

# 高速飛翔する複合材料粒子の衝突による塑性変形を利用したナノコンポジットの合成

東京工業大学 工学院 機械系  
准教授 赤坂 大樹  
(平成 26 年度 一般研究開発助成 AF-2014022)

キーワード：コールドスプレー，塑性変形，ナノ粒子

## 1. 研究の目的と背景

高強度な炭素繊維を樹脂等の有機材料中に含有し、特に材料強度を向上させた材料である繊維強化樹脂は航空機等の多くの産業に応用されている。これら、実用レベルにある繊維強化樹脂は繊維を規則的に並べて後に樹脂を流し込み複合材料を形成する。一方で極めて小さいカーボンナノチューブなどのナノ繊維を従来の炭素繊維の代わりに用いた複合材料合成には本手法が適用できない。そのため樹脂とナノ繊維を混練後に型に流し込んだり、混練後のペレットを射出成形する等の複合材料の合成の検討がなされてきた<sup>1)</sup>。これら手法によって得た複合材料は前述の炭素繊維強化樹脂と異なり、ナノ繊維の方向を制御できず、このためナノ繊維の持つMPa オーダの強度を複合材料に付与できていない。

粉体を超音速の不活性ガスに載せて基材となる物質上に衝突・積層させて 3 次元形生物を得る技術として図 1 に示すコールドスプレー法がある<sup>2,3)</sup>。高压の作動ガスが超音速ノズルで加速され、この超音速流に粒子を載せ、基材上に衝突させることで粒子は塑性変形を起こしながら堆積していき、数 mm~cm の厚い膜をコーティングする高速厚膜堆積法である。超音速で飛翔し、基材に衝突した粉体はその速度が臨界速度に達すると粒子自体が塑性変形し、粒子が臨界速度を超えた時、基材上に堆積する。飛翔速度が速すぎると図 2 の様に基材を孔食し、遅過ぎると粒子が塑性変形せずに弾かれる<sup>2)</sup>。臨界速度は 300~1200 m/s で粒子持つ運動エネルギーによって衝突時に粒子が

塑性変形して基材上に堆積物を形成する。現在までに金属を中心に応用されており、飛翔粒子温度は材料の融点または軟化温度よりも低く、組織変化や膜形成における酸化・熱分解等も起こりにくい上、付着効率も 90%以上と高い。このため純金属や合金等の単一材料に適用されている。本研究では本手法を複合材料の形成に展開する。

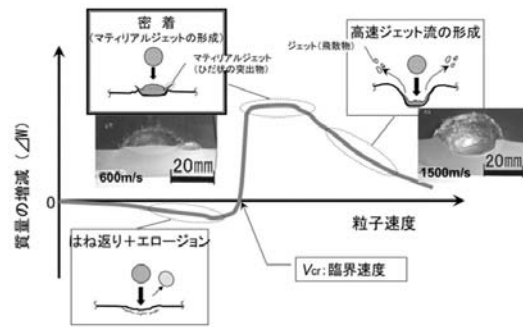


図 2 コールドスプレー法での粒子速度と付着の関係<sup>2)</sup>

これ迄のナノ繊維を含む複合材料の作製では混練等の複合材料の原料合成が必要であったが、本手法では極めて簡単に混合が可能と考えられる。即ち、樹脂粉体とナノ繊維を単純機械混合し、原料として用い、これを高速に飛翔させる事で複合材料が得られる可能性がある。更にナノ繊維を含む樹脂粒子を本コールドスプレー法の原料として用いた時、凝集しているナノ粒子が混合物質内にあったとしても、コールドスプレーに用いられるラバルノズルの生み出す、流体内の圧力勾配により、凝集が解かれると考えられる。更に、音速の気体の流れ場中のナノ繊維は流れ場方向と平行に移動していくと考えられる。更に樹脂が基材に堆積する際に、樹脂を半溶融しておく事でナノ粒子はこの半溶融面に突き刺すことができると期待できる。この時、衝突させる基材を図 3 の様に気体の流動方向に対し、傾けることで樹脂中のナノ繊維の配向が一定の方向に配向した材料が得られると期待できる。

本研究はコールドスプレー技術を用い、ナノ繊維を含む材料粒子の衝突による塑性変形を利用し、ナノ繊維の方向が配向しているナノ繊維複合材料を実現することを目的としている。ナノ繊維を樹脂の混合粉体を超音速に加速し、200 °C程度で半溶融させて、音速の気体の流れにより飛翔中にナノ繊維の方向を均一化し、本粒子を傾けた基

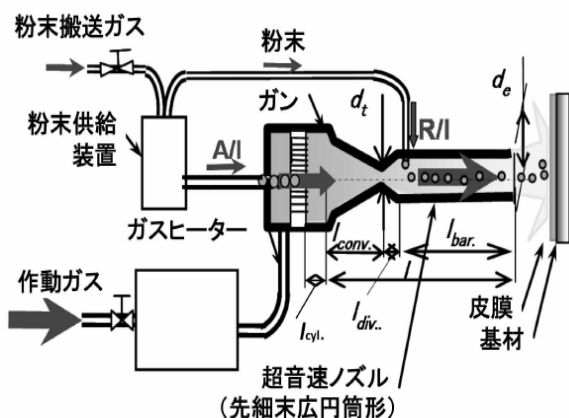


図 1 コールドスプレー法の装置概要<sup>2,3)</sup>

材上に衝突させて樹脂中のナノ繊維の方向を均一化することを試みる。

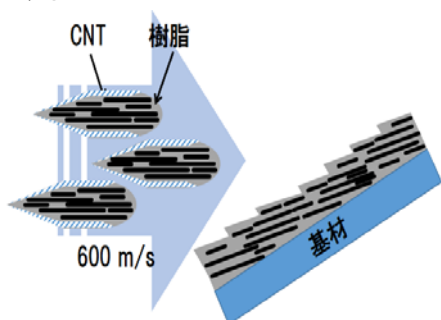


図3 ナノ繊維配向のための基板のチルト

## 2. 実験方法

### 2・1 実験装置の概要

複合材料膜を製作するためのCS装置はDYMET 423を改良したAdvanced Cold Gas System (スタータック社製)を用いた。装置の模式図を図4に示す。粒子の加速に用いる作動ガスには、空気を用いた。装置に導入するガスの圧力は0.4~0.64 MPaとした。ヒータによって約470~570 Kに加熱されて、作動ガス加速器に送られ、加速器上流のチャンバ内部で整流されたガスはスロートと呼ばれる、ノズルの中で最も直径が小さく、細い箇所へと送られる。一方、膜の材料となる粒子はパウダーフィーダから一定量ずつスロートへ供給され、原料粒子はスロート部の負圧によってノズル内部に引き込まれる。ノズルは末広がり状の形状をしており、ノズル出口に近づくにつれ作動ガスの圧力は低下し、作動ガスの流速は加速される。膜の原料となる粒子はノズル内で流れ方向に加速し、基板に音速以上の速度で衝突、基板上に堆積させた。作動ガス加速装置はロボットアームにより保持されており、これを一定のストロークで往復させて連続的に膜を作製した。

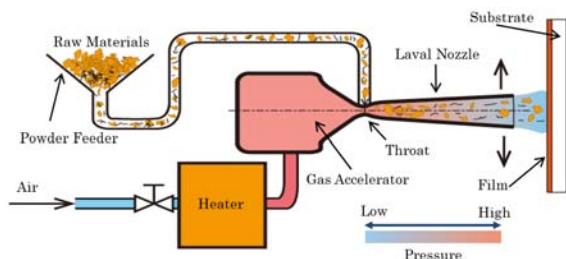


図4 低圧コールドスプレー装置外略図

### 2・2 原材料の調整

カーボンナノチューブにはVapor Growth Nano Fiber (VGNF : 昭和電工製)を用いた。樹脂には平均粒径約20  $\mu\text{m}$  Polyethylene (PE : SK-PE-20)および平均粒径約170  $\mu\text{m}$  のフローセン VF20S(住友精化製)を用いた。基板にはPolypropylene (PP)とナノポーラス構造を持つアルミニウム基板を用いた。表面積を増加させるためにPP基板表面は#46のアルミナ粒子でサンドブラストにより処理した。ナノポーラス構造を持つアルミニウム基板にはNano

Molding Technology (NMT)基板(大成プラス製)を用いた。ナノポーラス基板表面には直径約50 nm、深さ約100 nmのポーラス構造が形成され、この空孔に樹脂が入り込むことにより基板と膜の密着力を得た。PE粒子とCNTを計量後、コーヒームルにより約10秒攪拌し、混合粒子を得た。CNTの混合比は9.1 wt.%とした。

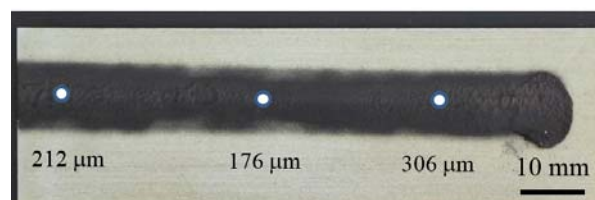
## 3. 実験成果

### 3・1 作製した試料の外観と構成物質の特定

図5(a)に作製したPE-CNT複合材料膜の外観を示す。中央の黒色部がPE-CNT複合材料膜で、その上下の灰色部がPP基板である。膜の3点の厚さは左部よりそれぞれ980, 720, 970  $\mu\text{m}$ で、平均厚さは約900  $\mu\text{m}$ であった。以上の事から、CS法を用いてPP基板上にPE-CNT複合材料膜を作製出来ることが示された。図5(b)にアルミニウムNMT基板上に堆積させたPE-CNT複合材料膜の外観を示す。中央に見える黒色部がPE-CNT複合材料膜で、灰色部がナノポーラス基板である。3点の厚さは左部より212, 176, 306  $\mu\text{m}$ であり、平均厚さは約230  $\mu\text{m}$ であった。



(a)



(b)

図5 作製したPE-CNT複合材料厚膜外観、基板:(a)PP,(b)Al

作製した試料を、ラマン分光分析を用いて評価した。図6に示すラマンスペクトルはそれぞれ、(a)PP基板上に作製したPE-CNT複合材料膜表面、(b)NMT基板上に作製したPE-CNT複合材料膜表面、(c)PE粒子とCNTの混合物、(d)PE粒子、(e)PP基板表面、(f)CNTのラマンスペクトルである。各スペクトルより、図6(a),(b),(c)で、(d)のPEに特徴的な2930と2860  $\text{cm}^{-1}$ 付近のピークと(f)の1590, 2700  $\text{cm}^{-1}$ 付近のCNTに特徴的なD, G, G'バンドのピークがそれぞれ顕著に観察できた。一方で3000  $\text{cm}^{-1}$ 付近のPPに特有な3つのピークは膜表面のラマンスペクトルから得られない。以上より、作製した厚膜はPEとCNTのみから構成されている事が示された。

TGAを用いて導入されたCNTの濃度を評価した所、膜中のCNTは3.3 wt.%であった。この結果、混合粒子中のCNTのうち35 wt.%が複合材料膜中に含有する事が示された。

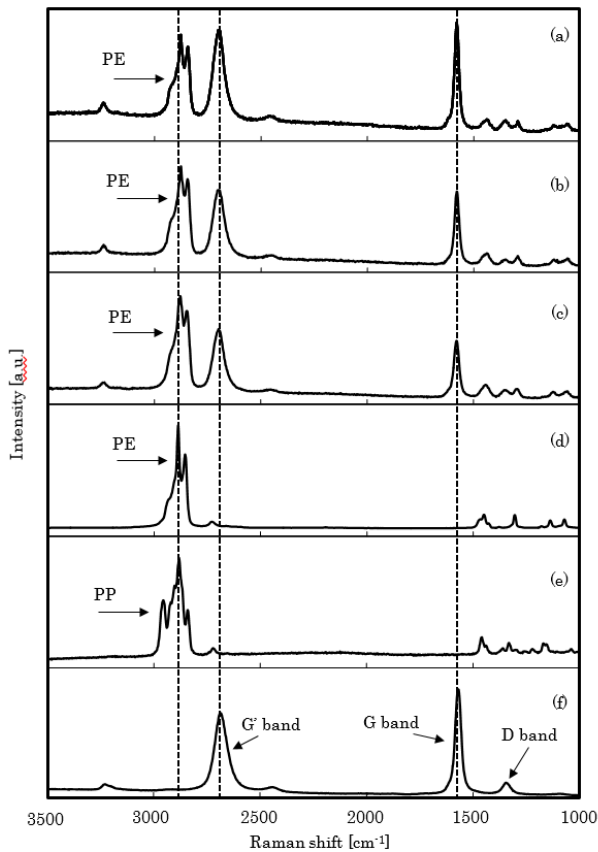


図6 試料のラマンスペクトル

### 3・2 作製した試料の微細構造

図7に作製した膜表面のSEM像を示す。PP基板上に作製したPE-CNT膜表面のSEM像を図7(a)、表面にナノポーラス構造を持つアルミニウム基板上に作製したPE-CNT複合材料膜表面のSEM像を図7(b)に示す。図7の灰色部がPEで、白い繊維状の物がCNTである。これらより、PE粒子表面は作動ガスの熱により融解され、互いに結合していることが示された。図7(a)では、PE粒子がほぼ全域で溶けている。図7(b)の像では粒子の形状が残る、粒子表面のみ溶けて互いに結合している。

### 3・3 基板チルトによるCNTの配向方向のコントロール

PE-CNT複合材料膜中のCNTを一方向に配向させるため、ノズルと基板の角度を変化させながら膜を作製した。基板の傾きは基板とノズルが垂直となる角度に対して0°、5°、10°とし、それぞれのサンプルの外観を図8(a)~(c)に、

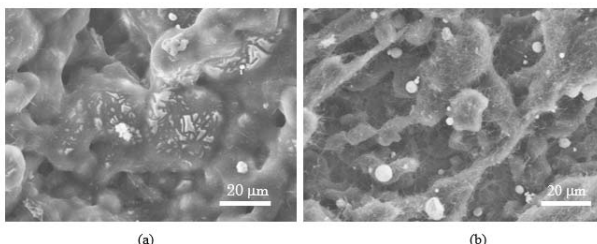


図7 作製した膜表面のSEM像 (a) PP上, (b) NMT上

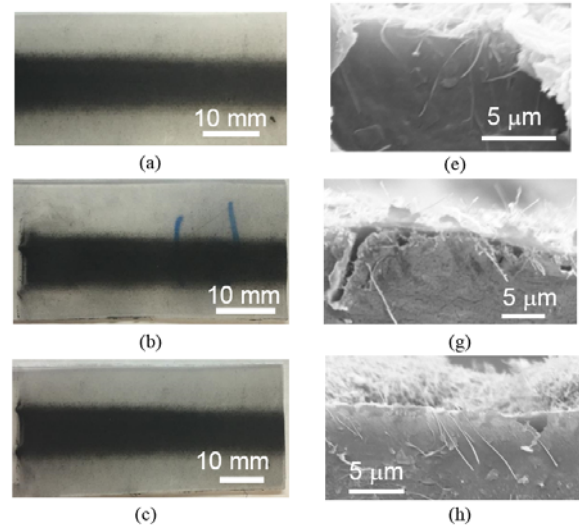


図8 基板チルトさせた試料の外観と断面のSEM像

断面のSEM像を(d)~(f)に示す。サンプル同士を比較するため、スキャン回数を2回に統一し平均厚さは約20 μmに揃えた。基板を傾けていないサンプルと傾けたサンプルのSEM像を比較すると、基板を傾けたサンプルの方はCNTの配向方向が一方向に揃っている。

図8のPE-CNT膜の断面SEM像に写るカーボンナノチューブ向きを1本ずつ調べ配向方向の確率密度を調べた結果を図9に示す。分布図中破線矢印は、基板の向きを90°としたときのノズルの角度である。基板の角度が0°の膜中のCNTは垂直方向に配向しているが、5°、10°と傾けるにつれ約50°方向に強く配向していることが示された。これはノズル流れ中で配向しているCNTが融解しているPEに潜り込むようにして内包されたことにより、本結果が得られたものと考えられる。

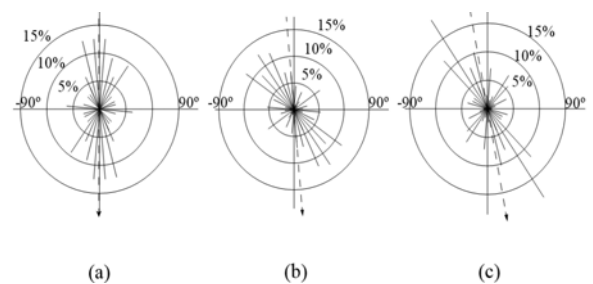


図9 CNTの配向方向の確率密度

(a) 0° , (b) 5° , (c) 10°

## 4. 結論

PEとCNTの混合粉体より、CS法により平均厚さ約900 μmのPE-CNT複合材料をPP基板上に、同様に約200 μmの膜をナノポーラス基板上に得られることを示した。膜中には原料投入量の約30%のCNTが導入できることが示された。更にノズルと基板の角度をコントロールすることで膜内部のCNTの配向方向が揃う傾向があることが示された。

## 謝 辞

本研究は天田財団による助成により実施した。更に、NMT基板を大成プラス株式会社より提供いただき、また装置をスタータック株式会社より借用させて頂いた。本研究へのこれらの関係各位のご協力に深く、謝意を申し上げます。

## 参考文献

- 1) Kazuki Enomoto, Shu Fujiwara, Toshiyuki Yasuhara, Hiroya Murakami, Junichi Terakil and Naoto Ohtake : Japanese J. Appl. Physics, 44(2005)24.
- 2) 榊和彦, 溶射学会 47 (2010) 113.
- 3) 榊和彦, 新しい溶射法コールドスプレーの現状と課題, 表面技術 63 (2012) 541.