

## ポリテトラフルオロエチレン複合材料の磨耗と摩擦

田中 憲治・入部 雄二\*・平川 晋

(平成17年5月31日受理)

## Wear and Friction of Polytetrafluoroethylene Composites

Kenji TANAKA, Yuuji IRIBE\*, Susumu HIRAKAWA

(Received May 31, 2005)

### Abstract

The tribological behavior of polytetrafluoroethylene (PTFE) composites with filler materials such as graphite, copper and silver powders was investigated. These PTFE composites were also blended with tetrafluoroethylene-perfluoroalkylvinylether copolymer (PFA) to make the formation of the composites easy. The friction test for the PTFE composite sample was carried out by making it slide on the counter surface of glass or membrane which was stuck on glass surface by rubbing the same composite or the other beforehand. The morphology of the sample surface was observed by a scanning electron microscopy after the test. The PTFE composite filled with graphite showed a good wear resistance against all the counter surfaces. The wear resistance of the pure PTFE and the PTFE/PFA blend without the fillers decreased drastically with increasing contact pressure when the counter surface was the membrane filled with silver. The friction coefficient for most of the PTFE composites decreased and approached that of the pure PTFE with increasing contact pressure.

### 1. はじめに

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は優れた摩擦特性, 耐熱性, 耐薬品性などの特性を有し, 高機能材料として工業用, 一般用によく使われるフッ素系ポリマーである. その分子構造は  $\text{CF}_2$  単位が単純に繰り返す化学構造であり, フッ素原子が密に詰まっているため炭素原子はあまり露出しておらず, 分子鎖表面の凸凹は小さい. 成型品は, あらゆるポリマーの中で最も低い摩擦係数を持ち, かつ使用温度範囲が広く

摩擦熱にも耐えることができるので, 摩擦部分の無給油の材料として使用されることが多い.

PTFE は, このように優れた特性を示すが, ポリマーにフッ素を導入することは基本的にコストのかかる化学的プロセスを要するので, 原料価格も比較的高い. また, その特性上加工のコストも高くつくので, フッ素樹脂製品は基礎的な構造材料として用いられるよりは, 諸特長を強調した高付加価値製品にデザインされることが多い. そのために, プラスチック市場でのフッ素樹脂は, “高性能だが値段の高い樹脂”

福岡大学理学部応用物理学教室

Department of Applied Physics, Faculty of Science, Fukuoka University, Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka 814-0180, Japan

\* 理学研究科博士課程前期学生, 現在グローバルブレインズ (株)

ということになっている<sup>1)</sup>。そこで考えられるのが成型品のリサイクルであるが、PTFEは高融点、高安定性であり、また熔融粘度は380℃で $10^{10}\sim 10^{11}$ Pと極めて高いために、再成型、変成が非常に困難である。このようにPTFEは成型加工性の面で劣っているため、他の高分子をブレンドすることで成型加工性の向上を図るとともに、PTFEのもう一つの欠点である低い耐磨耗性を改善するために、高分子以外の物質をPTFEに充填する方法が広く用いられている<sup>2)-10)</sup>。

熱可塑性樹脂の摩擦では、局所的な凝着部分が摩擦によって流動し、薄片状の磨耗粉を出しながらすべる場合がある。PTFEのように分子構造に枝分かれが少なく、また分子間力の小さい材料では、摩擦によって分子配向したすべりやすい薄層が形成され、それが相手面に付着して潤滑機能を持つようになる<sup>11)</sup>。この現象は、PTFEの機能性を高めるために充填材をブレンドした複合材料にも少なからず起こる現象である。

本研究ではPTFE成型品の再利用を目的とし、成型品を粉砕して得られたPTFE粉末とテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)のブレンド物に3種類の無機物グラファイト、銅、銀をそれぞれ充填したPTFE複合材料について、すべり摩擦により相手面に付着した磨耗膜が摩擦・磨耗特性にどの様に影響するかを調べた。また、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、試料の摩擦後の表面形態観察を行った。

## 2. 試料

測定に用いたPTFE複合材料の内容を表1に示す。実験に用いたポリテトラフルオロエチレン(PTFE)は、すでに加工品として成型されたPTFE成型品を、粉砕して粉末化したものである(図1(a))。この粉末状PTFEは、バージンPTFEと異なり、加圧成型後焼成しても粒子間の凝着が悪く、成型品とはならない。そのために、粉砕したPTFE粒子間の接合の役目を持たせる目的で、PTFEの特性に近いが熔融粘度の低いテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)をブレンド材として用いた。これも同じく成型品を粉砕して得られた粉末状試料である(図1(b))。

充填材として、グラファイト(粒径75~106  $\mu\text{m}$ 、関東化学株式会社製)、銅(粒径75~150  $\mu\text{m}$ 、関東化学株式会社製)、銀粉末(粒径40  $\mu\text{m}$ 、ナカライテスク株式会社製)を使用した。

表1 PTFE複合材料

試料	試料内容
PTFE100	純粋なPTFE試料
PTFE80PFA20	PTFE100にPFAを20wt%ブレンドした試料
PTFE80PFA20+C	PTFE80PFA20にグラファイト粉末を28vol%充填した試料
PTFE80PFA20+Cu	PTFE80PFA20に銅粉末を28vol%充填した試料
PTFE80PFA20+Ag	PTFE80PFA20に銀粉末を28vol%充填した試料

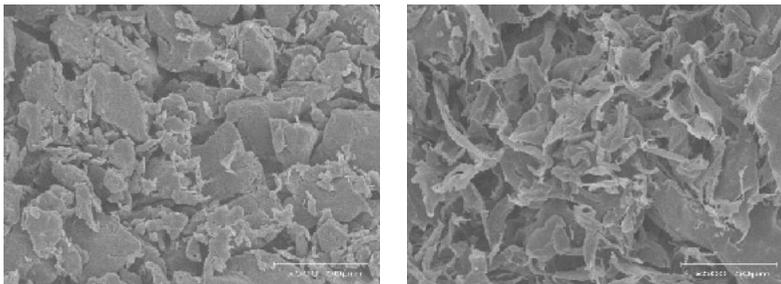


図1 成型品から粉砕して得られた粉末試料のSEM写真。(a)PTFE, (b)PFA.

PTFEにPFAを20wt%ブレンドした試料に対して、上述の粒子を28vol%充填した。PTFEにPFAを20wt%ブレンドした理由は成型加工性を高めるためであり、その効果が表れるPFAの最小量がこの量にあたる。PTFEとPFAのブレンド物にはボイドが生じる(今回の研究ではボイドの体積比:28vol%)ので、そのボイドを充填材によって埋めることにより強度および耐磨耗性の改質・改善を行った。

試料はすべて、室温で加圧成型した後380℃で加熱焼成したものである。

摩擦試験のすべり面であるガラス基盤上には、予め磨耗膜を付着させた。その磨耗膜は、表1の試料を用いて、表面特性試験機(井元製作所製)を使って、接触圧力3.2kg/cm<sup>2</sup>、すべり速度8cm/s、すべり距離288mにてガラス基盤上に作成した。PTFE80PFA20+CとPTFE80PFA20+Cuについてはガラス面上に磨耗膜を形成し難いので、PTFE100、PTFE80PFA20、PTFE80PFA20+Agの3種類の磨耗膜を用意した。

### 3. 実験

PTFE複合材料の摩擦・磨耗特性を研究するために、井元製作所製の表面特性試験機を用いた。これは往復運動する相手材に試料ピン(断面7mm×7mm)を一定荷重で押し付け、摩擦力とすべりによる磨耗量を測定するものである。摩擦力の測定には昭和測器製のストレインゲージ式センサを用いた。摩擦作用による、試料表面の形態変化を観察するために、(株)テクネックス工場の走査型電子顕微鏡(商品名: Tiny-SEM)を用いた。

### 4. 結果と考察

摺動試料(以後試料と呼ぶ)とガラス基板上でフィルム状に形成した磨耗膜である相手材(以後相手材と呼ぶ)との組み合わせについて、摩擦係数と磨耗量を調べた。

#### 4.1 試料PTFE100

図2と3に、試料PTFE100について、それ

ぞれ接触圧に対する磨耗量と摩擦係数の変化を示す。相手材の膜の種類は図中に示している。図4(a),(b)は、それぞれ相手材がガラスとPTFE80PFA20+Ag膜に対する磨耗後の試料表面のSEM写真である。相手材PTFE80PFA20+Ag膜に対して、試料のすべり磨耗量が他の相手材に比べて非常に多くなっていることが分かる。これは、PTFE80PFA20+Ag膜が非常に硬いために、摩擦により試料が激しく磨耗するからである。接触圧が高くなると磨耗量も大きく増加する。また、試料表面の微細な凸凹を削り取るため試料表面は滑らかになっている(図4(b))。そのためか、摩擦係数が特に大きくなることはない(図3)。これは、相手材に

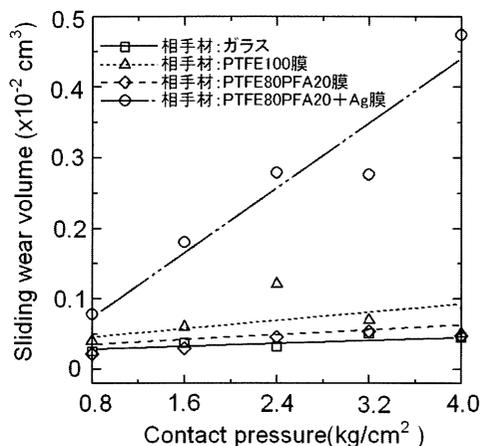


図2 試料PTFE100の接触圧に対する磨耗量変化。

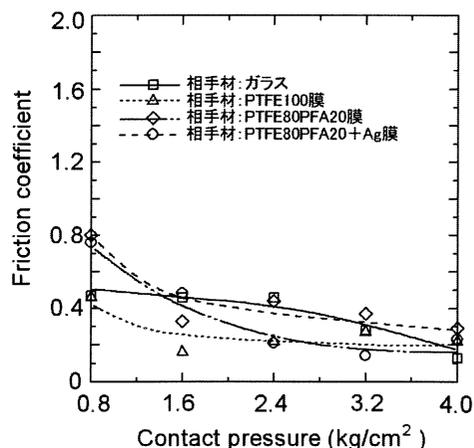


図3 試料PTFE100の接触圧に対する摩擦係数変化。

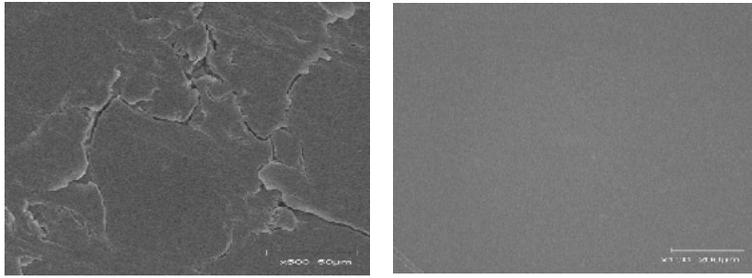


図4 試料PTFE100の摩擦後のSEM写真。  
相手材：(a)ガラス、(b)PTFE80PFA20+Ag膜。

対して、PTFEの薄膜が形成され、PTFE同士の摩擦機構と似た状況になるからである。この傾向は、接触圧が高いほど強く、stick-slip現象の消滅が摩擦係数の減少要因と考えられる。

#### 4.2 試料PTFE80PFA20

図5と6に、試料PTFE80PFA20について、それぞれ接触圧に対する磨耗量と摩擦係数の変化を示す。試料PTFE100の場合と同様に、接触圧が増加すると相手材PTFE80PFA20+Ag膜に対する試料のすべり磨耗量が他の相手材に比べて非常に多い。他の相手材（膜）に対して、大きくはないが、似たような傾向である（図5）。

摩擦係数については、試料PTFE100の場合と比較すると全体的にわずかに高くなっている（図6）。これは、PTFE80PFA20がPFAを含

んでいるために、stick-slip現象の消滅が完全ではないためと考えられる。摩擦後の試料表面は、相手材がPTFE80PFA20の場合に非常に荒れている（図7）。これは、試料と相手材が共にPTFE80PFA20の場合は、マイクロな部分で凝着が生じ易いためと考えられる。

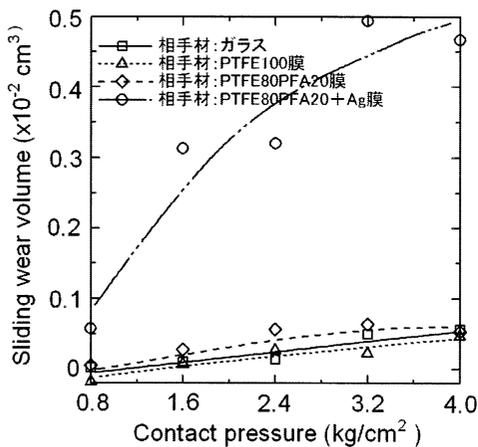


図5 試料PTFE80PFA20の接触圧に対する磨耗量変化。

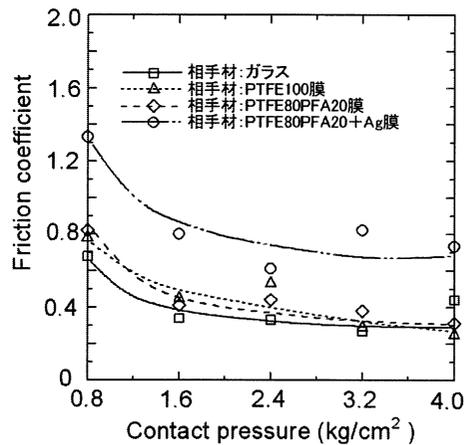


図6 試料PTFE80PFA20の接触圧に対する摩擦係数変化。

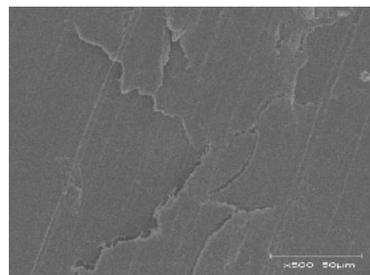


図7 試料PTFE80PFA20の摩擦後のSEM写真（相手材PTFE80PFA20膜）。

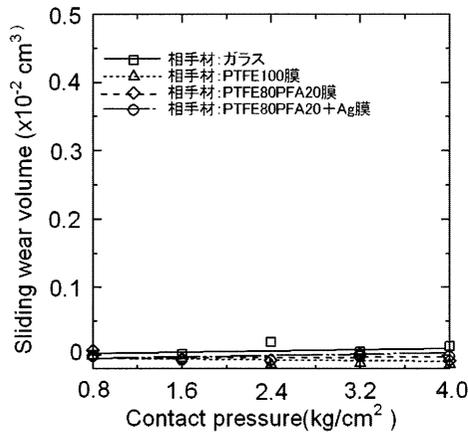


図8 試料 PTFE80PFA20+C の接触圧に対する磨耗量変化。

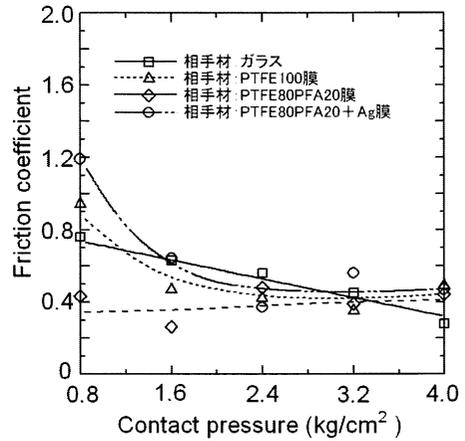


図9 試料 PTFE80PFA20+C の接触圧に対する摩擦係数変化。

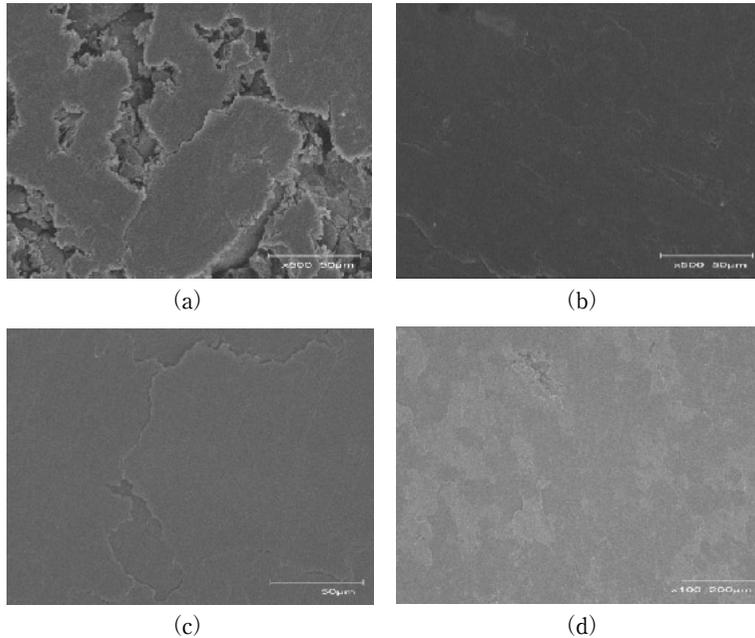


図10 試料 PTFE80PFA20+C の摩擦後の SEM 写真。  
相手材 (膜) : (a) ガラス, (b) PTFE100,  
(c) PTFE80PFA20, (d) PTFE80PFA20+Ag.

#### 4.3 試料 PTFE80PFA20+C

図8と9に、試料 PTFE80PFA20+C について、それぞれ接触圧に対する磨耗量と摩擦係数の変化を示す。磨耗量の変化で、わずかではあるがマイナスになっているものもある (図8)。これは相手材が試料に移着して試料の質量が増加したことを示している。移着膜に保護され、

試料自身は磨耗しなくなる。全体的に、他の試料に比べてこの試料の磨耗量は極めて少なく、高い接触圧でも増加しない。

図10は、相手材が(a)相手材ガラス、(b)相手材 PTFE100膜、(c)相手材 PTFE80PFA20膜、(d)相手材 PTFE80PFA20+Ag の場合の表面形態である。(a)と比較して(b)~(d)では、試

料自身は磨耗せず、それぞれの磨耗膜が試料表面に移着膜を形成しており、元の試料表面の面影は見られなくなっている。

摩擦係数に関しては、試料 PTFE の場合とほぼ同じような傾向で、接触圧が少し高くなったところで、磨耗膜から移着した移着膜が形成され、低い摩擦係数を示した (図 9)。

#### 4.4 試料 PTFE80PFA20+Cu

図11と12に、試料 PTFE80PFA20+Cu について、それぞれ接触圧に対する磨耗量と摩擦係数の変化を示す。相手材が PTFE80PFA20+Ag 膜の場合、接触圧に対する磨耗量の増加は、試料 PTFE100, PTFE80PFA20 の場合と比べて小さい (図11)。この原因は、試料への磨耗膜の移着と、磨耗膜への試料の付着の両方が起こったものと考えられる。磨耗片は存在しなかったことと磨耗量がプラスであることから、試料に移着した磨耗膜よりは磨耗膜上に付着した試料の膜の方が多かったと推定される。すべり摩擦後の試料表面の形態は試料 PTFE80PFA20+C と同様、試料表面に移着膜を形成していた。

摩擦係数は、相手材 PTFE80PFA20+Ag 膜に対しては接触圧の増加に伴う stick-slip 現象の減少による摩擦係数の減少が見られるが、他の相手材に対しては、接触圧の変化にさほど影響を受けていない (図12)。試料に対する磨耗膜の移着と磨耗膜に対する試料の付着が、他の試料に比べ非常に頻繁に行われたことが要因と考えられる。

#### 4.5 試料 PTFE80PFA20+Ag

図13と14に、試料 PTFE80PFA20+Ag について、それぞれ接触圧に対する磨耗量と摩擦係数の変化を示す。いずれの磨耗膜に対するすべりでも、相手材がガラスのときより磨耗量が増加している (図13)。これは試料の PTFE80PFA20+Ag が硬いため、凝着を引き起こして流動性に劣り、接触部の破断を引き起こすからである。相手材が PTFE80PFA20+Ag のときは、試料と磨耗膜の両者が硬く、接触部の凝着と破断が激しく起こるために、他の膜に対するよりは磨耗量が多いが、他の試料ほどではない。

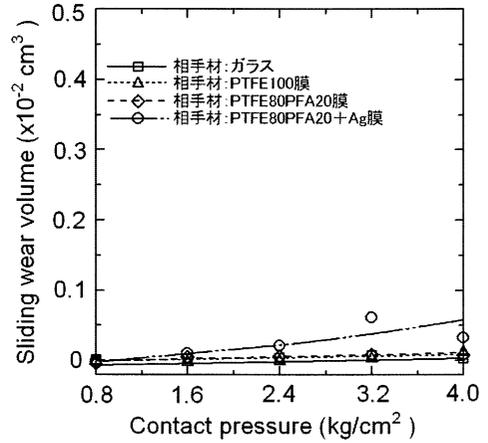


図11 試料 PTFE80PFA20+Cu の接触圧に対する磨耗量変化。

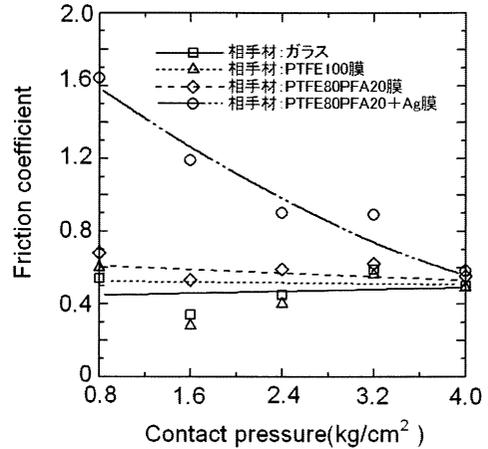


図12 試料 PTFE80PFA20+Cu の接触圧に対する摩擦係数変化。

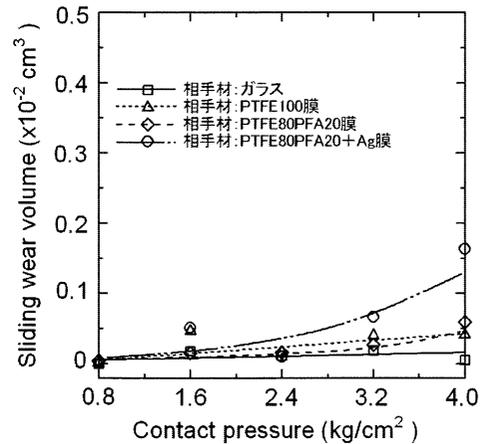


図13 試料 PTFE80PFA20+Ag の接触圧に対する磨耗量変化。

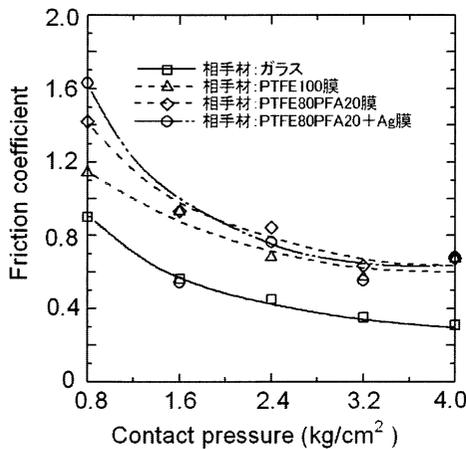


図14 試料 PTFE80PFA20 + Ag の接触圧に対する摩擦係数変化。

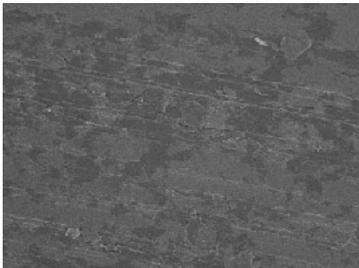


図15 試料 PTFE80PFA20 + Ag の摩擦後の SEM 写真 (相手材 PTFE80PFA20 + Ag)。

この場合の試料表面の形態は、試料中の銀粒子が押し潰され、薄く広がっていた (図15)。

図14の摩擦係数に関しては、相手材ガラスに比べて PTFE100 と PTFE80PFA20 膜に対する摩擦係数が高くなっている原因は、試料が硬いため、軟らかい相手材の膜が剥ぎ取られて破片になり、その磨耗片が硬い物質の摩擦形態である界面すべりの妨げになっていると考えられる。

## 5. 結 論

PTFE 複合材料を試料とすべりの相手材 (膜) として用いた場合の組み合わせで、摩擦・磨耗特性を以下にまとめる。

### (1) PTFE100

試料としての PTFE100 は、相手材 PTFE80PFA20 + Ag 膜に対して耐磨耗性が大幅に低下する。これは試料が PTFE80PFA20 + Ag 膜に

よって激しく削りとられることに起因する。摩擦係数は、いずれの相手材に対しても小さい。

相手材としての PTFE100 膜は、PTFE80PFA20 + Ag 以外の試料と摩擦する際には、試料の摩擦係数をわずかに下げることがある。これは PTFE100 の分子間凝集力が低いため、stick-slip 現象が生じにくくなるからである。PTFE80PFA20 + Ag のように、表面が硬い物質に対しては、PTFE100 膜は激しく削りとられるが、再度試料に押し潰され、引き伸ばされることで新しい膜を形成し、低い摩擦係数を維持できる。

### (2) PTFE80PFA20

試料としての PTFE80PFA20 は、試料 PTFE100 の場合と同様に、相手材 PTFE80PFA20 + Ag 膜に対して耐磨耗性が、上述と同じ理由で、大幅に低下する。

相手材としての PTFE80PFA20 膜は、試料 PTFE80PFA20 + C と PTFE80PFA20 + Cu に対しては、比較的低い接触圧下でも試料に移着膜を生じさせる。これは、摩擦の際に生じる摩擦熱によって、流動性の高い PFA が試料に移着し易くなるからだと考えられる。

### (3) PTFE80PFA20 + C

試料としての PTFE80PFA20 + C は、3 種の相手材 (膜) のいずれに対しても著しく耐磨耗性が向上し、接触圧の高いところでは摩擦特性も小さい。これは試料 PTFE80PFA20 + C が表面に移着膜を形成し易いからである。

### (4) PTFE80PFA20 + Cu

試料としての PTFE80PFA20 + Cu は、試料 PTFE80PFA20 + C と同様に、いずれの膜に対しても耐磨耗性に優れている。しかし接触圧が増すと徐々に耐磨耗性は低下していく。

### (5) PTFE80PFA20 + Ag

試料としての PTFE80PFA20 + Ag は、相手材がガラスのときは優れた摩擦・磨耗特性を示すが、相手材が膜の場合は、高い接触圧下で耐磨耗性は低下する。銀粒子が高分子と比べて非常に硬いことが、摩擦・磨耗特性を低下させている要因と考えられる。

相手材としての PTFE80PFA20 + Ag 膜は、他の 2 種類の膜よりも試料の摩擦係数を増加させる。これは PTFE80PFA20 + Ag 膜が試料との凝着部分の流動性を乏しくしてしまうからで

ある。

### 参考文献

- 1) 里川孝臣編, ふっ素樹脂ハンドブック, 日刊工業新聞社 (1990).
- 2) Talat Tevruz, Wear221 (1998) 61-68.
- 3) Talat Tevruz, Wear230 (1999) 61-69.
- 4) J. Vande Voort, S. Bahadur, Wear181-183 (1995) 212-221.
- 5) Shyam Bahadur, Wear245 (2000) 92-99.
- 6) S. Bahadur, D. Tabor, Wear98 (1984) 1-13
- 7) S. Bahadur, Deli Gong, Wear158 (1992) 41-59
- 8) Xian-Hua Cheng, Yu-Jun Xue, Chao-Ying Xie, Wear253 (2002) 869-877.
- 9) Gao Jintang, Wear245 (2000) 100-106.
- 10) 渡辺真ほか, 高分子新素材 One Point26高分子トライボマテリアル, 共立出版株式会社, (1990).
- 11) 里川孝臣, 米谷穰, 山田彰, 小泉舜, プラスチック材料講座6 ふっ素樹脂, 日刊工業新聞社 (1969).