

# 高温用超低摩擦・耐摩耗金型コーティング材の研究 (イオンビームミキシング法による高剥離強度窒化炭素膜の 金型への応用)

名古屋大学大学院 工学研究科  
教授 梅原徳次  
(平成 16 年度研究開発助成 AF-2003009)

キーワード：金型，コーティング，低摩擦，高温，耐摩耗，窒化炭素膜

## 1. 研究の目的と背景

耐熱性に富むエンジニアリングプラスチックの成型用金型では、高温下で耐摩耗性があり、成形材との剥離性に富む、超低摩擦の金型コーティング材が求められている。しかし、従来の化学的な剥離剤では300℃前後の成形温度では耐えられず新しい硬質コーティング膜が求められている。現在の有力な候補材としては、CVD法で成膜したDLC膜がある。しかし、剥離しやすく実用化が困難である。申請者らは、270℃以上の高温環境下においては0.026という無潤滑下では考えられない超低摩擦を、イオンビームミキシング法により合成した窒化炭素膜と窒化ケイ素の摩擦において得ている。この成膜法では、基板と膜のイオンビームによるミキシングが行われるため剥離強度が著しく高いことが報告されている。

本研究では、付着力を低減するコーティング膜の開発指針を明らかにするためにゴム材料の金型への付着メカニズムを表面エネルギーの観点から明らかにした。また、高温用超低摩擦・耐摩耗金型コーティングとして窒化炭素膜の可能性を明らかにするために種々の湿度を有する大気中での摩擦係数を明らかにしその可能性を検討した。

## 2. ゴム材料の金属への付着メカニズム

### 2・1 付着力と表面エネルギーの測定方法

ゴムと鋼の付着特性を評価するために付着試験装置の概略図を図1に示す。ステッピングモータ駆動のボールねじの送り装置に球状の鋼試験片を取り付け、ロードセル上に固定された板状のゴム試験片に対して付着試験を行う。付着試験は球試験片をゴム試験片に一定荷重(1N)に達するまで押し込み、接触状態を一定時間(90sec)保持したのち引き離す。この過程で計測された最大引き離し力を両試験片の付着力として評価した。また送り装置にはレーザー変位計が取り付けられており、得られた変位をロードセルのたわみ量で補正し付着試験時の荷重変位特性を記録した。分子間力の評価にはOwens<sup>(1)</sup>らによって提案された表面自由エネルギー測定法を採用した。この手法を用いると分散力成分と極性力成分に由来する2つの表面エネルギー( $\gamma^d$ ,  $\gamma^h$ )を独立かつ定量的に評価することが可能となる。測定には表面エネルギーが既知の2種類の液体試料を用い、これらの液体を表面エネルギー測定対象である固体試料表面に滴下しその接触角を計測する。

図2に接触角測定装置の概略図を示す。固体試料上に滴下した液体試料の微小液滴をデジタルスコープで撮影し、得られた画像を元に液滴を球体の一部と仮定し、幾何学的な関係から接触角を算出する。この接触角の値を

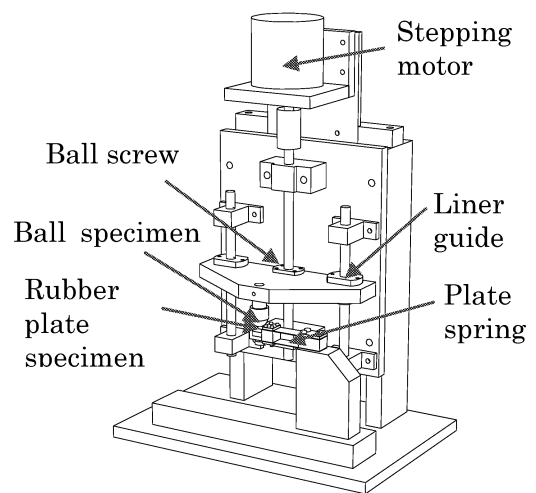


図1 付着力測定装置

Owens らによって導かれた次式に代入し固体表面エネルギーを算出する。

$$1 + \cos \theta = 2 \left[ \frac{\sqrt{\gamma_L^d}}{\gamma_L} \right] \sqrt{\gamma_s^d} + 2 \left[ \frac{\sqrt{\gamma_L^h}}{\gamma_L} \right] \sqrt{\gamma_s^h} \quad (1)$$

ここで、 $\theta$ は接触角、 $\gamma$ は表面エネルギー、下付き文字 L は液体試料、S は固体試料、上付き文字 d は分散力成分、h は極性力成分(双極子相互作用、水素結合成分)を表す。実験では液体試料として水とヨウ化メチレンを用いた。それぞれ液体の表面エネルギーの値を表1に示す<sup>(2)</sup>。

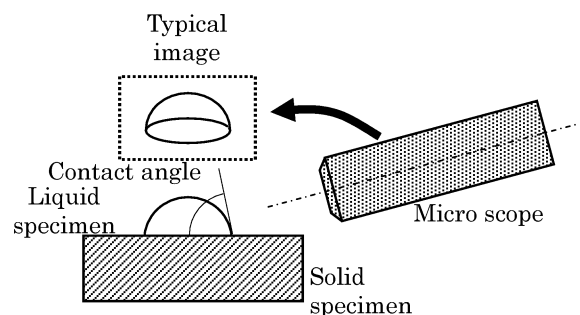


図2 接触角の測定方法

表1 液体試験片の表面エネルギー

	Water	Methylene Iodide
Dispersion component	21.8mJ/m <sup>2</sup>	49.5mJ/m <sup>2</sup>
Polar component	51.8mJ/m <sup>2</sup>	1.3mJ/m <sup>2</sup>
Total	73.6mJ/m <sup>2</sup>	50.8mJ/m <sup>2</sup>

表2 ゴムとコーティング試験片の種類

Rubber	Nitrile rubber (NBR)
	Acrylic rubber (ACM)
	Silicone rubber (VMQ)
	Fluoro rubber (FKM)
Steel	Hydrogenated nitrile rubber (HNBR)
	SUS440C
	TiN coated SUS440C CrN coated SUS440C

表3 接触角から得た表面エネルギーの各成分

	Dispersion force component [mJ/m <sup>2</sup> ]	Polar force component [mJ/m <sup>2</sup> ]
SUS440C	30.6	8.7
TiN	30.2	11.1
CrN	29.2	6.3
NBR-1	25.8	5.0
NBR-2	25.0	3.4
NBR-3	26.4	1.3
VMQ	14.6	0.8
FKM	15.9	3.0
ACM-1	20.9	7.6
ACM-2	22.0	3.0
HNBR-1	22.6	1.1
HNBR-2	27.0	2.2

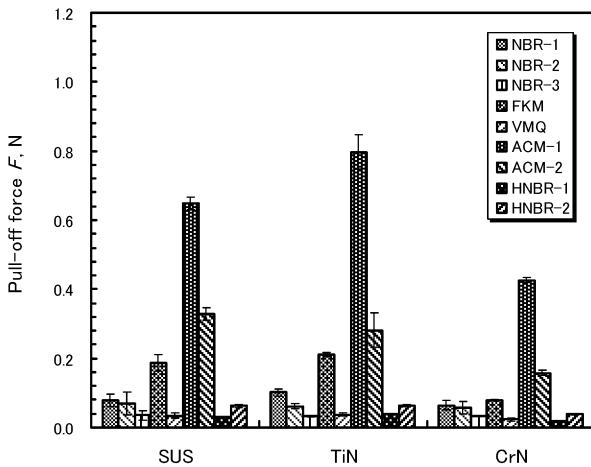


図3 ゴムとコーティング試験片の付着力

## 2・2 付着力と表面エネルギー

付着試験の結果を図3に示す。実験条件は、押し込み荷重1 N、接触状態の保持時間を90 sec、鋼試験片とゴム試験片の相対速度を約0.1 mm/minとした。付着力は最も大きかったアクリルゴムで0.8 N前後、もっとも小さかったシリコンゴムで0.1 N以下の値を取る。表3に表面エネルギーの計算結果を示す。

## 2・3 ゴムとコーティング膜の付着力の影響因子

鋼試験片とゴム試験片の各組み合わせにおける付着仕事  $W_{ad}$  は次式を用いて計算することができる。

$$W_{ad} = 2\sqrt{\gamma_{rubber}^d \cdot \gamma_{steel}^d} + 2\sqrt{\gamma_{rubber}^h \cdot \gamma_{steel}^h} \quad (2)$$

$$W_{ad}^h = W_{ad}^d + W_{ad}^h$$

しかし、付着力と  $W_{ad}^d$  の間に相関関係は見られない。そこで、分散力成分に基づく固体表面エネルギー値をほぼ一定とし、極性力成分に基づく付着仕事  $W_{ad}^h$  を変化させた場合、付着力の間にどのような相関性があるかを検証するためニトリルゴム(NBR)を使い実験を実施した。表4に示す3つのNBRは、原料モノマーであるアクリロニトリル(AN)とブタジエンの共重合体であり、共重合組成であるAN量の異なる3種類のゴムを選定した。これらゴムは極性基(-CN)を側鎖に持つANの共重合組成率  $R_A$  を変えたものである。 $R_A$  と表面エネルギーの各成分 ( $\gamma^d, \gamma^h$ ) に対する影響を検証した実験結果を図4に示す。ANの共重合率の増大に伴って極性力成分が大きくなっていることがわかる。また、極性力成分に基づく  $\gamma^h$  とゴム/鋼の付着力には相関関係が見られる。本実験結果より、ゴム/

表4 ANの割合を変えたNBR

	Acrylonitrile (AN)	Butadiene
NBR-1	41%wt.	59%wt.
NBR-2	34%wt.	66%wt.
NBR-3	18%wt.	82%wt.

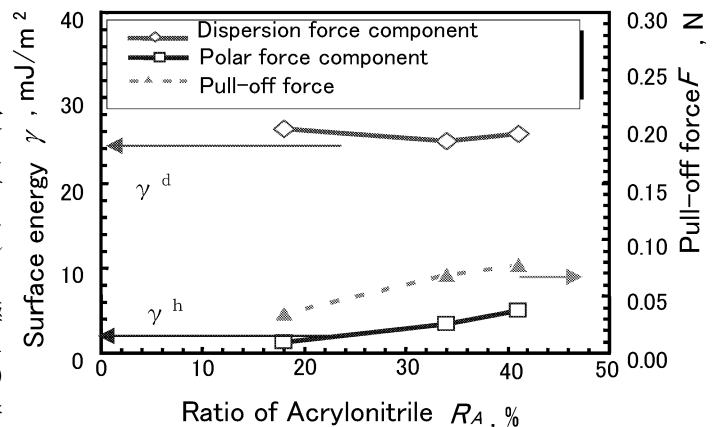


図4 ANの割合に伴う表面エネルギーの各成分と付着力の変化

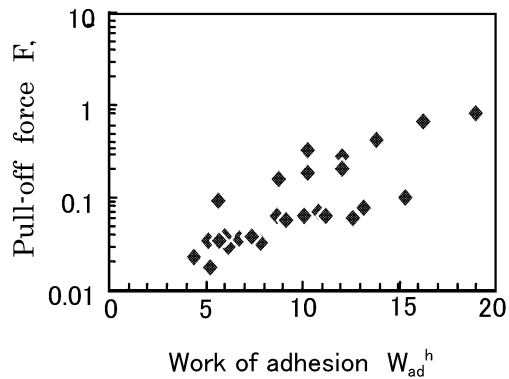


図5 付着力に及ぼす表面エネルギーの極性基成分に由来する付着仕事の影響

鋼の付着においては、材料表面における極性力成分（水素結合、双極子相互作用）の相互作用が重要な影響を及ぼすことが予想される。この知見を踏まえ、図5に示す如く、付着力と表面エネルギーの極性力成分に由来する付着仕事  $W_{ad}^h$  の関係を表3に示すゴム/鋼について整理した。付着力と  $W_{ad}^h$  に相関性が見られることがわかる。以上の結果より、コーティング試験片のゴムに対する付着力を低減させるためには、表面エネルギーの極性基成分が小さい材料のコーティング試験片を選択することが必要である事がわかる。

### 3. 高温化における窒化炭素膜の摩擦特性

#### 3・1 高温下でのピンオンディスク型摩擦実験

CNx 膜とはアモルファス状の窒化炭素膜であり、窒素雰囲気下で摩擦係数が 0.01 以下を示すなど優れたトライボロジー特性を持つ非常に興味深い材料である。

しかし、窒素雰囲気下において発現する超低摩擦現象は、大気下や酸素雰囲気下では発現せず、摩擦係数は 0.15 程度である。一般的な機械は大気中で使用されることが圧倒的に多いため、大気中での低摩擦が望まれる。

これまでの研究で、大気中での CNx 膜と  $Si_3N_4$  球のすべり試験において、常温 (25 °C) では低摩擦ではないが、加熱することにより大気中でも低摩擦現象が発現することが報告されている<sup>(3)</sup>。本研究では、CNx 膜の摩擦摩耗特性に及ぼす雰囲気大気の相対湿度と加熱温度の影響を明らかにし、金型への適応を目的とし、湿度を制御した大気中でピンオンディスク摩擦実験を行い、摩擦係数と比摩擦量に及ぼす CNx 膜基板温度の影響を明らかにする。

実験装置の模式図を図6に示す。回転ステージを任意の温度に設定することが可能である。使用した CNx 膜はイオンミキシング法によりカーボンと Ar のイオンビームスパッタコーティングしながら、窒素イオンをダイナミックミキシングし成膜した。相手球として直径 8mm の窒化ケイ素球を使用した。

温度条件は実験開始から終了まで一定とした。その他の実験条件は、ステージの回転速度 120 r p m、回転半径 1.5mm、すべり速度 0.018m/s、垂直荷重 1.0N である。5000cycles で実験を終了した。摩擦係数が安定したこと、試験後に摩擦量を計測することを考慮した。雰囲気条件は湿度の異なる実験室大気下 (40-50, 60-70%RH) である。また、乾燥空気 (5%RH 以下) の吹き付けによって、低湿度条件で実験した。

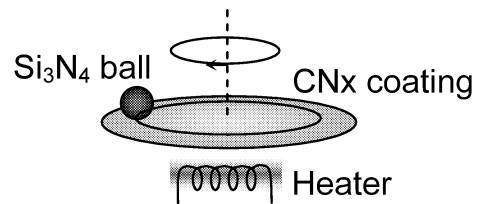


図6 高温下における窒化炭素膜の摩擦試験装置

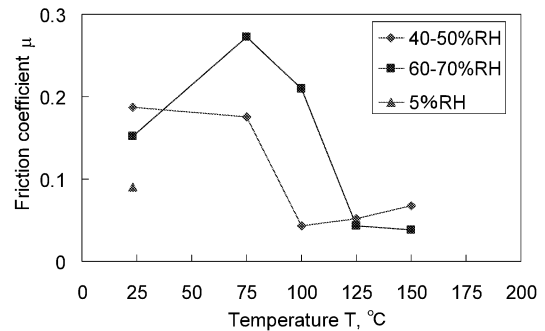


図7 窒化炭素膜と窒化ケイ素球の摩擦係数に及ぼす湿度と基板温度の影響

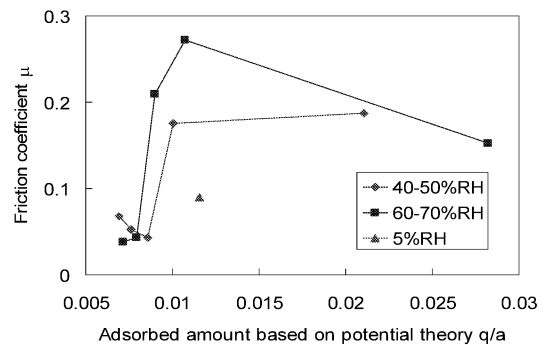


図8 ポテンシャル理論に基づく水分子吸着量と摩擦係数の関係

#### 3・2 窒化炭素膜と窒化ケイ素球の摩擦係数に及ぼす湿度の基板温度の影響の実験結果及び考察

図7に、異なる湿度条件における温度と試験終了前 1000 サイクルの摩擦係数の平均値の関係を示す。図より、加熱により低摩擦 (摩擦係数 0.05 程度) となること、及び雰囲気湿度により低摩擦が発現する温度が低下することが分かる。ここで、加熱により何が変化したか考える。

ステージを加熱することで摩擦部付近の雰囲気温度もステージとほぼ同じ温度になることが予測されるが、温度が上昇するだけでは相対湿度が低下するだけであり、水蒸気分圧には変化がない。したがって、ステージを加熱することにより変化するの CNx 膜に吸着する水分子量ではないかと考えられる。そこで、ポテンシャルエネルギーに基づく吸着理論式、FHH 式<sup>(4)</sup>

$$q/a = [-RT \ln(p/p_s)]^{-1/r}$$

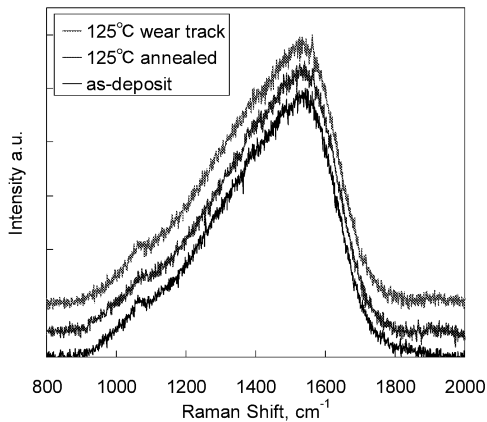


図9 摩擦試験後のCNx膜のRaman分光分析結果

(a は定数, p は圧力,  $p_s$  は飽和蒸気圧,  $r=2$  を適用) を用いて  $q/a$  を計算し, 摩擦係数との関係を図8に示す. 5%RH の乾燥大気を吹き付けて実験した条件を除くと,  $q/a$  が 0.01 を下回る付近で急激に摩擦係数が変化していることが分かる. したがって, CNx 膜は水分子の吸着により, 何らかの摩擦係数を増大させる要因が発生し, 加熱による低摩擦はその水分子吸着による弊害が取り除かれたことによるものと考えられる.

また, 摩擦試験後にCNx膜の摩耗痕をAES分析した結果, 窒素雰囲気下での超低摩擦発現時には窒素原子が膜の極表面には存在しないが, 大気下・加熱時における低摩擦発現時には窒素原子の含有率に変化がないことが分かった.

さらに, 摩擦試験後にCNx膜の摩耗痕をRaman分光法で分析した結果を図9に示す. この分析により, CNx膜の結晶構造は大気下での加熱および摩擦によって変化しないことが分かった.

これらの分析により, 大気下での加熱による低摩擦は, CNx膜そのものの組成や結晶構造の変化による現象ではないと考えられる.

#### 4. 結言

付着力を低減するコーティング膜の開発指針を明らかにするためにゴム材料の金型への付着メカニズムを表面エネルギーの観点から明らかにした. また, 高温用超低摩擦・耐摩耗金型コーティングとして窒化炭素膜の可能性を明らかにするために種々の湿度を有する大気中での摩擦係数を明らかにしその可能性を検討した. 得られた主な結果を以下に示す.

- (1) ゴム試験片と鋼試験片の付着試験および表面エネルギー測定を行った. その結果, ゴム/鋼間の付着力と, ゴムと鋼の表面エネルギーの極性力成分に起因する付着仕事  $W_{ad}^h$  との間に指数関数的相関性が有ることが明らかになった.
- (2) 異なる湿度の大気下における加熱摩擦試験により,  $\mu=0.05$  程度の低摩擦が発現する温度が異なることが明らかになった.

また, 低摩擦現象を発現したCNx膜の摩耗痕をAES及びRaman分光法を用いて分析し, 摩擦前後で原子組成及び結晶構造の変化がないことを確認した

#### 参考文献

- (1) Owens D. K. and Wendt R. C., *J. Appl Polym. Sci.*, 13, (1969), pp.1741-1747.
- (2) Ishii, T. et al., *Handbook of Technology of Wettability (in Japanese)*, (2001), Techno-systems
- (3) Kato, K., Umehara, N., Adachi, K., *Wear*, 254(2003), pp.1062-1069.
- (4) Frenkel, J., *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford University Press, London (1946)