

充てん材による四ふっ化エチレン樹脂の 摩擦・摩耗挙動への影響について

Effect on Tribological Behavior by Filler Mixed in Polytetrafluoroethylene Composites

松浦 王 昭* 加納 康 司*
K. Matsuura Y. Kanou

要 約

各種充てん材入り四ふっ化エチレン樹脂は、摺動用シール材料として広く使用されている。しかし、近年機器が高速、高圧化される中で、その過酷な使用条件下での長期にわたる制御の安定性や低トルクによる効率化などが要求されており、シールに対しても長期にわたり安定した低摩擦性および優れた耐摩耗性が望まれている。

本報では、今後さらに厳しくなる使用環境に適したシール材料を開発するため、四ふっ化エチレン樹脂に添加する充てん材の種類と摩擦、摩耗特性の関係を調査した。その結果、摩擦係数経時変化の挙動から3種類のグループ(ブロンズ系、繊維系、非繊維系)に分類することができた。3グループの摩擦、摩耗挙動にはそれぞれ特長があり、それらを組み合わせることで、高温、高速、高圧という過酷な条件下においても安定した低摩擦性と優れた耐摩耗性を持つ新規材料が開発できた。

キーワード： 四ふっ化エチレン樹脂、充てん材、摩擦係数、耐摩耗性、高温、高圧

Summary

Generally, polytetrafluoroethylene that is filled with various materials is used as material for dynamic seals for their excellent properties, such as low dynamic coefficient of friction, high thermal stability, and chemical resistance. As equipments recently tend to be operated under high pressure and high speed, long term stable control and low torque under severe conditions are required. Therefore seal materials that have long term stable friction and wear resistance are necessary.

This report shows the influence of the filler mixed in polytetrafluoroethylene composites on tribological behavior under high pressure, high speed and high temperature. The result of this study shows that it was possible to classify polytetrafluoroethylene composites into three groups according to coefficient of friction behavior. It was clear that each group had its individual merits. We found out that new material that was designed by combining the profiles of three groups can satisfy the requirements of stable friction for long term and wear resistance under severe conditions.

Key words : Polytetrafluoroethylene, Filler, Coefficient of friction, Wear resistant, High temperature, High pressure

1. まえがき

四ふっ化エチレン樹脂(以下PTFEと略)は $[-CF_2 - CF_2 -]_n$ の構造をもつ高分子重合体で、厚さ200Å程度の薄片で構成されている。この薄片状結晶同士の結合力は弱く、外力が加わると結晶間にすべりが生じやすいことから、PTFEの摩擦係数は非常に小さいことが一般に言われている。さらにPTFEはプラスチックの中で耐熱性に優れ、化学的にも極めて安定していることから、シール、軸受けなどの摺動を伴う機械部品への需要が多い。PTFE単体では耐摩耗性や、剛性などの機械的特性

が悪いため、通常は充てん材を添加して、これらの特性を改善したPTFEが広く利用されている。

PTFEに添加される代表的な充てん材としては、ガラス繊維、カーボン/グラファイト、カーボン繊維、二硫化モリブデン、ブロンズなどがあり、使用条件に応じてそれぞれ単独または組み合わせて使用されている。

充てん材入りPTFEは純PTFEと比較して、主に次のような特徴をもつ^{(1),(2)}。

- (1) 摩耗量の減少
- (2) 圧縮特性の向上
- (3) 剛性の上昇

* 部品事業本部 箕島製作所 技術開発部

- (4) 熱的寸法安定性の向上
- (5) 硬度の上昇

近年、機器が高速、高圧化される中で、その過酷な使用条件下で長期にわたる制御の安定性や低トルクによる効率化などが要求されている。

そこでシールとしても高速、高圧条件下で長期にわたり安定した低摩擦係数および優れた耐摩耗性が必要となる。

本報では、厳しい条件下で安定した低摩擦性と耐摩耗性を併せ持つ材料を開発する目的で、添加する充てん材の種類と高温、高速、高圧条件下における PTFE の摩擦、摩耗挙動の関係を調査したので詳述する。

2. 評価方法

2.1 高温、高速、高圧条件下での摩擦係数経時変化と摩耗挙動

充てん材の種類と PTFE 材料の摩擦、摩耗挙動の関係を把握するため、以下の試験を実施した。

2.1.1 試料

Table 1 に摩擦、摩耗試験に用いた試料を示す。

Table 1 Sample for friction and wear test
摩擦，摩耗試験試料

試料	主な充てん材	充てん量 (wt%)
B60	ブロンズ	60
B40-M	ブロンズ	40
	二硫化モリブデン	少量
	着色料	少量
C15	カーボン繊維	15
G25	ガラス繊維	25
G15-M	ガラス繊維	15
	二硫化モリブデン	少量
Gra15	カーボン/グラファイト	15
Gra33	カーボン/グラファイト	33
P20-Gra	耐熱性樹脂	20
	カーボン/グラファイト	少量
P20	耐熱性樹脂	20

2.1.2 試験条件

試験に使用したピン - ディスク回転動摩耗試験機の概略図を Fig. 1 に示す。

試験条件は次のとおりである。

- 圧 力：3.0 MPa
- 速 度：1 m/sec
- 評価時間：12 hr
- 相手材：鋳鉄 (S45C)
- 試験温度：150
- 潤 滑：なし

2.1.3 耐摩耗性の評価

試料の摩耗深さは質量減少から、次式を用いて換算した。

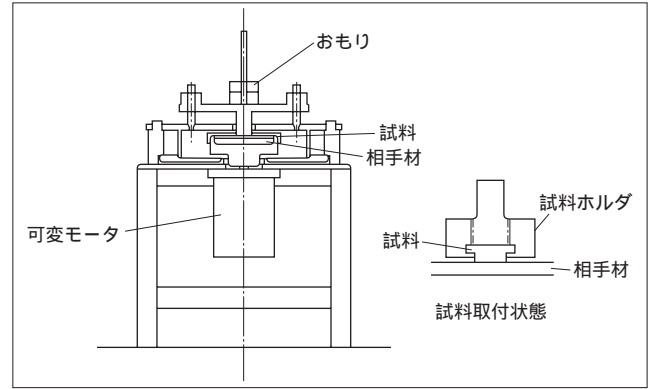


Fig. 1 Scheme of rotating wear test equipment
ピン - ディスク回転動摩耗試験概略図

$$\text{摩耗の深さ}(\mu\text{m}) = \frac{\text{質量減少}(\text{mg}) \times 10}{\text{しゅう動部面積}(\text{cm}^2) \times \text{試料の比重}} \dots (1)$$

一般に PTFE の摩耗機構は、相手材に PTFE が移着するまでの間激しく摩耗するが (初期摩耗域)、移着が起ると、時間に対し比例した摩耗量を示すようになる (定常摩耗域) (Fig. 2 参照)。

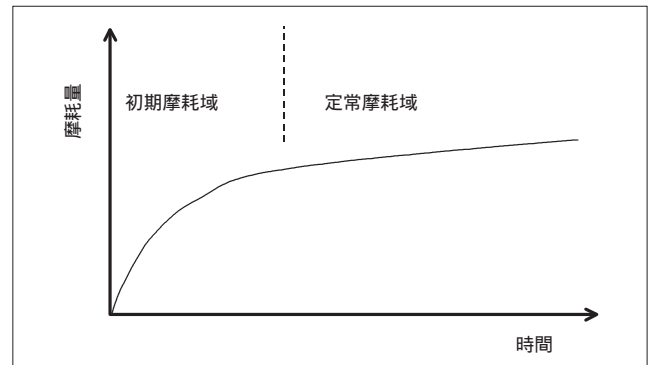


Fig. 2 General wear behavior of PTFE composites
PTFE の一般的な摩耗挙動

摩耗係数 K は、摩耗曲線の直線部 (定常摩耗域) の摩耗深さから次式を用いて算出した。

$$K = \frac{\text{摩耗深さ}(\mu\text{m}) \times 10^{-4}}{P \times V \times T} \dots (2)$$

- K：摩耗係数 [cm・min / MPa・m・hr]
- P：圧力 [MPa]
- V：速度 [m/min]
- T：評価時間 [hr]

3. 評価結果および考察

3.1 高温、高速、高圧条件下での摩擦係数経時変化

摩擦係数経時変化の挙動により、3 種類のグループ (ブロンズ充てん系 PTFE, 繊維充てん系 PTFE, 非繊維充てん

系 PTFE) に分類できた。以下、それぞれのグループの摩擦挙動について述べる。

3.1.1 ブロンズ充てん系 PTFE

Fig. 3, Fig. 4 に B60, B40-M の動摩擦係数経時変化を示す。ブロンズ充てん系 PTFE の動摩擦係数は試験中、不安定な挙動を示した。試験後の B60 試料摺動面を SEM 観察したところ Fig. 5 に見られるような充てん材の堆積が、複数箇所に確認できた。

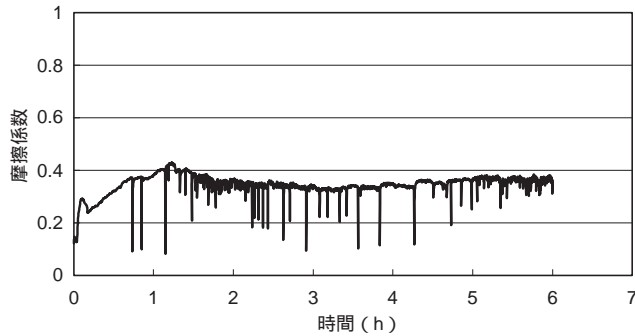


Fig. 3 Friction behavior of B60
B60 の摩擦係数経時変化

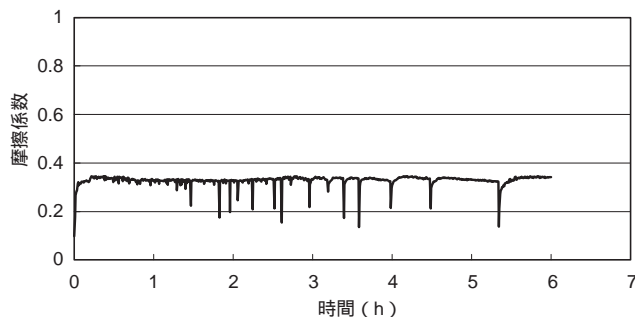


Fig. 4 Friction behavior of B40-M
B40-M の摩擦係数経時変化

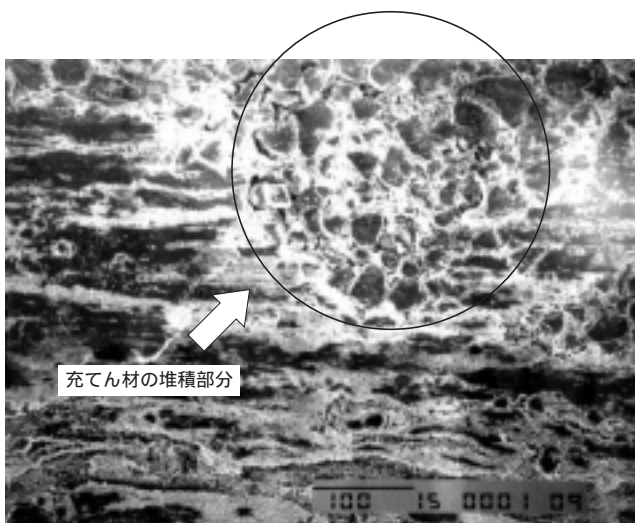


Fig. 5 SEM micrograph of the sliding surface of B60
ブロンズ充てん系 PTFE (B60)

ブロンズは一般に熱伝導が良好なため、高温雰囲気および発生した摺動熱を母材の PTFE に伝えやすいと考えられる。その熱により試料内部の PTFE が高温となり、軟化してしまうため、充てん材が摺動面で流動し、一部の箇所に堆積したと考えられる。その後、堆積したブロンズが摺動面外へ脱落することにより、一時的に摩擦係数が低下し、不安定な挙動を示したと推測する。

3.1.2 繊維充てん系 PTFE

Fig. 6, Fig. 7 に G25, G15-M の動摩擦係数経時変化を示す。繊維充てん系 PTFE の摩擦係数は試験初期が大きく、試験開始後しばらくしてから小さくなった。また、試験後の試料摺動面を SEM 観察したところ Fig. 8 のように、繊維形状の充てん材は均一かつ等方的に存在した。このことから、繊維形状の充てん材は母材の PTFE に固定されたままの状態であらうと推測され、常に同じ位置で摺動することで相手材表面に摺動方向と平行の傷をつけたと考えられる。この傷は摺動方向に対して滑らかとなり、その表面に PTFE が移着することにより、摩擦係数が小さくなったと推測する。

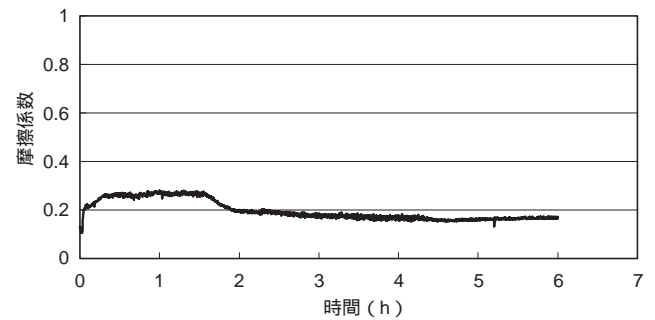


Fig. 6 Friction behavior of G25
G25 の摩擦係数経時変化

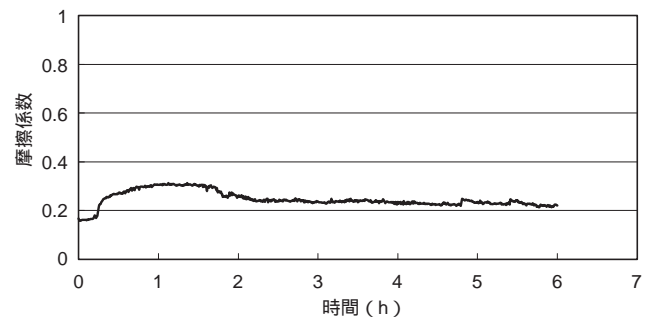


Fig. 7 Friction behavior of G15-M
G15-M の摩擦係数経時変化

3.1.3 非繊維充てん系 PTFE

Fig. 9, Fig.10 に P20-Gra, P-20 の動摩擦係数経時変化を示す。非繊維充てん系 PTFE の摩擦係数は小さく安定していた。試験後の試料摺動面を SEM 観察したところ, Fig.11 のように凹凸の少ない滑らかな面となっていた。充てん材のカーボン/グラファイトや耐熱性樹脂は微粒子形状で

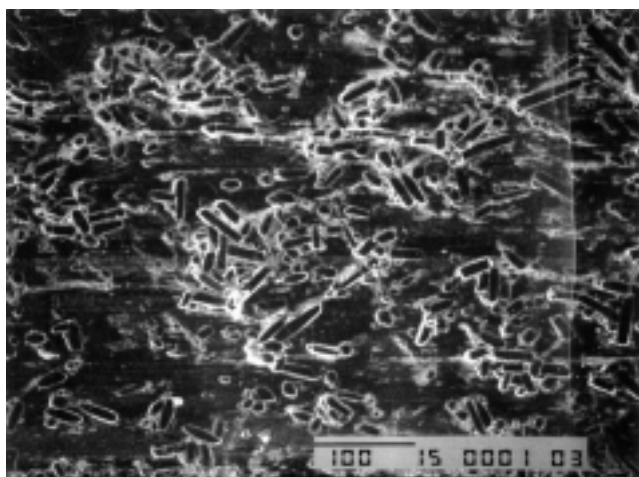


Fig. 8 SEM micrograph of the sliding surface of G15-M 繊維充てん系 PTFE (G15-M)

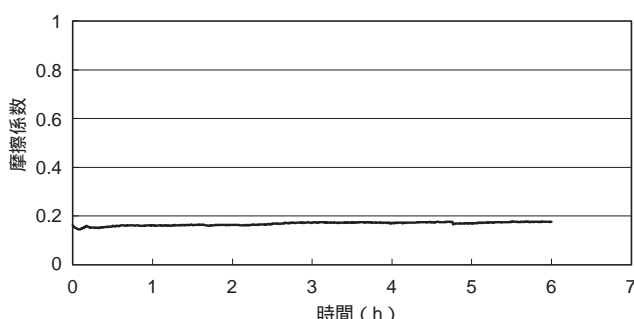


Fig. 9 Friction behavior of P20-Gra P20-Gra の摩擦係数経時変化

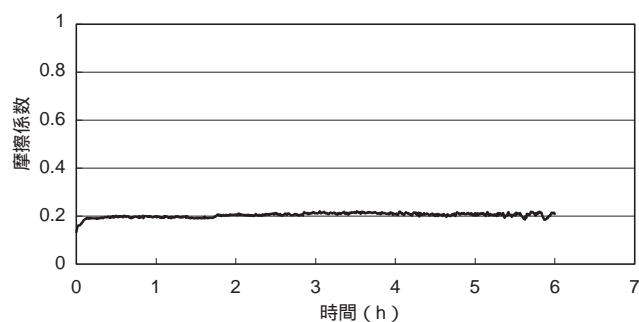


Fig.10 Friction behavior of P20 P20 の摩擦係数経時変化

潤滑性に優れており、かつ相手材もほとんど傷つけないため、このように安定した低摩擦挙動を示したと考えられる。

3.2 高温、高速、高圧条件下での摩耗挙動

Table 2 に各グループの摩耗係数および相手材に及ぼす影響について示す。

3.2.1 ブロンズ充てん系 PTFE

ブロンズ充てん系 PTFE の耐摩耗性は摩耗係数が 2.0×10^{-6} 未満であり、比較的良好であるが、3.1.1 項で述べたとおり、充てん材の流動を伴う摩耗形態であることから、シールとしての安定性には劣ると考えられる。B40-Mの摩

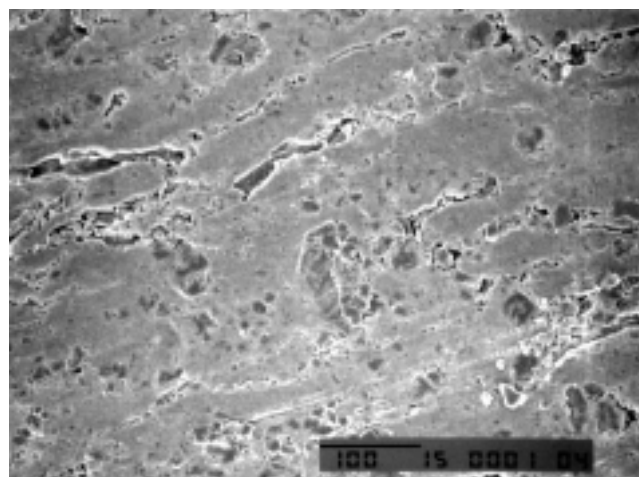


Fig.11 SEM micrograph of the sliding surface of Gra33 非繊維充てん系 PTFE (Gra33)

Table 2 Test result of wear coefficients and the surface roughness change of S45C

各試料の摩耗係数および相手材表面に及ぼす影響

グループ	試料	摩耗係数 cm · min MPa · m · hr	相手材表面粗さ (Ra)	
			測定前 (μm)	測定後 (μm)
ブロンズ 充てん系	B60	1.6×10^{-6}	0.20	0.27
	B40-M	0.4×10^{-6}	0.20	0.92
繊維 充てん系	C15	1.9×10^{-6}	0.20	0.35
	G25	1.4×10^{-6}	0.20	0.35
	G15-M	1.2×10^{-6}	0.20	0.35
非繊維 充てん系	Gra15	2.1×10^{-6}	0.20	0.20
	Gra33	3.1×10^{-6}	0.20	0.20
	P20	6.8×10^{-6}	0.20	0.20

耗係数が 0.4×10^{-6} となり、特に小さい値を示したが、これは熱伝導率の大きいブロンズの充てん量が比較的少なく PTFE の軟化が局所的であったことと、硬い着色剤が添加されていることにより、PTFE 自身の摩耗を防いだためと考えられる。ただし、相手表面に対しては攻撃性が顕著であった。

3.2.2 繊維充てん系 PTFE

繊維充てん系 PTFE である C15, G25, G15-M は全て摩耗係数が 2.0×10^{-6} 未満であり、耐摩耗性に優れていた。これは繊維充てん材が PTFE 母材に固定されており (Fig. 8), PTFE 結晶間でのすべりをつなぎ止めたためと推測される。さらに、繊維充てん材は PTFE 母材にかかる荷重を低減する役割を果たしたと推測される。

3.2.3 非繊維充てん系 PTFE

非繊維充てん系 PTFE は摩耗係数が全て 2.0×10^{-6} よりも大きい結果となった。これは微粒子形状の充てん材が、高圧条件下で母材 PTFE の結晶間におけるすべりを防ぎきれないためと推測される。

以上、摩擦係数経時変化の挙動によって 3 種類のグルー

ブに分類した。それらを組み合わせることで、過酷な条件下においても安定した低摩擦性と耐摩耗性に優れた新規材料を開発できた。

3.3 新規配合 PTFE

Fig.12 に新規材料である Gra15-C の摩擦係数経時変化を、Table 3 にその摩耗係数および相手材に及ぼす影響について示す。新規材料である Gra15-C は高速、高圧条件下での摩擦係数が安定していた非繊維充てん系 PTFE に、高圧下での母材 PTFE にかかる荷重を低減する役割の繊維系充てん材を少量添加した材料である。繊維系充てん材が少量であれば、非繊維系 PTFE と同様、摩擦係数は小さく安定した経時変化を示し、また耐摩耗性は非繊維系充てん材の 10 倍程度に向上させることに成功した。

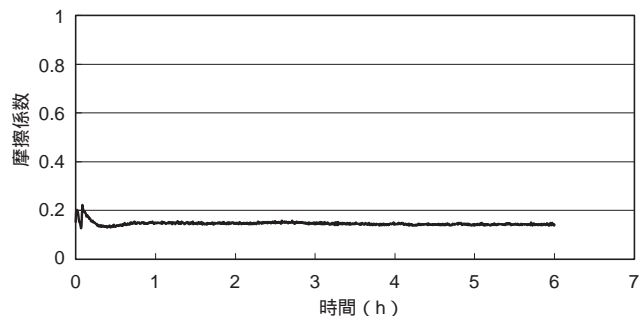


Fig.12 Friction behavior of Gra15-C
Gra15-C の摩擦係数経時変化

Table 3 Test result of wear coefficient for Gra15-C and the surface roughness change of S45C
各試料の摩耗係数および相手材表面に及ぼす影響

グループ	試料	主な充てん材	充てん量 (wt%)	摩耗係数		相手材表面粗さ (Ra)	
				cm・min	MPa・m・hr	測定前 (μm)	測定後 (μm)
非繊維 + 繊維充てん系	Gra15-C	カーボン / グラファイト / カーボン繊維	15 少量	0.3 × 10 ⁻⁶		0.20	0.20

4.まとめ

高温、高速、高圧条件下における充てん材入り PTFE の摩擦、摩耗挙動を評価した結果、(1) ブロンズ充てん系 PTFE、(2) 繊維充てん系 PTFE、(3) 非繊維充てん系 PTFE の 3 グループに分類することができた。

- (1) ブロンズ充てん系 PTFE は、高温雰囲気下で使用すると PTFE 母材が軟化しやすく、摺動面上の充てん材が脱落しやすいことから、摩擦と摩耗挙動が不安定であった。
- (2) 繊維形状の充てん材は、繊維形状が PTFE 母材の結晶間でのすべりを防止するとともに、繊維が荷重を支えることにより、PTFE にかかる荷重を減少させ

ることができる。このため、高速、高圧条件下での耐摩耗性向上に優れていた。

- (3) 非繊維系である耐熱性樹脂やカーボン / グラファイトなどの潤滑性に優れた充てん材入り PTFE は、相手材表面を傷つけず、初期から低く安定した摩擦係数を示した。しかし、高速、高圧条件下では耐荷重性に劣るため、摩耗性は繊維充てん系に比べて劣った。

これらの結果を基に、新規配合を検討した結果、安定した低摩擦係数を持つ非繊維系充てん材に、高圧下での荷重を支える効果のある繊維系充てん材を少量充てんすることで、安定した低摩擦係数を保持したまま、耐摩耗性に優れた材料が開発できた。

5.むすび

各種充てん材による PTFE 材料の摩擦、摩耗挙動を解明することにより、高圧、高速条件下で安定した摩擦係数と耐摩耗性を備えた材料を開発することができた。

これにより、今後、さらに厳しくなる使用環境下での機器の安定性や効率化に寄与できるシール製品を顧客に提案していけるものとする。

参考文献

- (1) サンフロン (ふっ素樹脂製品) 概説 . 三菱電線工業特品技術資料 . 第 2047 号 .
- (2) 長岡秀雄, シール用ふっ化エチレン樹脂の耐摩耗性について . 三菱電線工業時報 . (96) , 2000, p.69-74.



松浦王昭 (まつうら きみてる)
部品事業本部 箕島製作所 技術開発部 第一グループ
シール用樹脂材料・製品の開発に従事



加納康司 (かのう やすじ)
部品事業本部 箕島製作所 技術開発部 第一グループ
シール用樹脂材料・製品の開発に従事
日本トライボロジー学会会員