

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011 ~ 2012

課題番号：23760695

研究課題名（和文）

材料表面の機械特性制御による高分子ガスケット／シリンダー間の無潤滑しゅう動の実現

研究課題名（英文）

Realization of non-lubricated sliding between polymer gasket and cylinder by using controlling surface mechanical property of material

研究代表者

上坂 裕之 (KOUSAKA HIROYUKI)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：90362318

研究成果の概要（和文）：注射器やショックアブソーバなどのシリンダー型しゅう動機器において、高分子ガスケットとシリンダー内面間を無潤滑かつ低抵抗でしゅう動させる技術が望まれてきた。そこでそれらの円筒状しゅう動部に対して、我々が従来開発してきた3つの要素技術（I. 高密度プラズマ処理によるガスケット材料表面の高弾性率化、II. PFPE 塗布と紫外線照射による高分子材料表面のフッ化、III. シリンダー内面への高速DLC成膜）を適切に組み合わせて適用し、IV. 摺動部形状（主としてガスケット形状）の最小限の設計変更を行うことで、必要なシール性を維持しながら機器の無潤滑駆動が可能であることを示した。つまりシリンダー型しゅう動機器の無潤滑・低摩擦化のための設計指針を確立した。また、IIIをにおいて成膜ガスの枯渇に左右されずに均一に成膜するためのモニタリング・自動制御技術を確立した。

研究成果の概要（英文）：In cylindrical sliding components such as syringe and shock-absorber, technology to decrease friction between a polymeric gasket and relatively rigid cylinder without using lubricants is required. In this work, we tried to show the possibility of non-lubricated motion of such cylindrical sliding components, where 1. Elastic modulus increase of gasket surface with high-density plasma treatment, 2. Surface fluorination of polymeric gasket using PFPE and UV irradiation, and 3. Internal DLC coating, which had been developed in our laboratory, were considered to be employed. As a result, we successfully demonstrated the smooth motion of non-lubricated plastic syringe (PP barrel vs Thermo-plastic elastomer gasket) by employing 1 and 4. Minimum design change of gasket shape, where seal capability was also satisfied. Furthermore, monitoring technique to achieve uniform distribution in internal DLC coating was established.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，材料加工・処理

キーワード：高分子材料，ガスケット，シリンダー，内面，DLC，しゅう動，フッ化

1. 研究開始当初の背景

高分子ガスケット／シリンダー内面という組み合わせのしゅう動部を有するシリンダー型しゅう動機器において、しゅう動部に要求されるもっとも重要な機能は、しゅう動部が流体をシールしながら適切な摩擦力で

駆動することである。近年、そのようなしゅう動機器類の無潤滑駆動が望まれてきた。

例1：ショックアブソーバの無潤滑化

自動車の乗り心地において重要な役割を果たすサスペンションのショックアブソー

バにおいては、ガスケット（ピストン部）対ロッドガイド内面、オイルシール対ロッド外面が、高分子と金属がしゅう動する（図 1）。近年、油圧の効かない微低速において作動特性を支配する部品同士の摩擦 [トライボロジスト, 54 巻 9 号, 598-603] を最適化するために、ロッド外面への DLC 膜の適用が進んだ。さらにロッドガイド内面へも DLC 膜を施すことで高分子と金属間の直接接触部をなくし、作動油を廃した低環境負荷型・エア駆動ショックアブソーバを実現することが期待されている。

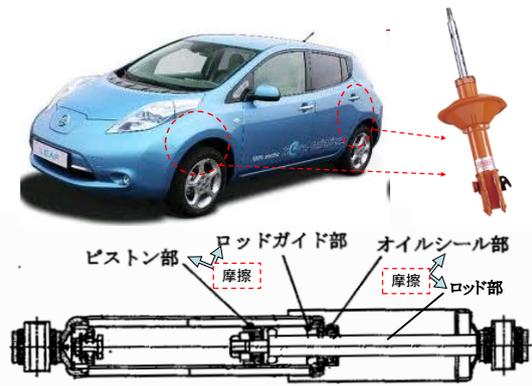


図 1 複筒式ショックアブソーバの摩擦力発生部

例 2：注射器の無潤滑化

図 2 に示すように、従来の注射器ではシリンダー（バレル）の内面に潤滑材としてシリコンオイルが塗布されてきた。しかしながら、シリコンオイルによる薬剤成分の吸着や、剥離したシリコンオイル微粒子の体内への侵入・蓄積が潜在的な問題として指摘されている。これらを根本的に回避するためには、シリコンオイルレスで人体に対して安全な無潤滑注射器の実現が必須である。

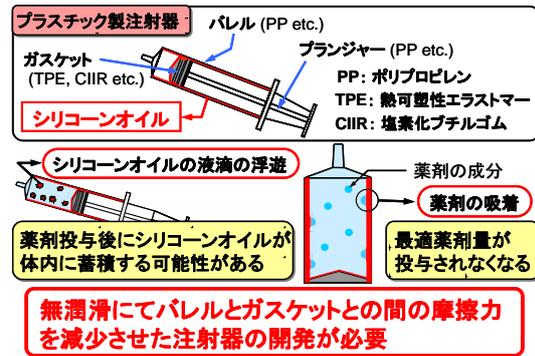


図 2 従来の注射器におけるシリコンオイル使用とその潜在的な問題点

2. 研究の目的

ショックアブソーバーや注射器などのシリンダー型しゅう動機器における“高分子ガスケット/シリンダー内面”間のしゅう動は、従来、油などの潤滑成分の介在下で最適化されてきた。しかしながら近年、環境負荷の低減や生体の安全といった観点から、これらのしゅう動機器の無潤滑駆動が望まれている。そこで本研究では、我々がこれまで開発してきたシリンダー内面への高速 DLC 成膜法、高密度プラズマ処理による高分子材料表面の弾性率制御法、高分子材料表面のフッ化による低摩擦化手法、などの表面機械特性の制御技術を駆使し、高分子ガスケット/シリンダー内面間の無潤滑しゅう動を実現する。また、そのための学術基盤と設計指針を確立する。

3. 研究の方法と成果

(1) 円筒内面に均一に DLC 成膜を行うためのプラズマモニタリング手法の開発

シリンダー内面やシリンジのバレル内面などに対してプラズマを利用してガス原料から薄膜を形成する際には、原料ガスの均一な分散が妨げられて均一な成膜が困難となる場合が多い。円筒状内面にプラズマによる薄膜をコーティングするにあたり、円筒状内面全域に均一に薄膜を成長させるためのプラズマモニタリング手法を開発した。

プラズマ CVD を用いて円筒状内面に均一

な膜厚で成膜するためには原料ガスを内面全体に均一に存在させる必要がある。円筒端の開口部からの拡散によるガス供給の速度に比して、プラズマによるガス分解・消費速度が遅い場合には、ガスの分布がプラズマのあり・なしにほとんど影響を受けず、常に均一となる。一方、円筒形状を長尺化、小径化したり、プラズマを高密度化すると、相対的にプラズマによるガス分解・消費速度が速くなり、均一なガスの分散が阻害され薄膜が均一に形成させることが著しく困難となる。しかしながら従来、円筒内で原料ガスが均一分散できているかどうかをモニタリングする簡易な手法がないために、トライアルアンドエラーによる条件出しを無駄に多く繰り返して、成膜結果が均一になる条件を探すより他に手段がなかった。

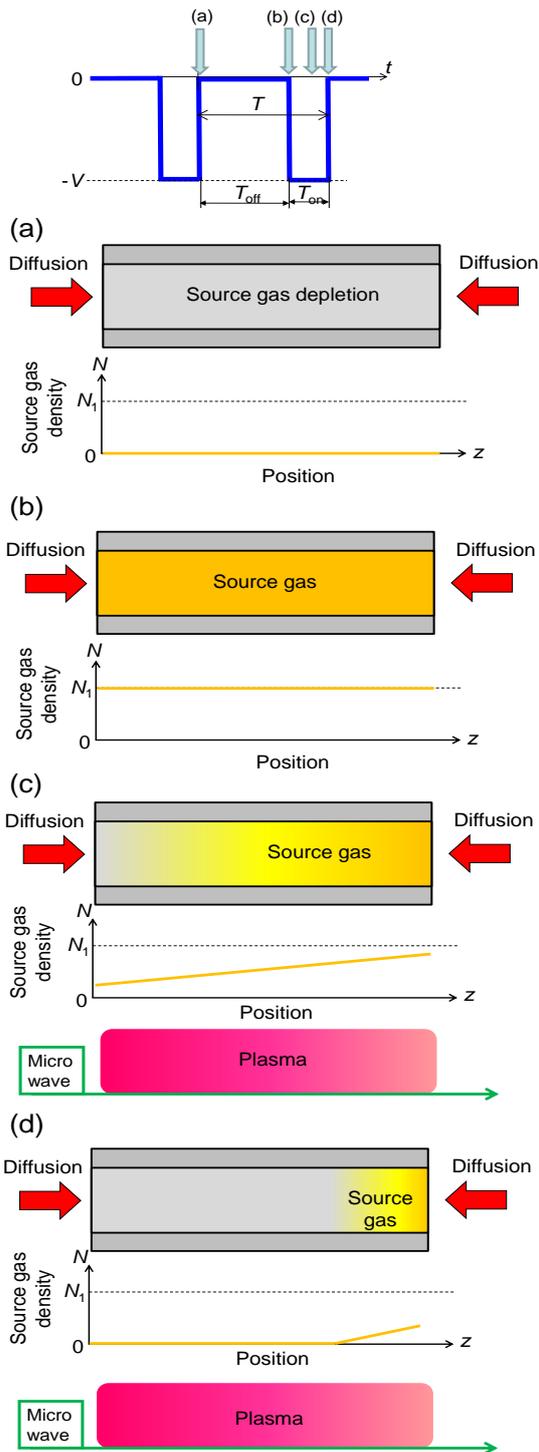


図3 高密度パルスプラズマによる原料ガスの枯渇-拡散繰り返しかえし成膜の概略図。プラズマは図中の左側が濃く、右方向に行くにつれて薄くなる場合が仮定されている。(a)高密度プラズマによりガスが枯渇した状態(プラズマオフ直後)、(b)プラズマオフ時間を経てガスが均一に拡散した状態、(c)プラズマ(軸方向に濃度分布あり)を点火しガスが消費され始めた状態、(d)オン時間中にプラズマ密度の大きいマイクロ波導入側が枯渇した状態。

一に成膜を行うには、プラズマ点火中にガス供給速度より圧倒的に速い速度で原料ガスを使い切って枯渇させ、その時点でプラズマを消し、再び円筒内面全体に原料ガスが均一に分布することを待ってからプラズマを再点火することが有効である(図3)。本アイデアは J. Segner らが、J. Segner, Mater. Sci. Eng., A 140 (1991) 733-740.において示したものである。我々も自らが開発したマイクロ波方式の内面 DLC 成膜装置に本アイデアを適用してその有効性を確認した。しかしながらプラズマの最適なオン・オフ時間を知るには、網羅的に実験を行って最適な値を追い込む必要があり、実用上必ずしも有用なアイデアであるとは言えなかった。そこで本研究では、プラズマ発光の観察から最適なプラズマのオン・オフ時間を簡単に決めることを試みた。具体的には、DLC の原料ガスとなるメタンと Ar の混合ガス中でプラズマを生成して DLC 成膜を行う際に、Ar の発光と原料ガス由来の C₂ の発光の強度比から原料ガスの枯渇挙動を観察した。

DLC 成膜及びプラズマ発光の観察には図4の装置を用いた。本装置内では、チャンバ下部の石英窓上に設置された中空部を有する部材の内面に沿ってマイクロ波が伝搬し(図5)、プラズマが生成される(論文①, ③)。マイクロ波とバイアスがパイプ部材に重畳印可され、内面近傍に形成されるプラズマ-シース境界に沿ってマイクロ波が伝搬し高密度プラズマが生成維持される。

本研究では 1/4 ステンレス管(長さ 50 mm)の内面に表1の条件で DLC 成膜を行った。それに先立って、プラズマ ON 時間が 3.2ms

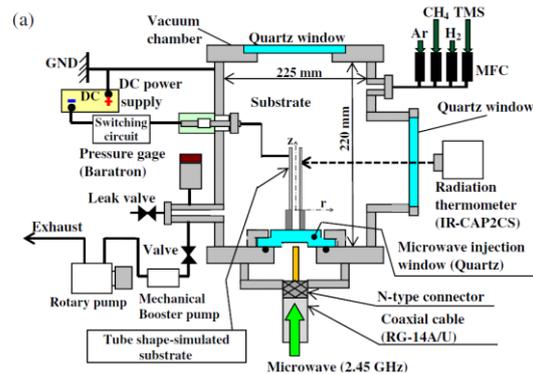


図4 マイクロ波方式内面 DLC 成膜装置の概略図。

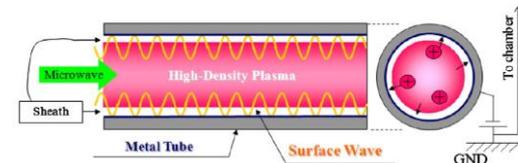


図5 本実験で使用したプラズマ生成法の模式図。

表1 DLC 成膜時のプラズマ生成条件

Gas flow	Ar, CH ₄ , TMS=14, 2, 0.2 sccm
Microwave(2.45 Hz) Peak power	1 kW
Pulse Frequency	10 Hz
Duty ratio	0.5, 1.6, 3.2, 4.0 % (Plasma-on time T_{on} =0.5, 1.6, 3.2, 4.0 ms, Plasma-off time T_{off} =99.5, 98.4, 96.8, 96.0 ms)
Substrate bias	-200 V
Pressure	80 Pa
Deposition time	120 min

となる条件において、内面で生成されるプラズマの C₂ と Ar の発光を高速度カメラと光学フィルターを用いて撮影した。パイプ下端から $z=15, 25, 35, 45$ mm の位置に微細穴 (直径 0.4 mm) が加工されており、そこから漏えいする発光により内部の発光がわかる。図 6 に高速度カメラにより撮影された画像を示す。本装置ではマイクロ波とパルスが重畳印可される期間にプラズマが内面で生成維持されるため、その期間に同期させて撮影を行った。図 7 と図 8 に 1 パルス中における Ar と C₂ の発光強度の変化を示す。図より明らかなように、膜に取り込まれない Ar の発光強度は 1 パルス中にほぼ一定であるのに対し (図 7), C₂ の発光強度は時間とともに減少しやがて一定値に落ち着いた (図 8)。C₂ の発光が一定値となるのは、形成された DLC 膜の Ar イオンによるスパッタリングにより C₂ が生成しているためである。従って一定値に落ち着くまでに C₂ の発光強度が減少している時間は、気相の原料ガスから生成される C₂ が減少していると考えられるため、C₂ の発光強度が一定値に落ち着くまでの時間が原料ガスの枯渇時間であると分かった。その結果、本実験では、図 8 よりガス枯渇時間が 1.6 ms と判断された。

次に、プラズマ ON 時間をガス枯渇時間より短い 0.5ms, ガス枯渇時間 1.6 ms, ガス枯渇時間より長い 3.2 ms, 4.0 ms として成膜実験を行った。つまり表 1 の 4 条件で DLC 成膜を行った。その結果、プラズマ ON 時間をガス枯渇時間と同じにした場合において、成膜レートが最も高く、軸方向の膜厚分布のばらつきが少なかった (図 4)。従ってこの実験条件においては、プラズマ ON 時間をガス枯渇時間と同じ 1.6 ms にすればよいと判断された。即ち、成膜実験を繰り返すことなくプラズマ発光の観察結果から最適なプラズマ ON 時間が決められることが示された。尚、過去に実験条件を網羅的に振って定められた最適なプラズマ ON 時間は 3.2ms であった。この時の膜厚の軸方向ばらつきが ±14% であったのに対して、本実験でプラズマ ON 時間をガス枯渇時間と同じ 1.6 ms にした場合には、膜厚の軸方向ばらつきが ±2 % にまで減少さ

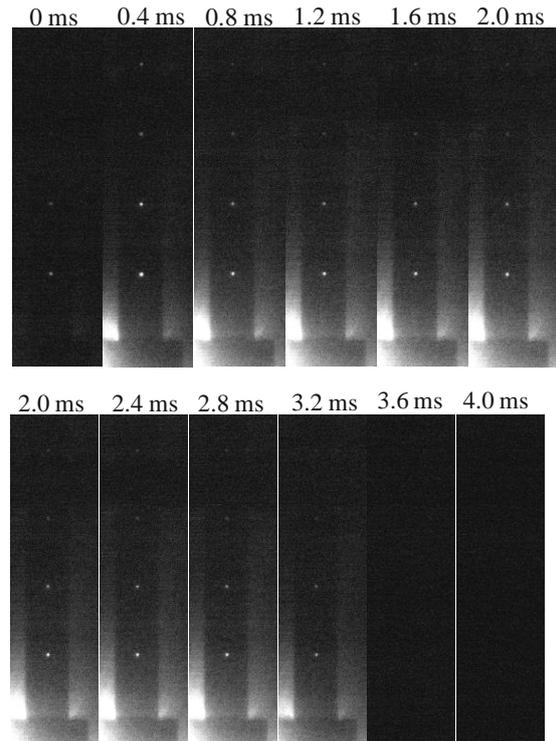


図 6 パイプ側面の微細孔(直径 0.4 mm)からの漏えいする発光を 465-475 nm のバンドパスフィルターを通して高速度カメラにより撮影した図。1 パルス(3.2 ms)中の C₂ 分子の発光の時間変化が捉えられている。パイプ下端より 15, 25, 35, 45 mm の位置で撮影した。

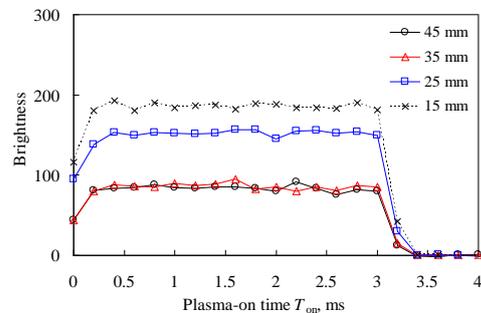


図 7 1 パルス中の Ar 発光強度の時間変化(プラズマ点灯時間 3.2 ms)

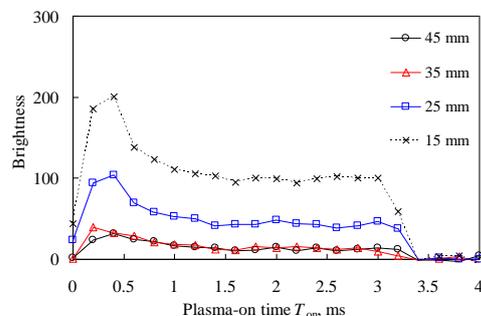


図 8 1 パルス中の C₂ 発光強度の時間変化(プラズマ点灯時間 3.2 ms)

せることができた。

次に、同じ条件でプラズマ ON 時間をガス枯渇時間より長くとり (3.2 ms), プラズマ OFF 時間を 200 ms から短くしていきながらプラズマ発光の観察を行ったところ, パイプ中央部 ($z=25$ mm) で観察した C_2 発光より同定されるガス枯渇時間は, 図 10 のようにプラズマ OFF 時間が 100 ms を下回ったところから減少し始めた。これは, プラズマ OFF 時間がガスの再充填にかかる時間を下回ったため, その点 ($z=25$ mm) の原料ガス分圧がプラズマ OFF 時間中にチャンパー中のガス分圧まで回復しきらず, その結果原料ガスが枯渇するまでの時間が短くなったためと考えられた。そのことを確かめるために, 図 10 と同じ 5 つの条件で DLC 成膜を行い, 膜厚分布を確かめた。その結果, プラズマ OFF 時間が 100 ms を下回ったところから膜厚分布が生じ始めた (図 11)。一方, 100 ms 以上のプラズマ OFF 時間では膜厚分布に差がなかった。このことより, 本実験条件においてガスの回復に必要な時間が 100 ms と同定され, 均一に成膜するためにはプラズマ OFF 時間をそれより長くとればよいと判断された。以上のように, C_2 発光スペクトルを解析することで, プラズマ ON 時間のみならず, プラズマ OFF 時間をも適切に決定できることが示された。

(2)円筒内面に均一に DLC 成膜を行うためのプラズマモニタリング手法の開発

DLC膜は低摩擦の炭素系薄膜である。油圧サスのショックアブソーバにおける PTFE ガasketと鋼製シリンダー内面のしゅう動部において, 内面側へのDLC成膜が求められている。本研究では表面波励起プラズマを用いる円筒内面への高速DLC成膜装置によりDLC成膜を行った。その結果, DLC膜の表面粗さが成膜開始から成膜時間30分にかけて増大し, その後40-50分にかけて基板粗さ程度まで減少することが明らかになった。さらに成膜時間によって粗さが異なるDLCを成膜したSUS304ディスクとガスケット材料を模擬したポリアセタール (POM)製円筒の摩擦試験を行った。摩擦係数は, DLC表面粗さの平均傾斜角に依存する掘り起こし成分と凝着成分の和であることがわかった。基材とPOMとの摩擦係数が0.264であるのに対して, 粗さが基材と変わらないDLC膜とPOMとの摩擦係数は0.188と小さくなった。成膜時間を調整して粗さの増大を抑制した場合, 円筒内面高速DLC成膜法によるDLC膜が摩擦係数低減に有効で

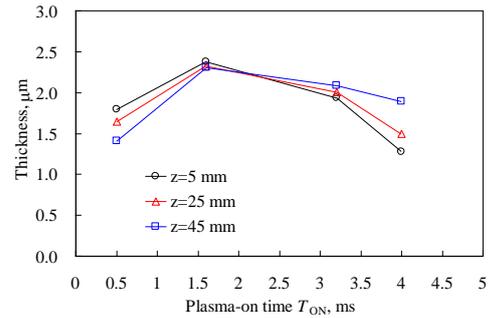


図9 プラズマ ON 時間が膜厚に及ぼす影響。1/4 インチ, 長さ 50mm のステンレスパイプで, マイクロ波が投入される下端から 5, 25, 45 mm の位置で膜厚を計測した。

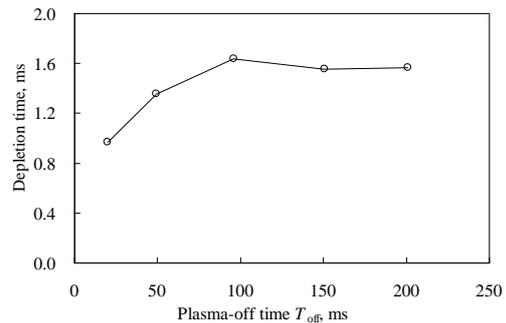


図10 プラズマ OFF 時間に伴う枯渇時間変化。

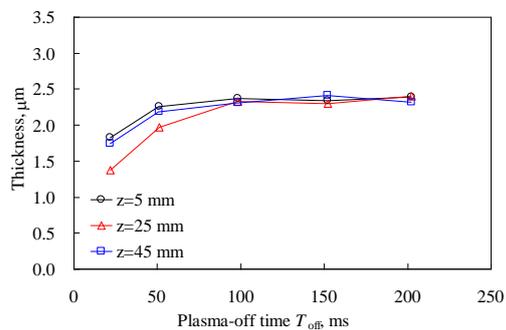


図10 プラズマ OFF 時間と膜厚の関係。

あることが実証された。(以上, 詳細は学会発表⑥など)

(3)シリコンオイルレス無潤滑プラスチックシリンジの開発

医療用プラスチック注射器には, 摩擦力低減のため内面にシリコンオイルが塗布されている。本研究ではシリコンオイルを用いない無潤滑注射器の開発を目標とし, 熱可塑性エラストマー製ガスケット表面にパーフルオロポリエーテル塗布及び真空紫外線照射による光化学的フッ素化処理を行った。また, バレル内径を拡大して低面圧化することでフッ素化処理による摩擦力低減効果を最大化す

ることができ、漏れ発生荷重を基準値以上に保ったまま、摩擦力を低減できることを示した。ただし内径拡大時の漏れ発生荷重の絶対値は低下したため、数値計算を用いて自封作用により漏れ荷重の低下を補うことが可能なガasket形状を提案した。以上により、シリコンオイルレス無潤滑プラスチックシリンジの設計指針を示した。(以上詳細は、学会発表④、雑誌論文①など)

4. 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6件)

- ① 小椋東吾, 宇佐美恵佑, 上坂裕之, 梅原徳次, 野老山貴行, シリコンオイルフリー注射器実現のための光化学的フッ素化処理ガasketの最適化, 日本機械学会論文集(C編), 査読有, accepted.
- ② 三宮大輝, 上坂裕之, 野老山貴行, 梅原徳次, 加熱冷却過程におけるDLC膜のはく離発生メカニズムの解明, 日本機械学会論文集(C編), 査読有, Vol.79, 2013, pp. 858-865.
- ③ Ryosuke Matsui, Kazunori Mori, Hiroyuki Kousaka, Noritsugu Umehara, Observation of Source Gas Depletion in Narrow Metal Tube During Internal Diamond-Like Carbon Coating with Microwaves, Diamond and Related Materials, 査読有, Vol.31, 2013, pp. 72-80.
- ④ Hiroyuki Kousaka, Kazunori Mori, Noritsugu Umehara, Noboru Tamura, Toyohiko Shindo, Internal DLC coating of narrow metal tubes using high-density near plasma sustained by microwaves propagating along plasma-sheath interfaces, Surface and Coatings Technology, 査読有, accepted.
- ⑤ Jong-Hyoung Kim, Hiroyuki Kousaka, Noritsugu Umehara, Mamoru Shimada, and Mitsuru Hasegawa, Surface Modification of Surface Wave-Excited Plasma Treated Chloride-Isobutene Rubber for Adhesion Reduction, Journal of Materials and Manufacturing Processes, 査読有, Vol.27, 2012, pp. 1257-1261.
- ⑥ 上坂 裕之, ミリメートルサイズの細穴内面形状へのプラズマ成膜、砥粒加工学会誌、査読無、Vol.56、2012、pp.90-93.

[学会発表] (計13件)

- ① R. Matsui, H. Kousaka, N. Umehara., Source gas depletion in narrow metal tube during internal DLC coating with microwave-excited high-density near plasma, 65th Gaseous Electronics Conference, 2012年10月22日, Austin (USA).
- ② R. Matsui, H. Kousaka, N. Umehara, Source gas depletion in narrow metal tube during internal DLC coating with microwave-excited high-density near

plasma, Plasma Surface Engineering 2012 (PSE2012), 2012年09月10日, Garmish (Germany).

- ③ R. Matsui, H. Kousaka, N. Umehara, Source gas depletion in narrow metal tube during internal DLC coating employing microwave-excited high-density plasma column, The 8th Korea-Japan Workshop for Advanced Plasma Process and Diagnostics Advanced Plasma Processing and Diagnostics & The 3rd Plasma Application Monodzukuri (招待講演)、2012年06月08日, Sungkyunkwan University, South Korea.
- ④ 小椋東吾, 上坂裕之, 梅原徳次, シリコンオイルフリー注射器実現のための光化学的フッ素化処理ガasketの形状最適化、日本機械学会東海支部第61期総会講演会、2012年3月15日、豊橋技術科学大学.
- ⑤ H. Kousaka, High-density plasma generation with microwave propagation along plasma-sheath interface and its application to 3D coatings, 11th International Workshop on Plasma-Based Ion Implantation & Deposition (招待講演)、2011年9月9日、ハルビン(中国).
- ⑥ A. Hanihara, H. Kousaka and N. Umehara, Effect of film property on static and kinetic friction coefficient of Si-containing diamond-like carbon, 4th International conference on Manufacturing Machine Design、2011年4月26日、蒲郡.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 成膜装置及び成膜方法

発明者: 上坂裕之, 松井良輔, 梅原徳次, 前田知宏

権利者: 国立大学法人名古屋大学, 前田知宏

種類: 特許出願

番号: 2013-063113

出願年月日: 2013年03月25日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上坂 裕之 (Kousaka Hiroyuki)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 90362318

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし