

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月23日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560083

研究課題名（和文）耐熱ガスバリア膜を用いたガスケット材料の熱酸化特性の向上

研究課題名（英文）Improvement of thermo-oxidative degradation resistance of gasket rubber sheet by gas barrier film

研究代表者

米倉 大介 (YONEKURA DAISUKE)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・准教授

研究者番号：70314846

研究成果の概要（和文）：本研究はガス分子の透過を妨げるガスバリア膜を用い、100-200℃程度の環境におけるガスケット用ゴムシートの熱酸化劣化の抑制手法を検討したものである。検討の結果、Si-O-N系ガスバリア膜を適切な厚さで被覆することにより、170℃、24時間の加熱条件においても熱酸化劣化を抑制できることを明らかにした。また、ガスバリア膜が外力によって損傷を受けてもガスバリア性が維持できることも明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study is to clarify the effect of the deposition of gas barrier film on the thermo-oxidative degradation behavior of gasket rubber sheet heated under 100-200℃. As a result, it is found that the gas barrier film is effective to delay the thermo-oxidative degradation of gasket rubber sheet, especially heated at 170℃ heating and the function of the gas barrier film is kept even if the film is damaged by external force.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2010年度 | 1,300,000 | 390,000 | 1,690,000 |
| 2011年度 | 1,500,000 | 450,000 | 1,950,000 |
| 2012年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 総計 | 3,300,000 | 990,000 | 4,290,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：ガスバリア，熱酸化劣化，ガスケット，スパッタリング，薄膜

1. 研究開始当初の背景

ガスケット用ゴムシートは石油精製，化学，船舶などの耐熱性を必要とする配管フランジ，各種機器のカバーの接合面ガスケットなどに用いられる。ゴムの劣化には光酸化劣化，熱酸化劣化，オゾン劣化，残留塩素による劣化，金属イオンによる劣化があるが，ガスケット用ゴムシートは高温環境下で使用されるため熱酸化劣化が生じやすい。そのため，耐熱性に優れた人造無機繊維と炭素繊維を配合するなどの対策が採られているが，母相がゴムであるためその改善効果には限界がある。

気体が透過しづらい高密度材料で材料表面を被覆するガスバリア薄膜のコーティングは，有害気体と材料の直接接触を低減させる有効な方法の一つである。特に透明なガスバリア膜は被保護材の状態を容易に観察できるため，近年では包装分野で需要が特に高い材料である。代表的な透明ガスバリア材料としては SiO₂，Al₂O₃，MgO，CaO あるいは DLC などが挙げられる。最近 20 年間における国内外でのガスバリア膜に関する研究は，PET など平滑な樹脂フィルムを基板材料として用い，新材料のガスバリア性能に関するものやガスバリア特性と膜

の状態（膜厚、化学構成、結晶性、欠陥など）の関係など膜自身に関するものが大部分である。例えば、 SiO_x や DLC 膜を被覆した PET シートは優れた透明性に加えてガスバリア特性を有することが報告され、酸素透過度は SiO_x が $1.0 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、DLC が $0.5 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 程度を示すことが知られている。また、ガスバリア性能はほとんどの膜の材質において、膜厚が数十 nm の領域で極大値を取ることが報告されている。しかしこれらのガスバリア特性は室温環境下におけるものであり、ガスケット用ゴムシートが用いられる $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 程度の雰囲気曝された場合のガスバリア特性等はほとんど検討されていないのが現状である。一方、ガスタービンなどでは $500 \sim 1200^\circ\text{C}$ 程度に耐えられる熱遮蔽コーティングが用いられている。しかし、熱遮蔽コーティングは Ni 基合金やセラミックスなど高コストな素材であり、また高温を利用する溶射法を用いて被覆するため熱による損傷を受けやすいゴム系基板には不適な方法である。

2. 研究の目的

ガスケット用ゴムシートについて 200°C 程度以下の環境下における熱酸化劣化を抑制する手法は、ほとんど検討されていないのが現状であり、本研究ではこの温度域での熱酸化劣化抑制を対象とした。そこで本研究では Si-O-N 系透明ガスバリア膜を用い、 100°C 以上 200°C 程度以下の温度域でのガスケット用ゴムシートの熱酸化劣化を抑制する新しい手法の検討を行った。

検討に際しては、まず加熱によるガスケット用ゴムシートの劣化が熱酸化劣化であるかを検証するため、大気中または真空中で加熱を行い、引張試験等を行った。次に加熱条件と劣化状態の関係を明らかにし、ガスバリア膜の有効性の確認を行った。また、Si-O-N 膜は脆性材料であるため、ゴムシートが変形する際に、基板材料の変形に膜が追従できず、割れが生じてガスバリア性能を低下させることが予想される。そこで、被覆材に繰返し曲げ変形を与えて薄膜に損傷を与え、その損傷量とコーティング材の熱酸化劣化の関係を検討した。以上の検討を通して、 200°C 程度以下の温度域における熱酸化抑制手法を検討した。

3. 研究の方法

本研究ではガスバリア膜として Si-O-N 膜を用いた。基板材料には市販のガスケット用ゴムシート（日本バルカー工業社製：#6501）を使用した。なお、酸素透過度測定用二歳しては基板材料としてポリエチレンテレフタ

レート（PET：厚さ $38 \mu\text{m}$ 、酸素透過度（OTR）： $35 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ）を用いた。これらの材料を所定の形状に切断後、エタノール中で 15 分間超音波洗浄を行った後、成膜をした。引張試験に使用するガスケット用ゴムシートに関しては、図 1 に示す形状に加工し、洗浄を行い成膜した。成膜には傾斜対向型 DC マグネトロンスパッタリング装置を用い、これまでの研究で報告された最も良いガスバリア性が得られた条件で成膜を行った¹³⁾。表 1 に成膜条件を示す。なお、PET 基板を用いた場合、成膜時間 10, 20, 40, 60 分で膜厚はおおよそ 30nm, 60nm, 120nm, 180nm 程度となった。

ガスケット用ゴムシートの熱酸化劣化の評価に際し、実際にガスケット用ゴムシートが使用される状況を考慮する必要がある。実際の使用の際に、ガスケット用ゴムシートは配管のフランジ等に挟まれることになる。ガスバリア膜を被覆したガスケット用ゴムシートの場合、挟まれる際の締め付け圧力により材料が変形し膜に損傷が発生すると考えられる。このような損傷は Si-O-N 膜によるガスバリア性を低下させることが容易に予想できる。そこで本研究では膜に損傷がある場合を考慮して、被覆したゴムシートに曲げを与えることで膜に損傷を発生させ、損傷を受けた状態での熱酸化劣化抑制の評価を行った。加えて、破断後の破断面の観察も行い熱酸化劣化の評価に使用した。また、FT-IR を用いて被覆したゴムシートの熱酸化劣化抑制の評価も行った。

Table 1 Deposition condition

| | |
|--|----------------|
| Target | Si |
| N_2 flow rate [$\text{N}_2/(\text{Ar}+\text{N}_2)$] | 0.06 |
| Target current | 0.5A |
| Bias voltage | -60 V |
| Coil current | 20 A |
| Anode voltage | 4 V |
| Pressure during deposition | 0.57 Pa |
| Heater temperature | R.T. |
| Deposition time | 10, 20, 40, 60 |

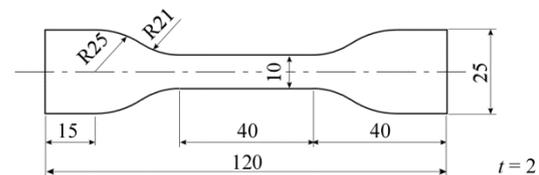


Fig.1 Configuration of tensile test specimen.

4. 研究成果

(1) Si-O-N 膜の酸素透過度

ガスケット用ゴムシートへの Si-O-N 膜の適用に際し、膜の諸特性として PET 上に Si-O-N 膜を成膜し、酸素透過度を測定した。測定に際しては 4 種類の異なる膜厚を有する

試験片を準備し、最適な膜厚を検討した。

各成膜時間で PET 上に被覆した Si-O-N 膜の酸素透過度の測定結果を図 2 に示す。同図から、最も低い酸素透過度は成膜時間 40 分の膜で $0.58 \text{ cc/m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ を示した。各成膜時間で被覆した膜の酸素透過度は、成膜時間 10 分で $0.95 \text{ cc/m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 、20 分で $0.59 \text{ cc/m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 、60 分で $0.68 \text{ cc/m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ であった。成膜時間 20 分、40 分の膜については、ほぼ同等の値となった。また、成膜時間 60 分の膜では 20 分の膜の酸素透過度より大きな値となった。また、同図から、成膜時間と酸素透過度の関係に注目すると、成膜時間 20 分までは酸素透過度が急激に低下した後、40 分まではほぼ一定値を示し、60 分では増加に転じていることがわかる。一般的にガスバリア膜は膜厚(成膜時間)の増加に伴い酸素透過度は減少していく。しかし、ある膜厚を境に酸素透過度が一定になりそれ以上の膜厚になると酸素透過度が増加することが知られている。この酸素透過度が最も低くなる膜厚を臨界膜厚という。したがって、成膜時間 20 分 40 分の膜は今回成膜した膜の臨界膜厚付近であるといえる。

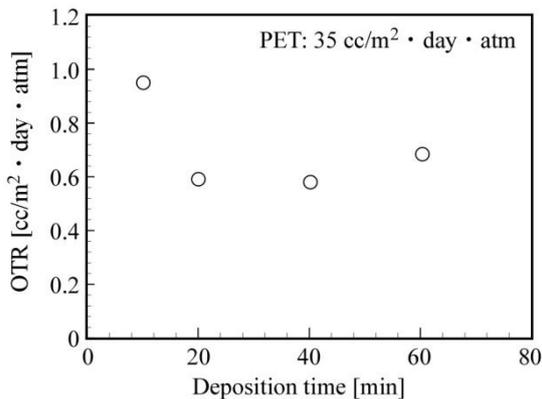


Fig.2 Relationship between oxygen transmission rate (OTR) and thickness.

(2) Si-O-N 膜を被覆したゴムシートの表面状態

原子間力顕微鏡(AFM)を用いてガスケット用ゴムシートおよび Si-O-N 膜を被覆したゴムシートの表面状態を観察した。図 3 に AFM で観察したゴムシートおよび被覆したゴムシートの表面観察結果を示す。同図から、基板表面は凹凸があり、起伏が激しく表面が非常に粗いことがわかる。また、窪みや穴状の凹部も確認できる。ゴムシートの単体の 2 乗平均粗さ(RMS)は 148.2nm であった。一方で、成膜後のゴムシート表面は被覆前に比べて起伏が緩やかになっていることがわかる。しかし、どの成膜時間で被覆したゴムシートにおいても窪みが観察された。各成膜時間で成膜したゴムシートの RMS は 10 分で 169.2nm 、20 分で 180.8nm 、40 分で 184.7nm 、60 分

で 239.7nm であり、成膜後に表面粗さが増加した。一般的に成膜時において、凸部分では被覆がされやすいが、凹部分では原子やイオンが回りこむことができにくく被覆されにくいことが知られている。くぼみ部分では被覆膜厚が薄いもしくは未成膜であること予想されることから、表面とくぼみ・穴部分の差から成膜後に表面粗さが増加したと考えられる。表面を完全に覆うことができればより効果的にガスバリア膜を利用することができるが、ゴムシートの表面が非常に粗く、研磨や化学薬品等でゴムシート表面を平滑にすることを試みたがほとんど改善できなかった。したがって、ゴムシート表面を安価な前処理を用いて均一な膜厚を得ることは困難なことがわかった。一方、成膜時間をさらに増加させることで局所的な膜厚のばらつきを抑制可能かもしれない。しかし、膜厚の増加による膜内部の欠陥の増加等により酸素透過度が増加するため、結果としてガスバリア性が低下することにつながる。したがって、成膜時間の増加による方法は、表面を完全に覆うのに適さないと考えられる。以上の結果から、本研究では特別な表面前処理は行わずに成膜した試験片を用いて以後の検討を行った。

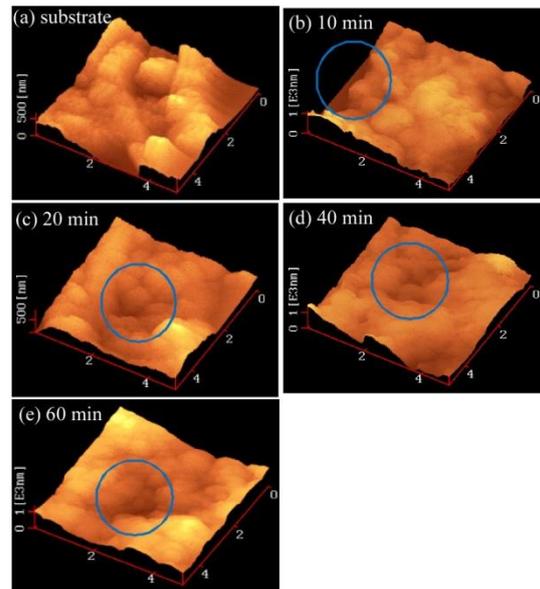


Fig.3 AFM images of specimen surface.

(3) ガスケット用ゴムシートの熱酸化劣化に及ぼす加熱条件・酸素の影響

まず裸材のガスケット用ゴムシートの熱酸化劣化に及ぼす加熱条件の影響を明らかにするために、加熱温度 $160, 170, 180^\circ\text{C}$ 、保持時間 24 時間の条件で加熱試験を行った。その後各条件につき 3 本の試験片を用いて引張試験を行い、得られたデータから応力-ひずみ線図を作成して比較検討した。引張速度は 5mm/min で行い、伸び計を用いて試験片の伸

びも測定した。標点間距離は伸び計の初期の幅の25mmとした。

また、ゴムシートの熱酸化劣化における酸素の影響を確認するために、ゴムシートを真空雰囲気中でも同様に加熱保持した後、引張試験を行い比較検討した。真空雰囲気の作成にはステンレス製のバックを使用し、バック中に試験片を入れ、真空ポンプでバック内を真空状態にした後、密封することで真空雰囲気とし、その状態で加熱を行った。

図4に各加熱温度で大気中加熱した裸材の応力-ひずみ線図を示す。同図から加熱温度の上昇と共に破断時のひずみが著しく減少し、特に加熱温度170°C以上で劣化が進行しやすいことがわかる。

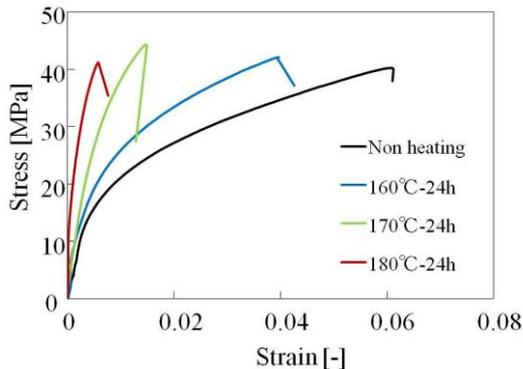


Fig.4 Stress-strain curves of gasket rubber sheet without gas barrier film heated in air.

次に劣化に及ぼす酸素の影響を検討するため、真空中で裸材の加熱を行った。図5に真空中で加熱した裸材の応力-ひずみ線図を示す。大気雰囲気中での加熱に比べ真空環境下で加熱した場合、加熱保持時間が増加しても破断時のひずみの低下量が小さいことがわかる。しかし、真空雰囲気中においても加熱温度の増加に伴い、わずかではあるが破断伸びが低下していることがわかる。これについては、単純熱による劣化が進行したか真空バック内にわずかに残った酸素によって劣化していると考えられる。

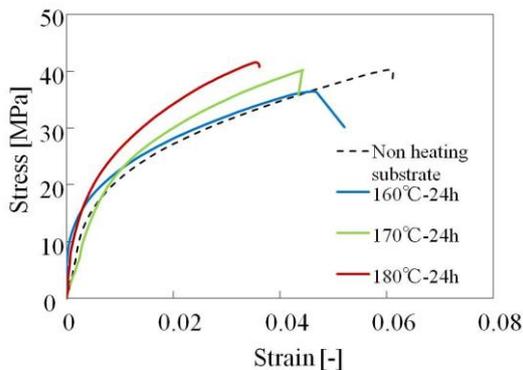


Fig.5 Stress-strain curves of gasket rubber sheet without gas barrier film heated in vacuum.

これらの結果から、加熱環境下でのゴムシートの劣化には酸素の影響が大きいことが明らかになった。特に170°C以上大気中で長時間加熱保持する場合は、ゴムと酸素が反応しやすくなり、熱酸化劣化が大幅に進行することが考えられる。したがって、高温環境下でのガスケット用ゴムシートの熱酸化劣化の抑制には酸素の透過を妨げるガスバリア膜の被覆が有効であることが期待できる。

(4) ガスケット用ゴムシートへの Si-O-N 膜の適用

前節と同様の加熱保持条件を使用して、大気雰囲気中で Si-O-N 膜を成膜したゴムシートを加熱し、引張試験を行い Si-O-N 膜の被覆の効果を検討した。ガスケット用ゴムシートへのより効果的な被覆膜厚(成膜時間)についても検討した。また、破断後の破断面を観察し、ゴムシートに対する熱酸化劣化の影響を検討した。

Si-O-N 膜を成膜時間 20 分で被覆したゴムシートについて、各温度で加熱した試験片の平均破断ひずみの比較を図6に示す。同図から、160°Cと170°Cの加熱条件では、成膜したゴムシートは裸材よりも破断ひずみが長くなっていることがわかる。このことから、Si-O-N 膜の被覆によって熱酸化劣化の進行が抑制されていると考えられる。また、180°Cの加熱条件では、被覆材の破断ひずみが低下し、Si-O-N 膜の被覆の効果が見られなかった。このことについては、180°Cの加熱条件下は基板のゴムシートの使用限界温度であり、熱酸化劣化ではなく単純な熱による劣化であることやゴムシート表面が粗いため、ガスバリア膜で表面を均一に覆うことができていないため、ガスバリア性の低い部分から局所的に劣化したことで、バリア膜の効果があまり得られなかったと考えられる。

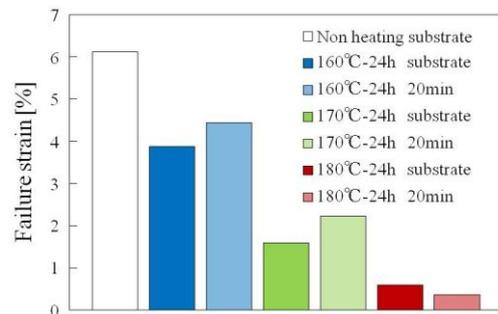


Fig.6 Average failure strain of the specimens with/without gas barrier film heated under various temperatures.

これらの結果から、170°C以下の加熱条件では、Si-O-N 膜の被覆によってゴムシートの熱酸化劣化が抑制されたといえる。

次に Si-O-N 膜の成膜時間によるゴムシートの熱酸化劣化への影響を調べた。PET 上で

は 20 もしくは 40 分の成膜で、最も良いバリア性が得られた。しかし、ゴムシート表面が平滑でないため、PET 上での結果と一致しない可能性がある。そこで、ガスケット用ゴムシートの熱酸化劣化抑制に関してより効果的な Si-O-N 膜の膜厚を検討するために、成膜時間 10、20、40、60 分で被覆したゴムシートを用意し、170°C で 24 時間加熱保持の条件下で加熱を行った。その後これまでと同様に引張試験を行い比較検討した。

図 7 に各条件の被覆した試験片の平均破断伸びの比較を示す。同図から、最も破断伸びが長くなったのは成膜時間 20 分の試験片で、次に 40 分、60 分、10 分の試験片の順となった。成膜時間 20、40 分の試験片に関しては同加熱条件の未成膜の基板よりも破断伸びが長くなった。しかし、成膜時間 10、60 分の試験片の破断伸びは基板のものより短くなった。成膜時間 10 分のものについては膜がゴムシート表面を覆えていないことに加え、酸素透過度がほかの成膜時間のものに比べ高いことが影響していると考えられ、局所的な劣化が起りやすく破断伸びの低下につながったのではないかと考えられる。また、成膜時間 60 分のものについては膜厚の増加に伴い膜に欠陥等がより多く生じると考えられる。そのため、ゴムシート表面が粗いことも加わり、PET 上のような酸素透過度が得られず劣化の進行につながり破断伸びが低下したのではないかと考えられる。この結果から、成膜時間 20、40 分のもがゴムシート表面への被覆に適しており、特に成膜時間 20 分の膜の被覆が熱酸化劣化の抑制により効果的であることがわかった。

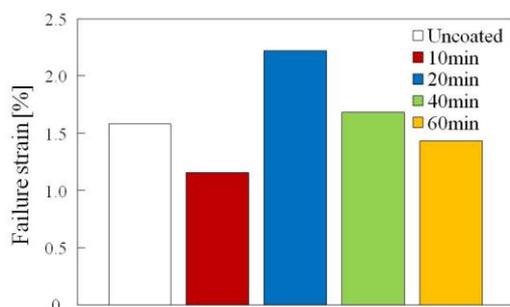


Fig.7 Relationship between average failure strain and deposition time.

以上の結果から、適切な膜厚のガスバリア膜を被覆することで、ガスケット用ゴムシートの熱酸化劣化を抑制できることが明らかとなった。

(5)膜に損傷を与えた場合のガスケット用ゴムシートの熱酸化劣化特性

前述の(4)までの内容は、膜に損傷を与えていない状態で検証したものである。しかし、実際の使用環境を考慮すると膜は損傷を受

けた状態で用いられる。そこで、試験片に曲げを与えることで膜に損傷を付与し、その後加熱試験および引張試験を行い、損傷がある状態での熱酸化劣化の抑制効果を評価した。

検討に際しては、前節までの結果から最適な加熱条件として加熱温度 170°C、保持時間 24 時間を選択し、また Si-O-N 膜の成膜条件として成膜時間 20min を用いた。ガスバリア膜に損傷を与える方法として、直径 100mm の円筒に成膜した試料を押しつけることで膜に損傷を与えた。円筒に成膜を行ったゴムシートの表側を 1 回、裏側を 1 回押しつける工程を曲げ 1 セットとし、10 セット及び 50 セットの 2 つの条件で損傷を付与した。その後 SEM を使用してゴムシート表面に損傷が見られるか確認を行った。

曲げを 10 セット行った場合のゴムシートの表面を図 8(a)に示す。同図から、ゴムシート表面に曲げを与えた方向と垂直方向にき裂が多く見られる。また、き裂はくぼみや繊維付近で見られる。曲げによって基板自体にもき裂が入っていることがわかる。曲げを 50 セット行った場合も(図 8 (b))ゴムシート表面にき裂が見られるが、10 セットで観察されたき裂の数や大きさと大きな相違は認められなかった。

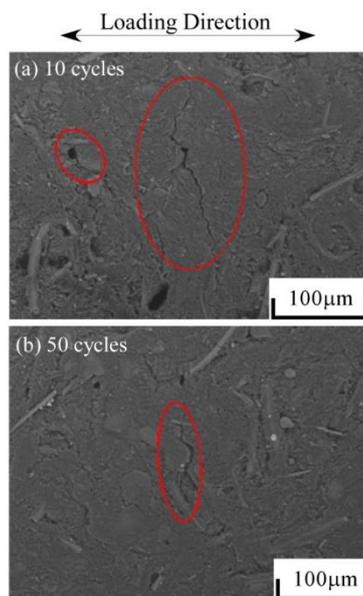


Fig.8 SEM observations of specimen surfaces after bending.

次に曲げにより膜に損傷を与えたゴムシートを 170°C-24h の加熱条件で加熱後、引張試験を行った。図 9 に曲げを 10 セットおよび曲げを 50 セット行ったゴムシートの引張試験結果を示す。試験は各条件で 3 本ずつ行った。なお比較のために、図 9 中に基板および被覆した試験片のデータを破線で示す。同図から、曲げを与えた試験片の伸びは曲げを与えていない試験片とほぼ同程度であるこ

とがわかる。以上のように、曲げによって試験片に損傷を与えた場合においても、加熱後も被覆した試験片の伸びの低下は見られなかった。

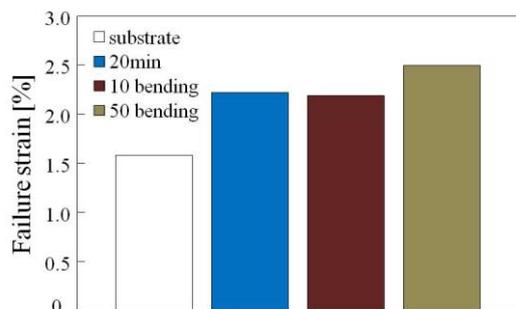


Fig.9 Average failure strain with/without bending damage (heating condition: 170°C, 24h, in air).

以上の結果から、Si-O-N系ガスバリア膜を適切な条件で被覆することにより、ガスケット用ゴムシートを構成する材料のうち、ゴムと酸素分子との接触を十分に抑制でき、ガスケット用ゴムシートの熱酸化劣化を効果的に抑制できることが明らかになった。また、このガスバリア性は、基板の表面粗さが大きくても有効に発揮されること、ガスバリア膜にある程度の損傷を有していてもガスバリア性を維持できることも明らかになった。

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1件)

① T. Kobayashi, Y. Tabata, D. Yonekura and R. Murakami, Evaluation of thermo - oxidative degradation behavior of gasket rubber sheet deposited with SiOxNy gas barrier films, International Journal of Modern Physics: Conference Series, 査読有り, Vol. 6, 2012, pp. 413-418.

DOI: 10.1142/S2010194512003534

[学会発表] (計3件)

① 米倉大介 (他3名, 3番目), ガスケット用ゴムシートの熱酸化劣化抑制に対するガスバリア膜の有効性, 日本材料学会四国支部第10回学術講演会, 2012年6月23日, 香川大学(高松市).

② D. Yonekura (他3名, 3番目), Evaluation of thermo - oxidative degradation behavior of gasket rubber sheet deposited with SiOxNy gas barrier films, International Conference on Advanced Materials Development & Performance 2011, 2012.6.23, The University of Tokushima (Tokushima, Japan).

③ 米倉大介 (他2名, 2番目), SiOxNy膜

を被覆したガスケット用ゴムシートの熱酸化劣化特性, 日本機械学会中国四国支部・九州支部合同企画 徳島講演会, 2010年10月16日, 徳島大学(徳島市).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

米倉 大介 (YONEKURA DAISUKE)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・准教授

研究者番号: 70314846

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

村上 理一 (MURAKAMI RI-ICHI)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・教授

研究者番号: 00112235