

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：24506

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23493

研究課題名(和文) ナノ球状グラファイト粒子による複合材料の耐摩耗性・機械的特性の飛躍的向上

研究課題名(英文) Wear resistant composite materials with graphitic nanoparticles

研究代表者

松本 直浩 (Matsumoto, Naohiro)

兵庫県立大学・工学研究科・助教

研究者番号：80843987

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：グラファイト系のナノ粒子を1mass%微量添加することで、エポキシ樹脂の耐摩耗性の向上が確認された。ナノ粒子のエポキシ樹脂への複合化により、摩擦相手材である鋼鉄球表面への樹脂移着が大幅に減少しており、エポキシ樹脂の耐摩耗性の向上に寄与したことが考えられる。さらに、炭素ナノ粒子の潤滑性から得られる摩擦係数低下による寄与も推測されるが、メカニズム解明は途上にあり本研究により課題の抽出が完了した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

樹脂の摩擦プロセスは、金属材料に比べ樹脂材料の耐熱性の低さから非常に複雑に現象が関与するため、耐摩耗性を支配する要因の特定が困難であった。本検討によりナノ粒子の添加による移着抑制効果が見いだされ、飛躍的に樹脂材料の耐摩耗性を向上できる可能性が明らかとなった。樹脂材料の耐摩耗性の飛躍的な向上が達成されれば、あらゆる機械部品に軽量の樹脂を展開でき、世界的なエネルギー消費低減に貢献できる。

研究成果の概要(英文)：Wear resistance of epoxy resins were improved by incorporation of graphitic nanoparticles at relatively low amount of 1 mass%. The transfer of epoxy resin to the friction counter face of steel surfaces decreased by the addition of nanoparticles, which can contribute to the wear resistance. Additionally, the low friction property of nanoparticles can reduce friction force. The detailed mechanisms should be studied for the breakthrough of the resin materials used in the sliding mechanical parts in severe conditions.

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

樹脂を母材として強化繊維を用いる複合材料は、金属材料よりも高強度・軽量・耐腐食性などの特性を有することから、輸送機械の構造部材への適用が進んでいる。一方、樹脂を母材として用いることから軸受けなど耐久性を必要とする部材への適用が限定されている。そのため、複合材料に耐摩耗性を付与できれば、これら耐久性を要する摺動部材にも適応範囲が広がることが期待される。加えて、樹脂自体の機械的特性の強化、樹脂と強化繊維との耐剥離性の改善を達成できれば、広範な用途で金属材料を代替でき、自動車の超軽量化・低コスト生産に貢献できる。

古くから知られている球状化黒鉛は数ミクロンサイズで黒鉛層がランダムであるが、近年開発されたナノ球状グラファイト粒子はグラファイト構造が層状となった直径 10nm 程度のナノ粒子であり、グラファイト構造に由来する高い潤滑性により優れた摩擦特性を示す材料である。ナノメートルサイズの粒子形状を有することから、これまでのマイクロレベルの粒子に比べ樹脂中に遙かに均一に分散できるため、ナノ球状グラファイト粒子を複合材料の樹脂添加剤として適用した場合、高い潤滑特性が期待される。しかしながら、ナノ球状グラファイト粒子の樹脂中での添加効果を検討した例は少なく、粒子添加による複合材料の機械特性、および摩擦・摩耗特性の向上効果とそのメカニズムの明確化が課題である。

2. 研究の目的

(1) ナノ球状グラファイト粒子添加による複合材料の機械特性と摩擦特性の向上効果を明らかにする。ナノ球状グラファイト粒子が樹脂中で均一に分散することで繊維の配向方向に依存した異方的な弾性特性を示す繊維強化複合材料において、粒子のグラファイト由来の高い剛性により複合材料の剛性を等方的に強化することが可能であり、また樹脂の弾性率が向上することから複合材料の破壊要因となる繊維と樹脂の弾性率差が緩和されることから界面の剥離抑制による、機械的特性の向上と耐摩耗性向上効果を検証する。

(2) ナノメートルレベルで樹脂中に均一に分散する技術を確立する。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、本研究ではナノ球状グラファイト粒子が接触領域で均一に荷重を支持することによる摩耗抑制が期待できる。

(3) 木質バイオマスおよびナノダイヤモンドを原料としてナノ球状グラファイト粒子を合成し、複合材料の耐摩耗性を向上するための最適な粒子の構造を検討する。

3. 研究の方法

エポキシ樹脂に対してナノ球状グラファイト粒子を均一に添加した複合材料に対して、鋼鉄球を相手材とした往復摺動摩擦試験により、複合材料の耐摩耗性を評価した。ナノ球状グラファイト粒子は、2つの方法により合成した。木材を原料とした合成では安価な粒子の合成が可能であり、得られた粒子は 50nm 程度であった。一方、ナノダイヤモンドを原料とした合成では、10nm 程度の粒子が得られた。粒子の結晶状態は広角 X 線回折により評価した。得られた粒子を超音波ホモジナイザーによりエポキシ中に分散し、真空下で脱泡後硬化し、試験サンプルとした。図 1 に作製した試験サンプルの光学顕微鏡写真と表面プロファイルを示しており、複合材料の表面粗度は Ra0.3 μ m 程度であった。摩擦試験は、摩擦相手材として SUJ2 球 (Ra0.1 μ m) を使用し、荷重 1N、摺動速度 300rpm の水潤滑下の往復摺動試験を行った。試験後の複合材料表面、および鋼鉄球表面をレーザー顕微鏡で観察し、摩耗体積を評価した。

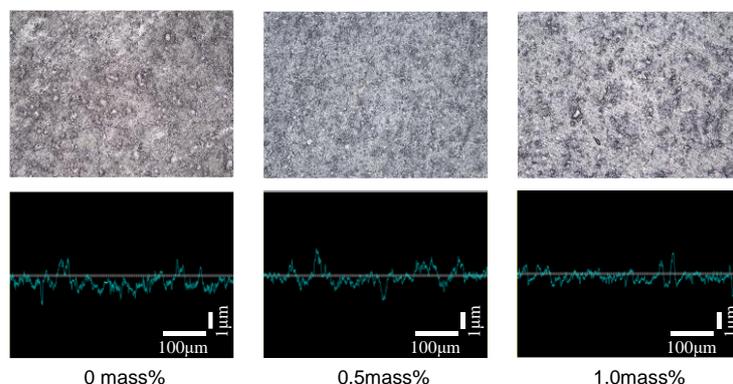


図 1 ナノ粒子を添加したエポキシ樹脂

4. 研究成果

(1) ナノ球状グラファイト粒子と複合材料の合成

木材を原料とした手法により粒子径約 50nm の炭素系ナノ粒子の多量合成条件を確立し、複合材料成型のために必要な量のナノ粒子を得ることが可能となった。ナノダイヤモンドの加熱により合成したナノ粒子は X 線測定の結果、大部分がグラファイト状に構造変化したことを確認した。これらにより得られたナノ粒子をエポキシ樹脂に混合した。超音波ホモジナイザーの照射によりナノ粒子を樹脂中に分散し、加熱硬化により目的の複合材料を成型できた。得られた成型品に対して引張試験により機械特性評価を行った。

木材ベースのナノ粒子は添加濃度を最大 5.0mass%で評価した結果、得られた複合材料の引張弾性率が 50%向上することが明らかとなり、また、耐摩耗性に強く影響する押し込み硬度が 20%上昇した。またナノダイヤモンドベースのナノ粒子に対しては最大 1mass%で評価した結果、複合材料のマクロな引張強度および引張弾性率には大きな影響は見られなかった。

(2) ナノ球状グラファイト粒子添加複合材料の摩擦特性

摩擦相手材として鋼鉄球の SUJ2 を用いた摩擦試験を行い、摩擦係数および摩耗体積を評価した。木材ベースのナノ粒子添加複合材料では、1mass%の添加で無添加のエポキシ樹脂に比べて、摩擦係数が 50%程度、耐摩耗性が 70%程度向上した。

ナノダイヤモンドベースのナノ粒子添加複合材料の摩擦特性評価結果を図 2 に示す。1.0mass%のナノ粒子の複合化により、摩擦係数が低下し、耐摩耗性が大幅に向上することが分かった。添加なしのエポキシ樹脂の摩擦係数は、往復摩擦回数 10,000 サイクルほどで安定化し、摩擦係数 $\mu=0.7$ 程度を示したのに対して、ナノ粒子を添加したエポキシ樹脂では摩擦係数はいずれも低くなり、添加濃度 1.0mass%では安定化後の摩擦係数が $\mu=0.5$ 程度と 30%程度低下した。また複合材料の試験後の摩耗体積は、添加濃度が増加するほど低下し、添加濃度が 1.0mass%で、70%程度の低下が確認され、ナノ粒子の添加により複合材料の耐摩耗性が大幅に低下することが明らかとなった。

粒径の異なるそれぞれのナノ粒子で、いずれも添加濃度 1mass%程度で耐摩耗性の向上がみられたが、向上効果はほぼ同等であった。ナノ粒子の樹脂中での分散にさらなる改善の余地がある可能性があり、今後詳細な分散状態の評価と、分散条件の確立を検討する。

(3) 耐摩耗性向上のメカニズム

複合材料の耐摩耗性が向上した一方で、摩擦相手材として用いた鋼鉄球表面の摩耗量はわずかな増加が確認された。さらにナノ粒子の有無による、鋼鉄球表面への樹脂移着量の比較から、ナノ粒子のエポキシ樹脂への複合化により、鋼鉄球表面への樹脂移着が大幅に減少したことが分かった。この要因は明らかではないが、このことが摩擦特性、特にエポキシ樹脂の耐摩耗性の大幅な向上に寄与したことが考えられる。さらに、炭素ナノ粒子そのものによる潤滑性によって摩擦係数が低下したことで、摩擦時の複合材料表面温度が低下し、樹脂の耐摩耗性が向上した可能性などが考えられる。このように、本研究の狙い通り、炭素ナノ粒子の複合化によりエポキシ樹脂の摩擦特性が向上することが明らかとなったが、そのメカニズムについては評価の途上であり、広範な樹脂材料に本技術を適用するために、今後の検討が必要である。

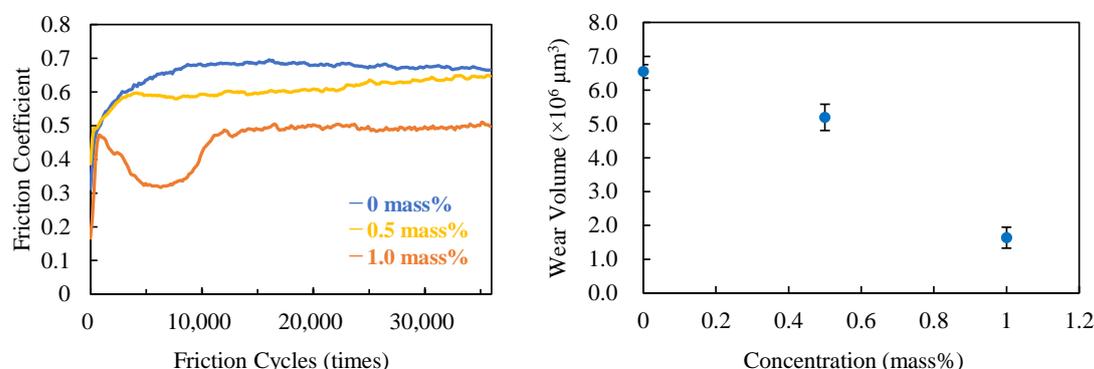


図 2 ナノ球状グラファイト粒子添加エポキシ樹脂の摩擦摩耗特性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Matsumoto Naohiro, Maeda Mikihiro, Kajita Kenji, Omiya Yuya, Kinoshita Hiroshi	4. 巻 15
2. 論文標題 Wood-Powder-Template-Based Syntheses and Tribology of Copper Oxide Particles as Lubricating Oil Additives	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tribology Online	6. 最初と最後の頁 68 ~ 77
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2474/trol.15.68	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 Matsumoto Naohiro, Yukiyoshi Yusuke, Omiya Yuya, Kinoshita Hiroshi	4. 巻 15
2. 論文標題 Improvement of Tribological Properties of Epoxy Resin by Addition of Oxidized Nanocarbons	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tribology Online	6. 最初と最後の頁 78 ~ 88
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2474/trol.15.78	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 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 オープンアクセスとしている (また、その予定である)	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
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
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.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 5件）

1. 発表者名 Naohiro Matsumoto, Yusuke Yukiyooshi, Yuya Omiya, Hiroshi Kinoshita
2. 発表標題 Improvement of Tribological Properties of Epoxy Resin by Addition of Oxidized Nanocarbons
3. 学会等名 ITC Sendai 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroshi Kinoshita, Naohiro Matsumoto
2. 発表標題 Novel Method for Direct Observation of Friction Interface between SUJ2 Ball and Si3N4 Thin Film Under Boundary Lubrication Using Scanning Electron Microscopy
3. 学会等名 ITC Sendai 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Daiki Suzuki, Naohiro Matsumoto, Hiroshi Kinoshita
2. 発表標題 Viscosity Measurements of Micro-Regions Around Metal and Carbon Micro-Particles in Water Using Optical Tweezers
3. 学会等名 ITC Sendai 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenji Kajita, Mikihiro Maeda, Naohiro Matsumoto, Hiroshi Kinoshita
2. 発表標題 Wood-Powder-Template-Based Syntheses and Tribology of Metal Oxide Nanoparticles as Lubricating Oil Additives
3. 学会等名 ITC Sendai 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takuro Wada, Naohiro Matsumoto, Hiroshi Kinoshita
2. 発表標題 High-Temperature Microtribological Study of Stainless-Steel Friction at Sample Temperature of 800oC
3. 学会等名 ITC Sendai 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019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 165
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
---------	---------