

## 論文

## DLCコーテッドゴムの金属との摩擦特性

中村 健太<sup>\*1)</sup> 藤邨 克之<sup>\*2)</sup> 村木 正芳<sup>\*3)</sup>

## Friction characteristics of DLC coated rubber used AISI 52100 steel under un-lubricated condition

Kenta Nakamura<sup>\*1)</sup>, Katsuyuki Fujimura<sup>\*2)</sup>, Masayoshi Muraki<sup>\*3)</sup>

Friction characteristics of DLC coated rubber and an AISI 52100 steel ball were studied with a ball-on-disk type tribo-tester. Experiments were conducted under a sliding speed of 0.1m/s and a load of 0.5N. When the coefficient of friction  $\mu$  was plotted against coating conditions, the  $\mu$  of DLC coated rubber was shown to be lower than the substrate. And, it was also found that friction characteristics of DLC coated rubber depended upon the type of rubber. The result of a tribo-test suggested that friction becomes lower because there is not wear of the DLC film. Since adhesive friction can be reduced by DLC coating, it is thought that friction became reduced by coating a rubber surface with DLC. Moreover, it was found that the difference in substrate influences the form of the rubber surface after DLC coating. It was suggested that the change of surface form results in the difference of frictional force based upon hysteresis.

キーワード: ダイヤモンドライクカーボン, ゴム, 摩擦特性

Keywords: Diamond-like carbon (DLC), Rubber, Friction characteristics

## 1. はじめに

油空圧機器や制御機器の駆動部には、ゴム製シール材が使用されており、密閉されるガスや流体の化学的性質によってゴムの材質が決められ、求められる性能により形状が決定される。一般には、ゴムは摩擦抵抗が大きいため、潤滑剤が使用され、例えばOリングの潤滑状態は、Oリングと金属が直接接触する部分と潤滑剤が介在する部分が混在する混合潤滑状態であるために、潤滑油やグリースが摩擦抵抗低減の目的で使用される。

近年の地球環境保護と省エネルギー化の観点から、ゴム表面にDLC (Diamond-like Carbon) をコーティングし、直接接触部における摩擦抵抗を小さくすることや、DLCをコーティングする事で、潤滑油やグリースを使用せずに、使用時と同等の摩擦特性を得たいとの要望がある。

そこで本報では、DLCを成膜したゴム(以下、DLCゴム)と金属との摩擦係数の測定と、摩擦前後の試料の表面観察・分析を行って、DLCの成膜とゴム基材の種類が摩擦特性に及ぼす影響を調査した結果を報告する。

ところで、DLCと金属の摩擦特性について論じた報告は多数あるが、ゴムに関してはゴムへのDLCの成膜方法に関するものは多いが、DLCゴムの摩擦特性について調べた研究は少ない。近年では、マグネトロンスパッタリング法で

DLCをゴムに成膜し、その時の摩擦特性を評価した報告や、化学気相蒸着法によりDLCを成膜し、その時の摩擦特性を評価した報告<sup>(1)(2)</sup>があり、いずれもDLC成膜後の表面に適当なクラックが存在する事が摩擦係数を低くする要因であると述べている。ところが、これらの報告ではクラックが入る事により摩擦係数が低減するメカニズムについては十分に議論されていない。

そこで本報では、ゴムにDLCを成膜する事で表面にクラックが得られる成膜装置を用いて、DLCの成膜と表面のクラックが摩擦特性に及ぼす影響を中心に考察を加えた。

## 2. DLCゴム

2.1 ゴム用DLC成膜装置 ゴム用に開発したDLC成膜装置の外観を図1a)に示す。装置の設置には、装置本体の幅330 mm, 奥行き500 mmの面積と、ガス供給用のボンベを置くスペースがあればよく、また、装置の高さは成膜部を開口した状態であっても2000 mm程度である。また、DLCのコーティング方法は、図1b)にその原理を示す様に、成膜部を所定の真空度まで排気し、そこに任意のガスを充填し、パルス電圧を印加してガスをプラズマ化させ、被成膜物の表面に原料ガス由来の膜を成膜させる化学気相蒸着法(以下、CVD法)である。

2.2 試験片 硬度はいずれもA60(デュロメータタイプA)に調整したニトリルゴム(以下、NBR)とエチレンプロピレンゴム(以下、EPDM)、シリコーンゴム(以下、SiR)をゴム基材として、原料ガスにアセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)を用いて

事業名 平成24年度 共同研究

\*1) 機械技術グループ

\*2) セントラル技研工業株式会社(関東学院大学大学院)

\*3) セントラル技研工業株式会社(湘南工科大学)

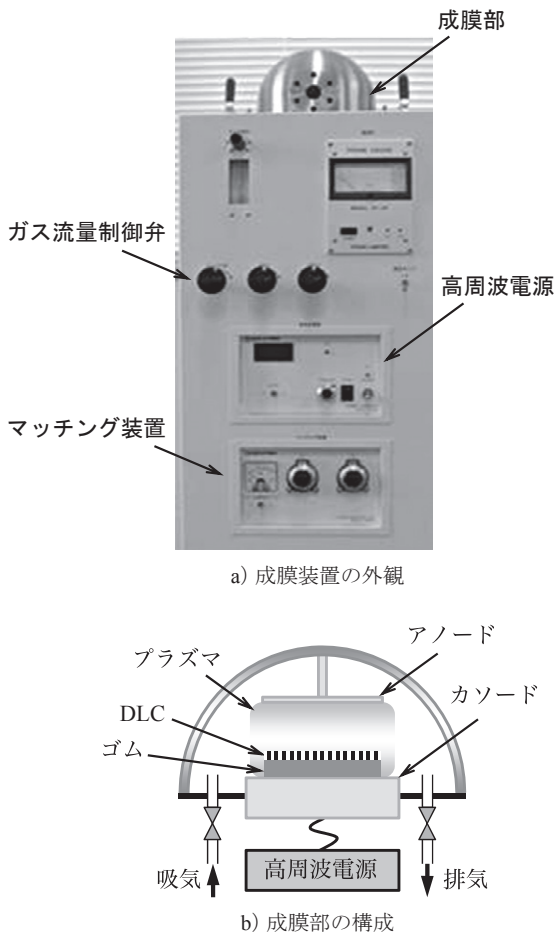


図1. 成膜装置の外観と成膜部の構成

DLCを成膜した。

成膜条件は、基材となるゴムを、エタノールを染み込ませた布で脱脂、洗浄し、ゴムを真空槽に入れ脱気、乾燥を行い、アルゴンガスを用いたボンバード処理を5分間行い、その後DLCを成膜した。なお、NBRの成膜時に、同時に成膜(30分間)したシリコンウェハの走査型電子顕微鏡(以下、SEM)による断面観察の結果、100~200 nmのDLCがコーティングされている事を確認した。

**2.3 試験片の表面のラマン分光分析と形状観察** 図2はNBRとSiRの基材とDLCゴムのラマンスペクトルである。まず、いずれの基材においても、1380  $\text{cm}^{-1}$ と1580  $\text{cm}^{-1}$ 付近にピークが認められ、これはゴムに充填されているカーボンブラック由来のピークと考えられる。また、SiRには1250  $\text{cm}^{-1}$ と1400  $\text{cm}^{-1}$ にピークが認められるが、これは充填されているシリコン由来のピークと考えられる。一方、DLCをコーティングすることで、基材に由来するピークが消失し、DLCに特有な1300  $\text{cm}^{-1}$ から1600  $\text{cm}^{-1}$ にかけてブロードなピークが現れた。

図3はDLCのコーティングによる表面形状の変化を、自然長に対して52%の引張りを作用させた状態のSEMによる二次電子像である。摺動時には表面は摺動方向と逆方向に引っ張られた状態なので、摺動時にボールと接触しているDLCゴムの表面に近い状態を再現するために、引張りを

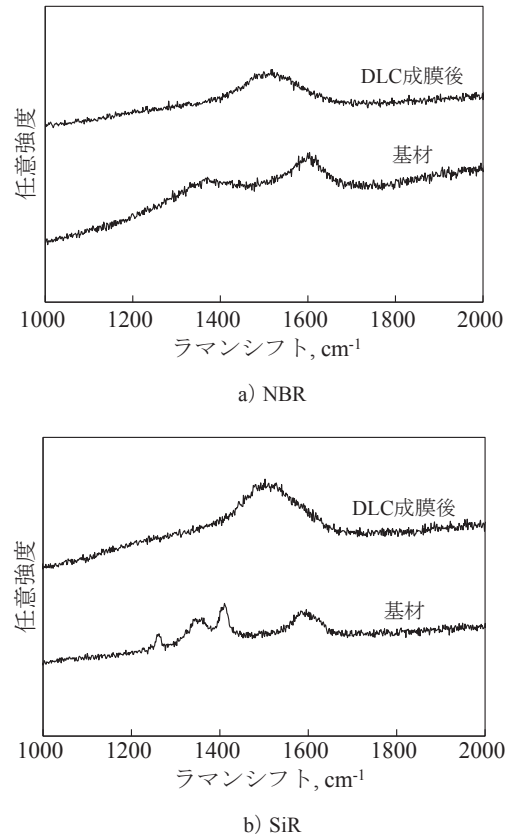


図2. 基材とDLCゴムのラマンスペクトル

基材	未処理	DLC成膜後
NBR		
SiR		

図3. 成膜前後のゴムの表面形状

作用させた。NBRとSiRを比較すると、いずれの表面にも1 $\mu\text{m}$ 程度のセグメントが密集した大きいセグメントが存在しており、両者の違いは大きいセグメントの分布にある。即ち、NBRはセグメントが散漫に存在しているのに対して、SiRではセグメント同士が密に存在していることがわかる。なお、EPDMを対象に行った同様の観察では、NBRと同様にセグメントが散漫に存在していた。

### 3. DLCゴムの摩擦特性

**3.1 摩擦試験** DLCゴムと金属ボール(AISI 52100)の摩擦係数は、ボールオンディスク型摩擦試験機を用いて測定した。試験は、ボールを鋼製のディスクに貼り付けた基

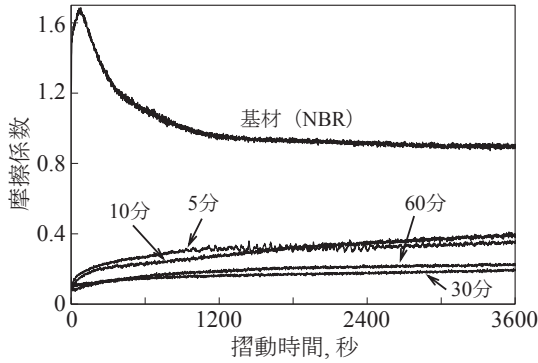


図4. 成膜の効果と成膜時間が摩擦特性に与える影響

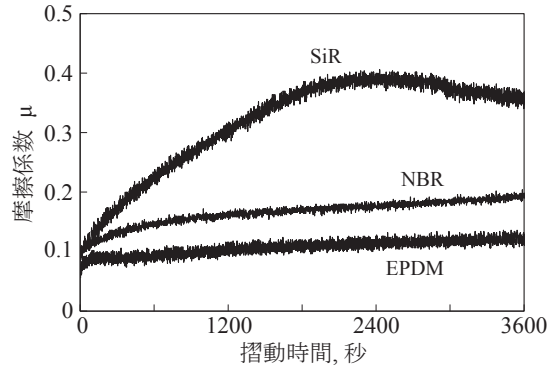


図5. 基材の種類が摩擦特性に与える影響

表1. NBRを基材とした場合に成膜時間が表面形状に与える影響

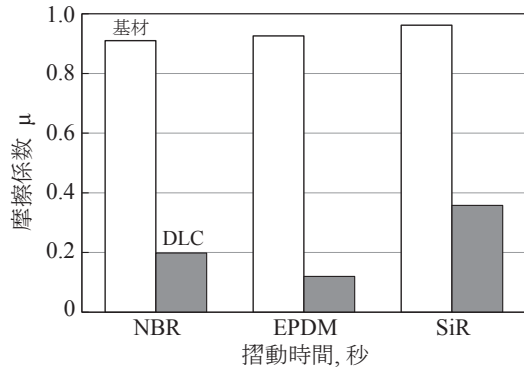
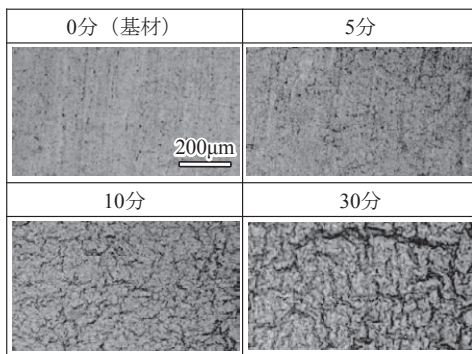


図6. 基材とDLCゴムの摩擦係数の比較

材あるいはDLCゴムに所定の荷重で押し付けた状態で、ゴムを回転させることで行った。荷重は0.5N，相対湿度は50%，接触部での周速は0.1 m/s (100 rpm) とし，潤滑剤を供給しない完全ドライ条件で1時間の試験を行った。

**3.2 成膜の効果** 図4には、NBRを基材としたDLCゴムの摩擦係数 $\mu$ の時間推移を示す。図中には基材の $\mu$ も合わせて示しているが、試験開始直後から $\mu$ は1.0を超える値を示し、その後最大値を示して徐々に低くなり、1200秒付近から1.0程度の $\mu$ で安定した挙動を示す。一方、DLCゴムは、試験開始直後から0.1程度の $\mu$ となり、その後漸増して試験終了に至る。

ここで、成膜時間に着目すると、成膜時間5分の試験片では、1000秒付近から $\mu$ の増減の幅が大きくなる事がわかる。ところで、成膜時間ごとの表面の様子を表1に示すが、5分の成膜ではその表面形状は基材と同様で、DLCの膜厚は薄いと考えられる。つまり、5分の試験片ではゴムとの接触が生じたために $\mu$ が大きく増減したと考えられる。一方、成膜時間が長くなることで、 $\mu$ の増減は小さくなり、30分の試験片では試験終了時の $\mu$ は0.15程度の値となる。ところで、60分の試験片では試験終了時の $\mu$ は30分よりも高くなる。さらに、成膜時間を120分、180分とした場合でもこれらの値と同程度であったので、30分程度の成膜により摩擦特性が向上するDLCを成膜できると考えられる。

**3.3 基材の影響** 基材となるゴムの種類を変えた場合に得られる摩擦係数 $\mu$ の時間推移を示したものが図5であ

る。なお、試料のDLC成膜時間は30分とした。





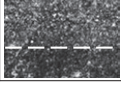
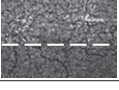
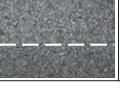
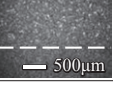
まず、EPDMの $\mu$ の変化の傾向はNBRと同様で、EPDMの方が試験時間を通して $\mu$ が低い。一方、SiRを基材に用いた場合、初期の $\mu$ はNBRやEPDMと同程度であるのに対し、摩擦距離の増大に伴って1800秒付近まで $\mu$ が増大し、その後最大に達し、漸減しながら試験終了に至る。

図6は試験終了直前の $\mu$ をそれぞれの基材と比較したものである。基材の $\mu$ はいずれも0.9程度で同じであるが、DLCゴムでは明らかに違いがあり、EPDMを基材とした場合が最も低く0.1強、SiRを基材とした場合が最も高く0.4弱の値である。

**3.4 摩耗特性** 試験終了後のボールと、基材(NBR)、DLCゴムの摩耗痕周辺の金属顕微鏡写真を表2に示す。ゴム試験片の写真は点線より上が摩擦面、下が非摩擦面である。まず、基材(NBR)は摩擦により著しく摩耗が進行しており、ボール表面にはDLCとゴムの混合物と考えられる凝着物がある。一方、DLCゴムではDLCの摩耗が支配的で、図中の光沢のある部分が摩耗部である。また、摩耗の程度は基材の種類により異なる。まず、EPDMにおいてはほとんど摩耗痕が見られず、ボール側には摺動方向に微小な傷が見られる。次いで、NBRにおいては摺動方向に連続的な摩耗が生じ、ボール表面には摺動方向に凝着物や傷が存在する。最後に、SiRはNBRに比べて摩耗が少なく、ボール表面に摺動方向の傷もない。



表2. 摩擦試験後の摩擦面

	基材	DLCゴム		
	NBR	NBR	EPDM	SiR
ボール				
ゴム				

## 4. 考察

4.1 ゴムと金属の摩擦機構 弾性体と金属の摩擦機構について述べる。潤滑剤が介在しない条件で摺動させた場合、式(1)に示すように、弾性体と金属の凝着摩擦と弾性ヒステリシスが摩擦の要因となる。ここで、式(2)は弾性体をDLCゴムとした場合の式(1)の凝着項である。

$$F = \alpha F_{adh} + (1 - \alpha) F_{hys} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$F_{adh} = \beta F_{DLC} + (1 - \beta) F_{rub} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中、Fは接触部全体の摩擦力、Fadhは凝着による摩擦力、Fhysは弾性ヒステリシスによる摩擦力、FDLCはDLCとの接触部における凝着摩擦力、Frubはゴムとの接触部における凝着摩擦力、 $\alpha$ は凝着部の接触部に占める割合、 $\beta$ はDLCでの接触割合である。つまり、DLCゴムと金属との接触を考えた場合、摩擦力は、表面の変形を無視できれば、接触部での摩擦力は $\beta$ 、FDLC、Frubで決まり、変形のみを考慮する場合は、Fhysで決まる。

ところで、Fhysは弾性体の損失正弦と貯蔵弾性率に依存しており、損失正弦が大きいほど、あるいは貯蔵弾性率が小さいほど摩擦力が大きくなる事が知られている<sup>(3)</sup>。ここで、試験における回転数は100 rpmであり、任意の摩擦面に摩擦が作用するのは1.6秒に1回であり、損失正弦の基材間の違いは無視できると考えられる。また、貯蔵弾性率と接触部におけるゴムと金属の接触体積には比例関係がある事が知られている<sup>(3)</sup>。

4.2 凝着摩擦に基づく摩擦特性 図4のように、DLCを成膜する事で基材に比べて摩擦係数が小さくなるのは、凝着力の関係がFDLC < Frubとなるからである。一方、同図で5分と30分のデータを比較すると、表1に示した様に、5分の成膜時間ではゴム表面に十分なDLCが形成されておらず、ゴムと金属の接触割合が30分の場合に比べて高くなり、1000秒あたりから $\mu$ の増減の幅が大きくなったと考えられる。すなわち、DLCが部分的に摩耗した事で接触面において $\beta$ が小さくなり、凝着力の大きいゴムとの接触が部分的に生じ、スティック・スリップが発生したと考えられる。

ここで、同一表面形状をもつNBRとEPDMの摩擦特性の違いに着目すると、硬さと形状が同じであることから、式(1)の弾性ヒステリシスの項を無視できるとすれば、NBRとEPDMの摩擦特性の違いは式(2)により説明できる。す

なわち、表2より、NBRはEPDMに比べて摩擦が進行しており、ゴムとの接触割合が高い状態となったために、 $\beta$ が小さくなり摩擦係数が高くなったと考えられる。

4.3 弾性ヒステリシス損失に基づく摩擦特性 ところで、SiRの摩耗はNBRよりも少ないにもかかわらず摩擦係数はSiRの方が高い。つまり、上述したような凝着摩擦ではこれらの摩擦係数の違いを説明できないのである。ここで図3より、金属球との接触時にはSiRの表面はNBRに比べて接触面積が大きくなる事が予測される。つまり、式(1)の弾性ヒステリシス項を無視する事ができなくなる。すなわち、金属球のDLCゴムとの接触体積が大きいので、貯蔵弾性係数が大きくなり、弾性ヒステリシスが大きくなる。したがって、SiRのFadhはNBRよりも小さいにもかかわらず、摩擦係数が大きくなったと考えられる。

4.4 DLCゴムの摩擦低減機構 DLCゴムと金属球の摩擦特性を理解するには、凝着摩擦に加えて弾性体特有の摩擦因子である弾性ヒステリシスを考慮すべきである。即ち、DLCの成膜はFadhに、材質はDLCとの密着性と成膜後の形状に基づくFhysに影響を与えると考えられる。よって、成膜後に平滑な表面でクラックが発生することで式(1)の $\alpha$ を小さくでき、DLCを成膜することでFadhが小さくなり、接触部全体の摩擦力を小さくできたと考えられる。

## 5. おわりに

汎用的な3種類のゴム基材(ニトリルゴム, エチレンプロピレンゴム, シリコンゴム)にCVD法によりDLCを成膜した時の摩擦特性について、摩擦特性と表面状態を調べた結果、以下の事がわかった。

- 1) ゴム基材にDLCを成膜する事で、ゴムと金属球の摩擦係数を基材に比べて半分以下にできる事がわかった。
- 2) 摩擦特性の改善はDLCをゴム表面に成膜する事で、金属との凝着摩擦が小さくなったためである。
- 3) 低摩擦係数を持続的に機能させるためには、DLCと基材の密着性を高める事が必要である。

(平成25年7月16日受付, 平成25年8月9日再受付)

## 文 献

- (1) Y. T. Pei, X. L. Bui, X. B. Zhou and J. Th. M. De Hosson : "Tribological behavior of W-DLC coated rubber seals", Surface and Coatings Technology, Vol.202, p.1869 (2008)
- (2) Y. T. Pei, X. L. Bui and J. Th. M. De Hosson : "Deposition and Characterization of Hydrogenated Diamond-like Carbon Thin Films on Rubber Seals", Thin Solid Films, Vol.518, pp.S42-S45 (2010)
- (3) 網野直也・内山吉隆・岩井智昭 : 「シリカ配合およびカーボン配合SBRの摩擦機構に関する研究—乾燥面と摩擦—」, 日本ゴム協会誌, Vol.74, No.3, pp.56-61 (2001)