

平成22年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「極限的に過酷な使用環境下の高強度大型ボルト類に
長期安定な軸力を提供する高強度・高潤滑性複合樹脂
被膜及びこれによる表面処理技術の開発研究」

研究開発成果等報告書

平成23年10月

委託者
委託先

近畿経済産業局
株式会社 竹中製作所

第1章 研究開発の概要

1-1：研究開発の背景・研究目的及び目標

1-1-1：研究開発の背景

高強度大型ボルト類は、巨大な軸力を必要とする様々な構造物や産業技術分野で広範囲に実用されている。このような締結材が十分な性能を発揮するためには、軸力の安定性またはこれを安定に保つ管理が必須要件である。軸力の経時変化（通常は軸力低下）を招く要因として、（接合面の平坦化に由来する初期緩みと部材自体の構造変化または変形に由来する降伏や応力緩和）を別にすれば、（1）繰り返し締結による摩耗等ねじの表面状態の変化、（2）締結部材と被締結部材の熱膨張率の差異、（3）動的な外力によるねじ部の回転、（4）潤滑剤の変質または存在状態の経時変化、などが指摘される。

上記（1）について、例えば、石油掘削に使用される高強度のパイプユニット（100mm前後の径と10m程度の長さをもつ）は、その両端部がそれぞれ銅などの金属めっきを施された雌雄一对のテーパ型ねじで構成されている。これらを直列に嵌合連結させてドリルパイプとし、その最先端に装着されたドリルビットで掘削して、最大深度8000mにも及びうる油田に到達せしめる。その途上で、激しい摩耗や破損を受けるドリルビットを交換するため、ドリルパイプの嵌合部を順次に取外して引き上げ、洗浄し、所定の締結性能を得るためのグリース類を塗布した後、巨大な締付けトルクで再締結して、さらなる掘削に供する。一例によると、目的深度に達するまで、この取外し・洗浄・グリース塗布・締付けの操作がパイプユニット当たり平均して50回必要とされ、塗布グリースの総量は2000kgに及ぶという。この作業が多量の人的・物質的コストを要するのみならず、特に海底油田の場合には、膨大な量のグリース類が海洋に放出されるため、環境汚染の問題が憂慮されるに至っている。

この例が示すように、高強度大型ボルト類は、多くの場合、金属めっきとグリース類の併用によって軸力性能の安定化が図られるが、この表面処理法は、作業効率を含む経済性、対環境性、さらには防錆性を含む長期安定性の面で少なからぬ課題を有する。金属めっき／グリース系に比較して、経済性、対環境性、長期安定性により優れた表面処理法が待望されるゆえんである。上記（2）—（4）の問題に関しても、何らかの解決策が望まれている。

そのような状況下で、金属めっきに替わりうるねじ類の表面処理法に、高分子樹脂コーティング法がある。高機能性樹脂コーティングの分野では、弊社が先駆的な実績を挙げてきた。すなわち、弊社は約20年前に「タケコート1000[®]」と称する塗料を開発したが、この塗膜は、ねじ類のコーティングとして好ましい性質、なわち、摺動性、強靱性、防錆性を兼ね備えている。特に防錆性に関しては、その後の継続的な改良の結果、6000時間の塩水噴霧耐性を示すに至り、ねじ類に限らず、広く鋼鉄製品の防錆コーティングとして多方面の市場に受け入れられている。

弊社はまた、近年、カーボンナチューブ（CNT）^{*1}のもつ優れた力学特性に着目し、これを樹脂と均一複合化した塗料「ナノテクト[®]」を開発した（経済産業省「戦略的基盤技術高度化支援委託事業：平成18-20年度」及び全国中小企業団体中央会「ものづくり中小企業製品開発等支援補助金（試作開発等支援事業）：平成21年度」の助成を受ける）。このコーティングは、先のタケコート1000[®]に比して、耐衝撃強度、耐摩耗性及び耐熱性に特に優れ、独自の市場を開拓しつつある。このナノテクト[®]の開発を可能にした基盤技術は、CNT粒子の表面に適度な長さをもつ適当な種類の高分子をグラフト（化学結合）させる簡便で独自の弊社技術にある。これにより、元来難溶性粒子であるCNTを10重量%にも及ぶ高濃度で溶剤可溶化し、これを樹脂中に高濃度で均一分散することに世界でも初めて成功したものである（特許登録4536031）。

しかし、このナノテクト[®]も、高強度大型ボルト類のコーティングとしての役目は十分に果たし得ない（下記参照）。他の表面処理法も、性能または経済性またはその両面で、金属めっき／グリース法に比肩するには至らない現状にある。

1-1-2：研究目的と目標

前項で述べた現状と表面処理に関する自己技術の蓄積に鑑み、弊社は、最近、多数回の繰返し締結を含む極限的に過酷な使用環境下の高強度大型ボルト類にも対応しうる樹脂コーティングの開発研究を開始した。その際、特に注目した点は、CNT 複合樹脂が示す特異な物性である。すなわち、前記のドリルパイプを模したねじモデルを弊社既製品ナノテクト[®] で表面処理し、33000 N・m の締付けトルクで締結する実験を行ったところ、1～2回の締結で被膜の部分的破壊が観察されたにもかかわらず、繰返し締結の回数が50回を超えるまでねじ部の焼付きが起こらず、この間、極めて安定なトルク性能を示した。CNT を含有しない系では、塗膜破壊と焼付きがほぼ同時に発生する事実を鑑み、CNT が、ねじの潤滑性の向上と焼付き防止に顕著な役割を果たすことが明白である。これは、CNT 複合系の示す新たな、ある意味で予想外の物性であった。

CNT が潤滑剤として働く機構は、現時点で完全には明らかでないが、おそらく、巨大な締付け荷重を受ける塗膜表層部で、CNT 粒子または CNT 粒子を含む微小な塗膜片が順次に剥ぎ取られ、これら硬度の高い微小成分が潤滑剤の働きをするものと推測される。いわゆる「ナノダイア」と称されるダイヤモンド構造で10ナノメートルオーダーの硬い微粒子が、潤滑剤として優れた性能を発揮する事実を想起されたい。仮にこの推測が正しいとすると、目下の目的に適う新しいCNT 複合塗膜の開発研究は、従来とは異なる設計概念に沿って進める必要がある。すなわち、この新しい塗膜は、可能な限り大きな締付けトルクと可能な限り多数回の繰返し締結に耐える必要があるが、そのためには、互いに接触する2つの塗膜層に所定の締付け荷重が印加されるとき、塗膜中のCNT 粒子、またはCNT を含む微小な塗膜要素が、「適度な速度で」塗膜表面から離脱し（剥ぎ取られ）、これらが2層間で潤滑層を形成する必要があると考えられる。ここで「適度な速度」とは、適度なトルク係数を与える潤滑層の形成が、可能な限り長時間にわたるような離脱速度を意味する。要するに、新しい塗膜は、膜全体が一気に破壊されることのない強度を保ちつつ、その表面層は適度な速度で「摩耗」する必要があると考えられ、この点において、耐摩耗性高強度塗膜の開発を主目標とし、実際、その点で優れた製品に仕上がったナノテクト[®] とは設計概念を本質的に異にする。

この新しい塗膜の設計概念に従えば、例えば、樹脂塗膜に配合すべきCNT の種類、線長、濃度の選択に関して、ある種の予測が成立しうる。すなわち、CNT の種類については、いわゆる「カップ・スタック型CNT」（CSCNT：G S Iクレオス社）は、その構造上、他種のCNT に比べて機械的に切断されやすい。したがって、このCNT は塗膜表面でも大きなせん断力を受けて引きちぎられやすく、潤滑粒子の供給源としてより有利に働くと考えられる。線長は、長い粒子よりも短いものが潤滑効果も大きく、塗膜表面からも引き抜かれやすいであろう。また、CNT 濃度が高いほど、離脱粒子数が大きくなり、潤滑効果も上がるはずである。このような設計指針に従い、CSCNT とある種の樹脂の組み合わせからなる塗膜を調製した結果、前記のドリルパイプモデル実験と同条件下で、被膜破壊が生じるまでの繰返し（締結）回数とトルク性能が不安定になり焼付きが起こるまでの繰返し回数がともに格段に向上することを確認している。

今後、本事業の支援下で、（1）CNT がもたらす潤滑機構を解明する一方で、（2）CNT の種類、線長、濃度、樹脂の種類、グラフト化条件に加え、（3）膜厚を含む塗装条件

を最適化させることにより、下記の技術目標値まで研究開発を高度化させるとともに、
(4) この新しい概念に基づく高強度高潤滑性樹脂塗膜とこれに関連する表面処理技術
を確立し、実用に供したいと考える。以上が、具体的な高度化目標である。
既述のように、本研究開発の具体的な内容は、高分子樹脂中に CNT を均一に分散させる
ことにより、樹脂被膜のせん断強度を飛躍的に増大させるとともに、巨大なせん断力の
影響下にある被膜表面から CNT 粒子または CNT 粒子を含む微小で硬い被膜要素が徐々に
逸脱し、これらが長期にわたって高い潤滑効果を生むという設計概念の下で、既述の目
的に対して最大の被膜性能が実現するように、種々のパラメータを最適化することであ
る。

さて、本研究の具体的テーマ（サブテーマ）とその要点を下記に示す。

サブテーマ 1. CNT を用いた高強度潤滑膜の創製

1-1. カーボンナチューブの線長

1-2. グラフト^{*2}高分子の合成とグラフト化率^{*3}の向上

1-3. 高分子材料の決定

内容：本研究開発の具体的な内容は、高分子樹脂中に CNT を均一に分散させることによ
り、樹脂被膜のせん断強度を飛躍的に増大させるとともに、巨大なせん断力(目
標耐久性せん断力：14000N-m)の影響下にある被膜表面から CNT 粒子または CNT
粒子を含む微小で硬い被膜要素が徐々に逸脱し、これらが長期にわたって高い潤
滑効果を生むという設計概念の下で、既述の目的に対して最大の被膜性能が実現
するように、種々のパラメータを最適化することである。
パラメータとしてはグラフト高分子の種類及びグラフト率、CSCNT の線長と添加
濃度、高分子材料の種類等である。

サブテーマ 2. CNT 複合膜の潤滑機構の解明

2-1. 各種温度域での極限荷重での繰り返し締結性能（潤滑性能）の確認

2-2. 長期リラクセーション^{*4}の確認

2-3. 極限荷重負荷での応力腐食割れの検証

内容：締付け試験機と低温-高温サイクルの恒温試験機を用いて、各種設定温度域（-4
0°C⇔100°Cでのサイクル試験）での極限荷重（14000N-m）での繰り返し締結性能
（潤滑性能）の確認を実施し、高分子樹脂中に均一に分散した CNT が潤滑性にど
のように寄与するかを調査する。また、高荷重負荷のまま長期リラクセーション
（最小2週間）の確認をボルト締付試験機で実施し、CNT の潤滑性の経時変化を
調査する。

次に、極限荷重負荷（同上）での応力腐食割れの検証も腐食試験機(塩水噴霧試
験^{*5})を用いて最小2週間以上確認する。

サブテーマ 3. 実証確認

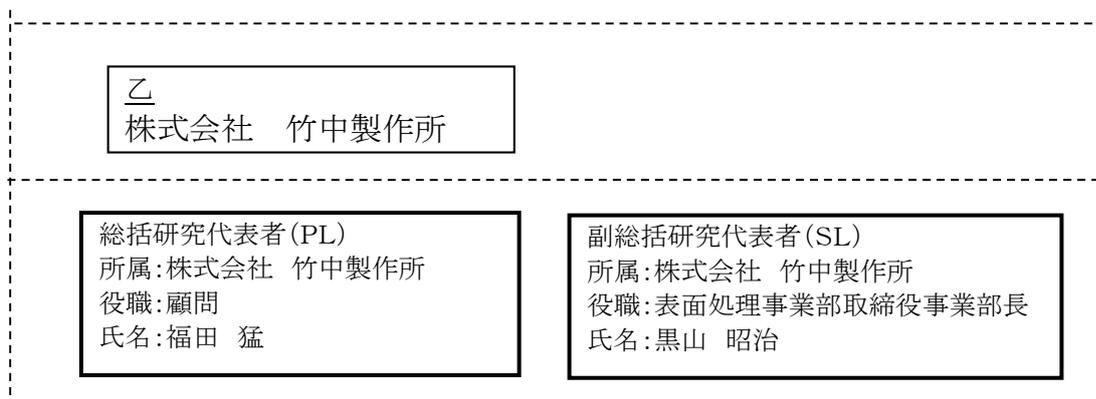
3-1. 高強度高潤滑性を付与した製品の実証検分

内容：高強度高潤滑性を付与した製品の実証検分を研究目的項に記載した顧客環境下で
実施し、耐久性の確認と研究の成果を確認する。

1-2. 研究体制

(1) 研究組織及び管理体制

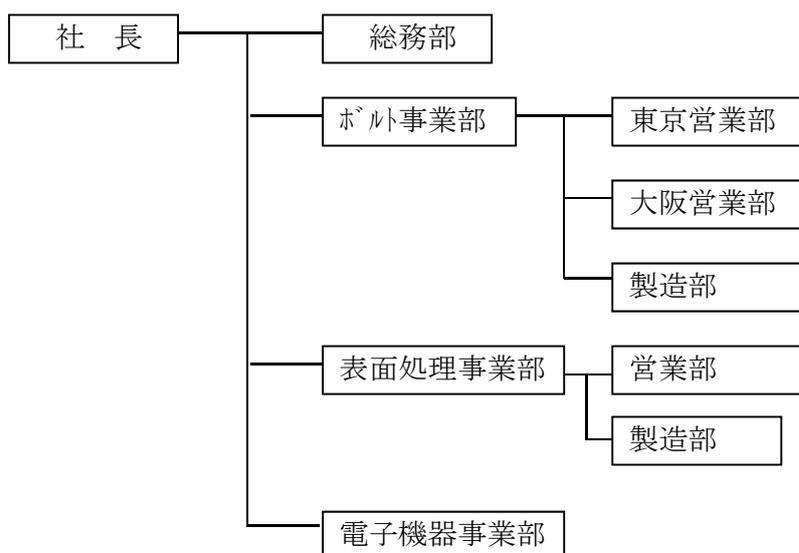
1) 研究組織 (全体)



2) 管理体制

①事業管理機関と研究実施場所

株式会社 竹中製作所 本社 (最寄り駅:近鉄けいはんな線荒本駅)
〒578-0984 大阪府東大阪市菱江6丁目4番35号



② (再委託先)

なし

(2) 管理員及び研究員

【事業管理機関】 株式会社 竹中製作所

①管理員

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
中尾 哲也	総務部部長	No. 4
野澤 信彦	総務部チームリーダー	No. 4
黒山 昭治	表面処理事業部取締役事業部長	No. 4

②研究員

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
福田 猛	技術顧問（京都大学名誉教授）	No. 1, 3
黒山 昭治（再）	表面処理事業部取締役事業部長	No. 1, 2, 3
西山 由一郎	ボルト事業部グループリーダー	No. 2
森井 稔	ボルト事業部チームリーダー	No. 2
森 章	表面処理事業部チームリーダー	No. 2, 3
中尾 拓磨	表面処理事業部課員	No. 1
木元 慶久	ボルト事業部課員	No. 2
本池 広承	表面処理事業部課員	No. 1, 2

【再委託先】

なし

1-3：成果概要

研究成果の概要を下記に示す。

- (1) グラフト高分子の種類及びグラフト率の効果を本研究の検討対象とした結果、グラフト高分子としては、既検討高分子である PST・GMA/PST 共重合体以外に PVP グラフトポリマーを用いることにより、より強度の高い被膜の創製が可能となった。その高分子量としては検討済分子量と同様低分子量が最適であることを見出した。
- (2) CNT の種類に関しては、既述のとおり、CSCNT が現在の目的に最も適すると考えられることから、CNT の種類はこの CSCNT に限定して調査検討した。素材メーカー(株)G S I クレオス社の協力を得て、本研究で、線長の効果を詳しく調査検討した。併せて、CNT の濃度効果の解明も実施した。その結果、CSCNT は、線長が短くなればなるほど分散性は難しくなる現象に至ったが、グラフト高分子種の変更や樹脂成分の検討により、その分散性も改良が可能となり、極限荷重下での締結時に潤滑効果がより発現することを見出した。
また、CSCNT の分散濃度については塗料液のバランス低下を引き起し一般的塗装法が適用できない粘性を示すようになったことなどの検証の結果、濃度は従来通り 5～15 重量%が最適であることを見出した。
- (3) グラフト化した CSCNT を分散する樹脂の選定においては、本開発の目的に適う樹脂は、樹脂自体の特性のみならずグラフト化を施された CNT との相対的な親和性に関係するので問題は複雑であった。弊社の既成製品に使用されている樹脂を含め、広範な樹脂を検討したが、既検討している樹脂以外に適切なものは見いだせなかった。
- (4) 塗装を含む表面処理法も重要因子として詳細を検討した。まず、純粋に被膜に耐摩耗特性を要求する場合には、従来の金属亜鉛系下地被膜ではなく、微細な非金属メディアによる表面粗さ調整が最適であることを見出した。
次に、膜厚の均一性は、ねじ類の塗膜一般について重要であることは言をまたない。弊社による従来の研究結果通り、目的が極限荷重締結用であろうとも防錆主体であろうとも、形状がボルトナット以外であろうとも、いずれの場合にも膜厚は 30 μm ～50 μm が最適であることを見出した。この膜厚を管理することで、

目標とした金属メッキに匹敵するテーパー摩耗試験で 50 万回以上の耐久性を得ることができた。

一方、塗装手法の検討においては、CSCNT の完成被膜の配向等々から、その長軸を膜面方向に揃える傾向が強いことが実証できた。特に、静電塗装法ではその傾向を顕著にみることもできた。

- (5) 以上の選定材料や手順により成膜した研究製品は、締付け試験機と低温—高温サイクルの恒温試験機を用いて、各種設定温度域（ $-75^{\circ}\text{C}\leftrightarrow 100^{\circ}\text{C}$ でのサイクル試験）での極限荷重（14000N-m）での繰り返し締結性能（潤滑性能）の確認を実施した結果、極限荷重下での繰り返し締結において、被膜が耐久性を示すとともに、潤滑機構として摺動時に被膜が微量づつ削り取られて、その被膜カス中に含まれる CSCNT が潤滑材の役割を果たすことで、極限荷重下でも焼き付き現象（金属の融着）が発生することなく耐久性を示した。一方、室温における 33000N-m での締結では第 1 の高度化目標である 60 回の締結において被膜の損傷もなく初期状態のまま締結可能であることを見出した。ただ、第 2 の高度化目標である焼き付き発生までの繰り返し数は目標値 100 回に対して、80 回で焼き付きを発生する結果となった。今後の課題である。

また、高分子樹脂中に均一に分散した CNT が潤滑性にどのように寄与するかを高荷重負荷のまま長期リラクゼーション（最小 2 週間）の確認をボルト締付け試験機で実施し、CNT の潤滑性の経時変化を調査した結果、被膜の圧力による扁平等もなく、締め付け強度に異常は認めなかった。2 週間の結果、残存軸力も 98% を維持しており、下記にも述べる海水圧力と同様 CSCNT の劣化異常もなく、健全状態を維持することを見出した。

なお、極限荷重負荷（同上）での応力腐食割れの検証も腐食試験機を用いて最小 2 週間確認した結果、異状は認めなかったが、時間が短すぎた可能性があり、今後より長期にわたり調査する必要があると思われる。

- (6) 高強度高潤滑性を付与した製品の実証検分を研究目的項に記載した顧客環境下で実施し、耐久性の確認と研究の成果を確認した。

まず、大深度海底 10000m 下での耐圧環境下で本被膜の耐久性を確認した結果、被膜の剥離等の異常現象は認められないとともに、100MPa という極限圧力下でも被膜内部に均一分散した CSCNT に扁平・離脱・破壊等の異常現象は認められず、実用に十分耐久性を示した。

2 例目として、極限荷重下での油田掘削用ドリルパイプの締結において本研究被膜は、目標とする 50 回に及ぶ締結—取り外しの繰り返しにおいて、極限荷重下でも被膜の損傷がほとんどなく、繰り返し性も 80 回までの耐久性を示し十分に実用に耐得うることを証明した。これは、設計概念の通り、形成された被膜が極限荷重締結の繰り返しにおいて被膜が極めて徐々に削り取られ、被膜中に均一分散した CSCNT が極限荷重に耐えうる潤滑材として効果を示したものであった。また、固体潤滑膜として、海洋汚染の危険性も完全に排除可能となるとともに、海洋生物の付着も抑制され、長期使用を可能にするものであった。

1-4 : 当該研究開発の連絡窓口

所属 : 株式会社 竹中製作所 表面処理事業部
氏名 : 黒山 昭治
電話 : 06-6782-2054
FAX : 06-6789-3270
E-mail : kuroyama@takenaka-mfg.co.jp

第2章 本論

本研究で計画した実施内容項目に沿って研究内容とその成果を報告する。

2-1 : CNT を用いた高強度潤滑膜の創製

2-1-1. カーボンナチューブの線長

これまで本研究に使用する CSCNT は下記に示す(a)という性質のものを利用してきた。しかし本研究に適した強度・潤滑特性を考慮すると、CSCNT の線長は短いほど効果が予想された。また、(a)はCNTの長さを揃える為に製造過程において高速切断機で17時間切断を行っており、時間とコストがかかるという欠点もあった。そこでCNTの原料に嵩調製をした後に高速切断機での切断時間を変化させて調査検討した。調整時間によって、アスペクト比を2段階に調整した。それぞれのCNTの性質を表1に示す。

表1 各CNTの性質

検討番号	線長調整時間	数平均	重量平均	標準偏差	嵩密度
(a)	17時間	1.53 μ m	2.64 μ m	1.31	0.13mg/ml
(b)	5時間	1.68 μ m	2.85 μ m	1.40	0.13mg/ml
(aa)	3時間	1.13 μ m	2.01 μ m	1.22	0.12mg/ml

線長が被膜特性にどのように影響するかは、下記の方法によって検討した。従来の調製方法と同様に、PMMA でそれぞれのCNTをグラフト化し塗料液と分散させる方法により(a)と(b)、(aa)を用いた3種類の塗料を調製した。それぞれを70×150×0.8^t、100×100×2^tのテストパネルに塗装し比較試験を行った。試験は碁盤目試験、折り曲げ試験、Dupont 衝撃試験、回転摩耗試験の4種類で評価した。

塗装条件は従来通り、加熱硬化方式を採用した。評価方法は下記のとおりとした。

碁盤目試験

塗膜に1mm 間隔の升目に切れ目を入れ、その上にテープを貼り付ける。テープをはがした際に剥がれた升目の数により密着性を評価した。(JIS K 5600-5-6 参照)

折り曲げ試験

碁盤目試験での升目を ϕ 2mmの棒を中心に折り曲げ、その上にテープを貼り付ける。その後、テープをはがした際に剥がれた升目の数により評価した。

Dupont 衝撃試験

ϕ 1/16”、 ϕ 1/8”、 ϕ 3/16”、 ϕ 1/4”のポンチを塗膜の上に置き50cmの高さから1kgの重りを落とす。ポンチの大きさによる膜の窪みの状態で耐衝撃性を評価した。(JIS K 5600-5-3 参照)

摩耗試験

荷重1kg、回転速度500rpm、摩耗材スチールウール、素地がわずかに露出するまで回転摩耗試験を行った。回転数と摩耗減量により耐摩耗性を評価した。(JIS K 5600-5-9 参照)

試験結果を表2、試験結果写真を写真1~9に示す。

表2 ナノテクト機械的試験結果

種類	碁盤目試験	Dupont 衝撃試験	折り曲げ試験 (ϕ 2mm)	回転摩耗試験減量 (mg)	膜厚 (μ m)
(a)	100/100	ϕ 1/8” 異常なし	異常なし	23.8mg 250000 回転	34.6
(b)	100/100	ϕ 1/8” クラック	異常なし	33.3mg/ 250000 回転	34.2
(aa)	100/100	ϕ 1/16” 異常なし	異常なし	13.6mg 250000 回転	35.0

表1に示す通り、碁盤目試験、折り曲げ試験では変化を認めなかった。

Dupont 衝撃試験は(b)が 1/8” でクラックが発生した。また、(a)は 1/16” でクラックが発生した。(aa)のみ 1/16” でもクラック発生がなく、耐衝撃性では(aa)が最も優れていることが判明した。衝撃性は低下するという事は、線長の長さに影響しているものであった。

回転磨耗試験では(b)の摩耗減量が特に多く、次いで(a)となり、(aa)もっとも摩耗減量が少なかった。これらを総合すると(aa)が最も機械的性質が高いと考えられる。

次に、線長が長くなることが防錆性にどのように影響するかを塩水噴霧試験で確認した。その結果、(b)は 2000 時間程度で赤錆発生に至ったが、(a)と(aa)は予定通り、3000 時間の耐久性を示した。

以上の結果、CSCNT は(aa)という線長を 1 μ m 程度の短寸線長に切断したものに決定した。



写真 1 折り曲げ試験(a)



写真 2 折り曲げ試験(aa)



写真 3 折り曲げ試験(b)



写真 4 Dupont 衝撃試験(a)



写真 5 Dupont 衝撃試験(aa)



写真 6 Dupont 衝撃試験(b)



写真 7 回転摩耗試験(a)



写真 8 回転摩耗試験(aa)



写真 9 回転摩耗試験(b)

2-1-2. グラフト高分子の合成とグラフト化率の向上

種々従来の物性評価法を適用してグラフト高分子の設計を検討した結果、従来の PMMA・PST・GMA/PST-3:7 以外に PVP も本目的に適合することも見出した。ただ、混合する樹脂塗料の種類に選択制を持つことから、今後より詳細を検討すべき課題として残る結果となった。しかしながら、テーマ 3 で述べるように、本研究成果は実環境下で十分な評価を得ることができており、本研究成果としては十分に評価できる結果であった。

次に、グラフト化法の検討結果を報告する。

グラフト化反応は従来 40～60℃の液温度下で超音波を照射して反応を行っていた。この方法は超音波分散中にグラフト化反応をすることで CNT の凝集体が減少しその分反応率が上昇すると考えられていた。しかしこの 40℃～60℃という温度設定は、超音波分散時に発生する熱を利用したものでスケールが変化する場合温度が安定しない欠点があった。そこでグラフト化反応に温度制御可能な高圧重合反応装置（H18-H20 の委託事業にて購入）を使用することで安定したグラフト反応が期待された。さらに高圧重合反応装置を使用した場合、グラフト高分子の合成後にそのままグラフト反応ができるため効率が向上するという利点が予想された。本方法を利用した時の CNT の分散状態を確認するため、グラフト反応後の分散液と超音波後の分散液で分散状態の比較を行った。

分散液調製は下記に従った。

まず、従来通り NMP 中に (aa) を添加しホモジナイザー (7500rpm) で 30 分間攪拌した。次に、PMMA20%NMP 溶液と分散液を重合装置に加え Ar ガスで 30 分間バブリングした。バブリング後 60℃でグラフト化反応を開始し、60 分後及び 90 分後に反応停止した。その抽出した分散液を超音波を 90 分照射したものと照射しないもので比較した。高圧重合反応装置で 60 分間及び 90 分間反応した 2 種類、それらに超音波を 90 分間照射した場合の計 4 種類を調製した。分散状態を目視と TEM 観察により評価した。試験結果を表 3、試験結果写真を写真 10～17 に示す。

表 3 グラフト重合装置を用いた PMMA グラフト CNT 分散結果

種類	分散液の状態	TEM 写真
重合装置反応 60 分	壁面に大きな粒子があり CNT が凝集している	重なっている CNT が多い 周りに高分子が纏わりついている
重合装置反応 60 分 超音波 90 分	壁面に残る液が少なくなり 粒子が細かくなっている	超音波なしより CNT が分散している 周りの高分子は減少している
重合装置反応 90 分	壁面に大きな粒子があり CNT が凝集している	重なっている CNT が多い 周りに高分子が纏わりついている
重合装置反応 90 分 超音波 90 分	壁面に残る液が少なくなり 粒子が細かくなっている	周りの高分子が CNT を包むように 存在している

分散液の状態を比較すると、超音波分散をしない高圧重合反応 60 分、90 分のものには壁面に粒子の大きな CNT が残っていた。しかし、それぞれに超音波照射 90 分実施したものは壁面に付着した粒子が細かくなり残存量も減少した。分散液の状態では高圧重合反応装置で 90 分反応させ超音波照射を 90 分実施したものが最も分散性に優れたものであった。

TEM 写真を見ると CNT の周辺が暗くなっている。これはグラフト反応していない PMMA と考えられる。重合装置反応 60 分の TEM 写真から、CNT が一本一本確認できるが周辺の PMMA に覆われており一部で凝集体が確認できた。超音波後は PMMA が CNT の中心に集合傾向はあったが全体に広がっていた。重合装置反応 90 分も同様の傾向があった。この PMMA はグラフト反応によるものか溶液中に残留していたものかは不明であるため、洗浄後の熱分析によってグラフト反応によるものか調査した。その結果、CSCNT がグラフト化されたものであることが判明した。そのグラフト化率を測定の結果、従来法の 5%程度から 8～9%に増加していることが判明した。グラフト化率の上昇が、本研究テーマである潤滑特性の解明にも関与しているものであった。

分散液では 60 分よりも 90 分の分散状態が良好であった。これまでのグラフト方法ではグラフト高分子の残りが TEM 写真では確認できていない。

以上の通り、今回の方法がグラフト高分子を CNT に大量に付着させる方法であり、CNT のグラフト化率の向上につながることを確認した。

分散液写真



写真 10 重合装置反応 60 分



写真 11 重合装置反応 60 分 超音波 90 分



写真 12 重合装置反応 90 分



写真 13 重合装置反応 90 分 超音波 90 分

TEM 観察写真

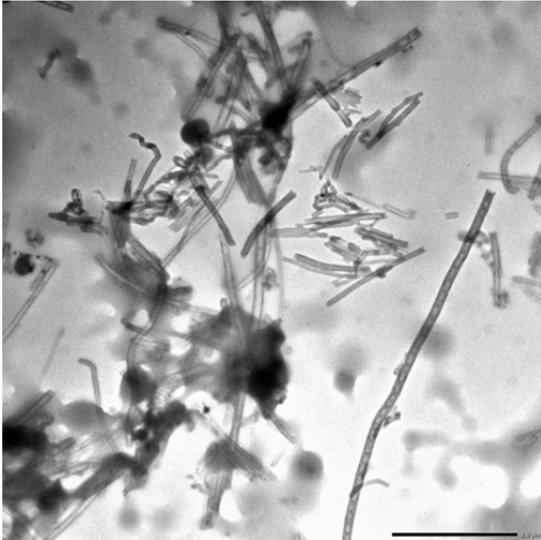


写真 14 重合装置反応 60 分
TEM 写真 3000 倍

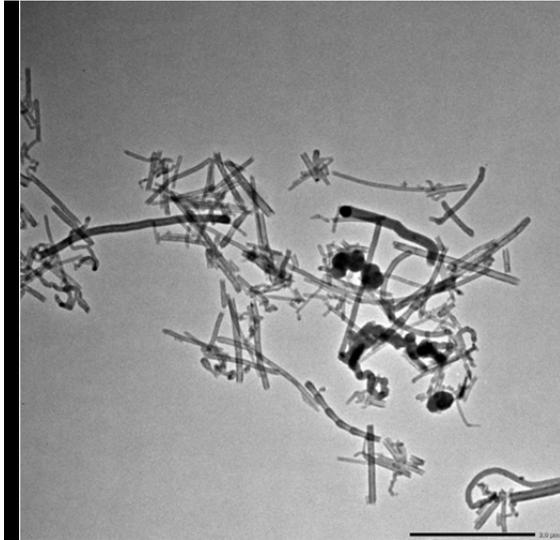


写真 15 重合装置反応 60 分 超音波 90 分
TEM 写真 3000 倍

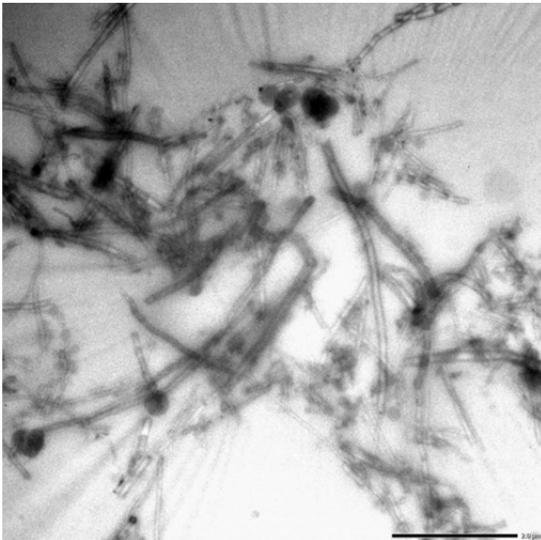


写真 16 重合装置反応 90 分
TEM 写真 3000 倍

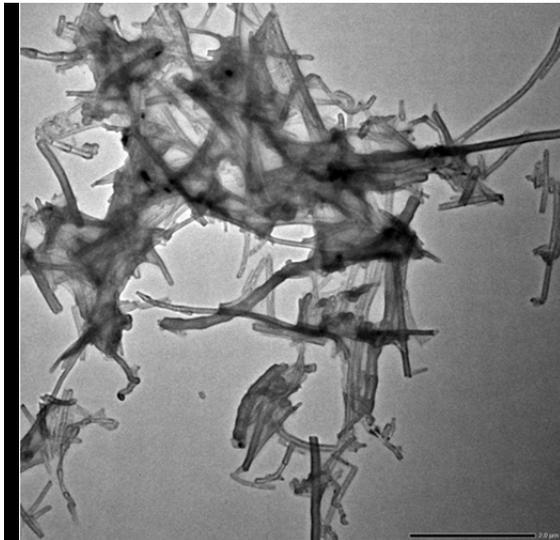


写真 17 重合装置反応 90 分 超音波 90 分
TEM 写真 3000 倍

2-1-3. 高分子材料の決定

グラフト化した CSCNT を分散する樹脂の選定においては、本開発の目的に適した樹脂は、樹脂自体の特性のみならずグラフト化を施された CNT との相対的な親和性に関係するので問題は複雑であった。弊社の既成製品に使用されている樹脂を含め、広範な樹脂を検討したが、既検討している樹脂以外に適切なものは見いだせなかった

2-2-1. 各種温度域での極限荷重での繰り返し締結性能（潤滑性能）の確認

以上の選定材料や手順により成膜した研究製品は、締付け試験機と低温—高温サイクルの恒温試験機を用いて、各種設定温度域（ $-75^{\circ}\text{C} \leftrightarrow 100^{\circ}\text{C}$ でのサイクル試験）での極限荷重（14000N-m）での繰り返し締結性能（潤滑性能）の確認を実施した結果、極限荷重下での繰り返し締結において、被膜が耐久性を示すとともに、潤滑機構として摺動時に被膜が微量づつ削り取られて、その被膜カス中に含まれる CSCNT が潤滑材の役割を果たすことで、極限荷重下でも焼き付き現象（金属の融着）が発生することなく耐久性を示した。詳細を下記に示す。

様々な条件でトルク試験を行い、大口径ボルトの締結における被膜の損傷程度と潤滑特性を調査した。締め付け試験と温度調節には本委託事業で購入したボルト試験機と低温恒温装置を用いた。

試験体は、M48×363 寸法の強度区分 10.9 の六角ボルト、ナット、座金を用いた。トルク試験での締め付けトルクは 14000N-m, 10000N-m, 7500N-m の 3 段階で確認した。さらに試験体の表面温度が -75℃、-50℃、-25℃、0℃、25℃、50℃、75℃、100℃ の 8 パターンの計 24 種類の条件でトルク試験を行った。温度調整を恒温恒湿試験機で 1 時間行った試験体を使用した。評価方法は、様々な条件下でのトルク係数値の調査と、試験後の膜の状態を目視にて評価した。

ナノテクト-A のトルク試験結果を表 4, ナノテクト-C のトルク試験結果を表 5, 試験後の外観を表 6 に示す。表 4、表 5 のデータをグラフ化したものを図 1～図 9 に示す。

表 4 ナノテクト-A トルク試験結果

締め付けトルク	温度	トルク係数		
		No. 1	No. 2	No. 3
7500N-m	-75℃	0.147	0.154	0.155
	-50℃	0.144	0.147	0.156
	-25℃	0.130	0.116	0.126
	0℃	0.125	0.128	0.129
	25℃	0.119	0.115	0.110
	50℃	0.110	0.105	0.106
	75℃	0.104	0.103	0.107
	100℃	0.110	0.104	0.101
10000N-m	-75℃	0.166	0.149	0.153
	-50℃	0.148	0.144	0.142
	-25℃	0.130	0.120	0.128
	0℃	0.122	0.126	0.131
	25℃	0.121	0.123	0.124
	50℃	0.111	0.110	0.106
	75℃	0.105	0.110	0.102
	100℃	0.110	0.101	0.108
14000N-m	-75℃	0.145	0.164	0.160
	-50℃	0.141	0.137	0.150
	-25℃	0.125	0.119	0.135
	0℃	0.123	0.124	0.124
	25℃	0.123	0.111	0.114
	50℃	0.113	0.108	0.108
	75℃	0.106	0.102	0.110
	100℃	0.103	0.100	0.107

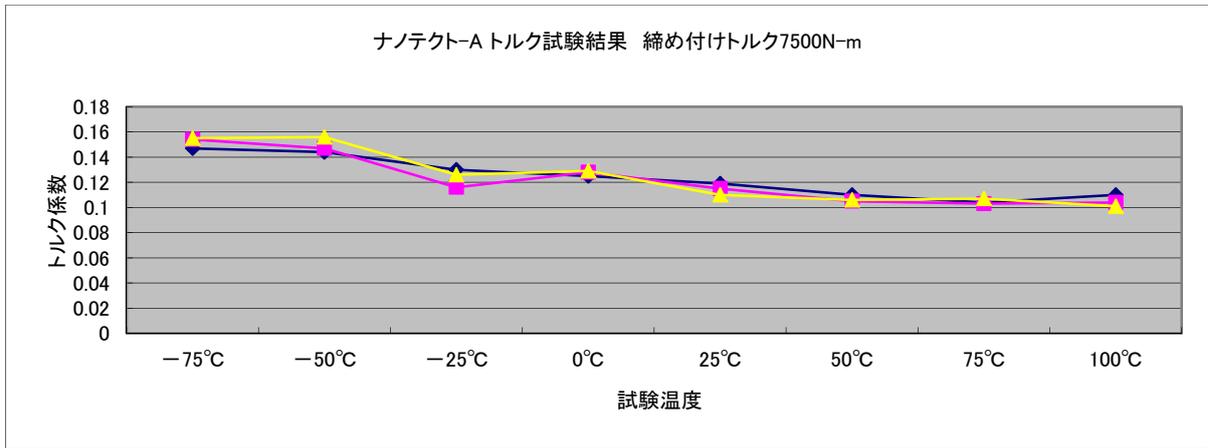


図 1

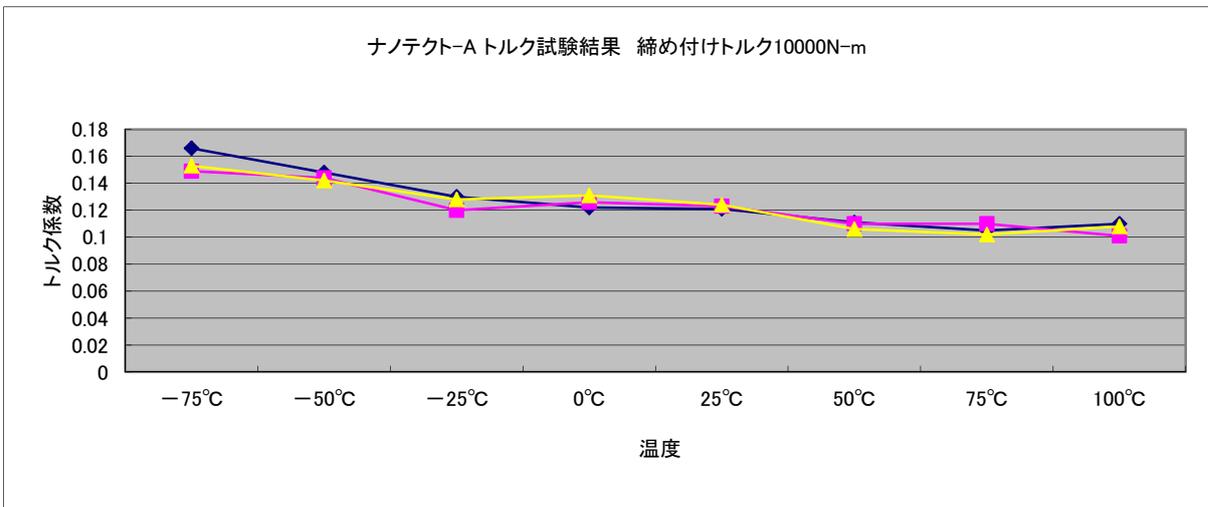


図 2

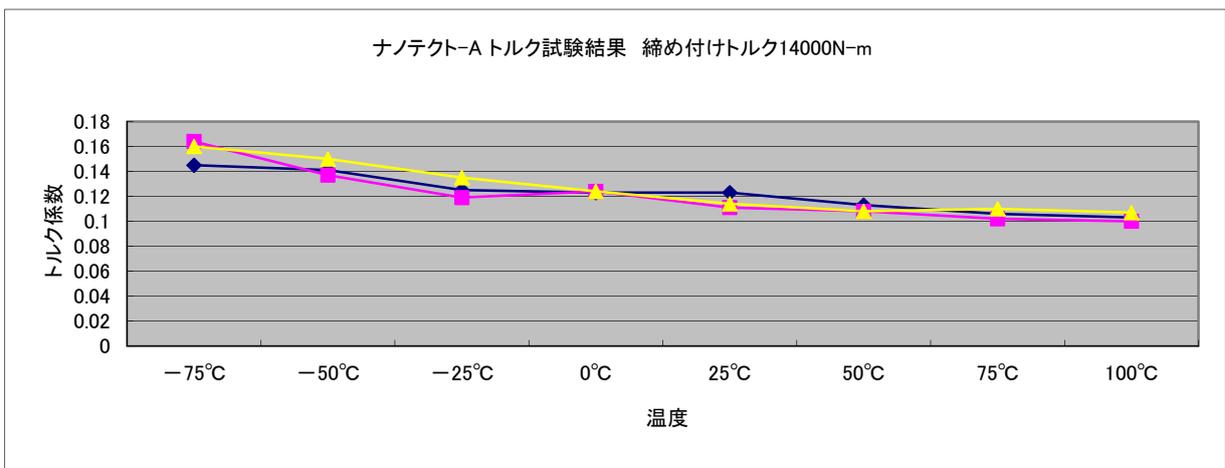


図 3

表5 ナノテクト-C トルク試験結果

締め付けトルク	温度	トルク係数		
		No. 1	No. 2	No. 3
7500N-m	-75°C	0.139	0.151	0.143
	-50°C	0.129	0.134	0.138
	-25°C	0.128	0.124	0.119
	0°C	0.125	0.114	0.124
	25°C	0.113	0.118	0.117
	50°C	0.121	0.117	0.111
	75°C	0.110	0.104	0.112
	100°C	0.113	0.101	0.103
10000N-m	-75°C	0.138	0.143	0.148
	-50°C	0.127	0.139	0.129
	-25°C	0.127	0.121	0.123
	0°C	0.120	0.118	0.125
	25°C	0.115	0.109	0.120
	50°C	0.116	0.115	0.111
	75°C	0.108	0.102	0.109
	100°C	0.105	0.108	0.101
14000N-m	-75°C	0.135	0.155	0.157
	-50°C	0.133	0.137	0.130
	-25°C	0.131	0.120	0.120
	0°C	0.125	0.123	0.127
	25°C	0.118	0.115	0.127
	50°C	0.123	0.125	0.116
	75°C	0.107	0.100	0.118
	100°C	0.111	0.103	0.109

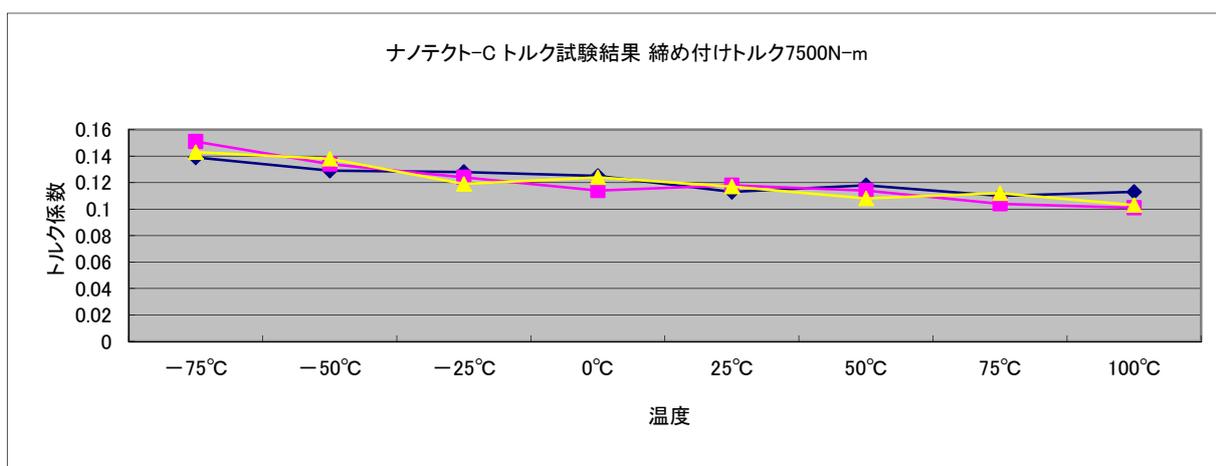


図4

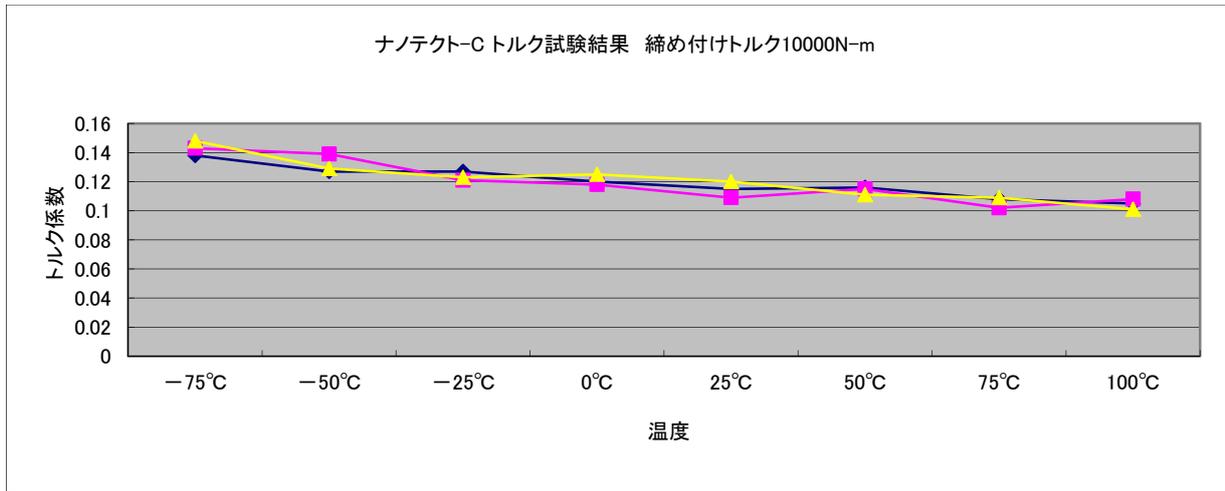


図 5

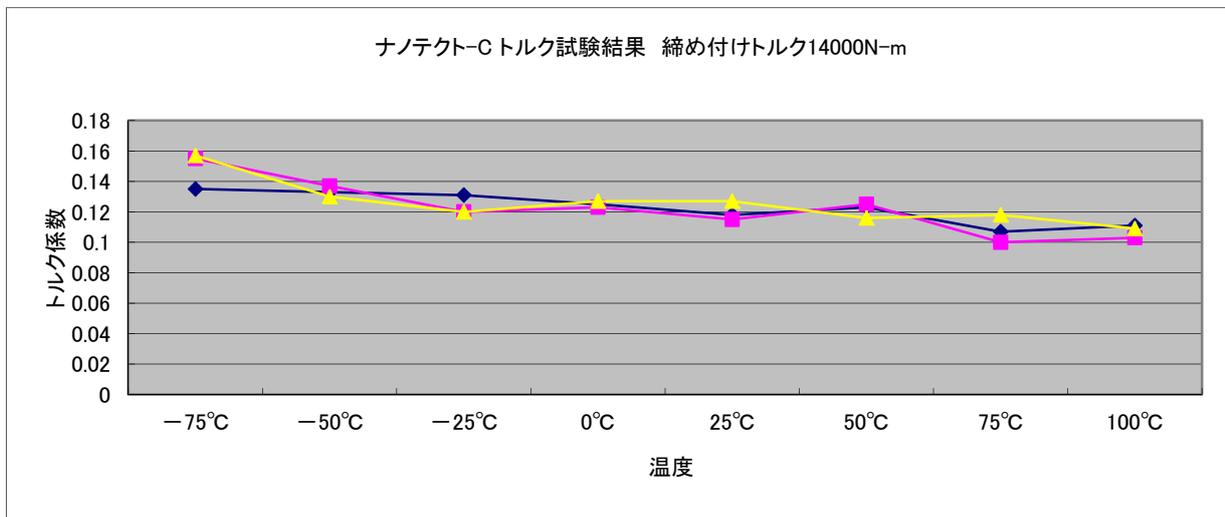


図 6

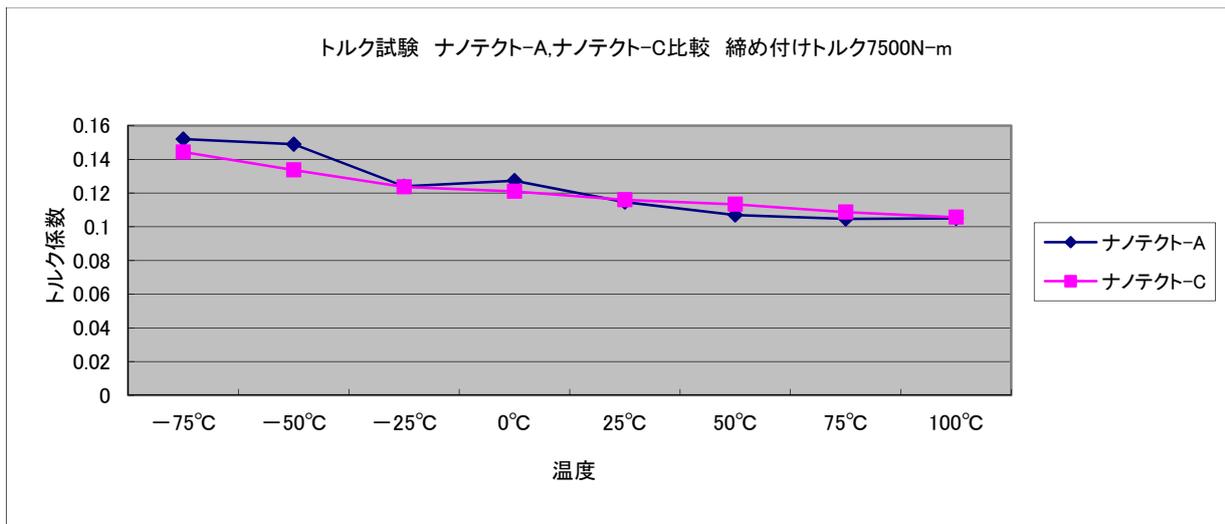


図 7

樹脂の差による（ナノテクトAとナノテクトC）比較を下表に示す。
この結果からは、樹脂間の差異よりも温度依存性があることが理解された。

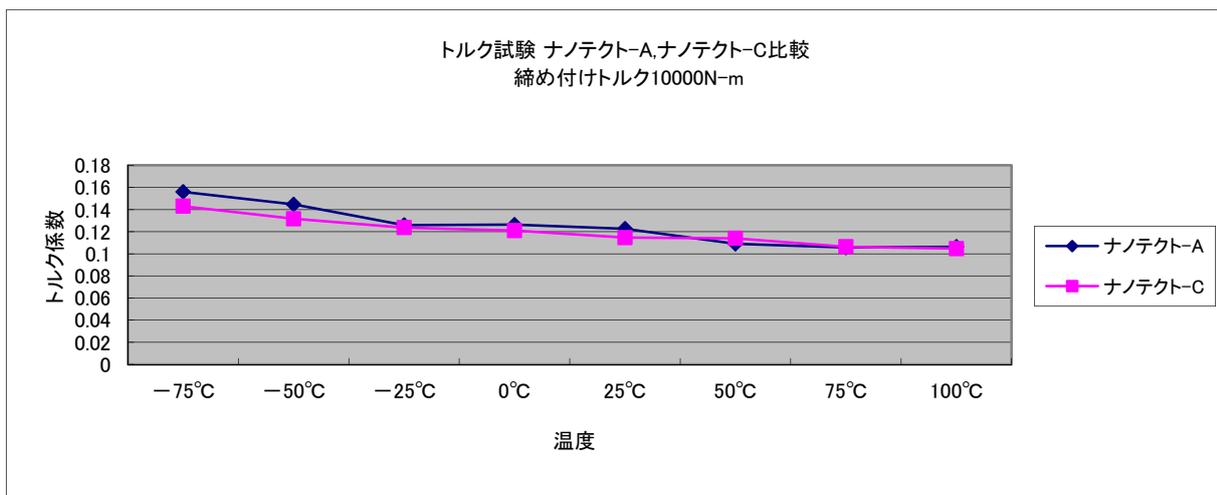


図 8

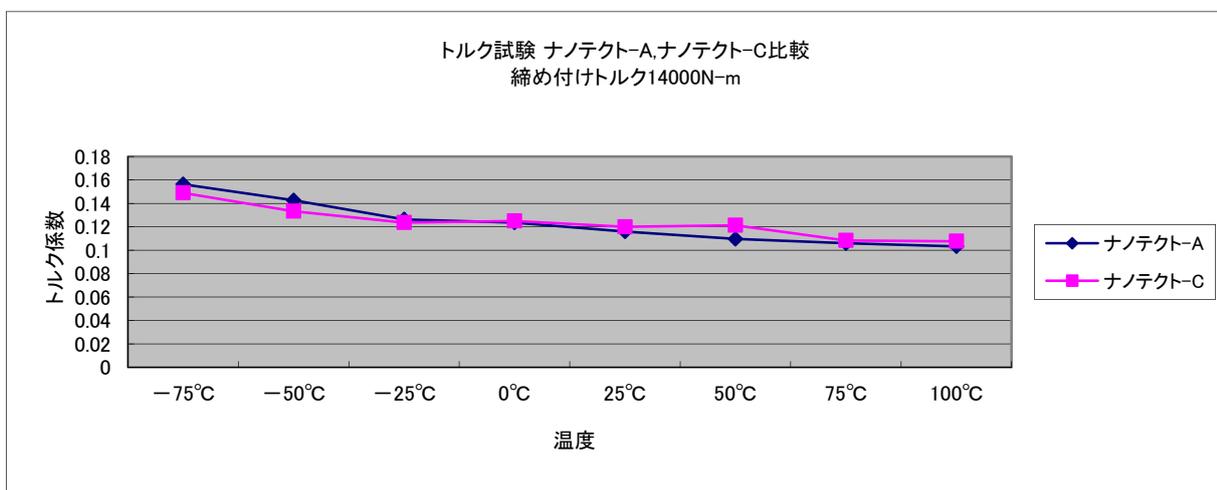


図 9

表6 トルク試験後の外観

締め付けトルク	温度	トルク試験後外観	
		ナノテクト-A	ナノテクト-C
7500N-m	-75℃	膜破壊	膜破壊
	-50℃	一部膜破壊	膜破壊
	-25℃	痕のみ	一部膜破壊
	0℃	痕のみ	痕のみ
	25℃	痕のみ	痕のみ
	50℃	痕のみ	痕のみ
	75℃	痕のみ	痕のみ
	100℃	痕のみ	痕のみ
10000N-m	-75℃	膜破壊	膜破壊
	-50℃	膜破壊	膜破壊
	-25℃	一部膜破壊	一部膜破壊
	0℃	痕のみ	痕のみ
	25℃	痕のみ	痕のみ
	50℃	痕のみ	痕のみ
	75℃	痕のみ	痕のみ
	100℃	痕のみ	痕のみ
14000N-m	-75℃	膜破壊	膜破壊
	-50℃	膜破壊	膜破壊
	-25℃	一部膜破壊	膜破壊
	0℃	痕のみ	痕のみ
	25℃	痕のみ	痕のみ
	50℃	痕のみ	痕のみ
	75℃	痕のみ	痕のみ
	100℃	痕のみ	痕のみ

トルク係数は温度が上昇する毎に低下しており 50℃付近からトルク係数の変化が緩やかになり 100℃付近で約 0.10 に収束している。締め付けトルクを変化させてもこの傾向に変化は無いため 0℃以上の環境ではトルク係数が 0.10~0.12 という非常に低く、かつ、安定しており高い潤滑性を示すことが認められた。一方、締め付けトルク 14000N-m の場合にはナノテクト-A で-50℃以下、ナノテクト-C は-25℃以下で膜の破壊が多くなることが判明した。しかし、0℃以上の温度域では膜の破壊はほとんど発生しなかった。このようにナノテクトは 0℃以上の環境では締め付けトルク 14000N-m という巨大なせん断力での繰り返し締結を行っても被膜破壊がなく、優れた潤滑特性を示すものであった。

なお、樹脂の種類によって特性が異なり、ナノテクト-A とナノテクト-C の比較をするとトルク係数はナノテクト-C の方が低く潤滑目的ではナノテクト-C の方が適していると思われる。しかし、膜の破壊に関してはナノテクト-A の方が少ないため、ボルトに使用する場合には一般の環境ではナノテクト-C を、巨大なせん断力がかかる場合にはナノテクト-A というグレードが適しているものであった。

下記写真 18~21 に試験状態を示す。



写真 18
-70°Cに冷却した状態

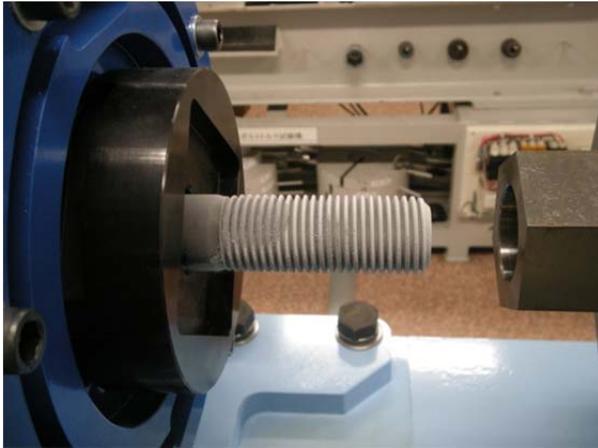


写真 19
上記写真のように低温冷却したのち
ボルト試験機にセットした状態

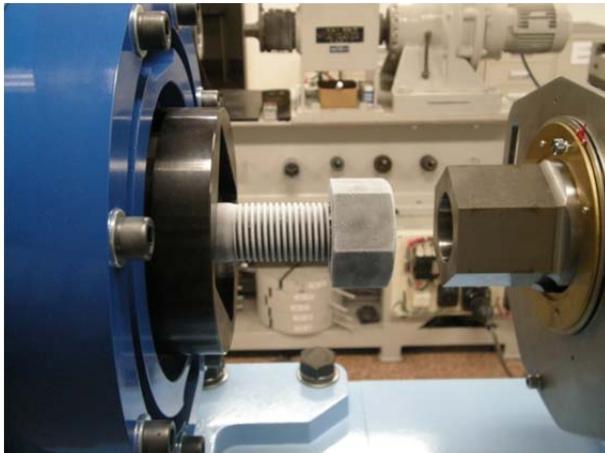


写真 20
ナット嵌合状態



写真 21
ボルト頭部側の状態

次に、ナノテクトの下地にはこれまで金属の薄膜を機械的処理により素材表面に形成したものを対象としてきた。その被膜は、ナノテクトとの密着性が良好で防錆力も高いものであった。しかしその処理は高価でありナノテクトの特徴の一つである耐磨耗性等の機械的性質のみを求めた場合その処理である必要はないと考えられた。そこで下地を変化させた場合の被膜の性能を比較した。

比較試験は碁盤目試験、Dupont 衝撃試験、回転摩耗試験、塩水噴霧試験の4種類で実施した。評価方法は前述と同様の物性試験に従った。

試験結果を表7に示す。

表7 ナノテクト機械的試験結果

種類	碁盤目試験	Dupont 衝撃試験	回転摩耗試験減量 10万回(mg)	膜厚(μm)
ナノテクト-C 新下地	100/100	φ1/16 クラック	9.8	39.2
ナノテクト-C 従来下地	100/100	φ1/8 クラック	16.8	36.8
ナノテクト-A 新下地	100/100	φ1/16 異常なし	4.2	31.8
ナノテクト-A 従来下地	100/100	φ1/16 異常なし	11.0	33.6

表7に示す通り、ナノテクト-C, ナノテクト-AともにDupont 衝撃試験と回転摩耗試験で新下地が従来下地よりも良好な結果であった。機械的性質のみを求める場合、新下地の方が良好な機械的物性を示した。その理由として、新下地と従来下地を比較すると、新下地の方が表面粗さが細かく、かつばらつきがないために密着力に差を生じるものと考えられる。

2-2-2. 長期リラクセーションの確認

高分子樹脂中に均一に分散したカーボンナチューブ(CNT)が潤滑性にどのように寄与するかを高荷重負荷のまま長期リラクセーション(最小2週間)の確認をボルト締付試験機で実施し、CNTの潤滑性の経時変化を調査した結果、被膜の圧力による扁平等もなく、締め付け強度に異常は認めなかった。2週間の実験の結果、残存軸力も98%を維持しており、下記にも述べる海水圧力と同様CSCNTの劣化異常もなく、健全状態を維持することを見出した。試験状態を写真22~26に示す。

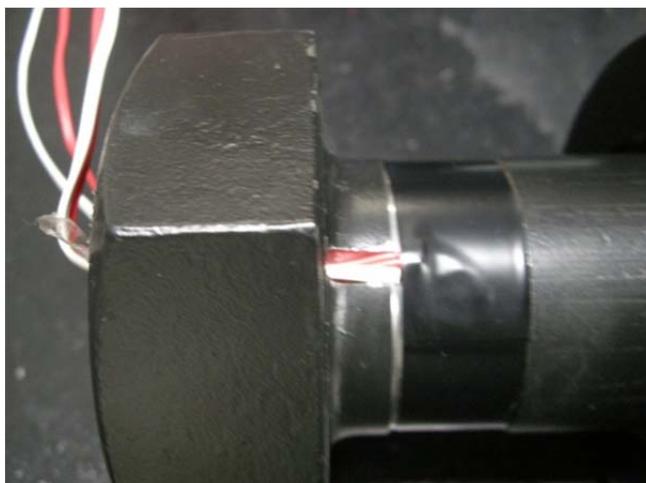


写真22
ボルト軸力測定用歪ゲージ貼り付け状態

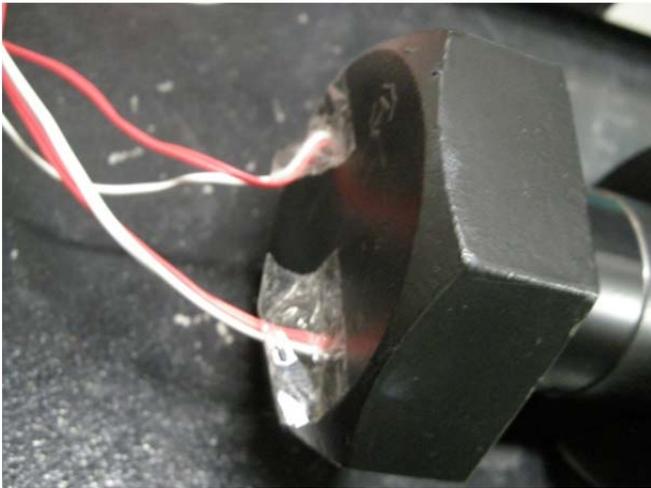


写真 23
同上



写真 24
ひずみゲージ貼り付け後所定軸力
で締結したのちの状態



写真 25
同上
実験全試験体

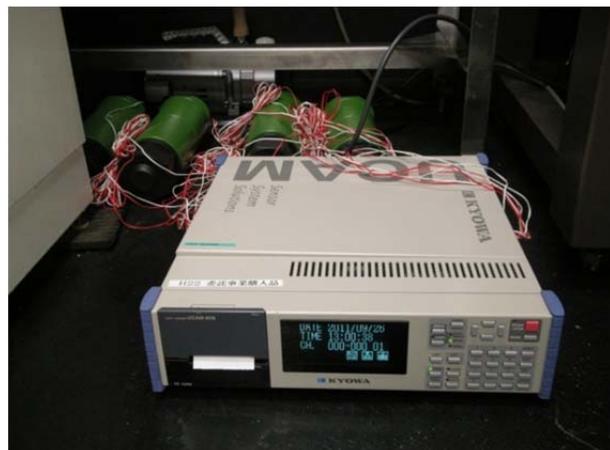


写真 26
残存軸力測定用データロガー
接続・測定状況
(データロガーは本委託事業で
購入)

2-2-3. 極限荷重負荷での応力腐食割れの検証

なお、極限荷重負荷（同上）での応力腐食割れの検証も腐食試験機を用いて最小2週間確認した結果、異状は認めなかったが、時間が短すぎた可能性があり、今後より長期にわたり調査する必要があると思われた。

2-3-1. 高強度高潤滑性を付与した製品の実証検分

大深度海底 10000m 下での耐圧環境下で本被膜の耐久性を確認した結果、被膜の剥離等の異常現象は認められないとともに、100MPa という極限圧力下でも被膜内部に均一分散した CSCNT に扁平・離脱・破壊等の異常現象は認められず、実用に十分耐久性を示した。

また、耐圧試験にて 100MPa という極限圧力を付加されても被膜の剥離等は発生しなかった。外観上問題ない状況をより詳細に調査するために海中暴露試験に供した。

その結果、4 か月間の海中浸漬（水心 4 m）の結果、塗装品に問題なく海水環境で十分に耐久性を示すことが判明した。このことは、100MPa という極限圧力を付加されても素材と被膜の密着性はもとより、被膜内部の CSCNT に異常が認めないことを示すものであった。また、室内腐食試験でも異常は認めなかった。

表 8 測定結果表

種類	測定硬度 (Hk)			平均硬度 (Hk)	膜厚 (μ m)
	A	B	C		
アルミ生地	93.6	99.8	93.2	95.5	
A7075 他社品 表	275.1	288.1	304.8	289.3	45.7
A7075 他社品 裏	305.8	281.2	291.8	292.9	
A5052 ナノテクト-C	54.0	55.5	51.6	53.7	50.2
A5052 ナノテクト-A	68.0	74.2	69.4	71.9	35.0
A7075 ナノテクト-C	54.1	53.3	52.8	53.4	31.3
A7075 ナノテクト-A	63.0	69.6	70.8	66.1	15.1

耐圧試験後の被膜硬度も上記表 8 の通り従来と同様の高度を示している。このことから、100MPa での耐圧負荷後でも膜性質に劣化や以上は認められない。

このようにして、極限の耐圧負荷後に、海中浸漬試験・塩水噴霧試験・複合サイクル試験（塩水噴霧-乾燥-湿潤の繰り返し試験）を実施しても異常を認めないものであった。その現象をより詳細に確認するために、膜中の CSCNT の中空コア状態の変化や CSCNT の扁平等々の異常が認められるか否かを TEM 並びに SEM で観察した。

その結果、CSCNT 中空コアの扁平や膜中の凝集、気泡の発生等の異常は認められなかった。

しかも、CSCNT は基本的に素材に平行に配向しており（写真 27）、表面観察では線長側、断面観察では線径側を多数確認した。

写真 28, 29 にナノテクト A の表面・断面を、写真 30, 31 にナノテクト C の表面・断面の TEM 観察写真を示す。

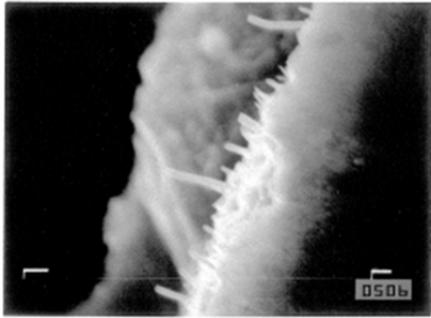


写真 27

この写真からも理解できるように、CSCNT は膜の厚みに対して平行に配向し、扁平は認められない。

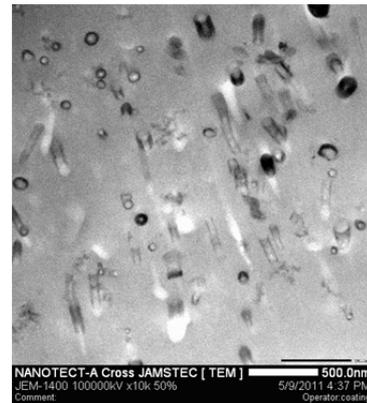
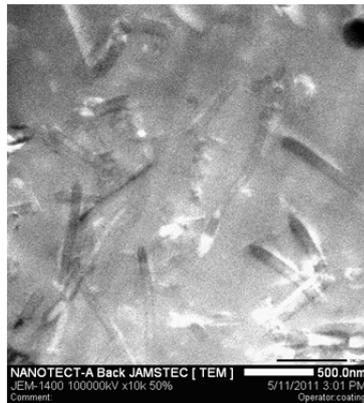
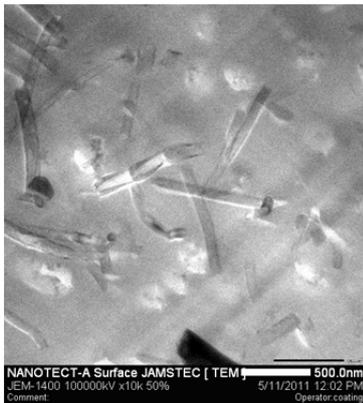


写真 28 : ナノテクト A 表面

x10000

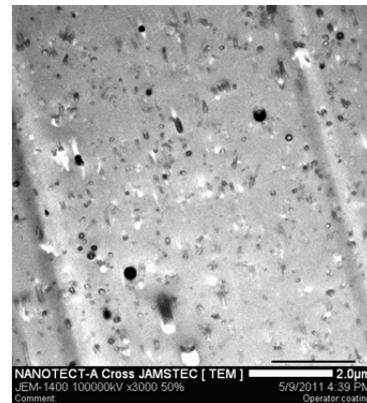
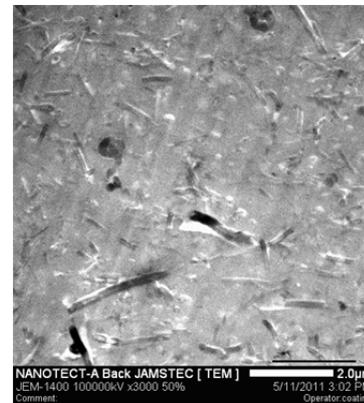
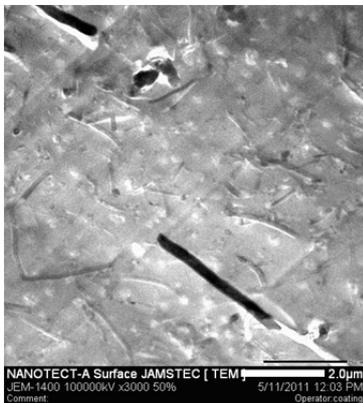


写真 29 : ナノテクト A 断面

x3000

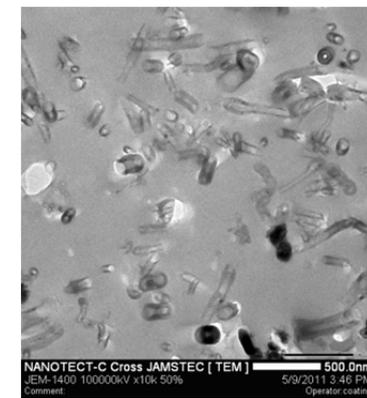
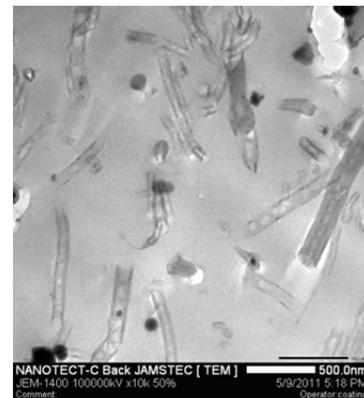
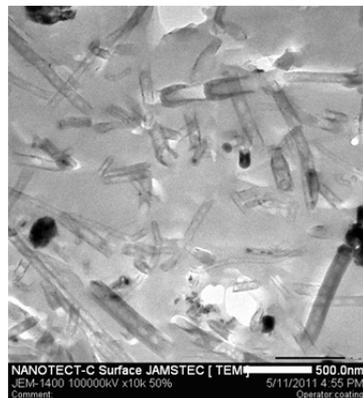


写真 30 : ナノテクト C 表面 x10000

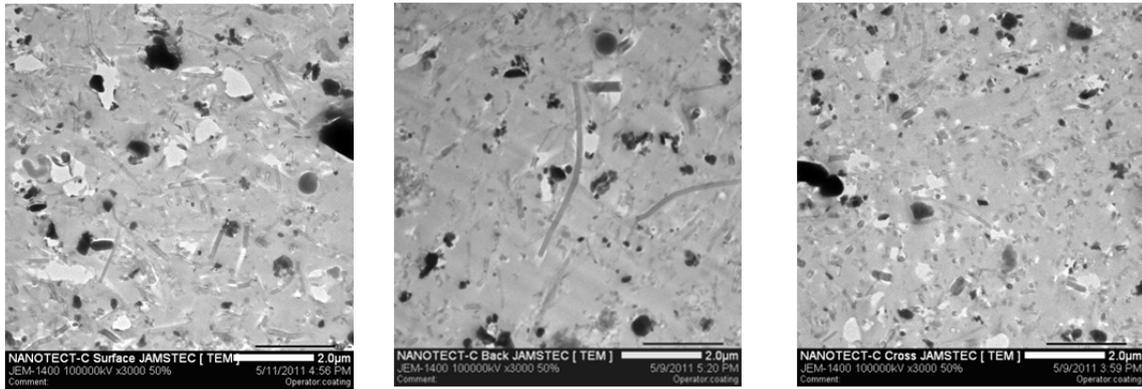


写真 31：ナノテクト C 断面 x3000

2 例目の実証検分の結果を示す。

極限荷重下での（30000N-m）での掘削用パイプの締結において本研究被膜は、目標とする 50 回に及ぶ締結—取り外しの繰り返しにおいて、極限荷重下でも素材ねじの焼き付きを発生することなく、十分に実用に耐久性を示した。これは、設計概念の通り、形成された被膜が極限荷重締結の繰り返しにおいて被膜が極めて徐々に削り取られ、被膜中に均一分散した CSCNT が極限荷重に耐えうる潤滑材として効果を示したものであった。また、固体潤滑膜として、海洋汚染の危険性も完全に排除可能となるとともに、海洋生物の付着も抑制され、長期使用を可能にするものであった。

最後に、上記以外の事業化方策として下記のような顧客とともに本研究成果が実用に供せられるよう検討しているので報告する。

- ① 高架橋の高速道路床板継ぎ目への耐摩耗用の表面処理として検討中
- ② 土中埋設の上水道用パイプの継手が、シール材としてゴムを利用されている。漏水防止のため、ボルト締結でゴムを約 50 mm 変形させるため従来のボルト締結のように約 120 度回転だけでなく極限回転数が付与されるため、被膜が破壊されてきた。本研究被膜では、問題なくそのような過酷な締結にも耐えうる実証。近々採用される予定。上水道での安全基準である重金属を含む有害物質の溶出もないことが証明されている。
- ③ 高機能エンプラへの摩耗抑制のためにエンプラ素材に本研究被膜を処理して摩耗特性向上を評価中。

第 3 章 全体総括

以上の通り、本委託事業における研究開発計画はほぼ順調に成果を得られたものと考えられる。

結論 1：

CNT がもたらす高荷重下での潤滑機構の解明は、理論的に不明点が多く現状では、すべて判明したわけではないが、次の考察に至った。

高荷重下での圧力（摺動も含む）で、被膜中に存在する CSCNT という CNT が持つ独特なカップ積層構造が一つ一つ、または複数であるが少数単位のカップに解離することで、極めてナノ単一粒子に近い形の CSCNT 粒子となり、それが摺動時に極めて優れた固体潤滑材として作用するために、極限の高荷重下でも安定した、かつ、低摩擦係数を実現したものと考えられる。他の CNT ではそのような現象が発現しにくい理由としては、CSCNT のようにチューブの線長方向での切断が容易ではないために単一粒子

に近い形のCNT粒子として存在しきれないために潤滑効果をみいだすことができなかつたのではないかと考えられる。

結論2：

本研究テーマである極限荷重下での大口径ボルトの締結のための、高強度表面処理材料としては、CSCNTであること。また、そのCSCNTが線長 1μ 程度の微細構造を有しているものであることが必須条件であることが判明した。

専門用語解説

- *1 カーボンナチューブ：円筒状に閉じた炭素網面で構成されるナノサイズの粒子。1枚および複数枚の炭素網面からなるものをそれぞれ単層および多層CNTとよぶ。
- *2 グラフト化：高分子（またはオリゴマー分子）の一端を化学反応または物理的相互作用を利用して固体表面に固定すること。
- *3 グラフト率：グラフトされる固体（この場合、CNT）の重量に対する、グラフトする高分子（この場合、トリアルコキシシリル型の末端官能基を有する高分子等々）の重量比%をさす。
つまり、グラフト率が高くなるほどCNT固体表面にグラフトされた高分子の厚みが厚いこととなり、効果が高いことを示す。
- *4 リラクション：ボルトを一定の軸力で締結後、経時変化での軸力低下を測定すること
- *5 塩水噴霧試験：一般的な表面処理の腐食試験法。（JIS Z 2371）