材料のナノ複合化による高機能化技術に関する調査研究

中川　昌幸*　遠藤　桂一郎*　永井　智裕**　岡田　英樹***　幸田　知華**
森田　渉****　大川原　真*****　天城　裕子**　山田　佳奈**　林　成実*****

Report on Improving Functionality of Composite Materials by Nano-Assembly Technique

NAKAGAWA Masayuki*, ENDO Keiichiro*, NAGAI Tomohiro**, OKADA Hideki***,
KOUDA Chika**, MORITA Wataru****, OKAWARA Makoto*****,
AMAKI Yuko**, YAMADA Kana** and HAYASHI Narumi*****

1. 緒　　言

2050 年カーボンニュートラルの実現 [1]に向け，国内外を問わず様々な政治的な規制から，自然エネルギーによるグリーン電力やグリーン水素燃焼発電と電動化，EV 化の取り組みが急速に進んでいる。また，海洋プラスチックや PFAS の問題から，プラスチックのリサイクルに対する関心が高まり，EU ではいわゆる包装材規則 PPWR が 2025 年 2 月に正式公布されたのをはじめ，2023 年に発表された欧州委員会の規制案によれば新車に使用されるプラスチックにはリサイクル率 25%以上が義務付けられている。

このようなことから大手メーカーは勿論のこと，サプライチェーンに含まれる，もしくは参入を目指す中小企業においても，脱炭素，サステナブルということを踏まえた研究開発および製品製造が必要となってきている。例えば，大手自動車メーカーのひとつである本田技研工業(株)は 2050 年にサステナブル材料の使用率を 100%にする方針を掲げている。これは現状から考えるとかなり高い目標設定に見えるが，世界的な規制の流れに対応したものと思われる。

本調査研究ではこのように急速に進んでいる脱炭素，リサイクル関連技術の状況を踏まえ，材料廃棄の低減やリサイクルプラスチックの機能性向上を目的とした調査研究を行った。

具体的には材料の「ナノ複合化」に着目し，金属・セラミックス材料については MA-SPS 法，プラスチック材料においては高せん断加工について検討した。

MA-SPS の検討では，摺動性の機能性付与を検討した。材料の耐摩耗性の向上には硬さの向上とともに，表面の摺動性向上が効果的である。これはアブレシブ摩耗低減のほか，摩擦係数の低下や焼付き防止，表面の凝着摩耗に対して効果があると考えられる [2]。本研究では，過去の研究 [3]で MA-SPS により 700HV 程度の硬さが得られた Ni と W の焼結体に固体潤滑材である六方晶窒化ホウ素（以下 h-BN）の複合化を試みた。

また，バイオプラスチックやリサイクル材料は機械的性質の改善に課題があり，これらを利活用するために材料の強化法の適用が必要となる。プラスチックの強化法には繊維状や粒子状の強化材と複合化させる方法が広く用いられる。

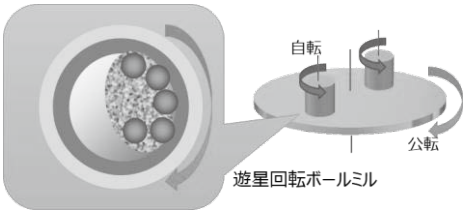


図 1　遊星回転ボールミルによる MA の模式図

* 研究開発センター
** 下越技術支援センター
*** 企画管理室
**** 素材応用技術支援センター
***** 県央技術支援センター

前述のとおり，強化材においてもリサイクル性を考慮した材料設計が求められており，加えてマテリアルリサイクル時の物性低下が少ないことから CNF に注目が集まっており，自動車部品への適用が広く検討されている。本研究では高せん断加工技術を用いた材料強化材として結晶配向により微細な繊維状組織を形成（フィブリル化）する液晶ポリマー[4]（以下 LCP）の添加効果について検討した。

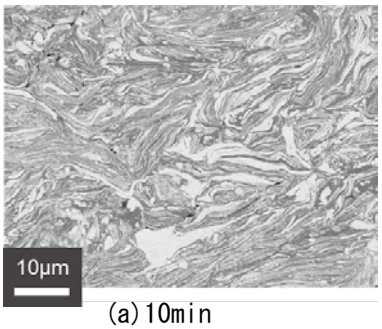
2. 実験方法

2.1 ナノ複合化プロセス

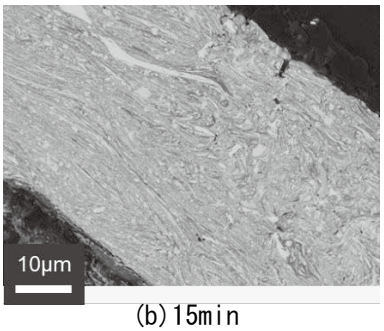
2.1.1 MA-SPS 法

金属やセラミックスの粉末の複合化手法にメカニカルアロイング[5]（以下 MA）が挙げられる。MA の模式図を図 1 に示す。材料粉末と粉砕媒体（ボール）を容器に入れ，遊星回転ボールミルを用いて撹拌する。材料粉末がボールにより激しくせん断加工を受けることにより，著しいひずみが加わると同時に，圧延・折り畳み・破砕が繰り返され，ナノスケールで材料が複合化される。その後，通電加熱加圧焼結[6]（以下 SPS）により，その複合粉末を焼結する。SPS は材料粉末を黒鉛型に封入し，パンチで加圧しながら直接パルス通電させる焼結プロセスである。20 分程度の加熱で 1000℃以上に昇温させ，10 分程度の保持で焼結可能であり，固相状態から局所的な液相状態において，低温，短時間での焼結が可能である。

MA の実施例として，Ni，W 粉末を MA した複合粉末の断面 SEM 反射電子像を図 2 に示す。(a)は加工時間 10min，(b)は 15min である。グレーの領域が Ni，白が W，黒は断面観察のために試料調整した包埋樹脂である。MA 加工時間が長くなるにつれて加工が進み，Ni，W の積層組織が微細化していく様子が見てとれる。また，MA した粉末は複合化してより大きなフレーク状あるいは粒状の粉末となる。この粉末を SPS 焼結に供する。焼結体組織の一例として，上記の MA15min の複合粉末を焼結した焼結体断面の SEM 反射電子像を図 3 に示す。



(a)10min



(b)15min

図 2 MA 粉末断面の SEM 反射電子像

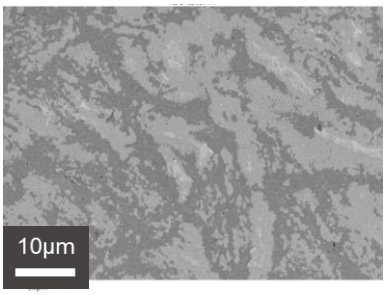


図 3 焼結体断面の SEM 反射電子像

2.1.2 高せん断加工

2 種類の非相溶なプラスチック材料やプラスチック材料とフィラーを複合化するプロセスとして，産業技術総合研究所が開発した高せん断加工がある。この方法は高せん断流動場等の非平衡状態化により構造制御を行う方法である[7]。1000sec^{-1}以上の高せん断流動場を発生させるため，帰還型スクリューを用いて高速回転させることで，材料を高せん断流動場に滞留させて加工を行うことができる。高せん断スクリューの

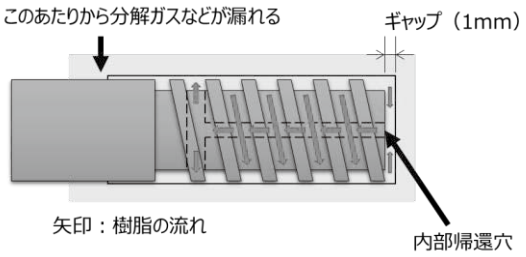


図 4　高せん断スクリューの模式図

模式図を図 4 に示す。弊所では産業技術総合研究所と(株)ニイガタマシンテクノが共同開発した全自動小型高せん断加工装置(NHSS8-28)を所有しており，この装置を用いてプラスチック材料の高せん断加工実験を行った。

2.2　供試材および実験方法

2.2.1　MA-SPS 法

原料粉末には，(株)高純度化学研究所製金属粉末 Ni（粒径 2～3μm）および W（粒径 150μm 以下）を用いた。h-BN 添加による効果を評価するため Ni と W の比率を 2:3 一定とし，h-BN 添加量を 3 水準変えたサンプル No.1～3 を作製した。表 1 に作製したサンプルの配合比を示す。混合した材料粉末を超硬合金球とともに超硬合金製の容器に入れ，遊星回転型ボールミルを用い，MA を行った。以下，MA を行った粉末を MA 粉末とする。使用した装置はフリッチュ ジャパン(株)製 Planetary Micromill Pulverisette7 である。MA 加工条件を表 2 に示す。

表 1　原料粉末

	粉末重量（g）		
	Ni	W	h-BN
No.1	1.8	1.2	0.03
No.2	1.8	1.2	0.02
No.3	1.8	1.2	0.005

表 2　MA 加工条件

ボール重量(g)	サンプル：ボール比	回転速度(rpm)
137.8	1:46	720

表 3　摩擦試験条件

試験条件	ボールオンディスク
垂直荷重	5N（錘）
相手材	超硬球　Φ5mm
摩擦経路	Φ8mm
回転速度	120rpm（速度5.03cm/s）
試験距離	100m　試験時間1989s　(33'09)

表 4　高せん断加工条件

高せん断回転数(rpm)	1000, 2000, 3000
高せん断加工時間(s)	4, 8

焼結体の断面微視組織は，断面研磨およびイオンミリング加工を行い，JEOL 製 FE-SEM(JSM-7800FP)により観察および EDS マッピング測定を行った。また，ボールオンディスクの摩擦試験により，焼結体表面の摩擦係数を比較し，焼結体と相手材との摩擦摩耗部を SEM 観察した。表 3 に摩擦試験条件を示す。

2.2.2　高せん断加工

本研究では，基本的な LCP の挙動を評価するため，ポリカーボネート（以下 PC）に LCP を 15%加え，高せん断加工実験を行った。高せん断加工条件を表 4 に示す。高せん断加工した材料は，破砕した後簡易押出し機で引張試験片形状に成形し，引張試験を行った。破断面の様子の確認のため，Pt で蒸着した後 SEM 観察を行った。

3.　実験結果

3.1　MA-SPS 法

3.1.1　h-BN 添加 Ni，W 焼結体の断面組織

No.1 の EDS マッピングの結果を図 5 に示す。Ni および W のコントラストから，それぞれ Ni 固溶体($Ni_{17}W_3$)，Ni_6W_6C，W，h-BN であると考えられる [5]。h-BN と他の成分は反応していないため No.2，3 も同じ結晶相で構成されると考えられる。

表 1 に示した No.1，2，3 の焼結体断面 SEM 観察像（反射電子像）を図 6(a)～(c)にそれぞれ示す。h-BN は含有量の多い No.1，2 のサンプルでは，矢印で示した位置に h-BN の凝集が

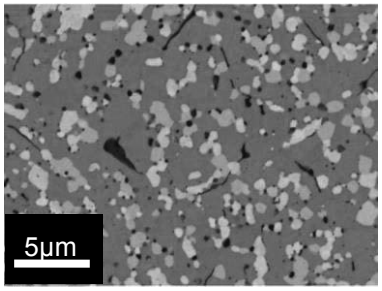
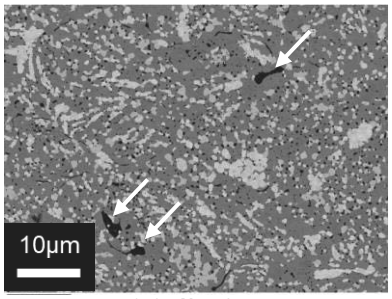
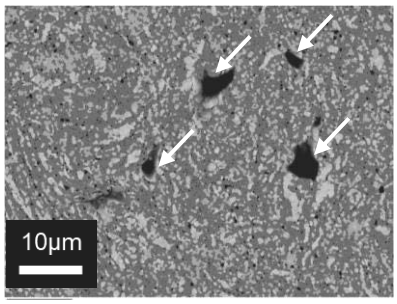


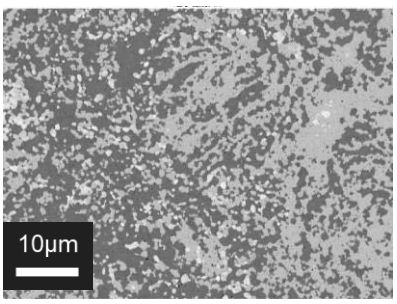
図 5　No.1 の EDS マッピング



(a) No.1



(b) No.2



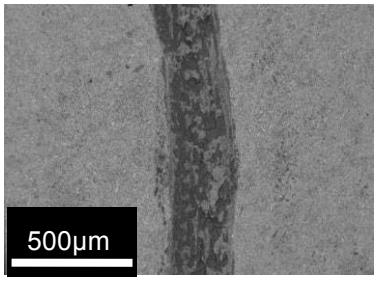
(c) No.3

図 6　h-BN 添加 Ni，W 焼結体の SEM 反射電子像

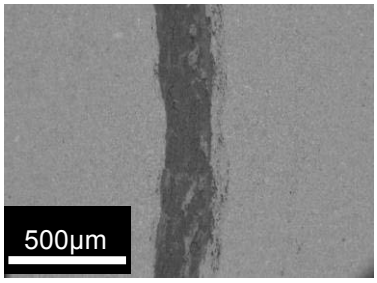
見られる。一方 No.3 では，h-BN の凝集は見られなかった。

3.1.2　摩擦試験

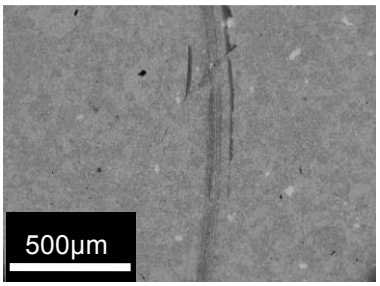
図 7 にボールオンディスク摩擦試験により No.1～3 の表面に生じた摩耗痕の SEM 反射電子像をそれぞれ示す。図の中央部縦方向に相手材が摩擦した痕跡が見られる。No.1，2 は No.3 と比較すると摩擦痕が明瞭である。図 8 に No.1 摩耗痕周辺の SEM 反射電子像と酸素 O の元素マップを示す。摩耗痕の領域に O の集中が見られる。これは摩擦による発熱により摩擦部が酸化したためと考えられる。図 9 に摩擦試験により得られた摩擦係数の平均値を示す。材料粉末に加えた h-BN の添加量が少なくなるほど摩擦係数が低下した。今回の試験条件では h-BN 添加量が最も少ない No.3 の摩擦係数が小さく，No.1，2 は h-BN 添加量は多いが，摩擦時の発熱により摩擦部が酸化し，その摺動性が得られなかったと推測される。この原因として，図 6(a)，(b)に見られる h-BN 凝集が原因と考えられる。図 10 に No.1，2，3 表面の硬さ試験結果



(a)No.1



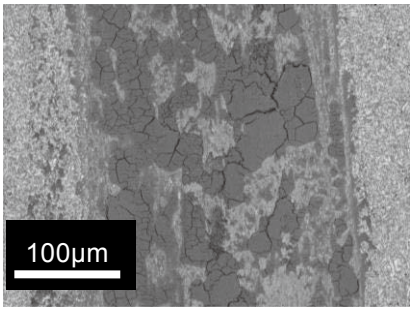
(b)No.2



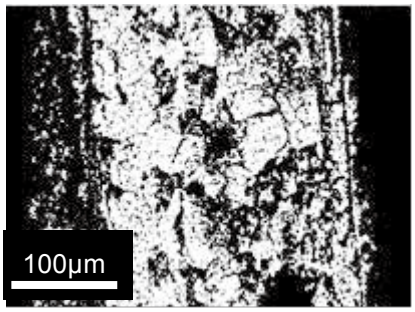
(c)No.3

図 7　摩擦痕周辺の SEM 反射電子像

を示す。h-BN 添加量が多いほど硬さ値が低くなっており，h-BN 量が多く分散が不十分な場合，h-BN の脱落やその周辺の摩耗を誘起し，摩耗粉によりアブレシブ摩耗が進んだのではないかと考えられる。



(a)反射電子像



(b)O マッピング

図 8　No.1 の摩擦部周辺の SEM/EDS 観察像

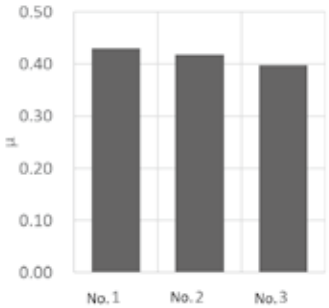


図 9　摩擦係数の平均値

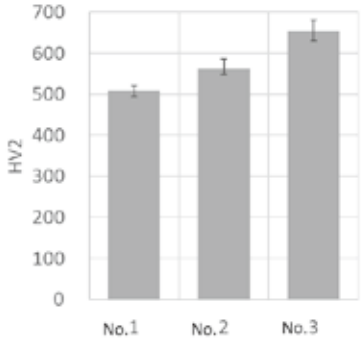


図 10　表面の硬さ

3.2　高せん断加工

3.2.1　引張試験

PC に 15%LCP を高せん断加工によりブレンドした材料を引張試験片に成形し，引張試験を行った結果を図 11 に示す。比較のため PC の引張強さを横軸 0 の位置に◆で示した。

回転数 1000rpm，加工時間 4s，8s および 2000rpm，4s では PC よりも引張強さが向上し，2000rpm の 8s および，3000rpm の 4s，8s では引張強さが低下した。引張破断面の SEM 観察像を図 12(a)～(c)に示す。図 12(a)(b)は 1000rpm の 4s および 8s の引張破断面である。(a)では細長く伸びた形態の微細構造が見られる。(b)ではより微細な細長く伸びた構造となっている。一方(c)では，図 12(a)(b)に見られたような構造は見られず，1μm 以下程度の微細な球状の構造が点在している。これらの微細構造は高せん断加工により分散した LCP と考えられる。引張強さが向上した 1000rpm の 4s，8s および 2000rpm の 4s では，破断面に図 12(a)，(b)のような伸長した構造の LCP が見られ，引張強さが低下した 2000rpm の 8s，3000rpm の 4s，8s では図 12(c)に見られるような球状化した LCP が見られた。

引張強さの向上した条件では，LCP が成形方向（引張方向）に配向したため，引張方向に強化されたものと考えられる。また，引張強さが低下した条件はより強いせん断を受ける条件であり，LCP はより微細に分散したが，フィブリル化や配向が起こらなかったため強化材としての効果が得られなかったと考えられる。

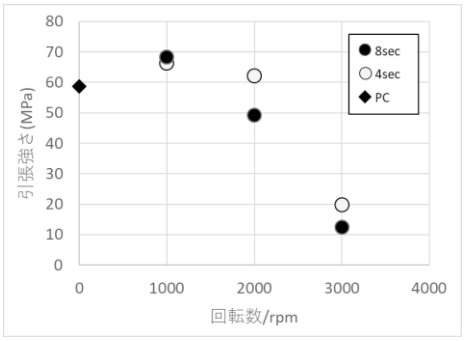
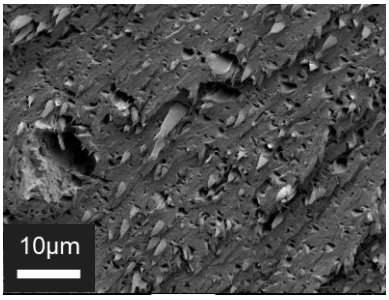
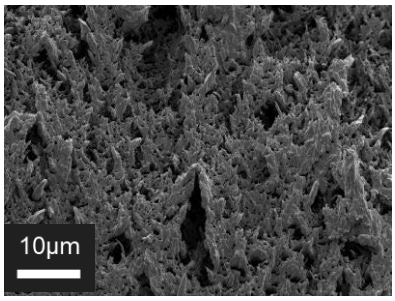


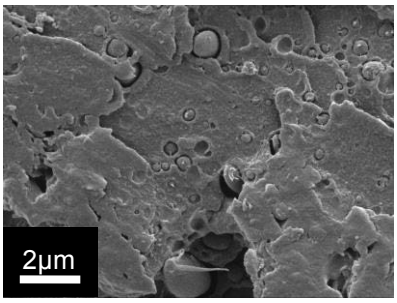
図 11　引張試験結果



(a)1000rpm, 4s



(b)1000rpm, 8s



(c)3000rpm, 4s

図 12　引張破断面 SEM 二次電子像

4. 結　　言

本報では，材料廃棄の低減やリサイクルに資する技術開発を目指し，MA-SPS 法および高せん断加工を用いて機能性材料をナノサイズで複合化し，高機能化させる手法について検討し，以下の結果を得た。

(1) Ni と W に h-BN を加えて MA-SPS により焼結し，Ni-W 合金中に h-BN を分散させた焼結体が得られた。

(2) Ni-W 焼結体中の h-BN の分散状態が摩擦摩耗特性に影響することが分かった。h-BN の分散が不十分で，数 μm サイズで凝集すると硬さが低下し，h-BN の脱落やその周辺の摩耗を誘起し，その摩耗粉によりアブレシブ摩耗が進んだのではないかと考えられる。つまり，h-BN は添加量を過剰にせず MA の段階でナノ分散させることが重要であると考えられる。

(3) PC に 15%LCP を高せん断加工によりブレンドした材料では，1000rpm，4s，8s および 2000rpm，4s の条件では PC より強度が向上した。しかし，それ以上の過剰なせん断条件では引張強さが低下した。高せん断加工において，LCP を強化材として活用するにはフィブリル化させるなど適切な加工条件を選択する必要があると考えられる。

参考文献

1)「2050 年カーボンニュートラルの実現に向けた国の検討と具体的な取組」, https://ondankataisaku.env.go.jp/carbon_neutral/road-to-carbon-neutral, (閲覧 2025-3-20).

2) 小野ほか, “自己潤滑性導電性摺動材料”, 日本金属学会会報, Vo.l23, No.2(2011), pp.438-440.

3) 中川ほか, “材料のナノ複合化による高機能化技術に関する調査研究－メカニカルアロイングの効果－”, 工業技術研究報告書, No.53(2023), pp.91-74.

4) 邱ほか, “PC/LCP ブレンドの内部構造と力学特性に及ぼす射出成形条件の影響”, 高分子論文集, Vol.63, No.6(2006), pp.360-367.

5) 中川ほか, “合金マトリックス複合材の高機能化に関する調査研究”, 工業技術研究報告書, No.52(2022), pp.73-76.

6)「放電プラズマ焼結」, http://sinterland.jp/technology/, (閲覧 2025-3-20).

7) 清水, “高せん断成形加工法による新規高分子ナノマテリアルの創製”, 成形加工, Vol.23, No.2(2011), pp.97-102.