

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760126

研究課題名(和文)鉄系表面における高機能コーティング技術の開発

研究課題名(英文)Development of the coating technology in the surface of the ferrous material

研究代表者

中野 美紀(Nakano, Miki)

独立行政法人産業技術総合研究所・先進製造プロセス研究部門・主任研究員

研究者番号：20415722

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：鉄系材料は、代表的な金属材料の一つであり、鉄系部材の潤滑において、潤滑油を使用できない場合には、潤滑性皮膜などのコーティングが用いられている。適切な性能を付与した皮膜を低コストなプロセスで付与することができれば、その波及効果は大きい。本研究では、有機分子の自己組織化膜を利用し、鉄系表面における高機能コーティング技術の開発を目的とした。その結果、特定の分子種を用いると、耐熱性の向上・摩擦低減化・水中での耐食性の向上が得られることがわかった。以上から、分子種の選定により、分子修飾による耐熱性・耐食性の向上が可能であることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：A ferrous material is one of the important metal materials for industry. For lubrication of ferrous components, lubricating oil or grease are normally used. However, when the oil or grease cannot be used, lubricant coating is used. The coating having the suitable performance and a low cost process has the large spillover effect for industry. In this research, the self-assembled monolayer (SAM) of the organic molecule was used and it aimed at development of the highly efficient coating technology of the surface of ferrous material.

As a result, when specific molecular species were used, it turned out that heat-resistant improvement, lowering friction and corrosion-resistant improvement under water are obtained. As mentioned above, it was suggested by selection of molecular species that the heat-resistant and corrosion-resistant improvement by molecular modification is possible.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・設計工学・機械機能要素・トライボロジー

キーワード：トライボロジー 自己組織化膜 鉄 耐熱 耐食

1. 研究開始当初の背景

鉄系材料は、代表的な金属材料の一つであり、各種の金属設備、自動車、船舶、家電をはじめとする様々な工業製品のほか、鉄筋や鉄骨といった建築資材などに使用されている。鉄系材料の機械部品の潤滑としては、主に、潤滑油やグリースが用いられ、潤滑油やグリースの開発・潤滑機構の解明などの様々な研究が行われている。主な潤滑油としては、自動車エンジンのエンジンオイル・工作機械の案内面に用いられる案内面用潤滑油などが挙げられる。しかし、すべての機械部品に潤滑油を使用できるわけではない。例えば、機械部品の連結に使用されているボルトの場合には、潤滑油を使用できないため、潤滑性能を付与する目的のため、潤滑性皮膜などのコーティングが用いられている。この潤滑性皮膜については、使用環境に応じて、摩擦の安定性・制御性といった潤滑性能に加えて、耐熱性、耐食性といった高機能性が求められている。さらに、低価格化が進む自動車や機械部品においては、高機能性に加えて、安価であることも重要となってきた。そのため、安価な素材を用いて、皮膜形成により、高機能化を付与しようという試みが行われているが、既存の技術では、潤滑性・耐熱性・耐食性などに問題があった。適切な性能を付与した皮膜を低コストプロセスで付与することができれば、その波及効果は大きい。

一方、有機分子の自己組織化膜 (SAM) は安定な単分子膜を形成することから、分子素子や潤滑膜としての適用が期待され、摩擦条件によっては、SAMの潤滑効果が期待できることが明らかになってきた。さらに、SAMは溶液の浸漬や気相法などのバッチ処理によって行うことから、複雑な工程を用いない。したがって、この手法をコーティングに応用することで、潤滑性能の向上が期待できる。さらに、分子構造の選択により、耐熱性・紫外光への耐性も変化することから、潤滑性に加え、耐熱性、耐食性の向上についても期待できる。

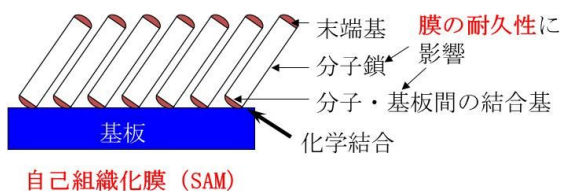


図1 自己組織化膜の模式図

2. 研究の目的

本研究課題は、鉄系表面における高機能コーティング技術の開発を目的とする。鉄系部材は屋内だけでなく、屋外などの過酷な環境下で使用されることがあり、潤滑性に加え、耐熱性および耐食性なども重要となってくる。

そこで、申請者がこれまで行ってきた有機分子の自己組織化膜 (図1) を鉄系基板上の潤滑膜として適用し、さらに、分子・基板間の結合、及び、分子鎖の構造などに着目した分子設計を基に、低摩擦・高耐熱性・耐食性コーティング技術の設計指針を得る。

3. 研究の方法

1) 分子種の選定

鉄系表面へのSAM修飾に用いる分子としては、シラン基およびホスホン酸基を含む分子が候補としてあげられる。分子としてアルキルシランおよびアルキルホスホン酸を用いた。浸漬法により、鉄基板上にSAMを作成した。その後、X線光電子分光法 (XPS) を用いて表面分析を行い、分子が密に配列する分子・基板間の結合種の選定を行った。

2) 摩擦特性

SAM修飾を行った鉄系表面において、摩擦試験を行った。摩擦試験手法としては、自作の往復動ピン・オン・プレート型摩擦試験機を用いた。相手材には、両端にRのついたホウケイ酸ガラス製のピンを用いた。荷重は9.8 mNで行った。比較として未修飾表面についても試験を行い、修飾分子の影響について評価を行った。

3) 耐熱性評価

鉄系基板にSAM修飾を行い、大気雰囲気下の電気炉を用いて、耐熱性の評価を行った。基板を130 および180 で3時間加熱し、加熱前後の表面をXPSで分析し、加熱による修飾分子の評価を行った。

4) 耐食性評価

SAM修飾を行った鉄系基板を作製した。大気雰囲気下、室温において、純水中に一週間、基板を浸漬した。純水への浸漬前後の表面を光学顕微鏡での観察およびXPSでの表面分析により、評価を行った。

4. 研究成果

1) 分子種の選定

基板には、工業的に良く用いられているSS材 (一般構造用圧延鋼材) およびSC材 (機械構造用炭素鋼) の二種類を用いた。まず、分子・基板間の結合の違いによるSAMの分子密度の影響を検討するために、アルキルホスホン酸およびアルキルトリクロロシランを用いて、SAMを作製した。XPSによる表面分析の結果、SS材、SC材いずれの表面においても、アルキルホスホン酸を用いたSAMの方が密な分子膜を形成していることがわかった。

2) 摩擦特性

SAMの摩擦特性評価を行うため、SS材表面上にアルキルホスホン酸SAMを作製し、ピン・オン・プレート摩擦試験機を用いて摩

擦試験を行った。比較としてSAMを修飾しないSS材表面を用いた。SAMを修飾した表面の方が、SS材のみの表面よりもわずかに低い摩擦係数を示した。

3) 耐熱性評価

SAMの耐熱性の評価を行うため、アルキルホスホン酸およびフッ素を含むパーフロロアルキルホスホン酸SAMを作製し、基板を130、180まで加熱し、加熱前後の表面をXPSにより分析した。その結果、アルキルホスホン酸の場合には、加熱により、分子の一部が脱離していたが、パーフロロアルキルホスホン酸の場合には、分子はほとんど脱離せず、パーフロロアルキルホスホン酸の方が熱的に安定であることがわかった。

4) 耐食性評価

数種類の分子を用いてSAMを作製し、純水中での耐食性を検討した。鉄系基材の中でも耐食性の高いステンレス基板の上に5種類の分子を用いて、SAMを作製し、耐食性と分子種の関係について検討した。用いた分子の分子式を表1に示す。直鎖の分子2種類と直鎖の先端にフェニル基がついた分子3種類を用いた。耐熱性試験の結果から、フッ素を含む分子の方が高い熱安定性を示したことから、フッ素を含む分子が有効であると考え、FDPAとDF-PUPAについても耐食性の検討を行った。

表1 用いた分子の分子式

略称	分子式
ODPA	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$
FDPA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$
PEPA	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$
11-PUPA	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$
DF-PUPA	$\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$

純水中に一週間浸漬したSAM修飾表面の観察および分析を行った。PEPAのみ錆の発生が認められた。その原因として、分子鎖が短いことが原因であると考えられる。過去のSAMの研究より、アルキル鎖のような直鎖の分子の場合には、分子間に分子長に比例したファンデルワールス相互作用が働くことが報告されている(R. W. Carpick et al., Chem. Rev., 97, 1163(1997))。したがって、鎖長の短い分子からなるSAMの方が無秩序な配列であるといわれている。PEPAの場合には、分子鎖が短く、さらに、末端のフェニル基の影響で分子の配列が粗であり、耐食性の付与には効果を示さなかったものと考えられる。

次に、錆が発生しなかった4種類のSAMについて、純水浸漬前後のXPS分析を行い、

表面に存在する炭素の存在比を純水浸漬前後で比較した。炭素の存在比は分子の吸着量の指標となることから、純水浸漬前後の値の変化の指標とした。炭素の存在比は、炭素の基板元素(鉄およびクロムの和)に対するピーク面積比から算出し、浸漬後の値を浸漬前の値で割った値を算出し、表2に示す。フッ素を含む分子であるFDPAとDF-PUPAにおいては、ODPAおよび11-PUPAよりも炭素の減少が少ない。特に、フッ素を多く含むFDPAにおいては、浸漬前と比べて、90%以上の分子が表面に残っていると考えられる。一方、11-PUPAにおいては、浸漬前の1/3以下の分子しか表面に残っていないことが示唆される。

以上の結果から、分子鎖の長い分子を用いることで錆の発生が抑制されることが示された。また、フッ素を多く含む分子を用いることで、純水の浸漬後もほとんどの分子が脱離せずに表面に残っていることがわかった。

表2 XPS分析より算出した純水浸漬による炭素の存在比の変化

分子	浸漬前の炭素存在比に対する浸漬後の炭素存在比(%)
ODPA	62
FDPA	91
PEPA	錆発生
11-PUPA	29
DF-PUPA	76

本研究では、有機分子の自己組織化膜を鉄系材料のコーティングに利用し、低摩擦化・耐熱性の向上・耐食性の向上の効果が得られることを示した。分子・基板間の結合の選択に加え、耐熱性・耐食性の向上には、鎖長の長い分子鎖を用いること、およびフッ素を含む分子が有効であることが示され、分子の設計指針が得られた。今後は、他の鉄系基板への適用を検討するとともに、耐久性の評価、耐食性・耐熱性向上のメカニズムの解明を進めていく予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 件)

〔学会発表〕(計 件)

〔その他〕
ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究代表者

中野 美紀 (Nakano, Miki)

研究者番号 : 20415722