは明らかでないが、ナノ粒子による潤滑性付与による摩擦発熱の減少と熱伝導性向上による摩擦部の温度上昇抑制の効果が予想され、今後メカニズムの分析を進めていく。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高い伝熱性と摺動性を有するナノ粒子の樹脂への分散によって、蓄熱が生じやすい摩擦摺動下において熱伝導性と摺動性の向上による摩擦メカニズムが明らかになった。一方、高温環境下での耐摩耗性を大きく向上できる繊維強化複合材料に高温耐摩耗性を付与できれば、摺動部材にも適応範囲が広がり、機械部材の軽量化に貢献できる。

研究成果の概要（英文）：The addition of nanocarbons to base resin improved high-temperature wear resistance of resin. The degradation of wear resistance at high temperature decreased less than 1/10. Although the mechanism of the improvement of wear resistance was not yet clear, it was expected that the nanoparticles reduced the frictional heat generation by providing lubrication and suppressed the temperature rise at the friction interface by improving thermal conductivity of the resin.

研究分野：機械工学，トライボロジー

キーワード：炭素ナノ粒子 複合材料 CFRP 耐摩耗特性 トライボロジー

様式 C - 19 , F - 19 - 1 , Z - 19 (共通)

1 . 研究開始当初の背景

繊維強化複合材料は、金属材料よりも高強度・軽量・耐腐食性に優れるため、輸送機械の構造部材への適用が進んでいる。樹脂を母材として用いることから、輸送機器などの高温環境下において耐摩耗性を要する部材への適用が限定される課題がある。そのため、繊維強化複合材料に高温耐摩耗性を付与できれば、摺動部材にも適応範囲が広がり、エンジン周辺部品に適用した場合、自動車重量を軽量化できる。繊維強化複合材料はエンジン周辺の高温では耐摩耗性が悪化し適応が進んでいない。樹脂へ耐摩耗性と耐熱性を付与できるこれまでにない高性能な添加剤の開発が求められている。グラファイト系粒子は高い熱伝導率と潤滑性から添加研究が進められている。ナノ球状グラファイト粒子の摩擦材料への適用は、粒子薄膜や潤滑油添加剤としての応用が研究されており、高い摩擦低減効果が得られている。エポキシ樹脂は炭素繊維強化複合材料の樹脂として多く用いられており、ナノレベルで樹脂と混合することで樹脂中の導伝パスが形成する効果によって、摩擦特性の向上に加えて熱伝導性向上が期待され、繊維強化複合材料の高温環境下での耐摩耗性を飛躍的に向上させることが期待される。

2 . 研究の目的

ナノ球状グラファイト粒子添加による繊維強化複合材料の高温環境下での耐摩耗特性の向上効果を明らかにすることを目的とする。高温環境下で低下する繊維強化複合材料の耐摩耗性が改善できれば、高温となるエンジン周辺部品などに適用が可能となるため繊維強化複合材料の利用範囲が飛躍的に広がり、輸送機械等の性能向上に大きく貢献できる。

高い伝熱性と摺動性を有するナノ球状グラファイト粒子の樹脂への分散によって、樹脂のみならず繊維強化複合材料においても、蓄熱が生じやすい摩擦摺動下において熱伝導性と摺動性を同時に向上でき、高温環境下での耐摩耗性を大きく向上できる可能性がある。ナノメートルレベルでの粒子の均質な分散により、従来グラファイト系粒子の添加時に課題となっていた局所的な摩耗の発生が抑制され、ナノ球状グラファイト粒子が接触領域で均等に荷重を支持することにより、摩耗の発生を極限まで抑制できる。

本研究では繊維強化複合材料の母材樹脂であるエポキシ樹脂の機械特性、摩擦・摩耗特性、熱伝導性・耐熱性の向上と、そのメカニズムの明確化を行う。

3 . 研究の方法

ナノ球状グラファイト粒子を樹脂に添加し、高温耐摩耗特性向上効果を明らかとするために、以下の研究を行った。

(1) ナノ粒子添加樹脂作製：硬化処理する前の未硬化エポキシ樹脂にナノ球状グラファイトを添加して超音波処理し分散させる。その未硬化エポキシ樹脂温度を粒子添加濃度に依りて 40 から 60 に加熱して軟化させ炭素繊維に含浸させる。その後、80 から 100 で加熱硬化させ、樹脂を成型する。成型後の試料に対して、光学顕微鏡、レーザー顕微鏡、SEM、TEM 観察を行い、繊維強化複合材料中での樹脂の含浸状態、ナノ粒子の分散状態、試料の表面粗さの評価を行う。これにより、繊維強化複合材料の成形条件の、摩擦特性への影響を検証した。

(2) 機械特性向上効果の評価：エポキシ樹脂に 0 から 10wt% の濃度でナノ粒子を添加した試料でダンベル型試験片を成型し、引張弾性率と引張強度を評価する。これにより、機械特性向上に最適なナノ粒子添加量を決定する。加えてナノインデンテーションにより硬度分布を評価し、耐摩耗性の向上メカニズムに対する影響を検討した。

(3) 高温摩擦特性向上効果の評価：ナノ球状グラファイト粒子を添加した樹脂を用い、往復摺動摩擦試験を 150 までの加熱条件下で実施し、摩擦距離に対する摩擦係数、および摩耗量を評価した。摩擦条件は最大荷重を 10N、直径 2-6mm の SUJ2 球を摩擦相手材とした。乾燥、水、および潤滑油中で摩擦試験を行った。これにより、ナノ球状グラファイトの結晶構造、分散状態、添加量、摩擦温度、潤滑条件の摩擦・摩耗特性への影響を理解する。得られた高温耐摩耗性向上効果から、ナノ粒子の結晶構造と添加量を最適化し、高温耐摩耗性に優れた樹脂材料の設計を試みた。

(4) 摩擦メカニズムの明確化：摩擦後の樹脂表面の摩耗形態および粒子の分布状態の観察を光学顕微鏡、レーザー顕微鏡、SEM、TEM 観察を用いて行い、粒子の摩擦界面での分散性や樹脂との混合状態の明確化を試みた。ナノ球状グラファイト粒子の摩擦前後の結晶構造を TEM 観察し、摩擦中の粒子構造変化と繊維強化複合材料の耐摩耗性向上効果の関係を明確にすることで、最適な添加粒子構造の設計に活用できる。各種表面分析による摩擦メカニズム解析を進め、高温耐摩耗性向上効果を原理的な解明を試みた。

4. 研究成果

母材樹脂の摺動特性を明らかとするために、ナノ球状グラファイト粒子をエポキシ樹脂に高濃度に分散させる技術の確立を行った。ナノダイヤモンドから合成したナノ球状グラファイト粒子を、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂主剤に対して、超音波ホモジナイザーを用いて分散を行った。濃度を 5wt%まで高めて、樹脂中での粒子の分散状態の観察を行った結果、高濃度化により粒子凝集体サイズの増加が確認された。また、一部気泡の残存がみられ、粒子添加により樹脂粘度が上昇したことによるものと考えられる。また、高濃度添加樹脂の機械特性を評価した結果、ある濃度を超えると引張強度および弾性率の低下がみられた。摩擦試験の結果、摩擦係数、摩耗体積がいずれも上昇することが明らかとなった。高濃度添加樹脂においては、樹脂表面の粗さが増加しておりその影響が考えられる。また高濃度の添加により、摩擦時の鋼鉄球への樹脂の移着量の増加が観察されており、これにより摩擦特性が悪化したものと考えられる。鋼鉄球への樹脂移着の増加は、高濃度化により添加樹脂の強度が低下したことによるものと考えられるため、樹脂の強度向上により摩擦特性の改善が期待される。樹脂の強度は、欠陥部に局所的に応力が集中したことによるものと考えられるため、粒子添加濃度の高濃度化による、粒子の分散性の低下や、ポイドの増加の改善により向上が期待されるため、樹脂への分散強化を今後図っていく。

ナノ球状グラファイト粒子をエポキシ樹脂に均一に分散させるため、高濃度条件での分散条件の検討を行った。ナノダイヤモンドから合成したナノ球状グラファイト粒子を用いて、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂主剤に対して、超音波ホモジナイザーにより分散およびミキサーによる混合を行った。最大濃度 5wt%を 15wt%まで高めて、樹脂中での粒子の分散状態の観察を行った。樹脂の攪拌時間を増加させた結果、今回実施した最大濃度である 15wt%まで凝集体サイズの増加を抑制した樹脂が得られた。また、高濃度な 10wt%以上の条件において、樹脂弾性率の低下が確認された。これは、粒子を混合したことで樹脂粘度が上昇したことにより、真空脱泡処理後に微細な気泡が残存した可能性が考えられる。今後さらに脱泡精密化することで樹脂中のミクロポイド生成を抑制し、機械特性の向上を図っていく計画である。さらに、室温での摩擦試験を実施した結果、高濃度に粒子を添加した樹脂において大幅な摩耗特性の向上が確認された。これは、粒子の高濃度化および分散性改善により樹脂の摺動性、耐熱性および熱伝導性が改善した可能性があり、その影響により耐摩耗性が向上したと予想される。今後、加熱条件下において粒子添加の摩擦特性への効果検証を進めていく計画である。

ここまでで確立した 15wt%までのナノ球状グラファイト粒子を分散して配合したエポキシ樹脂について、負荷条件および加熱条件下の摩擦特性への影響を検証した。2 mm直径の SUS 304 球を用いて、金属球および樹脂の表面粗さ約 0.1 μm 、荷重 1 ~ 3 N の負荷条件で摩擦試験を行った結果、10wt%粒子を配合した樹脂で 60 ~ 80%の摩耗低減効果が得られた。この効果は、高負荷な条件ほど大きくなった。また粒子配合による摩擦係数の低下も見られたことから、低摩擦なグラファイト構造を含有した粒子を高度に分散させることで、低摩擦性が得られることが分かった。100 $^{\circ}\text{C}$ 加熱下における摩擦試験を行った結果、未配合の樹脂では、室温に比べ摩耗体積が 300 倍程度に大幅に増加し、摩擦係数も約 50%増加した。一方、粒子を配合した樹脂では、室温に比べ摩耗体積の増加は 20 倍程度となった。このように、粒子配合により高温における樹脂の耐摩耗性の低下を大幅に抑制できることが明らかとなった。現時点では詳細なメカニズムは明らかでなく、課題が残るが、高耐熱な粒子配合により、樹脂の軟化温度の上昇が考えられる。また高温下では摩擦係数の上昇が確認されており、樹脂の接着性の増加も摩耗量の増加に影響したと考えられる。また、低摩擦性の付与による、摩擦熱の低減効果が考えられる。将来的には、粒子配合樹脂の詳細な熱特性を明らかにすることで、摩耗メカニズムを明らかにし、理想的な粒子構造の特定を進めていきたい。

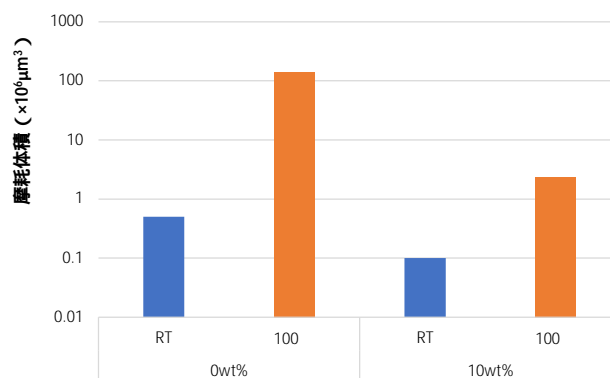


図 ナノ球状グラファイト粒子添加による高温摩耗特性への影響

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Daiki SUZUKI, Yuuki HOSOI, Naohiro Matsumoto, Kota NANRI, Toshiyuki SAITO and Hiroshi KINOSHITA	4. 巻 39
2. 論文標題 Viscosity measurements of pseudoplastic cellulose nanofiber and polyethylene glycol water dispersions using optical tweezers.	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Material Technology	6. 最初と最後の頁 8-13
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Matsumoto Naohiro, Kinoshita Hiroshi, Choi Junho, Kato Takahisa	4. 巻 10
2. 論文標題 Formation of large area closely packed carbon onions film by plasma-based ion implantation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 10037
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-020-67323-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Matsumoto Naohiro, Kinoshita Hiroshi, Ohmae Nobuo	4. 巻 109
2. 論文標題 Synthesis of smooth low friction graphitic nanoparticle film by vacuum arc deposition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Diamond and Related Materials	6. 最初と最後の頁 108048 ~ 108048
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.diamond.2020.108048	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Matsumoto Naohiro, Kinoshita Hiroshi, Shimanaka Yoshihito, Ohmae Nobuo	4. 巻 751
2. 論文標題 Room temperature hydrogen storage in modified vertically-aligned carbon nanotubes forest measured in vacuum by a langasite microbalance	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 137530 ~ 137530
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cpllett.2020.137530	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsumoto Naohiro, Maeda Mikihiro, Nakatani Yuya, Omiya Yuya, Kinoshita Hiroshi	4. 巻 15
2. 論文標題 Application of Wood-Utilized Synthesized Copper-Based Particle for the Improvement of Wear Resistance of Epoxy Resin	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tribology Online	6. 最初と最後の頁 388 ~ 395
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2474/trol.15.388	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kinoshita Hiroshi, Shibata Masanori, Matsumoto Naohiro	4. 巻 15
2. 論文標題 Entry behavior into Friction Interface and Forming Unstable Lubricating Accumulation of Graphene Oxide between SUJ2 Ball and Glass Disk under Boundary Lubrication	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tribology Online	6. 最初と最後の頁 150 ~ 153
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2474/trol.15.150	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 KINOSHITA Hiroshi, INADA Yoichi, MATSUMOTO Naohiro	4. 巻 14
2. 論文標題 Tribological property of cellulose nanofiber water dispersion using various material pairs	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing	6. 最初と最後の頁 JAMDSM0039
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1299/jamdsm.2020jamdsm0039	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 松本直浩, 梶田憲志, 前田樹大, 小幡晃平, 木之下博
2. 発表標題 木材細胞中での銅系粒子の合成と摩擦利 用
3. 学会等名 トライボロジー会議2021春東京
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木之下博, 平井悠太郎, 松本直浩
2. 発表標題 酸化グラフェン凝集体の低摩擦潤滑油添加剤への適応 -摩擦材料依存性に関する研究-
3. 学会等名 トライボロジー会議2021春東京
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡本龍弥, 木之下博, 松本直浩, 菅野孝一
2. 発表標題 ミリニュートン荷重領域における摩擦中のナノ材料凝集体の変形およびトライボフィルム 形成の光学顕微鏡観察
3. 学会等名 トライボロジー会議2021秋松江
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木之下博, 松本直浩
2. 発表標題 電子透過膜を用いたPA0中の境界潤滑摩擦界面のSEMによるその場観察
3. 学会等名 トライボロジー会議2021秋松江
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 榎見浩平, 中山美聖, 木之下博, 松本直浩
2. 発表標題 酸化グラフェン凝集体の低摩擦潤滑油添加 剤への適応 2 -分散条件による潤滑状態への影響-
3. 学会等名 トライボロジー会議2021秋松江
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松本直浩、木之下博
2. 発表標題 Structure Control of Carbon Nanoparticle for Tribological Application
3. 学会等名 トライボロジー会議2020秋（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 木之下博、柴田真範、松本直浩
2. 発表標題 酸化グラフェンの摩擦界面への侵入挙動のその場観察(1) -分散水中でのくさび効果-
3. 学会等名 トライボロジー会議2020秋
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 前田樹大、松本直浩、木之下博
2. 発表標題 木質由来酸化銅微粒子添加によるエポキシ樹脂の耐摩耗性の向上
3. 学会等名 トライボロジー会議2020秋
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 稲田陽一、松本直浩、木之下博
2. 発表標題 セルロースナノファイバー添加エポキシ樹脂の機械的特性およびトライボロジー特性
3. 学会等名 トライボロジー会議2020秋
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平井悠太郎、木之下 博、松本直浩
2. 発表標題 酸化グラフェンの摩擦界面への侵入挙動のその場観察(2) -分散PAO中での分散方法による相違-
3. 学会等名 トライボロジー会議2020秋
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 木之下博, 松本直浩	4. 発行年 2020年
2. 出版社 S&T出版	5. 総ページ数 168
3. 書名 水中・液中における測定・評価と応用技術	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------