

PTFE との摩擦における相手材料のフッ化反応への影響要因に関する基礎的研究

－ 第三報 湿度の影響 －

Fundamental study on the factors that affect the fluoridation reaction of the sliding material
in friction with PTFE - Part 3: The effect of humidity

豊橋技科大・工(正) *竹市 嘉紀 豊橋技科大・工(学) 新山 恭平 豊橋技科大・工(学) 宮城 太志
川邑研究所(正) 川邑 正広 ジリナ大学(非) マリアン・ジムコ ジリナ大学(非) エヴァ・フニツコヴァ

Yoshinori Takeichi*, Kyohei Niiyama*, Taishi Miyagi*,

Masahiro Kawamura**, Marian Dzimko***, Eva Hnirkova***

*Toyohashi University of Technology, **Kawamura Research LAB., INC., ***University of Zilina

1. はじめに

PTFE と金属とのトライボケミカル反応による金属表面のフッ化については、良好な移着膜の形成に関わるという考えがある。一方、フッ化前と比べてフッ化により金属が機械的に脆弱な材質に変化することから、我々は、摩擦形態や摩擦条件によっては金属の摩擦が促進され、移着膜の形成を阻害することもあると考えており、そのような実験結果を報告してきた。前々報¹⁾および前報²⁾において、複数の金属を用いた実験の結果、フッ酸水溶液と反応しやすい金属ほど、PTFE との摩擦によってフッ化金属が形成しやすく金属の摩擦量が增大するという傾向を得た。また、金属表面の酸化層や不動態膜の存在の影響についても調べ、化学的に安定な表層を有した材料はフッ化しにくく、また、PTFE との摩擦による摩擦も少ない傾向があることが分かった。

これらの実験において、摩擦環境が高湿度であるほど PTFE との摩擦による金属の摩擦量が増加することが経験的に分かっており、トライボケミカル反応に環境中の水分子が影響していると予想されていた。また、同じく環境中の酸素は摩擦によって形成される金属の新生面を酸化して酸化層の形成に寄与することから、酸素の影響も考えられる。本報では、金属材料としてステンレス鋼を取り上げ、これらの影響を実験的に調べることを目的とした。

2. 実験

2.1 摩擦試験

PTFE との摩擦による金属表面のフッ化に摩擦環境がどのように影響するかを調べるため、ボール・オン・ディスク式の摩擦試験を行った。ボール試験片にはφ6mm の市販のステンレス鋼(SUS304)球を用いた。円板状のディスク試験片(φ31mm, 厚み2mm 程度)は PTFE モールディングパウダー(AGC 製, Fluon PTFE G163, 平均粒子径 25μm)を原料とし、金型にて 36.7MPa で加圧後、370℃で 4h 加熱して成型した。摩擦条件は荷重 0.98N, 摩擦速度 0.34m/s, しゅう動距離 1836m(しゅう動時間 90min)とした。過去の実験と同様、金属側をボール試験片としてボール・オン・ディスク式の摩擦試験とすることで、金属側が連続摩擦状態になる組合せとした。

試験部はチャンバー内に設置され、Table 1 に示すような環境を用意し、各環境中で摩擦試験を行った。なお、チャンバーは真空チャンバーと樹脂製のカバーを被せる簡易チャンバーの 2 種類とした。真空チャンバー内で使用されているベアリングはグリースを取り除いて固体潤滑剤を成膜して使用しているため、水分を多く含む環境での実験を行うことは装置への負荷が高くなってしまう。そのため、環境(a)および(d)については真空チャンバー内で実施し、一旦、チャンバー内を真空排気したあとに、(a)窒素(工業用, 純度 >99.5%)もしくは(d)酸素(工業用, 純度 >99.9%)を導入した。これに対し、湿潤な環境については簡易チャンバー内で実施し、大気環境下で試験片を取り付け後、(b)バブリングで水分を含ませた窒素をフローする、もしくは(c)水蒸留水を設置することにより高湿度環境の生成を行った。なお、環境(b)については酸素メーターを設置することで、十分に酸素が少なくなっている環境であることを確認している。

Table 1 Four types of friction test environments

名称	環境
(a) 乾燥窒素	湿度: - 窒素: 99.5%
(b) 湿潤窒素	湿度: >80%RH 酸素: 0%
(c) 湿潤空気	湿度: >80%RH 大気
(d) 乾燥酸素	湿度: - 酸素: 99.9%

以上の環境下で摩擦した金属ボールのしゅう動部を SEM により観察するとともに、XPS および FT-IR によって化学的な結合状態を調べた。

2.2 フッ化堆積物の同定

後述するように、摩擦面上に形成される堆積物はフッ化金属となった金属の微小な摩擦粉がボールのしゅう動部前後に堆積

したものである。この物質をさらに詳細に調べるため、前項で述べたような摩擦面の FT-IR 観察の結果を、リファレンスとなる物質から取得した FT-IR の結果と比較した。リファレンスとする物質を Table 2 に示す。ステンレス鋼球の主成分である鉄に着目し、純鉄を沸騰水で処理あるいは高湿度環境下で保管した試料、2 種類の市販のフッ化鉄粉末 (FeF_2 , FeF_3) とこれらを高湿度環境で保管した試料である。

Table 2 Reference samples for FTIR analysis

名称	処理
PTFE	成形後洗浄処理し乾燥環境で保管
沸騰水 Fe	純鉄を沸騰水中に 36h 浸漬
湿潤 Fe	純鉄を湿潤大気中で 144h 保管
試薬 FeF_2	未処理
湿潤 FeF_2	試薬 FeF_2 を湿潤大気中で 144h 保管
試薬 FeF_3	未処理
湿潤 FeF_3	試薬 FeF_3 を湿潤大気中で 144h 保管

3. 結果と考察

3.1 各環境中で摩擦したステンレス鋼球表面の様子

Table 1 に示した各環境中で摩擦したステンレス鋼球表面の SEM 像を Fig. 1 示す。いずれも大きな塊状の付着物が見られるが、これらは PTFE の摩耗粉である。環境 (b) および (c) でしゅう動した摩擦部にはその後方に金属の摩耗粉と考えられる細かい粉末が堆積した様子 (赤枠で囲った部分) がみられ、環境 (a) と (d) では、このような堆積物がほとんど見られない。XPS 分析の結果は割愛するが、これらの堆積物からはフッ化鉄由来のピークが検出され、湿潤環境下ほどその強度は大きくなる傾向にある。従って、金属表面での PTFE との摩擦によるフッ化反応自体は、乾燥環境下でも起きていることが分かる。

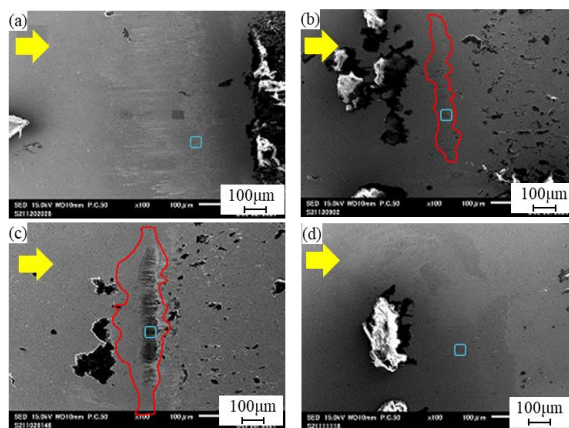


Fig. 1 SEM images of the friction scar on the stainless steel balls slid against PTFE in (a) dry nitrogen, (b) wet nitrogen, (c) wet air, and (d) dry oxygen environments

3.2 FT-IR 分析による摩擦生成物の同定

各環境下で摩擦したステンレス鋼表面から取得した FT-IR の結果を Fig. 2 に示す。Figure 1 において青枠を付けた領域付近から取得している。また、参照として未しゅう動のステンレス鋼球表面から取得した結果も含めてある。

環境中に水分子が存在した摩擦面 (Fig. 2(b), (c)) では、OH 基 (3400 cm^{-1}) やカルボン酸に由来する官能基である (CO)OH 基 (3000 cm^{-1}) と -COO- 基 (1670 cm^{-1}) に加え、フッ化鉄が OH 基と水素結合した際や水和物となった際に現れる赤外吸収 (3200 cm^{-1}) が確認された。これに対して、未しゅう動の金属表面 (Fig. 2(a)) と環境中に水分子が存在しない摩擦面 (Fig. 2(a), (d)) では、これらのピークは確認できない。以上より、摩擦面上に形成されるフッ化堆積物には、-COO- 基や種々の OH 基が含まれることが分かった。また、同じ湿潤環境であっても湿潤窒素 (Fig. 2(b)) より湿潤空気 (Fig. 2(c)) の方がピーク強度が強いことから、水分子が存在する環境では、酸素の存在がフッ化堆積物の生成量に影響を及ぼすと考えられる。

Figure 3 にリファレンスとする試料を FT-IR 分析した結果を示す。未しゅう動の PTFE (Fig. 3(a)) からは CF_2 に由来するピーク (1150 cm^{-1} , 1200 cm^{-1}) は観察されたものの、Fig. 2 で示したような -COO- 基や OH 基は見られなかった。また、湿潤 Fe (Fig. 3(b)) や沸騰水 Fe (図は割愛) からもこれらのピークは観察されなかった。Figure 3(c), (d) に緑色で示す湿潤 FeF_2 および湿潤 FeF_3 では -COO- 基や OH 基が明瞭に検出されたのに対し、同図に黒色で示す湿潤環境で保存していない試薬 FeF_2 および試薬 FeF_3 ではこれらのピークが見られない。

純鉄を単に水と反応させただけでは、FT-IR で検出できるほどの -COO- 基や OH 基などのピークは見られないのに対し、PTFE と摩擦してフッ化した金属からはこれらのピークが明瞭に検出された。また、フッ化鉄の試薬そのものからはこれらのピークがみられないのに対し、湿潤環境下で保存した試薬からは明瞭なピークが見られた。この結果より、鉄に関しては、摩擦によりフッ化した鉄が環境中の水分子と反応して、水和物もしくは水酸化物のような物質を形成したと考えられる。

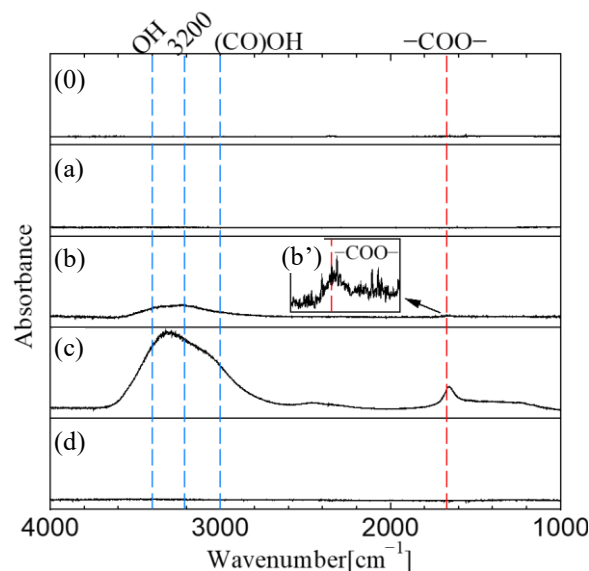


Fig. 2 FT-IR spectra obtained from the friction scar (the blue frame areas in Figs. 1) on the stainless steel balls slid against PTFE in each environment, (a) dry nitrogen, (b) wet nitrogen, (c) wet air, (d) dry oxygen, and from (0) the stainless steel ball before friction test.

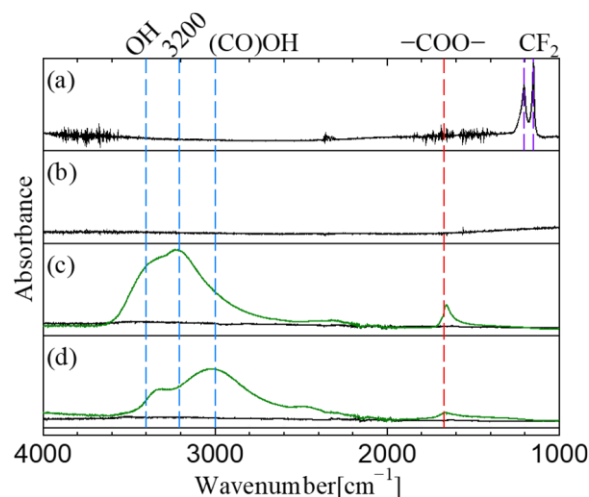


Fig. 3 FT-IR spectra obtained from reference samples: (a) PTFE disk specimen, (b) wet Fe, (c) FeF₂ (black) and wet FeF₂ (green), (d) FeF₃ (black) and wet FeF₃ (green).

4. まとめ

PTFE との摩擦における金属表面のフッ化に伴う摩擦に摩擦環境中の水蒸気が影響している問題について、摩擦試験および分析を用いて考察した。この結果、摩擦環境中の水分子はトライボケミカル反応に大きく影響していることが分かり、単なる金属のフッ化ではなく、金属フッ化物の水和物が形成されることが示唆された。一般に水和物は機械的強度が低いと考えられ、水分子は摩擦環境に潤沢にあることにより、水和した金属フッ化物が形成されることが、金属の摩擦促進に影響したと考えられた。

文献

- 1) 一氏克成・野末真央・屋代響・新山恭平・竹市嘉紀・川邑正広・Marian DZIMKO : PTFE との摩擦における相手材料のフッ化反応への影響要因に関する基礎的研究, トライボロジー会議予稿集 別府 2020-11, C3.
- 2) 新山恭平・野末真央・一氏克成・屋代響・竹市嘉紀・川邑正広・Marian Dzimko : PTFE との摩擦における相手材料のフッ化反応への影響要因に関する基礎的研究 ―第二報 酸化層による影響―, トライボロジー会議予稿集 東京 2021-5, B13.
- 3) Prasanta Kumar Raul, Rashmi Rekha Devi, Iohborlang M. Umlong, Saumen Banerjee, Lokendra Singh & Mihir Purkait : Removal of Fluoride from Water Using Iron Oxide-Hydroxide Nanoparticles, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 12 (2012) 3922-3930.